

официального оппонента на диссертацию
Некрасовой Ольги Константиновны на тему: «Эффективность
низкомолекулярных соединений в качестве диспергаторов для жаростойких и
огнеупорных бетонов», представленную на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности
2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Актуальность темы диссертационной работы

Жаростойкие и огнеупорные бетоны, предназначенные для применения при повышенных температурах, достаточно широко применяются в современных тепловых аппаратах. Наиболее часто в качестве связующего используют гидратационные вяжущие – включающие портландцемент (только для жаростойких бетонов) и алюминатные цементы – вследствие более простого и привычного способа приготовления готового бетона. В некоторых случаях, присутствие цемента оказывает негативное влияние на служебные качества готового изделия. В этом случае применяют другие типы связующих – полимеризационные вяжущие (ортофосфорная кислота и ее соли, растворимое стекло, золи и гели некоторых оксидов и др.) и коагуляционные вяжущие (огнеупорная глина, бентонит и др.). Такие бетоны, имеющие как ряд преимуществ, так и ряд недостатков, в последнее время начинают получать все большее распространение, в том числе и в нашей стране. Одним из недостатков таких бетонов является их относительно малая изученность. Таким образом, диссертационная работа Некрасовой О.К., направленная на изучение влияния низкомолекулярных соединений на реологические, физико-механические и эксплуатационные характеристики жаростойких и огнеупорных бетонов на разных видах связующего, в том числе и на основе золь диоксида кремния, является актуальным и полезным исследованием.

Структура и содержание работы

Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка используемой литературы. Диссертация изложена на 137 страницах машинописного текста, содержит 40 рисунков и 17 таблиц. Список используемой литературы включает 112 источников отечественных и зарубежных авторов. Работа содержит 4 приложения.

В разделе «Введение» приводится краткое обоснование работы, формулируются положения научной новизны и практической значимости, приводится информация о методах исследования, положениях, выносимых на защиту, информацию об апробации результатов работы.

Основные научно-технические достижения за последние 10-15 лет, имеющие отношение к рассматриваемой проблеме, обобщены в главе 1. В частности, на основании представленных литературных источников отмечен возрастающий интерес к бесцементным бетонам на огнеупорных заполнителях, обобщены основные достоинства и недостатки двух видов связующих, применяемых для жаростойких и огнеупорных бетонов, рассмотрены механизмы диспергирования высоконаполненных систем и рассмотрены соединения, потенциально подходящие на роль диспергаторов для таких систем. Автор указывает на существующие пробелы в изучении вопроса диспергирования бесцементных бетонов: достаточно мало изучено влияние добавок на реологические характеристики и физико-механические характеристики бесцементных композиций на основе золя диоксида кремния в силу многофакторности процесса диспергирования.

Вторая глава содержит методическую часть, в которой описаны основные характеристики используемых в работе исходных материалов, а также сформулирована цель и задачи исследования.

В главе 3 автор проводит сравнительные испытания разработанных бесцементных бетонов с низкоцементными и ультранизкоцементными бетонами, а также исследует влияния добавки пирокатехина на подвижность бесцементного бетона на основе золя диоксида кремния. Автор показывает, что применение пирокатехина положительно сказывается на реологии бесцементного корундового бетона, что позволяет снизить общее содержание влаги в системе при сохранении подвижности и достаточной прочности бетонных образцов. Помимо этого, проведенные сравнительные испытания показали, что бесцементные бетоны практически не уступают, а в некоторых случаях и превосходят физико-механические характеристики низко- и ультранизкоцементных бетонов. Это позволяет автору сделать вывод о перспективности бесцементных бетонов в качестве альтернативной замены цеменсодержащих аналогов и об эффективности пирокатехина как диспергатора для таких видов бетонов.

В четвертой главе автор исследует несколько групп низкомолекулярных соединений с точки зрения эффективности пластифицирования бесцементного бетонного раствора. В качестве предметов исследования автор использовал органические кислоты, двухатомные фенолы, триполифосфат натрия и органические соединения разных классов. Это исследование позволяет автору выделить соединения, которые диспергируют исследуемую систему в широком диапазоне концентраций – двухатомные фенолы, а также сделать предположение о природе недостаточной эффективности при высоких концентрациях некоторых добавок – лимонная кислота и триполифосфат

натрия. Помимо исследования реологических характеристик, автор уделяет большое внимание исследованию фазового состава и определению механических показателей бесцементного бетона до и после термообработки в широком интервале температур. Полученные данные позволяют сделать вывод об отсутствии влияния добавок на итоговый фазовый состав бетона, а определенные физико-механические характеристики и показатели термостойкости - о перспективности таких составов для применения в качестве защитного слоя в аппаратах, работающих при высоких температурах, в том числе в зонах с резким колебанием температур.

В последней, пятой главе автором исследовано влияние одного из представителей двухатомных фенолов – пирокатехина – на свойства глиноземистого и высокоглиноземистого цемента, а также на смесь портландцемента и глиноземистого цемента. Автором установлено, что пирокатехин уже в минимальных дозировках эффективно пластифицирует цементное тесто из глиноземистого и высокоглиноземистого цемента, при этом заметно замедляя сроки схватывания и твердения, а на смесь глиноземистого и портландцемента влияние его неоднозначно и зависит от того какой из видов цемента преобладает (как уже было установлено ранее, пирокатехин значительно ускоряет схватывание портландцемента, снижая подвижность). Это позволило автору сделать предположение о том, что пирокатехин по-разному влияет на фазы, входящие в состав цемента, замедляя низкоосновные алюминаты кальция и ускоряя высокоосновные, что связано с природой растворения алюминатов кальция. Для подтверждения этого предположение автором были проведены исследования с применением методов ИК-спектроскопии и твердотельной спектроскопии ЯМР. Результаты исследований показали, что в присутствии пирокатехина спектры цементного теста даже через 4 часа после начала процесса гидратации, когда в бездобавочном цементном тесте заметны значительные изменения, вызванные гидратационными процессами, практически не отличается от спектров исходного цемента, что указывает либо на отсутствие процесса гидратации, либо на крайне медленное его протекание. Таким образом, по мнению автора, пирокатехин является достаточно уникальным соединением, с одной стороны, стимулируя гидратацию C_3A за счет дестабилизации первичного гидратированного слоя, а с другой, замедляя гидратацию CA , препятствуя образованию устойчивых зародышей гидратных фаз. По мнению автора, данный фактор подтверждается тем, что пирокатехин не проявляет выраженного влияния на гидратацию цемента Ternal EV, основной фазой которого является фаза $C_{12}A_7$, которая занимает промежуточное положение между CA и C_3A .

В заключении автором перечислены ключевые положения, сформулированные по результатам проведенного исследования.

В приложениях приведены акты внедрения результатов исследования: разработаны и выпущены опытные партии бесцементных бетонов, проведены успешные испытания.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации, результаты проведенных исследований, выводы и публикации автора по теме диссертации.

Следующие положения имеют признаки **научной новизны**:

Установлено, что по сравнению с диспергаторами других типов, 1,2-дигидроксibenзол и его изомеры оказывают наиболее стабильный пластифицирующий эффект на бесцементные бетоны со связующим на основе золя диоксида кремния

По результатам изучения фазово-минералогического состава бесцементного бетона методами РФА и электронной микроскопии сделан вывод о том, что исследуемые добавки-диспергаторы не приводят к образованию новых фаз, отсутствующих у бездобавочного состава, в том числе после термообработки при высоких температурах.

С помощью методов ИК- и ЯМР-спектроскопии показано, что присутствие пирокатехина замедляет схватывание и твердение вяжущих композиций на основе глиноземистого и высокоглиноземистого цемента, за счет подавления гидратации фазы СА в их составе и препятствования образованию устойчивых зародышей гидратных фаз.

Практическая значимость работы

Установлено, что двухатомные фенолы увеличивают время жизни и подвижность бесцементных бетонов на основе золя диоксида кремния, в то время как триполифосфат натрия и лимонная кислота оказываются менее эффективными из-за несовместимости показателей pH или дестабилизации ДЭС.

Показано, что пирокатехин в количестве (0,002–0,01) % масс. является универсальным диспергатором, оказывающим пластифицирующий эффект как на цементные, так и на бесцементные огнеупорные массы, однако в случае глиноземистого и высокоглиноземистого цемента его практическое применение может быть ограничено сильным замедляющим действием на схватывание и твердение цементных композиций.

Разработаны составы корундового и муллитокорундового огнеупорных бетонов на основе промышленного золя SiO_2 отечественного производства и пирокатехина в качестве диспергатора. Выпущены опытно-промышленные партии и проведены их успешные испытания.

Достоверность и обоснованность выводов по работе обеспечивается системным подходом к объекту исследования, основанному на использовании фундаментальных закономерностей, анализе известных теоретических представлений и технологических решений, а также результатов экспериментальных исследований с применением высокотехнологичных методов контроля и стандартных методик, принятых к практике в исследовании цементных и огнеупорных композиций.

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в научно-рецензируемых журналах, входящих в международные цитатно-аналитические базы, и 6 тезисов докладов. Все статьи и доклады на международных и всероссийских конференциях сделаны по специальности защищаемой диссертации.

Таким образом, все научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, научно обоснованы, достоверность и новизна полученных результатов не вызывает сомнений, результаты прошли апробацию в виде публикаций в рецензируемых научных журналах и докладах на научных конференциях.

Несмотря на общее благоприятное впечатление от диссертационной работы по ней имеются следующие **вопросы и замечания**:

1. Автор должен пояснить, каким образом определялась максимальная температура применения разработанных бетонов.

2. Проводили ли определение открытой пористости получаемых бетонов? Влияют ли исследуемые добавки на ее величину?

3. Автор делает заключение о замедляющем влиянии пирокатехина на гидратацию фазы СА, исследуя глиноземистый цемент, в котором помимо фазы моноалюмината кальция присутствуют и другие фазы ($C_{12}A_7$, C_4AF , C_2S , C_2AS). Не вносят ли присутствующие фазы свой вклад в замедление процесса гидратации в присутствии этой добавки?

Указанные вопросы и замечания не влияют на общую положительную оценку работы.

Заключение по работе

Диссертационная работа Некрасовой Ольги Константиновны на тему «Эффективность низкомолекулярных соединений в качестве диспергаторов для жаростойких и огнеупорных бетонов» соответствует паспорту специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов в части пп. 1-4 направлений исследований.

В целом, представленная диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне и является законченной научно-квалификационной работой. Результаты работы изложены в логической последовательности и

подкреплены иллюстративным материалом. Поставленные в работе цель и задачи исследования достигнуты.

Работа имеет научное и практическое значение, вносит существенный вклад в разделы вяжущих веществ и огнеупорных материалов, касающихся технологии производства неформованных огнеупоров на разных типах вяжущих материалов.

Считаю, что рецензируемая работа Некрасовой Ольги Константиновны на тему «Эффективность низкомолекулярных соединений в качестве диспергаторов для жаростойких и огнеупорных бетонов», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, по актуальности темы, научной новизне и практической значимости представляет собой завершённое исследование, соответствует требованиям п.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 №842 в редакции от 26.09.2022) и является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения и разработки, имеющие существенное значение для промышленности огнеупоров, а именно разработана технология производства бесцементных огнеупорных бетонов для защиты тепловых агрегатов различного назначения работающих при высоких температурах и подвергающихся резким колебаниям температур, а ее автор Некрасова Ольга Константиновна заслуживает присвоения ей степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент:

Заведующий кафедрой технологии

цемента и композиционных материалов _____

 И.Н. Борисов

доктор технических наук, профессор

2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», *Борисов Иван Николаевич*

адрес: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова 46

тел.+79205690882

e-mail: rector@intbel.ru

веб-сайт: <https://www.bstu.ru>

Подпись Борисова И.Н. заверяю:

Проректор по научной и инновационной
деятельности БГТУ им. В.Г. Шухова.

профессор



Т.М. Давыденко

*Согласован
официальное
заключение
о диссертации
Некрасова О.К.
02.05.2023*