

ОТЗЫВ

официального оппонента

доктора технических наук, профессора Тараканова Олега Вячеславовича на
диссертационную работу Гичко Николая Олеговича
на тему «Повышение прочности и морозостойкости тяжелого бетона
полифункциональной органоминеральной добавкой», представленную на
соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.1.5.-
Строительные материалы и изделия

Актуальность темы диссертационного исследования

В современной строительной практике бетон является основным конструкционным материалом. Физико-механические характеристики и долговечность бетона во многом определяются его макро- и микроструктурой. Существенное влияние на формирование микроструктуры бетона оказывают многие факторы, основными из которых являются состав и соотношение гидратных фаз, пористость, дисперсность микронаполнителей и состав заполнителей, водосодержание, химические добавки и условия твердения.

Формирование и возможность управления процессами структурообразования является важнейшей и актуальной задачей строительного материаловедения. Химическая модификация и оптимальная топология в сочетании с рациональным составом гидратных фаз и наполнителей позволяют создавать высокопрочные, многофункциональные бетоны нового поколения.

Диссертационная работа Гичко Николая Олеговича направлена на разработку научно обоснованных технологических решений, целью которых является получение тяжелого бетона, обладающего повышенной прочностью и морозостойкостью за счет использования органоминеральной добавки при сниженном расходе цемента.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

1. Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее получение тяжелого бетона с низким расходом цемента, обладающего повышенными эксплуатационными характеристиками, заключающееся в предварительном измельчении минеральных добавок с близкими удельными термодинамическими показателями с клинкерными минералами (энтальпия и энтропия образования, твердость и модуль упругости): кальций-силикатной - до 25-30 мкм, кальций-карбонатной – до 10-15 мкм, последующим их смешиванием с портландцементом, что приводит к образованию дополнительных центров кристаллизации и упрочнению

цементной матрицы (прочность при сжатии увеличивается на 65-76%, водонепроницаемость - с W8 до W16, морозостойкость - с F₁₅₀ до F₄₀₀).

2. Установлено, что модифицирование портландцемента 7 % бинарной кальциевой минеральной добавкой, содержащей 32-34 % известняка и 66-68 % диопсида приводит к изменению поровой структуры цементного камня, снижая количество макропор (диаметр более 73 мкм) на 25-28 % и увеличивая количество микро- и наноразмерных пор (диаметр до 50 нм) на 15 %. При этом на ранних сроках твердения наибольшее воздействие оказывает известняк, на поздних сроках – диопсид, что обусловлено их различным воздействием на процесс гидратации твердеющего цемента.

3. Установлено влияние рецептурно-технологических факторов, а именно способа приготовления бинарной минеральной добавки и содержания полифункциональной органоминеральной добавки, состоящей на 86-88 % из бинарной минеральной добавки и 12-14 % органической (поликарбоксилатный пластификатор) добавки, на формирование структуры цементной матрицы в процессе образования кристаллогидратов: органической составляющей – на снижение водопотребности бетонной смеси и повышение водонепроницаемости бетона; силикатной – на формирование кристаллической структуры в цементном камне.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость:

- дополнены теоретические представления о процессах взаимодействия заполнителей, вяжущего и полифункциональной органоминеральной добавки в компонентном составе бетонных смесей, о чем свидетельствуют повышенные эксплуатационные характеристики бетона при сниженном расходе портландцемента;

- на основе закона подобия теоретически обоснована целесообразность и необходимость использования кальций-силикатных и кальций-карбонатных минеральных добавок с близкими термодинамическими характеристиками и обладающих химическим сродством с клинкерными минералами и продуктами их гидратации для повышения прочностных характеристик цементной матрицы в цементных композитах;

- обоснована целесообразность применения поликарбоксилатного пластификатора, снижающего водоцементное отношение и влияющего на поровую структуру цементной матрицы в бетоне.

Практическая значимость работы:

- предложены оптимальные рецептурные и технологические (дисперсность, количество компонентов в вяжущей композиции) параметры модифицирования, вяжущего отдельными минеральными добавками

(волластонит, диопсид, известняк) и их комбинациями, обеспечивающие повышение прочностных характеристик цементных композитов (тяжелый бетон, цементно-песчаный раствор, цементный камень) (заявка на изобретение № 2015116430/03(025597), «Вяжущее»);

- определены параметры модифицирования портландцемента для получения цементных композитов с повышенными прочностными характеристиками и морозостойкостью (заявка на изобретение № 2023109096), «Портландцемент, модифицированный бинарной минеральной добавкой»);

- разработана рецептура и технология изготовления полифункциональной органоминеральной добавки, увеличивающей прочностные характеристики и морозостойкость цементных композитов (Патент № 2807457 «Полифункциональная органоминеральная добавка»);

- разработаны компонентные составы бетонных смесей, содержащие базовое (для класса В15) количество портландцемента, класса В20-В27,5 марки по морозостойкости F1150-F1400 и марки по водонепроницаемости W8-W16;

- разработаны проекты нормативных и технологических документов на тротуарную плитку, изготовленную из бетонной смеси, модифицированной полифункциональной органоминеральной добавкой и осуществлена производственная апробация предложенных решений.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Сформированные в работе научные положения, выводы и рекомендации соответствуют общепринятым теоретическим положениям строительного материаловедения и результатам известных исследований. Следует отметить системный подход к изучению темы, что находит отражение в структуре работы, методологии и последовательности выполнения исследований. Диссертационная работа представлена методически верно, а решение научной задачи выполнено на высоком научном и профессиональном уровне. Результаты работы опубликованы в ряде рецензируемых научных изданий и хорошо согласуются с литературными данными независимых исследователей.

Достоверность результатов исследований складывается из: методически обоснованного комплекса теоретических и эмпирических исследований; необходимого количества и диапазона испытаний с использованием современного поверенного научно-исследовательского оборудования; использования нормативных методов исследования, отвечающих требованиям действующих стандартов; статистической обработки эмпирических результатов с погрешностью не более 5 %. Подтверждение результатов лабораторных исследований и выводов по ним обеспечено

положительными испытаниями на производственных площадках (опытно-промышленная апробация).

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы (228 наименований), содержит 163 страницы машинописного текста, включает 30 рисунков, 43 таблицы и приложения.

Область исследований соответствует п. 1, 9 и 15 паспорта научной специальности 2.1.5 «Строительные материалы и изделия».

Общая характеристика работы

Во введении дается обоснование актуальности темы исследований, сформулированы цель и задачи для достижения поставленной цели, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе содержится аналитический обзор по теме исследования, в котором освещены направления повышения прочности и морозостойкости тяжелого бетона. Автор приводит оценку вклада ряда ученых в исследование физико-химических процессов гидратационного твердения портландцемента и структурообразования цементной матрицы с различными пластифицирующими и минеральными добавками. В результате чего сделано заключение о том, что для повышения прочности и морозостойкости цементных композитов необходимы сведения о механизме совместного влияния кальций-карбонатных и кальций-силикатных минеральных добавок и поликарбоксилатного суперпластификатора на состав кристаллогидратов цементной матрицы, на ее поровую структуру, на кинетику твердения композитов и на их эксплуатационные свойства. Необходимо установить корреляцию между составом фаз, микроструктурой матрицы и устойчивостью тяжелого бетона к деструктивным воздействиям низких температур.

Во второй главе приведены основные характеристики применяемых материалов и методы исследований сырьевых материалов и цементных композитов, составлена структурно-методологическая схема исследований. При этом особое внимание уделено характеристикам кальций-силикатных и кальций-карбонатных минеральных добавок. Обработку и анализ полученных экспериментальных результатов проводили согласно стандартным методикам и при использовании методов планирования эксперимента на базе современного программного обеспечения.

В третьей главе представлены результаты по изучению возможности повышения прочности цементной матрицы путем введения в состав бетона отдельных кальций-силикатных и кальций-карбонатных добавок и их комбинаций. Для обоснования выбора добавок сопоставлялись

термодинамические характеристики (энтальпии образования и энтропии, дзета-потенциала). Установлено, что наиболее близкие термодинамические характеристики, по отношению к клинкерным минералам, имеют диопсид, волластонит и известняк. Влияние количества этих добавок, как наиболее эффективные для применения с целью повышения активности цемента, автор далее подробно исследует на цементном камне, а затем на растворе и бетоне.

Исследование влияния выбранных минеральных добавок на прочность цементной матрицы проводили в дисперсном состоянии. Добавки вводили в количестве от 2-х до 11 % от массы портландцемента.

Анализ полученных результатов позволил установить, что в ранние сроки наиболее активное воздействие на прочность цементного камня оказывает известняк, вводимый в количестве до 3 %. В поздние сроки твердения, начиная с 3-х до 28 суток наибольшую активность проявляют диопсид и волластонит, вводимые в оптимальном количестве 6,5-7,0 и 5,0-5,5 %, соответственно. В результате дополнительных исследований установлено, что наибольшее влияние на упрочнение цементной матрицы на ранних сроках твердения оказывает известняк, повышая раннюю прочность цементного камня на 42 %, а к 28 суткам диопсид, так как он увеличивая марочную прочность при сжатии до 48 %, а прочность при изгибе – до 27 %, как в нормальных условиях твердения, так и при ТВО.

Также в этой главе приводятся сведения по исследованию фазового состава и микроструктуры цементного камня. Автором отмечено, что в цементной матрице бетона с использованием оптимального количества добавок увеличивается количество мелких пор с размером менее 1,2 мкм до 14 %, средних - на 15 %, а содержание крупных пор уменьшается на 28 %, что способствует снижению водопоглощения бетона и повышению его морозостойкости.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния вида и количества минеральных добавок на свойства цементно-песчаного раствора и бетона. Для оценки влияния вида и количества дисперсных минеральных добавок на прочность бетона в возрасте 1, 3, 7 и 28 суток и при твердении в условиях тепловлажностной обработки применен метод математического планирования эксперимента. В результате математической обработки которого получены уравнения регрессии. В результате установлено, что наибольшее упрочнение цементно-песчаного раствора и бетона обеспечивает комбинация минеральных добавок, включающих 1 часть известняка и 2 части диопсида, в количестве 7 % от массы цемента.

Дополнительное введение в цемент поликарбоксилатного суперпластификатора в количестве 0,8 – 1,0 % способствуют повышению

прочности, плотности, водостойкости с W8 до W16 и морозостойкости бетона с F₁₅₀ до F₄₀₀ при повышении класса бетона до B27,5.

В пятой главе приведены результаты использования предложенных рекомендаций в производственных условиях и технико-экономическая оценка предложенных решений. На основании полученного состава разработана технологическая схема производства бетонной смеси и изделий из нее.

Замечания по диссертационной работе

1. В работе использовано только по одному виду материалов: цемент, песок, щебень и один вид органической добавки. Очевидно, что в столь узком диапазоне достаточно сложно делать выводы о механизмах гидратации цементного камня в присутствии минеральных добавок и органоминеральных добавок.

2. Стр. диссертации 71 п. 3.2 автор отмечает: «Упрочнение цементного камня с известняком (2%) достигается за счет влияния известняка на контактную зону системы и процессы образования кристаллогидратов». Что понимать под контактной зоной системы и о каких процессах образования кристаллогидратов идет речь, поскольку их великое множество? Подобные утверждения требуют экспериментальных доказательств.

3. При анализе рентгенограмм допущены неточности в отношении межплоскостных расстояний гидратов. Значения $d=3,02\text{\AA}$; $2,77\text{\AA}$ отнесены одновременно к гидросиликату кальция и к гидрокарбоалюминату кальция, хотя $d=3,02\text{\AA}$ является главной линией кальцита $3,029\text{\AA}$ (10). По характеру отражений $d=2,776\text{\AA}$ – $2,73\text{\AA}$ – это C_3S , а $d=2,785\text{\AA}$ – $2,748\text{\AA}$ – это $\beta-C_2S$. Характерными отражениями моногидрокарбоалюминатов кальция являются $7,6\text{\AA}$ о.о.с. и $3,8\text{\AA}$ ср.с. и гидрокарбоалюминатов кальция трехкарбонатной формы – $8,92\text{\AA}$ о.с.; $4,46\text{\AA}$ с.; $3,99\text{\AA}$ с.; $2,87\text{\AA}$ о.с. и $2,45\text{\AA}$ с. Значение $d=3,10\text{\AA}$ отнесено к гидросиликату кальция, тогда как это характерное отражение извести ($d=3,11\text{\AA}$). Из этого следует, что механизм влияния добавок на состав гидратных фаз цемента представляется несколько иным. Отражения извести в составе с добавками снижаются незначительно, что говорит о меньшем участии добавок в реакциях. Напротив, отражения C_3S и $\beta-C_2S$ в присутствии кальцита возрастают, что свидетельствует о меньшем количестве этих безводных фаз, вступивших в реакцию. Не объяснен также механизм снижения интенсивности отражений извести в составе с суперпластификатором, что свидетельствует о замедлении гидратации цемента в его присутствии.

4. При анализе механизмов влияния добавок на процессы гидратации п. 3.3 целесообразно подтверждать их возможными химическими реакциями, желательно, с термодинамическим анализом.

5. Анализ результатов ДТА также требует более детального рассмотрения

с учетом результатов РФА. Например, в интервале температур 100-150°C (эндоэффект) удаляется не только свободная вода, но и гидратная вода этtringита и высокоосновных гидросиликатов кальция (ГСК) C-S-H (II). Низкоосновные ГСК имеют экзоэффект в интервале температур 830-860°C. Каким образом была определена «более глубокая гидратация цемента» в присутствии карбонатной муки?

6. В диссертации присутствует большое количество экспериментальных данных по оценке влияния различных минеральных добавок и их комбинаций, в том числе с пластификатором, на прочность растворов и бетонов. Однако, желательно проанализировать эти данные с позиций возможных механизмов действия добавок. Иначе достаточно сложно в целом оценить действия добавок, например, при изменении дозировок или их комбинаций.

7. В чем заключается различный характер влияния и механизмы действия добавок: на ранних стадиях наибольшее повышение прочности достигается при использовании известняка, а на поздних – с добавками диопсида и волластонита.

Сделанные замечания носят большей частью рекомендательный характер и не снижают научную и практическую значимость диссертационной работы.

Подтверждение опубликования основных результатов диссертации в научной печати

Результаты диссертации докладывались на международных и всероссийских конференциях и симпозиумах.

Основные результаты диссертации опубликованы в 23 научных статьях, включая 8 статей в журналах, входящих в перечень изданий, рецензируемых ВАК РФ, 3 в журналах, цитируемых в международных базах Web of Science и Scopus. Получен патент на изобретение и поданы 2 заявки на изобретения РФ.

Заключение

Диссертация Гичко Николая Олеговича является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, заключающиеся в разработке теоретических и практических основ получения тяжелых бетонов с пониженным расходом цемента, модифицированных минеральными и органоминеральными добавками, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие технологии бетонов и по критериям актуальности, научной новизны, практической значимости, обоснованности и достоверности выводов, степени опубликования результатов исследований, их апробации, методическому уровню и редакционной подготовки удовлетворяет требованиям п. 9

«Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор – Гичко Николай Олегович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.1.5 – Строительные материалы и изделия.

Официальный оппонент,
д-р техн. наук, профессор



04.06.2024 г.

Тараканов Олег Вячеславович

Диссертация защищена по специальности 05.23.05 — Строительные материалы и изделия

Организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», декан факультета «Управление территориями»

Почтовый адрес: 440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, д.28

Должность: декан

Адрес электронной почты: tarov60@mail.ru

Телефон: 8 (8412) 49-48-47



Тараканов О.В.
Заслуженный
Пенз. Е.А. Кошечкина