

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

Подана на відгук дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів теоретичного та експериментального матеріалу, загальних висновків, списку використаної літератури (306 найменувань) та 18 додатків. Обсяг роботи становить 432 сторінки, з них 288 сторінок основного тексту, включаючи 124 малюнка та 50 таблиць. Оформлена робота згідно чинних вимог.

Актуальність роботи. Зв'язок роботи з науковими програмами.

Робота є актуальною, тому що на сучасному етапі розвитку будівельних технологій при широкому застосуванні бетонних сумішей підвищеної рухомості важливим критерієм стає забезпечення інтенсивної кінетики набору міцності бетону в ранній період твердіння. Проте використання надшвидкотверднучих цементів в реальних умовах будівельного ринку України є проблематичним завдяки необхідності створення окремих технологічних ліній виробництва таких в'язучих. Відповідно задача створення ефективних модифікованих надшвидкотверднучих цементуючих системи на основі портландцементного клінкеру є актуальною і має значний практичний сенс. Ця задача може бути вирішена за рахунок впровадження нанотехнологічної концепції, що ґрунтується на застосуванні прийомів управління структурою матеріалу на ультрамікромасштабному рівні побудови твердої фази і порового простору. Для управління структурою вводяться спеціально синтезовані первинні нанорозмірні компоненти для утворення наномасштабних об'єктів.

Дисертацію виконано в межах держбюджетних науково-дослідних робіт «Розроблення малоенерговмісних полікомпонентних цементуючих матеріалів для високофункціональних будівельних розчинів та бетонів» (номер держреєстрації 0113U001370) та «Основи технології створення наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементів та високоміцних дисперсно-армованих композитів з підвищеною ударною в'язкістю на їх основі» (номер держреєстрації 0117U004446) відповідно до тематичного плану Міністерства освіти і науки України, а також в межах НДР «Розробка та дослідження модифікованих бетонів 2 різного функціонального призначення на

основі портландцементів ПАТ «Івано-Франківськцемент» відповідно до договору № 0532 (номер держреєстрації 0116U006710), які виконувались на кафедрі будівельного виробництва Національного університету «Львівська політехніка».

Основні наукові результати ті їх новизна. Положення наукової новизни роботи викладені стисло та конкретно. Найбільш важливі результати наукової новизни роботи вважаємо, насамперед, наступні:

– розроблено теоретичні основи створення високо рухливих наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем для високофункціональних бетонів, суть яких полягає у розкритті та використанні закономірностей направленої управління процесами структуроутворення та синтезу міцності цементного каменю шляхом модифікування органомінеральними нанодобавками для формування багаторівневої структури;

– поглиблено наукові уявлення про формування ієрархічної структури цементних систем на мікро- і нанорівнях на основі мультипараметричного аналізу гранулометричного розподілення ультрадисперсних компонентів з врахуванням ступеня їхньої дисперсності, взаємозв'язку елементів матриці та порового простору із зменшенням усередненої відстані між частинками в 2,6–3,5 рази за рахунок введення 0,5–0,7% нанорозмірних частинок, що створює умови самоорганізації, реалізації контактної-конденсаційних явищ у процесі синтезу міцності цементного каменю в ранній період тверднення;

– розвинуто уявлення про механізм процесів наномодифікування портландцементних систем за участю мінеральних нанодобавок у поєднанні з високоефективними суперпластифікаторами з врахуванням синергетичних ефектів, що визначаються оптимізацією міжзернового простору, стимулюванням гомо- і гетерогенного зародкоутворення та ранньої пуцоланової реакції енергетично активних нанорозмірних елементів з утворенням додаткової кількості гідросилікатних C-S-H(I) фаз, їх рівномірним просторовим розподіленням, адсорбційним модифікуванням кристалічних продуктів гідратації та зростанням кількості контактів з формуванням дрібнокристалічної, щільної та мінімально напруженої мікроструктури цементуючої матриці на ранніх стадіях структуроутворення;

– запропоновано новий підхід до управління структурою високо функціональних бетонів класів за міцністю C35/45–C70/85 на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем, що

ґрунтується на комплексі експериментально-статистичних моделей показників, які кількісно характеризують синергетичну дію полікарбоксилатних суперпластифікаторів та нанодисперсних мінеральних складових у механізмі істотного зростання їхньої ранньої та проектної міцності, забезпеченні регламентованих експлуатаційних властивостей;

– визначено принципи багаторівневого дисперсного армування кожного масштабного структурного рівня високофункціонального бетону: на макрорівні – дисперсними волокнами, на мікрорівні – за рахунок утворення волокнистих гідратних новоутворень, які підвищують опір руйнуванню при реалізації явища «самомікроармування» та сприяють ущільненню неклінкерної частини цементуючої матриці;

– подальший розвиток отримали наукові основи розроблення дисперсноармованих високофункціональних бетонів з підвищеною ударною в'язкістю (80–85 Дж/см³), які полягають у зниженні дефектності структури поверхневого шару та контактної зони цементний камінь–крупний заповнювач, зростанні кількості твердої фази з оптимізацією системи введенням елементів різних масштабних рівнів структури, а також у формуванні нанодисперсних гідратних новоутворень в цементуючій матриці, порівневному дисперсному армуванні, що створює структурні умови гальмування тріщин та розподілення енергії зовнішніх впливів по об'єму матеріалу.

Практичне значення дисертаційної роботи полягає в тому, що

– розроблено наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи та високофункціональні бетони на їх основі, впровадження яких при безвібраційній технології бетонування та вирішенні завдань підвищення показників ранньої міцності забезпечує скорочення виробничого циклу, збільшення оборотності опалубки та прискорення зведення будівельних конструкцій;

– запропоновано технологічні рішення використання наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем у складі бетонів для монолітного бетонування безбалкового перекриття та вертикальних конструкцій (ТзОВ «ТВД», ПП «Полібуд-06»), для промислових підлог (ТзОВ «Бауербуд»), для ремонту мостів (ТзОВ «Волинська мосто-будівельна компанія»). Результати випробувань підтвердили забезпечення необхідних технологічних властивостей бетонної суміші на основі наномодифікованих цементуючих систем та підвищених міцнісних характеристик бетону в ранні терміни тверднення,

зокрема в умовах знакозмінних температур. Укладено ліцензійний договір з ТзОВ «Вестбетонбуд» на передавання патенту України № 121367 на корисну модель;

– за результатами досліджень розроблено 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», на основі яких у виробничих умовах ТзОВ «Ферозіт» та ТзОВ з П «ХенкельБаутехнік (Україна)» здійснено випуск сухих будівельних сумішей з покращеними технологічними та експлуатаційними характеристиками для ремонту та відновлення бетонних і залізобетонних конструкцій;

– результати дисертаційної роботи використано при розробленні складів модифікованих бетонів спеціального призначення, серед яких швидко тверднучі високоміцні бетони для роботи в умовах підвищених до 300 °С температур згідно з договором на створення науково-технічної продукції між ПраТ «Івано-Франківськцемент» та Національним університетом «Львівська політехніка»;

– показано ефективність використання високо функціональних дисперсноармованих бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем для спорудження та введення в експлуатацію в короткі терміни (через 1–3 доби) фортифікаційних, захисних та інших типів конструкцій спеціального призначення, які експлуатуються в умовах дії високошвидкісного удару;

– отримані в дисертації теоретичні й методологічні результати використовуються в навчальному процесі у Національному університеті «Львівська політехніка».

Апробація основних теоретичних і практичних результатів дисертації на підприємствах та в організаціях, яка є досить широкою, підтверджується відповідними актами про впровадження, наведеними у додатках.

Все вищезазначене підтверджує достовірність і практичну значимість отриманих результатів.

Аналіз основного змісту роботи.

У вступі приведені відомості щодообґрунтованості обраної теми, мети та задач досліджень, наукової новизни та практичної цінності роботи, апробації одержаних результатів, ступеня опублікування основних положень дисертації.

У першому розділі проведено аналіз наукових літературних джерел, присвячених проблемам одержання надшвидкотверднучих в'язучих для високофункціональних бетонів. Розглянуті основні принципи модифікування високо рухливих цементуючих систем на мікро- і нано структурному рівнях, а також визначено теоретичні передумови досліджень.

Проаналізовано шляхи підвищення експлуатаційних показників високофункціональних бетонів. Показано, що для вирішення задачі підвищення ранньої та проектної міцності та інших регламентованих експлуатаційних характеристик високофункціональних бетонів в умовах підвищеної рухливості бетонних сумішей ефективним є застосування надшвидкотверднучих в'язучих. Інші методи вирішення даної задачі (використання добавок-прискорювачів тверднення, механоактивація цементу, проектування складів з низьким В/Ц тощо) мають певні недоліки при необхідності застосування високорухливих сумішей. Перспективним напрямком технології покращення експлуатаційних властивостей швидкотверднучих портландцементних в'язучих є модифікування їх структури шляхом введення нанорозмірних частинок або за рахунок синтезу нанометричних елементів в об'ємі матеріалу.

Проведений аналіз закономірностей синтезу ранньої міцності цементних композитів і формування їх малodefектної структури, а також закономірностей розвитку тріщин у бетонах, що дало підстави для формулювання наукової гіпотези проведених досліджень.

У другому розділі обґрунтовано вибір методів створення наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем та високо функціональних бетонів на їх основі, наведені принципи вибору та характеристики вихідних матеріалів. Також наведена розроблена загальна блок-сема досліджень, яка ілюструє організаційно-методологічний підхід, прийнятий при виконанні роботи.

Для розроблення надшвидкотверднучих цементуючих систем завдяки спрямованому формуванню наноструктур застосовано портландцементи ПЦ-І та ПЦ-ІІА, а також декілька сучасних модифікаторів, зокрема суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу. Проведено порівняння технічного ефекту від застосування різних добавок - пластифікаторів.

У третьому розділі обґрунтовано принципи наномодифікування високо рухливих портландцементних в'язучих, а також теоретичні основи розроблення наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем. Оцінено ефективність різних ультрадисперсних добавок та їх сумісну роботу з пластифікаторами. З використанням мікроструктурної моделі NIST виконане

імітаційне моделювання процесів раннього структуроутворення цементуючих систем.

Досліджено механізм наномодифікування портландцементних систем в присутності комплексних наномодифікаторів. Показана можливість отримання наномодифікованих портландцементних систем із переривчастим гранулометричним розподіленням частинок за S-типом розподілення. Показано, що у присутності полікарбоксилатів зі значною поверхневою активністю уповільнюється процес росту монокристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та збільшується їх дисперсність. Встановлено, що використання комплексних добавок, які поєднують мінеральні ультрадисперсні добавки та полікарбоксилатний суперпластифікатор, дозволяє в широких межах керувати технологічними властивостями, процесами раннього структуроутворення та синтезу ранньої міцності цементного каменю із забезпеченням високих показників його міцності.

У четвертому розділі наведено результати розроблення наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем та досліджень їх фізико-механічних властивостей.

Досліджено властивості надшвидкотверднучих тонкомелених портландцементних композицій, цементуючих систем, модифікованих вуглецевими нанотрубками, суперпластифікаторами та органо-мінеральними добавками, а також армованих дисперсними волокнами. Проведено ретельний аналіз структури композитів, обрано їх раціональні склади, які забезпечують комплекс властивостей з врахуванням ранніх термінів твердіння. З використанням комплексу методів фізико-хімічного аналізу виявлено особливості процесів формування мікроструктури та досягнення ранньої міцності цементного каменю на основі наномодифікованих цементуючих систем.

У п'ятому розділі наведено результати розробки високофункціональних бетонів багаторівневої структури на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементів, відомості щодо фізико-механічних властивостей даних бетонів та проектування їх складів, що є логічним розвитком досліджень.

За рахунок швидкого формування структури цементуючої матриці отримані високофункціональні бетони на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем, які забезпечують підвищені будівельно-технічні показники у ранньому віці. Цим підтверджена ефективність застосування розроблених наномодифікованих

надшвидкотверднучих цементуючих систем у бетонах. Розроблено принципи композиційної побудови самоущільнювальних бетонів, зокрема дисперсно-армованих, на основі надшвидкотверднучих цементуючих систем для безвібраційної технології бетонування густоармованих залізобетонних конструкцій. Оптимізовано кількість вапнякового мікронаповнювача та комплексної мінеральної добавки на основі метакаоліну як мінеральних компонентів самоущільнювальних бетонів. Розроблено склади високофункціональних бетонів на основі надшвидкотверднучих портландцементних систем, що характеризуються інтенсивним набором міцності та гарною стійкістю до дії високих температур. Визначена корозійна стійкість бетонів.

У шостому розділі наведено результати промислового впровадження наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем та високофункціональних бетонів і сухих будівельних сумішей на їх основі.

На ряді промислових підприємств здійснено випуск товарних бетонів, зокрема самоущільнювальних дисперсно-армованих, а також сухих будівельних сумішей на основі розроблених в результаті досліджень складів. Отримано економічний ефект від впровадження. Результати промислового впровадження підтвердили ефективність застосування розроблених наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем та бетонів на їх основі для монолітного будівництва, влаштування промислових підлог, ремонту бетонних конструкцій, а також для зведення об'єктів різного призначення, зокрема для захисних конструкцій закритих фортифікаційних споруд. Також отримані результати використані в навчальному процесі у Національному університеті «Львівська політехніка».

У додатках наведено відомості щодо опублікованих праць здобувача та апробацію результатів дисертації, копії актів впровадження результатів роботи у виробництві, розрахунків економічної ефективності, а також проект розроблених технічних умов «Наномодифіковані портландцементні композиції з високою ранньою міцністю» і «Наномодифіковані надшвидкотвердучі портландцементи».

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків, рекомендацій.

Наукові положення, висновки і рекомендації, сформульовані у дисертації, є логічними, науково обґрунтованими і достовірними. Достовірність основних положень, висновків та рекомендацій забезпечується логічністю вибору методів дослідження, значним обсягом експериментальних досліджень, проведених за стандартними і спеціальними методиками, використанням

комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу, зокрема лазерної гранулометрії, рентгенівської дифрактометрії, растрової електронної мікроскопії низькотемпературної дилатометрії, застосуванням методів експериментально-статистичного моделювання, а також задовільним рівнем збіжності результатів теоретичних і експериментальних досліджень.

Публікації за темою дисертації.

Дисертаційна робота достатньо висвітлена в наукометричних та у фахових виданнях України. За темою дисертації опубліковано 54 наукові праці, з них 20 статей у наукових фахових виданнях України, 7 – у виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз (Scopus, IndexCopernicus, VazTech), та у періодичних виданнях інших держав, 3 – у інших виданнях, 3 патенти, 20 публікацій апробаційного характеру та 1 навчальний посібник (у співавторстві).

Апробація роботи. Дисертаційна робота має достатню апробацію. Автор доповідав результати досліджень на багатьох міжнародних науково-технічних конференціях відповідного напрямку як в Україні, так і у Німеччині, Польщі, Чехії, Словаччині тощо.

Відповідність автореферату змісту дисертації. Автореферат дисертації оформлений відповідно до чинних вимог п.13 «Порядку присудження наукових ступенів», що затверджений Постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 № 567 (із змінами). Він містить всі необхідні елементи, які повністю відображають основні структурні частини дисертації. В рефераті викладено суть здійснених наукових досліджень, наведено основні результати, приведені висновки та список основних публікацій автора. Матеріал викладено в науковому стилі, логічно та послідовно. Зміст автореферату є ідентичним основному змісту дисертації та опублікованим роботам.

Редакційний аналіз. Дисертація є науковим рукописом з логічною і чіткою структурою, написаним професійною мовою, має доречне розбиття на розділи та параграфи. Дисертація ретельно оформлена і належним чином проілюстрована, але дещо перевантажена зайвими подробицями майже для кожного з проведених дослідів, що дещо відволікає від основних результатів роботи.

Загальні зауваження до роботи:

1. Сторінка 160. Механізм наномодифікованих портландцементних систем полягає у прискоренні гідратаційного процесу та синтезу ранньої міцності при введенні нанорозмірних частинок і отриманні наномодифікованих бетонів підвищеної міцності $R_{28} \geq 70$ МПа, які характеризуються хрупким руйнуванням, але у водонасиченому стані в них слабо проходить повторна гідратація портландцементних систем, що може негативно сказатися на довговічності бетону.

2. Сторінка 213, мал.4.29. Дослідження коефіцієнту крихкості цементуючих систем та високоміцного дрібнозернистого бетону при $V/C = 0,4$ и $V/C=0,5$ заздалегідь передбачає негативний результат при $V/C= 0,5$, висока рухливість яких досягається високим водовмістом і не рекомендується у технології високоміцних бетонів.

3. Сторінка 214. Стандартна міцність – по якому стандарту виражена?

4. Суперечливим є твердження автора на стор.129, що «Зменшення міжзернового простору сприяє швидкому його наповненню продуктами гідратації із переводом води в хімічно зв'язану, що знижує внутрішні напруження на ранніх термінах». З робіт В.М. Вирового відомо, що внутрішні напруження в композиційних матеріалах перерозподіляються при утворенні внутрішніх поверхонь розділу і технологічних тріщин.

5. Не зрозуміло, що означає «тісто 1:0» у заголовку таблиці 4.4.

6. Некоректним є використання терміну «коефіцієнт тріщиностійкості» (стор.212, 217), який по тексту згадується у більш коректному формулюванні «коефіцієнт крихкості цементуючих систем», зокрема на рис.4.29 .

7. Вважаю некоректним твердження 2-го висновку щодо «розроблення системного підходу до комплексного оцінювання дисперсності порошкоподібних матеріалів», а також недоречним включення визначення «з використанням принципів системного підходу до керування процесами» у меті роботи. Системний підхід є загальнонауковим методом дослідження, застосування його є повсякденною практикою при виконанні дисертаційних робіт.

8. Порівняльна характеристика техніко – економічних показників та конкурентоспроможність бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотвердуючих портландцементів для класів C15 /20-C25/30 не етична.

Висновок.

Дисертаційна робота Марущак Уляни Дмитрівни за темою «Наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи та високофункціональні бетони на їх основі» є завершеним науковим дослідженням, в якому отримані нові рішення важливої наукової проблеми.

Дисертаційна робота за напрямом досліджень та отриманими результатами відповідає паспорту спеціальності 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби. За актуальністю, науковим рівнем, практичним впровадженням, кількістю та якістю публікацій дисертація відповідає вимогам пп.9, 10, 12-14 Постанови Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567 «Порядок присудження наукових ступенів», стосовно докторських дисертацій, а її автор Марущак Уляна Дмитрівна заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби.

Офіційний опонент, д.т.н., проф.



А.В. Мішутін

Підпис завідувача кафедри автомобільних доріг і аеродромів Одеської державної академії будівництва та архітектури, заслуженого діяча науки і техніки України, доктора технічних наук, професора Мішутіна Андрія Володимировича засвідчую.

Начальник відділу кадрів ОДАБА
19 березня 2019 р.



/ Боровіна Л.П./