

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу
«Лужноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою
міцністю та наномодифіковані бетони на їх основі»,
представлену Кропивницькою Тетяною Павлівною
на здобуття вченого ступеня доктора технічних наук
за спеціальністю 05.23.05 – «Будівельні матеріали та вироби»

Дисертація, що подана на відгук, складається із вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг роботи 452 сторінки, в тому числі 298 сторінок основного тексту, 112 рисунків, 58 таблиць та 19 додатків, перелік використаних джерел становить 320 найменувань.

Актуальність теми обумовлена зростаючою рік від року потребою у зниженні витрати енергії та відповідно зменшенні емісії CO₂ при виробництві цементів. Насамперед це досягається зменшенням клінкерної складової у цементах за рахунок використання у їх складі активних добавок, зокрема природніх пуцолан, вапняку, відходів виробництва. При цьому не можна допускати зниження технічної та споживчої якості цементів.

В останні роки у європейській та світовій практиці з метою підвищення клінкер-ефективності цементів все ширше використовуються технологічно-оптимізовані композиційні портландцементи, в яких необхідний рівень якості забезпечується за рахунок сприятливих комбінацій мінеральних складників. Але для більшості композиційних цементів та бетонів на їх основі характерною рисою є сповільнена кінетики наростання міцності, що є значним недоліком в сучасній будівельній практиці. З врахуванням цього перспективним шляхом розвитку технологій виробництва в'язучих є застосування лужноактивованих цементів, які характеризуються прискореним твердненням та які можна назвати новими еко-цементами.

Відповідно розроблення нової концепції створення клінкер-ефективних композиційних цементів з високою ранньою міцністю за рахунок лужно-сульфатної активації та бетонів на їх основі є актуальною задачею.

Актуальність теми дисертаційної роботи також підтверджується тим, що ця робота виконувалась в межах декількох науково-дослідних робіт, що фінансувалися з державного бюджету України та в рамках госпдоговорів у відповідності з напрямками роботи відомої наукової школи Національного університету «Львівська політехніка».

Аналіз основного змісту роботи та наукової новизни отриманих результатів.

Основні наукові положення дисертаційної роботи Кропивницькою Т.П. присвячені розробці теоретичних основ одержання лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та модифікованих бетонів на їх основі. У роботі проаналізовано фізико-хімічні закономірності процесів раннього структуроутворення лужноактивованих

композиційних портландцементів, встановлено принципи наномодифікування цементного каменю на мікро- та наномасштабному рівнях, розроблено основи технології наномодифікованих клінкерефективних бетонів з покращеними експлуатаційними властивостями.

Аналіз змісту дисертації Кропивницької Т.П. дозволяє оцінити її як закінчене наукове дослідження, результати якого мають достовірну наукову і технічну інформацію про теоретичні та практичні основи одержання лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та модифікованих бетонів на їх основі.

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.

У першому розділі проведено аналітичний огляд досліджень, присвячених властивостям низькоемісійних цементуючих систем, ефективності лужної активації та наномодифікації бетонів, а також визначено теоретичні передумови досліджень. Проаналізовані основні методи отримання лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю, а також модифікованих бетонів на їх основі. Висвітлені фізико-хімічні основи наномодифікування цементуючих систем та бетонів, проаналізовані шляхи підвищення експлуатаційних властивостей бетонів.

На підставі проведеного аналізу здобувачем запропоновано гіпотезу про доцільність синергетичного поєднання тонкодисперсних мінеральних добавок різного речовинного та гранулометричного складів для створення технологічно-оптимізованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю. Дані композиційні портландцементи за рахунок лужної активації та наномодифікаторів дозволяють одержати низькоенергоємні клінкер-ефективні модифіковані високофункціональні бетони з заданою міцністю при підвищеній довговічності.

У другому розділі теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено принципи отримання ефективних композиційних цементів різного речовинного складу, що дозволяють вирішити завдання зменшення емісії CO₂.

У розділі наведена загальна структурно-логічна блок-схема послідовності проведених досліджень. Розроблено методичні основи оцінювання поверхневої активності цементуючих матеріалів, що дозволяють визначити особливості структурно-фазового стану цементуючих матеріалів на різних функціональних рівнях. Розроблені основи логічно враховують таку особливість цементів як ультрадисперсних мультиструктурних об'єктів, що із зменшенням розмірів їх елементів проявляються особливі властивості внаслідок зміни термодинамічного стану наносистем порівняно з класичним з одночасною появою квантово-розмірних ефектів.

Спираючись на результати досліджень, зокрема проведений аналіз оптимізованого інтегрального та диференційного розподілу за об'ємом і

поверхнею основних мінеральних складників з одержанням направлено синтезованої матриці цементного каменю, обґрунтовано принципи композиційної побудови технологічно оптимізованих мультимодальних портландцементів з високою ранньою міцністю.

У *третьому розділі* проаналізовано механізми впливу солей лужних металів, суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу та наномодифікаторів на процеси структуроутворення багатокомпонентних цементуючих систем.

Встановлено, що сполуки натрію і калію сприяють синтезу лужних алюмосилікатних цеолітоподібних новоутворень, що дозволяє отримувати штучний камінь підвищеної довговічності. Досліджено вплив двоводного гіпсу і добавки сульфату натрію на властивості цементуючих матеріалів, визначено раціональний вміст добавок для отримання матеріалів з високою ранньою міцністю.

Обґрунтовано механізм лужно-сульфатної активації композиційних портландцементів у відповідності до стехіометрії продуктів гідратації та досліджено впливу ПАР на процеси структуроутворення даних цементів. Показано, що заміна частини дигідрату гіпсу на сульфат натрію підвищує ефективність лужно-сульфатної активації модифікованих портландцементних систем. Із застосуванням методу золь-гель технології синтезовано лужний нанокompозит, що представляє собою нанодисперсні змішані гідросилікати натрію/кальцію з високою гранулометричною однорідністю. Показано, що лужний нанокompозит N-C-S-H-PCE підвищує міцність цементного каменю на основі СЕМ II/B-M, особливо у ранній період тверднення. З віком луки зв'язуються активними мінеральними добавками з утворенням стабільних цеолітоподібних каркасних гідроалюмосилікатів N-A-S-H, які підвищують довговічність цементної матриці.

У *четвертому розділі* наведено результати розроблення лужноактивованих композиційних цементів різного функціонального призначення з високою ранньою та особливо ранньою міцністю. Одержання даних цементів базується на композиційній побудові цементуючих систем, що займають проміжне місце між традиційними портландцементами і лужними цементами. За рахунок раціонального поєднання компонентів портландцементів загальнобудівельного призначення з лужно-сульфатним активатором та суперпластифікаторами полікарбоксилатного типу забезпечене направлене керування процесами раннього структуроутворення будівельних композитів.

Встановлено, за рахунок "прискорюючого ефекту" комплексного наномодифікатора $\text{нано-SiO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{PCE}$ можливо повністю компенсувати сповільнення темпів тверднення, характерних для композиційних портландцементів типу СЕМ II/B-M. Структура наномодифікованого лужноактивованого цементного каменю є більш щільною, закольматованою дрібнодисперсними кристалами еtringіту і характеризується в 1,8-2,0 рази більшою кількістю нанопор діаметром до 0,01 мкм, що сприяє зменшенню проникності та збільшенню корозійної стійкості лужноактивованого

композиційного портландцементу з нанопуцоланою. Також у розділі наведено результати розроблення низькоенергоємних лужноактивованих декоративних цементів з клінкер-фактором 0,40-0,30 для реставраційних і оздоблювальних робіт, які є аналогами романцементу.

У п'ятому розділі наведено результати розроблення і проектування складів наномодифікованих швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів на основі лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю. Описано розроблені наукові засади отримання наномодифікованих швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів класів до C50/60 і C60/75 з покращеними показниками якості. Проведена оптимізація гранулометричного складу суміші заповнювачів та композиційного портландцементу для одержання швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів. На основі портландцементу з цеолітом СЕМ II/A-P 42,5 розроблені високофункціональні бетони підвищеної жаростійкості. Розроблені високофункціональні оздоблювальні розчини для штукатурних та реставраційних робіт на основі лужноактивованих декоративних багатокомпонентних цементів.

Встановлено, що використання спеціальної суміші на основі корундового заповнювача різної гранулометрії та введення нанокомпозиту забезпечує підвищення щільності і дрібнозернистості мезо- і мікроструктури цементуючої матриці бетону та дозволяє одержувати ультрависокофункціональний бетон з міцністю на згин/стиск до 15/160 МПа та низькою стиранистю - 0,02...0,04 г/см². Розроблений склад забезпечує тривалий термін експлуатації бетону в умовах дії екстремального абразивного середовища при температурах до 400°C.

У шостому розділі описано результати промислової апробація лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю і впровадження наномодифікованих бетонів і сухих будівельних сумішей на їх основі.

Результати промислової апробації в повній мірі підтверджують перспективність застосування розроблених лужноактивованих портландцементів з високою ранньою міцністю та швидкотверднучих бетонів на їх основі. Зокрема розроблені в'язучі і бетони показали свою ефективність у монолітному будівництві, влаштуванні промислових площадок, у будівельних конструкціях з особливими вимогами, при ремонті футеровки після дії екстремального абразивного середовища в умовах високих температур. Також проведено випуск дослідної партії декоративного багатокомпонентного цементу для будівельних розчинів. Результати впровадження і виконані економічні розрахунки свідчать про високу техніко-економічну доцільність розробок здобувача.

Таким чином, наведений аналіз розділів дисертаційної роботи дозволяє зробити висновок, що **основні наукові положення є обґрунтованими** і такими, що базуються на отриманих за допомогою різних методів дослідження експериментальних результатах. До таких положень слід віднести системність підходу в розкритті закономірностей направленою керування процесами

раннього структуроутворення з врахуванням поверхневої активності частинок в'язучого, фізичної, хімічної та мікроструктурної оптимізації для синтезу міцності цементуючої матриці шляхом використання мінеральних складників різного генезису та гранулометричного складу, лужних активаторів, наномодифікаторів та полікарбоксилатних суперпластифікаторів.

Методичний рівень роботи. У роботі виконано дуже значний обсяг досліджень структури і властивостей цементуючих систем, цементів, цементного каменю і бетону на основі композиційних портландцементів.

Дослідження виконувалися із застосуванням комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу: лазерної дифракції, калориметрії, рентгенівської дифрактометрії, оптичної та растрової електронної мікроскопії, термогравіметрії тощо. Фізико-механічні властивості лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та модифікованих бетонів на їх основі визначалися згідно з чинними нормативним документами і загальноприйнятими методиками. Оптимізацію складів лужноактивованих композиційних портландцементів та модифікованих бетонів на їх основі проведено із застосуванням методів планування експерименту і експериментально-статистичного моделювання.

Наукова новизна роботи полягає у наступних положеннях:

- розроблено наукові основи створення композиційних цементів з високою ранньою міцністю для клінкер-ефективних бетонів, при цьому використані закономірності направлено керування процесами раннього структуроутворення з врахуванням поверхневої активності частинок в'язучого, фізичної, хімічної та мікроструктурної оптимізації мінеральних складників різного генезису та гранулометричного складу, а також введення лужних активаторів, наномодифікаторів та полікарбоксилатних суперпластифікаторів;

- поглиблено теоретичні уявлення про формування структурно-фазового стану цементуючих матеріалів на різних функціональних рівнях, визначені залежності полімодального розподілу розмірів частинок дисперсних систем за питомою поверхнею, проведена оцінка поверхневої активності цементуючих матеріалів та показано, що для активних ультрадисперсних мультиструктурних об'єктів значну роль відіграють поверхневі явища з отриманням нових особливих властивостей внаслідок зміни термодинамічного стану наносистем;

- визначено принципи побудови оптимізованих мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю при пониженому клінкер-факторі за рахунок синергетичного поєднання їх складників;

- уточнено та розвинуто механізми комплексного впливу солей лужних металів та етерів полікарбоксилатів на процеси раннього структуроутворення багатокомпонентних цементуючих систем, показано шляхи підвищення ефективності лужно-сульфатної активації композиційних цементів та запропоновано новий підхід до направлено регулювання процесів структуроутворення в системі $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ шляхом реалізації принципів наномодифікування;

- виявлено закономірності та кількісні залежності впливу лужно-сульфатного активатора, полікарбоксилатних суперпластифікаторів та наномодифікаторів на термодинамічні характеристики та міцність композиційних цементів, що послужило основою для розроблення нових складів лужноактивованих портландцементних композицій з високою ранньою та стандартною міцністю різного функціонального призначення.

- подальший розвиток отримали наукові засади створення наномодифікованих швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів на основі лужноактивованих композиційних цементів, які передбачають мікроструктурну оптимізацію за рахунок гранично низького водо-в'язучого відношення, підбору співвідношення компонентів різного генезису та гранулометричного складу на мультимасштабних рівнях; показано, що введення комплексу наномодифікаторів дозволяє отримати надвисокоміцні композити для застосування в якості футерувального матеріалу в умовах екстремального абразивного зносу при температурах до 400°C (цементна промисловість та ін.)

Практичне значення роботи полягає в розробці та доведенні до промислового впровадження на підставі розроблених та затверджених відомчих нормативів лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та наномодифікованих ультрависокофункціональних бетонів. ПрАТ «Івано-Франківськцемент» здійснено промисловий випуск композиційного портландцементу СЕМ II/B-M(S-P-L) і дослідних партій лужноактивованих композиційних портландцементів. Розроблено проекти технічних умов «Мультимодальні композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю» і «Лужноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю», на основі яких у виробничих умовах здійснено випуск клінкер-ефективних товарних бетонів з покращеними технологічними та експлуатаційними властивостями. Запропоновано нові технологічні рішення щодо використання портландцементу з вапняком СЕМ II/A-LL 42,5R у складі бетонів для спорудження монолітних фундаментів вітротурбін, а також при виготовленні наномодифікованого бетону для пустотілих плит перекриття за технологією безпрогрівного безопалубного формування. З використанням розроблених лужноактивованих декоративних цементів у виробничих умовах здійснено випуск сухих будівельних сумішей для штукатурення. Результати досліджень використовуються в навчальному процесі при підготовці студентів та аспірантів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія».

Достовірність висновків і рекомендацій, викладених у дисертаційній роботі Кропивницької Т.П., підтверджується значним обсягом виконаних за допомогою різних методів теоретичних та експериментальних досліджень, що виконувалися методично правильною системно. Результати роботи пройшли перевірку в промислових умовах. Підготовлені технічні умови ТУ У 23.5-02071010-173:2017 «Мультимодальні композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю» та ТУ У 23.5-02071010-175:2019 «Лужноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю» дозволяють пропонувати розробки автора для широкого промислового впровадження.

Результати досліджень, приведені в дисертації Кропивницької Т.П., сприяють розвитку технологій виробництва композиційних портландцементів та бетонів на їх основі.

Повнота публікацій та апробації роботи. Основні положення дисертаційної роботи Кропивницької Т.П. опубліковано у 63 наукових працях, з них 23 статті у наукових фахових виданнях України, 14 – у виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз (з них 12 у Scopus), та у періодичних виданнях інших держав, 4 патенти (1 патент на винахід), 22 публікації апробаційного характеру. Робота докладалася та обговорювалася на багатьох міжнародних і всеукраїнських конференціях, зокрема на декількох конференціях, що проходили в країнах Європейського союзу. Повноту публікацій і апробацію роботи можна вважати достатньою.

Редакційна оцінка. Дисертація є науковим рукописом з логічною і чіткою структурою, написаним професійною мовою, має оптимальний обсяг і розбиття на розділи і параграфи. Рукопис достатньо якісно ілюстровано. Проте, попри високу редакційну оцінку, у рукопису присутні деякі технічні помилки.

У якості *редакційних зауважень* слід зазначити такі:

- висновки до розділів містять забагато зайвих подробиць, що ускладнює їх сприйняття;

- в окремих випадках підписи на рисунках є замалими;

- наведений у 2-му розділі (стор. 74) «Перелік умовних позначень» має за структурою дисертації знаходитися після змісту, тобто перед вступом до роботи, або слід було представляти даний перелік як пояснення до рис.2.1;

- незрозуміла мета побудови пелюсткових діаграм на рис.2.4 (стор.85) при наявності на тому же рисунку більш наочних графіків, що ілюструють отримані дані;

- на рис.3.6 (стор.155) і рис.5.4 (стор.257) при побудові поверхонь відгуків (міцності бетонів у різному віці, В/Ц тощо) напрям осей на окремих діаграмах є різним, що ускладнює аналіз.

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.

Зауваження по роботі.

1. Математичні моделі (2.7) – (2.10) розрахунку відстаней між частинками, тобто зернами цементу (п.2.2, стор.83-85) побудовані методично не вірно. Фактично за наведеною у таблиці 2.2 матрицею експерименту слід було прийняти одну функцію відгуку – відстань між частинками, яка змінюється залежно від дисперсності та В/Ц. В роботі таких функцій чотири: відстань між частинками, кожна з яких змінюється в окремому більш вузькому діапазоні питомої поверхні та В/Ц.

2. При оптимізації трикомпонентної суміші мінеральних складників різного гранулометричного та речовинного складу «ГДШ - суперцеоліт -

вапняк» за критеріями водопотреби та водовідділення (п.2.3, стор. 99-100) не враховано, що при введенні даних складників у склад цементу гранулометрія цементної суміші значно відрізняється від гранулометрії суміші мінеральних добавок, відповідно оптимальне їх співвідношення може бути іншим.

3. Незрозуміло, як була визначена границя міцності на стиск у 0,1 МПа через 10 годин, якщо ця величина менше міцності, при якій можлива розпалубка зразку (п.4.2, стор.213)

4. При оцінці корозійної стійкості пуцоланових цементів СЕМ II/A-P 42,5R і СЕМ IV/A(P) 42,5R-SR у сульфатному та магнезіальному середовищах (п.4.3) коректніше порівнювати її зі стійкістю сульфатостійкого портландцементу ССПЦ 400-Д0, альтернативою до якого є ці в'язучі, ніж порівнювати з корозійною стійкістю портландцементу СЕМ I 42,5R.

5. Незрозуміло і не пояснено у тексті роботи, чому при зміні В/Ц з 0,5 до 0,4 (п.4.3, рис.4.19) корозійна стійкість під час впливу сульфатного та магнезіального агресивного середовищ композиту на основі СЕМ I 42,5R знижується, композиту на основі СЕМ II/B-P 42,5R суттєво зростає, а зміна корозійної стійкості композиту на основі СЕМ IV/A(P) 42,5R-SR має різний характер в залежності від агресивного середовища.

6. Для бетонів на основі портландцементу з пуцоланою СЕМ II/A-P 42,5R поведено оптимізацію складів (п.5.4); при цьому за результатами 3-х факторного експерименту (Таблиця 5.13) побудовано комплекс експериментально-статистичних моделей, коефіцієнти яких наведено у Таблиці 5.14. Паралельний розрахунок показав, що не всі розраховані коефіцієнти регресії є значимими, як це вказано в тексті. В той же час, побудова за отриманими моделями діаграм у вигляді трикутників, які застосовуються для аналізу виключно при взаємозалежних факторах, тобто у задачах сумішей (рис.5.17 і рис.11 автореферату), є не зовсім вірною. Для більш правильного вирішення задачі оптимізації слід було представити результати моделювання у діаграмах в формі кубів.

7. З тексту дисертації незрозуміло, чи корегувалася кількість заповнювачів через зміну В/Ц у складах бетонів на основі в портландцементу СЕМ I 42,5R (стор.251) і композиційного портландцементу СЕМ II/B-M 32,5 (стор.255) при використанні або варіюванні кількості лігносульфонатів і суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу при проведенні експериментів. При відсутності такої процедури за рахунок варіювання кількості добавок фактично порівнюються бетони з різною кількістю цементу на 1 м³.

8. У більшості досліджень, що наведені у дисертації, лише вказується на використання суперпластифікатора полікарбоксилатного типу (PCE), але не конкретизовано його марку. Але, як відомо, при зміні типу цементу ефективність застосування кожного модифікатору може змінюватися, відповідно бажано було вказувати, який саме суперпластифікатор використовується в експерименті та обґрунтовувати його вибір.

9. У сьомому висновку до роботи вказано, що «Розроблено наукові засади технологій наномодифікованих швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів

номінального складу Ц:П:Щ₂₋₄:Щ₄₋₁₆=1:1,1:1,42:2,23 класу міцності С50/60...». Вважаю, що «наукові засади технологій...» неможна адресувати лише на бетони одного складу і вони мають бути більш узагальненими.

10. З огляду на те, що морські гідротехнічні споруди є один з основних об'єктів застосування бетонів на основі розробленого сульфатостійкого пуцоланового цементу СЕМ IV/A(P) 42,5R-SR, бажано було б визначити корозійну стійкість даних бетонів у морській воді.

Відмічені недоліки та зауваження не знижують цінність для науки і практики виконаної здобувачем роботи, не носять принципового характеру і в перспективі можуть бути враховані автором при проведенні подальших досліджень.

Висновок.

Представлена до захисту Кропивницькою Т.П. дисертація «Лужноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю та наномодифіковані бетони на їх основі» є закінченою науково-дослідною роботою, в якій вирішується актуальне завдання. Дисертаційна робота містить нові наукові результати, які в комплексі вирішують важливу науково-прикладну проблему переходу будівельної галузі до низьковуглецевої економіки з розробленням теоретичних основ одержання лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та модифікованих клінкер-ефективних бетонів на їх основі, що забезпечують необхідний клас міцності та характеризуються підвищеною довговічністю. 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 ступеня доктора технічних наук, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р. Вважаю, що дисертаційна робота заслуговує позитивної оцінки, а її автор, Кропивницька Тетяна Павлівна, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби.

Офіційний опонент,
д.т.н, доцент



С.О. Кровяков

Підпис проректора з наукової роботи Одеської державної академії будівництва та архітектури, доктора технічних наук, доцента Кровякова Сергія Олексійовича засвідчую.

Проректор з НІР Одеської державної академії будівництва та архітектури



/О.О. Попов/

15 квітня 2020 р.