

Construction of Unique Buildings and Structures



journal homepage: www.unistroy.spb.ru



Ускорение процесса формирования структуры цементного камня с помощью углеродных наномодифицированных добавок

А.В. Фролов¹, А.В. Черкашин², Л.И. Акимов³, Т.С. Кольцова⁴, Н.И. Ватин⁵, А.Г. Насибулин⁶,
О.В. Толочко⁷, Л.И. Чумадова⁸

ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», 195251,
Россия, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 691.328

История

Подана в редакцию 30.03.2015

Ключевые слова

Наномодифицированные добавки;
цементно-углеродный материал;
наномодифицированный бетон;
кинетика гидратации цемента;
термо-кинетический метод;
калориметрическое исследование;

АННОТАЦИЯ

Взаимосвязь влияния различных добавок на кинетику гидратации цемента можно проследить по экзотермическому эффекту, получаемому при смачивании и гидратации цемента. Выявление тормозящих или ускоряющих воздействий добавок на процесс схватывания и твердения позволяет прогнозировать их влияние на рост прочности. Термо-кинетический метод анализа позволяет оценить активность влияния добавок. В предлагаемой работе было проведено калориметрическое исследование влияния цементно-углеродного материала.

1 Контактный автор:
+7 (911) 088 0935, artemfrolov007@mail.ru (Фролов Артем Владимирович, магистрант)
2 +7 (911) 773 7537, jizm@mail.ru (Черкашин Артемий Викторович, студент)
3 +7 (921) 417 8833, lukas-ak@mail.ru (Акимов Лука Игоревич, студент)
4 +7 (911) 081 5684, annelet@yandex.ru (Кольцова Татьяна Сергеевна.)
5 +7 (921) 964 3672, vatin@mail.ru (Ватин Николай Иванович.)
6 +7 (812) 550 4183, a.nasibulin@skoltech.ru (Насибулин Альберт Галиевич,)
7 +7 (904) 515 4192, o_tol@hotmail.com (Толочко Олег Викторович,)
8 +7 (921) 760 9300, chumadova.2011@mail.ru (Чумадова Людмила Ивановна.)

1. Введение

Ввиду динамичности развития области нанопродуктов, растёт и спектр применения наноразмерных частиц. В практике проектирования особый интерес проявляется к исследованию эффекта, создаваемого такими частицами.

Частицы негидратированного цемента, исходного размера 30-50 мкм, уменьшающиеся со временем в размере до нескольких нанометров, а также частицы новообразований гидратированного цемента, размер которых увеличивается со временем от 1 до 1000 нм, являются основой цементного камня [1]. Таким образом, цементный камень является постоянно изменяющейся коллоидной системой, размеры частиц которой колеблются примерно от одного нанометра до 50 мкм. Влияние дополнительных соразмерных частиц, введённых в такую систему, представляет особый интерес для исследований.

2. Постановка задачи

Существуют добавки, которые способны тормозить или ускорять процесс схватывания и формирования структуры цементного камня. Изучив воздействие этих частиц, можно прогнозировать их влияние на рост прочности бетона. Оценить активность влияния добавок можно с помощью термодинамического метода по экзотермическому эффекту, получаемому при смачивании и гидратации цемента [2]. В данной работе было проведено калориметрическое исследование влияния цементно-углеродного материала.

3. Аналогичные испытания

Наночастицы становятся все более актуальными для исследования ввиду малой изученности причин их влияния на свойства других материалов, и больших перспектив их применения [3-9].

Важнейшие свойства бетона, как то: прочность, плотность, пластичность, морозостойкость, проницаемость, могут быть легко изменены посредством введения в бетонную смесь в процессе её проектирования наномодифицированных добавок [10]. При использовании бетона, модифицированного наноразмерными частицами, в несущих элементах сооружений эти свойства играют особенно важную роль.

Первые опыты производства бетонных смесей, модифицированных наноразмерными частицами, приведены в табл. 1 [11].

Таблица 1. Составы наномодифицированных бетонов [11]

| Класс бетона по прочности на сжатие (Марка по подвижности) | Расходы компонентов | | | | | Фактическая марка | |
|--|--|-----------------------|--|--|---------------------------------------|------------------------|--------------------|
| | Портланд-цемент 42,5R, кг/м ³ | Вода л/м ³ | Суперпластификатор, % от массы цемента | Крупный заполнитель кг/ м ³ | Мелкий заполнитель кг/ м ³ | По водонепроницаемости | По морозостойкости |
| В30 (П4) | 380 | 165 | 1,00 | 1060 | 800 | W8 | F300 |
| | 340 | 155 | 0,40 (с Н.М.) | 1100 | 820 | W12 | F400 |
| В35 (П4) | 415 | 170 | 1,10 | 1070 | 760 | W10 | F300 |
| | 380 | 160 | 0,40 (с Н.М.) | 1090 | 790 | W14 | F400 |
| В40 (П4) | 450 | 165 | 1,10 | 1080 | 730 | W12 | F400 |
| | 415 | 150 | 0,42 (с Н.М.) | 1120 | 750 | W16 | F600 |

Как видно из табл. 1, при введении наноразмерных частиц в бетонную смесь, показатели по водонепроницаемости и морозостойкости увеличиваются, а количество используемого цемента и пластификатора значительно уменьшается, что непосредственно ведет к немалой экономии.

Применяемый аналог наноструктурированного бетона в России – «Нанобетон лёгкий» ТУ-5789-027-23380399 [12], который по прочностным характеристикам соответствует бетону В30...В40, имеющему плотность $\rho = 2,4$ [т/м³], обладает плотностью $\rho = 1,2-1,6$ [т/м³] [13].

Таблица 2. Основные используемые модификаторы при проектировании бетонных смесей.

| Название модификатора | Эффект, оказываемый модификатором при введении его в бетонную смесь |
|--------------------------|--|
| Нанодисперсный кремнезем | Увеличивает прочность до 2,5 раз при снижении расхода цемента на 25-30% [14] |
| Микросферы | Позволяет достичь прочностных показателей 40-45 МПа при относительно малой плотности состава бетонной смеси (до 800 кг/м ³) [15] |
| Наношпинель магния | Значительно повышает марку по морозостойкости и водопоглощению |
| МБ-01 | Повышает прочность на сжатие до 100МПа |

Прорывом можно считать достижение ЗАО"НТЦ Прикладных Нанотехнологий" - создание добавок для наноструктурированных бетонов, таких как многослойные углеродные нанотрубки и астралены [16].

Нанобетон армированный превосходит железобетон по многим показателям и приводит к снижению собственного веса конструкции, благодаря низкой плотности нанобетона, изменению системы армирования и уменьшению количества потребляемой арматуры, уменьшению нагрузок на грунт от сооружения в целом, вследствие чего упрощаются конструкции фундаментов и уменьшаются объемы работ нулевого цикла, повышению надежности и безопасности сейсмостойкого строительства, уменьшению количества сейсмоизоляторов при строительстве зданий и сооружений в районах высокой сейсмической активности [9]. За счет уникальных свойств наночастиц количество используемого цемента сокращается до 25%, при этом экономия также проявляется и в упрощении фундамента из-за малого объемного веса сооружения [17-18]. Все это приводит к удешевлению и ускорению производства работ по строительству высотных монолитных железобетонных сооружений.

4. Описание исследования

Нами было проведено калориметрическое исследование влияния цементно-углеродного материала (ЦУМ) на кинетику гидратации цемента. ЦУМ был синтезирован путем обработки исходного портланд цемента в углеродсодержащей атмосфере в шнековом реакторе. Отметим, что цемент естественным образом содержит в своем составе оксид железа (до 4 масс.%), который, после частичного восстановления поверхности, выступает в роли катализатора для роста углеродных наноструктур, так же в состав цемента входят оксиды кремния, алюминия и магния, которые являются хорошими носителями катализатора [8].

В качестве источника углерода был выбран ацетилен (C₂H₂), в связи с его низкой температурой разложения, для стимуляции роста УНТ/УНВ и повышения выхода продукта было использованы водород, а также окись и двуокись углерода. При исследовании цементного камня, полученного из гибридного материала, обнаружено 40 кратное увеличение электропроводности (ЦУМ получен при синтезе в атмосфере ацетилен-окись углерода), и увеличение прочности на сжатие более чем в два раза (ЦУМ получен при синтезе в атмосфере ацетилен-двуокись углерода). Содержание углеродных наноматериалов, полученных в результате синтеза, в цементной матрице может варьироваться от полного отсутствия (при температурах ниже 450 °С) до полного покрытия цементных частиц углеродными наноматериалами (650 °С). На рис. 1 (а). приведены микроизображения ЦУМ, синтезированного при 650°С. Полученный материал представляет собой цементные частицы равномерно покрытые углеродными нановолокнами со средним диаметром 40 нм и средней длиной до 3 мкм [19]. На рис.1(б) приведены зависимости увеличения массы образца за счет осажденного углеродного материала. Эти зависимости построены, принимая во внимание данные параллельных экспериментов по восстановлению оксидной составляющей в водороде при тех же самых температуре и времени. Результаты показывают, что скорость осаждения углеродных материалов на поверхности цементных частиц уменьшается при увеличении времени осаждения и увеличивается при увеличении температуры осаждения.

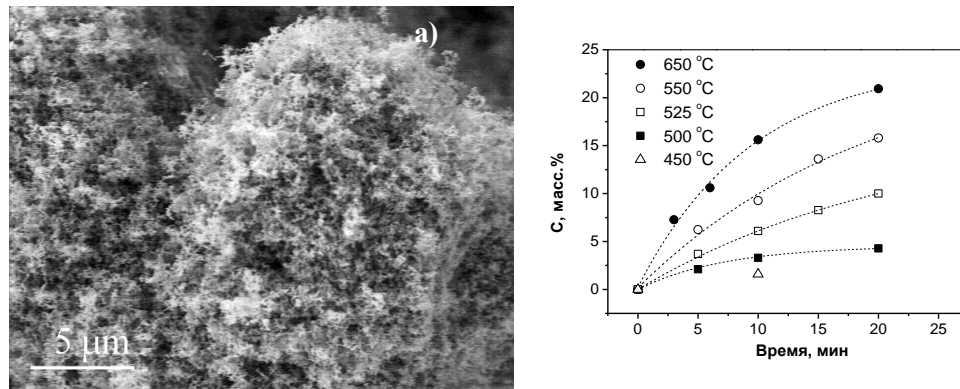


Рисунок 1. Микрофотографии: цементных частиц после синтеза углеродных наноматериалов при температуре 650 °С (а) и зависимость массы углерода от времени осаждения (б)

Для калориметрического исследования были использованы два вида ЦУМ: ЦУМ-1 (синтезированный в атмосфере C_2H_2/CO [20]) и ЦУМ-2 (синтезированный в атмосфере C_2H_2/H_2). Данный цементно-углеродный материал смешали в шаровой мельнице на скорости 200 об/мин в течении 10 минут с сухоложским цементом, для последующего сравнения тепловыделения с сухоложским цементом без добавки, который являлся контрольным образцом. Содержание углеродных наноструктур в смеси не превышало 0,5 масс.%. Цемент без добавок так же был обработан в шаровой мельнице на той же скорости, для исключения влияния домола цемента. Масса каждого образца составляла 1 грамм. Калориметрическое исследование проводилось по 2 и более суток на дифференциальном автоматическом калориметре ДАК1-1А. Кривые тепловыделения, построенные на основании результатов опыта, представлены рис. 2.

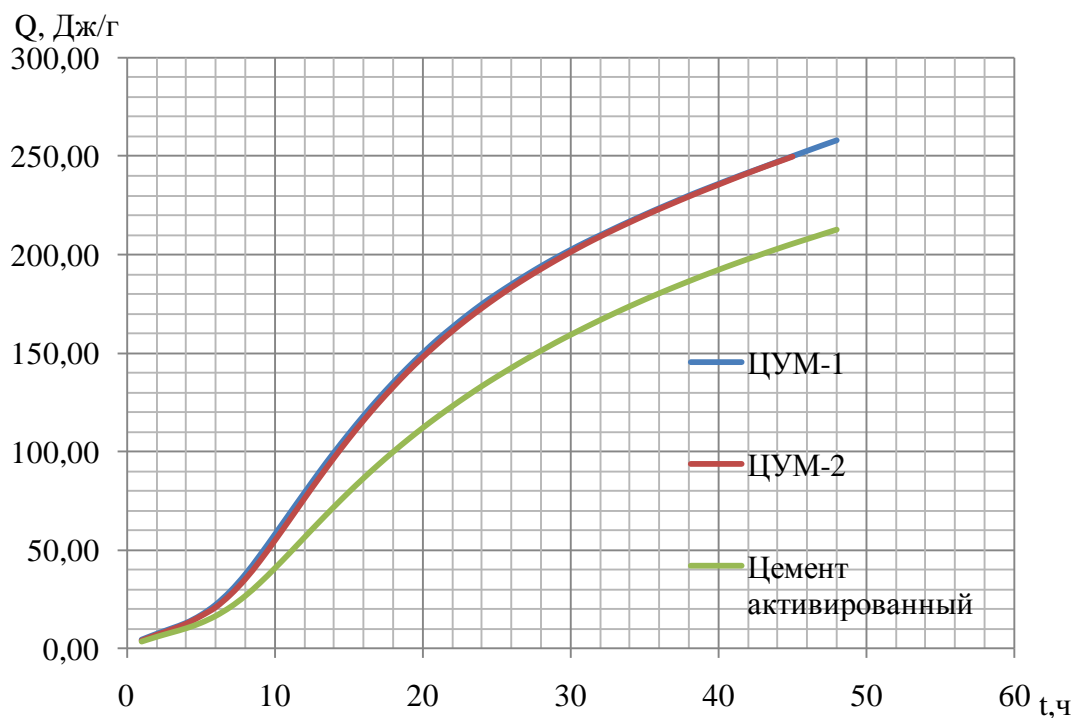


Рисунок 2. Изменения кривых тепловыделения (Q) во времени (t)

На рис.2 видно, что первые 4 часа при процессе смачивания количество выделившегося тепла одинаково для всех образцов. Далее у цемента с ЦУМ происходит большее выделение тепла по сравнению с цементом без добавления УНТ/УНВ. Существенное влияние ЦУМа на скорость гидратации цемента на ранних этапах твердения позволяет предвидеть более высокую прочность цементных образцов, исследования которых описаны в работе [6].

Помимо повышения прочности повышенное тепловыделение может способствовать отказу от дополнительного изотермического прогрева бетонных конструкций, а также замене деревянной опалубки металлической, поскольку интенсивное тепловыделение в раннем возрасте полностью компенсирует теплопотери с поверхности конструкций.

5. Вывод

Получены следующие результаты:

- тепловыделение в процессе гидратации цемента с добавлением ЦУМ-1 и ЦУМ-2 одинаково в течение всего эксперимента;
- тепловыделение в процессе гидратации цемента с добавлением ЦУМ больше, чем у цемента без добавок на 29,2% на 2 сутки эксперимента.

Можно сделать вывод о том, что, углеродные наноструктуры могут являться центрами кристаллизации, ускоряющими процесс формирования структуры цементного камня. Причем, в сочетании с ПАВ, суперпластификаторами [21] или наномодифицированными добавками [14-16] мы также можем влиять на плотность, огнестойкость, морозостойкость и другие характеристики бетона. Необходимы дополнительные многостадийные исследования причин повышенного тепловыделения при использовании ЦУМ. Эти знания помогут делать более точные прогнозы об изменении свойств и структуры цементного камня.

Литература

- [1] Шейкин А.Е., Чеховский Ю.В., Бруссер М.И. Структура и свойства цементных бетонов. М.: Стройиздат, 1979. 344с.
- [2] Барабанщиков Ю.Г., Васильев А.С. Эффективность добавок – ускорителей схватывания и твердения для торкрет-бетона // Инженерно-строительный журнал. 2012. No.8(34). С. 72-78.
- [3] Bobenko N.G., Egorushkin V.E., Melnikova N.V., Ponomarev A.N. (2014) Are carbon nanotubes with impurities and structure disorder metals or semiconductors? *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 2014. Vol. 60. pp. 11-16.
- [4] Ponomarev A.N., Egorushkin V.E., Melnikova N.V., Bobenko N.G. (2014) Reconstruction of the "phase separation - Ordering" type and specific heat in carbon. *AIP Conference Proceedings*. 2014. Vol.1623. pp. 503-506.
- [5] Киски С.С., Пономарев А.Н., Агеев, И.В., Козеев А.А., Юдович М.Е. Исследование возможности модификации карбоксилатных пластификаторов в составе модифицированных мелкозернистых бетонных смесей // Инженерно-строительный журнал. 2012. No. 34(8). С. 42-46.
- [6] Nasibulin A.G., Koltsova T., Nasibulina L.I., Anoshkin I.V., Semencha A., Tolochko O.V., and Kauppinen E.I. (2013) A novel approach to composite preparation by direct synthesis of carbon nanomaterial on matrix or filler particles. *Acta Materialia*. 2013. Vol.61. Issue 6. 2013. pp. 1862-1871.
- [7] Ponomarev A.N., Egorushkin V.E., Melnikova N.V., Bobenko N.G. (2015) On the low-temperature anomalies of specific heat in disordered carbon nanotubes. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 2015., Vol.66. pp.13-17.
- [8] Prasantha R. Mudimela, Larisa I. Nasibulina, Albert G. Nasibulin, et al. Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers on Silica and Cement Matrix Materials. *Journal of Nanomaterials*. 2009 Vol. 2009. Article ID 526128. 4 p.
- [9] Svetlana S. Kiski, Andrey N. Ponomarev, Ilya V. Ageev, Chang Cun. (2014) Modification of the fine – aggregate concrete by high disperse silica fume and carbon nanoparticles containing modifiers. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 941-944. pp 430-435.
- [10] Фролов А.В. Чумадова Л.И. Черкашин А.В. Акимов Л.И. Экономичность использования и влияние наноразмерных частиц на свойства легких высокопрочных бетонов // Строительство Уникальных зданий и сооружений. 2014. No. 4(19). С. 51-61.
- [11] Пухаренко Ю. В., Аубакирова И. У., Староверов В. Д., Гюннер Т. В., Кудобаев М. К. Коррозионностойкие наномодифицированные цементные бетоны // Технологии бетонов. 2010. No. 7/8. С. 24-27.
- [12] Кишиневская Е.В., Ватин Н.И., Кузнецов В.Д. Перспективы применения нанобетона в монолитных большепролетных ребрестых перекрытиях с постнапряжением // Инженерно-строительный журнал. 2009. No.2. С. 54–58.
- [13] EN 1992 Eurocode 2. Design of concrete structures.

- [14] Матвеева Е. Г. Повышение эффективности бетона добавкой нанодисперсного кремнезема. М.: Белгород. 2011. 21 с.
- [15] Иноземцев А.С, Королев Е.В. Основы разработки наномодифицированных высокопрочных легких бетонов // Нанотехнологии в строительстве. 2013. Том.23 No.1
- [16] Brozdnicenko A.N., Ponomarev A.N., Pronin V.P., Rybalko V.V. (2007) Magnetic properties of multiwall carbon nanotubes and astralenes in strong electric fields. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2007. Vol. 1. No. 1. pp. 110–112. © Pleiades Publishing, Ltd., 2007.
- [17] Пономарев А.Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии // Инженерно-строительный журнал. 2009. No. 6. С. 25–33.
- [18] Frolov A.V., Chumadova L.I., Cherkashin A.V., Akimov L.I. (2014) Prospects of use and impact of nanoparticles on the properties of high-strength concrete. *Applied Mechanics and Materials*. 2014. Vol.584-586. pp.1416-1424.
- [19] Насибулина Л.И., Мудимела П.Р., Насибулин А.Г., Кольцова Т.С., Толочко О.В., Кауппинен Э.И. Синтез углеродных нанотрубок и нановолокон на частицах кремнезема и цемента // Вопросы материаловедения. 2010. Том 61. No.1. С.121-126.
- [20] Nasibulina L.I., Anoshkin I.V., Shandakov S.D., Nasibulin A.G., Cwirzen A., Mudimela P.R., Habermehl-Cwirzen K., Malm J.E.M., Koltsova T.S., Tian Y., Vasilieva E.S., Penttala V., Tolochko O.V., Karppinen M.J., Kauppinen E.I. (2010) Direct Synthesis of Carbon Nanofibers on Cement Particles. *Transportation Research Record: Journal of the National Academies*. 2010. No. 2142 pp. 96–101.
- [21] Yu. G. Barabanshchikov, M. V. Komarinskiy. (2014) Influence of superplasticizer S-3 on the technological properties of concrete mixtures. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 941-944. pp. 780-785.

Acceleration of the formation process of the structure of cement stone with the use of carbon nanomodified additives

A.V. Frolov¹, A.V. Cherkashin², L.I. Akimov³, T.S. Koltsova⁴, N.I. Vatin⁵, A.G. Nasibulin⁶, O.V. Tolochko⁷, L.I. Chumadova⁸

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

ARTICLE INFO

scientific article

doi:

Article history

Received 30.03.2015

Keywords

Nanomodified additives;
cement-carbon material;
nanomodified concrete;
kinetics of cement hydration;
thermo-kinetic method;
calorimetric study;

ABSTRACT

It is possible to trace the relationship of influence of various additives on the kinetics of cement hydration by exothermic effect produced by hydration and wetting of cement. Identifying additives which produce inhibiting or accelerating effect on the process of setting and hardening allows to predict their impact on the growth of strength. The activity of influence of additives can be assessed by the use of thermo-kinetic analysis method. In this article the calorimetric study of the influence of cement-carbon material was conducted.

1

Corresponding author:

+7 (911) 088 0935, artemfrolov007@mail.ru (Artem Vladimirovich Frolov,)

2

+7 (911) 773 7537, jizm@mail.ru (Artemii Viktorovich Cherkashin,)

3

+7 (921) 417 8833, lukas-ak@mail.ru (Luka Igorevich Akimov,)

4

+7 (911) 081 5684, annelet@yandex.ru (Tatyana Sergeevna Koltsova,)

5

+7 (921) 964 3672, vatin@mail.ru (Nikolai Ivanovich Vatin,)

6

+7 (812) 550 4183, a.nasibulin@skoltech.ru (Albert Galiyevich Nasibulin,)

7

+7 (904) 515 4192, ol_tol@hotmail.com (Oleg Viktorovich Tolochko,)

8

+7 (921) 760 9300, chumadova.2011@mail.ru (Liudmila Ivanovna Chumadova,)

References

- [1] Sheykin A.E., Chehovskiy Yu.V., Brusser M.I. *Struktura i svoystva tsementnykh betonov*. Moscow : Stroyizdat, 1979. 344p. (rus)
- [2] Barabanshchikov Yu.G. Vasilyev. A.S. *Magazine of Civil Engineering*. 2012. No. 8(34). pp. 72–78.
- [3] Bobemko N.G., Egorushkin V.E., Melnikova N.V., Ponomarev A.N. (2014) Are carbon nanotubes with impurities and structure disorder metals or semiconductors? *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 2014. Vol. 60. pp. 11-16.
- [4] Ponomarev A.N., Egorushkin V.E., Melnikova N.V., Bobenko N.G. (2014) Reconstruction of the "phase separation - Ordering" type and specific heat in carbon. *AIP Conference Proceedings*. 2014. Vol.1623. pp. 503-506.
- [5] Kiski S.S., Ponomarev A.N., Ageev, I.V., Kozeev A.A., Yudovich M.E. *Magazine of Civil Engineering*. 2012. No. 34(8). pp. 42-46. (rus)
- [6] Nasibulin A.G., Koltsova T., Nasibulina L.I., Anoshkin I.V., Semencha A., Tolochko O.V., and Kauppinen E.I. (2013) A novel approach to composite preparation by direct synthesis of carbon nanomaterial on matrix or filler particles. *Acta Materialia*. 2013. Vol.61. Issue 6. 2013. pp. 1862-1871.
- [7] Ponomarev A.N., Egorushkin V.E., Melnikova N.V., Bobenko N.G. (2015) On the low-temperature anomalies of specific heat in disordered carbon nanotubes. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 2015., Vol.66. pp.13-17.
- [8] Prasantha R. Mudimela, Larisa I. Nasibulina, Albert G. Nasibulin, et al. Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers on Silica and Cement Matrix Materials. *Journal of Nanomaterials*. 2009 Vol. 2009. Article ID 526128. 4 p.
- [9] Svetlana S. Kiski, Andrey N. Ponomarev, Ilya V. Ageev, Chang Cun. (2014) Modification of the fine – aggregate concrete by high disperse silica fume and carbon nanoparticles containing modifiers. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 941-944. pp 430-435.
- [10] Frolov A.V., Chumadova L.I., Cherkashin A.V., Akimov L.I. *Construction of Unique Buildings and Structures*. 2014. No. 4 (19). pp 51-61.(rus)
- [11] Pukhareno Yu. V., Aubakirova I. U., Staroverov V. D., Gyunner T. V. Kudobaev M. K. *Tekhnologii betonov*. 2010. No. 7/8. pp. 24-27. (rus)
- [12] Kishinevskaya E.V., Vatin N.I., Kuznetsov V.D. *Magazine of Civil Engineering*. 2009. No.2. pp.. 54–58. (rus)
- [13] EN 1992 Eurocode 2. Design of concrete structures.
- [14] Matveeva E. G. *Povyshenie effektivnosti betona dobavkoy nanodispersnogo kremnezema*. Moscow : Belgorod, 2011. 21 p. (rus)
- [15] Inozemtsev A.S, Korolev E.V. 2013. *Nanotekhnologii v stroitel'stve*. Vol.23. No.1. (rus)
- [16] Brozdnicenko A.N., Ponomarev A.N., Pronin V.P., Rybalko V.V. (2007) Magnetic properties of multiwall carbon nanotubes and astralenes in strong electric fields. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2007. Vol. 1. No. 1. pp. 110–112. © Pleiades Publishing, Ltd., 2007 Ponomarev A.N. *Magazine of Civil Engineering*. 2009. No.6. pp. 25–33. (rus)
- [17] Ponomarev A.N. *Magazine of Civil Engineering*. 2009. No.6. pp. 25–33. (rus)
- [18] Frolov A.V., Chumadova L.I., Cherkashin A.V., Akimov L.I. (2014) Prospects of use and impact of nanoparticles on the properties of high-strength concrete. *Applied Mechanics and Materials*. 2014. Vol.584-586. pp.1416-1424.
- [19] Nasibulina L.I., Mudimela P.R., Nasibulin A.G., Kol'tsova T.S., Tolochko O.V., Kauppinen. E.I. *Voprosy materialovedeniya*. 2010. Vol.61. No.1. pp.121-126. (rus)
- [20] Nasibulina L.I., Anoshkin I.V., Shandakov S.D., Nasibulin A.G., Cwirzen A., Mudimela P.R., Habermehl-Cwirzen K., Malm J.E.M., Koltsova T.S., Tian Y., Vasilieva E.S., Penttala V., Tolochko O.V., Karppinen M.J., Kauppinen E.I. (2010) Direct Synthesis of Carbon Nanofibers on Cement Particles. *Transportation Research Record: Journal of the National Academies*. 2010. No. 2142 pp. 96–101.
- [21] Yu. G. Barabanshchikov, M. V. Komarinskiy. (2014) Influence of superplasticizer S-3 on the technological properties of concrete mixtures. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 941-944. pp. 780-785.

Фролов А.В., Черкашин А.В., Акимов Л.И., Кольцова Т.С., Ватин Н.И., Насибулин А.Г., Толочко О.В., Чумадова Л.И. Ускорение процесса формирования структуры цементного камня с помощью углеродных наномодифицированных добавок // Строительство уникальных зданий и сооружений. 2015. №7(34). С. 32-40.

Frolov A.V., Cherkashin A.V., Akimov L.I., Koltsova T.S., Vatin N.I., Nasibulin A.G., Tolochko O.V., Chumadova L.I. Acceleration of the formation process of the structure of cement stone with the use of carbon nanomodified additives. Construction of Unique Buildings and Structures, 2015, 7(34), Pp. 32-40. (rus)