

ОТЗЫВ

официального оппонента

доктора технических наук, профессора

Строковой Валерии Валерьевны,

на диссертационную работу **Артамоновой Ольги Владимировны**

на тему **«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

На отзыв были представлен текст диссертации в объеме 457 страниц, состоящей из введения, семи глав, основных выводов, списка использованной литературы и приложений, а также автореферат объемом 36 страниц. На основании анализа и изучения представленных материалов было установлено следующее.

Актуальность темы диссертационного исследования

На современном этапе развития материаловедения строительных композиционных материалов определяющим является решение проблемы эффективности технологии по критериям ресурсо- и энергоемкости, а также степени изменения функциональных качеств конечных материалов. Достижение качественного и количественного повышения эффективности производства и применения композитов строительного назначения возможно (и наиболее эффективно) путем контроля и управления процессами структурообразования на всех этапах их «жизненной» эволюции. Одним из эффективных способов управления является использование нанотехнологических подходов, включающих применение компонентов различного состава и дисперсности, в том числе первичных нанокомпонентов, реализующих наноструктурирующие функции, обеспечивающих модифицирующие механизмы в части интенсификации процессов твердения, оптимизации цементирующей связки и других параметров.

В то же время масштабное практическое использование нанотехнологических решений сдерживается: отсутствием обобщенной модели функционирования наномодифицирующих компонентов различной природы в композиционных неорганических материалах, позволяющей оценивать эффективность подхода; проблемой гомогенизации наноразмерных компонентов при использовании в гетерогенных полидисперсных системах; усложнением технологического процесса и др. Все это в совокупности ставит задачи по разработке научно-обоснованных принципов и методологических

основ наномодифицирования композитов строительного назначения различных типов твердения на всех уровнях структурной организации.

Оценка содержания диссертации

Во введении обосновывается актуальность темы, сформулированы степень ее разработанности, цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология исследования, определены положения, выносимые на защиту, представлены сведения о достоверности полученных результатов, апробации и внедрения результатов исследований.

В первой главе (**Тенденции и проблемы развития современных высоких технологий строительных композиционных материалов**) рассматривается место парадигмы модифицирования композитов строительного назначения и проблемы использования положений нанохимии в современном производстве строительных композитов. При этом выполнен системный анализ по проблеме нанотехнологий в строительстве и дана содержательная характеристика технологических платформ производства строительных композитов в их ретроспективе. С позиции нанотехнологического подхода сформулированы концептуально-методологические принципы контроля и управления процессами структурообразования на всех уровнях организации вещества (от макро- до нано-) в технологии получения строительных композитов.

Во второй главе (**Формирование структуры композиционных строительных материалов как результат научно обоснованной интеграции нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх»**) развиты системные представления о получении заданной структуры строительного композиционного материала как взаимосвязанного следствия процессов формирования различных структур (согласно автору: «система сложения» и «система роста») в результате физико-химических и/или физико-механических превращений исходных компонентов.

Анализ технологии строительных материалов, стадий и переходов в процессах формирования структур их твердофазового состояния, позволил предложить систематизацию систем твердения, которая охватывает все совокупности конгломератных строительных композитов неорганического состава.

В третьей главе (**Закономерности формирования систем твердения в эволюционном маршруте структурообразования и начала управляемой технологии наномодифицирования структуры строительных композитов**) показано, что любая из выделенных автором систем твердения (гидратационно-синтезная, гидротермально-синтезная, термально-синтезная)

при обретении твердого состояния формируется по единому эволюционному маршруту в соответствии с нанотехнологическим принципом «снизу – вверх».

Теоретически обоснована высокая эффективность и значимость применения модифицирующих добавок в современных технологиях строительных композитов, предложена их классификация и роль в процессах структурообразования, а также их влияние на свойства систем твердения композитов.

В четвертой главе (**Методология и основные методические вопросы экспериментальных исследований технологии наномодифицирования систем твердения**) приводятся методологические принципы, используемые в работе при структуризации программы исследований. Выделяются объекты исследования, а также рецептурно-технологические параметры, варьируемые для оптимизации процессов получения наномодифицированных композитов строительного назначения. Обосновывается инструментальное сопровождение исследований с описанием обеспечения достоверности получаемых эмпирических данных.

В пятой главе (**Экспериментальные исследования условий наномодифицирования структуры строительных композитов с матрицами гидратационно-синтезного типа твердения**) для мономинеральных (известковых) гидратационно-синтезных систем твердения в рамках нанохимического подхода переосмыслены и предложены новые трактовки ранее проведенных Чернышовым Е.М. и Потамосновой Н.Д. результатов исследований и разработок по вопросам использования мономинерального вяжущего «известки-кипелки» для гидратационного структурообразования индивидуальных кристаллов портландита и получения из них методом компактирования искусственного портландитового камня.

Для полиминеральных (цементных) гидратационно-синтезных систем твердения установлены кинетические закономерности влияния добавок-модификаторов различного состава и дисперсности на примере нанокремнезема и углеродных нанотрубок, на процессы гидратации цемента и структурообразования модифицированного цементного камня на всем сроке твердения. Кинетические параметры протекания гидратации и твердения цемента соотнесены с предложенными критериями энергоэффективности процесса структурообразования системы при твердении, длительности его протекания и завершения, достигаемого уровня качества материала по его конструкционным и функциональным характеристикам.

В шестой главе (**Экспериментальные исследования условий наномодифицирования структуры конструкционных и функциональных материалов с матрицами гидротермально-синтезного и термально-синтезного типов твердения**) показана возможность повышения

эффективности получения автоклавных материалов в части энергосбережения и улучшения эксплуатационных характеристик готового продукта за счет управления рецептурно-технологическими параметрами получения гидротермальных систем, основанных на принципах «снизу – вверх» (оптимизация р/Т условий) и «сверху – вниз» (механоактивация сырьевых компонентов).

Представлены результаты исследований и зависимости основных свойств нанокерамики на основе ZrO_2 на всех этапах эволюционных изменений в процессе получения. Показано влияние технологических параметров получения нанокерамики на ее структурные и качественные характеристики.

В седьмой главе (**Прикладные задачи и решения в нанотехнологиях строительных композитов**) обобщены методологические основы наномодифицирования структуры композитов и предложены конкретные практические решения по корректировке технологических режимов получения композитов строительного назначения с различными типами структурообразования при твердении. Приведена технико-экономическая оценка предлагаемых практических решений. Обозначены перспективы дальнейшей разработки темы.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

На основании научных положений соискатель успешно решает практические задачи, обосновывает возможность управления процессами структурообразования в жизненном цикле материалов строительного назначения на основе компонентов различного состава за счет использования принципов наномодифицирования при суперпозиции подходов «сверху – вниз» и «снизу – вверх» с целью повышения эффективности технологий производства наномодифицированных композиционных строительных материалов.

Цели и задачи, поставленные автором в диссертационной работе, последовательны и лаконичны. Выводы по главам и общие выводы по работе научно обоснованы, отражают суть выполненных исследований. Результаты работы прошли достаточную апробацию на конференциях различного уровня и в промышленных условиях, внедрены в учебный процесс.

В диссертационной работе в качестве объектов исследований рассматриваются материалы, отличающиеся по:

- способу твердения – гидратационные, гидротермальные, термические;
- структуре слагающих фаз – аморфные и кристаллические;
- особенностям технологии, строению и функциональному назначению – добавки, отдельные вяжущие, композиционные материалы;

– по размерным параметрам – микро- и нанодисперсные, порошковые, объемные.

На основании вышеизложенного, степень обоснованности и аргументации научных положений, выводов и рекомендаций не вызывает сомнений.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в работе Артамоновой О.В., обеспечена корректным использованием основных научных положений в области строительного материаловедения, неорганической химии, химии твердого тела; методами исследований с использованием современных средств измерений и испытательского оборудования, стандартизированных и авторских методик; статистической обработкой данных.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Разработаны методологические принципы наномодифицирования систем различного типа твердения (гидратационных, гидротермальных и термальных), определяющие основы получения эффективных композиционных строительных материалов на основе различных видов связующих, заключающиеся в регулировании нанотехнологической составляющей процессов структурообразования. Обосновано, что качественное эволюционное развитие неорганической системы с формированием экстремальных показателей функциональных характеристик независимо от способа ее структурообразования при твердении предопределяется суперпозицией подходов «снизу – вверх» и «сверху – вниз», что введено как понятие арсенала «нано».

Теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены принципы синтеза агрегативно и седиментационно устойчивых (до 7 суток) гидрозолей аморфного кремнезема, заключающиеся в обратном титровании исходных прекурсоров и последующей стабилизации суперпластификатором на основе поликарбоксилатного эфира (0,2 %), что обеспечивает получение гидрозоля нанокремнезема с концентрацией твердой фазы 0,6 г/л и средним размером частиц до 10 нм. Установлено, что в зависимости от типа используемого стабилизирующего модификатора, система характеризуется различными показателями степени кинетической стабильности и размера агрегатов при агломерации и дальнейшем гелеобразовании.

Предложены принципы получения бесклинкерных (известковых) материалов контактно-конденсационного твердения, основанные на направленном золь-гель синтезе отдельных кристаллов портландита с варьируемыми рецептурно-технологическими параметрами процесса и

дальнейшем их компактировании при высоком давлении с получением плотного прочного сростка, обеспечивающего формирование камня с минимальной пористостью и оптимальной прочностью.

Для полиминеральных (цементных) гидратационно-синтезных систем твердения в рамках кинетического подхода обоснованы условия и показана эффективность введения нанодобавок, модифицирующих структуру цементного камня. Предложены критерии эффективности наномодифицирования цементных композитов, характеризующие влияние нанотехнологических подходов на энергоемкость и кинетические параметры структурообразования системы при ее твердении, а также финальные эксплуатационные свойства материала.

Для гидротермально-синтезных (силикатных) систем твердения на основе положений химической кинетики гетерогенных процессов, с учетом совместного действия факторов механо-химического активирования щелочно-кислотных исходных прекурсоров, введения микро- и наномодифицирующих кристаллических затравок, автоклавирования, показано соотношение взаимосвязанного и закономерного действия нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх» в эволюционном маршруте структурообразования.

Для термально-синтезной (керамической) системы твердения диоксида циркония с наноструктурой, стабилизированной добавкой оксида индия, обоснована и предложена технология, включающая синтез исходных прекурсоров с реализацией принципа «снизу – вверх», и последующее наноструктурирование в процессе спекания оптимизированной смеси прекурсоров, в ходе которого реализуется принцип «сверху – вниз». Установлены закономерности влияния рецептурных (соотношения матрицы и модифицирующей добавки) и термо-кинетических параметров (температуры и продолжительности спекания) на структурные и функциональные характеристики нанокерамики. Повышение эксплуатационных свойств наноструктурированной керамики обусловлено оптимизацией фазового состава и зернистой структуры при кристаллизации.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследований

Предложены подходы к повышению эффективности композитов строительного назначения на основе матриц различного состава за счет использования наномодифицирующих компонентов, заключающиеся в регулировании рецептурно-технологических параметров подготовки прекурсоров, процессов получения и/или обработки материалов при рациональном интегрировании нанотехнологических подходов «сверху – вниз» и «снизу – вверх».

Практическая значимость результатов исследований состоит в возможности решения прикладных вопросов, связанных с оптимизацией условий получения структур строительных композитов на известковой, цементной, известково-кремнеземистой, керамической основе.

Предложен способ синтеза гидрозоля кремнезема с пластификатором, обеспечивающий получение стабильной во времени суспензии.

Предложены рекомендации к техническим документам, регламентирующим производство материалов различной структуры, состава и способа твердения (силикатные, керамические, цементные), обеспечивающие повышение качества готовой продукции.

Замечания по диссертационной работе

1. Согласно тексту диссертации и автореферата автором в работе рассматривались 12 видов модификаторов разной дисперсности. При этом «...выявлена различная мера влияния изученных добавок и установлено, что наиболее эффективными стоит считать комплексную добавку наночастиц...» (с. 144 диссертации, с. 17 автореферата). Однако, исходя из отсутствия экспериментальных данных в работе, не совсем понятно, по каким критериям были выбраны синтезированные в работе модификаторы как наиболее эффективные?

2. На с. 126 при описании методики стабилизации полученных гидрозолей кремнезёма приводится, что максимальная концентрация пластификаторов в системе составляла 0,8 %. Тогда как в разделе 5.2.2 в таблицах приведено значение концентрации пластификаторов равное 2 %. При этом в таблице 5.13 вновь фигурируют дозировки 0,2, 0,4, 0,8 %. Не совсем понятно, из каких соображений менялись дозировки пластификаторов и что принято в итоге оптимальным?

3. При описании особенностей получения компактированных портландитовых матриц, автором предлагается золь-гель синтез отдельных кристаллов портландита по нескольким вариантам. При этом в разделе 5.1.1 приводятся морфо-структурные параметры монокристаллов, полученных по различным вариантам. Однако, описание вариантом (варианты I–III, «...гидратация на «холоду»...») в тексте работы не приводится, что не позволяет оценить энерго- и ресурсоэффективность предлагаемых способов.

4. Согласно полученным данным (гл. 5.2.2, автореферат табл. 5), уже после 1 часа в зависимости от температуры твердения при использовании гидрозоля кремнезема и углеродных нанотрубок, отмечается, степень гидратации цемента составляет 37–85 %. При этом в диссертации не приведены данные по срокам схватывания цементной системы. Очевидно, что интенсификация гидратации цемента в присутствии данных добавок обеспечит экстремальное схватывание

цементного теста, значительно превышающее требования нормативных документов (не ранее 45 минут). Кроме того, целесообразно было бы привести полное описание методики оценки степени гидратации цемента в зависимости от состава.

5. При исследовании влияния наноразмерных добавок различного состава и морфо-структурных параметров на гидратацию и кинетику набора прочности цементного камня целесообразно было бы предложить механизм структурообразования цементной матрицы в присутствии протяженных структур (нанотрубок углеродных и гидросиликата магния) и дискретных компонентов (наночастицы кремнезема), хотя бы на уровне феноменологической модели.

6. В работе предложены составы наноструктурированной керамики с высокими показателями конструкционных и функциональных свойств, однако из текста диссертации не совсем понятны рациональные области использования данных видов материалов в практике строительства, учитывая высокую ресурсо- и энергоемкость процессов получения и, соответственно, стоимость конечного продукта.

7. В тексте диссертации и автореферата имеются неточности и стилистические опечатки, которые необходимо было бы устранить при подготовке и редактировании материалов.

Тем не менее, высказанные замечания не снижают общего положительного впечатления от работы и имеют частный характер.

Ознакомление с авторефератом и диссертацией позволяет сделать вывод о том, что выполнен большой объем работ, получен ценный массив экспериментальных данных, представляющий интерес для строительного материаловедения, получены новые фундаментальные результаты. Диссертационная работа Артамоновой О.В. характеризуется целостностью и логичностью построения, обоснованностью полученных выводов, работа структурирована.

Заключение

Диссертационная работа Артамонов О.В. является завершенной научно-квалификационной работой на актуальную тему. Она обладает необходимой научной новизной и практической значимостью, по результатам проведенных исследований в ней предложены технологии наномодифицирования композитов строительного назначения с матрицами различного состава.

Диссертационная работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ. Текст написано емко и грамотно. Автореферат, основные публикации и выводы по работе полностью соответствуют содержанию диссертации.

Результаты диссертационной работы Артамоновой О.В. достаточно апробированы в науке и на практике.

Учитывая актуальность, научную новизну и практическую значимость полученных результатов, считаю, что диссертационная работа Артамоновой О.В. на тему «Технология наномодифицирования структуры неорганических систем твердения строительных композитов» соответствует п. 9 и п. 10 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к работам, представленным на соискание ученой степени доктора технических наук, а ее автор – Артамонова Ольга Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.23.05 – Строительные материалы и изделия.

Официальный оппонент:

доктор технических наук,
(05.23.05 – Строительные материалы и изделия),
профессор, заведующая кафедрой
материаловедения и технологии материалов
ФГБОУ ВО «Белгородский государственный
технический университет им. В.Г. Шухова»


Строкова
Валерия
Валерьевна
«24» сентября 2019 г.

Адрес: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Белгородский государственный технический
университет им. В.Г. Шухова»

Тел. 8(4722) 55-87-88

E-mail: vvstrokova@gmail.com

Подпись Строковой В.В. заверяю
Первый проректор
БГТУ им. В.Г. Шухова
д.т.н., проф.





Евтушенко Е.И.