

На правах рукописи



ХМАРА НАТАЛИЯ ОЛЕГОВНА

**МЕЛКОЗЕРНИСТЫЙ БЕТОН
НА ОСНОВЕ БЕЛОГО ЦЕМЕНТА
ДЛЯ САМООЧИЩАЮЩИХСЯ ТОНКОСТЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Белгород – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Строкова Валерия Валерьевна

Официальные оппоненты: **Низина Татьяна Анатольевна**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Национальный исследователь-
ский Мордовский государственный
университет имени Н. П. Огарёва»,
профессор кафедры «Строительные
конструкции»

Пыкин Алексей Алексеевич,
кандидат технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Брянский государственный
инженерно-технологический университет»,
доцент кафедры «Производство строительных
конструкций»

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Южно-Уральский
государственный университет
(национальный исследовательский
университет)»

Защита состоится «30» сентября 2025 года в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.276.02, созданного на базе ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» по адресу: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. 214.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» и на сайте https://gos_att.bstu.ru/dis/Khmara

Автореферат разослан «04» июля 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Суслов Денис Юрьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. В современном строительстве и при обустройстве городской инфраструктуры, в том числе рекреационных зон, актуальность набирают тонкостенные бетонные изделия и конструкции светлых оттенков, так как они одновременно отвечают требованиям декоративности, экологичности, простоты изготовления, возможности использования местных материалов и реализации сложных дизайнерских проектов с использованием элементов сложных форм. С учетом малой толщины таких изделий, для их изготовления применяется мелкозернистый бетон, который должен обладать повышенной атмосферостойкостью для эксплуатации вне помещений. Это связано с тем, что тонкостенные изделия в большей степени подвержены интенсивной циркуляции влаги, которая с течением времени приводит к потере декоративных характеристик и нарушению целостности изделий. Интенсивная циркуляция влаги в том числе нежелательна для изделий с фотокатализатором, обеспечивающим самоочищение поверхности материалов, т.к. она не только может привести к его вымыванию из бетонной матрицы, но и к быстрой карбонизации поверхности, что способно экранировать, замедлять и останавливать процессы фотокаталитического очищения. Для получения бетонных изделий белого цвета диапазон возможного сырья резко сокращается при сохраняющейся необходимости снижения расхода цемента. В связи с этим, актуальной задачей является разработка бетонов с пониженным содержанием портландцемента на основе минеральных компонентов белого цвета при максимальном вовлечении в их производство техногенного (вторичного) минерального сырья, а также с применением полифункционального композиционного материала (ПКМ) системы «вспученный перлитовый песок – наноразмерный анатаз» («ВПП–Ан»), обеспечивающих долговечность и сохранение декоративности тонкостенных изделий при агрессивных атмосферных воздействиях в процессе эксплуатации.

Работа выполнялась при финансовой поддержке в рамках реализации: гос. задания Минобрнауки РФ № FZWN-2023-0006, РНФ 19-19-00263.

Степень разработанности темы. Разработке современных высокоэффективных мелкозернистых бетонов конструкционного и декоративного назначения на основе портландцемента с модифицирующими добавками различного состава посвящены исследования ведущих научных школ РФ в области строительного материаловедения. Однако, ввиду малого распространения производителей белого портландцемента, большинство работ связано с использованием серого портландцемента, цвет которого не накладывает ограничения на цвет используемых добавок и заполнителей. В направлении изучения минеральных добавок и заполнителей белого цвета известны работы, посвященные исследованию влияния вспученного перлитового песка в качестве легкого заполнителя на цементные системы, а также исследования применения микрокальцита для повышения удобоукладываемости, прочности и декоративных качеств композитов. С другой стороны, влияние диоксида титана (TiO_2), как фотокатализатора в бетонных смесях, активно исследуется с фокусом на самоочищающиеся свойства. При этом остается

открытым вопрос возможности комплексного применения минеральных добавок различного генетического типа и масштабного уровня совместно с белым портландцементом в составе мелкозернистых бетонов для создания тонкостенных изделий с высоким декоративным потенциалом.

Цель работы. Разработка научно обоснованного технологического решения, обеспечивающего получение белого мелкозернистого бетона для самоочищающихся тонкостенных изделий.

Для достижения указанной цели решались следующие **задачи**:

- разработка способа модификации (подготовки) вспученного перлитового песка как компонента ПКМ самоочищающегося мелкозернистого бетона на основе белого цемента;
- определение свойств ПКМ системы «вспученный перлитовый песок – наноразмерный анатаз» («ВПП–Ан») как компонента цементного вяжущего;
- изучение комплексного влияния минеральных добавок различного генетического типа и масштабного уровня на свойства белого портландцемента, процессы его фазо- и структурообразования;
- разработка состава и изучение свойств, в том числе атмосферостойкости, мелкозернистого бетона на основе белого портландцемента с комплексом минеральных добавок для самоочищающихся тонкостенных изделий;
- подготовка нормативной документации для реализации теоретических и экспериментальных исследований. Апробация работы.

Научная новизна работы. Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее получение белого мелкозернистого бетона с высокими физико-механическими характеристиками для самоочищающихся тонкостенных изделий. Предварительная кислотная обработка и совместный помол с анатазом вспученного перлитового песка, выполняющего роль пуццоланового компонента и носителя фотокатализатора, позволяет повысить пуццоланическую (за счет увеличения удельной поверхности и механо-химической активации поверхности) и фотокаталитическую (за счет формирования связей Ti-O-Si) активность ПКМ системы «ВПП–Ан». Комплексное применение нано- (диоксид титана) и микроразмерных (микрокальцит) минеральных добавок в сочетании с пластификатором и мрамором в качестве заполнителя обеспечивает снижение капиллярной пористости, тем самым позволяя уменьшить проницаемость цементной матрицы при циркуляции влаги, что обеспечивает повышение атмосферостойкости тонкостенных изделий.

Выявлен характер влияния комплекса минеральных добавок на процессы фазо- и структурообразования белого портландцемента, в том числе: реологические параметры, кинетику тепловыделения, фазовый состав продуктов гидратации, микроструктуру, активность вяжущего. Совместное использование ПКМ системы «ВПП–Ан», полидисперсного микрокальцита и поликарбоксилатного пластификатора при замене 40 % белого цемента позволяет: снизить водопотребность на 15 % (по сравнению с использованием смеси ВПП и анатаза); интенсифицировать процессы гидратации – смещение основного пика тепловыделения при гидратации на 27 мин. и повышение интенсивности тепловыделения на 21 %; снизить микропористость, повысить однородность и

плотность цементного камня. Замена 40 % цемента на минеральный комплекс обеспечивает достижение активности (65,2 МПа) и прочности на сжатие после ТВО (48,2 МПа), сопоставимые с белым цементом без добавок (67,3 и 47,2 МПа, соответственно). Применение ПКМ «ВПП–Ан» позволяет увеличить фотокаталитическую активность вяжущего на 30 % в сравнении с образцом, полученным раздельным введением измельченного ВПП и анатаза.

Установлены закономерности влияния комплекса минеральных добавок, вводимых взамен части белого портландцемента, на свойства мелкозернистой бетонной смеси и затвердевшего бетона, его морфоструктурные особенности и способность к самоочищению, в том числе после моделирования атмосферных воздействий. Применение комплекса подходов к повышению плотности бетонной матрицы: использование нано- и микроразмерных минеральных добавок, реализация пуццолановой реакции, улучшение реологических параметров смеси введением пластификатора, оптимизация зернового состава заполнителя, обеспечивает получение самоочищающегося мелкозернистого бетона (фотокаталитическая активность не менее 67 %) с высокими декоративными и эксплуатационными характеристиками, в том числе устойчивостью к техногенным и биологическим загрязнениям в процессе эксплуатации бетона тонкостенных изделий при циркуляции влаги.

Теоретическая и практическая значимость работы. Дополнены теоретические представления о способах получения эффективных полифункциональных добавок для цементных бетонов, объединяющих пуццоланическую и фотокаталитическую активность, о процессах фазо- и структурообразования цементных систем с комплексом добавок – вспученным перлитовым песком, анатазом и микрокальцитом. Доказана эффективность использования измельченного химически активированного ВПП в качестве носителя фотокатализатора.

Разработан способ модификации вспученного перлитового песка как носителя фотокаталитического агента в системе «ВПП–Ан» для использования в качестве полифункционального компонента вяжущего, заключающийся в выдерживании исходного ВПП в течение 45 минут в 2,0 %-ом водном растворе щавелевой кислоты с последующим промыванием 0,01 %-м раствором кислоты и совместным помолом с анатазом в соотношении 1:1 в планетарной мельнице, промыванием дистиллированной водой для удаления остатков кислоты и сушкой при 70 °С.

Разработаны составы мелкозернистого бетона на основе белого цемента, при его замене до 40 %, с классами прочности до В45, водопоглощением по массе не более 4 %, морозостойкостью до F300 для широкого спектра тонкостенных изделий, характеризующиеся устойчивостью к вымыванию водорастворимых соединений и фотокатализатора и способностью к самоочищению до 80 %.

Методология и методы исследования. Методологической основой работы послужили фундаментальные положения физико-химии цементных систем и теории структурообразования бетонов. Исследование основано на системном подходе к анализу влияния комплекса минеральных добавок на процессы фазо- и структурообразования и свойства цементного вяжущего и

мелкозернистого бетона с его использованием. Экспериментальные исследования выполнены с применением комплекса современных методов анализа: рентгенофазового, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии, растровой электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, лазерной гранулометрии, ротационной вискозиметрии, индикаторного метода оценки активности поверхности и др. Определение физико-механических и эксплуатационных характеристик вяжущих и бетонов проводилось по стандартизированным методикам. Для оптимизации составов использован метод математического планирования эксперимента. Для моделирования атмосферных воздействий на бетон использован экстрактор Сокслета. Способность к самоочищению образцов оценивалась по степени разложения модельных загрязнителей при УФ-облучении поверхности образцов.

Положения, выносимые на защиту:

- обоснование и экспериментальное подтверждение технологического решения, обеспечивающего получение белого мелкозернистого бетона с высокими физико-механическими характеристиками и стойкостью к атмосферным воздействиям, техногенным и биологическим загрязнениям для тонкостенных изделий;
- способ модификации вспученного перлитового песка как носителя фотокаталитического агента в системе «ВПП–Ан» для использования в качестве полифункционального компонента вяжущего;
- характер влияния комплекса минеральных добавок различного генетического типа и масштабного уровня и их дозировок на свойства белого портландцемента, процессы его фазо- и структурообразования;
- закономерности влияния комплекса минеральных добавок, вводимых взамен части белого портландцемента, на свойства бетонной смеси и мелкозернистого бетона;
- составы мелкозернистого бетона на основе белого портландцемента с комплексом минеральных добавок для самоочищающихся тонкостенных изделий. Результаты апробации.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена применением комплекса современных взаимодополняющих методов исследования, статистической обработкой экспериментальных данных, воспроизводимостью результатов, согласованностью полученных данных с фундаментальными положениями химии вяжущих веществ и технологии бетонов и опубликованными научными результатами других исследователей.

Апробация результатов исследований. Основные положения диссертационной работы были представлены на международных и всероссийских (национальных) конференциях и форумах, среди которых: VI Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы материаловедения» (Липецк, 2025); X Всероссийская научно-практическая конференция с участием молодых ученых памяти профессора О.Э. Бабкина «Инновационные материалы и технологии в дизайне» (Санкт-Петербург, 2024); Международная научно-техническая конференция «Строительство и Архитектура: Теория и

практика инновационного развития» (САТРИД 2024) (Нальчик, 2024); XIV Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Россия молодая» (Кемерово, 2022); Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова (Белгород, 2021); Национальная с международным участием научно-практическая конференция студентов, аспирантов, учёных и специалистов «Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе» (Тюмень, 2021); XII Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия» (Черноголовка, 2021).

Внедрение результатов исследований. Апробация разработанных составов проводилась в промышленных условиях на базе предприятий ООО «Селена» (г. Шебекино) – при выпуске опытной партии ПКМ, ООО «Мостдорстрой» (г. Белгород) – тонкостенных изделий. С целью внедрения результатов исследований разработаны следующие нормативно-технические документы:

- технологический регламент на производство полифункционального композиционного материала на основе вспученного перлитового песка;
- СТО 02066339-078-2024 «Самоочищающийся мелкозернистый бетон на основе белого портландцемента для тонкостенных изделий»;
- технологический регламент на изготовление самоочищающегося мелкозернистого бетона на основе белого портландцемента для тонкостенных изделий.

Теоретические и экспериментальные положения диссертационной работы используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлениям 08.03.01 Строительство и 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов; магистров по направлениям 08.04.01 Строительство и 28.04.03 Наноматериалы.

Публикации. Основные положения работы изложены в 13 публикациях, в том числе: 3 статьи в российских журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованные ВАК РФ; 1 статья в издании, индексируемом в базе данных Scopus.

Личный вклад. Автором проведено теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение технологического решения, обеспечивающего получение белого мелкозернистого бетона с высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками для тонкостенных изделий. Выполнен комплекс исследований, последующая обработка и анализ полученных результатов. Принято участие в апробации результатов работы.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, пять глав, заключение, список литературы и приложения. Диссертация изложена на 195 страницах машинописного текста, включающего 34 таблицы, 54 рисунка, список литературы из 199 источников, 7 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

При получении тонкостенных атмосферостойких бетонов, в том числе декоративного назначения, в условиях тенденции снижения вклада промышленности строительных материалов в рост углеродного следа основными задачами являются обеспечение высокой плотности и прочности цементной

матрицы при пониженном содержании портландцемента. Для придания способности к самоочищению с целью сохранения декоративного внешнего вида на длительный срок эксплуатации при агрессивных воздействиях окружающей среды целесообразным может быть использование фотокаталитической добавки с предварительным ее закреплением на одном из компонентов бетонной смеси, обладающим химическим сродством к другим компонентам либо способностью к химическому взаимодействию с вяжущим.

Таким образом, *рабочей гипотезой* данного исследования стало предположение о том, что улучшение свойств (удобоукладываемости, прочности, способности к самоочищению, долговечности) мелкозернистого бетона для светлых тонкостенных изделий при пониженном расходе белого портландцемента может быть достигнуто за счет: синергизма кремнеземного (вспученный перлит) и карбонатного (микрокальцит) компонентов при рациональном их гранулометрическом составе и количественном содержании по отношению к вяжущему; предотвращения вымывания наноразмерного фотокатализатора в процессе эксплуатации изделий путем его предварительного закрепления на частицах кремнеземного компонента вяжущего.

В качестве белых сырьевых материалов в работе использовали: белый портландцемент без минеральных добавок ПЦБ 1-500-Д0 Cemix ProWhite (ООО «Цемикс», респ. Башкортостан); вспученный перлитовый песок М100 (ООО «Осколснаб», г. Старый Оскол); наноразмерный диоксид титана анатазной модификации (TiO_2) (Hangzhou Wanjing New Material CO., LTD, Китай); микрокальцит (отход дробления мрамора) и отсеv мраморный белый фракции 0–5,0 мм (ООО «МраморПро», г. Екатеринбург); пластифицирующая добавка Melflux 1641 F (BASF Construction Additives, Германия).

На начальном этапе была осуществлена *модификация (подготовка) вспученного перлитового песка (ВПП) как полифункционального компонента белого вяжущего*. Выбор именно ВПП, а не породы в естественном виде (перлит), обусловлен особенностями структуры продукта термической обработки, а именно высокой пористостью, что является важным параметром для материала, выступающего носителем фотокатализатора.

Химический состав исходного ВПП представлен преимущественно оксидами кремния (74,1 %) и алюминия (14,4 %). На рентгеновской дифрактограмме, помимо рентгеноаморфной фазы, отмечаются пики кварца, минералов группы полевых шпатов (плагиоклазов и калиевых полевых шпатов), минералов группы слюд подгруппы биотита. ВПП сложен зернами округлой формы с неупорядоченной открытопористой структурой по всему объему зерен с порами неправильной формы и широким диапазоном размеров от 1 до 100 мкм.

Установлено, что измельчение ВПП в планетарной мельнице в течение 3 минут позволяет достичь распределения размера частиц близкого к цементному (диапазон размеров частиц составляет 0,1–94 мкм с пиком по содержанию в области 15 мкм), увеличить его пуццоланическую активность на 16 % за счет раскола частиц и физико-механической активации поверхности. Применение молотого ВПП (мВПП) в составе цементного теста обеспечивает

прирост прочности на сжатие цементного камня на 37 % в сравнении с контрольным составом.

Исследованы показатели биологического сопротивления белого портландцемента с добавкой мВПП с целью подтверждения возможности разработки на его основе бетонов. В качестве показателей биологического сопротивления цементного камня использовали: значения прочности на сжатие после выдерживания материала в модельной среде, имитирующей продукты метаболизма микроорганизмов, и интенсивность роста гриба *Aspergillus niger* на поверхности материала.

После месяца выдерживания в модельной среде коэффициент биостойкости составил 0,80 для чистого цементного камня и 0,65 для цементного камня с добавкой мВПП. При продолжении экспозиции образцов в модельной среде до шести месяцев: у контрольного цементного камня дальнейшего падения прочности на сжатие не происходит, у образцов с молотым ВПП отмечается рост средней прочности на сжатие. Рентгеноаморфная составляющая ВПП, являясь пуццолановоактивным компонентом, обеспечивает связывание свободного гидроксида кальция с образованием гидросиликатов кальция второй генерации, что и приводит к росту прочности цементной матрицы.

По результатам оценки интенсивности роста гриба *Aspergillus niger* на поверхности материала установлено, что замена части белого портландцемента на мВПП не приводит к снижению показателей биологического сопротивления цементного камня: под микроскопом прорастание спор и конидий не обнаружено. Полученные результаты позволяют рекомендовать исследованные материалы для атмосферостойких бетонов, для которых важными показателями качества являются высокие эксплуатационные и эстетические характеристики. Однако при разработке составов бетона с использованием мВПП рекомендуется предусмотреть меры по повышению плотности цементно-песчаной матрицы для увеличения биостойкости конечного композита.

Закрепление частиц фотокаталитической добавки – наноразмерного анатаза на поверхности частиц ВПП может быть осуществлено путем формирования связей Ti-O-Si в результате совместного помола исходных компонентов.

Для достижения образования связей Ti-O-Si предложена и применена предварительная обработка ВПП 2 %-м раствором щавелевой кислоты. Методом ИК-спектроскопии (рис. 1) подтверждено образование связей Ti-O-Si в диапазоне около 902 см^{-1} для продукта совместного помола анатаза и предварительно обработанного кислотой ВПП.

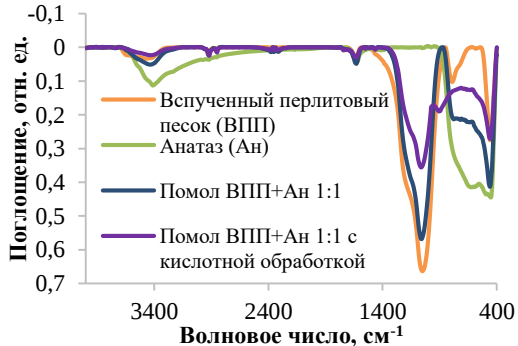


Рис. 1. ИК-спектры исходных материалов и продуктов их совместного помола

Совместный помол ВПП и анатаза обеспечил их равномерное распределение, измельчение частиц и агломератов, в том числе втирание наноразмерных частиц анатаза в поверхностный слой осколков вспученного перлита и «окатывание» последних (рис. 2).

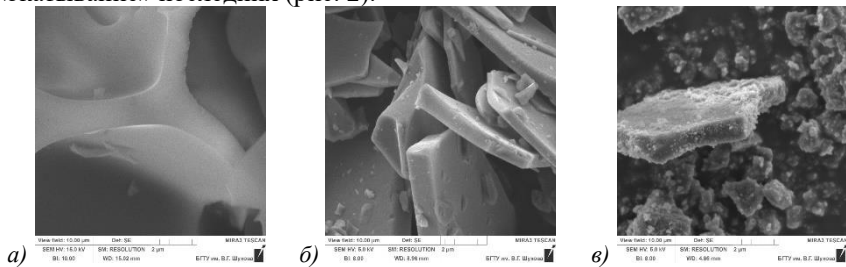


Рис. 2. Микроструктурные особенности вспученного перлитового песка:

а – исходного; *б* – после измельчения в течение 3 минут;

в – после измельчения в течение 3 минут совместно с анатазом

Пуццоланическая активность продукта совместного помола перлита с анатазом снизилась только на 10 % при уменьшении содержания перлита на 50 % по массе. Измельченный совместно с анатазом перлит характеризуется высоким суммарным содержанием исследованных активных центров, сопоставимым с измельченным самостоятельно перлитом в результате более эффективного раскола зерен и формирования новых поверхностей (табл. 1).

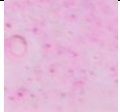
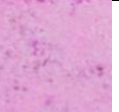
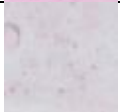
Таблица 1. Активность исследуемых материалов

Свойство	Вспученный перлитовый песок		
	Исходный	Измельченный (без кислотной обработки)	Измельченный с анатазом (с кислотной обработкой)
Пуццоланическая активность (количество поглощенного CaO, мг/г)	346,7	403,0	361,6
Пуццоланическая активность по критерию Фишера (t-критерий)	5,7	18,5	6,0
Концентрация кислотных центров, моль/г	36,15	240,12	205,16

Проверка активности исследуемых материалов по критерию Фишера показала, что измельчение перлита, обеспечившее его активацию, позволило достичь повышения прочности на 37 %, со значением критерия Фишера 18,5 за счет раскола частиц и физико-механической активации поверхности. Использование добавки, представляющей собой продукт совместного измельчения перлита, предварительно обработанного кислотой, с анатазом («ВПП–Ан»), позволило незначительно (на 13,3 %) увеличить прочность цементного камня за счет пуццоланической активности перлита и возможного ускорения зародышеобразования на наноразмерной фазе анатаза. Таким образом, доизмельчение перлита нивелирует возможное отрицательное влияние TiO_2 на процессы фазо- и структурообразования белого портландцемента.

Результаты определения фотокаталитической активности (табл. 2) показали, что совместный помол перлита с фотокатализатором более эффективен (удаление Родамина Б – 77,4 %, разница с контрольным образцом – 19,8 %), чем их смешение (удаление родамина Б – 69,2 %, разница с контрольным образцом – 11,6 %). Наиболее фотокаталитически активной оказалась добавка, полученная совместным помолом анатаза и предварительно обработанного кислотой ВПП (удаление Родамина Б – 89,7 %, разница с контрольным образцом – 32 %).

Таблица 2. Обесцвечивание (удаление) Родамина Б на поверхности образцов вяжущего в зависимости от состава

Время УФ-облучения, ч	Характеристика системы «ВПП–Ан»			
	Совместный помол (СП)	СП + предварительная кислотная обработка	Смесь (без СП)	Контроль (без анатаза)
0				
26				

На следующем этапе работы проводилась *оценка влияния комплекса добавок на свойства цементной системы*. Исследуемая система включала следующие компоненты: белый портландцемент (БПЦ), добавку ПКМ «ВПП–Ан», микрокальцит (МК), пластифицирующую добавку (ПАВ).

Для установления граничных значений содержания добавок «ВПП–Ан» и микрокальцита, вводимых взамен белого портландцемента и обеспечивающих высокую прочность затвердевшей системы, использован трехфакторный эксперимент, где варьировались содержание «ВПП–Ан», содержание микрокальцита и его гранулометрический состав (монодисперсный или полидисперсный). Установлено, что использование полидисперсного микрокальцита позволяет получить вяжущее с большей прочностью, что обусловлено достижением более плотной упаковки частиц вяжущего и возможным вовлечением мелкой фракции микрокальцита в химические реакции гидратации. По результатам математического планирования установлен рациональный состав вяжущей смеси: 60 % белого портландцемента, 20 % добавки «ВПП–Ан» и 20 % полидисперсного микрокальцита, которая при водотвердом отношении (В/Т) 0,6 обеспечила прочность на сжатие после тепловлажностной обработки 0,6 МПа. Для обеспечения снижения В/Т методом миниконуса подобрано оптимальное содержание ПАВ (0,4 % от вяжущей композиции), при котором достигается распływ конуса 170 мм при В/Т=0,45.

Совместное использование ПКМ «ВПП–Ан», полидисперсного микрокальцита и ПАВ в составе вяжущего на основе белого портландцемента позволяет снизить водопотребность смеси на 15 % (по сравнению с составом, где использована смесь мВПП и анатаза). Снижение негативного влияния наноразмерного анатаза на реотехнологические характеристики цементного теста

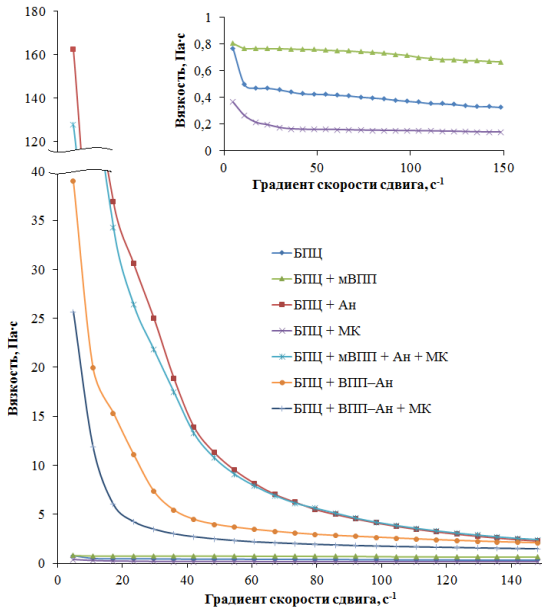


Рис. 3. Зависимость вязкости вяжущих смесей от градиента скорости сдвига

ной смеси и получить более плотную матрицу композита.

Исследование процессов гидратации методом изотермической калориметрии показало, что применение комплекса добавок («ВПП–Ан»+МК) приводит к смещению основного пика тепловыделения при гидратации на 27 минут и повышению интенсивности тепловыделения на 21 % в сравнении с составом без добавок (рис. 4 а, б). Это обусловлено эффектом зародышеобразования (за счет высокодисперсных частиц) и протеканием пуццолановой реакции.

Исследование микроструктурных особенностей цементного камня показало снижение микропористости и уплотнение матрицы при использовании минеральных добавок. Методом низкотемпературной адсорбции азота установлено снижение активной удельной поверхности (на 39 %) и суммарного объема нанопор цементного камня (на 36 %) в сравнении с составом без добавок, что указывает на коагуляцию порового пространства как новообразованиями, так и компонентами добавок, выступающих микронаполнителями.

Установлено, что замена 40 % белого портландцемента на комплекс тонкодисперсных минеральных добавок позволяет получить вяжущее с активностью 65,2 МПа (при активности цемента 67,3 МПа) (табл. 3). После тепловлажностной обработки прочности вяжущего на сжатие (48,2 МПа) и изгиб (6,8 МПа) сопоставимы с контрольным образцом без добавок (47,2 и 6,7 МПа, соответственно).

(рис. 3) обусловлено тем, что при его совместном по­моле с ВПП обеспечивается разделение агрегатов и агломератов TiO_2 , равномерное распределение отдельных частиц, что позволяет облегчить течение суспензии, снизить ее вязкость и напряжение сдвига. В совокупности с использованием микрокальцита (БПЦ + ВПП–Ан + МК) вязкость и напряжение сдвига суспензии дополнительно снижаются, что связано с повышением эффективности действия поликарбоксилатного пластификатора в присутствии карбонатных частиц. Это позволило снизить расход воды для достижения требуемой удобоукладываемости бетон-

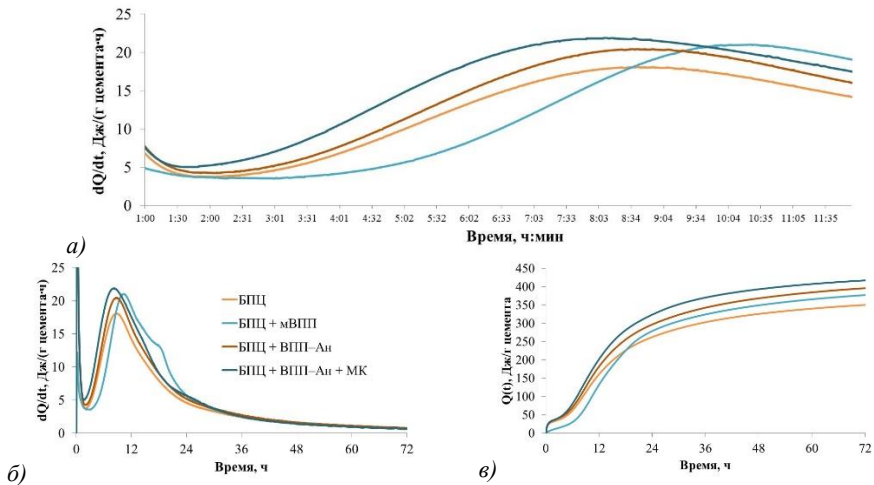


Рис. 4. Дифференциальные (а, б), интегральные (в) кривые тепловыделения при гидратации в зависимости от состава вяжущей смеси (в пересчете на 1 г белого портландцемента)

Таблица 3. Характеристики вяжущего

Состав смеси	Тепловыделение при гидратации				Прочность на сжатие/изгиб (МПа)		Удельная прочность на сжатие в возрасте 28 суток	Структурные особенности (БЭТ)	
	Основной пик			Тепловыделение за 72 ч, Дж/г	28 суток	после ТВО		Удельная активная поверхность материала, м²/г	Общий объем пор, см³/г
	Время, ч:мин	dQ/dt, Дж/г цемента·ч	Q(t), Дж/г цемента						
БПЦ – 100 %	8:35	18,1	104,8	350,1	<u>67,3</u> 7,7	<u>47,2</u> 6,7	0,115	62,1	0,08
БПЦ – 90 % мВПП – 10 %	10:06	21,0	94,5	377,5	<u>64,1</u> 7,3	<u>49,3</u> 6,9	0,122	22,9	0,03
БПЦ – 80 % «ВПП–Ан» – 20 %	8:35	20,5	118,4	395,6	<u>63,3</u> 7,1	<u>47,0</u> 6,6	0,135	41,1	0,05
БПЦ – 60 % «ВПП–Ан» – 20 % МК – 20 %	8:08	21,9	125,0	417,6	<u>65,2</u> 7,5	<u>48,2</u> 6,8	0,185	37,8	0,05

Таким образом, совместное использование предложенного комплекса минеральных добавок при снижении доли цемента обеспечивает достижение высоких физико-механических характеристик и фотокаталитической активности цементной системы и может быть использовано для получения белых декоративных мелкозернистых бетонов, применяемых в производстве тонкостенных изделий.

На следующем этапе работы проводилась **разработка состава и определение характеристик белого мелкозернистого бетона для самоочищающихся тонкостенных изделий**. Разработка состава проводилась по гостированной методике с учетом данных по достигнутой активности вяжущего и требуемой удобоукладываемости бетонной смеси для тонкостенных изделий. Исходя из результатов, полученные значения отпускной и проектной прочности на сжатие – 45,5 и 60,7 МПа, соответственно, являются достаточными для тонкостенных изделий, но состав бетонной смеси должен быть рационализирован с целью снижения расхода вяжущего.

Для оптимизации гранулометрического состава заполнителя в бетонной смеси, с целью вовлечения в производство отсева мраморного щебня, использовалось уравнение Функа-Дингера.

В результате разработаны составы мелкозернистого бетона на основе белого цемента, при его замене до 40 %, с классами прочности до В45, водопоглощением по массе не более 4 %, морозостойкостью до F300 (табл. 4), которые можно использовать для широкого спектра тонкостенных изделий.

Таблица 4. Составы и свойства мелкозернистого бетона на основе белого цемента для тонкостенных изделий

№ П/П	Состав бетонной смеси, кг/м³								Подвижность смеси (ОК), см	Свойства бетона			
	Вяжущее	Фракция заполнителя, мм					Пластификатор	Вода		Прочность на сжатие/изгиб, МПа	Водопоглоще- ние по массе, %	Марка по моро- зостойкости	Способность к самоочищению, %
		0,16–0,315	0,315–0,63	0,63–1,25	1,25–2,5	2,5–5							
1	640	1280					2,6	190	15	60,7/7,2	3,5	F1300	80
2	535	467	228	296	399	2	2,1	160	14	57,9/6,7	4	F1200	67

На следующем этапе работы проводилось изучение **атмосферостойкости белого мелкозернистого бетона для самоочищающихся тонкостенных изделий**. Моделирование атмосферных процессов осуществляли с использованием циклического промывания образцов в экстракторе Сокслета. Анализ результатов элементного картирования поверхности бетона с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рис. 5) показал сохранение содержания титана после 30 дней непрерывной циркуляции воды через образец (3,78 вес. % до и 3,16 вес. % после) (рис. 5).

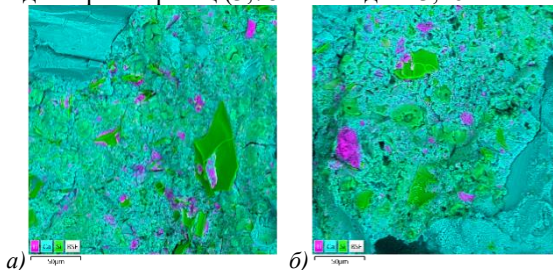


Рис. 5. Картирование поверхности разработанного мелкозернистого бетона по химическим элементам до (а) и после (б) моделирования атмосферных процессов

Показано, что у контрольного образца мелкозернистого бетона (с использованием наноразмерного анатаза без закрепления на ВПП) после моделирования атмосферных процессов способность к самоочищению снижается более чем в 1,5 раза, что обусловлено вымыванием фотокатализатора. У разработанного бетона снижение способности к самоочищению составляет около 10 %, так как фотокатализатор удерживается в матрице за счет химических связей, образованных с ВПП (рис. 6).

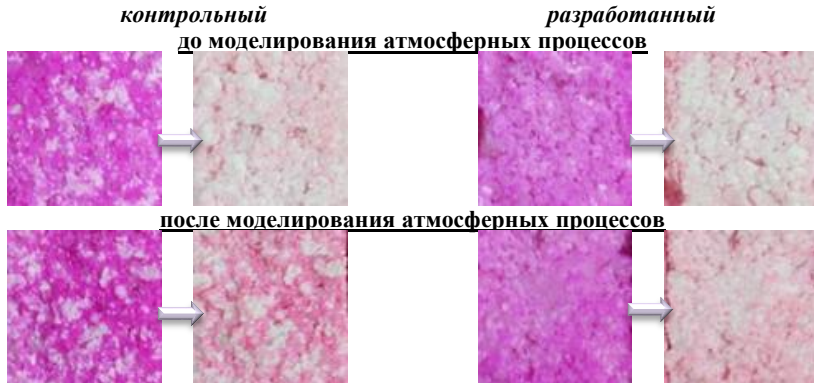


Рис. 6. Эффективность самоочищения (удаления родамина Б после 26 часов УФ-облучения) мелкозернистого бетона

Предложена модернизация технологии производства фасадных декоративных панелей из мелкозернистого бетона на основе белого цемента за счет внедрения модуля получения добавки ПКМ «ВПП-Ан», что не требует значительного технического перевооружения линии, может быть реализовано на действующих предприятиях и позволит получать самоочищающиеся изделия.

Технико-экономическая эффективность разработанных составов самоочищающегося мелкозернистого бетона на основе белого цемента для тонкостенных изделий обусловлена снижением расхода цемента, увеличением долговечности и устойчивости к внешним воздействиям, что сократит необходимость частого ремонта, замены, использования защитных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Дополнены теоретические представления о способах получения эффективных полифункциональных добавок для цементных бетонов, объединяющих пуццоланическую и фотокаталитическую активность, о процессах фазо- и структурообразования цементных систем с комплексом добавок – вспученным перлитовым песком, анатазом и микрокальцитом. Доказана эффективность использования измельченного химически активированного ВПП в качестве носителя фотокатализатора.

Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее получение белого мелкозернистого бетона с высокими физико-механическими характеристиками для самоочищающихся тонкостенных изделий. Предварительная кислотная обработка и совместный помол с

анатазом вспученного перлитового песка, выполняющего роль пуццоланового компонента и носителя фотокатализатора, позволяет повысить пуццоланическую (за счет увеличения удельной поверхности и механо-химической активации поверхности) и фотокаталитическую (за счет формирования связей Ti-O-Si) активность ПКМ системы «ВПП–Ан». Комплексное применение нано- (диоксид титана) и микроразмерных (микрокальцит) минеральных добавок в сочетании с пластификатором и мрамором в качестве заполнителя обеспечивает снижение капиллярной пористости, тем самым позволяя уменьшить проницаемость цементной матрицы при циркуляции влаги, что обеспечивает повышение атмосферостойкости тонкостенных изделий.

Выявлен характер влияния комплекса минеральных добавок на процессы фазо- и структурообразования белого портландцемента, в том числе: реологические параметры, кинетику тепловыделения, фазовый состав продуктов гидратации, микроструктуру, активность вяжущего. Совместное использование ПКМ системы «ВПП–Ан», полидисперсного микрокальцита и поликарбоксилатного пластификатора при замене 40 % белого цемента позволяет: снизить водопотребность на 15 % (по сравнению с использованием смеси ВПП и анатаза); интенсифицировать процессы гидратации – смещение основного пика тепловыделения при гидратации на 27 мин. и повышение интенсивности тепловыделения на 21 %; снизить микропористость, повысить однородность и плотность цементного камня. Замена 40 % цемента на минеральный комплекс обеспечивает достижение активности (65,2 МПа) и прочности на сжатие после ТВО (48,2 МПа), сопоставимые с белым цементом без добавок (67,3 и 47,2 МПа, соответственно). Применение ПКМ «ВПП–Ан» позволяет увеличить фотокаталитическую активность вяжущего на 30 % в сравнении с образцом, полученным отдельным введением измельченного ВПП и анатаза.

Установлены закономерности влияния комплекса минеральных добавок, вводимых взамен части белого портландцемента, на свойства мелкозернистой бетонной смеси и затвердевшего бетона, его морфоструктурные особенности и способность к самоочищению, в том числе после моделирования атмосферных воздействий. Применение комплекса подходов к повышению плотности бетонной матрицы: использование нано- и микроразмерных минеральных добавок, реализация пуццолановой реакции, улучшение реологических параметров смеси введением пластификатора, оптимизация зернового состава заполнителя, обеспечивает получение самоочищающегося мелкозернистого бетона (фотокаталитическая активность не менее 67 %) с высокими декоративными и эксплуатационными характеристиками, в том числе устойчивостью к техногенным и биологическим загрязнениям в процессе эксплуатации белых тонкостенных изделий при циркуляции влаги.

Разработан способ модификации вспученного перлитового песка как носителя фотокаталитического агента в системе «ВПП–Ан» для использования в качестве полифункционального компонента вяжущего, заключающийся в выдерживании исходного ВПП в течение 45 минут в 2,0 %-ом водном растворе щавелевой кислоты с последующим промыванием 0,01 %-м раствором кислоты и совместным помолом с анатазом в соотношении 1:1 в планетарной мельнице, промыванием дистиллированной водой для удаления остатков

кислоты и сушкой при 70 °С.

Разработаны составы мелкозернистого бетона на основе белого цемента, при его замене до 40 %, с классами прочности до В45, водопоглощением по массе не более 4 %, морозостойкостью до F300 для широкого спектра тонкостенных изделий, характеризующиеся устойчивостью к вымыванию водорастворимых соединений и фотокатализатора и способностью к самоочищению до 80 %.

Теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы могут быть **рекомендованы** для внедрения на предприятиях по производству лицевого изделий из мелкозернистого бетона, предназначенных для эксплуатации вне помещений, а также использованы в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Строительство» и «Материаловедение и технологии материалов».

Перспективы дальнейших исследований целесообразно рассматривать в направлении расширения спектра минеральных добавок для белого цемента, а также фотокатализаторов, в том числе чувствительных к видимому свету, с целью снижения стоимости бетона для лицевых поверхностей и тонкостенных изделий.

СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ, В КОТОРЫХ ИЗЛОЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАБОТЫ

В журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ

1. **Хмара, Н.О.** Показатели биологического сопротивления цементного камня с добавкой вспученного перлитового песка / Н.О. Хмара, Ю.Н. Огурцова, В.В. Строкова, В.В. Нелюбова, У.Н. Духанина // Региональная архитектура и строительство. – 2023. – № 4 (57). – С. 30-40. (*K1, УБС4, RSCI*).

2. **Строкова, В.В.** Вспученный перлитовый песок как эффективная добавка к вяжущему / В.В. Строкова, В.В. Нелюбова, **Н.О. Хмара**, А.И. Буковцова, Ю.В. Денисова // Строительные материалы. – 2022. – № 6. – С. 61-66. (*K1, УБС3, RSCI*).

3. **Строкова, В.В.** Малые архитектурные формы: состав и свойства бетонов для их получения / В.В. Строкова, **Н.О. Хмара**, В.В. Нелюбова, Н.А. Шаповалов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2021. – № 11. – С. 8-31.

В издании, индексируемом в базе данных Scopus

4. **Ogurtsova, Y.N.** Calculation of grade strength and durability of a cement binder with a nanostructured modifier / Y.N. Ogurtsova, D.D. Netsvet, **N.O. Kuzmina**, S.A. Usikov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 463 (3). – 032087.

В сборниках трудов конференций

5. **Хмара, Н.О.** Эксплуатационные характеристики бетона для тонкостенных изделий и конструкций / Н.О. Хмара, Ю.Н. Огурцова // Современные проблемы материаловедения: Сборник научных трудов VI Международной научно-практической конференции, Липецк, 27 февраля 2025 года. – Липецк: Липецкий государственный технический университет, 2025. – С. 44-49.

6. **Хмара, Н.О.** Опыт применения отходов мрамора в декоративных бетонах / Н.О. Хмара, Ю.Н. Огурцова, В.В. Строкова // Инновационные материалы и технологии в дизайне: материалы X Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых памяти профессора О.Э. Бабкина. – Санкт-Петербург, 2024. – С. 32-35.

7. **Хмара, Н.О.** Оценка совместимости белого цемента и различных пластифицирующих добавок / Н.О. Хмара // В сборнике: Россия молодая. Сборник материалов XIV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Редколлегия: К.С. Костиков (отв. ред.) [и др.]. Кемерово, 2022. – С. 41807.1–41807.4.

8. **Хмара Н.О.** Минеральные пуццолановые добавки и их применение / Н.О. Хмара, В.В. Строкова // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2021. – С. 1050-1053.

9. **Хмара Н.О.** Малые архитектурные формы: строительные материалы для их производства / Н.О. Хмара // Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе: материалы национальной с междунар. уч. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов, ученых и специалистов. – Тюмень, 2021. – С. 141-145.

10. **Хмара Н.О.** Структурные особенности механически активированного перлитового песка / Н.О. Хмара, В.В. Нелюбова // XII Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия» (посвященная 95-летию со дня рождения академика В.А. Жарикова): сборник материалов. – Черноголовка, 26-27 октября 2021 г. – С. 98-101.

11. **Боцман Л.Н.** Особенности использования гидрофобизаторов в цементных системах / Л.Н. Боцман, М.С. Агеева, А.В. Ищенко, **Н.О. Кузьмина** // В сборнике: Инновации в строительстве – 2017. Материалы международной научно-практической конференции. – 2017. – С. 22-27.

12. **Молчанов А.О.** Оценка эффективности пластификаторов различного происхождения / А.О. Молчанов, В.В. Нелюбова, **Н.О. Кузьмина**, В.В. Строкова // Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона. – 2016. – № 7. – С. 73-76.

13. **Нелюбова В.В.** Реотехнические характеристики цементного теста в зависимости от вида пластификатора / В.В. Нелюбова, А.О. Молчанов, **Н.О. Кузьмина**, М.О. Переверзев // В сборнике: Научное развитие технологий и инновации. Сборник докладов Международной научно-практической конференции. – 2016. – С. 287-290.

ХМАРА НАТАЛИЯ ОЛЕГОВНА

**МЕЛКОЗЕРНИСТЫЙ БЕТОН
НА ОСНОВЕ БЕЛОГО ЦЕМЕНТА
ДЛЯ САМООЧИЩАЮЩИХСЯ ТОНКОСТЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 01.07.2025 г.
Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 1,10. Тираж 100 экз. Заказ № 76.

Отпечатано в Белгородском государственном
технологическом университете им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46