

67-72-31/2  
22.03.19

## **ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА**

про дисертаційну роботу **Марушак Уляни Дмитрівни** на тему  
**«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

**Актуальність теми.** Сучасні технології будівництва будівель і споруд все більше орієнтовані на зниження виробничих трудо- та енерговитрат, а також прискорення темпів будівництва об'єктів. Основним в'язучим матеріалом для цього є цемент. Застосування спеціальних різновидів цементу типу глиноземистих, шлаколуужних і т.п., що мають високу швидкість набору міцності, приводить до підвищення собівартості виробів, ускладнення технології укладання і ущільнення сумішей на їх основі. Крім того, вироби на основі цих в'язучих не завжди мають необхідну міцність, морозо- і корозійну стійкість. Існуючі сьогодні органічні і мінеральні добавки здатні значно підвищити кінетику твердіння традиційних портландцементних в'язучих без підвищення собівартості бетонів за рахунок використання внутрішніх резервів. Тому розробка теоретичних основ модифікації таких в'язучих на нано- і мікрорівнях та створення бетонів надвисокої швидкості набору міцності є актуальним завданням, яке вирішується в дисертації.

### **Науковою новизною роботи є:**

1. Грунтуючись на суті стеричного ефекту, який полягає у формуванні просторового «частоколу Ленгмюра» на поверхні частинок цементу при малих концентраціях полікарбоксилатної добавки, що полегшує доступ води до цементних зерен, автор приводить колоїдно-хімічне обґрунтування щодо можливості збільшення швидкості набору міцності цементних систем в тому числі за рахунок зниження концентрації полікарбоксилатних суперпластифікаторів. Показано, що в разі більш високих кількостей добавки між ділянками молекулярного ланцюга молекули полікарбоксилату виникає гідрофобне відштовхування, створюються «стисненні» умови, що перешкоджає гідратації, тим самим, ефективність дії добавки знижується.

2. Запропоновано коефіцієнт поверхневої активності, який дозволяє кількісно визначити збільшення поверхневої енергії наночастинок, а також

частинок схожих з ними за розмірами і тим самим оцінити величину вкладу окремих фракцій нано - і мікрочастинок в сумарну енергетику цементних систем, що дозволяє направлено її регулювати для забезпечення необхідних показників одержуваного матеріалу.

3. На основі розробленого комплексного моделювання запропонована система оцінки ефективності наномодифікування цементовмісних систем полікарбонатними суперпластифікаторами і ультрадисперсними мінеральними добавками, яка дозволяє якісно і кількісно охарактеризувати механізм істотного підвищення ранньої міцності і експлуатаційних характеристик бетонів.

4. Отримали подальший розвиток уявлення про вплив полікарбонатів на процеси структуроутворення в цементовмісних системах на основі проведених розрахунків енергій взаємодії між частинками.

5. Отримали подальший розвиток уявлення про механізм модифікації цементних в'язучих на нано- і мікрорівнях при використанні мінеральних добавок і полікарбонатних суперпластифікаторів, який забезпечений синергізмом дії цих добавок, і дозволяє прискорити утворення зародків кристалізації, особливо в ранні терміни твердіння, забезпечити додаткову кількість кристалічних контактів, при одночасному підвищенні однорідності розподілу новоутворень в об'ємі.

6. Отримали подальший розвиток уявлення про принципи вдосконалення структури цементних бетонів за рахунок спрямованого мікро- і макроармування його структурних рівнів.

7. Експериментально отримані в роботі закономірності зміни фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей наномодифікованих цементовмісних систем, що підтверджують теоретичні положення дисертації.

**Достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій** та методик забезпечена використанням комплексу незалежних методів досліджень, які взаємно доповнюють один одного. Узгодженість теоретичних положень з експериментальними дослідженнями та розрахунками дозволило автору вивести правильні закономірності і на цій основі зробити обґрунтовані висновки.

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій.** Під час виконання дисертаційної роботи автор виконав критичний огляд літературних джерел. На основі аналізу фізико-хімічних основ

модифікування цементних систем на нанорівні у роботі сформульовано теоретичні уявлення автора і гіпотеза досліджень. Результати теоретичних досліджень автора, зроблені ним висновки і рекомендації погоджуються з існуючими уявленнями та підтверджені результатами експериментальних і натурних досліджень, отже, є обґрунтованими.

### **Практичне значення отриманих результатів.**

Розроблено ряд нормативних документів, в тому числі технічні умови «Наномодифіковані портландцементні композиції з високою ранньою міцністю» та «Наномодифіковані надшвидкотверднучі портландцементи». Результати досліджень пройшли дослідно-промислово перевірку при випуску партій сухих будівельних модифікованих сумішей на основі надшвидкотверднучих портландцементних композицій, що підтверджено відповідними актами. Економічна ефективність отриманих результатів підтверджена економічними розрахунками.

### **Зміст і оформлення дисертації, її завершеність.**

Дисертація складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел із 306 найменувань та 18 додатків. Дисертаційна робота викладена на 432 сторінках, основна частина дисертації викладена на 288 сторінках, у роботі міститься 124 рисунка, 50 таблиць.

У **анотації** приведено основний зміст дисертаційної роботи автора. Наведено ключові слова, які найчастіше вживаються у роботі. Приведена анотація англійською мовою. Наведено список опублікованих праць за темою дисертації. Зазначені публікації апробаційного характеру.

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, мета і задачі досліджень, визначені об'єкт та предмет досліджень, наведено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, відомості про структуру дисертації, публікації та апробації результатів дисертаційного дослідження.

У **першому розділі** дисертації розглянуто особливості сучасних технологій будівництва об'єктів з цементного бетону в умовах зростаючих вимог, обумовлених зміною екологічних, кліматичних, механічних і технологічних факторів. Показано, що ефективно забезпечувати ці вимоги можна за рахунок широкого застосування бетонів з особобистротвердіючих високорухомих бетонних сумішей. Наведено особливості одержання, складів і властивостей застосовуваних в сучасних умовах швидкотверднучих цементів. З

позицій колоїдної хімії розглянуто фізико-хімічні основи модифікування цементних в'язучих за допомогою нанотехнологій. Показано, що наномодифікування дозволяє змінити склад новоутворень цементу, інтенсифікувати процеси структуроутворення і прискорити твердіння цементу і бетону. Застосування дисперсного армування забезпечує крім цього, поліпшення фізико-механічних властивостей бетонів. Сформульовано гіпотезу дослідження.

**У другому розділі** дисертаційної роботи представлена блок-схема досліджень. У розділі проведено обґрунтування вибору матеріалів для виготовлення цементних сумішей і бетонів, а також дана характеристика обраних матеріалів, в тому числі цементів, дрібного і крупного заповнювачів, хімічних і мінеральних добавок. У цьому ж розділі наведені методики досліджень, а також прилади та обладнання, на яких ці дослідження проводили. За розділом сформульовано висновки.

**У третьому розділі** роботи дана оцінка ефективності ультрадисперсних мінеральних добавок в цементних системах. Визначено коефіцієнти поверхневої активності і ефективна товщина плівок води на частинках твердої фази, показані способи управління ними. Показано, що введення в цементну пасту ультрадисперсних мінеральних добавок приводить до істотного збільшення в'язкості системи і зниження водовідділення. Подано аналіз пуцоланової активності мінеральних добавок і визначені її кількісні значення, що впливають на міцність цементного каменю. Розглянуто і уточнено нанотехнологічні принципи моделювання процесів раннього структуроутворення цементуючих систем. Проведено розрахунок відстані між частинками в цементному тісті в присутності суперпластифікатора, мінеральної добавки і без них. На підставі моделювання проведена кількісна оцінка стану порового простору, міжзернового простору і об'єму продуктів гідратації в цементному камені. Розкрито особливості колоїдно-хімічних процесів взаємодії в наномодифікованих цементних системах в присутності добавок. Зроблені розрахунки  $\zeta$ -потенціалів, товщини ПЕШ і дифузійного шару ПЕШ. Розрахована енергія взаємодії між частинками в присутності нанодобавок і показані можливості регулювання властивостями цементних систем. Сформульовано висновки за розділом.

**Четвертий розділ** дисертації присвячено дослідженню розроблених наномодифікованих надшвидкотвердуючих портландцементних систем.

Наведено результати дослідження кінетики твердіння цементного каменю в присутності хімічних і мінеральних добавок. Розроблено матриця і приведено двохфакторний експеримент. На основі застосування електронної мікроскопії та рентгенофазового аналізу досліджено структуру цементних композитів і склад новоутворень в різні терміни твердіння: від декількох годин до 28 діб. У розділі наведені результати досліджень композитів на механоактивованому цементі. Прискорення колоїдно-хімічних процесів в таких системах і інтенсивне зростання їх міцності доведено дослідженнями тепловиділення при твердінні. Наведено результати дослідження впливу полікарбоксилатів і вуглецевих наночастинок на реологічні властивості цементного тіста і фізико-механічні властивості цементного каменю. Також в розділі наведені дані про вплив органо-мінеральних модифікаторів на структуру і властивості цементних композитів. Показано вплив дисперсного армування на структуру і властивості цементного каменя і бетону. За розділом сформульовано висновки.

**П'ятий розділ** дисертації присвячено дослідженню властивостей і розробки складів надшвидкотверднучих високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих цементних систем. Визначені технологічні характеристики сумішей і фізико-механічні та експлуатаційні показники бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій, як у ранньому віці, так і у марочному віці. Показано, що високорухомі бетонні суміші на основі наномодифікованих цементних систем мають низькі показники водо- та розчинівідділення. Розглянуто вплив наномодифікування на будову порового простору таких бетонів. Приведено матриці планування двофакторного експерименту. Показано, що багаторівневе модифікування структури бетонів дозволяє підвищити не тільки їх міцність, але і тріщиностійкість і ударну в'язкість. Запроектовано склади швидкотверднучого та самоущільнюваного бетонів. До розділу сформульовано висновки.

**У шостому розділі** дисертації представлені результати дослідно-промислової перевірки результатів дослідження. Показано, що основним напрямком виробничої перевірки було розробка і застосування складів сухих сумішей на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем, а також промисловий випуск товарного бетону на основі наномодифікованих цементів. Було здійснено випуск самоущільнювальних дисперсно-армованих бетонів з проектною міцністю

60...65 МПа. Приведені розрахунки економічної ефективності впровадження розробок. За розділом сформульовано висновки.

**Висновки** повністю відображають результати виконаних досліджень. У додатках наведено список опублікованих праць за темою дисертації, акти дослідно-промислових впроваджень результатів дисертаційного дослідження здобувача, нормативні документи (зокрема технічні умови), які розроблено на основі наукових положень дисертаційного дослідження здобувача, а також розрахунки економічної ефективності від впровадження розробок здобувача.

**Повнота викладу наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, в опублікованих працях.**

За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 54 наукові праці, у тому числі 20 у спеціалізованих фахових виданнях України, 7 – у виданнях, які включені до Міжнародних наукометричних баз даних, 3 патенти України на корисну модель, 1 навчальний посібник у співавторстві, 3 додаткові публікації. Наукові публікації достатньо повно відображають основні результати дисертаційної роботи автора. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на наукових конференціях і семінарах України, Словаччини, Німеччини, Польщі, Чехії.

**Ідентичність змісту автореферату та основних положень дисертації.**

Зміст автореферату відповідає основним положенням дисертації та достатньо повно їх відображає.

**Зауваження щодо змісту дисертації:**

1. При висвітленні основних положень дисертаційної роботи автор вживає терміни «неклінкерна частина в'язучого», «процеси взаємодії в неклінкерній частині в'язучого», «з врахуванням ступеня дисперсності та взаємозв'язку елементів з величиною порового простору», «частинки, які мають хімічну спорідненість з продуктами гідратації і є центрами кристалізації» (с. 2), що потребують додаткового пояснення.

2. Автор стверджує, що механізм наномодифікування добавками полікарбонатів зумовлений їх високою поверхневою активністю, яка визначає їх адсорбційну здатність на межі розділу фаз (с. 3). Разом з тим, електрокінетичний потенціал цементних суспензій в присутності розчинів

полікарбоксилатів (наші прямі визначення і літературні дані) нижчий, ніж суспензій з розчинами меламін- або нафталінформальдегідних сполук.

3. При формулюванні 2-го пункту наукової новизни незрозуміло, які параметри використано при аналізі ультрадисперсних компонентів, і які конкретно компоненти маються на увазі.

4. У роботі (розділ 2) для об'єктивної оцінки впливу різних видів піску на міцність дрібнозернистих бетонів в роботі необхідно було привести склади цих бетонів. Варіювання співвідношенням між крупним і дрібним заповнювачем дозволяє значно впливати на властивості бетону. Крім того, спірним є запропонований автором метод підбору композиційного дрібного заповнювача, виходячи з досягнення мінімальної пустотності суміші заповнювачів, оскільки визначальним в цьому випадку є відповідність їх гранулометрії нормативним вимогам.

5. При представленні впливу ультрадисперсних добавок на властивості портландцементів (розділ 3) слід пояснити суть терміну «умовна в'язкість», показника  $K_v$ , а також обґрунтувати можливість його визначення через 24 год. Крім того, важливо пояснити механізм підвищення ефективності дії суперпластифікаторів та можливості зменшення їх кількості в присутності ультрадисперсних добавок.

6. Не зрозуміло, що має на увазі автор під «оптимізацією міжзернового простору цементної матриці із зменшенням відстані між поверхнями, спорідненими з продуктами гідратації», а також що є критерієм оптимізації (с. 118). При цьому слід пояснити формулу 3.5, яка є основою подальших розрахунків.

7. При дослідженні електрокінетичного потенціалу цементуючих систем (с. 142) дисертант висловлює твердження про менше абсолютне значення  $\zeta$  – потенціалу в суспензіях з полікарбоксилатом, ніж в суспензіях без нього, що потребує додаткового підтвердження.

8. Для дослідження явища адсорбційного модифікування гідратних фаз (портландиту) добавками полікарбоксилатів автором здійснено вирощування

монокристалів  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  у різних середовищах. При цьому не ясно, за рахунок чого відбувається уповільнення росту кристалів портландиту в присутності полікарбонатів, а також слід пояснити механізм коагуляції пор при введенні полікарбонатних суперпластифікаторів.

### **Висновок.**

Зазначені зауваження не мають принципового характеру і не знижують загальну позитивну оцінку роботи. Дисертаційна робота **Марущак Уляни Дмитрівни** є завершеною науковою працею, в якій одержано нові науково обґрунтовані результати. За актуальністю теми, ступенем обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірністю, науковою новизною і практичною цінністю дисертаційна робота відповідає вимогам п. 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року, що пред'являються до докторських дисертацій, 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 дорожньо-будівельних матеріалів і хімії Харківського національного автомобільно-дорожнього університету,  
доктор технічних наук, професор



С.М. Толмачов

