

КОЛЛОИДНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ГРАФИТА КАК ПРЕДИКТОР ПРОЧНОСТИ БЕТОННЫХ КОМПОЗИТОВ

О. П. Стебелева¹, Л. В. Кашкина¹, С. С. Добросмыслов², О. А. Вшивкова²,
Т. А. Пьяных^{1,*}

¹Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

²Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», Красноярск, Россия

*e-mail: ostanina.t@mail.ru

Аннотация. Работа посвящена сопоставлению коллоидной устойчивости водных графеносодержащих дисперсий, полученных высокосдвиговой жидкофазной эксфолиацией (ротор-статор), с микроструктурными и механическими характеристиками цементных композитов. Коллоидная устойчивость водных дисперсий графита рассматривается как предиктор развития прочности бетонных композитов в нормативные сроки твердения (14/21/28 сут.). Дисперсии промышленных марок графита (ГК-1, ГАК-2) стабилизировали полимерными добавками, после чего вводили в цементно-песчаную смесь (цемент : песок = 1 : 2, водоцементное соотношение (В/Ц) = 0.28; поликарбоксилатный суперпластификатор – Реомах РС3902р). Плотность образцов определяли из массы и фактического объема, прочность на сжатие – на Instron 3369 в возрасте 14/21/28 сут. Показано, что к 28 сут. модифицированные составы имеют более высокую плотность относительно контроля (для ГК-1: ≈ 72 кг/м³; для ГАК-2: ≈ 26 кг/м³), что указывает на уплотнение порового каркаса. Прирост прочности составил: на 14 сут. – +0.2% (ГК-1) и +13.6% (ГАК-2); на 21 сут. – +17.8 и +32.5%; на 28 сут. – +29.8 и +45.9% соответственно. Результаты интерпретируются совмещенным вкладом ускоренного зародышеобразования С–S–Н на углеродной поверхности, микрозаполнения капиллярных пор и микроармирования графеноподобными частицами. Новизна работы – в прямой связи устойчивости реальных промышленных дисперсий с упрочнением бетона при неизменных технологических параметрах приготовления, показана технологическая применимость подхода.

Ключевые слова: графит, графеносодержащие дисперсии, жидкофазная эксфолиация, цемент, бетон, прочность на сжатие, стабильность дисперсий, ротор-статор

Финансирование. Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00593, <https://rscf.ru/project/24-29-00593/>.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Ссылка для цитирования: Стебелева О.П., Кашкина Л.В., Добросмыслов С.С., Вшивкова О.А., Пьяных Т.А. Коллоидная устойчивость водных дисперсий графита как предиктор прочности бетонных композитов. *Коллоидный журнал / Colloid journal*. 2026. Т. 88. № 1. С. 70–82. <https://doi.org/10.31851/S0023291226010057>

Поступила в редакцию 08.09.2025

После доработки 23.09.2025

Принята к публикации 28.09.2025

COLLOIDAL STABILITY OF AQUEOUS GRAPHITE DISPERSIONS AS A PREDICTOR OF THE STRENGTH OF CONCRETE COMPOSITES

O. P. Stebeleva¹, L. V. Kashkina¹, S. S. Dobrosmyslov², O. A. Vshivkova², T. A. Pyanykh^{1,*}

¹Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

²Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”,
Krasnoyarsk, Russia

*e-mail: ostanina.t@mail.ru

Abstract. The work is devoted to the comparison of the colloidal stability of aqueous graphene-containing dispersions obtained by high-shear liquid-phase exfoliation (rotor-stator) with the microstructural and mechanical characteristics of cement composites. Dispersions of industrial graphite grades (GK-1, GAK-2) were stabilized with polymer additives, after which they were introduced into a cement- and mixture (cement : sand = 1 : 2, water–cement ratio (W/C) = 0.28; polycarboxylate superplasticizer – Reomax PC3902p). The density of the samples was determined from the mass and actual volume, compressive strength – on Instron 3369 at the age of 14/21/28 days. It is shown that by the 28th day the modified compositions have a higher density relative to the control (for GK-1: $+ \approx 72 \text{ kg/m}^3$; for GAK-2: $+ \approx 26 \text{ kg/m}^3$), which indicates the compaction of the pore framework. The increase in strength was: on the 14th day – +0.2% (GK-1) and +13.6% (GAK-2); on the 21st day – +17.8 and +32.5%; on the 28th day – +29.8 and +45.9%, respectively. The results are interpreted by the combined contribution of accelerated C–S–H nucleation on the carbon surface, microfilling of capillary pores and microreinforcement with graphene-like particles. The novelty of the work is in the direct connection between the stability of real industrial dispersions and the strengthening of concrete at constant technological parameters of preparation; the technological applicability of the approach is demonstrated.

Keywords: graphite, graphene-containing dispersions, liquid-phase exfoliation, cement, concrete, compressive strength, dispersion stability, rotor-stator

Funding. The study was supported by the Russian Science Foundation, Grant No. 24-29-00593, <https://rscf.ru/project/24-29-00593/>.

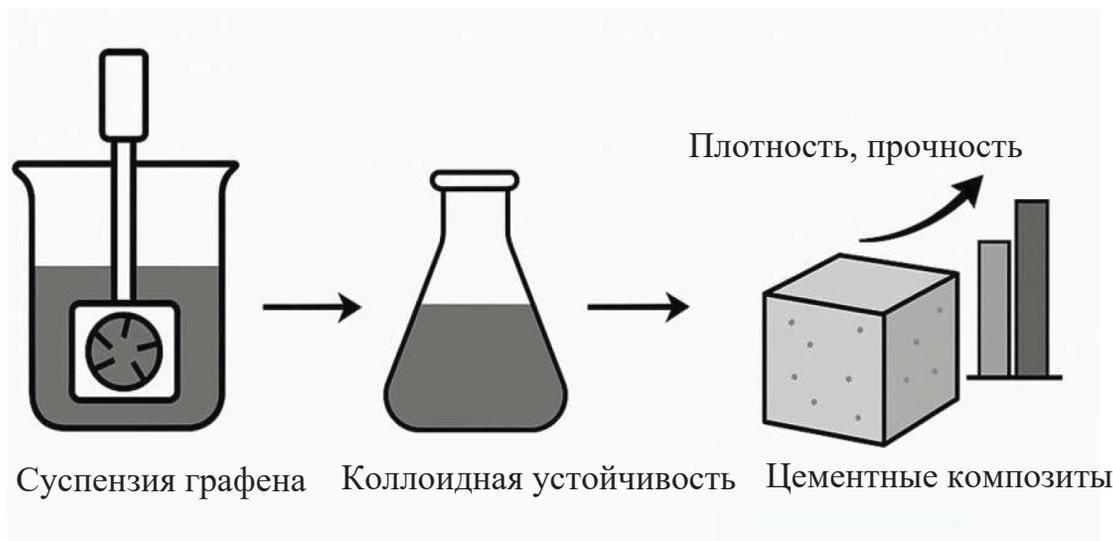
Conflict of interests. The authors of this work declare that they have no conflict of interest.

For Citation: Stebeleva O.P., Kashkina L.V., Dobrosmyslov S.S., Vshivkova O.A., Pyanykh T.A. Colloidal Stability of Aqueous Graphite Dispersions as a Predictor of the Strength of Concrete Composites. *Kolloidnyy Zhurnal / Colloid Journal*. 2026;88(1):70–82. (In Russ.) <https://doi.org/10.31851/S0023291226010057>

Received September 08, 2026

Revised September 23, 2026

Accepted September 28, 2026



ВВЕДЕНИЕ

Улучшение прочности цементного вяжущего в бетонных композитах остается одной из ключевых задач строительного материаловедения. Бетон – самый массово используемый искусственный материал благодаря высокой прочности на сжатие, формуемости, водостойкости и относительно низкой себестоимости [1]. При этом он остается материалом с низкой прочностью на растяжение и ограниченной деформационной способностью, а потому склонен к хрупкому разрушению. Рост расчетной прочности обычно сопровождается повышением хрупкости, если не применяются специальные меры по торможению процессов образования и развитию трещин. Данный эффект, обычно, достигается путем армирования, компонентами различной природы. Эти общие положения подтверждаются как фундаментальными обзорами по гидратации и микроструктуре цемента, так и работами по многоуровневому упрочнению и хрупкости цементобетонов [2].

Портландцементный бетон – это многофазный композит с наногетерогенной связующей матрицей, его твердая фаза включает продукты гидратации различной степени упорядоченности (от скрытокристаллических до кристаллических), связанную воду, инертные компоненты и поровое пространство. Доминирующим продуктом гидратации является С–S–Н-гель (calcium silicate hydrates), представляющий собой слабоупорядоченную (рентгеноаморфную) фазу нанометрового масштаба [3], которая формирует прочностной каркас цементного камня и выполняет роль основной связующей фазы, определяющей физико-механические свойства материала, а также его проницаемость, диффузионную способность и сорбционные характеристики. Его наноструктура описывается в моделях, где С–S–Н рассматривается как совокупность наноразмерных «глобул»/пластин с внутренней водой и межглобульными порами. Эволюция этой структуры и распределения

пор прямо связана с прочностью и долговечностью эксплуатируемых изделий [2].

Применение наноматериалов в цементных композитах обосновано их способностью ускорять формирование продуктов гидратации на ранних стадиях, уменьшать долю и связность капиллярных пор, а также повышать сопротивление распространению трещин. При этом как совокупный эффект повышение прочности и эксплуатационной стойкости наблюдается при минимальных дозировках наномодификатора порядка 0.01–0.2% от массы цемента [4].

За последнее десятилетие показана эффективность углеродных нанодобавок сажи и технического углерода [5, 6], фуллеренов/фуллеренолов [7, 8], углеродных нанотрубок [9], графена/оксида графена [10, 11] и углеродных квантовых точек [12] в повышении прочности на сжатие и растяжение при изгибе при малых дозировках, при условии тонкодисперсного состояния и корректной стабилизации в щелочной цементной среде. Систематические обзоры и исследовательские работы [13, 14] фиксируют рост прочности и уплотнение поровой структуры за счет эффекта зародышеобразования гидратных фаз (прежде всего С–S–Н) на поверхности наночастиц, микрозаполнения пор и армирования на нано-/микроуровни. В результате увеличивается доля мелких пор, а система крупных капиллярных пор перестает образовывать сквозные каналы (теряет связность). Это снижает проницаемость, что сопровождается ростом прочности. Такая микроструктурная перестройка уменьшает концентрацию напряжений и вероятность роста микротрещин, что приводит к повышению прочности на сжатие и растяжение при изгибе и одновременному снижению проницаемости. Эффект реализуется при малых дозировках и хорошей диспергации, при агломерации углеродная добавка действует как дефект и может снижать прочность. Современные отечественные исследования подтверждают эффективность углеродсодержащих модификаторов для цементных систем.

В работе [15] показано, что введение шунгитовой углеродной фазы при электродном прогреве способствует формированию более плотной структуры цементного камня при отрицательных температурах и улучшает эксплуатационные характеристики. В работе [2] продемонстрировано, что применение композита с графитовым наполнителем в качестве адгезивного промежуточного слоя при реконструкции бетонных полов повышает монолитность системы «основание—покрытие» и долговечность конструкции.

В сравнении с металлическими и кремниевыми модификаторами углеродные нанодобавки дают более многопрофильный эффект при малых дозировках: они электрохимически инертны и не подвержены коррозии (в отличие от стальных наполнителей [17]), обладают низкой плотностью и близкой к матрице совместимостью по деформациям, формируют проводящую сеть при низком пороге перколяции, что открывает функциональность самодиагностики (пьезорезистивность), экранирования ЭМ-излучения и электрообогрева [18]. В отличие от кремниевых добавок (наночастицы SiO_2), чья эффективность в основном связана с пуццолановой реакцией и требует сопоставимо больших концентраций [19], углеродные наноструктуры обеспечивают сочетание уплотнения порового каркаса с появлением управляемой электропроводности без расходования $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и без рисков коррозии, а также за счет кислой поверхности частицы выступают в качестве центров кристаллизации (зародышеобразователей) при формировании в щелочной среде С—S—Н-фаз; при корректной диспергации и использовании поликарбоксилатных суперпластификаторов это достигается без существенного ухудшения реологии и удобоукладываемости смеси [20].

Жидкофазная эксфолиация (ЖФЭ) представляет собой масштабируемый физический метод получения малослойного графена из промышленного графита посредством механического отслоения кристаллитов в жидкой среде, обеспечивающей хорошее смачивание и низкое межфазное натяжение на границе с графеном. В воде этот подбор достигается за счет адсорбции ПАВ/полимеров на графеновых пластинах, что предотвращает их слипание и стабилизирует дисперсию. Классическая работа Hernandez и соавторов [21] показала, что в органических растворителях типа N-метилпирролидона удается получать стабильные дисперсии графена концентрацией ~0.01 мг/мл. Согласование поверхностных энергий растворителя и углеродной плоскости графена делает взаимодействие достаточным для компенсации работы расщепления слоев. Это обеспечивает выход монослоя приблизительно 1 масс. %, который потенциально может быть увеличен до 7–12 масс. % при дальнейшей обработке, а отсутствие дефектов и оксидов подтверждено рентгеновской фотоэлектронной, инфракрасной и рамановской спектроскопией. Для индустриального масштабирования особенно важны сдвиговые режимы, так, Raton и др. продемонстрировали высоко-сдвиговую эксфолиацию

в ротор-статорных смесителях с получением больших количеств дефект-свободных малослойных пластинок графена без окисления базальной плоскости, что делает метод технологичным для больших объемов жидких систем и последующей переработки в композиты [22]. Для водных систем ЖФЭ обычно требуются поверхностно-активные вещества (ПАВ) или полимеров-стабилизаторов, обеспечивающих электростатическую/стерическую стабилизацию пластинок графена. Вода—ПАВ-подход дал дисперсии, где >40% хлопьев имеют <5 слоев (около 3% монослои), при этом пленки из таких дисперсий сохраняют низкий дефектный уровень [23]. Полимерная стабилизация позволяет обходиться без ионных ПАВ, так, Bourlino и соавторы [24] впервые показали, что поливинилпирролидон (ПВП) эффективно отшелушивает графит в воде и стабилизирует водорастворимые слои графена, что широко используется для совместимости с неорганическими матрицами и ионной силой водных сред. Итоговую картину и критерии подбора среды/стабилизаторов систематизируют обзоры [25, 26].

В ротор-статорном смесителе реализуются как высокие сдвиговые скорости (основной механизм эксфолиации), так и локальная гидродинамическая кавитация, что согласуется с оценкой кавитационного числа и данными по ротор-статорным кавитационным реакторам [27, 28]. В зазоре «ротор—статор» локальные скорости и перепады давления могут опускаться ниже давления насыщенных паров жидкости при этом зарождаются и схлопываются пузырьки (гидродинамическая кавитация) [29]. При ЖФЭ графита основным механизмом обычно остается сдвиг, кавитация, если возникает, играет вспомогательную роль.

Жидкофазная эксфолиация промышленного графита в водной среде с использованием ротор-статорного смесителя обеспечивает высокие локальные скорости сдвига и формирование малослойных графитовых пластинок при сохранении низкого уровня дефектов базальных плоскостей, устойчивость дисперсии достигается за счет адсорбции полимерных ПАВ, в частности ПВП и поликарбоксилатных суперпластификаторов. Такая схема совместима со щелочной цементной средой и технологически масштабируема, что делает ее привлекательной для практической наномодификации материалоемких цементных композитов.

При активном изучении углеродных модификаторов в цементных композитах не установлена связь между коллоидной устойчивостью водных ЖФЭ-дисперсий промышленных графитов в щелочной, высоко-ионной цементной среде и эволюцией прочности бетона на сжатие в нормативные сроки при неизменном составе и технологии приготовления.

Цель настоящей работы — установить, как стабильность водных дисперсий промышленных марок графита, полученных высокосдвиговой жидкофазной эксфолиацией и стабилизированных ПВП и/или поликарбоксилатным пластификатором, соотносится

с развитием прочности бетона на сжатие в нормативные сроки твердения. Задачи исследования: оптимизировать эксфолиацию при сохранении кристалличности частиц, сопоставить эффективность стабилизации ПВП и поликарбоксилатным пластификатором, на фиксированном составе бетона оценить влияние типа дисперсии на поровую структуру и плотность, измерить прочность на 14/21/28 сут. и связать ее с показателями стабильности дисперсий, идентифицировать доминирующие механизмы упрочнения (зародышеобразование, микрозаполнение, армирование), сформировать рекомендации по рецептурам для целевой ранней/поздней прочности. Гипотеза состоит в том, что более устойчивые дисперсии (меньшая склонность к седиментации и реагломерации) обеспечивают более эффективное распределение углеродной фазы в цементной матрице и, как следствие, более выраженное уплотнение порового каркаса и микроармирование, приводящее к росту прочности. В этой связи коллоидная устойчивость дисперсий может рассматриваться как предиктор, то есть прогностический показатель упрочнения бетонных композитов в нормативные сроки твердения. Новизна заключается в прямом сопоставлении коллоидной устойчивости дисперсий промышленных графитов с механическими характеристиками бетона при идентичных режимах приготовления, а также в оценке роли разных стабилизаторов на стадии диспергирования и их влияния на конечный эффект упрочнения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление графеносодержащей суспензии

Образцы суспензий имели одинаковую концентрацию графита – 1 масс. %: на каждую навеску брали 5.00 г порошка и 500 мл дистиллированной воды. Суспензии готовили в ротор–статорном смесителе (минимальный рабочий объем 500 мл) при частоте вращения 11 000 об/мин в течение 5 мин, при комнатной температуре. Использовали три марки графита: ГК-1, ГАК-2 и ОСЧ-8-4 (табл. 1). Для ОСЧ-8-4 дополнительно готовили варианты без стабилизатора, с поликарбоксилатным пластификатором Реомах (0.70 г на 500 мл, вводили как раствор в воде перед диспергированием)

и с поливинилпирролидоном ПВП (0.70 г на 500 мл аналогично). Порошок графита вводили порциями в воду (или водный раствор ПАВ) в реактор миксера и доводили режим до 11 000 об/мин, после 5 мин диспергирования суспензии немедленно использовали для последующих испытаний.

Жидкофазная эксфолиация графита проводилась в ротор–статорном смесителе JRJ300D-1 (рис. 1, табл. 2) при $N = 11000$ об/мин = 183.3 об/с, диаметр ротора $D = 29 \times 10^{-3}$ м. Кромочная скорость оценивалась как $U = \pi DN \approx 16.7$ м/с. При эффективном зазоре между ротором и статором $\delta \approx 0.5 \times 10^{-3}$ м локальная скорость сдвига $\dot{\gamma} \approx U/\delta \approx 3.3 \times 10^4$ с⁻¹. Данных значений достаточно для инициирования эксфолиации: в работах показано, что процесс начинается при $\dot{\gamma} \geq 10^4$ с⁻¹ в высокосдвиговых миксерах [21, 30, 31]. Инициирование начинается на краях и дефектах частиц, где течение создает клиновое давление и облегчается капиллярное «вклинивание» жидкости между слоями, а максимальные скорости и диссипация локализованы в зазоре ротор–статор и у кромок отверстий статора.

Режим течения в зазоре характеризовали числом Рейнольдса $Re = \rho U \delta / \mu_{app}$, где μ_{app} – кажущаяся вязкость водного раствора со стабилизатором при $\dot{\gamma} \approx 3.3 \times 10^4$ с⁻¹. Для плотности $\rho \approx 1000$ кг/м³ и оценки числителя $\rho U \delta \approx 8.35$ кг/(м·с) получали $Re \approx 7.0 \times 10^3$ при $\mu_{app} = 1.2$ мПа·с. Таким образом, во всех реалистичных интервалах вязкости растворов ПВП/поликарбоксилатного пластификатора режим остается турбулентным.

Склонность к гидродинамической кавитации оценивали по кавитационному числу $\chi = (p - p_v) / (0.5 \rho U^2)$. При атмосферном давлении $p \approx 101$ кПа, давлении насыщенных паров воды $p_v \approx 3.2$ кПа ($\approx 25^\circ\text{C}$) и $0.5 \rho U^2 \approx 139$ кПа получали $\chi \approx 0.70$. Это соответствует области возможной локальной гидродинамической кавитации в щелях и вихревых зонах, однако доминирующим фактором диспергирования и эксфолиации в наших условиях является высокосдвиговое воздействие [28]. Понижение поверхностного натяжения за счет ПАВ не влияет на Re и входит в кавитационные критерии косвенно.

Стабилизацию свежеформированных графеновых пластинок обеспечивали поливинилпирролидоном

Таблица 1. Характеристики графита

Параметр	Графит ГК-1	Графит ГАК-2	Графит ОСЧ-8-4
Углерод, не менее %	99	99.5	99.9999
Размер частиц, не более мкм	64	100	90
Зольность, не более %	1.0	0.5	0.15
Массовая доля влаги, не более %	0.5	1	0.5
Содержание примеси, не более %	Выход летучих веществ 0.5	Ионы хлора 0.1	Кремний 0.1
	Мышьяк 0.0025	Железо 0.5	Алюминий 0.3

и/или поликарбоксилатным пластификатором, которые адсорбируются на поверхности пластин, снижают межфазное натяжение и создают стерический и/или электростатический барьер против повторной агломерации. Это позволяет сохранять низкий уровень дефектов плоскости по сравнению с окислительными маршрутами и получать воспроизводимо стабильные водные дисперсии для последующего введения в цементные системы [24].

Эффекты кавитации для воды (рост pH, падение ОВП [32], уменьшение σ [33] и дегазация [34]) формируют химико-гидродинамическую среду, в которой протекает жидкофазная эксфолиация графита. Ударные микроструи и высокие сдвиговые деформации механически отслаивают слои, а понижение σ облегчает их отрыв и стабилизацию в дисперсии. Одновременно сонолиз воды ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{H}$, H_2O_2) в присутствии O_2 приводит к краевому и частично базальному окислению, появлению кислородсодержащих групп и дефектов. Поэтому управление «водной» составляющей режима, охлаждение, импульсная подводка энергии, а также применение ПАВ/полимеров (например, SDBS, ПВП, ПЦЭ) как стабилизаторов и ловушек радикалов смещает баланс в сторону малодефектного графена. Тем самым кавитационно сформированная водная среда задает соотношение «эксфолиация \leftrightarrow окисление»

и в конечном счете влияет на толщину, размерность слоев и их устойчивость в суспензии.

Седиментационный анализ суспензий графена

Седиментационный анализ использовали как быстрый способ оценить коллоидную устойчивость и косвенно судить о доле тонкодисперсных фракций (в т.ч. возможных графеновых листов) в полученных суспензиях. Наблюдения проводили для образцов 1 и 2 в день приготовления и на 6 сут., для образца 3 сразу после приготовления, через сутки и через 14 сут.; дополнительно изучено влияние добавок (поликарбоксилатный пластификатор Reomax, ПВП). Коллоидная устойчивость определяется соотношением удерживающих факторов (мелкий размер частиц, высокая дисперсность, межфазная адсорбция стабилизатора, повышенная вязкость среды) и процессов, ведущих к коагуляции и осаждению (гравитационная сепарация, агрегация из-за ван-дер-Ваальсового притяжения, недостаточное диспергирование). При отсутствии эффективного стабилизатора крупные частицы и агрегаты быстро покидают взвешенное состояние.

Образец ГК-1 (1): видимых признаков расслоения не наблюдается, не выявлено ни сразу после приготовления, ни спустя 6 сут.; суспензия сохраняет однородный тон. Это указывает на высокую кинетическую стабильность системы. **Образец ГАК-2 (2):** сразу после приготовления фиксируется начало осаждения, что свидетельствует о недостаточной диспергированности и/или слабой межфазной стабилизации. Через 6 сут. формируется выраженный осадок; образец нестабилен. **Образец ОСЧ-8-4 (3) (без добавок):** через сутки после приготовления наблюдается разделение на темный осадок и светлую надфазу (рис. 2); к 14 сут. двухфазность сохраняется. Суспензия нестабильна. **Образец 3 + Reomax:** добавление пластификатора не предотвращает седиментацию: уже к первым суткам заметен осадок, к 14 сут. разделение фаз выражено. Коллоидная устойчивость не улучшилась. **Образец 3 + ПВП:** в присутствии поливинилпирролидона суспензия сохраняет однородность сразу после обработки, через сутки и через 14 сут. Кратковременное вспенивание в начале обработки быстро исчезает, признаков стратификации не наблюдается, образец стабилен.

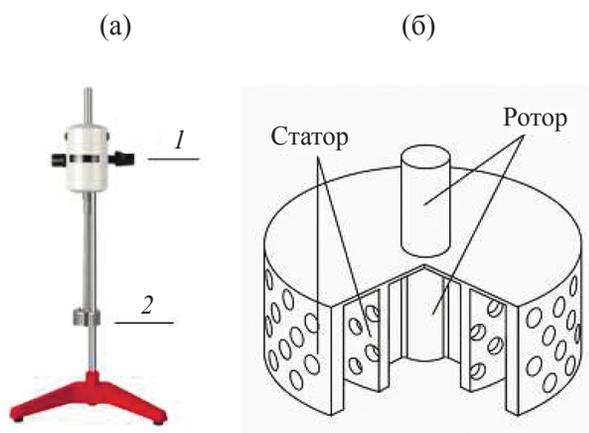


Рис. 1. Лабораторный миксер JRJ300D-1: (а) 1 – двигатель; 2 – ротор и статор; (б) схема ротора и статора

Таблица 2. Технические характеристики миксера JRJ300D-1

Входная мощность двигателя, Вт	510	
Выходная мощность двигателя, Вт	300	
Диапазон вращения, об/мин	200–11000	
Рабочий объем, мл	500–40000	
Диаметр ротора, мм	29	
Диаметр статора, мм	Внутренний	30
	Внешний	70

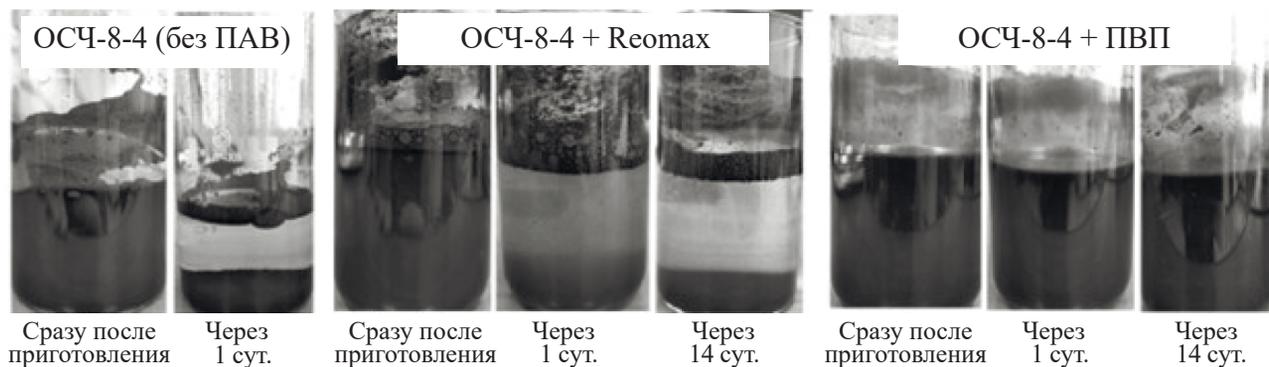


Рис. 2. Седиментационное поведение суспензий графита ОСЧ-8-4 при разных добавках: без ПАВ, с Reomax и с ПВП (слева→справа); внешний вид сразу после приготовления, через 1 и 14 сут.

Сочетание устойчивости образца 1 и стабильного поведения образца 3 при добавке ПВП согласуется с предположением о формировании более тонкодисперсной фазы и эффективной межфазной адсорбции полимера (стерическое экранирование), что косвенно указывает на наличие фракций с высоким отношением площадь/масса (включая возможно графеновые листы/тонкие пластинки). Нестабильность образца 2 и образца 3 без добавок свидетельствует о преобладании крупных частиц/агрегатов и недостаточной стабилизации. Введение Reomax не дало положительного эффекта, что может быть связано с менее прочной адсорбцией на графитовой поверхности и/или с флокуляционными явлениями в отсутствие подходящего поверхностно-активного слоя. Использованный пластификатор промышленного класса предназначен для диспергирования цементных систем и реализует эффект преимущественно через адсорбцию поликарбоксилатных цепей на гидратных фазах при наличии Ca^{2+} . В водной суспензии графита без цемента и ионов кальция адсорбция эмульгатора на углеродной поверхности ограничена, а повышение ионной силы приводит к усиленному экранированию поверхностного заряда. В совокупности это не дает устойчивого стерического барьера и не предотвращает агрегацию частиц, что согласуется с отсутствием смачиваемости образца с водой в присутствии Reomax. Напротив, ПВП обеспечивает заметную стабилизацию за счет лучшего сродства к углеродной поверхности и выраженного стерического экранирования.

Структурно-морфологическая и фазовая идентификация графеносодержащей фазы

В результате акустической спектроскопии (спектрометр DT-1202, рис. 3) были получены кривые накопленного распределения размеров частиц (CDF), позволяющие оценить сдвиг дисперсного состава графитов после ротор-статорной обработки (эквивалентный гидродинамический диаметр, возможна систематическая погрешность). Для исходного образца ГАК-2 характерны крупные фракции: D10, то есть размер, ниже которого содержится 10% частиц, составил около

21.9 мкм; медианный размер D50 (50% частиц мельче этого значения) равнялся 118.8 мкм, а D90 (90% частиц мельче) достигал 295.2 мкм. После обработки в миксере JRJ300D-1 распределение радикально изменилось: D10 снизился до 5.8 нм, D50 — до 7.6 нм, а D90 — до 1.33 мкм, что указывает на формирование наноразмерной фазы и значительное уменьшение доли микронных частиц.

Для исходного образца ГК-1 наблюдались близкие к исходному графиту значения: D10 около 5.0 мкм, D50 — 12.4 мкм, D90 — 345 мкм. Однако после обработки в миксере смещение распределения также выражено, хотя и менее радикально, чем у ГАК-2. В этом случае D10 составил 52 нм, D50 — 164 нм, а D90 — 8.99 мкм. Таким образом, ротор-статорное воздействие переводит существенную часть распределения в нанодиапазон, что подтверждает образование тонколистовой или точечной графеносодержащей фазы. Зафиксированный сдвиг квантилей согласуется с результатами седиментационного анализа и объясняет улучшение устойчивости суспензий после обработки.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3, для чего полученные суспензии предварительно высушивали при температуре 70°C в течение 2 ч. Характерные пики графита обладают высокой интенсивностью, что затрудняет определение дополнительных фаз в исследуемых образцах. После ротор-статорной обработки интенсивность основных отражений снижается на 40% для ГАК-2 и на 26% для ГК-1 по сравнению с исходными материалами. При этом широкое аморфное гало не фиксируется, а значит, рентгеноаморфная составляющая отсутствует, и кристаллическая структура графита сохраняется.

Одновременно уменьшение интенсивности и частичное уширение дифракционных линий указывают на сокращение размеров когерентных областей рассеяния (кристаллитов). Эти изменения традиционно объясняют в рамках уравнения Шеррера, связывающего ширину дифракционного пика с размером кристаллита. Таким образом, воздействие высокой скорости сдвига в ротор-статорном миксере приводит к нарушению упорядоченной структуры и увеличению дисперсности,

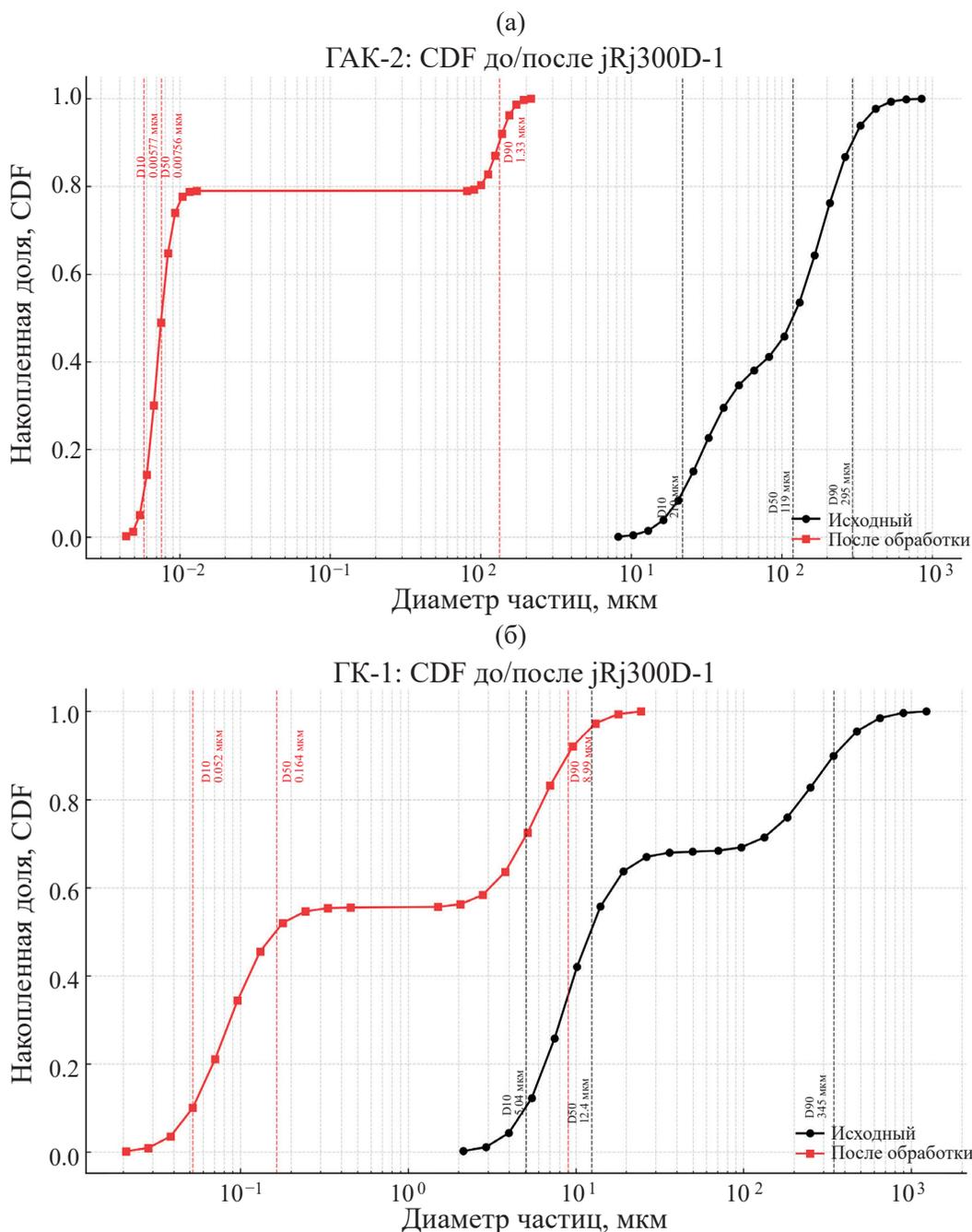


Рис. 3. Накопленные распределения размеров частиц (CDF, логарифмическая шкала) по данным акустической спектроскопии DT-1202 для образцов графита: (а) ГАК-2 до обработки и после JRJ300D-1; (б) ГК-1 до обработки и после

однако без разрушения кристаллической решетки. Полученные результаты подтверждают формирование более мелкодисперсной графеносодержащей фазы и согласуются с литературными данными [35]. Эти выводы хорошо согласуются с акустической спектроскопией: смещение распределения частиц в нанодиапазон, по данным CDF, находит подтверждение в уменьшении размеров кристаллитов, выявленных методом РФА.

Морфология образцов была изучена методом просвечивающей электронной микроскопии на установке JEOL JEM-2100 (ускоряющее напряжение 200 кВ), оснащенной энергодисперсионным спектрометром Oxford Inca X-sight. На микрофотографиях наблюдаются тонкие полупрозрачные листы, характерные для графена (рис. 4). Их протяженность достигает сотен нанометров, а различная степень прозрачности указывает на варьирующее число слоев: от отдельных моно- и малослойных

фрагментов до более толстых пачек. Отчетливо видны складки и разрывы по краям пластин, что свидетельствует о расслаивании и формировании дефектов в структуре. Такие особенности морфологии хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа, где было отмечено уменьшение размеров когерентных областей рассеяния. Наличие тонких пластин с нанометровой толщиной подтверждает эффективность жидкофазной эксфолиации и объясняет способность полученной суспензии сохранять стабильность. Кроме того, выявленные дефекты и изгибы листов могут играть положительную роль при модификации цементных композитов, способствуя повышению адгезионного взаимодействия и образованию дополнительной контактной поверхности между графеном и продуктами гидратации цемента.

Приготовление бетона

Для оценки влияния графитовых дисперсий изготовлены три серии: эталон без модификаторов; смесь с дисперсией графита марки ГК-1; смесь с дисперсией графита марки ГАК-2. Переменным фактором являлся только тип графитовой дисперсии (ГК-1 или ГАК-2). Смеси готовили в массовом соотношении цемент : песок = 1 : 2. Воду затворения задавали из расчета В/Ц = 0.28; при объеме воды 42 мл (≈ 42 г) масса цемента на один замес составляла 150 г, масса песка 300 г. Для обеспечения требуемой реологии вводили поликарбоксилатный суперпластификатор Reomax PC3902P (Россия) в количестве 0.70 г, что соответствует 0.47% от массы цемента; добавку растворяли в воде затворения.

Замешивание выполняли в две стадии: 1) сухое перемешивание цемента с песком до однородности; 2) введение водного раствора суперпластификатора (и для модифицированных серий графитовой дисперсии) с последующим перемешиванием до равномерной консистенции. Смеси формовали в металлические кубические формы $20 \times 20 \times 20$ мм и виброуплотняли на лабораторном вибростоле в течение 30 с для исключения расслоения. Выдерживание проводили при относительной влажности $\sim 100\%$ в эксикаторе над дистиллированной водой: первые 24 ч в формах, затем образцы извлекали и продолжали выдерживать

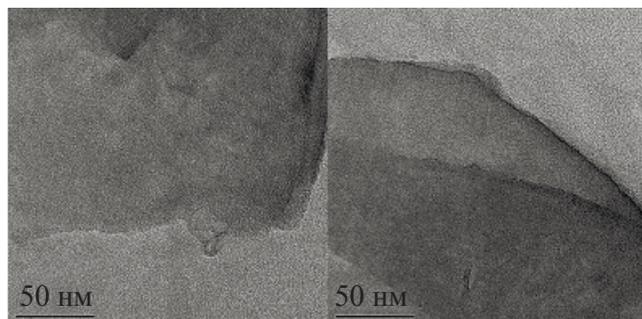


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки графена, полученного методом жидкофазной эксфолиации

при тех же условиях до сроков испытаний 14, 21 и 28 сут. Во всех сериях условия приготовления, уплотнения и выдерживания были идентичны.

Для фиксации фазового состава и микроструктуры цементного камня на заданных сроках твердения гидратацию останавливали методом замещения поровой жидкости этиловым спиртом. После достижения возраста 14/21/28 сут. образцы промакивали от поверхностной влаги и помещали в безводный спирт (этанол) при соотношении жидкость : твердое $\geq 10 : 1$ на 24 ч с двукратной сменой растворителя (каждые ~ 12 ч). Спиртовая экстракция вытесняет поровую воду и снижает активность воды, что подавляет дальнейшие реакции гидратации и минимизирует артефакты при сушке. Далее проводили шающую сушку при $40 \pm 2^\circ\text{C}$ до постоянной массы (изменение $< 0.1\%$ за 24 ч), затем образцы хранили герметично (эксикатор, CO_2 -барьер) до исследований.

Испытания проводили на универсальной машине Instron 3369 (Instron Corporation, USA, предельная нагрузка 50 кН). Нагрузка и перемещение регистрировались в реальном времени, нулевую точку и калибровку проверяли перед каждой серией. Кубические образцы $20 \times 20 \times 20$ мм центрировали между плоскими плитами и нагружали при постоянной скорости перемещения траверсы -0.2 мм/мин (одинаковой для всех серий) при $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Для каждого состава и срока твердения испытывали не менее четырех образцов; результат приводили как среднее значение. Объем каждого образца (V) определяли по фактическим геометрическим размерам (длинам ребер), измеренным штангенциркулем с погрешностью ± 0.01 мм, с последующим расчетом $V = a \cdot b \cdot c$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Плотность (ρ) цементного камня и бетона – интегральный маркер микроструктуры: при фиксированном В/Ц она обратно связана с пористостью и отражает степень гидратации и уплотнения, а также линейно связана с прочностью на сжатие. Соответственно, динамика набора ρ с возрастом и различия между сериями напрямую коррелируют с проницаемостью (водной/газовой), диффузионной способностью (ионов и влаги) и сорбционными характеристиками; более высокая ρ у модифицированных составов к 28 сут. (на $\sim 26-72$ кг/м³ выше контроля) указывает на уплотнение порового каркаса.

Средняя плотность контрольных образцов монотонно снижалась с 2155 ± 43 до 2052 ± 9 кг/м³ при твердении от 14 до 28 сут., что свидетельствует об образовании низкоплотных фазы $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В модифицированных сериях тенденция сглажена: для ГК-1 значения составили 2171 ± 18 ; 2117 ± 58 ; 2124 ± 93 кг/м³, для ГАК-2 2108 ± 35 ; 2090 ± 15 ; 2100 ± 27 кг/м³ на 14/21/28 сут. соответственно. К 28 сут. плотность модифицированных образцов превышает контроль на $+71.6$ кг/м³ (ГК-1) и $+48.2$ кг/м³ (ГАК-2), что согласуется с уплотнением структуры при введении дисперсий графита. Данный эффект связан с химическим взаимодействием

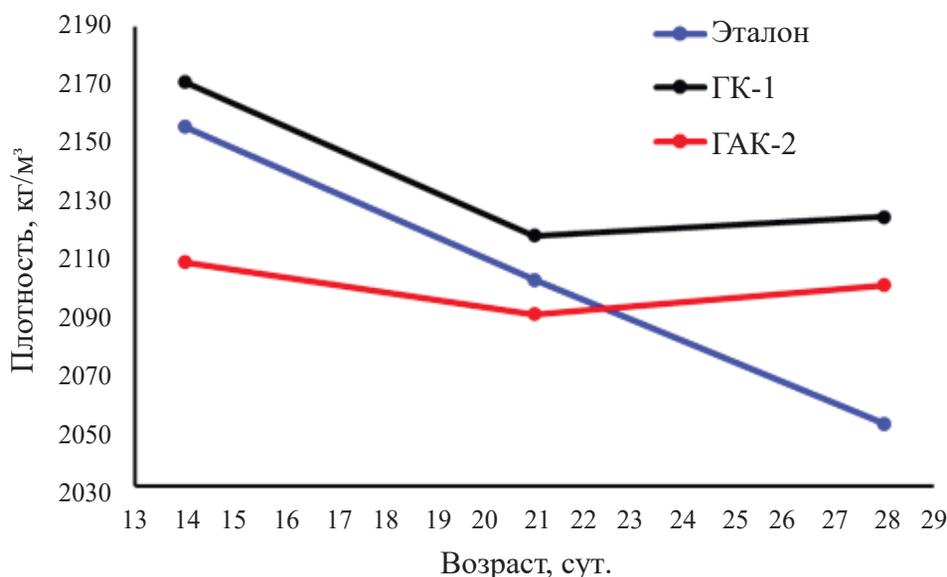


Рис. 5. Плотность бетонных образцов (средняя) на 14, 21 и 28 сут.: эталон и ГК-1, ГАК-2 после ЖФЭ

щелочного компонента $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с кислой поверхностью углеродных компонентов.

Динамика прочности на сжатие выявляет различия механизмов действия двух дисперсий. ГАК-2 дает выраженный ранний эффект (+13% на 14 сут.), который нарастает к 21–28 сут. (+33...46% к контролю). Для ГК-1 прирост на 14 сут. отсутствует, но к 21–28 сут. формируется существенное превышение (+18...30%). Несовпадение ранних и поздних трендов при том, что ρ (28 сут.) у ГК-1 выше, чем у ГАК-2, показывает, что прочность определяется не только общей плотностью,

но и качеством микроструктуры (распределением пор по размерам и связности), а также межфазным взаимодействием «углеродная фаза–гидраты» и «мостиковым» микроармированием. Более выраженное влияние ГАК-2 на физико-механические характеристики свидетельствует о повышенной химической активности углеродных компонентов, что подтверждается наличием мелких частиц после кавитационной обработке (рис. 5).

С учетом полученных ранее характеристик дисперсий, можно предположить конкуренцию трех вкладов: (i) зародышеобразование C–S–H на углеродной

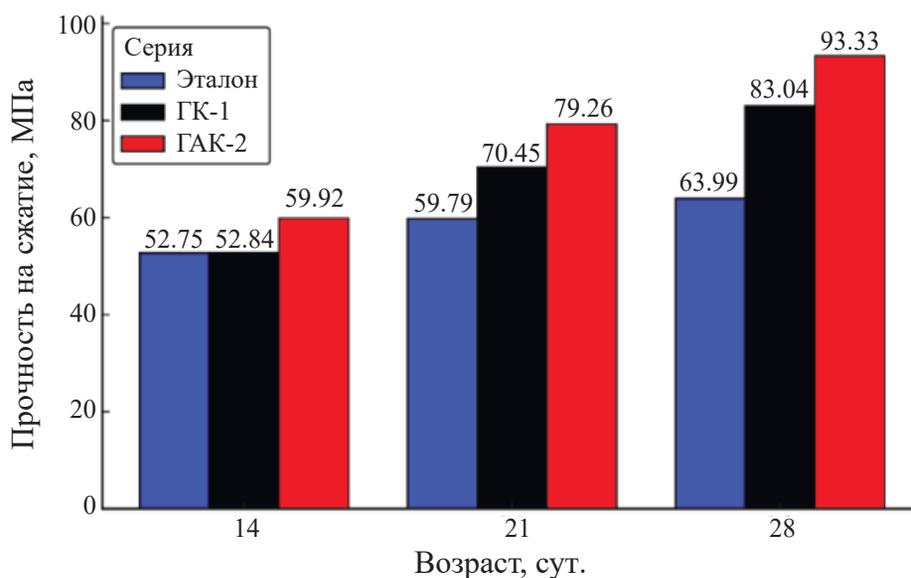


Рис. 6. Прочность на сжатие бетонных образцов на 14, 21 и 28 сут.

поверхности, ускоряющее раннюю гидратацию (вероятно сильнее выражен для ГАК-2 за счет иной дисперсности/краевой химии, что и дает прирост уже на 14 сут.); (ii) микрозаполнение – уменьшение доли и связности капиллярных пор, сильнее влияющее на ρ (для ГК-1 это проявилось более выражено к 28 сут.); (iii) трещиностойкость – торможение роста микротрещин листовыми частицами, что повышает предел прочности непропорционально приросту ρ и может объяснять лидерство ГАК-2 по прочности при несколько меньшей конечной плотности. Дополнительно различия в стабильности исходных водных суспензий (ГК-1 – более стабильная; ГАК-2 – склонность к осаждению) согласуются с гипотезой: более крупные/жесткие листы и агрегаты ГАК-2 обеспечивают раннее зародышеобразование С–S–Н и эффект армирования, тогда как более тонкодисперсная и равномерно распределенная фракция ГК-1 сильнее проявляется через уплотнение порового каркаса на поздних сроках.

Методически все серии сопоставимы (единые В/Ц, режимы уплотнения и выдерживания, дозировка Реомах), поэтому различия с высокой вероятностью обусловлены именно дисперсными и межфазными особенностями углеродных добавок. Для верификации механизма целесообразен следующий минимальный комплекс: ртутная порозиметрия, термогравиметрия/дифференциальный термоанализ (TGA/DTA) для выявления степени гидратации и количества связанной воды, электронная микроскопия с количественным анализом распределения углеродной фазы; раман-картирование для определения дефектности и числа слоев графеновых листов, испытания на изгиб/трещиностойкость, оценка «мостикового» вклада; электрические измерения. Совместная интерпретация этих данных позволит количественно разделить вклад уплотнения порового каркаса и мостикового микроармирования в прирост прочности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокосдвиговая жидкофазная эксфолиация в ротор-статорном смесителе (11 000 об/мин) обеспечивает перевод промышленных графитов в тонкодисперсное состояние (нано- и субмикронный диапазон) при сохранении кристалличности базальных плоскостей, что

подтвердилось акустической спектроскопией, РФА и ПЭМ.

Для водных дисперсий графеноподобных частиц ключевым фактором устойчивости является полимерная стабилизация: ПВП формирует выраженный стерический барьер и препятствует седиментации, тогда как один лишь поликарбоксилатный суперпластификатор (Реомах) без ионов Ca^{2+} не обеспечивает стабильности.

В условиях одинакового базового состава (цемент : песок = 1 : 2; В/Ц = 0.28; Реомах 0.47% от массы цемента; идентичные режимы формования и выдерживания) тип введенной дисперсии является определяющим фактором изменений структуры и свойств цементного камня.

К 28 сут. плотность модифицированных составов выше контроля: для серии с ГК-1 на $\approx +72 \text{ кг/м}^3$, для ГАК-2 на $\approx +26 \text{ кг/м}^3$, что указывает на уплотнение порового каркаса при введении графеносодержащих дисперсий.

Прочность на сжатие возрастает на всех сроках для ГАК-2 и на средне-/поздних сроках для ГК-1. На 28 сут. для прироста прочности для ГК-1 +29.8%, ГАК-2 +45.9% к контролю.

Различие динамики «ранний/поздний» эффектов (ранний прирост у ГАК-2 и запаздывающий у ГК-1) при сопоставимых конечных плотностях подтверждает, что прирост предела прочности определяется не только общей плотностью, но и качеством микроструктуры (распределением и связностью капиллярных пор) и механизмами взаимодействия углеродной фазы с гидратами (зародышеобразование С–S–Н, микрозаполнение, «мостиковое» микроармирование).

Практический вывод: для получения воспроизводимого упрочнения в цементных системах предпочтительно применять дисперсии, стабилизированные ПВП, при фиксированном В/Ц и дозировке суперпластификатора; выбор марки графита и дисперсности позволяет целенаправленно смещать эффект в сторону ранней прочности (ГАК-2) либо более выраженного уплотнения структуры на поздних сроках (ГК-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Scrivener K.L., Nonat A.* Hydration of cementitious materials, present and future // *Cem. Concr. Res.* 2011. V. 41. № 7. P. 651–665.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.026>
2. *Allen A.J., Thomas J.J., Jennings H.M.* Composition and density of nanoscale calcium–silicate–hydrate in cement // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. № 4. P. 311–316.
<https://doi.org/10.1038/nmat1871>
3. *Richardson I.G.* The calcium silicate hydrates // *Cem. Concr. Res.* 2008. V. 38. № 2. P. 137–158.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.005>

4. *Sanchez F., Sobolev K.* Nanotechnology in concrete – A review // *Constr. Build. Mater.* 2010. V. 24. № 11. P. 2060–2071.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014>
5. *Klyuev S., et al.* Fine-grained concrete properties in depending on carbon black additive introducing methods // *J. Mater. Res. Technol.* 2024. V. 32. P. 1996–2004.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.08.052>
6. *Zhang W., et al.* Nano-micro pore structure characteristics of carbon black and recycled carbon fiber reinforced alkali-activated materials // *Npj Mater. Sustain.* 2024. V. 2. № 1. P. 30.
<https://doi.org/10.1038/s44296-024-00033-9>
7. *Zolotarev A.A., et al.* Impact resistance of cement and gypsum plaster nanomodified by water-soluble fullerenols // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. № 41. P. 14583–14591.
<https://doi.org/10.1021/ie400245c>
8. *Tsigelnyuk E.Y., et al.* Analysis on effect of fullerene soot on the chemical and physical properties of cement mixtures // *Int. J. Eng.* 2021. V. 34. № 10. P. 2313–2318.
<https://doi.org/10.5829/IJE.2021.34.10A.12>
9. *Maqsood S., et al.* Impact of carbon nanotubes on chloride diffusion in cement mortar under temperature gradient conditions // *Sci. Rep.* 2025. V. 15. № 1. P. 19219.
<https://doi.org/10.1038/s41598-025-04031-2>
10. *Polverino S., et al.* Few-layers graphene-based cement mortars: production process and mechanical properties // *Sustainability.* 2022. V. 14. № 2. P. 784.
<https://doi.org/10.3390/su14020784>
11. *Srivastava J., Bansal T.* Effect of graphene oxide on the physical and mechanical properties of concrete composite during initial hydration and strength growth using an electromechanical impedance technique // *J. Struct. Des. Constr. Pract.* 2025. V. 30. № 4. P. 04025088.
<https://doi.org/10.1061/JSDCCC.SCENG-1800>
12. *Qu H., et al.* Carbon dots as a superior building nanomaterial for enhancing the mechanical properties of cement-based composites // *J. Build. Eng.* 2022. V. 52. P. 104523.
<https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104523>
13. *Murali M., et al.* Utilizing graphene oxide in cementitious composites: A systematic review // *Case Stud. Constr. Mater.* 2022. V. 17. P. e01359.
<https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01359>
14. *Kedir A., Gamachu M., Alex A.G.* Cement-based graphene oxide composites: A review on their mechanical and microstructure properties // *J. Nanomater.* 2023. V. 2023. P. 1–12.
<https://doi.org/10.1155/2023/6741000>
15. *Mukhametrakhimov R.Kh., et al.* Structure and properties of modified shungite concrete during electrode heating // *Constr. Mater. Prod.* 2023. V. 6. № 6. P. 1.
<https://doi.org/10.58224/2618-7183-2023-6-6-1>
16. *Abramyan S., et al.* The use of composite materials in reconstruction of industrial buildings // *Constr. Mater. Prod.* 2020. V. 2. № 3. P. 58–64.
<https://doi.org/10.34031/2618-7183-2019-2-3-58-64>
17. *Marcos-Meson V., et al.* Mechanical performance of steel fibre reinforced concrete exposed to wet–dry cycles of chlorides and carbon dioxide // *Materials.* 2021. V. 14. № 10. P. 2642.
<https://doi.org/10.3390/ma14102642>
18. *Li W., et al.* A comprehensive review on self-sensing graphene/cementitious composites: A pathway toward next-generation smart concrete // *Constr. Build. Mater.* 2022. V. 331. P. 127284.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127284>
19. *Zhang P., et al.* Effect of nano silica particles on impact resistance and durability of concrete containing coal fly ash // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. № 5. P. 1296.
<https://doi.org/10.3390/nano11051296>
20. *Lu D., Zhong J.* Carbon-based nanomaterials engineered cement composites: a review // *J. Infrastruct. Preserv. Resil.* 2022. V. 3. № 1. P. 2.
<https://doi.org/10.1186/s43065-021-00045-y>

21. *Hernandez Y., et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // *Nat. Nanotechnol.* 2008. V. 3. № 9. P. 563–568.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2008.215>
22. *Paton K.R., et al.* Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids // *Nat. Mater.* 2014. V. 13. № 6. P. 624–630.
<https://doi.org/10.1038/nmat3944>
23. *Lotya M., et al.* Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 10. P. 3611–3620.
<https://doi.org/10.1021/ja807449u>
24. *Bourlinos A.B., et al.* Aqueous-phase exfoliation of graphite in the presence of polyvinylpyrrolidone for the production of water-soluble graphenes // *Solid State Commun.* 2009. V. 149. № 47–48. P. 2172–2176.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.09.018>
25. *Narayan R., Kim S.O.* Surfactant mediated liquid phase exfoliation of graphene // *Nano Converg.* 2015. V. 2. № 1. P. 20.
<https://doi.org/10.1186/s40580-015-0050-x>
26. *Coleman J.N.* Liquid exfoliation of defect-free graphene // *Acc. Chem. Res.* 2013. V. 46. № 1. P. 14–22.
<https://doi.org/10.1021/ar300009f>
27. *Zheng H., Zheng Y., Zhu J.* Recent developments in hydrodynamic cavitation reactors: Cavitation mechanism, reactor design, and applications // *Engineering.* 2022. V. 19. P. 180–198.
<https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.04.027>
28. *Blagojevič M., et al.* A review on rotary generators of hydrodynamic cavitation for wastewater treatment and enhancement of an anaerobic digestion process // *Processes.* 2023. V. 11. № 2. P. 514.
<https://doi.org/10.3390/pr11020514>
29. *Lund S., et al.* Fast high-shear exfoliation of natural flake graphite with temperature control and high yield // *Carbon.* 2021. V. 174. P. 123–131.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.11.094>
30. *Mortensen H.H., et al.* Characteristics of batch rotor–stator mixer performance elucidated by shaft torque and angle resolved PIV measurements // *Can. J. Chem. Eng.* 2011. V. 89. № 5. P. 1076–1095.
<https://doi.org/10.1002/cjce.20587>
31. *Utomo A.T., Baker M., Pacek A.W.* Flow pattern, periodicity and energy dissipation in a batch rotor–stator mixer // *Chem. Eng. Res. Des.* 2008. V. 86. № 12. P. 1397–1409.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.07.012>
32. *Merouani S., Dehane A., Hamdaoui O.* Hydrogen production via water ultrasonication: A review // *Ultrason. Sonochem.* 2025. V. 120. P. 107515.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2025.107515>
33. *Stebeleva O.P., et al.* Impact of hydrodynamic cavitation on the properties of coal-water fuel: an experimental study // *ACS Omega.* 2022. V. 7. № 42. P. 37369–37378.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03979>
34. *Asakura Y., Yasuda K.* Frequency and power dependence of ultrasonic degassing // *Ultrason. Sonochem.* 2022. V. 82. P. 105890.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105890>
35. *Wang Z., et al.* Scalable high yield exfoliation for monolayer nanosheets // *Nat. Commun.* 2023. V. 14. № 1. P. 236.
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-35569-8>