

Министерство науки и высшего образования РФ  
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический институт

институт

Теплотехника и гидрогазодинамика

кафедра

УТВЕРЖДАЮ  
Заведующий кафедрой

В.А. Кулагин

подпись

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

13.03.01 – Теплоэнергетика и теплотехника

код – наименование направления

Улучшение эксплуатационных характеристик строительных композиций

за счет модификации кавитационно-активированным углеродным материалом

Руководитель

подпись, дата

к.т.н., доцент каф. ТТиГГД

должность, ученая степень

О.П. Стебелева

инициалы, фамилия

Выпускник

подпись, дата

Д.Е. Каюмова

инициалы, фамилия

Красноярск 2024

## Содержание

Введение.....	3
1. Бетон в энергетическом строительстве.....	5
1.1 Использование бетон в строительстве ГТС .....	5
1.1.1 Применение бетона в строительстве Красноярской ГЭС.....	6
1.1.2 Применение бетона в строительстве Саяно-Шушенской ГЭС .....	8
1.2 Использование бетона в конструкциях ТЭЦ .....	10
1.3 Негативные факторы, разрушающие бетон .....	11
1.4 Требования к качеству бетона для строительных конструкций .....	13
2. Способы модификации бетона .....	17
1.1 Химические модификаторы.....	17
2.2 Углеродные модификаторы .....	20
2.2.1 Фуллерены .....	20
2.2.2 Графен .....	22
2.2.3 Углеродные нанотрубки.....	26
3. Экспериментальная часть.....	27
3.1 Получение углеродных модификаторов.....	27
3.1.1. Кавитационная технология .....	27
3.1.2 Жидкофазная эксфолиация .....	33
3.2 Модификация бетона техническим углеродом.....	36
3.3 Модификация бетона древесной сажой .....	40
3.4 Модификация бетона графеном.....	43
3.5 Прочность модифицируемых бетонов .....	46
Заключение .....	49
Список используемых источников.....	50

## ВВЕДЕНИЕ

Бетон является одним из древнейших и наиболее широко используемых строительных материалов. В 21 веке он является основным конструкционным материалом в строительстве зданий, сооружений без которого нельзя представить строительную индустрию.

В настоящее время возросли требования к бетонным конструкциям: необходима повышенная надежность в эксплуатации, высокая прочность, устойчивость к образованию трещин, морозостойкость, защита от атмосферных воздействий, таких как колебания температуры, осадки в виде снега или дождя, и другие негативные факторы.

Быстрое развитие науки в прошедшие десятилетия привело к появлению улучшенных свойств и качеств бетона. Дополнительным фактором к улучшению качества бетона стало более широкое принятие бетонных конструкций обществом, во всех видах строительства, в том числе и энергетического.

Так, железобетонные конструкции (ЖБК) – композитный материал из бетона и металлической арматуры, являются основой современного строительства ТЭЦ. ЖБК применяются в возведение главных корпусов ТЭЦ, фундамента сооружений, перекрытия зданий, градирни, дымовых труб. Более половины капитальных затрат на строительство ТЭС приходится на оборудование и строительную часть главного корпуса. Возведение плотин и каналов, водохранилищ и дамб требует большого количества бетона с высокими эксплуатационными характеристиками.

Это обуславливает необходимость создания эффективных высококачественных материалов, применение которых является экономически целесообразным и позволяет сократить энергетические затраты и расход сырьевых ресурсов.

В связи с этим актуальны исследования, которые разрабатывают новые эффективные методы улучшения прочностных показателей бетона. В настоящее время повышение указанных свойств достигается за счет введения

разнообразных современных добавок, в том числе углеродных наноматериалов.

Целью выпускной квалификационной работы является научно-исследовательское изучение улучшения эксплуатационных характеристик строительных композиций за счет модификации кавитационно-активированным углеродным материалом.

Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

- рассмотреть различные способы модификации бетона;
- изучить основные углеродсодержащие материалы и обозначить их особенности;
- сделать анализ уже существующих гидродинамических методов синтеза углеродных наноматериалов и дать всестороннюю оценку существующих технологий.

## **1. Бетон в энергетическом строительстве**

### **1.1 Использование бетон в строительстве ГТС**

Бетон является одним из самых распространенных строительных материалов, который широко используется в различных отраслях строительства, в том числе энергетическом.

С начала XX века бетон занял прочное место основного строительного материала в гидротехническом строительстве.

Ключевыми гидротехническими сооружениями, где используется бетон, являются [1]:

1. Плотины различных типов, включая гравитационные, арочные и контрфорсные. Бетонные плотины используются для удержания воды, создания водохранилища и генерации электроэнергии.
2. Водопропускные и водосбросные сооружения, такие как туннели, каналы и шлюзы.
3. Здания ГЭС, водоприемники, турбинные камеры, отсасывающие трубы и других сооружения, связанные с производством электроэнергии.
4. Морские и речные сооружения, такие как причал, молы, волнорез.
5. Берегоукрепительные сооружения для укрепления берегов рек, озер и морей, предотвращая эрозию почвы и обеспечивая устойчивость береговой линии.

При проектировании строительства любого сооружения особенно тщательно выбирают бетон, из которого оно будет возводиться. С целью повышения надежной и безотказной работы конструкций ГТС, бетон для гидротехнических сооружений должен обладать следующими свойствами: водонепроницаемость, морозостойкость, коррозионная стойкость, квантанционная стойкость и стойкость к трещинам [2]. Такими свойствами обладает гидротехнический бетон, использующийся при строительстве

гидросооружений.

Для приготовления гидротехнического бетона применяют марки цемента, которые весьма быстро схватываются и отвердевают при добавлении воды к сухой тонкоизмельчённой смеси. Эти условия выполняет портландцемент – вяжущее вещество, включающее в себя гидравлические силикаты и сульфаты кальция (70%-80%). Все эти вещества химически нейтральны, хорошо противостоят ржавчине и характеризуются незначительной степенью осадки: именно теми качествами, которые необходимы для длительной работы сооружений в водной среде [1].

К гидротехническим бетонам относятся тяжелые марки бетонов, о которых подробнее рассказано в пункте 1.4.

### **1.1.1 Применение бетона в строительстве Красноярской ГЭС**

Мощность Красноярской ГЭС составляет 6 миллионов киловатт, а ежегодное производство электроэнергии – 19,6 миллиарда киловатт-часов. Завод состоит из 12 гидроагрегатов и находится на реке Енисей, в 36 километрах выше города Красноярска, где пересекаются отроги Восточных Саян, около города Дивногорска. Место, где расположена гидроэлектростанция, представляет собой каньон с шириной русла около 750 метров, с крутыми берегами, состоящими из прочных трещиноватых гранитов, которые служат надежным фундаментом для высокой плотины, построенной на скальном основании [5].

Плотина Красноярской ГЭС имеет длину 1072,5 метра и высоту 124 метра, её вес составляет 15 миллионов тонн. В её состав входят: левобережная глухая плотина длиной 187,5 м, водосливная – 225 м, русловая глухая – 60 м, станционная – 360 м и правобережная глухая – 232,5 м. Общий объем бетона, использованного при строительстве плотины, составил 5,7 миллиона кубических метров [4].

Для строительства Красноярской ГЭС используются различные виды бетона, включая высокопрочные смеси для строительства дамбы и структур, а

также низкоплотные смеси для заполнения пустот и создания утеплительных слоев.

Распределение и состав бетона, который уложен в основные сооружения Красноярской ГЭС, по маркам приведено в таблице 1 [6].

Таблица 1. Состав бетона Красноярской ГЭС.

Марка бетона	Зона сооружения	Расход материала на 1м <sup>3</sup> бетона, кг			Объем уложенного бетона, тыс. м <sup>3</sup>
		цемент	вода	песок	
M150, W-2	Внутренняя зона	220	123	660	1224,9
M200, W-6	Напорная грань ниже уровня сработки, внутренние зоны	230-240	127	710	2568,2
M200, F-100	Нижняя часть станционных и глухих плотин	220-230	124-129	610	526,6
M-300					100,6
M250, F300	Водосливная грань, верховая грань в зоне призмы сработки	290	120	665	316,5
M400					113,6

Для конструкций, находящихся под водой все время использовался шлакопортландцемент. Благодаря наличию шлака в его составе он обладает увеличенной теплоемкостью и прочностью [7].

Все марки были определены в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ 970-61. Для достижения необходимой прочности бетонных смесей, было принято решение о намеренном увеличении количества используемого цемента. Таким образом, потребление цемента для основной марки бетона

M200, W6 составило 235 кг/м<sup>3</sup> [5].

На основе данных, полученных в результате испытаний образцов бетона, извлеченных из стены плотины, было выявлено значение предела прочности материала [7]. Вариационный коэффициент прочности бетона, применяемый к средней части плотины, колеблется от 1,5 до 7,3 процента, в то время как для наружной части конструкции данный показатель лежит в интервале от 0,5 до 7,5%. Указанные значения вариационного коэффициента соответствуют установленным нормативам, указанным в ГОСТ 28570-90.

Средняя устойчивость бетона, определенная методами без разрушения, равна 0,986 (тесты с использованием ультразвука) и 0,836 (тесты с использованием склерометра) относительно устойчивости бетона, определенной при испытании на сжатие [7].

### **1.1.2 Применение бетона в строительстве Саяно-Шушенской ГЭС**

Саяно-Шушенская ГЭС мощностью 6,4 млн. кВт и среднегодовой выработкой электроэнергии 22,8 млрд. кВт·ч, имеющая в своем составе 10 гидроагрегатов, расположена на границе между Красноярским краем и Хакасией. Является верхней ступенью Енисейского каскада ГЭС. Гидроузел располагается южнее Красноярской ГЭС, выше её на 550 км, в так называемом Саянском коридоре у выхода р. Енисей в Минусинскую котловину. Площадь водосбора бассейна реки, обеспечивающей приток к створу ГЭС, составляет 179900 км<sup>2</sup>. Среднегодовой сток в створе составляет 46,7 км<sup>3</sup>. Площадь водохранилища составляет 621 км<sup>2</sup>, полная ёмкость водохранилища – 31,3 км<sup>3</sup>, в том числе полезная – 15,3 км<sup>3</sup>. Расчётный максимальный сбросной расход через гидроузел при обеспеченности притока 0,01% составляет 13300 м<sup>3</sup>/с [9].

Напорный фронт Саяно-Шушенской ГЭС образует бетонная арочно-гравитационная плотина — уникальное по размерам и сложности возведения гидротехническое сооружение. Конструкция высоконапорной арочно-гравитационной плотины не имеет аналогов и является единственной в мире. Высота сооружения 245 м, длина по гребню 1074,4 м, ширина по основанию —

105,7 м и по гребню — 25 м. Плотина разделена радиальными швами на секции, а в поперечном сечении на четыре столба. Арочно-гравитационная плотина состоит из водосбросной части с 11 отверстиями шириной по 5 метров, имеющую общую длину 189,6 метров и рассчитанную на пропуск 13600 м<sup>3</sup>/с вод; станционной части длиной 331,8 м, глухой левобережной части длиной 246,1 м и глухой правобережной части длиной 298,5 м. [11].

Устойчивость и прочность плотины под напором воды (около 30 млрд тонн) обеспечивается не только действием собственного веса (60%), но и работой верхнего арочного пояса с передачей нагрузки на скальные берега (40%). Плотина врезана в скалу левого и правого берегов соответственно на глубину 15 м и 10 м. Сопряжение плотины с основанием в русле произведено врезкой до прочной скалы на глубину до 5 м. Такая конструкция плотины позволила на 2 млн. м<sup>3</sup> уменьшить объем бетона [10].

Всего уложено в плотину 9075 тыс. м<sup>3</sup> бетона. Бетон в различных зонах плотины выбирался с необходимыми условиями прочности, водонепроницаемости, а также морозостойкости.

Распределение объёма бетона по основным маркам в плотине приведено в таблице 2 [8].

Таблица 2. Объемы бетона основных марок, уложенного в плотину Саяно-Шушенской ГЭС

Марка бетона	Объем уложенного бетона, тыс. м <sup>3</sup>
M250, W8, F100	3548,7
M300, W8, F100	3617,3
M300, W8, F200	657,7
M400, W12, F500	302,3

В зоне переменного уровня верховой грани уложен бетон с морозостойкостью F200, а в эксплуатационные водосбросы и в водобойный колодец F500.

В рамках комплексного анализа качества бетона были применены разнообразные методики оценки: проведены испытания на прочность, взятые из образцов, вырезанных из бетонных блоков, а также измерены показатели поглощения воды в скважинах. Исследование выявило, что прочность бетона при сжатии оказалась на 30% выше запланированных параметров. Этот результат связан с тем, что в ходе строительства, подобно проекту Красноярской ГЭС, был увеличен объем цемента в смеси, чтобы компенсировать недостаточное качество заполнителей. По предварительным оценкам, средний объем цемента в бетонной смеси для строительства плотины Саяно-Шушенской ГЭС составил  $268 \text{ кг/м}^3$ , что также превышает первоначальные расчеты. Модуль упругости бетона, зафиксированный в результате полевых испытаний, составил  $3,9 \cdot 10^4 \text{ МПа}$  для М250 и  $4,3 \cdot 10^4 \text{ МПа}$  для М300, что также превышает первоначальные ожидания. Все это указывает на то, что качество бетона в конструкциях плотины Саяно-Шушенской ГЭС полностью соответствует установленным стандартам проекта [10].

## **1.2 Использование бетона в конструкциях ТЭЦ**

Бетон также играет ключевую роль в строительстве таком важном энергетическом объекте как теплоэлектроцентраль (ТЭЦ). Каркасы главных корпусов и опорные конструкции выполнены в сборном железобетоне [3].

Активно бетон используется в строительстве охлаждающих башен, таких как градирни. Большинство градирен представляют собой тонкостенные башни из железобетона, листовых металлических и неметаллических материалов на несущем каркасе с естественной тягой воздуха (испарительные градирни) [13].

Еще одним важным сооружением является газоотводящая (дымовая) труба. Высота дымовых труб на некоторых электростанциях достигает более 400 метров, и их стоимость на крупных электростанциях составляет значительную часть общих затрат на строительство. Расходы на трубу увеличиваются приблизительно пропорционально квадрату ее высоты. Объем бетона, укладываемого в фундамент высокой железобетонной дымовой трубы,

может достигать 8000 м<sup>3</sup> и более [12].

### **1.3 Негативные факторы, разрушающие бетон**

Срок службы промышленных сооружений определяется десятками лет. Однако многие сооружения начинают разрушаться и требуют ремонта задолго до истечения расчетного срока их службы.

На техническое состояние бетонных конструкций влияет множество негативных факторов, сокращающих его долговечность - свойство сохранять выполнение заданной им функции с параметрами, установленными требованиями проектной документации в течение определенного периода (срока службы) [18].

На предприятиях топливной энергетики фундаменты под турбоагрегаты и вспомогательного оборудования подвергаются различным видам коррозионного разрушения, таких как превышение нормативной температуры окружающей среды, повышенные вибрации, высокие нагрузки, сейсмическая активность, попадание смазочных масел.

Значительные повреждения вызывают газовая коррозия, связанная сжиганием серосодержащего топлива. Изучив воздействие коррозии на работоспособность железобетонных конструкций с использованием полевых неразрушающих методов, исследователи [17] пришли к выводу, что прочность бетона в зонах выщелачивания снижается на 5–25%, в зависимости от степени повреждения. Коррозионные повреждения железобетонных конструкций представляют опасность по нескольким причинам. Во-первых, из-за коррозии уменьшается площадь поперечного сечения, что приводит к снижению способности конструкции выдерживать нагрузки. Кроме того, в зонах коррозии образуются напряжения, а арматура теряет свои характеристики прочности, становится менее пластичной и подвержена хрупкому разрыву. Наконец, разрушение защитного слоя бетона может привести к потере сцепления с

арматурой и даже к разрушению конструкции из-за ее разъединения.

В процессе эксплуатации железобетонные конструкции промышленных предприятий испытывают воздействие отработанными компрессорными, турбинными, моторными маслами, что также снижает прочность бетона. Отработанное масло содержит в своем составе кислоты, которые, вступая во взаимодействие с цементным камнем, способствуют его разрушению. Эти вещества адсорбируются в микродефектах бетона и оказывают расклинивающее действие, снижая прочность бетона и сцепление с арматурой [18].

Еще одним фактором, негативно влияющих на исходные свойства бетона, является действие низких как климатических, так и технологических температур [48]. Большинство ЖБК ТЭЦ подвергаются температурам, значение которой иногда превышает  $100^{\circ}\text{C}$  и при пусках-остановах может меняться в больших пределах. Особенно в негативных условиях находятся оболочки башенных градирен: они воспринимают значительные ветровые и аэродинамические нагрузки и напряжения, вызванные температурно-влажностным градиентом. Бетон градирни ТЭЦ испытывает замораживание, а затем оттаивание, которое происходит в водонасыщенном состоянии. Это же воздействие испытывают все элементы фундаментов, а вибрации, воздействующие на фундамент при работе турбоустановок, способствуют периодическому раскрытию трещин. Это совокупность влияний приводит к накоплению в бетоне внутренних дефектов в виде микротрещин, которые ведут к снижению его прочности и увеличению деформативности. В итоге происходит раннее разрушение сечений изгибаемых балок по сжатой области бетона до достижения арматурой предела текучести, относящееся к хрупкому разрушению сечений [48].

Что касается гидротехнических сооружений то, они испытывают особенно интенсивное вредное воздействие из-за систематического контакта с водой.

Основными факторами, которые оказывают агрессивное воздействие на

гидротехнический бетон в водо-воздушной среде, являются следующие: изменения температуры и влажности, способствующие коррозии; воздействие ветра и осадков, приводящие к эрозии; колебания температуры через ноль, вызывающие трещины в бетоне. Но на сегодняшний день к указанным факторам добавляется усиление воздействия на материалы гидротехнических сооружений биологических агентов, таких как плесневые грибы, моллюски, водоросли, бактерии. Среди последних особенно выделяются нитрифицирующие, тионовые, сульфатредуцирующие, аммонифицирующие, железоокисляющие бактерии, выделяющиеся из продуктов выщелачивания бетона на поврежденных участках гидротехнических сооружений [14].

Степень износа поверхностей бетонных конструкций ГТС также зависит от погодных условий, характера длительности и частоты контактов с водой. В зоне сооружения, постоянно находящейся в контакте с водой, износ происходит медленнее и имеет более длительный характер по сравнению с участками сооружения, находящимися в зоне изменяющихся уровней воды. Подъемы и опускания уровня воды в водохранилище приводят к изменениям в напряженно-деформационном и фильтрационном состоянии структуры на бортах водохранилища и в местах их соединения с плотиной. В результате циклических изменений напряжений бетон теряет свою прочность [15].

Обычно эти процессы происходят одновременно, взаимодействуя друг с другом и способствуя общему разрушению бетона, что может привести к появлению новых дефектов в конструкции и даже к потере эксплуатационной надежности. Продолжительность службы бетонных композиций во многом зависит от качества бетона и правильной установки эксплуатационных параметров.

#### **1.4 Требования к качеству бетона для строительных конструкций**

Чтобы гарантировать безопасность и надежность бетонных конструкций, необходимо соблюдать определенные требования к качеству бетона.

Качество бетона - это один из ключевых показателей, определяющих прочность и долговечность строительных конструкций. Показателями качества являются: прочность на сжатие; прочность на осевое растяжение; морозостойкость; водонепроницаемость.

Прочность бетона является крайне важным параметром, который необходимо учитывать при проектировании и строительстве. Этот показатель определяется с учетом внешних и климатических особенностей местности. А также с учетом нагрузок, которые будут на них действовать. В зависимости от типа строительной конструкции и условий эксплуатации, требуется определенная марка бетона.

В массивных сооружениях допускается применение бетонов со значениями гарантированной прочности с обеспеченностью (доверительной вероятностью)  $q = 0,90$ .

Для гидротехнических сооружений обычно применяются высокопрочные марки бетона, такие как М300, М400 и М500. Марка бетона указывает на среднее выдерживаемое давление в  $\text{кг/см}^2$ . Для строительства тела плотины часто необходимы разные марки бетонов: для подводной части – М100 - М150, для надводной – М300 - М500 с высокой морозоустойчивостью [57]. По морозостойкости применяют марки бетона от F100 до F500. Каждая марка означает количество циклов замораживания и оттаивания за год. Для возведения гидротехнических сооружений (в том числе и гидростанций) марки бетона в связи с их морозостойкостью используют в зависимости от климатических условий района их строительства и расчётного числа циклов попеременного замораживания и оттаивания в год в соответствии с данными, отраженными в таблице 3 [55].

Таблица 3. Марки бетона гидротехнических сооружений (в том числе гидростанций) по морозостойкости в зависимости от расчётного числа циклов замораживания и оттаивания [55].

Зона сооружения	Марка бетона по
-----------------	-----------------

	морозостойкости		
	Климатические условия		
	Умеренные	Суровые	Особо суровые
Надводная зона	F-150	F-200	F-300
Подводная зона	F-100	F-150	F-200
Зона переменного уровня при числе циклов попеременного замораживания и оттаивания в год:			
до 50 вкл.	F200		
50 - 75	F300		
75 -100	F400		
100 - 150	F500		
150 - 200	F600		
Свыше 200	Специальные виды бетона		

Не менее значимо качество бетона для ТЭЦ. Прежде всего, бетон должен иметь высокую прочность, чтобы выдерживать нагрузки, создаваемые в процессе эксплуатации станции. Также важно, чтобы бетон был устойчивым к высоким температурам, которые могут возникать в ТЭЦ. Для удовлетворения этих требований применяют бетоны классов В30 (F400), сохраняющие первоначальную форму под давлением порядка 30 МПа и имеющие водопоглощение порядка 2,7% в сутки применяется при строительстве монолитных конструкций.

Водонепроницаемость гидротехнического бетона не меньше W4. Водонепроницаемость обозначает максимальное выдерживаемое давление воды [3]. Марку водонепроницаемости выбирают в зависимости от того, какой

будет напорный градиент по отношению к толщине конструкции или к толщине наружной зоны.

Фундаменты ТЭЦ и другие подземные конструкции, испытывающие воздействие агрессивных веществ, содержащихся в грунте или в грунтовой воде, в зависимости от степени агрессивного воздействия среды и воздействия отрицательных температур необходимо использовать класс бетона с высокой водонепроницаемостью и морозостойкостью, например, классы В50, F300 и выше (по ГОСТ 26633).

Бетон для оболочек башен градирен, предназначенных для ТЭЦ должны иметь марку по водонепроницаемости не ниже W8, марку по морозостойкости – не менее F300, по прочности - В30 [13].

Для достижения требуемых характеристик бетона применяются специальные добавки, контроль состава смеси и режима его твердения. Результатом таких мер является создание качественных бетонных структур, которые обеспечивают надежность и долговечность плотин.

## **2. Способы модификации бетона**

Создание бетонов, удовлетворяющих требования к качествам бетона, рассмотренных в предыдущей главе, является одной из главных задач. Продолжительный и обширный опыт применения цементного бетона в строительной отрасли привел к ряду значимых и важных открытий, которые имеют прямое отношение к улучшению качества строительных конструкций и стандартизации процессов производства. Одним из таких значительных достижений является разработка и внедрение различных методов модифицирования бетона.

Применительно к цементным системам под модификаторами подразумеваются вещества, улучшающие технологические и строительные свойства бетона [22].

### **1.1 Химические модификаторы**

Химические компоненты являются одним из ключевых методов улучшения качеств бетона. Эти химические добавки могут быть как органическими, так и неорганическими, иметь простые или сложные составы. Они смешиваются с водой и вводятся в бетонную смесь для управления её технологическими характеристиками или для придания уникальных свойств. Иногда в качестве химических добавок для бетона применяют продукты, состав которых строго регламентирован соответствующими стандартами, включая соли, кислоты и щелочи. Задачи, которые выполняют эти добавки, многообразны, и их количество, используемое в процессах создания растворов, бетона и железобетонных конструкций, превышает 300 наименований [23].

В числе многообразных компонентов, применяемых в бетоностроении, особо выделяются пластифицирующие вещества, также известные как разжижители.

Применение разжижных добавок позволяет облегчить процесс формирования бетонных конструкций, повысить их плотность и прочность за счет уменьшения водного состава смеси при сохранении ее подвижности, а

также снизить потребление цемента. К типичным представителям пластифицирующих добавок относятся материалы, изготовленные на основе отходов целлюлозно-бумажной отрасли (такие как ССБ, СДБ, ЛСТ) и суперпластификаторы (С-3, 10-03, МФАС-100П и прочие), которые особенно эффективны в бетонах с высоким содержанием цемента [24].

Пластифицирующие добавки способствуют разжижению бетонных смесей, что позволяет достичь необходимой пластичности смеси при меньшем использовании воды и цемента, чем без пластифицирующей добавки.

Влияние некоторых пластифицирующих на свойство бетона рассмотрено на примере таких добавок как ЛСТ лигносульфонатов, МЛС модифицированных лигносульфонатов [25].

Таблица 4. Влияние пластифицирующих добавок на свойства бетонной смеси и прочность бетона.

Добавка, % от мас. цемента	Прочность бетона			
	После введения		Через 28 суток	
	МПа	%	МПа	%
Без добавки	28,7	100	37,3	100
0,3 ЛСТ	27,5	96	35,2	94

В мире добавок для пластификации группы лидеров занимают суперпластификаторы (СП) - специальные органические соединения, созданные искусственным путем. При правильном применении они способны превратить негибкие бетонные смеси ( $O_k = 2-4$  см) в текучие или высоко текучие смеси ( $O_k = 18-24$  см) без ущерба для прочности бетона на любом этапе застывания по сравнению с исходным составом [25].

В середине 70-х годов XX века суперпластификаторы стали реальностью благодаря трудам исследователей из Японии и Германии. Их разработка была направлена на создание бетона, который можно было бы без особых усилий формировать в необходимые конструкции.

Эти химические вещества обладают устойчивым составом, обычно

являющимся продуктом органического синтеза, и соответствуют всем техническим требованиям, заложенным в нормативных документах. В мировой индустрии строительных материалов суперпластификаторы чаще всего изготавливаются на основе сульфированных смол, полученных из меламин или нафталиноформальдегидных соединений. В числе наиболее известных можно выделить немецкие добавки "МЕЛМЕНТ L-10" и "ВИСКОИМЕНТ", а также японские "МАИТИ" и "МИДХУ". В России первыми суперпластификаторами, которые получили широкое распространение, стали добавки 10-03, 40-03, 50-03, С-3, С-4 (ДОФЕН), разжижитель СМФ и МФ-АР [24].

В настоящее время широко используется два типа СП–полинафталинсульфонатные (ПНС) и поликарбоксилатные (ПК).

Введение 0,3–0,8% полисульфонатных пластификаторов в бетонные смеси позволяет сократить потребление воды на 25–30%, что дает возможность формировать высокоподвижные смеси класса П5 (осадка конуса превышает 21 см) при невысоком водоцементном соотношении  $w:c = 0,35$ . Поликарбоксилатные пластификаторы дают еще более впечатляющие результаты: при дозе 0,2–0,3% они способны создать литые самоналаживающихся бетонов с  $w:c = 0,3$ . Благодаря использованию суперпластификаторов удалось разработать бетоны нового уровня с превосходными характеристиками, которые преодолели рубеж механической прочности на сжатие в 100 МПа и обладают расчетной продолжительностью службы свыше 300 лет.

Химические добавки как один из самых эффективных и доступных методов улучшения свойств бетона позволяют значительно уменьшить затраты на единицу продукции, повысить качество и повысить эффективность использования широкого спектра железобетонных конструкций, а также продлить их работоспособность и срок эксплуатации как отдельных элементов, так и всех зданий и сооружений в целом [24].

## 2.2 Углеродные модификаторы

### 2.2.1 Фуллерены

Фуллерен является молекулярной формой углерода, которая представляет собой замкнутые молекулы, состоящие из пятиугольников и шестиугольников с атомами углерода в вершинах (рис. 1). Каждое ребро многогранника представляет собой одинарную или двойную связь, а каждая грань – пятиугольное или шестиугольное кольцо. Молекулы фуллеренов состоят из  $sp^2$ -гибридизированных атомов углерода, связанных между собой в трехмерные каркасы. Число шестиугольных колец определяет размер молекулы фуллерена. Размер молекул фуллерена варьируется от  $C_{20}$  до  $C_{540}$ . Наиболее распространённым и хорошо изученным является фуллерен  $C_{60}$ , средний диаметр которого составляет 0,708 нм.

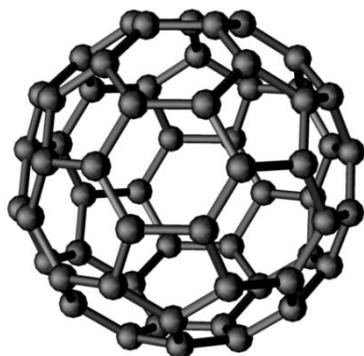


Рисунок 1 Фуллерен

Поскольку молекулы фуллеренов слабо связаны между собой, они легко растворяются в неполярных растворителях, что является удобным способом их выделения из углеродсодержащих смесей.

Структура фуллерена уникальна своей высокой площадью поверхности, из которой вытекает ряд таких свойств как: увеличение концентрации пластификатора, хорошее сцепление молекул, что увеличивает сцепление контактирующих тел [27].

Способность фуллерена к образованию вторичной структуры приводит к уменьшению размерности пространства. Это позволяет упорядочить процесс кристаллизации в пространстве и получить более однородную, прочную и

долговечную структуру материала.

Исследование цементного камня, который является композиционным материалом, созданным из кристаллических структур, гелеобразной фазы и пористой структуры, подводит нас к пониманию ключевой задачи наномодификации – формирования материала с структурой, охватывающей диапазон от нано- до макроуровней, при этом обеспечивая управляемую скорость гидратационных процессов. Для достижения этой цели применяется наномодификатор на основе воды затвердения и различных водных растворов добавок с разнообразными химическими свойствами. Существенное условие – корректировка структуры и характеристик водной фазы (жидкости затвердения) так, чтобы усилить ее активность и гарантировать равномерное распределение небольшого объема наночастиц по всему объему модифицируемой системы [27].

Этой теме были посвящены труды Никитина В. А., Ковалева А. Ю. В ходе экспериментов ученые проводили тщательный анализ, как изменение состава воды, содержащей наночастицы, влияет на скорость и качество затвердевания цемента. Они также изучали, насколько различные сочетания пластифицирующих добавок могут корректировать реологические свойства бетона, что, в свою очередь, может существенно повлиять на его прочность и долговечность. В результате исследований установлено - присутствие наномодификатора в воде способствует значительному увеличению критической концентрации образования мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ), что приводит к уменьшению вязкости цементного раствора в 1,4–1,7 раза.

Подтверждение этого эффекта нашлось в трудах Ю.В.Пухаренко, В.Д.Старовойтова [27], которые проводили исследование по применению углеродных наночастиц фуллероидного типа в водных растворах добавок-пластификаторов. По результатам исследований были сделаны важные выводы, что за счет адсорбционно связанной воды исследуемый модификатор обеспечивает достаточно интенсивный процесс гидратации и

структурообразования твердеющего цементного камня. В рамках исследований также были проведены полевые испытания бетонных ограждений путем тестирования образцов, взятых с различных участков ограждения после двухлетней эксплуатации. Согласно полученным данным применение наномодификатора не только положительно повлияло на свойства морозостойкости и водонепроницаемости участков конструкции, но также увеличило стойкость бетона к агрессивному воздействию внешней среды [27].

В работах Н. Н. Смирнягина, Л. А. Урханова [26], докторов технических наук института физического материаловедения СО РАН было проведено исследование процесса модификации цементного состава. Полученные данные свидетельствуют о том, что добавление углеродного наномодификатора в объеме 0,01% от общей массы цемента увеличивает прочность на 10%, а в объеме 0,001% — на 35%. Это значительное увеличение прочности достигается за счет уменьшения пористости цементного камня благодаря образованию гелевидных продуктов гидратации, которые заполняют пространство между порами.

Хотя фуллерены являются высокоэффективными упрочнители цементных материалов, они очень дорогие и поэтому в широкой практике не используются. Высокие цены на фуллерены связаны с большой себестоимостью их производства. В настоящее время наиболее освоенный способ промышленного производства фуллеренов (в количестве 20 г в смену) — электродуговой метод Хаффмана-Крачмера, заключающийся в распыление графитового анода в плазме дугового разряда в атмосфере инертного газа.

### **2.2.2 Графен**

Графен - двумерный материал, представляющий собой слой углерода толщиной в один атом. Структура графена представлена на рисунке 2. Кристаллическая решётка графена представляет собой плоскость, состоящую из шестиугольных ячеек. Атомы углерода в нём соединены сильными

ковалентными  $sp^2$ -связями в гексагональную двумерную кристаллическую решетку. Расстояние между ближайшими атомами 0,142 нм., размер самой решетки составляет 0,246 нм. В ячейке кристалла находятся 2 атома, каждый из которых образует подрешётку при сдвиге.

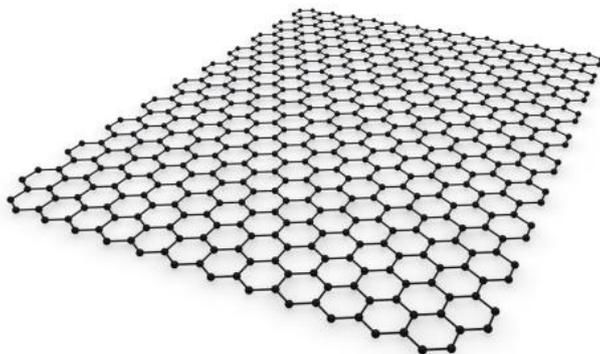


Рисунок 2 Графен

Графен очень легкий материал: его вес составляет всего 0,77 мг/м<sup>2</sup>, при этом площадь свободной поверхности – 2630 м<sup>2</sup>/г. По данным научных исследований, материал является очень прочным, гибким, упругим, сильно растягивающимся материалом, способен восстанавливать кристаллическую структуру в случае ее повреждения. Прочность на растяжение составляет 130 ГПа, прочность на разрыв 42 Нм<sup>-1</sup>, а удельная поверхность - 2630 м<sup>2</sup>/г [29].

На практике часто получают не только однослойный графен, но и двухслойный. При этом два слоя графена, соединенные вместе, не стремятся выстраиваться точно один над другим так, чтобы каждый атом углерода имел партнера в соседнем слое. Расстояние между слоями графена составляет 0,34 нм, что соответствует межплоскостному расстоянию в графите. Вместо этого двухслойный графен в основном принимает так называемую "берналовскую укладку" в виде плотной упаковки: часть атомов верхнего слоя напрямую проецируется в центры гексагонов нижнего слоя. Точно таким же образом листы графена уложены в графите.

Изготовление графена методом микромеханического расслоения представляет собой простой способ разделения кристаллического графита. По этому методу графеновые пласти отделяются от кристаллического графита

либо путем трения небольших кристалликов графита друг о друга, либо с помощью клейкой ленты. Верхний слой высококачественного графита удаляется с помощью кусочка клейкой ленты, который затем применяется к выбранной поверхности или разделяется кислотой вместе с кристалликами графита. Таким образом, с помощью этой удивительно простой процедуры получают кристаллики графена высочайшего качества [49].

Гораздо больше внимания уделено оксиду графена. Это связано с тем, что производство оксида графена на промышленном уровне уже реализуется с использованием эффективного метода химического окисления графита до оксида графита, последующего отшелушивания до монослойного оксида графена и его восстановления до графена. Монослойный оксид графена состоит из гибридизированных атомов углерода  $sp^2$  и  $sp^3$ , связанных ковалентно с различными функциональными группами, такими как карбоксил, гидроксил и эпоксид. Эти группы изменяют взаимодействия ван-дер-ваальса между слоями оксида графена, что способствует его лучшей дисперсии в воде. Хотя химический окислительно-восстановительный метод дает графен низкого качества с остаточными кислородными функциями и структурными дефектами, до сих пор это наиболее универсальный и желательный маршрут для производства массовых количеств графена для многих применений.

Подробные исследования влияния ОГ на прочностные характеристики бетона проводил Гонг К. [28]. Результаты показали, что образцы, армированные ОГ, демонстрируют прочность на сжатие выше, чем у образцов на обычном цементе во всех возрастных группах. В возрасте 28 дней прочность на сжатие образца из обычного цемента составляет 43 МПа. Это значение увеличивается на 46% и достигает примерно 63 МПа, если использовать 0,03% по весу листов ОГ.

Исследователи из Польши подчеркнули важность использования оксида графена в цементных композитах, выдвигая положительные выводы [29]. В ходе своего исследования они провели сравнительное испытание образцов с

добавлением 3% ОГ от общей массы цемента и без него. Образцы были помещены во влажную камеру при постоянной температуре 20°C. Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности использования оксида графена в качестве наномодификатора в цементных системах, что способствует увеличению модуля Юнга и, следовательно, улучшению механических свойств материала.

В работе китайских исследователей [30] приведены данные о значительном повышении прочности на сжатие и растяжении на 15-33% при введении ОГ в количестве 0,05% от массы цемента. Результаты исследований также подтверждают данные других исследователей об уменьшении пористости, ускорения гидратации цемента, росту прочности цементной пасты и цементного раствора.

Авторы считают, что значительное увеличение прочности материала при испытании на сжатие, обусловлено высокой активностью поверхности в цементных фазах, которая действует как центр кристаллизации, способствующей дальнейшей гидратации цемента, уплотняя микроструктуру камня.

Графен можно получить несколькими методами, такими как микромеханическое отшелушивание, эпитаксиальный рост на карбиде кремния, химическое осаждение из паровой фазы (CVD), метод дугового разряда, интеркаляция малых молекул в многослойный графит, распаковка УНТ, электрохимический метод и химическое восстановление отшелушенного ОГ. Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки, которые важно учитывать при выборе подходящего способа получения графена. Механическое отшелушивание высокоориентированного пиролитического графита, также называемое методом простого скотча, позволяет получить графен высокого качества, но при этом имеет недостатки, такие как низкий выход графена, что может ограничивать его применение. CVD-выращивание углеводородов на подложках из переходных металлов (Cu, Ni, Co) и эпитаксиальный рост графеновых слоев на карбиде кремния могут обеспечить объемное количество

графена. Однако для этих методов требуется высокая температура и значительные затраты [30].

### 2.2.3 Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки (УНТ) – это протяженные структуры в виде полого цилиндра, состоящие из одного или нескольких свернутых в трубку графеновых листов с гексагональной организацией углеродных атомов (рис. 3). Диаметр УНТ колеблется от одного до нескольких десятков нанометров, а длина измеряется десятками микрон и постоянно увеличивается по мере совершенствования технологии их получения.

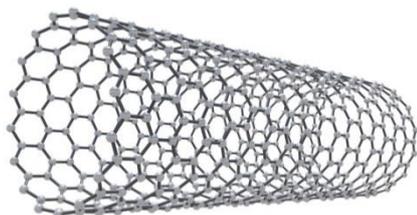


Рисунок 3 Углеродная нанотрубка

Углеродные нанотрубки обладают самыми прочными в природе  $sp^2$ -гибридованными электронными связями, благодаря этому они имеют высокий модуль упругости и предел прочности на растяжение. По оценкам специалистов NASA, основанным на экспериментальных данных, модуль упругости углеродных нанотрубок может достигать 1–1,2 ТПа, прочность при растяжении 150–200 ГПа.

Применение ультратонких нитрида титана в качестве укрепляющего добавки в строительных материалах, включая цементные материалы (бетоны), является многообещающим направлением развития. Это связано с тем, что внедрение наномасштабных псевдо-двумерных материалов в структуру композита уменьшает количество и скорость распространения трещин, а также способствует увеличению прочностных характеристик материала за счет передачи нагрузки с матрицы на наполнитель с повышенным модулем Юнга и эластичностью. В современной отечественной и зарубежной литературе по

данной тематике было опубликовано значительное количество научных статей [32].

Хаврин А. и Богас А. [36] экспериментально изучили влияние углеродных нанотрубок на прочность бетона, показав, что УНТ увеличивают прочность бетона на 21%. При проведении испытания на выдергивание для оценки характеристик сцепления между бетоном, включающим УНТ и арматурные стержни, подтвердили, что УНТ задерживают увеличение ширины микротрещины.

В трудах Усова Б.А. и Окольниковой Г.Э. [34] в исследовании влияния УНТ на прочность цементного камня было выявлено, что модифицирование бетона УНТ повысило марку бетона с В35 до В45 при добавке в концентрациях 0,05% и 0,13%. Поэтому экономически наиболее эффективной является концентрация 0,05% УНТ.

Таким образом, результаты проведенных ранее исследований создают предпосылки возможности получения высококачественного бетонного композита при использовании многослойных углеродных нанотрубок.

Существует несколько методов для создания углеродных нанотрубок: использование дугового разряда с графитовыми электродами, термическое распыление графита в инертной газовой среде под воздействием электронного облучения, а также каталитическое высокотемпературное разложение углеводородов (пиролиз). Однако данные методы являются довольно затратными, что делает их массовое производство сложной задачей. Несмотря на это, расширение области применения углеродных нанотрубок в различных отраслях открывает новые возможности для получения углеродных модификаторов более экономичными способами.

### **3. Экспериментальная часть**

#### **3.1 Получение углеродных модификаторов**

##### **3.1.1. Кавитационная технология**

Из предыдущих разделов следует вывод о том, что развитие в области научно-технического направления, связанного с углеродными наноструктурами, является актуальным и стратегически значимым для создания бетона с улучшенными характеристиками. Однако в публикациях рассматриваются составы бетонов модифицированных наночастицами, зачастую не имеющие перспектив практического применения в силу высокой стоимости наномодификаторов. Поэтому стратегической задачей развития нанотехнологий в строительстве является создание доступной инфраструктуры.

Кавитационная технология является одним из эффективных и экономически выгодных методов получения углеродных модификаторов. В основе кавитационной технологии лежит явление кавитации.

Различают гидродинамическую и акустическую кавитации, отличие главным образом состоит в способе возбуждения. Акустическая кавитация возникает при прохождении через жидкость акустических колебаний, гидродинамическая – за счет местного понижения давления в потоке жидкости при обтекании твердого тела. Снижение давления происходит за счет помещения в устройстве кавитатора той или иной конструкции (например, диск, конус и др.), обеспечивающего локальное увеличение скорости и, как следствие, падение давления.

Кавитация в жидкостях возникает всякий раз, когда локальное гидродинамическое давление падает ниже пара жидкости при заданной температуре, что приводит к образованию пузырьков, которые, в свою очередь, лопаются под действием давления. При схлопывании пузырьков выделяется огромное количество энергии (порядка  $1-10^{18}$  кВт/м<sup>3</sup>), высокое давление (от 4 до 10 тыс.атм.) и температуру (до 15000 К). В этих условиях могут происходить различные химические реакции и фазовые превращения наноструктурированного материала.

Аль-Тамими и его соавторы [39] в своей работе показали, что наноалмаз может быть эффективно получен из природного графитового порошка без использования высоких температур или давлений с помощью

многоступенчатой процедуры, основанной на ультразвуковой кавитации.

Для эксперимента был приготовлен оксид графена по модифицированному методу Хаммера, путем добавления  $\text{KMnO}_4$ .

Ультразвуковое воздействие (23 КГц) на дисперсию оксида графена вызвало кавитацию и привело к образованию графеновых листов и других углеродных наночастиц. В частности, кавитация была вызвана чередованием циклов высокого и низкого давления, инициированных распространением ультразвуковых волн через дисперсию оксида графена. В цикле низкого давления эти волны индуцировали образование микроскопических пустот или пузырьков в среде, которые достигали определенного объема и схлопывались в цикле высокого давления, что создавало большие локальные повышения температуры (5000 К) и давления (2000 атм.) под действием сдвиговых сил. Все эти факторы привели к модификации и расщеплению листов оксида графена и повлияли на их химический состав и морфологию. С другой стороны, вышеуказанные сдвиговые усилия вызывали прокручивание некоторых из полученных графеновых листов в графеновые наноспирали.

Модифицированный метод Хаммера предусматривал образование  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , который выступал в качестве материала-разделителя и играл важную роль в инициировании формирования ядер наноалмаза:



В этом случае  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  вводился в структуру графеновых наноспиралей через несколько шагов прокрутки.  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  отличается нестабильностью и склонностью к разложению с выделением кислорода, что в первую очередь происходит на кончиках и на боковых стенках трубчатых графеновых наноспиралей. Впоследствии поврежденные графеновые наноспирали с дефектами подвергались самовосстановлению, что приводило к образованию базовых наноалмазных ядер [41]. Наконец, постепенный рост и деформация этих ядер до кластерных форм позволили получить кристаллические алмазные частицы, как показано на рис.4

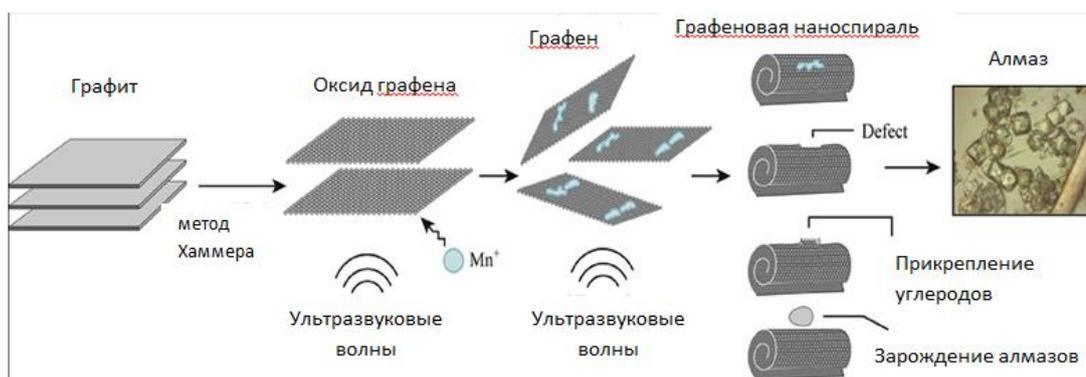


Рисунок 4 Зарождение и рост алмаза

Разработанный метод получения алмазных частиц из графита с помощью кавитационного процесса имеет потенциал масштабного производства в силу своей простоты и высокой производительности.

Петрунин С.Ю. в своей диссертационной работе [45] описал технологию получения дисперсий с УНТ для повышения прочности бетона на основе методов гидродинамической кавитации.

Кавитации подвергались многослойные углеродные нанотрубки Graphistrength (которые состоят из нескольких слоев нанотрубок с внешним диаметром 10–15 нм, длиной 1–15 мкм и средней плотностью 50–150 кг/м³) в водной среде в гидродинамическом диспергаторе с частотой ультразвуковых волн 22 000 Гц и мощностью 0,75 кВт (рис.6).

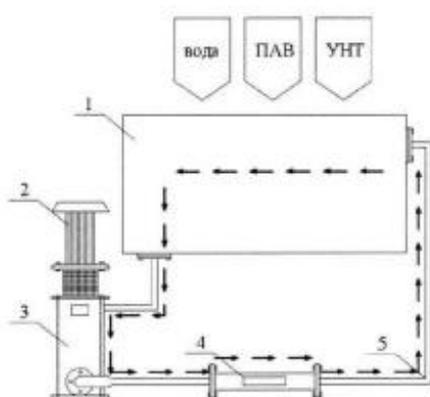


Рисунок 5 Схема кавитационной установки

1-емкость для приема раствора; 2- электрический двигатель; 3-многорядный многоступенчатый насос; 4- пассивный гидродинамический диспергатор; 5- соединительные элементы.

Принцип работы установки (см. рисунок 5) основан на разделении

склеенных углеродных нанотрубок за счет воздействия кавитации, возникающего при прохождении жидкости через специально спрофилированный канал пассивного гидродинамического кавитатора. При этом образуются пузырьки газа или парогазовые, их схлопывание сопровождается интенсивными ударными волнами, приводя к образованию локальных зон очень высокого давления и температуры, что способствует разрушению склеившихся нанотрубок и равномерному распределению их в жидкости [45].

Благодаря процессу диспергирования углеродных наносистем в гидродинамической установке были получены углеродные наносистемы с эффективным диаметром 168,3 нм и минимальным диаметром 73,3 нм.

Влияние углеродных нанотрубок на физико-механические свойства мелкозернистого бетона исследовали путем определения предела прочности на сжатие. Состав бетона включал портландцемент, строительный песок, воду (вода/цемент = 0,4), гиперпластификатор П-11 и исходные углеродные нанотрубки Graphistrength (в контрольном образце).

При определении прочности образцов на изгиб установлено, что оптимальное содержание углеродных нанотрубок составляло 0,006% от массы цемента (см. рис. 5, график а). Прочность при изгибе увеличилась до 8,9 МПа (в то время как у контрольного образца было 6,2 МПа), что означает повышение прочности на 43%. При определении прочности образцов на сжатие оптимальное содержание нанотрубок также составило 0,006% от массы цемента (см. рисунок 5, график б). В данном случае прочность при сжатии достигла 67 МПа (в сравнении с 79 МПа у контрольного образца), что представляет собой увеличение прочности на 17,9% [45].

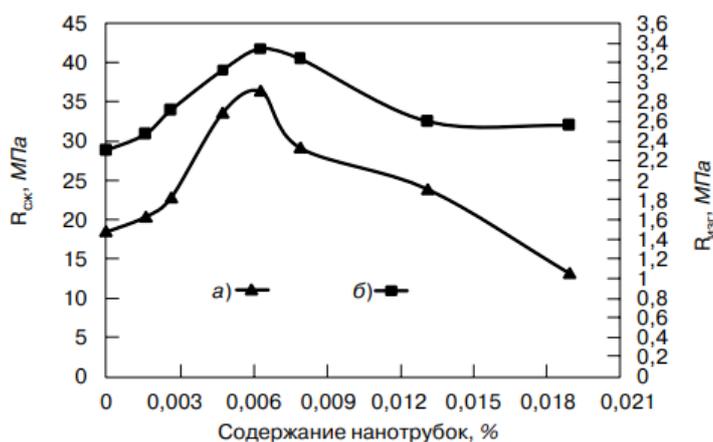


Рисунок 5 Влияние количества УНТ на бетон

а-предел прочности при сжатии; б-предел прочности на растяжение при изгибе

Из результатов видно, что прочность бетона увеличилась благодаря введению углеродных нанотрубок с применением кавитационных методов разделения. Это свидетельствует о высокой эффективности углеродных дисперсий, которая зависит от количества отдельных углеродных нанотрубок, зависящих от параметров кавитации в процессе производства, а также от химического состава поверхности нанотрубок, влияющего на процессы гидратации и структурообразования цементного камня [45].

В ходе микроструктурного анализа бетона с добавлением указанных углеродных нанотрубок было обнаружено появление новых структур, которых не было в бетоне без нанотрубок. На рисунке 8а показаны новые волокнистые образования, расположенные параллельно друг другу и соединяющиеся между собой. В структуре цементного камня эти новые образования представлены как отдельные включения, встречающиеся по всему объему и обладающие более высокой степенью кристалличности по сравнению с основной массой кальциевых гидросиликатов.

При изучении микроструктуры образца с добавкой углеродных нанотрубок-функционализированных обнаружено появление новых нитевидных образований по морфологии, соответствующих углеродным нанотрубкам (рисунок 6, б). Эти новые структуры расположены вдоль краев

гидратационных продуктов и образуют неупорядоченные сетки, соединяя кристаллиты между собой.

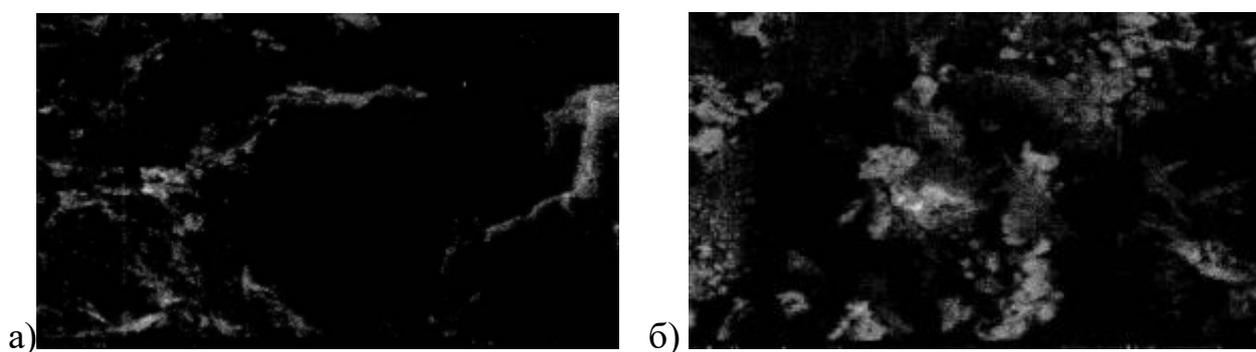


Рисунок 6 Микроструктура бетона: а- с добавкой исходных УНТ; б- с добавкой кавитационной УНТ.

Анализ наноуровневой структуры цементного бетона выявил, что добавление углеродных нанотрубок способствует формированию упорядоченной цементной основы, создавая на ее поверхности устойчивую, не имеющую дефектов оболочку. Эта оболочка обеспечивает более надежную связь с поверхностью цементных и заполнительных частиц. В результате, через взаимодействие упорядоченных граничных слоев, возникает пространственная сетка в структуре модифицированного цементного состава. Многочисленные местные контакты способствуют созданию максимально плотной системы, где коллективный переход к сцеплению на ближней дистанции приводит к значительному усилению структуры модифицированного цементного состава благодаря формированию пространственной упаковки.

### 3.1.2 Жидкофазная эксфолиация

Жидкофазная эксфолиация (от английского *exfoliation* – отслоение, расслоение) является эффективным методом получения углеродных модификаторов, в частности графена, в промышленных масштабах. Она основана на разделении углеродных материалов на слои при помощи жидкой среды. В качестве жидкой среды обычно используются органические

растворители, которые обладают высокой растворимостью углеродных материалов и могут эффективно разделять их слои без их структурных повреждений.

Само разделение производится с помощью механических воздействий, например волновое перемешивание, вибрации или ультразвук. Механическое воздействие приводит к разрушению связей между слоями углеродных материалов и созданию новых поверхностей, которые быстро покрываются жидкой средой. Полученные слои углеродных материалов затем извлекаются из жидкой среды путем центрифугирования или фильтрации. После извлечения слоев следует их тщательное промывание и высушивание. Таким образом, углеродные модификаторы получают в виде графеновых пластин.

В работе ученых из Колумбии [4] приведен пример ультразвуковой эксфолиации в получении листов графена из окиси угля. В раствор Pluronic P123 в концентрации 0,5% (масс.) в дистиллированной воде добавляли 25,0 мг окиси угля. Смесь готовили в мерном баллоне объемом 5 мл для обеспечения правильного диспергирования, а затем помещали в ультразвуковую ванну на 4,0 ч. В ультразвуковой ванне использовались высокочастотные звуковые волны (40 кГц) для механического воздействия на смесь, в результате чего листы графена отделялись друг от друга и рассеивались по всему раствору. Ультразвук индуцирует вибрацию и кавитацию, которая передается в упругую среду в виде продольных или поперечных волн. Поскольку эти волны не могут пройти через жидкость, они становятся стоячими волнами. Эти стоячие волны могут вибрировать через пластинчатые частицы, такие как графен, преодолевая силы Ван-дер-Ваальса на листах графена и, в конечном итоге, отклеивая сложенные листы графена, чтобы высвободить отдельные листы.

Характеристики суспензии графена, полученные с помощью этого метода, представляются жизнеспособными для производства ГО из обильного и дешевого ресурса.

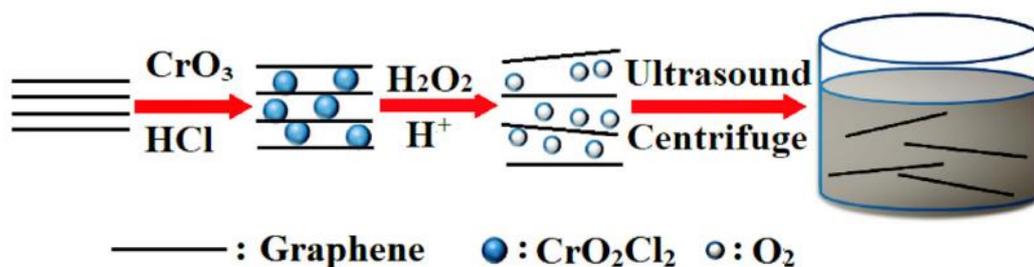


Рисунок 7 Принципиальная схема отшелушивания водной фазы с помощью ультразвука для получения графена.

В работе китайских ученых [46] был описан способ ультразвуковой жидкофазной эксфолиации для получения графена. Ультразвуковая волна обычно используется как вспомогательный метод жидкофазного отшелушивания. Есть два основных фактора, которые играют важную роль в получении графена путем жидкофазной эксфолиации с помощью ультразвука. Во-первых, это явление кавитации. В процессе ультразвуковой обработки происходит образование, рост и растрескивание микропузырьков. Пузырьки в жидкости сжимаются при высоком давлении и расширяются при низком давлении. Пузырьки сильно лопаются при изменении давления на поверхности графена, что приводит к измельчению графита, диспергированного в растворителе. Вторая - это огромная сила, возникающая когда микропузырьки лопаются рядом с графитом. Растворитель образует микроструи и ударяет по поверхности графита, создавая сдвиговое усилие, способствующее разделению графитовых слоев.

В эксперименте водный раствор дезоксихолата натрия (NaDC) используется для отшелушивания и диспергирования с целью улучшения выхода и стабильности дисперсии графена. Полезная выходная мощность и частота используемой в эксперименте ультразвуковой дробилки составляют 100 Вт и 20 кГц соответственно. Процесс получения графена (рис. 8) включает в себя растворение 20 мг NaDC в 20 мл очищенной воды, добавления 20 мг графитового порошка. Использовали 2 вида графитового порошка: чешуйчатый графит (ПЧГ)- представляет собой разновидность природного графита с высокоупорядоченной кристаллической структурой, он является результатом

метаморфизма богатых углеродом органических веществ, подобных каменному углю; и графитовый порошок марки ГП – пылевидный, полученный при раздельном или совместном обогащении природных руд, графитсодержащих отходов металлургических производств и производства карбида кремния.

Ультразвуковой разрушитель клеток используется для отшелушивания вышеуказанного раствора в течение 1 часа при мощности ультразвука 100 Вт. После ультразвуковой отшелушивания смесь центрифугируют при 5000 об/мин в течение 30 мин. Затем собирают надосадочную жидкость раствор графена. Концентрация дисперсии графена в водном растворе NaDC составляет около 0,26 мг/мл соответственно. После центрифугирования получают низкодефектный малослойный графен, демонстрирующий высокую чистоту содержание углерода 96%.

### **3.2 Модификация бетона техническим углеродом**

На кафедре ТТиГГД были проведены исследования по модификации бетона кавитационно-активированным углеродным материалом (КАУМ), где в качестве исходного сырья использовался технический углерод П-803. Технический углерод - это практически чистый элементарный углерод в форме высокодисперсного порошка черного цвета, который образуется при недожоге или термическом разложении газообразных или жидких углеводородов в контролируемых системах. В состав технического углерода входят: С 89 – 99; Н 0,3 – 0,5; О 0,1 – 10; S 0,1 – 1,1; минеральные вещества – до 0,5 % мас. Основным сырьем для производства технического углерода служат высокоароматизованные фракции переработки нефти и коксохимии, газойли термического и каталитического крекинга, продукты переработки угля: антраценовая и хризеновая фракции, антраценовое масло, пековые дистилляты. По своей структуре занимает положение между аморфным углем и кристаллическим графитом. Размер частиц (13—120 нм) определяет дисперсность технического углерода.

В отличие от графита, углерод технический характеризуется только

двухмерной упорядоченностью. Его структуру можно сравнить с колодой карт, где карты сдвинуты, а не аккуратно сложены. Межплоскостное расстояние у техуглерода больше, чем у графита, и составляет 0,350-0,365 нм. Плотность техуглерода ниже плотности графита и варьируется в пределах 1,76-1,9 г/см<sup>3</sup>. Эти особенности делают углерод технический уникальным и востребованным материалом в различных отраслях промышленности.

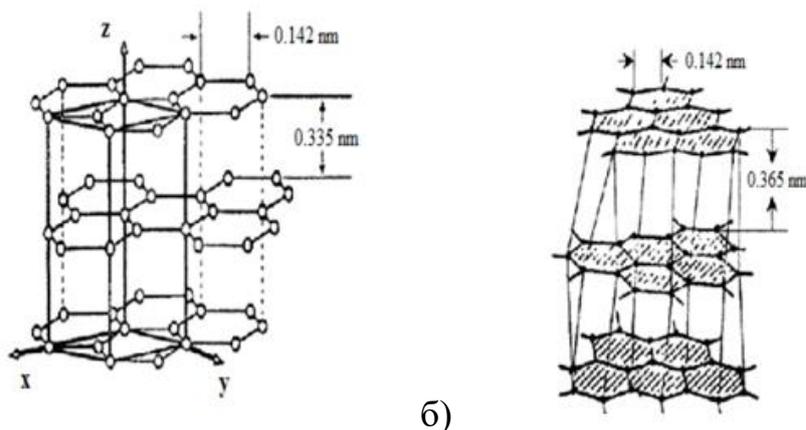


Рисунок 8 а) графит, б) технический углерод

Получение активированного углеродного материала происходит в кавитационном реакторе роторного типа с использованием сменных лопастей (рис. 9,10). Мощность электродвигателя - 1 кВт, объем рабочей камеры - 2,5·10–4 м<sup>3</sup>, число оборотов до 15000 об/мин. [44].

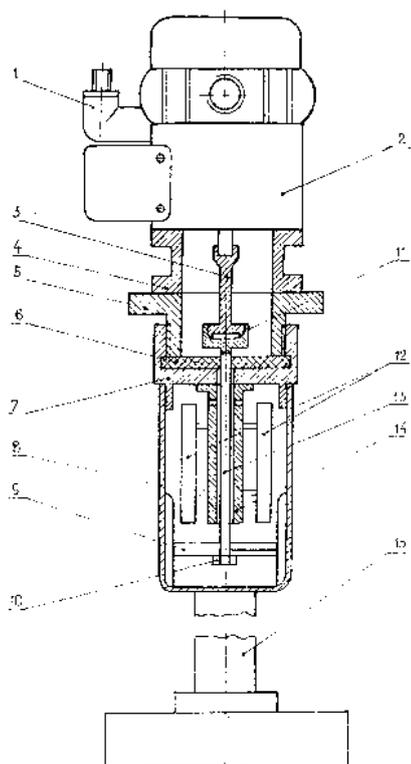


Рисунок 9 – Схема суперкавитационного миксера (эмульгатора):  
 1 – электрический разъем, 2 – электродвигатель, 3 – промежуточный валик,  
 4 – опорное кольцо, 5 – стол, 6 – уплотнение, 7 – втулка, 8 – стакан, 9 – кавитатор, 10 – гайка,  
 11 – муфта, 12 – гидротормоз, 13 – вал кавитатора, 14 – втулка, 15 – штатив

Присутствие гидротормоза обеспечивает эффективное и равномерное обработку жидкости. Среди особенностей конструкции установки можно выделить отсоединяемую рабочую камеру и кавитатор под номером с валом, втулкой и гидротормозом, что позволяет обрабатывать антисептиком части стенда, которые контактируют с объектом исследования. Специально разработанный блок питания электропривода обеспечивает плавное изменение скорости вращения ротора в пределах от 0 до  $15 \cdot 10^3$  оборотов в минуту [52].



Рисунок 10 – Общий вид суперкавитационного миксера

Для эксперимента были приготовлены два образца, содержащие портландцемент марки М-400, речной песок в качестве заполнителя, дистиллированную воду с одинаковым водоцементным отношением (В/Ц) 20 % и концентрацией модифицирующих добавок до 1 % по массе [52]. В первом образце модифицирующей добавкой являлся технический углерод П-804 (печной, 803нм – средний размер частиц), во втором суспензия, состоящая из 0,044% технического углерода. Суспензия была приготовлена в суперкавитационном миксере при скорости вращения ротора 10 000 об/мин, продолжительность обработки 1 минута.

Для оценки характеристик модифицированной бетонной смеси применялся такой показатель как прочность бетона на сжатие - способность материала или конструкции выдерживать нагрузки, имеющие тенденцию к уменьшению размера. Определение прочности бетона состоит в измерении минимальных усилий, разрушающих специально изготовленные контрольные образцы бетона при их статическом нагружении с постоянной скоростью нарастания нагрузки, и последующем вычислении напряжений при этих усилиях.

В данном исследовании прочность на сжатие измеряли с использованием стандартной методики на приборе СИ-2-100. Во время испытания образец размещали по центру нижней опорной плиты пресса вдоль оси. Затем запускали гидравлический привод пресса. Нагрузку на образец увеличивали

равномерно и постепенно со скоростью 0,4-0,8 МПа/с до момента разрушения образца. Прочность на сжатие бетона R<sub>6</sub> (в МПа) вычисляли как отношение разрушающей силы P (Н) к первоначальной площади поперечного сечения образца S (м<sup>2</sup>): R<sub>6</sub> = P/S. Рабочую площадь сечения образца (в см<sup>2</sup>) определяли как среднее арифметическое площадей обеих опорных граней [52].

Результаты прочностных испытаний представлены в таблице 5.

Таблица 5 –Прочность образцов бетона

Модификатор	Нагрузка при разрушении, МПа
Эталон	7,57
Технический углерод	7,61
Суспензия	4,71

Использование водной суспензии, с концентрацией технического углерода П-803 0,04 % по массе, в качестве воды затворения для бетона приводит к уменьшению прочности на сжатие полученных образцов в сравнении с контрольным образцом на 38 %. Использование в качестве наномодификатора технического углерода также приводит к набору прочности, однако составляет не более 0,56%.

Скорее всего, это связано с выбором исходного материала. Однако, чтобы делать однозначные выводы о возможностях данной марки технического углерода, необходимо провести дополнительные исследования.

### 3.3 Модификация бетона древесной сажой

Исследование по модификации бетона древесной сажой, описывается в диссертационной работе кандидата технических наук Стебелевой О.П. [44].

Сажа представляет собой продукт неполного сгорания или пиролиза углеродсодержащих материалов. Древесная сажа это побочный продукт сжигания дров, которая может быть получена с различных поверхностей, таких как дымоходы или ящики для сажи. Органическая часть древесины всех пород имеет примерно одинаковый элементный состав: 49–50% углерода, 43–44%

кислорода, 6% водорода и 0,1–0,3% азота.

Форма частиц большинства видов сажи близка к сферической. Частица сажи представляет собой беспорядочный набор отдельных кристаллитов, состоящих обычно из 3 – 5 параллельных плоских решеток атомов углерода. В каждом слое кристаллита атомы углерода расположены в вершинах правильных шестигранников. Расстояние между противоположными вершинами шестиугольника равно 24,5 – 25,8 нм. Плоские решетки в кристаллите смещены одна относительно другой, что еще больше увеличивает неупорядоченность структуры сажевой частицы (сравните со строением графита).

Атомы углерода, расположенные на краях плоскостей кристаллических решеток (базисных плоскостей), обладают свободными валентностями. Другие атомы углерода, находящиеся на отдельных плоских решетках (называемых одиночными слоями), а также цепи атомов углерода, не организованные в структуру кристалла, могут присоединяться к этим свободным валентностям. Эти цепи (неорганизованный аморфный углерод) также являются результатом разложения исходного материала. Кроме того, атомы водорода и серы, содержащиеся в исходном материале для производства сажи, могут присоединяться к свободным валентностям атомов кристаллов и неорганизованного углерода. Таким образом, структура сажевой частицы занимает промежуточное положение между кристаллическим графитом и аморфным углеродом по степени упорядоченности.

В процессе производства сажи должен был произойти переход в графит. Однако для формирования кристаллического узора графита необходимо продолжительное время (несколько часов) и температура, превышающая 3000°C. В то время как при создании сажи температура в зоне реакции редко достигает 1500°C (при производстве ацетиленовой сажи температура в печи может подняться до 2400°C), а время, которое сажа проводит в зоне пламени, ограничено секундами, а иногда и менее, что не дает кристаллизации завершиться. Формирующиеся при расщеплении углеводородов частицы сажи

представляют собой хаотичное скопление кристаллических элементов и не обладают структурой кристаллического типа.

Водные суспензии древесной сажи подвергались гидродинамической кавитационной обработке в суперкавитационном миксере, который подробно был описан в пункте 3.2. После окончания обработки суспензия отстаивалась в течение нескольких часов, при этом разделяясь на 2 фракции: часть сажи выпадала на дно; часть оставалась в состоянии устойчивой взвеси. Изначально в образце присутствовало до 5% примесей, эти примеси в результате турбулентного перемешивания выпадали вместе с осадком. В дальнейшем использовали только взвесь в виде сажевого порошка, полученного высушиванием на воздухе в течение нескольких суток.

При изучении на микроуровне структуры сажи в результате кавитационного воздействия при кратковременном гидродинамическом диспергировании методами ЭПР и мессбауэровской спектроскопии были выявлено небольшое содержание фуллерена в углеродном материале.

Образцы бетона изготавливались из портландцемента М-400, речного песка с размерами частиц 0,14-5мм, воды с соотношением В/Ц - 46%. За эталон брался образец без добавки КАУМ. Образец с добавками древесной сажи концентрацией менее 1% приготавливался согласно ГОСТ 10180-90. Прочность на сжатие образцов измерялась на приборе СИ-2-100 по стандартной методике, которая также подробно описана в пункте 3.2.

Результаты проверки прочности на сжатие приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Прочность образцов бетона

Модификатор	Нагрузка при разрушении, МПа
Эталон	4,66
Древесная сажа	6,15
Кавитационно обработанная сажа	7,35

В ходе проверки образцов на прочность при сжатии было выявлено, что

нагрузка при разрушении эталонного образца составила 4,66 Мпа, тогда как модифицированного бетона древесной сажой составила 7,35 Мпа. Таким образом, обнаружено, что добавление водной суспензии (древесная сажа) при концентрациях 0,044 % по массе в состав бетона приводит к увеличению прочности на сжатие полученных образцов в сравнении с контрольным образцом на 60 %.

Набор прочности происходит за счет уменьшений частиц и появлению небольшого содержания фуллеренов в КАУМ.

На примере древесной сажи показано, что, благодаря возникающим высокоэнергетическим кавитационным эффектам при гидродинамическом диспергировании углеродных материалов, возможно получение эффективных углеродных наномодификаторов.

### **3.4 Модификация бетона графеном**

В статье Першина и Аль-Машхадани [43] приведены результаты исследования процесса модифицирования бетона водной суспензией содержащей малослойный графен (имеющий от 5 до 10 слоев). В качестве исходного материала использовали графитовый порошок ГС-1 (графит смазочный с 1% зольности), вода по ГОСТ 23732-2011, в которую добавляли поверхностно активное вещество ОП-7, которое препятствует агломерации малослойного графена. Водную суспензию с концентрацией графена 1,7 до 2 мг/мл получали жидкофазной сдвиговой эксфолиацией графеновых слоев, из которых состоит каждая частица графита в статор-ротор аппарате (рис. 11,12). Полученная суспензия отшелушенных графеновых хлопьев, диспергированных в воде, показана на рис.12, б.

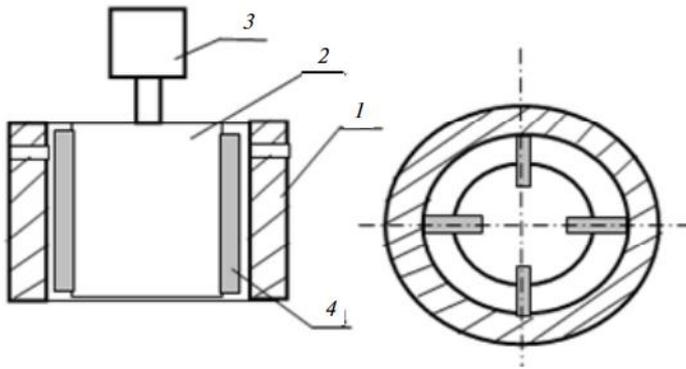
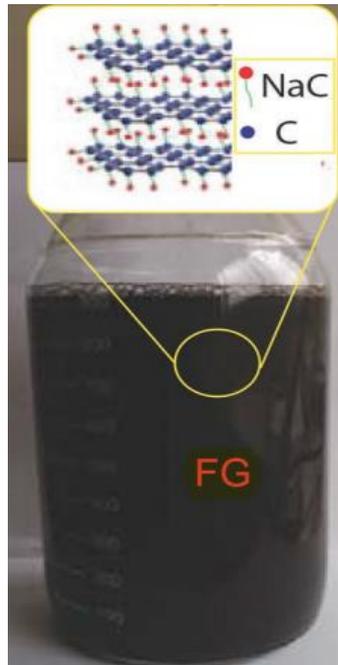


Рисунок 11 Схема статор-ротор аппарата

1-статор, 2- ротор, 3-привод, 4-лопасть



а)



б)

Рисунок 12 а) Смеситель высокой скорости; б) суспензия отшелушенных графеновых хлопьев

Аппарат состоит из статора, ротора и привода вращения ротора. Внутренний диаметр статора-40 мм, высота 50 мм. Скорость вращения ротора изменялась от 5000 до 15000 об/мин.

Для начала обработки суспензии графита с содержанием от 3 до 6% ее помещали в цилиндрический резервуар, устанавливали необходимое оборудование и запускали процесс. Под воздействием центробежных сил жидкость и частицы, находящиеся между статором, вращающимся ротором и соседними лопастями, перемещались. Частицы прижимались к внутренней поверхности статора, и их окружная скорость уменьшалась. При переходе в

зону между статором и движущейся лопастью на частицы начинали действовать силы сдвига, вызывающие появление касательных напряжений внутри частиц, что приводило к сдвигу графеновых слоев друг относительно друга.

Процесс продолжался до тех пор, пока концентрация графеновых структур переставала увеличиваться (это контролировалось путем отбора суспензии каждые 10 минут). По завершении процесса суспензию проходили через центрифугу для удаления осадка (примесей, содержащих графен Н, N, СО и т. д.). Очищенную суспензию применяли в качестве затворной воды при изготовлении бетонных образцов [42].

Проведенные исследования позволили определить условия процесса, при которых достигается концентрация 1,7 мг/мл (максимальная концентрация графеновых структур) за минимальное время: начальная концентрация графита составляла 50 мг/мл, скорость вращения ротора - 10000 об/мин [43].

Для проведения испытаний использовались готовые суспензии с содержанием малослойного графена от 0,02 до 0,07 % относительно цемента при изготовлении бетонных образцов. Смеси составлялись из обычного портландцемента М-400, мелкого сухого песка диаметром 10 мм и добавок В/Ц-57%. Тестирование проходило на стандартном прессе со скоростью нагрузки 1000 н/с.

Исследования показали, что максимальное увеличение прочности на сжатие достигается при концентрации 1 мг/мл, приводящее к более чем вдвое увеличению прочности. Дальнейшее увеличение концентрации не оказывает влияния на увеличение прочности.

Исходная прочность на сжатие образца составляла 11 кПа. Согласно графику (рис.13), максимальная относительная прочность достигается при концентрации 0,05–0,06 мас. % (относительно цемента), а дальнейшее увеличение концентрации не увеличивает прочность, а, наоборот, немного снижает ее.

Таблица 7 Прочность образцов бетона

Модификатор	Нагрузка при сжатии, МПа
Эталон	11
Графеновая суспензия	25,3

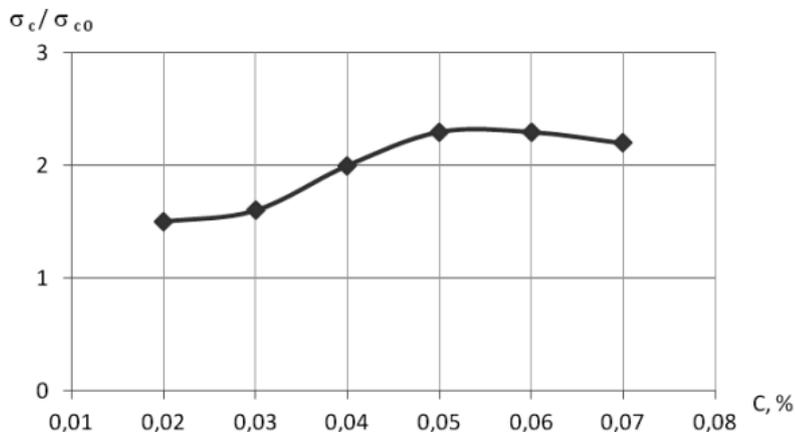


Рисунок 13 зависимость прочности на сжатие (отношение прочности модифицированного бетона к обычному) при разных значениях концентрации суспензии графена.

В результате исследования выявлено, что малослойный графен можно получать в промышленных масштабах с использованием жидкофазной сдвиговой эксфолиации кристаллического графита для модифицирования бетонов с целью увеличения их прочности.

### 3.5 Прочность модифицируемых бетонов

Результаты выше рассмотренных исследований являются весьма полезными и доказывают возможность создания дешевого модификатора, не уступающего по своим прочностным свойствам.

Таблица 8 Прочность образцов бетона

Образец	Состав бетона	Прочность образца бетона без модификатора, кПа	Модификатор	Кол-во добавленного модификатора (% по массе)	Прочность модифицированного бетона, МПа

Ц				цемента)	
1	Портландцемент М-400, речной песок (0,14-5мм), дистиллированная вода, (В/Ц) 20 %	7,57	Суспензия технического углерода	0,044	4,71
2	Портландцемент М-400, речной песок (0,14-5мм), дистиллированная вода, (В/Ц) 46%	4,66	Кавитационно-обработанная древесная сажа	0,044	6,15
3	Портландцемент а М-400, песок (10 мм), (В/Ц) 57%	11	Суспензия с концентрацией малослойного графена	0,05	25,3

Дешевизна модификатора заключается в минимальных удельных энергозатратах, недорогого оборудования получения материала, легкой доступности исходных материалов и их недорогой себестоимости (таблица 9).

Таблица 9 Стоимость исходных углесодержащих материалов

Исходный материал	Цена за 1 кг, р.	Производитель
Технический углерод	От 190	АО «Ивановский техуглерод и резина»
Древесная сажа	0	Побочный продукт сжигания дров
Графит	От 75	НПП Композит

Повышение прочности модифицированного бетона во 2 и 3 образцах объясняется улучшением структуры цементного камня. Изучение структуры на микроуровне (рис. 14) показывает, что цементный камень, обработанный наномодификатором, имеет более плотную структуру.

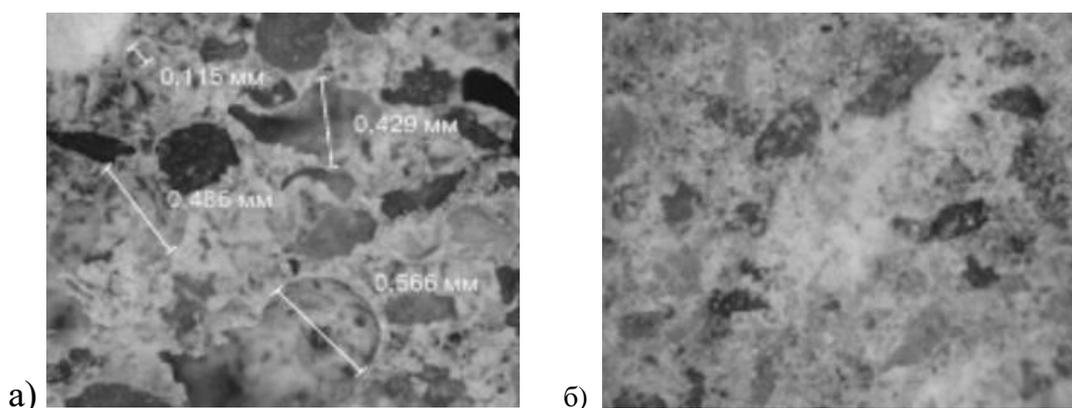


Рисунок 14 Макроструктура бетона а) образец без наполнителя; б) образец, модифицированный КАУМ

Это объясняется тем, что наночастицы модификатора способствуют более быстрой связи с портландцементом, стимулируя процесс гидратации клинкерных минералов. Кроме того, крупные частицы наномодификатора действуют как ядра для кристаллизации и выполняют функцию микронаполнителя, снижая усадку и улучшая характеристики композита. Высокая поверхность наночастиц, полученная при гидродинамической обработке, способствует более эффективной и быстрой реакции. При правильном распределении, тысячи реактивных сферических частиц окружают каждую частицу цемента, уплотняя структуру цементного камня, заполняя пустоты прочными гидратационными продуктами и улучшая сцепление с наполнителями.

Увеличение прочности композита при введении углеродных наночастиц обеспечивается ускорением начальной стадии твердения за счет наличия дополнительных центров кристаллизации; образованием дополнительных контактов между кристаллогидратами; обеспечением высокоплотной упаковки за счет полидисперсного состава добавки.

Таким образом, сопоставляя полученные данные, можно говорить об эффективности использования в цементе наноматериалов, полученных гидродинамической кавитацией.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В итоге, проведенная научно-исследовательская работа подтверждает важность изучения кавитационно активированного углеродного материала в качестве наномодификатора для строительных материалов.

Добавление водной суспензии КАУМ на основе древесной сажи в количестве 0,044% от массы в состав цементного камня приводит к увеличению микротвердости полученных образцов на 1,7 раза по сравнению с контрольным образцом.

Применение водной суспензии с содержанием технического углерода П-803 в размере 0,005% от массы бетона повышает прочность на сжатие полученных образцов на 19% по сравнению с контрольным образцом.

Добавление малослойного графена, полученного жидкофазной сдвиговой эксфолиацией графита, в состав бетона, увеличивает прочность в 2 раза в сравнении с контрольным образцом.

Полученные результаты расширяют горизонты в области гидродинамической кавитации и предоставляют новые перспективы для производства дешевых углеродных модификаторов, которые эффективны в качестве наномодификатора прочности, что дает возможность использовать их в энергетическом строительстве.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Пахомов, В.А. Бетон и железобетон в гидротехническом строительстве: книга / В.А. Пахомов, В.В. Гончаров. – Киев: Будивельник, 1974. – 168 с.
2. Хромых, Э.Э. Актуальные проблемы конструкции гидроэлектростанций России сегодня / Э.Э. Хромых, В.П. Этенко // Творчество и современность. – 2018. – №1. – с.53-63.
3. ГОСТ 26633-2015 действующий ГОСТ Бетоны тяжелые и мелкозернистые : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 17 марта 2016 г. N165-ст: взамен ГОСТ 26633-2012: дата введения 2016-09-01 / разработан структурным подразделением ОАО "НИЦ "Строительство" Научно-исследовательским, проектно-конструкторским и технологическим институтом бетона и железобетона им.А.А.Гвоздева (НИИЖБ). – Москва: Стандартинформ, 2019.
4. СП 41.13330.2012 Бетонные и железобетонные конструкции гидротехнических сооружений. Актуализированная редакция СНиП 2.06.08-87.: дата введения 2013-01-01. – Москва: Стандартинформ, 2013. – 64 с.
5. Брызгалов, В. И. Красноярская ГЭС – сооружение века/ В.И. Брызгалов. – Ленинград : Электросила. – 1974. – 13-105 с.
6. Кузьмин, Н.Г. Особенности состояния бетонной плотины Красноярской ГЭС на этапе длительной эксплуатации / Н.Г.Кузьмин // Известия ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева. – 2015. – Т.277. – с.20-34.
7. Кузьмин, Н.Г. Прочностные и деформативные свойства бетона и прочностные свойства скального основания плотины Красноярской ГЭС по истечении 40-летнего периода эксплуатации / Н.Г.Кузьмин, В.А. Уляшинский // Известия ВНИИГ им. Б.Е.Веденеева. – 2015. – Т. 276. – с. 46-56.

8. Брызгалов, В. И. Об эффективности строительства ГЭС и опыте эксплуатации Саяно-Шушенского комплекса / В.И. Брызгалов // Гидротехническое строительство. – 1989. – № 6. – с. 1-4.
9. Воронков, О.К. Основание Саяно-Шушенской ГЭС: строение, свойства, состояние / О.К. Воронков // Гидротехническое строительство. – 2010. – с.8-13.
10. Якубсон, В.М. Анализ напряженно-деформированного состояния плотины Саяно-шушенской ГЭС / В.М. Якубсон // Инженерно-строительный журнал. – 2012.
11. Брызгалов, В. И. Об эффективности строительства ГЭС и опыте эксплуатации СаяноШушенского комплекса / В.И. Брызгалов// Гидротехническое строительство. – 1989. – № 6. – с. 1-4.
12. Ращепкина, С.А. Здания и сооружения тепловой и атомной энергетики: книга / С.А. Ращепкина, И.А. Магеррамова. – Ставрополь: Логос. – 2017. – 102 с.
13. Яковсон, М. Я. Опыт строительства железобетонной башенной градирни: Руководство по проектированию и строительству железобетонных башенных градирен – проектирование, строительство. / М.Я. Яковсон, Д.А.Иванов. – Москва: Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет. – 2014. – 430 с.
14. Иващенко, К.И. Оценка и регулирование риска аварий плотин / К.И. Иващенко // ГТС. – 2013. – №3.
15. Хозин, В. Г. Сцепление полимеркомпозитной арматуры с цементным бетоном / В.Г. Хозин // Строительные материалы и изделия. – 2013. – №1. – с. 214 - 220.
16. Овчинникова, С.Т. Коррозия и антикоррозионная защита железобетонных мостовых конструкций / С.Т. Овчинникова // Интернет журнал «Науковедение». – 2014. – №5.
17. Иванов, С.П. Оценка работоспособности монолитных железных колонн каркаса с коррозионными повреждениями здания ТЭЦ с длительным

сроком эксплуатации / С.П. Иванов, Е.Г. Пахомова // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2012. – №3. – с. 213-216.

18. Пермякова, В.В. Исследования состояния бетонных и железобетонных конструкций подверженных воздействию отработанного масла / В.В. Пермякова // Известия ВНИИГ им. Б.Е.Венедеева. – 2000. – Т.237. – с.18-24.

19. Ковшар, С.Н. Контроль качества и эксплуатационная долговечность бетонных и железобетонных изделий и конструкций: учебное пособие / С.Н. Ковшар, В.В. Бабицкий // Белорусский национальный технический университет. – Минск : БНТУ. – 2014. – 94 с.

20. Баженов, Ю.М. Технология бетона: Учебник / Ю.М. Баженов. – Москва: Изд-во. АСВ. – 2011. – 528 с.

21. Кудяков, А.И. Тенденции в развитии технологии высокопрочных тяжелых цементных бетонов / А.И. Кудяков // Строительство энергоэффективного полносборного жилья экономического класса: сборник научных трудов. – Томск. – 2014. – с. 125-130.

22. Ласман, И.А. Эффективность применения пластифицирующих добавок при производстве бетонных смесей и бетонов / И. А. Ласман, С. В. Васюнина, А. В. Дунин // Технологии бетонов. – 2012. – №1. – с.16-17.

23. Фараж, А.Ж. Общая характеристик и классификация химических добавок для бетона // А.Ж. Фараж // Вестник Науки и творчества. – 2016. – №12. – с.216-225.

24. Изотов, В.С. Химические добавки для модификации бетона : монография / В.С. Изотов, Ю.А. Соколова; Казанский Государственный архитектурно-строительный университет. – Москва : Палеотип, 2006. – 244 с.

25. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика : книга / В.Г. Батраков. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва. – 1998. – 768 с.

26. Цыренов, Б.О. Синтез фуллеренов и модификация фуллеренами портландцемента для создания морозоустойчивых бетонов / Б.О.Цыренов,

Н.Н. Смирнягина // Вестник Бурятского Государственного университета. – 2017. – №2-3. – с.60-65.

27. Пухаренко, Ю.В. Модифицирование цементных композитов смешанным наноуглеродным материалом фуллероиндного типа / Ю.В. Пухаренко, И.У. Аубакирова, В.А. Никитин // Технологии бетонов. – 2013. – №12. – с.13-15.

28. Гонг, К. Укрепляющее действие оксида графена на портландцементную пасту / К. Гонг // Civ. Eng. – 2015. – V. 27.

29. Horszczaruk, E., Nanocomposite of cement graphene oxide / E. Horszczaruk, E. Mijowska // Construction and Building Materials. – 2015. – V. 78. – PP. 234–242.

30. Wang, Q. Influence of grapheme oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement / Q, Wang, R. Jang // New Carbon Materials. – 2015. – V. 30. – PP. 349–359.

31. Li, Y. In situ polymerization and mechanical, thermal properties of polyurethane / Y. Li, P. Diyuang P. // Mater. Des. – 2013. – V. 47.

32. Мазов, И.Н. Разработка методов получения модификаторов на основе углеродных нанотрубок композитных бетонов / И.Н. Мазов, Ильиных И.А., Кузнецов Д.В // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – №5.

33. Кирикова М.Н. Модифицирование многостенных углеродных нанотрубок карбоксильными группами и определение степени функционализации / А.С. Иванов, С.В. Савилов, В.В. Лунин // Известия Академии наук, серия химическая. – 2008. – №2. – С 291 – 295.

34. Усова, Б.А. Исследование влияния УНТ на прочность, структуру и фазовый состав цементного камня/ Б.А. Усова, Г.Э. Окольников// Системные технологии. – 2015. – №3. – С.81-95.

35. Раков, И.В. Углеродные нанотрубки / И.В. Раков // Успехи физ. Наук. – 2001. – Т.70. – № 10. – с. 934-972.

36. Харвин, А. Ползучесть, усадка и механические свойства бетона, армированного различными типами углеродных нанотрубок / А.Харвин, Дж.А.Богас // Строительство. – 2019.

37. Dimov, D. Ultrahigh Performance Nanoengineered Graphene-Concrete Composites for Multifunctional Applications / D. Dimov, I. Amit, O. Gorrie // Advances in Cement Research. – 2018. – V. 28. – № 23. – Article 1705183.

38. Albanese, L. Hydrodynamic cavitation as an energy efficient process to increase biochar surface area and porosity: a case study / L. Albanese, S. Baronti // Environmental Science. – 2019. – PP. 159-169.

39. Аль-Тамими, Х.Б. Синтез и определение характеристик нанокристаллического алмаза из чешуек графита с помощью кавитационно-стимулирующего процесса / Х.Б. Аль-Тамими, И.Д.Иман, Х.М. Аль-Тамими // Heliyon. – №5. – 2019.

40. Цзынь, Х.Б. Применение ультразвука для синтеза наноструктурированных материалов/ Х.Б. Цзынь, С.С. Кеннет// Advanced Materials.–22.–2010.- с. 1039-1059.

41. Джаясена, В. Формирование углеродных наноспиралов при клиновидном механическом отслаивании Хопга / В. Джаясена, С. Суббия, К.Д. Редди // J Micro Nano-Manuf. – №2. – 2014.

42. Першин, В.Ф. Получение малослойного графена способом жидкофазной сдвиговой эксфолиации / В.Ф. Першин, К.А. Аль-шиблави // Получение малослойного графена способом жидкофазной сдвиговой эксфолиации. – Научно-технические ведомости СПбПУ. – №1. – 2019.

43. Першин, В.Ф. Модифицирование цемента малослойным графеном / В.Ф. Першин, К.А. Аль-Шиблави // Вектор науки ТГУ. – №4. – 2018.

44. Стебелева, О.П. Кавитационный синтез наноструктурированного углеродного материала: специальность 05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Стебелева Олеся Павловна; Сибирский Федеральный Университет. – Красноярск, 2011. – 134 с.

45. Петрунин, С.Ю. Повышение прочности бетона углеродными нанотрубками с применением гидродинамической кавитации: специальность 05.23.05. «Строительные материалы и изделия»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Петрунин Сергей Юрьевич; Московский государственный университет путей сообщения. – Москва, 2015. – 149 с.

46. Gu, X. Method of ultrasound-assisted liquid-phase exfoliation to prepare grapheme/ X. Gu, Y. Zhao, K. Sun // Ultrasonics Sonochemistry. – 2019. – V. 58. – Article 104630.

47. Карпенко, Н.И. О современных методах обеспечения долговечности железобетонных конструкций / Н.И. Карпенко Н.И., В.Н. Ярмаковский // Архитектура и строительство. – 2015. – № 1. – с. 93-102.

48. Сайгашова, Е.Е. Особенности бетонов для строительства гидротехнических сооружений/ Е.Е. Сайгашова // Вестник Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова. – 2017. – № 20. – с. 41-43.

Министерство науки и высшего образования РФ  
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический институт

институт

Теплотехника и гидрогазодинамика

кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

В.А. Кулагин

подпись

«25» июня 2024 г.

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

13.03.01 – Теплоэнергетика и теплотехника

код – наименование направления

Улучшение эксплуатационных характеристик строительных композиций

за счет модификации кавитационно-активированным углеродным материалом

Руководитель

Стебелева - 21.06.24

к.т.н., доцент каф. ТТиГГД

подпись, дата

должность, ученая степень

О.П. Стебелева

инициалы, фамилия

Выпускник

Каюмова 21.06.24

подпись, дата

Д.Е. Каюмова

инициалы, фамилия

Красноярск 2024