

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
архитектурно-строительный университет» (СПбГАСУ)

2-я Красноармейская ул., 4, Санкт-Петербург, 190005
Тел: (812) 400-06-67 Факс: (812) 316-58-72; rector@spbgasu.ru; www.spbgasu.ru
ОКПО 02068580; ОГРН 1027810225310; ИНН / КПП 7809011023/783901001

№ _____

На № _____

от _____

УТВЕРЖДАЮ



Первый
проректор СПбГАСУ

И.Р. Луговская

И.Р. Луговская
11 апреля 2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации
на диссертационную работу
Артамоновой Ольги Владимировны
«Технология наномодифицирования структуры неорганических систем
твердения строительных композитов»,
представленную на соискание ученой степени
доктора технических наук
по специальности 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

1. Актуальность темы выполненной работы

В настоящее время в технологии получения композиционных материалов формируется единая парадигма нанотехнологии, положения которой основываются на механизмах нанохимии. Такой подход способен кардинально повлиять на развитие строительного материаловедения, дав толчок к созданию новых материалов и изделий на их основе, обладающих уникальным сочетанием эксплуатационных характеристик, одновременно с этим создаются новые возможности для совершенствования традиционного производства строительных материалов и изделий. В этой связи актуальной является решение проблемы теоретического обоснования и инженерного обеспечения решений по созданию современных «высоких» технологий неорганических строительных композитов, синтезируемых по гидратационному механизму (материалы на основе гипса, извести, цемента), гидротермальному механизму (материалы на основе силикатов), высокотемпературному механизму (керамические материалы).

В работах отечественных и зарубежных авторов, рассматривающих применимость принципов нанотехнологии в строительном материаловедении (Ю.М. Баженов, Б.В. Гусев, С.С. Каприелов, П.Г. Комохов, Е.В. Королев, Ю.В. Пухаренко, В.В. Строкова, Л.А. Урханова, В.Р. Фаликман, Е.М. Чернышов, А.В. Шейнфельд, P.J.M. Bartos, K.L. Kovler, F. Sanchez и др.), определена научная и практическая значимость таких подходов формирования структур, также приведен анализ возможности улучшения технических характеристик материалов. Вместе с этим очевидной становится необходимость расширения исследований для создания новой фундаментальной платформы, позволяющей в наиболее полной мере обобщить, уточнить и раскрыть механизмы управления структурообразованием строительных композитов на всех масштабных уровнях (от нано- до макро-) с применением положений «нанопарадигмы» и «наноконцепции».

Одним из перспективных путей фундаментального развития нанотехнологии применительно к получению строительных материалов является систематизация закономерностей формирования твердого тела с учетом пространственно-геометрических и физико-химических структурных переходов, основанных на наноэффектах и наноявлениях. Решение указанной проблемы позволит в дальнейшем определить ключевые направления прикладных исследований, позволяющих внедрять конкретные нанотехнологические приемы управления синтезом композитных структур.

В диссертации О.В. Артамонова сформулирована проблема создания обобщенной технологии наномодифицирования структуры строительных композитов, способствующей повышению эффективности производства. Также в диссертации разработаны научно обоснованные принципы управления структурообразованием неорганических систем на нано- и микроуровнях.

В представленной О.В. Артамоновой диссертация также решена задача исследования и совершенствования процесса наномодифицирования структуры неорганических систем, что отвечает современным вызовам науки и позволяет их внедрить в производство эффективных строительных изделий. В той связи работа О.В. Артамоновой является актуальной, имеет высокую научную и практическую значимость. Актуальность темы исследований также подтверждается тем, что основные теоретические и экспериментальные результаты работы, а также сформированная база знаний использованы для формирования и реализации образовательной программы подготовки и повышения квалификации специалистов с новыми компетенциями в области проектирования, изготовления и диагностики наномодифицированных высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов для строительной индустрии (договор № 1/2015 – Фонд инфраструктурных и образовательных программ РосНАНО). Реализация программы повышения квалификации проведена на предприятии: ОАО ДСК г. Воронеж (в его структурных подразделениях ООО «СовТехДом», ООО «ПК КПД-2», ЗАО «Лискинский газосиликат»).

2. Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

В результате выполненных исследований диссертантом получены следующие результаты, обладающие научной новизной:

- сформированы системные представления о нанотехнологической составляющей процессов фазообразования в типичных системах твердения: известковых, цементных, силикатных, керамических композиционных строительных материалов. Утверждается, что любая из неорганических систем твердения формируется по эволюционному маршруту, характеризующему общими и специфическими нанотехнологическими закономерностями во взаимной связи «сверху – вниз» и «снизу – вверх»;

- введен новый понятийный аппарат: арсенал «нано», в котором объединяются основные принципы, методы управления и условия наномодифицирования систем твердения в структуре строительных композитов. При этом особо выделена и показана значимость применения нанодобавок в технологии наномодифицирования современных композитов;

- для мономинеральных (известковых) гидратационно-синтезных систем твердения представлена новая трактовка технологии получения искусственного портландитового камня с компактированной нано- и микроструктурой, обеспечивающей возможность одномоментного твердения;

- для полиминеральных (цементных) гидратационно-синтезных систем твердения на основе кинетического подхода по критериям энергоемкости процесса структурообразования системы твердения цемента E , длительности его протекания и завершения τ , достигаемого уровня качества материала по его конструкционным и функциональным характеристикам R показана эффективность введения комплексных нанодобавок, модифицирующих структуру цементного камня;

- для гидротермально-синтезных (силикатных) систем твердения в условиях совместного действия факторов механо-химического активирования щелочно-кислотных исходных компонентов и введения микро- и наномодифицирующих кристаллических затравок показана эффективность их влияния на кинетические характеристики процесса автоклавирования;

- для термально-синтезной (керамической) системы твердения (на примере, диоксида циркония с наноструктурой, стабилизированной добавкой оксида индия) предложены технологические принципы.

3. Степень обоснованности и достоверность основных положений, выводов и заключений, содержащихся в диссертации

Достоверность теоретических положений подтверждена масштабными экспериментальными исследованиями.

Достоверность полученных в диссертации результатов обеспечивается методически обоснованным выбором и применением комплекса физико-химических методов исследования с применением метрологически аттестованных средств измерений и испытательного оборудования; статистической обработкой экспериментальных данных с приемлемой вероятностью при необходимом количестве повторных испытаний; сравнительным сопоставлением результатов, полученных разными методами, а

также их сравнением с результатами, полученными другими авторами.

Результаты работы прошли апробацию на международных, Всероссийских и региональных научно-технических конференциях.

Основные результаты и положения диссертационных исследований в необходимом объеме отражены в 2 монографиях и 32 публикациях, из которых 15 статей опубликованы в изданиях, входящих в рекомендованный ВАК перечень, 6 статей в изданиях, индексируемых в базе данных Web of Science. Получены 3 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

4. Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики

Научная ценность диссертационного исследования состоит в разработке определяющих положений технологии наномодифицирования структуры систем твердения строительных композитов, что развивает необходимые материаловедческие теоретические и практические знания, обеспечивает формирование основ современных высоких технологий строительных материалов и определяет довольно широкую прикладную значимость результатов исследований.

Значимость научных и практических результатов заключается в возможности решения прикладных вопросов, связанных с оптимизацией условий получения структур строительных композитов на известковой, цементной, известково-кремнеземистой, керамической основах.

5. Структура и содержание работы

Представленная на отзыв диссертационная работа состоит из введения, семи глав, основных выводов, списка использованной литературы из 364 наименований отечественных и зарубежных авторов, а также 10 приложений.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, представлены положения научной новизны и практической значимости, сформулированы положения, которые выносятся на защиту.

В первой главе, с учетом трактовки понятия «современные высокие технологии» и развития научно-технических платформ получения строительных материалов, обсуждается роль и место нанопарадигмы и проблемы применения принципов нанохимии в технологии строительных композитов. В этой связи дается оценка состояния технологии строительных композиционных материалов, а также тенденции его изменения. Во взаимосвязи с механо-физико-химическим и нанохимическим подходами рассматриваются вопросы переосмысления задач исследований по проблемам совершенствования технологий строительных композитов. Сформулированы с позиции наноподхода методологические принципы, определены объект и предмет исследований, которые заключаются в раскрытии явлений и процессов структурообразования на наноуровне и условий управления этими явлениями и процессами в технологии строительных композитов.

Во второй главе приводятся идентификационные признаки структуры композиционных строительных материалов как объекта модифицирования и

наномодифицирования. При этом структура формируется во взаимной и согласованной связи механо-физических процессов («система сложения» - композитный каркас) и физико-химических и нанохимических процессов («система роста» - композитная матрица). С учетом аспектов протекающих процессов формирования структуры предлагается дифференцировать высокотехнологичные строительные композиты два класса: «наноструктурные материалы» и материалы с частично «наномодифицированной матрицей».

Показано, что любая система твердения (гидратационно-синтезная, гидротермально-синтезная, термально-синтезная) при переходе в твердое состояние обладает общими признаками, описываемым нанотехнологическим принципом «снизу – вверх». Именно это объединяет все указанные системы. Доказывается, что явления «нано» в технологии строительных материалов, охватывая наноразмерный масштабный уровень, влияют через субмикроразмерный, микроразмерный масштабные уровни на формирование поровой систем и структуры композитов в целом. Через размерно-геометрические и связанные с ними энергетические критерии состояния твердой фазы и порового пространства получаемых систем твердения и структур композитов раскрывается возможность целенаправленного изменения конструкционных и функциональных свойств.

В третьей главе теоретически рассмотрены и идентифицированы процессы образования твердого состояния в характерных системах твердения, предложены механизмы целенаправленного синтеза современных высокотехнологичных строительных композитов с учетом нанохимического подхода. Показано, что доминирующим механизмом при достижении твердого состояния является управляемая конденсация вещества, реализуемая на основе нанотехнологического принципа «снизу – вверх», однако также выявлена косвенная роль нанотехнологического принципа «сверху – вниз».

В работе предлагаются процессная модель наномодифицирования структур строительных композитов, учитывающие развитие процессов от зарождения фазы, роста частиц, агломерации до самопроизвольного превращения. Данная модель основывается на кинетическом подходе образования твердого тела. Уточняется ранее предложенное понятие арсенал «нано», учитывающее объединение принципов, методов управления и условий наномодифицирования систем твердения в структуре строительных композитов.

Определена особая роль нанодобавок при получении современных строительных композитов. В связи с этим дана их классификация, рассмотрена сопоставительная роль нанодобавок в процессах структурообразования и в их влиянии на свойства систем твердения композитов. Особое внимание уделено проблеме выбора наиболее эффективных наноразмерных добавок, которые должны отличаться родством по кристаллохимическому строению с продуктами традиционного синтеза строительных композитов. Впервые разработана методика золь-гель синтеза комплексной наноразмерной добавки на основе SiO_2 и получения эффективного наномодификатора для управления структурообразованием систем твердения композитов.

В четвертой главе определена методология экспериментальных исследований, характеризуемая комплексностью, системностью, структурированностью подходов. В этой связи дана характеристика объектам экспериментальных исследований. Таким образом для гидратационно-синтезная, гидротермально-синтезная, термально-синтезная системы твердения выделяются рецептурно-технологические условия их реализации, обосновываются инструментальные методы идентификации состава, структуры и свойств изучаемых объектов (систем твердения), принимаются методы оценки достоверности результатов исследований.

В пятой главе изучены процессы структурообразования, формирования новых фаз в моно- и полиминеральных гидратационно-синтезных системах твердения. Показано, что определяющим процессом в формировании твердого состояния данных систем твердения является получение структур конденсации из исходных веществ при их гидратации в водной среде. В результате имеет место реализация нанотехнологического принципа «снизу – вверх» в его зависимости от В/Т, температуры, вида и количества вводимой нанодобавки.

В рамках нанохимического подхода дана новая трактовка полученных ранее результатов исследования и разработок на примере применения мономинерального вяжущего «известки-кипелки» в аспекте гидратационного структурообразования и получения по методу компактирования индивидуальных кристаллов портландита искусственного камня (портландитового камня). Рассмотрена золь-гель технология получения индивидуальных нано-, микроразмерных кристаллов портландита с управляемой мерой неравновесности, подтвержден вывод о возможности гидратации известки-кипелки с формированием индивидуальных кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и получением из них посредством компактирования в сростки контактно-конденсационного типа в сочетании с наполняющим компонентом прочного портландитового камня.

Рассмотрена проблема эффективности наномодифицирования структуры цементного камня. Для этого реализован кинетический подход при изучении процесса гидратации цемента при введении наномодификаторов структуры – нанодобавок. Даны критерии количественной оценки наномодифицирования по отношению к условиям наномодифицирования. Мера достигаемых изменений кинетических параметров гидратации и твердения цементных систем соотнесена с критериями энергоэффективности процесса структурообразования системы твердения цемента – E , длительности его протекания и завершения – τ , достигаемого уровня качества материала по его конструкционным и функциональным характеристикам – R .

Установлено, что введение в цементно-водную систему наномодифицирующих добавок изменяет кинетические параметры развития эволюционного маршрута и ускоряет гидратацию цемента в 10 – 30 раз, что объясняется снижением энергии активации процесса практически в 2 – 3 раза; имеющее место модифицирование структуры цементного камня по дисперсности и морфологии новообразований сопровождается повышением прочности в 28

суточном возрасте на 45 – 65 % в зависимости от вида добавки (при их дозировке 0,01 % от массы цемента).

Показано, что применение разработанных комплексных добавок на основе наночастиц SiO_2 , родственных по кристаллохимическому строению продуктам гидратации цементного камня, обеспечивает завершение процесса твердения практически в первые сутки; коэффициент эффективности наномодифицирования по повышению удельной прочности цементного камня в первые сутки твердения в 2,5 раза выше для комплексной нанодобавки по сравнению с добавкой углеродных нанотрубок.

В шестой главе рассмотрены процессы формирования твердого состояния в гидротермально-синтезных и термально-синтезных системах твердения. Показано, что определяющим фактором при структурообразовании и модифицировании структуры является температурное воздействие, которое связано с реализацией нанотехнологического принципа «сверху – вниз».

Обоснована проблема эффективности микро-, наномодифицирования систем гидротермально-синтезного твердения и структуры силикатного камня. Показано взаимосвязанное и совместное закономерное проявление действия нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх» при структурообразовании силикатных автоклавных материалов. Исследованы и количественно оценены кинетические характеристики гетерогенного процесса формирования системы гидротермально-синтезного твердения, зависящие от основных технологических факторов: состав сырьевой смеси, степень дисперсности и величина удельной поверхностной энергии соответственно частиц щелочного и кремнеземистого компонентов, величина водо-твердого отношения, дозировка нанокристаллической затравки, параметры используемого пара – его температура и давление, продолжительность отдельных этапов и всего периода автоклавирования.

Установлено, что при рациональных сочетаниях и значениях факторов, относимых к принципу «сверху – вниз» и «снизу – вверх», ускорение синтеза цементирующих веществ гидротермально-синтезных систем твердения может быть двух- трехкратным, а энергосбережение может достигать значительной величины. При этом нанотехнологические приемы интенсификации процессов и повышения эффективности на этапе автоклавирования могут оказываться в противоречии по отношению друг к другу. Это касается факторов механохимической активации кремнеземистого компонента и физико-химической активности по поставке кремнекислородных анионов, соотношения C/S, температуры и продолжительности автоклавной обработки, введения нанодобавок в виде кристаллической затравки.

В качестве примера термально-синтезных систем твердения получены нанокерамические композиции на основе ZrO_2 . Экспериментально показано, что наноструктурирование в данных системах формируется в виде двух взаимосвязанных технологий: во-первых, нанотехнологии синтеза исходных прекурсоров (золь-гель технология синтеза гидроксидов, гидротермальный синтез нанокристаллов твердых растворов на основе диоксида циркония) с реализацией

принципа «снизу – вверх» и, во-вторых, технологии наноструктурирования термально-синтезных систем с обретением твердого состояния при термическом воздействии, реализующегося по принципу «сверху – вниз».

Экспериментально установлено, что нанокерамические композиции на основе диоксида циркония, полученные с учетом этих двух технологий, обладают высокими прочностными характеристиками: значениями микротвердости (в диапазоне от 70 до 170 кПа), трещиностойкости (более 25 МПа · м^{1/2}) и прочности при сжатии (700 – 900 МПа), что связано с природой вводимой добавки (In₂O₃) и его оптимальным количеством (10 %) в составе керамической композиции.

В седьмой главе показана возможность получения портландитовых, портландито-карбонаткальциевых и портландито-алюмосиликатных бесцементных контактно-конденсационных систем твердения, обладающих способностью упрочнения непосредственно при принудительном компактировании нано- и микродисперсных частиц исходных щелочных и кислотных оксидов и их гидратов, наделенных или целенаправленно наделяемых неравновесным энергетическим состоянием.

Обозначены конкретные инженерные задачи и подходы к повышению эффективности процессов твердения цементных бетонов в заводском производстве строительных конструкций. Предложены рекомендации по оптимизации технологического регламента, учитывающего особенности синтеза модифицирующей комплексной нанодобавки для цементных систем, и технологического регламента наномодифицирования цементных систем комплексными добавками.

Обозначены конкретные инженерные задачи и подходы повышения эффективности процессов твердения газосиликатных бетонов в заводском производстве. Предлагаются рекомендации по корректировке технологического регламента в части параметров автоклавной обработки газосиликата.

Установлены основные этапы наноструктурирования в системах термально-синтезного твердения при получении керамики, которые неразрывно взаимосвязаны с нанотехнологией синтеза прекурсоров (реализация принцип «снизу – вверх») и технологии наноструктурирования с обретением твердого состояния при термическом воздействии (реализация принцип «сверху – вниз»). Предложены рекомендации к технологическому регламенту синтеза функциональной нанокерамики на основе ZrO₂.

Дана технико-экономическая оценка эффективности технологии наномодифицирования структур строительных композитов.

Предложена образовательная программа повышения квалификации специалистов в области проектирования, изготовления и диагностики наномодифицированных высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов для строительной индустрии. Образовательная программа подготовлена с учетом перспектив её реализации не только в задачах повышения квалификации действующих специалистов предприятий стройиндустрии, но также в задачах вузовской подготовки бакалавров, магистров

и аспирантов.

В данной главе также рассмотрены и обозначены перспективы развития исследований и разработок по проблеме инновационных технологий наномодифицирования неорганических систем твердения для формирования структур строительных композитов.

В заключении автором изложены основные результаты диссертационной работы.

В приложении представлены результаты рентгенодифрактометрических исследований, свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ, рекомендации к технологическому регламенту синтеза комплексной нанодобавки для модифицирования систем твердения, предложения к технологическому регламенту наномодифицирования цементных бетонов комплексными нанодобавками, предложения к технологическому регламенту наномодифицирования структуры газосиликатных блоков, рекомендации к технологическому регламенту синтеза функциональной нанокерамики, акт опытно-промышленных испытаний по технологии наномодифицирования структуры газосиликата, акты внедрения результатов интеллектуальной деятельности, акт внедрения результатов научных исследований в учебный и образовательный процесс, документы к образовательной программе повышения квалификации специалистов в области проектирования, изготовления и диагностики наномодифицированных композитов для строительной индустрии.

Автореферат и опубликованные работы диссертанта полностью отражают основное содержание диссертации

6. Рекомендации по дальнейшему использованию результатов и выводов диссертации

Следует считать, что полученные диссертантом результаты имеют перспективы дальнейшего использования. В этом отношении есть основания согласиться с предложениями, рассмотренными в диссертации.

При наномодифицировании гидратационно-синтезных систем твердения комплексными нанодобавками достигаемое ускорение твердения позволяет отказаться в технологическом регламенте от тепловлажностной обработки цементных бетонов. Возможным представляется применение таких добавок для наномодифицирования цементных бетонов при их получении при пониженных и даже отрицательных температурах.

Перспективным видится развитие работ по системам твердения с регулируемыми реологическими характеристиками для 3D-аддитивных строительных технологий.

Гидротермальный синтез силикатных систем твердения возможно перевести на режимы с более низким автоклавным давлением и температурой.

Результаты комплексного исследования нанокерамических композиций в системе $ZrO_2 - In_2O_3$ показывают, что полученная керамика имеет перспективы применения в специальных областях техники, где важное значение имеют высокие конструкционные и функциональные по характеристикам коррозионной стойкости материалы.

Замечания по диссертации

1. Требуется уточнения общей схема формирования структуры строительных композитов с позиций нанотехнологического подхода, так как не в полной мере ясна позиция автора в вопросе подготовки исходных и получения прекурсоров с учетом взаимной связи с эволюционным маршрутом образования твердого вещества

2. Целесообразно определить новизну подхода в представлении результатов исследований и разработок, осуществленных ранее, по вопросам использования мономинерального вяжущего «извести-кипелки» для гидратационного структурообразования и получения портландитового камня.

3. Не в полной мере раскрыты факторы, объясняющие положительное действие нанодобавок на микроструктуру и свойства композиционных материалов.

4. Требуется уточнения реализация совместного действия нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх» при структурообразовании силикатных автоклавных материалов?

5. Целесообразно уточнить механизм повышения прочности нанокерамических композиций на основе ZrO_2 , стабилизированного оксидом индия.

6. В диссертации имеются незначительные стилистические и редакционные ошибки и опечатки.

Высказанные замечания и недостатки не снижают научной и практической значимости диссертационной работы и не ставят под сомнение достоверность и обоснованность полученных результатов.

Заключение. Диссертационная работа Артамоновой Ольги Владимировны, выполненная на тему «Технология наномодифицирования структуры неорганических систем твердения строительных композитов» является завершенным научным исследованием, в котором изложены научно обоснованные технологические и технико-экономические решения по управлению процессами структурообразования, направленные на получение наномодифицированных строительных композитов с высокими прочностными и эксплуатационными показателями, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие строительной отрасли и экономики страны. Основные результаты работы диссертации обладают научной новизной и вносят существенный вклад в теорию и практику наномодифицирования структуры неорганических систем твердения строительных композитов.

Диссертационная работа полностью соответствует критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней (постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. с изменениями, внесенными постановлением Правительства Российской Федерации от 30 июля 2014 года № 723, постановлением Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 года № 335, постановлением Правительства Российской Федерации от 2 августа 2016 года № 748, постановлением Правительства Российской Федерации от 29 мая 2017 года № 650,

постановлением Правительства Российской Федерации от 28 августа 2017 года № 1024, постановлением Правительства Российской Федерации от 1 октября 2018 года № 1168) для диссертаций, представленных на соискание ученой степени доктора технических наук и паспорту специальности 05.23.05 по области исследования п. 1. «Разработка теоретических основ получения различных строительных материалов с заданным комплексом эксплуатационных свойств»; п. 6. «Создание теоретических основ получения строительных композитов гидратационного твердения и композиционных вяжущих веществ и бетонов». Автор диссертации Артамонова Ольга Владимировна заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.23.05 – Строительные материалы и изделия.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры технологии строительных материалов и метрологии», протокол № 6 от 22 апреля 2019 г.

Профессор кафедры технологии
строительных материалов и метрологии
ФГБОУ ВО
«Санкт-Петербургский государственный
архитектурно-строительный университет»
д-р техн. наук
по спец. 05.23.05 –
Строительные материалы и изделия,
доцент



Харитонов Алексей Михайлович

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
архитектурно-строительный университет»
Адрес: 190005, г. Санкт-Петербург, 2-я Красноармейская ул., д. 4
E-mail: rector@spbgasu.ru
Тел.: +7 (812) 575-05-34