

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор
Горного университета
профессор д.т.н.



Пашкевич Н.В.

20 ноября 2020 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации – федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» 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»

1. Актуальность темы диссертационной работы.

Значение химических функциональных добавок, регулирующих свойства строительных материалов на основе портландцемента, возрастает год от года, что обусловлено совершенствованием методов строительства, и расширением спектра возможностей самих добавок. Ускорители схватывания и твердения портландцемента не являются здесь исключением и прекрасно вписываются в общий тренд. Появление на рынке добавок бесщелочных ускорителей позволило решить ряд проблем, связанных с деструктивным влиянием на бетон щелочных компонентов из добавок прежнего поколения. Такой переход осуществляется параллельно с увеличением производительности и масштабов применения способа бетонирования, который является главным потребителем таких добавок, а именно – способа

торкретирования. Однако накопленный научный и практический опыт пока еще не позволяет сформировать всестороннюю картину влияния нового типа ускорителей на стабильность цементных растворов и бетонов, что требует длительных и всесторонних исследований. Работа Парицкой Н.С., в полной мере отвечает решению задач, возникающих в связи с развитием данного научного направления в области строительных материалов и технологий.

Структура и содержание работы.

Работа изложена на 129 машинописных страницах и соответствует требованиям к оформлению диссертаций. Она состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников из 108 наименований, 54 рисунков и 8 таблиц.

Во «Введении» среди прочих положений отражены актуальность темы исследования, степень ее разработанности, цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Все положения сформулированы четко и последовательно, что в значительной мере способствует дальнейшему углубленному анализу материалов диссертации.

Аналитический обзор, приведенный в главе 1, посвящен анализу современных литературных данных о технологиях и перспективах бетонирования методами торкретирования и трехмерной печати, ориентированных в настоящее время на использование бесщелочных ускорителей схватывания. В этой же главе изложены основные химические аспекты превращений компонентов бесщелочных ускорителей – сульфатов алюминия и железа - в процессе гидратации портландцемента, а также обобщены известные сведения о влиянии этих соединений на стабильность свойств цементных растворов и бетонов в процессе последующей эксплуатации. Автор указывает на существование целого ряда неисследованных и нерешенных вопросов в отношении прогнозов долговечности бетонов с бесщелочными ускорителями, которые и составили перечень задач в данной работе.

Один из ключевых вопросов заключается в недостаточном понимании роли алюмо- и железосодержащих ускорителей в ходе щелоче-кремнеземной реакции, т.е. деструкции кремнеземсодержащих заполнителей в щелочной среде поровой жидкости бетона или раствора. Этой проблеме посвящена вторая глава диссертационного исследования. В ней автор существенно расширил известные представления о пассивирующем действии бесщелочных ускорителей на деструктивные процессы с участием заполнителей, впервые применив здесь долгосрочный метод испытаний и исследовав особенности фазовых превращений с участием добавок-ускорителей в условиях ускоренной и долгосрочной методик в зависимости от природы щелочного компонента.

Вызывают интерес результаты, представленные в Главе 3, где автор попытался внести свой вклад в установление причины принципиально различного влияния алюмо- и железосодержащих соединений на стабильность растворов и бетонов в сульфатных средах. Автор установил, что скорость линейного расширения цементных растворов в растворе сульфата натрия сокращается по мере замещения ионов алюминия в составе добавки ионами железа, вплоть до уровня расширения контрольных бездобавочных образцов. Однако при этом в образцах с добавками этtringит образовывался в значительных и примерно одинаковых количествах. На основании установленных фактов автор высказал гипотезу, что из двух ионов только ионы алюминия могут в дальнейшем принять участие в образовании вторичного этtringита, хотя и не смог это подтвердить экспериментально. вводимых в виде сульфатов в образцы. Увеличение доли сульфата железа в добавке не приводит к уменьшению общего содержания этtringита в образцах, но вместе с тем способствует сокращению деструктивных деформаций. Автором показано, что ионы железа (III) из добавки участвуют в образовании первичного этtringита, и при этом не участвуют в образовании вторичного этtringита, в отличие от ионов алюминия.

Значительное место в работе отводится исследованию влияния органических добавок на стабильность цементных растворов с бесщелочными ускорителями в условиях агрессивных сред (Глава 4). Задача сама по себе является актуальной, поскольку современные добавки представляют собой комплексы из органических и неорганических веществ, способных оказывать влияние друг на друга. Логичным представляется решение автора выбрать в качестве таких добавок небольшие молекулы, способные к комплексообразованию с различными ионами, и представляющие собой изомеры, а именно - двухатомные фенолы, в молекулах которых взаимное положение двух гидроксигрупп определяет эффективность комплексообразования, и которые участвуют в синтезе более сложных природных или синтетических соединений, в том числе таких, которые применяются в технологии бетонов. В работе показано, что двухатомные фенолы (пирокатехин, резорцин, гидрохинон), а также более сложные аналоги пирокатехина – таннин и лигносульфонат натрия, не оказывают влияния на характер фазовых превращений в цементных растворах с бесщелочными ускорителями при воздействии агрессивных сред (сульфатов, щелочей), не снижают стабильность цементных растворов в этих условиях.

Вопрос о влиянии бесщелочных ускорителей на состояние стальной арматуры в образцах цементно-песчаных растворов в условиях многократно повторяющихся циклов насыщения водой и высушивания рассмотрен автором в последней, пятой главе. На основании построения и анализа поляризационных кривых автор делает вывод, что в образцах с добавками бесщелочных ускорителей арматурная сталь находится в пассивированном состоянии после завершения стандартизованных испытаний. Автором показано, что процесс карбонизации растворных образцов с добавками затруднен вследствие образования этtringита в поровом пространстве, уплотняющего структуру.

3. Научные результаты и их новизна.

К результатам выполненных исследований, которые обладают признаками научной новизны, по нашему мнению следует отнести следующие:

- способность соединений алюминия и железа подавлять развитие деструктивных деформаций, вызванных щелоче-кремнеземной реакцией при участии заполнителей, подтверждена в ходе ускоренных и долгосрочных испытаний, отличающихся условиями и параметрами эксперимента;

- установлено, что компоненты бесщелочных ускорителей в ходе долгосрочных испытаний переходят в состав этtringита (высокосульфатной формы гидросульфоалюмината кальция), в ходе ускоренных испытаний переходят в состав гидрогранатовой фазы; образование указанных фаз уплотняет структуру цементного композита и является фактором, сдерживающим распространение в нем деструктивных превращений;

- на примере двухатомного фенола пирокатехина установлено, что органические соединения, образующие хелатные комплексы с ионами алюминия и железа, способствуют переходу этих ионов из силикатных и алюмосодержащих фаз цементного клинкера в жидкую фазу цементного теста и стимулируют образование в нем фазы этtringита, что объясняет причину быстрого схватывания.

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.

4. Значимость работы для науки и производства:

Исследования влияния добавок сульфатов алюминия и железа на различные виды коррозии портландцементных материалов показали:

1. Добавки сульфатов замедляют деструктивные процессы при участии реакционноспособного заполнителя независимо от вида аниона щелочного

компонента (гидроксида, сульфата, хлорида или нитрата натрия), т.е. способны проявлять ингибирующие свойства в различных средах.

2. Добавки сульфатов сохраняют ингибирующую активность по отношению к щелоче-кремнеземной реакции в присутствии органических соединений, обладающих хелато- и комплексообразующими свойствами; это указывает на универсальность действия бесщелочных ускорителей в условиях совместного применения с органическими функциональными добавками (пластификаторами, замедлителями, воздуховолекающими агентами) и имеет важное значение для решения практических задач.

3. Согласно результатам гальванодинамических исследований, проведенных в соответствии с ГОСТ 31383-2008, арматурная сталь в составе цементных растворов с добавками бесщелочных ускорителей находится в пассивированном состоянии после завершения испытаний; таким образом, подтверждена совместимость бесщелочных ускорителей и стальных армирующих элементов в составе цементных растворов и бетонов.

4. Полученные результаты имеют существенное значение для развития современных подходов и технологий по созданию быстротвердеющих вяжущих композиций и могут быть рекомендованы к использованию на предприятиях строительной отрасли, дорожного строительства, в горном деле.

5. Достоверность и апробация результатов.

Работа выполнена на современном теоретическом и экспериментальном уровне с использованием высокотехнологичных методов анализа (рентгенофлуоресцентного, рентгеноструктурного, ядерного магнитного резонанса, сканирующей электронной микроскопии), аттестованных стандартных и отраслевых методик. При выполнении экспериментальных исследований применялось современное технологическое и аналитическое оборудование. Достоверность результатов обеспечена обоснованным использованием теоретических зависимостей,

допущений и ограничений, корректностью выбранных методов исследования и применением математических методов обработки данных.

Материалы диссертации многократно докладывались и обсуждались на научно-практических конференциях, были опубликованы в сборниках научных трудов и в научных журналах рекомендованных ВАК.

6. Общая оценка диссертации, вопросы и замечания.

Оформление диссертации производит благоприятное впечатление, графические и табличные материалы достаточно полно отражают полученные автором результаты. Текст изложения диссертации – научный, технически грамотный. Все главы работы логически связаны между собой, содержат выводы, по которым можно судить о завершённости раздела и решении задач на конкретном этапе работы. Приведённые в работе рисунки и графики выполнены качественно и полноценно дополняют текстовую информацию. Автореферат отвечает основному содержанию работы, а поставленная в диссертации задача решена в полном объёме.

По содержанию диссертации и автореферата имеются следующие вопросы и замечания:

1. Автор в своей работе практически не уделяет внимания изменению механических характеристик цементных композиций с бесщелочными ускорителями в процессе их хранения в условиях агрессивных сред (прочности, пористости).

2. В промышленных ускорителях схватывания соотношение Al_2O_3/SO_3 является переменной величиной, поскольку наряду с сульфатом алюминия в них используются гидроксосульфаты переменного состава. Этот момент не нашел отражения в диссертации.

3. Повлияет ли наличие известнякового компонента в составе цемента на эффективность бесщелочных ускорителей, в результате гидролиза которых устанавливается кислая среда?

4. К сожалению формулировка темы диссертации не включает предмет исследования, что является методологическим упущением, а цель не

акцентирует внимание на технической направленности работы и её значении для повышения эффективности существующих строительных технологий.

Заключение

Работа Парицкой Н.С. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований выявлено, что результаты фазового превращения в портландцементных композициях из-за введения сульфатов алюминия и железа, оказывают влияние на устойчивость цементных растворов к воздействию щелочей, сульфатов, углекислого газа и стойкость арматурной стали. Это позволяет классифицировать данную диссертационную работу как научное достижение в области строительной химии.

Диссертационная работа представляет собой полноценную и завершённую научно-исследовательскую работу, имеющую актуальность, теоретическую основу, современный научный и практический выход. Работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК и действующими нормативными документами. Автореферат даёт достаточно полное представление о научной новизне, структуре, содержании, практическом применении результатов работы, апробации и публикациях по теме диссертации.

Можно заключить, что диссертация Н.С. Парицкой «Влияние сульфатов алюминия и железа на различные виды коррозии цементных материалов», удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9–14), 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.

Отзыв обсуждён и одобрен на заседании кафедры металлургии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет». Присутствовало на заседании 9 чел., результаты голосования: «за» - 9, «против» - нет, «воздержались» - нет, протокол заседания № 8 от «19» ноября 2020 г.

Председатель заседания -

заведующий кафедрой металлургии,

доктор технических наук



Бричкин Вячеслав Николаевич

Секретарь заседания –

инженер кафедры металлургии



Брылевская Елена Анатольевна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» (СПГУ, Горный университет),

Почтовый адрес: 199106, Санкт-Петербург, 21 линия, дом 2.

Телефон: +7(812)-328-84-59, e-mail: kafmet@spmi.ru.

Сайт: http://vkr.spmi.ru/univer/univer_5176/index.html.

С отзывом Ведущей организации ознакомлено

Директор / Бричкин И.С.