

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Марущак Уляни Дмитрівни «**Наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи та високофункціональні бетони на їх основі**», представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби, галузь знань 19 – архітектура і будівництво

Склад і структура дисертаційної роботи. Дисертація Марущак У.Д. представлена в об'ємі 432 с., в тому числі 358 с. основного тексту та 18 додатків, що вміщують відомчі технічні умови на в'язучі речовини та акти впровадження розробок у промислове виробництво з розрахунками економічної ефективності. Текст супроводжується 124 рисунками та 50 таблицями. Перелік використаних літературних джерел становить 306 найменувань. Зауважень щодо оформлення роботи немає.

Актуальність теми визначається сучасною тенденцією інтенсифікації робіт в будівельному комплексі – час від початку зведення об'єкту до введення його в експлуатацію визначає економічну доцільність виконання робіт, яка решті решт є їх ключовим стрижнем водночас з вимогами до якості. Робота автора поєднує ці задачі і пропонує шляхи вирішення саме комплексом, що вміщує як суто хімічні і технологічні можливості цементного виробництва для отримання надшвидкотверднучих систем, так і концептуальні нароби у сфері бетонознавства. До таких концептуальних розробок, як позначає автор, слід віднести пропозиції щодо отримання високофункціональних бетонів. Слід зазначити, що варіантність пропозицій в цьому напрямку залишає відкритими багато питань, серед яких співвідношення між показниками високої ранньої та проектної міцності. Особливою проблемою залишається забезпечення реологічних показників бетонних сумішей при використанні швидкотверднучих цементів. Отже, відповідність дисертаційної роботи вирішенню наведених питань підтверджує актуальність теми як і те, що робота виконувалась в межах держбюджетних науково-дослідних робіт МОН України у відповідності з напрямками роботи кафедри будівельного виробництва і відомої наукової школи Національного університету «Львівська політехніка».

Обґрунтованість основних наукових положень, висновків і рекомендацій базується на представленому в роботі аналітичному та експериментальному матеріалах. Їх аналіз, що наводиться далі, дозволить надати відповідну оцінку.

В **розділі I** виконаний високоаналітичний за суттєвістю літературний огляд з проблеми надшвидкотверднучих в'язучих для високофункціональних бетонів, що дозволило автору висвітлити фізико-хімічні основи наномодифікування цементуючих систем та бетонів і шляхи підвищення їх експлуатаційних властивостей. Підкреслюється, що крупні частинки портландцементу гідратуються тільки по поверхні, а негідратовані вбудовуються в мікроструктуру цементної матриці як мікронаповнювач. Отже, частину цементу можна замінити ультра дисперсними, здатними до хімічних процесів, добавками без погіршення міцності бетону. Автор робить висновок про те, що сучасні технології повинні передбачати управління процесами гідратації та синтезу міцності на кожному структурному рівні формування штучного каменя, в тому числі із застосуванням наномодифікування. Цей напрямок аналізується з декількох позицій, починаючи з ролі кристалографії основних складових в продуктах гідратації цементу – голчастих волокон С-S-H фази діаметром 10 нм, кристалогідратів алюмінатів, процесів колоїдної хімії та абсолютно грамотного порозуміння впливу енергетичного стану поверхні тонкодисперсних частинок на контактну-конденсаційні явища при твердненні цементної системи.

На підставі аналізу проблеми автор пропонує гіпотезу про розширення можливостей отримання надшвидкотверднучих цементів і високофункціональних бетонів шляхом використання комплексного багаторівневого модифікування за участю наночастинок різної хімічної природи та армувальних волокон.

До зауважень за розділом слід віднести наступні:

1. Деяко дискусійним здається термін «нанонаука» (ст..55)
2. На жаль, не проаналізовані результати досліджень з розробки ультрадисперсних швидкотверднучих цементів «Premium» за технологією Mikrodur компанії Dyckerhoff (проф. І.Я.Харченко).
3. Автор використовує термін «гіпотеза» замість «наукова гіпотеза» і це пом'якшує зауваження щодо відсутності посилання на наукові важливі у вирішенні поставлених задач.

В розділі 2 викладені методологічні принципи і технологія досліджень для досягнення поставленої мети роботи. Послідовно простежується системний підхід до організації досліджень та особливостей вихідних матеріалів, наведені нормативні документи, за якими визначалися властивості цементів, розчинових та бетонних сумішей, експлуатаційні показники бетонів різної функціональності.

Третій розділ дисертації присвячений визначенню принципів побудови тверднучої цементної системи при її наномодифікуванні. Показано, що основним принципом є комплексний підхід до максимальної реалізації фізичних і хімічних можливостей структуроутворення – організація щільної упаковки шляхом диференціації часток мінеральної складової модифікатора, обґрунтування ролі і використання нанорозмірної фракції (рис.3.10) разом з хімічними процесами нанорівня за участю органічних складових. Про це свідчить характер отриманих моделей заповнення міжзернового простору. Встановлено, що хімічна складова особливо ефективна при використанні інноваційного комплексу компанії BASF, який вміщує колоїдні часточки C-S-H гелю разом з нітратом натрію. Логічним є постановка досліджень, присвячених умовам формування міцності портландцементу в системі «портландит - поверхнево-активна речовина», враховуючи розвиток хімічних процесів в присутності кремнеземистої складової наномодифікаторів. Встановлено, що в присутності полікарбосилату зі значною поверхневою активністю підвищується дисперсність монокристалів портландиту, які здатні входити до структури гідросилікатів кальцію. При змінності речовинного складу наномодифікатора та витрати добавки комплексного прискорювача тверднення і полікарбосилата доведено можливість отримання 2-х добової міцності цементного каменя 60 МПа і 89 МПа на 28 добу, що є надзвичайно ефективним результатом.

До зауважень за розділом слід віднести наступні:

1. Використання таких термінологічних понять, як «жорсткі (непроникні) шари води» та «гнучкі (проникні)» при моделюванні потребує прикладного (експериментального) пояснення (ст..120).
2. Дані рис 3.31 свідчають про те, що присутність аеросилу не впливає на міцність наномодифікованого цементного каменя, оскільки вона однакова для складів №4 і №5. Але раніше було показано, що аеросил характеризується найвищою пуцолановою активністю (111,8 мг/г). Слід зазначити взагалі, що використання аеросилу при отриманні будівельного конгломерату є надзвичайно нетехнологічним.
3. Табл.3.5, наводить склад не портландцементної системи, а наномодифікатора та не співпадає з даними за складом згідно рис.3.31..

Четвертий розділ присвячений розробці надшвидкотверднучих цементуючих систем з реалізацією обґрунтованих принципів наномодифікування «знизу-вверх» та «зверху-вниз» при здійсненні випробувань за ДСТУ Б В.2.7-187 та ДСТУ Б EN 196-1. При використанні гідросилікатного наномодифікатора з високою питомою поверхнею в присутності полікарбосилату («знизу-вверх») отримано надшвидкотверднучий високоміцний портландцемент з показниками міцності через 10 год та 28 діб відповідно 20 та 84 МПа. Впровадження технології «зверху-вниз» здійснено з використання механоактивації цементної системи, що вміщує комплексний наномодифікатор у складі

метакаоліну, мікрокремнезему, аеросилу, полікарбосилату, натрію сульфату. Міцність через добу становить 34-37 МПа, на 28 добу 65-71 МПа, що визначає систему як СЕМ П/А-Q. Автор пояснює розвиток процесів при твердненні участю кристалів еtringіту, катіонів натрію та самоармуванням на наноструктурному рівні.

Спосіб механоактивації портландцементу як наномодифікування за схемою «зверху-вниз» в роботі здійснений до отримання питомої поверхні $640 \text{ м}^2/\text{кг}$ і при використанні поверхнево-активних речовин міцність цементного каменю (1:3) становила через 16 та 28 діб тверднення відповідно 27 і 64 МПа.

Після випробувань використання вуглецевих нанотрубок автором надано критичну оцінку впровадженню такого способу отримання надшвидкотверднучого портландцементу.

Доведена можливість отримання високорухливих високоміцних цементних композицій при використанні ультрадисперсних активних мінеральних добавок разом з мікронаповнювачем і хімічним комплексом, тобто з органомінеральним наномодифікатором. Запропонована рецептура з алюмінатно-сульфатною добавкою (АСД) дозволила отримати розплив стандартного конуса розрину 250-270 мм при $V/C=0,39$, тобто мати самоущільнювальну композицію з екстремальними значеннями ранньої міцності 36 МПа та стандартної 70 МПа. Можливість покращення її характеристик доведена шляхом направленої дворівневої армування: самоармування волокнистими гідросилікатами та макроармування базальтовим волокном.

Зауваження за розділом.

1. Порівняння впливу наномодифікування шляхом механохімічної активації на міцність цементу при використанні пластифікаторів різної природи ускладнене різним відношенням $C: П$ (табл. 4.7 – 1:2; табл. 4.8 – 1:3; табл. 4.9 – 1:2).
2. Недоцільно наводити такі рисунки, як рис. 4.18, що підтверджує незмінність продуктів гідратації, яка є очевидною.

В п'ятому розділі здійснена апробація можливостей надшвидкотверднучих високоміцних цементів, наномодифікованих способами «зверху-вниз» та «знизу-вверх» забезпечувати вирішення задач отримання бетону заданої функціональності в широкому діапазоні властивостей. Саме попередня визначеність принципів наномодифікування цементних систем дозволила автору регулювати властивостями бетону і рекомендувати область його найбільш ефективного використання. Основні випробування виконувались при витраті цементу в бетоні $350 \text{ кг}/\text{м}^3$, що є коректним і служить фактичною перевіркою дієздатності наномодифікуючої добавки згідно з методикою ДСТУ Б В.2.7-171. Наведені в таблицях показники переконливо свідчать про оригінальність цементуючої системи, що забезпечує високу якість бетонів. Найбільш цікавими і перспективними, на думку опонента, можна вважати пропозиції щодо інженерних цементуючих композитів.

Зауваження за розділом.

1. Поняття «архітектурний» бетон, згадане автором, передбачає, перш за все, отримання максимально бездефектної вертикальної поверхні при монолітному укладанні, тому обрані критерії відповідності (рухливість та міцність) при використанні методу ортогонально-центрального композиційного планування можна вважати коректними для бетону, але не відносячи їх до архітектурного бетону (ст. 242).

2. В розділі 5.3 досліджуються бетони на основі отриманого дисперсно-армованого наномодифікованого портландцементу, тому не ясно рецептурне призначення фібри – в цементі, чи додатково в бетоні.

3. Демонстрація пластичного руйнування бетону при ударі на рис. 5.24 очевидна для зразка на основі наномодифікованого надшвидкотверднучого цементу (б), але не дисперсно-армованого (в).

4. Вважаю недоцільним наводити дифрактограми цементного каменю при нагріванні до 200°C (рис.5.38), досліджуючи композити, стійкі в умовах більш високих температур.

Шостий розділ свідчить про ефективність досліджених надшвидкотверднучих цементних систем, підтверджену практикою їх промислового використання у високофункціональних бетонах і спеціальних будівельних розчинах. Серед них використаний при монолітному укладанні в перекриття бетон міцністю на 2 добу 27,4 МПа, самоущільнювальний дисперсно-армований бетон при бетонуванні промислової підлоги класу за міцністю С35/45, бетон для ремонту мосту класу за міцністю С50/60, а також ремонтні сухі будівельні суміші. Виконані економічні розрахунки на основі ринкових цін та запропонованої рецептури матеріалів свідчать про техніко-економічну доцільність розробок автора.

Зауваження за розділом.

1. В рецептурі сумішей для ремонту основ ТзОВ з П «Хенкель Баутехнік (Україна) практично не використовується глиноземистий цемент, тому не зовсім коректно посилатися на його заміну розробленою цементною композицією СЕМ П/А-Q 42,5R.

Отже, наведений аналіз досліджень за розділами дисертаційної роботи дозволяє зробити загальні висновки про те, що основні наукові положення є **обґрунтованими і такими, що базуються на отриманих експериментальних результатах.** До таких положень слід віднести системність підходу в розкритті закономірностей процесів гідратації цементних систем на нанорівні за участю ультратонкодисперсних мінеральних, органічних та органо-мінеральних комплексів широкого спектру речовинного складу та технологічних можливостей, які супроводжуються синергетичним ефектом і реалізуються шляхом багаторівневого управління структуроутворенням наномодифікованої надшвидкотверднучої високоміцної цементної матриці та бетонного конгломерату заданої функціональності. В найбільш узагальненому вигляді комплекс цих положень, на думку опонента, становить **наукову новизну** дисертаційної роботи Марущак У.Д. Можна погодитись з усіма з 6 положень наукової новизни роботи, що сформульовані автором, за їх сутністю.

Практичне значення роботи полягає в розробці та доведенні до промислового впровадження на підставі розроблених та затверджених відомчих нормативів надшвидкотверднучих високоміцних цементів ($f_{cm2}/f_{cm28} = 0,52-0,72$), ефективність яких забезпечена комплексною реалізацією хіміко-технологічних способів наномодифікування, та високофункціональних бетонів класів за міцністю від С35/45 до С70/85, а також ефективних сухих сумішей для спеціальних робіт.

Достовірність висновків і рекомендацій, викладених у дисертаційній роботі Марущак У.Д., підтверджується достатнім обсягом виконаних теоретичних та експериментальних досліджень, методично правильною і системною їх постановкою, а також підтвердженням у виробничих умовах. Підготовлені технічні умови ТУ У 23.5-02071010-172:2017 «Наномодифіковані портландцементні композиції з високою ранньою міцністю» та ТУ У 23.5-02071010-174:2018 «Наномодифіковані надшвидкотверднучі портландцементи» дозволяють пропонувати розробки автора для широкого промислового впровадження.

Повнота публікацій та апробації роботи. Наукові праці, які опубліковано за темою дисертації, містять основні наукові положення, результати теоретичних та експериментальних досліджень, висновки та рекомендації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 54 наукові праці, з них, 20 статей у фахових наукових виданнях України, 7 – у виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз (Scopus, Index Copernicus, Baz Tech), та у періодичних виданнях інших держав, 3 – у інших виданнях, 3 патенти, 1 навчальний посібник (у співавторстві), 20 публікацій, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації.

Ідентичність автореферату основним положенням дисертації.

Автореферат дисертації оформлений відповідно до чинних вимог, містить всі необхідні елементи, які повністю відображають основні структурні частини дисертації. Зміст автореферату є ідентичним основному змісту дисертації та опублікованим роботам.

Загальні зауваження по роботі.

1. В літературному огляді більш коректним було б прийняття єдиного стилю посилання – з наведенням або прізвища, або тільки номера джерела.

2. Зазначається деяка перевантаженість дисертації за рахунок повернення автора перед початком майже кожного експериментального розділа до загальних характеристик проблеми (ст.133-144; 181; 218-219; 241 тощо).

3. На жаль, виконані дослідження не торкаються питання розвитку структуроутворення наномодифікованих систем в часі з врахуванням інтенсивного вичерпання портландитового резерву активними кремнеземистими та алюмосилікатними складовими швидкотверднучих композицій..

В цілому потрібно зазначити, що знайомство з дисертацією Марущак У.Д. залишає враження надзвичайної потужності і глибини науково-дослідної роботи, її високої «якості».

Дисертація відповідає паспорту спеціальності 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби за основними напрямками.

Висновок

Дисертаційна робота Марущак У.Д. «Наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи та високофункціональні бетони на їх основі» є завершеною науково-дослідною роботою, що може бути кваліфікована як перспективний науковий напрямок, містить нові наукові результати, які в комплексі вирішують науково-прикладну проблему розроблення теоретичних основ одержання надшвидкотверднучих цементуючих систем для високофункціональних бетонів з покращеними будівельно-технічними властивостями шляхом системного наномодифікування нано- і ультрадисперсними органо-мінеральними комплексами і здійснення направленою багаторівневого керування процесами структуроутворення. За актуальністю, науковою новизною отриманих результатів, їх достовірністю та практичною значимістю робота відповідає вимогам МОН України та пп. 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», які ставляться до робіт на здобуття доктора технічних наук, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р., а її автор, Марущак Уляна Дмитрівна, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби.

Офіційний опонент,
професор кафедри технології
будівельних конструкцій і виробів
Київського національного університету
будівництва та архітектури
д.т.н., професор



Р. Ф. Рунова

19.03.19.

Особистий підпис проф. Рунова Р.Ф. підтверджую
Вчений секретар Ради КНУБА
к.т.н, доцент



О.С.Петренко