

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

Высокотехнологичные машинные способы укладки бетонных смесей, такие как торкретирование и (в перспективе) 3D-печать, не могут быть реализованы без сбалансированного комплекса химических добавок, и прежде всего – без эффективных ускорителей схватывания и набора ранней прочности. В целях заменить добавки-ускорители щелочного типа, отрицательное влияние которых на долговечность бетона в настоящее время установлено достаточно однозначно, все чаще находят применение ускорители на основе соединений алюминия – гидроксидов и сульфатов, а также солей железа. Их действие принципиально отличается от действия ускорителей щелочного типа и основано на практически мгновенной кристаллизации фазы этtringита. Однако и в этом случае имеющийся опыт применения этих соединений пока не является достаточным, чтобы делать надежные выводы об их влиянии на долговечность цементных бетонов вообще, и на их устойчивость к отдельным факторам коррозии в частности. Объем выполненных научных исследований в этом направлении также невелик. Таким образом, диссертационная работа Парицкой Н.С., направленная на изучение влияния бесщелочных ускорителей схватывания на восприимчивость цементных композитов к основным факторам химической коррозии, является актуальным и полезным исследованием.

Структура и содержание работы

Диссертация содержит 129 страницы, 54 рисунков, 8 таблиц и включает следующие разделы: введение, 5 глав, заключение, список использованных источников из 108 наименований.

В разделе «Введение» приводится краткое обоснование работы, формулируются положения научной новизны и практической значимости, приводится информация о методах исследования, положениях, выносимых на защиту, 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 представительных литературных источников отмечено широкое применение сульфатов алюминия и железа в качестве ускорителей схватывания, обобщены известные на сегодняшний день сведения о влиянии

сульфатов алюминия и железа на гидратацию цемента, рассмотрено современное состояние изученности влияния сульфатов алюминия и железа на долговечность портландцементных композиций. Автор указывает на существующие пробелы в изучении цементных бетонов с добавками бесщелочных ускорителей: практически не изучено влияние добавок на процессы карбонизации и электрохимическую коррозию арматурной стали, отсутствуют данные о долгосрочном влиянии бесщелочных ускорителей на возможность щелочно-кремнеземных реакций в бетоне.

Глава 2 посвящена сравнительному исследованию состояния цементных композитов с алюмо- и железосодержащими добавками при воздействии на них щелочной среды в условиях ускоренных и долгосрочных испытаний. В этой части работы автор, во-первых, показал, что соединения алюминия и железа обладают способностью замедлять развитие деструктивных деформаций расширения цементных растворов, содержащих реакционноспособные формы SiO_2 , независимо от того, в каком виде представлен щелочной компонент. Еще более важным результатом является то, что выводы, сделанные на основании ускоренных испытаний, удалось подтвердить в долгосрочных экспериментах, выполненных в условиях, в высокой степени приближенных к реальным. Методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции автор исследовал химические и фазовые превращения в испытуемых материалах в ходе экспериментов и установил влияние условий, характерных для ускоренного и долгосрочного методов (температуры, вида щелочного соединения), на стабильность фаз, образуемых при участии добавок-ускорителей. Таким образом автор показал, что соответствие результатов двух различных методов (долгосрочного и ускоренного) в отношении влияния ускорителей на внешние проявления щелочно-кремнеземных реакций (сокращение объемных деформаций по сравнению с контрольными составами) имеет место несмотря на принципиальные различия в фазовых превращениях, происходящих в исследуемых образцах.

В Главе 3 автор затрагивает проблему стабильности цементных материалов с добавками солей алюминия и железа при воздействии водной среды, содержащей сульфат-ионы. Автор показывает, что последовательное замещение ионов алюминия, вводимых с добавкой, эквимолярным количеством ионов железа приводит к сокращению линейных деформаций растворных образцов в сульфатной среде, несмотря на одинаково интенсивное образование первичного железозамещенного этtringита во всех случаях (что подтверждено электронно-микроскопическим и рентгено-дифракционным методами). Это позволяет автору сделать вывод об отсутствии связи между количеством и составом первичного этtringита, образуемого в образцах при их изготовлении, с одной стороны и последующим характером развития объемных деформаций образцов в сульфатной среде – с другой стороны. В то же время, существование

зависимости между соотношением вводимых в образцы ионов алюминия и железа и интенсивностью их последующего расширения в сульфатном растворе позволяет автору высказать предположение, что ионы железа, в отличие от ионов Al^{3+} , не принимают участие в образовании вторичного этtringита, обуславливающего деформации.

В четвертой главе автор исследует влияние органических хелато- и комплексообразователей на свойства цементных растворных смесей и цементных растворов с добавкой алюмосодержащих ускорителей. Это вопрос имеет важное практическое значение, поскольку соединения, обладающие комплексообразующей способностью, в случае их присутствия среди компонентов цементной композиции или их попадания в нее из окружающей среды, могут повлиять на эффект, оказываемый алюмо- и железосодержащими добавками. В качестве предметов исследования автор использовал двухатомные фенолы – пирокатехин и его изомеры, а также более сложные молекулы – лигносульфонат натрия и таннин. Автором установлено, что двухатомные фенолы оказывают пластифицирующий эффект на растворные смеси с добавкой сульфата алюминия, уменьшают эффективность сульфата алюминия, как добавки-ускорителя. В то же время органические комплексообразователи не влияют на ингибирующее действие сульфатов алюминия и железа (III) по отношению к щелочно-кремнеземным реакциям и снижают линейные деформации образцов с добавкой сульфата алюминия при их хранении в среде раствора Na_2SO_4 . Данные, полученные с помощью метода твердотельной спектроскопии ЯМР, свидетельствуют об отсутствии влияния органических добавок на фазовый состав цементных растворов в условиях сульфатного хранения (на примере пирокатехина); сокращение деформаций образцов автор объясняет более однородной структурой образцов, достигаемой за счет пластифицирующего действия добавок.

В последней, пятой главе автором исследовано влияние алюмо- и железосодержащих ускорителей на интенсивность процесса карбонизации цементного раствора и на состояние арматурной стали внутри раствора в условиях испытаний по ГОСТ 31383-2008 (гальванодинамический метод). Автором установлено, что сульфаты алюминия и железа (III) способствуют пассивации арматурной стали в составе цементных растворов (особенно в раннем возрасте) за счет уплотнения структуры; при малых дозировках (до 2-3% для сульфата железа) ускорители не влияют на продвижение фронта карбонизации в растворных образцах.

В Заключении перечислены ключевые положения, сформулированные автором в результате проведенного исследования.

Следующие положения имеют признаки **научной новизны**:

Установлены особенности фазовых превращений в цементно-песчаных растворах с реакционноспособными заполнителями в процессе долгосрочных и ускоренных испытаний в условиях воздействия щелочей. Сульфаты алюминия и железа (III) не оказывают существенного влияния на состав щелочно-силикатного гидрогеля, образуемого из реакционноспособного заполнителя. Этtringит, образуемый при участии добавок-ускорителей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, в условиях ускоренных испытаний распадается с образованием гидрогранатовой фазы. Этtringит и гидрогранатовая фаза, образующиеся в присутствии $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, уплотняют структуру образцов и сдерживают развитие деструктивных деформаций расширения.

Установлено, что с увеличением отношения сульфата железа к сульфату алюминия в добавке, вводимой в растворные смеси, возрастает сульфатостойкость получаемых цементных растворов вследствие неучастия ионов железа в образовании вторичного этtringита.

Установлена причина ускоряющего действия двухатомного фенола пирокатехина на схватывание портландцемента. Показано, что пирокатехин стимулирует высвобождение ионов алюминия из силикатных и алюмосодержащих фаз цементного клинкера и способствует ускоренному образованию фазы этtringита в цементном тесте.

Практическая значимость работы

Раскрыто значение бесщелочных алюмо- и железосодержащих ускорителей в составе цементных бетонов в отношении их устойчивости к распространенным химическим механизмам разрушения (воздействию сульфатов, наличию реакционноспособного SiO_2 , выщелачиванию и карбонизации).

Способность $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ замедлять деструктивные процессы в цементных растворах и бетонах, обусловленные щелочно-кремнеземной реакцией при участии заполнителей, подтверждена результатами ускоренных и долгосрочных испытаний.

Установлено, что добавки-ускорители $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ усиливают пассивирующее действие цементно-песчаного раствора по отношению к арматурной стали, но при высоких дозировках способны ускорить процесс карбонизации.

Установлено, что органические комплексообразующие вещества оказывают пластифицирующее действие на цементные растворы с добавками сульфатов алюминия и железа, увеличивают сроки схватывания, не оказывают отрицательного влияния на устойчивость цементных растворов, содержащих сульфаты алюминия и железа, к воздействию факторов химической коррозии.

Достоверность и обоснованность выводов по работе обеспечиваются системным подходом к объекту исследования, основанному на использовании фундаментальных закономерностей, анализе известных теоретических представлений и технологических решений, а также результатов экспериментальных исследований, на применении высокотехнологичных методов аналитического контроля и отраслевых методик, принятых в практике исследования цементных композиций.

Замечания по работе:

1 Учитывая повсеместную тенденцию к расширению применения цемента с минеральными добавками – шлаками, золами, известняком, было бы перспективным использовать в данной работе наряду с бездобавочными цементами и такие цементы.

2 Заключение автора о различном значении ионов железа и алюминия для стабильности цементных составов в сульфатных средах опирается на косвенные данные; нет прямых доказательств участия ионов алюминия и неучастия ионов железа в формировании вторичного этtringита в растворных образцах в условиях воздействия на них сульфатов.

3 В соответствии с ГОСТ 8269.0-97 испытываемые образцы должны иметь размеры 25×25×254 мм; автор в своей работе использует образцы нестандартных размеров.

Заключение.

В целом представленная диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне и является законченной научно-квалификационной работой. Автореферат диссертации даёт достаточно полное представление о структуре и научном содержании диссертации.

Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли успешную апробацию. По полученным результатам было опубликовано 11 научных трудов, в том числе: 3 статьи в журналах из перечня ВАК, 1 статья в зарубежном журнале, 7 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций.

Работа имеет научное и практическое значение, вносит существенный вклад в раздел строительного материаловедения, касающийся обеспечения долговечности и надежности портландцементных материалов. Несмотря на отмеченные выше замечания, считаю, что представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п. 9 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённом Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор Парицкая Наталья Сергеевна, заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Доктор технических наук (специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов), федеральное государственное бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», профессор, заведующий кафедрой технологии цемента и композиционных материалов

 Борисов Иван Николаевич

e-mail: borisov@intbel.ru

Адрес БГТУ им. В.Г. Шухова – 308012, Белгородская область, г. Белгород,
улица Костюкова, дом 46
т. +79103202051

Подпись Борисова И. И. заверено
Проректор по научной
и инновационной деятельности





Т.М. Давыденко

С отзывом оппонента ознакомлена  Любимова Л.Л.