

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

профессора, доктора технических наук Саркисова Юрия Сергеевича на диссертационную работу Еленовой Аурики Алмазовны «Разработка комплексной добавки для ускоренного твердения цементного камня», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Структура и содержание работы.

Работа посвящена исследованию влияния комплексной модифицирующей добавки кристаллогидратов, синтезированной в условиях гидродинамической активации в усовершенствованном автором роторно-пульсационном аппарате (РПА), на ускорение процессов гидратации, структурообразования и твердения цементного камня. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, приложения, списка литературы, включающего 142 источника. Работа изложена на 164 страницах машинописного текста, включает 30 таблиц, 77 рисунков.

Актуальность темы исследования.

Проблема ускорения процессов гидратации, структурообразования и твердения цементных систем является одной из самых актуальных в современном строительном материаловедении. Её решение имеет не только теоретическое, но и огромное практическое значение. Интенсификация процессов гидратации и твердения цементного камня наиболее эффективна при использовании вещественных (химические добавки), полевых (физические поля и излучения) и вещественно-полевых (комбинированных) воздействий на систему.

Среди вещественных методов управления рассматриваемыми процессами необходимо выделить разработку добавок-ускорителей твердения, способствующих повышению прочности структур твердения, снижению температуры и длительности термовлажностной обработки, увеличению оборачиваемости форм и, как следствие, снижению себестоимости выпускаемой продукции. Совместное их использование наряду с пластификаторами и добавками-модификаторами позволяет получать быстротвердеющие и сверхбыстротвердеющие цементы различного технического назначения.

Среди огромного числа добавок-ускорителей особое место занимают добавки кристаллогидратов – аналогов продуктов гидратации цемента, используемых в качестве кристаллических затравок, повышающих прочность и другие эксплуатационные характеристики цементного камня. Среди кристаллогидратов, в свою очередь, центральное положение занимает этtringит. Его совместимость с другими добавками кристаллогидратов, с пластификаторами, добавками-модификаторами, с редиспергируемыми полимерными порошками и их комплексное влияние на кинетику и механизм гидратации и твердения цементного камня до сих пор остаются до конца не изученными. Ускоренные методы синтеза добавок кристаллогидратов путём гидродинамической активации исходных компонентов в РПА приобретают в этой связи особую актуальность.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций.

Для обоснования цели и задач исследования соискатель провёл анализ 142 отечественных и зарубежных источников по теме работы. Основное внимание автор концентрирует на проблеме гидратации и твердения цемента в присутствии пластификаторов и добавок-модификаторов. Анализ литературных источников позволил автору сформулировать научную гипотезу, заключающуюся в том, что целенаправленное управление структурообразованием цементного камня может достигаться за счёт изменения условий гидролиза и гидратации цементных минералов, за счёт адсорбционно-модифицированного процесса кристаллизации кристаллогидратов цементного камня посредством их гидродинамической активации в РПА, что обеспечит формирование

плотной, водонепроницаемой и долговечной структуры цементного камня и бетонов на его основе с повышенными эксплуатационными свойствами, а также определить основные направления исследований, обосновать цель, задачи, которые сводятся к возможности получения комплексной добавки для ускоренного твердения цементных систем.

Основные положения, на основе которых разрабатываются модели структуры цементного камня, подтверждаются в работе опытно-промышленной проверкой результатов исследований (глава 5 диссертации) и актами испытаний комплексных добавок кристаллогидратов, представленных в приложениях 1–4 (стр. 158–164 диссертации).

Достоверность результатов обеспечена большим объемом экспериментального материала с применением современных физико-химических методов анализа с использованием сертифицированных лабораторных приборов и установок. Для определения строительно-технических свойств вяжущих композиций, деформационных и структурных характеристик цементного камня использовано большое число гостированных методов.

Научная новизна диссертационной работы состоит в разработке оригинальной комплексной добавки на основе кристаллогидратов различного состава, полученной путём совместной гидродинамической обработки исходных компонентов в РПА, для ускоренного твердения цементного камня. При этом

– установлено, что комплексное применение различных кристаллогидратов, таких как гидросульфаталюминаты и гидросиликаты кальция ускоряет процесс гидратации цемента более интенсивно, чем при использовании их в отдельности;

– показано, что совместное использование пластификаторов и микродисперсной добавки кристаллогидратов способствует формированию плотной и прочной структуры цементного камня, что существенно улучшает его технические свойства.

Теоретическая и практическая значимость.

Теоретическая значимость работы состоит в научном обосновании влияния так называемого «затравочного» механизма образующихся в результате интенсивных воздействий на обрабатываемую среду в РПА кристаллогидратов на процессы гидратации и твердения цементного камня.

Практическая значимость состоит в том, что введение в систему цемент – вода добавки кристаллогидратов этрингита и гидросиликатов увеличивает прочность образцов во все установленные сроки твердения. Высокая степень дисперсности и кристалличности продуктов, образовавшихся на ранней стадии гидратации цемента при введении активированных кристаллогидратов, способствует уменьшению пористости и формированию плотной структуры цементного камня, расширению цементного камня в объёме и позволяет получать безусадочные бетоны, а также решить следующие задачи: ускорить сроки распалубки при естественном твердении бетона в условиях полигона, уменьшить затраты на термовлажностную обработку, повысить оборачиваемость форм, снизить себестоимость изделий, повысить трещиностойкость бетонов. При этом

– установлено, что использование добавки на основе САК повышает степень гидратации цемента на 5–12 % по сравнению с бездобавочными образцами. В присутствии добавки возрастает количество связанной воды на 10 % по сравнению с бездобавочным цементом;

– введение в систему твердеющего цементного камня добавок кристаллогидратов САК увеличивает прочность при сжатии в начальные сроки твердения (2–3 суток) на 15–20 % по сравнению с прочностью контрольных образцов. К 28 суткам прочность при сжатии с добавками выше на 10–15 %, а при изгибе – в среднем на 20–25 %. Установлено, что добавка САК обеспечивает больший эффект упрочнения цементного камня по сравнению с добавкой гидросиликатов;

– разработана комплексная добавка на основе активированного САК и гиперпластификатора MELFLUX, применение которой увеличивает сроки схватывания цементного теста и повышает прочность при сжатии в 2 раза. Оптимальным составом комплексной добавки является состав «САК 3 % + MELFLUX 0,3 %».

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.

Приводимые результаты описаны с учётом имеющихся достижений в рассматриваемой области, проверены в промышленных условиях, а основные результаты доложены на конференциях различного уровня.

Выводы и заключения по работе сделаны на основании данных, полученных различными физическими, химическими, физико-химическими и технологическими методами, не противоречат общепризнанным положениям и дополняют опубликованные экспериментальные данные других авторов.

Проверка результатов исследования.

Разработана технология товарной бетонной смеси и поведена промышленная её апробация в условиях завода АО «Подольск – Цемент» с применением различных видов и марок цемента. Результаты работы включены в технологические рекомендации получения ускорителей твердения цементного камня и бетона.

Апробация работы. Основные положения работы доложены на Международном семинаре-конкурсе молодых учёных и аспирантов, г. Москва, 2015 г.; Международной научно-практической конференции, г. Сургут, 2016 г.; на Научно-практической конференции, посвящённой 80-летию со дня рождения академика В.А. Легасова, г. Москва, 2016 г.; Молодёжном научном форуме с международным участием, г. Сочи, 2016 г.; Международном конгрессе, г. Москва, 2016 г.; Международной конференции, г. Краснодар, 2016 г.; Конкурсе «Московский молодёжный старт – 2016» по программе «УМНИК», г. Москва, 2016 г.; Фестивале науки, г. Москва, 2016 г.; Международном студенческом строительном форуме – 2016, Белгород, 2016 г.; Международной научной конференции МГСУ, г. Москва, 2016 г.; Международной конференции, г. Санкт-Петербург, 2016 г.

Достоинства работы.

Идея использования кристаллогидратов – аналогов продуктов гидратации клинкерных минералов с целью более эффективного управления процессами, лежащими в основе формирования структур твердения цементного камня, заслуживает самого пристального внимания и глубокого изучения.

Огромный вклад в её воплощение в реальные технологии внесли работы выдающего учёного в области химии и технологии вяжущих веществ В.В. Тимашева и его школы.

Предложенную автором технологию получения комплексной добавки кристаллогидратов методом гидродинамической активации в РПА для ускоренного твердения цементного камня следует рассматривать как продолжение традиций научных исследований, проводимых в МХТИ / РХТУ.

При этом, безусловно, среди всех кристаллогидратов наибольший интерес представляет этtringит. Следует признать, что этtringит до сих пор остаётся довольно сложным и не до конца изученным объектом исследований. Известно, например, что объёмное расширение этtringита наблюдается лишь в случае, если жидкая фаза насыщена или пересыщена ионами кальция. Этtringит, богатый железом, не оказывает деструктивного действия на цементный камень даже в отдалённые сроки твердения. При совместном введении кристаллогидратов, добавок-модификаторов и пластификаторов изменяется морфология частиц этtringита, скорость зародышеобразования, наблюдается замедление роста их кристаллов, увеличивается дисперсность, изменяются отношение длины к диаметру частиц, кривизна волокон.

Разумное и весьма результативное сочетание теоретических и прикладных исследований, безусловно, является отличительной чертой рецензируемой работы. Большое число используемых физико-химических и технологических методов исследования исходных компонентов и продуктов твердения, а также эксплуатационных свойств цементного камня, завершившихся их внедрением в производство, абсолютно убеждает в надёжности и достоверности проведённых исследований, в их научной и практической значимости.

Результаты исследований, полученные автором, могут быть рекомендованы для внедрения помимо традиционных сфер применения высокопрочных, расширяющихся и напрягающих цементов и бетонов на их основе также и для их службы в экстремальных условиях, для цементирования твёрдых и жидких радиоактивных отходов низкой и средней активности и во многих других областях науки, техники и производства.

Недостатки работы.

Несмотря на то, что в целом работа написана грамотно, логично, к сожалению, как в автореферате, так и в тексте диссертации встречаются ошибки, опечатки и некоторые неудачные выражения.

В главе 2 диссертации автором утверждается, что все экспериментальные данные подвергались математико-статистической обработке, однако оформление рисунков 3.1; 3.4; 3.5; 4.1; 5.1; 5.2 проведено без указания коридора ошибок.

Замечания по существу работы.

– На странице 58 диссертации автор отмечает, что роторно-пульсационный аппарат был им усовершенствован «в рамках существующих моделей». Однако ни в автореферате, ни в диссертации не приводятся сведений о том, был ли получен патент на устройство или на полезную модель. Как защищены в этом отношении авторские права?

– Таблица 3.3, стр. 75 диссертации: требует дополнительного пояснения то, почему для всех случаев интенсивность пиков гидратных соединений в ранние сроки выше, чем в 28 суток, а при введении 3 % смеси кристаллогидратов эта закономерность нарушается и более того направлена в противоположную сторону.

– Из таблицы 3.4, стр. 77 диссертации следует, что степень гидратации в системе «ПЦ + добавка $[\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ » выше, чем с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Однако объяснения этому факту не даётся. Как влияет активность извести на совместное действие кристаллогидратов?

– Раздел 4.3, стр. 96 диссертации, формула 4.1: как учитывалась величина дисперсности добавки при расчёте её количества от массы цемента?

– Рисунок 5.3, стр. 139 диссертации: фокус в точке, соответствующей 28 суткам твердения означает ли, что расширение цементного камня в этом возрасте не зависит от состава и способа введения САК.

– Известно, что $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ может присоединять до 18 молекул воды, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – до 2, CaO – от 2 до 8. По правилу Оствальда образование стабильных фаз протекает ступенчато путём последовательной смены метастабильных фаз. Какие формы кристаллогидратов формируются в цементном камне и при каких условиях? Какие различия наблюдаются при введении в систему цемент – вода добавок кристаллогидратов в сухом или гидратированном состояниях?

– По принципу Ле-Шателье при введении в систему одноимённых с продуктом реакции ионов наблюдается замедление скорости образования этого продукта. В этой связи возникает вопрос: каким образом взаимодействует этtringит, образующийся в цементном камне с этtringитом, введённым в виде добавки кристаллогидрата.

Сделанные замечания несколько не умаляют достоинства работы. Она выполнена на высоком научном уровне. Содержание автореферата полностью отвечает содержанию диссертационной работы. Основное содержание работы отражено в 11 публикациях, в том числе в 3 журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Диссертация полностью соответствует формуле паспорта специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких металлических материалов по пунктам 1.3; 1.4 и 2.

Заключение.

Диссертационная работы Еленовой Аурики Алмазовны является завершённой научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, содержащей научные результаты, выводы и рекомендации, отличающиеся новизной. Диссертация на тему «Разработка комплексной добавки для ускоренного твердения цементного камня» отвечает критериям, установленным Положениям о присуждении учёных степеней (постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.) для диссертаций, представленных на соискание

