



Толмачев С. Н.



Беличенко Е. А.

Толмачев С. Н., д.т.н., профессор,
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет
61002, г. Харьков, ул. Ярослава Мудрого (Петровского), 25
тел.: +38 (050) 3036848, e-mail: Tolmach_serg@mail.ru

Беличенко Е. А., к.т.н., с.н.с.,
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет
61002, г. Харьков, ул. Ярослава Мудрого (Петровского), 25
тел.: +38 (050) 3036848, e-mail: Tolmach_serg@mail.ru

S. Tolmachov, Doctor of Technical Sciences, Professor,
Kharkov national automobile und highway university,
61002, Kharkiv, vul. Yaroslava Mudroho (Petrovs'kogo), 25
tel.: +38 (050) 3036848, e-mail: Tolmach_serg@mail.ru

O. Belichenko, Ph.D., Senior Researcher,
Kharkov national automobile und highway university,
61002, Kharkiv, vul. Yaroslava Mudroho (Petrovs'kogo), 25
tel.: +38 (050) 3036848, e-mail: Tolmach_serg@mail.ru

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ В БЕТОНАХ ТРАНСПОРТНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ НАНОЧАСТИНОК У БЕТОНАХ ТРАНСПОРТНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

PROSPECTS OF NANOPARTICLES IN CONCRETE TRANSPORT APPOINTMENT

Аннотация. В статье проанализирована возможность применения наночастиц в дорожных цементных бетонах. Показано, что на сегодняшний день в бетонах применяются различные виды наночастиц, эффект их действия различен. Установлено, что высокие результаты обеспечивает применение комплекса, включающего суперпластификатор и углеродные наночастицы, который позволяет реализовать эффективность разных добавок и получать неаддитивные результаты. Получаемые результаты свидетельствуют о том, что применение наночастиц в технологии растворов и бетонов может позволить получать существенно иные бетоны высокой долговечности.

Ключевые слова: наночастицы, цементный бетон, суперпластификатор, морозостойкость, водопоглощение, прочность.

Анотація. У статті наведено аналіз використання наночастинок у дорожніх цементних бетонах. Показано, що на сьогоднішній день у бетонах використовуються різні види наночастинок, ефект їх дії різний. Встановлено, що високі результати забезпечуються використанням комплексу, що включає суперпластифікатор та вуглецеві наночастинок, який дозволяє реалізувати ефективність різних добавок, та отримати неадитивні результати. Отримані результати свідчать про те, що використання наночастинок у технології розчинів і бетонів можуть дозволити отримувати істотно інші бетоны високої довговічності.

Ключові слова: наночастинок, цементний бетон, суперпластифікатор, морозостійкість, водопоглинання, міцність.

Annotation. The article analyzes the possibility of using nanoparticles in cement concrete road. It is shown that today in concrete used various kinds of nanoparticles, the effect of their action is different. It was found that good results provides the use of a complex comprising a superplasticizer and carbon nanoparticles, which allows to realize the effectiveness of various additives and receive neaditivnye results. The results obtained indicate that the use of nanoparticles in the mortar and concrete technology may allow to obtain other substantially high durability concretes.

Keywords: nanoparticles, cement concrete, superplasticizer, frost resistance, water absorption, strength.

Введение.

Существующие представления об эффективности применения наночастиц в технологии растворов и, особенно, бетонов представляются в известной степени ошибочными. Они основаны на стереотипе оценки влияния наночастиц в смежных областях строительных материалов – стекло, керамика, лаки и краски, пластмассы. Там они в достаточной степени порядком изменяют ряд основных свойств материалов. В растворах и бетонах на цементном вяжущем эти частицы ведут себя на первый взгляд по-другому. Прочность материалов возрастает на 20...30 %, незначительно меняется удобоукладываемость и плотность. Резонно возразить, что применяя современные химические добавки-суперпластификаторы можно получить в 2...3 раза большие эффекты. А если еще учесть стоимость наночастиц, которая очень высока, то на бетонах и растворах, содержащих наночастицы можно поставить крест, как на неэффективных и дорогостоящих материалах.

Но взглянем на это с другой стороны. Во-первых, к цементным растворам и бетонам, особенно специального назначения (дорожным, гидротехническим и др.) нельзя подходить с оценкой прочности. Это материалы, которые эксплуатируются в агрессивных средах и поэтому для них основным является долговечность – способность материала сохранять свои потребительские свойства в течение заданного времени. В этом направлении уже сегодня получены практические результаты, свидетельствующие о достаточно высокой эффективности применения наночастиц. Эти исследования отражены в научных публикациях [1 – 5], монографиях [6, 7], материалах конференций [8].

Анализ литературных данных.

В исследованиях ученые применяют различные виды наночастиц, которые получают путем синтеза или диспергирования. В качестве сырья для получения различных видов наночастиц применяют диоксид титана, шунгит, перлит или кремнезем. Механизм действия различных видов наночастиц на свойства бетонов и получаемый эффект различны. Рассмотрим уже существующие результаты.

В работе [1] показано, что применение наночастиц в тяжелых бетонах класса В30 приводит к повышению прочности бетона на 28 и 15 % на 28 сутки твердения и после ТВО соответственно. Также авторами отмечено существенное повышение водонепроницаемости (с W 8 до W 14), морозостойкости (с F 200 до F 400) и трещиностойкости. В исследованиях авторы применяли водные дисперсии, содержащие 2 % МУНТ Graphistrength Masterbatch CW2 – 45 производства французской корпорации «Аркема». Следует отметить, что стоимость таких МУНТ достигает 3 у.е. за 1 грамм.

Исследованиями Н.П. Лукутцовой показано, что применение наномодифицирующих добавок, например, нанокремнезема совместно с суперпластификатором С-3, приводит к существенному изменению характера пористости [2]. Такие изменения оказывают положительное влияние на физико-механические характеристики бетона: прочность, плотность и водопоглощение бетона. Прочность цементно-песчаных растворов состава Ц:П = 1:3 возросла в 1,9 раза, плотность увеличилась с 1760 до 2150 кг/м³, а водопоглощение понизилось с 2,4 до 0,9 %. Также было установлено, что дополнительное введение микрочастиц шунгита в количестве 5 % приводит к

увеличению динамического начального модуля деформаций на 45 %.

В работе [3] показано, что при введении в состав строительных растворов состава Ц:П = 1:3 наночастиц диоксида титана прочность на растяжение при изгибе таких растворов возрастает на 40 – 80 %, а при сжатии – на 60 – 80 % по сравнению с раствором без добавки. В исследованиях применяли наночастицы размерностью до 63,25 нм, полученные при измельчении диоксида титана дисперсностью 30 мкм ультразвуком в среде органического растворителя.

Как было отмечено самими авторами, при таком способе диспергирования частицы склонны к коагуляции и образованию агрегированных суспензий. В данном случае сложно оценить, что получается при таком способе измельчения: агрегаты частиц или отдельные наночастицы. С течением времени размер частиц (или их агрегатов) неуклонно возрастает до уровня, который относится к микронному. Поэтому с целью предотвращения агрегации частиц целесообразно проводить диспергирование совместно с поверхностно-активными веществами.

Стоимость наночастиц, полученных таким способом возрастает за счет дополнительных затрат на поверхностно-активные вещества (т.е. добавки-суперпластификаторы). Следует заметить, что не каждый суперпластификатор будет положительно взаимодействовать с наночастицами.

Также прирост прочности мелкозернистых бетонов модифицированных нанодобавками наблюдают авторы работы [4]. Прочность при изгибе возрастает на 10 – 20 %, а при сжатии на 20 – 40 % по сравнению с бетоном без нанодобавок. Авторы также отмечают, что сохранность бетонных смесей и водонепроницаемость бетона увеличивается в 2-3 раза. При этом обеспечена экономия цемента до 5-10 %.

Исследования, проведенные под руководством В.Н. Деревянко [5] показали, что максимальный прирост прочности гипсового камня при введении нанодобавок не превышает 29 %. Аналогичные данные получены другими исследователями.

В некоторых исследованиях авторы сталкиваются с проблемой равномерного распределения углеродных нанотрубок. Например, в работе [8] авторы применяли два типа углеродных нанотрубок (УНТ): смешанные углеродные нанотрубки и нанотрубки, диспергированные при помощи ультразвука в воде в присутствии поверхностно-активного вещества Vrij 35 при соотношении УНТ и ПАВ от 1:1 до 1:1,5 и обработке ультразвуком в течении 120 мин. Было отмечено, что с уменьшением диаметра УНТ их сложнее равномерно распределить в цементном тесте. При введении таких УНТ в цементное тесто повышения прочности цементного камня на растяжение при изгибе не происходило, но наблюдали рост прочности при сжатии.

Проанализировав и обобщив исследования различных авторов, Е.В. Королев [9] делает выводы о достигаемых эффектах при использовании наноразмерных частиц различной природы в технологии бетона. В первую очередь это относится к углеродным частицам, которые при их введении в бетон в количестве 0,01-0,0005 % от массы матрицы или массы цемента обеспечивают повышение прочности в пределах 13-100 %.

С другой стороны, наблюдается значительный разброс, как в количестве таких частиц (на 2 порядка), так и в величине достигаемого эффекта (более, чем в 7 раз). Это не позволяет однозначно оценить эффективность применения углеродных наночастиц (УНЧ) в технологии мелкозернистых и тяжелых бетонов.

Таким образом, получаемый эффект от применения наночастиц в технологии цементных бетонов различен. Учеными предложены различные механизмы действия наночастиц, их влияния на свойства бетонов [1-3, 5, 7, 9].

По нашему мнению, качественное применение наноматериалов при производстве строительных изделий должно опираться на выработанный алгоритм, включающий анализ особенностей структуры и свойств создаваемого композита, выбор наномодификатора и способа его введения, оценку закономерностей влияния наномодификатора на конечные свойства изделия, а также анализ эффективности использования такой технологии. Это позволит разработать большое количество новых строительных материалов различного, в том числе специального назначения.

3. Цель исследования

Целью этих исследований являлся анализ эффективности влияния углеродных наночастиц на свойства дорожных цементных бетонов, в том числе из опытных партий.

4. Экспериментальные данные

При изготовлении изделий применяли цемент М 400 Балаклейского цементного завода, отсев камнедробления карьера «Редут» Полтавской области, песок Безлюдского карьера Харьковской области с модулем крупности $M_{кр} = 1,32$.

Проведенные в лаборатории кафедры ТДСМХ НАДУ (ХАДИ) исследования прессованных и вибропрессованных бетонов, твердевших в нормальных условиях и в условиях ТВО показали, что по сравнению с бетонами без добавок:

1. прочность бетонов с УНЧ возрастает более, чем в 1,5 раза (у бетонов с суперпластификаторами и специальными добавками – только на 15...20 %);
2. истраемость бетонов с УНЧ понижается также на 30...50 % (у бетонов с СП практически не изменяется);
3. водопоглощение бетонов с УНЧ понижается до 1,5...2 раз, при одновременном увеличении плотности (у бетонов с СП – до 20...30 %);
4. морозостойкость бетонов с УНЧ возрастает до марок F 200...300 (в составе без добавок F 100, а в составе с СП марка по морозостойкости не превышала F 150).

Высокие результаты были получены при испытании прессованных песчаных бетонов и растворов, содержащих комплекс УНЧ+СП, которые твердели в условиях ТВО (табл. 1). Прочность бетонов (расход цемента составлял 450 кг/м^3) с этим комплексом выросла более, чем на 70 %, что выше, чем у бетонов, содержащих только СП (до 20 %) или только УНЧ (до 55 %) по сравнению с бетоном без добавок. В 1,7 раза снизилось водопоглощение, на 50 % истраемость, и в 2 раза выросла морозостойкость. Применение комплекса УНЧ+СП позволяет не только повысить прочность бетонов, но и сократить расход суперпластификатора.

Результаты исследований по влиянию УНЧ на свойства бетонов, проведенные в лаборатории, были реализованы при выпуске опытно-промышленных партий изделий на предприятии ООО «Геомакс». Начиная с 2011 года были изготовлены партии прессованных и вибропрессованных изделий для дорожного строительства (бортовой камень (рис. 1), поребрик (рис. 2), тротуарная плитка (рис. 3) из мелкозернистых бетонов, содержащих углеродные наночастицы (УНЧ), которые в дальнейшем подвергали испытанию в лаборатории. Эти изделия были уложены в 2011-2012 году при благоустройстве Харьковского аэропорта. После трех лет эксплуатации, из них были изготовлены образцы, которые также подвергали испытанию.

Изделия изготавливали методом вибропрессования и после формования пропаривали в камере тепловлажностной обработки по режиму 3+3+10+2 при $t_{из} = +80 \text{ }^\circ\text{C}$. Физико-механические свойства бетонов изучали на образцах-кубах, выпиленных из изделий.

Применение УНЧ в прессованных мелкозернистых бетонах подвергнутых ТВО достаточно эффективно (табл. 2). Расход цемента в составах был 420 кг/м^3 . Состав 1 не

Свойства пресованных бетонов с добавками на 28 сутки после ТВО

№ п/п	Добавки	R _{сж} , МПа	W, %	G, г/см ²	F, марка
1	Без добавок	37,3	3,6	0,4	100
2	УНЧ	55,4	2,3	0,28	200
3	Fm 21 0,5 % от тц	43,1	3,0	0,32	150
4	Fm 21 0,7 % от тц	39,2	2,8	0,35	150
5	УНЧ + Fm 21 0,3 % от тц	64,1	2,1	0,2	200
6	УНЧ + Fm 21 0,5 % от тц	50,4	2,3	0,23	200



Рис. 1



Рис. 2



Рис. 3

Рис. 1. Изготовление дорожного бортового камня

Рис. 2. Изготовление поребрика

Рис. 3. Изготовление тротуарной плитки

содержал УНЧ, в состав 2 вводили 0,0225 % УНЧ от массы цемента. Было отмечено существенное увеличение плотности бетона с УНЧ по сравнению с бетоном контрольного состава без УНЧ, которая возросла с 2150 кг/м³ до 2380 кг/м³.

Формуемость бетонных смесей, содержащих УНЧ была значительно лучше. Прочность таких бетонов выше прочности бетона без добавки в 1,53 раза. Испытания также показали, что истираемость бетонов с УНЧ ниже на 32 % по сравнению с контрольным составом. Водопоглощение бетона при введении УНЧ понизилось в 1,4 раза, а морозостойкость возросла на одну марку.

Проведенные периодические испытания морозостойкости образцов бетона, выпиленных из бортового камня, по второму базовому методу показали, что даже после 200 циклов испытаний коэффициент морозостойкости у бетона с УНЧ выше, чем у составов без частиц (табл. 3).

На образцах бетона контрольного состава после 100 циклов

Таблица 2.

**Физико-механические свойства
пресованных мелкозернистых бетонов**

Вид испытания	Состав 1	Состав 2
Предел прочности при сжатии, МПа	31,5	48,1
Плотность, кг/м ³	2150	2380
Водопоглощение, %	5,15	3,13
Истираемость, г/см ²	0,5	0,34
Морозостойкость, марка	F100	F200

Таблица 3.

Морозостойкость вибропресованного бетона

	Коэффициент морозостойкости после количества циклов				
	50	75	100	150	200
без добавок	1,03	0,98	0,96	-	-
состав с УНЧ	-	-	1,05	1,03	1,00

испытания на морозостойкость (рис. 4, а) наблюдали разрушения, сколы и шелушения поверхности, в то время, как на образцах бетона с УНЧ после 200 циклов испытания на морозостойкость (рис. 4, б) разрушения были незначительные и очаговые.

Полученные нами данные, подтвержденные практикой, позволяю однозначно оценить достаточно высокую эффективность применения УНЧ в жестких смесях, уплотняемых пресованием. Самым главным является то, что при использовании наночастиц существенно возрастает долговечность бетонов. Следует уточнить, что речь идет о пресованных бетонах с мак-

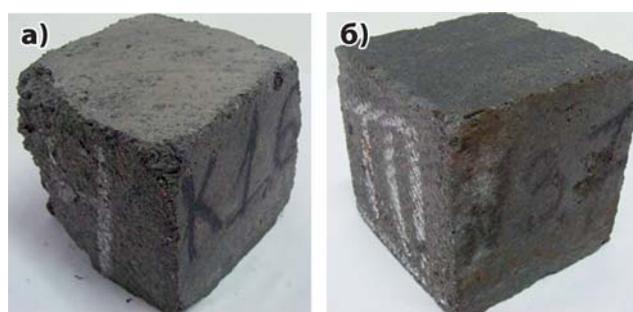


Рис. 4. Образцы бетона после испытания на морозостойкость
а) состав без добавок после 100 циклов;
б) состав с УНЧ после 200 циклов.

симальной крупностью частиц, определяемой крупностью частиц отсева камнедробления, т.е. не более 10 мм, а в лабораторных исследованиях – еще меньше – 5 мм. Такая структура более однородна, чем структура, например, широко применяемых в транспортном строительстве, виброуплотняемых бетонов с максимальной крупностью зерна 20 мм.

С другой стороны, проведенные нами исследования по влиянию отдельно суперпластификаторов и отдельно УНЧ на свойства виброуплотненных мелкозернистых бетонов [10] показали, что эффективность применения УНЧ в таких бетонах существенно ниже. Можно сказать, что при повышенном количестве воды затворения в бетонных смесях и бетонах применение УНЧ становится менее целесообразным, чем использование СП. В этом случае наиболее эффективным является применение комплекса СП+УНЧ, если это экономически обосновано.

В отношении стоимости наночастиц. При их стоимости наночастиц около 3 у.е. за 1 грамм, даже при введении 0,005 % от массы цемента дополнительные расходы от их применения составят (при расходе цемента 380 кг/м³) примерно 19 г х 3 у.е. х 25 грн. = 1425 гривень, т.е. сумму, которая сопоставима со стоимостью 1 м³ бетонной смеси (около 1000 грн/м³). Но в этой связи нелишне будет напомнить недавнее время (всего 30 ... 35 лет), когда появились синтетические суперпластификаторы достаточно высокой (по тем временам) стоимости. Многие производители в то время отказывались их применять именно из-за цены, особенно в высокоподвижных бетонах и бетонах с высоким расходом цемента. Эту аналогию можно продолжить, отнеся ее к современным органоминеральным комплексам, содержащим СП и минеральную добавку (МН). Общее удорожание 1 м³ бетонной смеси при введении такого комплекса сегодня составляет (при стоимости СП до 50 грн за 1 кг и стоимости МН до 10 грн за 1 кг): по СП – 0,7 % х 380 кг х 50 грн. = 133 грн; по МН: 10 % х 380 кг х 10 грн. = 380 грн. Итого: удорожание составляет более 500 грн на 1 м³. Удорожание, связанное с устройством самовы-

равнивающихся полов, за счет применения других добавок оказывается почти в 2 раза больше. Тем не менее, на это идут, учитывая именно высокое качество получаемого бетона и долговременный эффект. К этому можно также добавить то, что применение 2...4 добавок (СП + МН + воздуховывлекающая добавка + ...) очень сложно технологически и далеко не всегда обеспечивает необходимый результат.

Поэтому полученные нами результаты наглядно свидетельствуют о том, что применение комплекса УНЧ+СП, например, для малоразмерных прессованных изделий, при пониженном расходе СП (0,3 % от массы цемента) позволяет получить высококачественные долговечные бетоны. Что касается их стоимости, то при расходе УНЧ 0,0225 % от массы цемента, удорожание по добавкам составит (при стоимости УНЧ не более 2 грн. за грамм): по СП – 380 кг x 0,3 % x 50 грн. = 57 грн, и по УНЧ – 380 кг x 0,0225 % x 2 грн. = 171 грн. Общее удорожание составит 228 грн. на 1 м³ бетонной смеси, что значительно меньше, чем в случае применения комплекса СП+МН. Поэтому на первый план выходит необходимость снижения стоимости получаемых наночастиц.

Процесс получения разнообразных наночастиц сегодня предполагает или их синтез из исходного сырья или разрушение исходного сырья. В первом случае из веществ молекулярного уровня получают более грубодисперсные наноразмерные частицы. Во втором – из грубодисперсных частиц образуются более тонкие, наноразмерные частицы.

Уже известно, что процесс синтеза очень дорог, что и обуславливает высокую стоимость таких частиц. Поэтому наиболее перспективным является получение наночастиц путем диспергирования исходного сырья. В этом плане наиболее простым и уже зарекомендовавшим себя сырьем являются различные углеродные материалы. Если учесть наличие значительного количества отходов, то стоимость полученных наночастиц с нескольких долларов снижается до десятков и даже нескольких гривен. В Харькове уже давно получают опытные партии УНЧ и даже существуют опытные установки, на которых можно производить небольшие промышленные партии УНЧ [11]. Стоимость получаемого готового продукта (ориентировочно) не превышает нескольких гривен за грамм. В настоящее время ведутся работы в направлении получения не только самих частиц, но и наносеток. Такой материал обещает значительно более высокие, и даже неожиданные результаты в технологии цементных растворов и бетонов. Наноармирование такого

типа сетками позволит вплотную приблизиться к получению изотропного материала с высокими показателями прочности в любом направлении.

Сложным технологически, но еще не изученным теоретически и экспериментально моментом, является огромная поверхностная активность наночастиц, которая не позволяет им существовать в виде отдельных частиц. Сразу после диспергирования они агрегируются в большие агломераты, и их эффективность в цементных системах становится равной нулю. Для этого диспергирование проводят в водной среде, причем введение СП позволяет повысить стабильность существования гидрозоля. Но, тем не менее, получить достаточно высокую (более нескольких процентов) концентрацию стабильного гидрозоля пока не удается. Это приводит к необходимости создания портативных измельчителей, работающих непосредственно на производстве иначе придется транспортировать малоконцентрированные гидрозоли, что тоже достаточно дорого.

Но, даже те результаты, которые получены сегодня, свидетельствуют о том, что применение УНЧ в технологии растворов и бетонов может позволить получать существенно иные бетоны высокой долговечности.

Выводы

1. В перспективе основное внимание следует уделять исследованиям в области получения УНЧ, при диспергировании отходов производств. Это обеспечивает низкую стоимость получаемого готового продукта. Следует также уделить особое внимание возможности получения концентрированных гидрозолей УНЧ за счет повышения их стабильности с помощью, например, ПАВ.

2. Оценку эффективности применения наночастиц необходимо проводить не по прочности, а по комплексу основных показателей, в первую очередь – по долговременным эксплуатационным характеристикам, например, водопоглощению, морозостойкости, истираемости.

3. Необходимо правильно выбрать материалологические объекты для применения наночастиц, в которых они будут обеспечивать максимальные эффекты. Важной особенностью при этом является обеспечение как можно более высокой однородности как применяемых компонентов, так и самих растворов и бетонных смесей.

4. Высокие результаты обеспечивает применение комплекса, включающего СП и УНЧ, который позволяет реализовать эффективность разных добавок и получать неаддитивные результаты.

Литература:

1. Яковлев Г. И. Бетон повышенной долговечности для производства опор линий электропередачи / Г. И. Яковлев, Г. Н. Первушин, Полянский, С. А. Сеньков, И. А. Пудов, А. Е. Мохамед // Строительные материалы. – 2014. – № 5. – С. 92-94.
2. Лукутцова Н. П. Наномодифицирующие добавки в бетон / Н. П. Лукутцова // Строительные материалы. – 2010. – № 9. – С. 101-104.
3. Lukuttsova, N. P. Nanodisperse additive based on titanium dioxide / N.P. Lukuttsova, O.A. Postnikova, E.Y. Gornostaeva, S.V. Vasunina and etc. // International Journal of Applied Engineering Research. 2014. – V. 9. – № 22. pp. 16803-16811.
4. Хакимова Э. Ш. Цементные бетоны с нанодобавками синтетического цеолита / Э. Ш. Хакимова // Вестник ЮУрГУ: Серия «Строительство и архитектура». – 2008. – Вып. 7. – № 25. – С. 16-21
5. Деревянко В. Н., Чумак А. Г., Ваганов В. Е. Влияние наночастиц на процессы гидратации полуводного гипса // Строительные материалы. – 2014. – № 7. – С. 22-24.
6. Баженов Ю.М., Алимов Л.А., Воронин В.В. Структура и свойства бетонов с наномодификаторами на основе техногенных отходов. – Москва: МГСУ, 2013. – 204 с.
7. Толмачев С.Н. Применение углеродных коллоидных наночастиц в мелкозернистых цементных бетонах [Монография] / С.Н. Толмачев, Е.А. Беличенко. – Х.: ХНАДУ, 2014. – 152 с.
8. Sobolkina A. Dispersion of carbon nanotubes and their influence on the mechanical properties of hardened cement paste / A. Sobolkina, V. Mechtcherine // 18 Internationale Baustofftagung, 12-15 September 2012, Bundesrepublik Deutschland: Tagungsbericht. – Weimar, 2012. – Band 2. – P. 2.0709 – 2.0717. (V 2.37)
9. Королев Е.В. Оценка концентрации первичных наноматериалов для модифицирования строительных композитов / Е.В. Королев // Строительные материалы. – 2014. – № 6. – С. 31 – 34.
10. Tolmachev S.N. Properties of fine cement concretes with carbonaceous nanoparticles / S.N. Tolmachev, O. A. Belichenko // Concrete Repair 2011. – Taylor and Francis Group, 2011. – P. 313-324. ISBN 978-0-415-61622-5.
11. Shmalko V. Determination of carbon nanoparticles in coals and carbonization products / Vladimir Shmalko, Oleg Zelensky // Karbo. – 2010. – № 3. – P. 130-134.