

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Парицкой Натальи Сергеевны «Влияние сульфатов алюминия и железа на различные виды коррозии цементных материалов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 — Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Актуальность темы диссертационной работы

Современные бетонные технологии во многом опираются на достижения, имеющие отношение к химии функциональных добавок; новые поколения добавок позволяют в широких пределах регулировать самые разнообразные свойства цементных бетонов на всех стадиях, начиная с момента их приготовления до достижения зрелого возраста. Интенсивное развитие материалов и технологий в этой сфере имеет и обратную сторону: не всегда известны в деталях все долгосрочные последствия от введения тех или иных добавок, особенно тех из них, которые влияют существенно на фазовый и химический состав бетона. В связи с этим, работа Н.С. Парицкой является актуальной, поскольку восполняет определенные пробелы, связанные с новым поколением добавок-ускорителей для цементных растворов и бетонов, с установлением влияния ускорителей на устойчивость бетонов к различным внешним и внутренним деструктивным факторам.

Структура и содержание работы

Работа представлена на 129 страницах и включает следующие разделы: Введение, пять глав, Заключение, список использованных источников из 108 наименований, а также содержит 54 рисунка и 8 таблиц.

Во Введении сформулированы необходимые сведения об актуальности и разработанности темы исследования, целях и задачах работы, научной новизне, теоретической и практической значимости, положениях, выносимых на защиту. Все положения сформулированы четко и последовательно, что в значительной мере способствует дальнейшему углубленному анализу материалов диссертации.

Глава 1 представляет собой обзор литературных данных по теме диссертации; результаты анализа и обобщения доступной информации свидетельствуют, что соединения алюминия и железа находят все более

широкое применение в составе функциональных добавок для цементных бетонов, прежде всего бесщелочных ускорителей схватывания и твердения в современных высокотехнологичных приемах бетонирования, и постепенно вытесняют ускорители щелочного типа, имеющие множество недостатков. Высокая реакционная способность бесщелочных ускорителей в цементном тесте обусловлена интенсивным образованием при взаимодействии с компонентами портландцемента гидросульфатоалюмината кальция и его железозамещенного аналога. Вместе с тем, автор приводит аргументы, свидетельствующие, что ряд аспектов этого взаимодействия, которые впоследствии могут повлиять на долговечность цементных бетонов и растворов, особенно в неблагоприятных условиях эксплуатации, до сих пор остаются не вполне ясными.

В Главе 2 автором установлено, что в отличие от ускорителей предыдущего поколения современные бесщелочные ускорители не только не способствуют дестабилизации реакционноспособных видов SiO_2 в составе заполнителей бетона, но напротив выступают в качестве блокираторов этих процессов в тех ситуациях, когда такая дестабилизация становится возможной в результате образования высокощелочной среды с участием внешних или внутренних источников щелочей (гидроксидов, хлоридов, сульфатов и т.д.). Автор убедительно продемонстрировал это при сопоставлении результатов, полученных двумя различными методами испытаний цементно-песчаных образцов с добавками ускорителей, применяя высокоэффективные физико-химические методы анализа состава и структуры.

В главе 3 автор демонстрирует подход, позволяющий повысить устойчивость бетона с сульфатными добавками-ускорителями в условиях воздействия сульфатных сред. В частности, установлено, что при воздействии сульфатной среды на портландцементные композиции характер деструктивных процессов в растворах с добавками сульфатов алюминия и железа зависит от соотношения катионов алюминия и железа (III) и увеличение доли ионов железа в составе добавки способствует повышению сульфатостойкости образцов. Следует отметить, что автор, возможно, переоценивает негативное влияние алюмосодержащих ускорителей на сульфатостойкость бетона. Согласно одной из существующих точек зрения, бетон, изготовленный способом торкретирования, обладает более высокой сульфатостойкостью по сравнению с лабораторными образцами, поскольку изготовлен способом машинной укладки под давлением и при более низких водоцементных

соотношениях. Однако есть и противоположные мнения. Таким образом, это еще раз указывает на актуальность проблем, затронутых в данной работе.

Эффективность добавок, содержащих ионы многовалентных металлов, как правило, проявляет чувствительность к различного рода органическим модификаторам различного функционального назначения в составе бетонных смесей (обратное также справедливо). Соответственно, глава 4 диссертации посвящена этому важному вопросу. Автор, используя различные органические хелато- и комплексообразователи (как простейшие – двухатомные фенолы, так и более сложные молекулы – лигносульфонаты), исследует их влияние на стабильность цементных растворов с ускорителями. В результате выполненных исследований автор установил, что органические добавки в растворных смесях с бесщелочными ускорителями проявляют пластифицирующий эффект, но не оказывают отрицательного влияния на устойчивость цементных растворов с ускорителями в сульфатной или щелочной средах. Оказывают впечатление возможности метода твердотельной спектроскопии ЯМР в анализе состава цементного камня, продемонстрированные автором в данной главе, в частности при установлении причин ускоряющего действия одного из изомеров двухатомных фенолов – пирокатехина.

В 5 главе приведены результаты исследования влияния добавок на пассивацию арматурной стали по гостированной методике и на продвижение фронта карбонизации фенолфтолиновым методом. Автором показано, что сульфаты алюминия и железа не оказывают отрицательного влияния на пассивацию арматурной стали. Установлено, что при определенных дозировках (свыше 5,4 % масс.) добавка сульфата железа способствует продвижению фронта карбонизации в портландцементных растворах.

Основные результаты работы представлены в Заключение.

Научной новизной работы следует признать следующее:

Выполненные исследования раскрывают значение бесщелочных сульфатных ускорителей, в составе цементного теста образующих гидрогранатовую фазу и фазу этtringита, в сдерживании объемных деформаций расширения цементных растворов и бетонов, обусловленных щелоче-кремнеземной реакцией.

Интенсивность развития деструктивных деформаций цементных растворов с бесщелочными ускоряющими добавками уменьшается с увеличением содержания ионов железа (III) в составе добавки и, соответственно, сокращением содержания ионов Al^{3+} . Согласно гипотезе,

предложенной на основании результатов исследования, фазообразование с участием ионов железа добавки, в отличие от ионов Al^{3+} , завершается до формирования ранней прочности цементного камня, фазообразование с участием ионов алюминия продолжается и в структуре затвердевшего камня, что приводит к развитию деструктивных деформаций.

Методом твердотельной спектроскопии ЯМР показано, что органические комплексообразователи не оказывают влияния на фазовые превращения в цементных растворах с бесщелочными ускорителями, вызываемые поступлением сульфат-ионов из окружающей среды.

Практическая значимость работы:

1. В результате проведенных комплексных исследований показано, что сульфаты алюминия и железа, наряду с ускоряющим действием на процесс схватывания, обладают также высокой эффективностью и достаточной универсальностью в качестве добавок, снижающих развитие деструктивных деформаций, вызванных щелоче-кремнеземной реакцией.
2. В работе показано, что соединения алюминия и железа сохраняют свою эффективность в качестве добавок-ускорителей и ингибиторов щелоче-кремнеземной реакции в цементных растворах в присутствии органических соединений, обладающих способностью к комплексообразованию с ионами металлов.
3. Установлено, что пирокатехин, в отличие от двух его изомеров (резорцина и гидрохинона), вызывает мгновенное схватывание цементного теста (т.е. является высокоэффективным ускорителем схватывания), способствуя высвобождению ионов алюминия из алюмосодержащих фаз цементного клинкера и вызывая ускоренное образование фазы этtringита.

Достоверность и обоснованность выводов по работе обеспечиваются высоким уровнем экспериментальных исследований, корректным и высокопрофессиональным использованием методов испытаний, соответствием полученных автором результатов современному уровню знаний в этой области.

Замечания и пожелания по работе:

1. Автор вводит алюмо- и железосодержащие добавки в цементные смеси в момент их приготовления, т.е. совместно с водой для затворения цемента. Однако по технологии мокрого торкретирования ускорители вводят в

готовые бетонные смеси, заранее приготовленные на бетоносмесительном узле. Не может ли порядок введения добавки оказать влияние на результаты исследования?

2. В составе заполнителя компонентами, неустойчивыми к щелочной среде, могут быть не только некоторые виды минералов кремнезема, но также и карбонатсодержащие породы типа доломита, которые в этих условиях распадаются на карбонат кальция и гидроксид магния. Можно ли распространить полученные в работе результаты и на этот вид деструктивных превращений?

3. С учетом результатов своей работы, в чем автор видит перспективы дальнейшего развития в области химической технологии добавок-ускорителей для бетона?

Несмотря на эти замечания, работа имеет научное и практическое значение, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для обеспечения долговечности и надежности портландцементных материалов и вносит существенный вклад в раздел строительного материаловедения. Считаю, что по своему уровню диссертация соответствует пункту 9 положения ВАК Российской Федерации «Положение о присуждении ученых степеней», а ее автор, Парицкая Наталья Сергеевна, заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 — Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Профессор высшей школы промышленно-
гражданского и дорожного строительства
ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский
политехнический университет Петра Великого»
доктор технических наук (специальность
05.02.04 – Трение и износ в машинах)

Барabanщиков Юрий Германович

e-mail: ugb@mail.ru

Адрес: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая д. 29

т. +7 (921) 746-96-85

Подпись Барabanщикова Ю.Г. заверяю

С отзывами оппонента ознакомлена

Парицкая И.В. [подпись]

