

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук, профессора
Косенко Надежды Федоровны на диссертационную работу
Корчунова Ивана Васильевича на тему «**Влияние фазового состава и структуры цементного камня на его морозостойкость**», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Актуальность темы диссертации

Для строительства большое значение имеет долговечность возводимых сооружений. В условиях умеренно-континентального климата с относительно морозной зимой и тёплым летом важно знать, сколько циклов замораживания-оттаивания сможет выдержать проектируемый состав бетона в заданных условиях. Поэтому к качеству выпускаемых цементов предъявляются строжайшие требования. В то же время, при активных темпах строительства в различных регионах страны может наблюдаться дефицит стройматериалов из-за высокого содержания клинкера в используемых цементах. Путем использования различных модификаторов органического и минерального происхождения возможно получение высококлассных цементов, обладающих специальными свойствами, в том числе, повышенной морозостойкостью, при одновременном снижении в них доли клинкера, что способствует удовлетворению спроса на цемент и ускорению темпов строительства.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Корчунова И.В. посвящена разработке составов цементов, содержащих комплекс модификаторов органического и минерального происхождения, обеспечивающих высокую морозостойкость растворов и бетонов на основе модифицированных цементов в условиях попеременного замораживания и оттаивания в коррозионно-активных средах.

Диссертация имеет традиционную структуру и является научно-квалификационной работой, выполненной автором самостоятельно, на высоком научно-техническом уровне, с использованием современных методов анализа. Работа состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы, включающего 130 источников литературы. Работа изложена на 152 странице машинописного текста, включает 7 таблиц, 86 рисунков и 2 приложения.

Во **введении** отмечена специфика, а также актуальность исследуемой проблемы, а также отражены ключевые направления развития исследуемой области, сформулированы цели и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В **главе 1** анализируется и систематизируется информация из литературных источников. Автором сообщается об актуальном состоянии научной литературы, посвященной теме

исследования. Изложены внешние факторы, влияющие на фазовый состав продуктов гидратации цементного камня; оценена роль модификаторов органического и минерального происхождения в процессе фазообразования цементов и бетонов. Сделано предположение о высокой степени влияния состава гидратных фаз цементного камня на его морозостойкость.

В главе 2 описаны изучаемые материалы исследования. В исследовании применялись стандартные методики определения физико-механических характеристик цементов и бетонов, прецизионная гелиевая пикнометрия, разработанный метод искусственной предварительной принудительной карбонизации бетона, колориметрическое определение ионов Cl^- и CO_3^{2-} методом Коллепарди, расчетный метод минимизации изобарно-изотермического потенциала Гиббса (МИИПГ), метод низкотемпературной адсорбции азота, электронная сканирующая микроскопия, рентгенофазовый анализ, рентгеновская флуоресцентная спектрометрия, дифференциальный термический анализ, определение гранулометрического состава.

В главе 3 представлены результаты исследований основных закономерностей твердения цементного камня в стандартных условиях с целью прогнозирования его потенциальной морозостойкости. Стоит отметить грамотный подход соискателя при обсуждении результатов, в том числе продуманная структура и логическая последовательность представления данных. Автор не ограничился изучением морозостойкости цементов и бетонов, а уделил большое внимание твердению цементов, обеспечивающему будущую морозостойкость цементного камня и бетона. Подробно рассмотрены особенности фазообразования цементного камня в отсутствии модификаторов и в присутствии добавок органического и минерального происхождения. Интересное заключение автора касается влияния модификаторов органического происхождения на увеличение содержания этtringита в составе, что ранее не описано в литературе. Распределение пор по размерам также представляют научный интерес, а вывод о роли поликарбоксилатов в увеличении доли нанопор является, на мой взгляд, одной из наиболее интересных формулировок представленной работы. Оценка влияния карбонатного компонента на состав фаз типа AF_m цементного камня уже на протяжении длительного времени является обсуждаемой и спорной в научной и технологической средах, однако представленные автором смоделированные системы, рассчитанные на основе термодинамики и показывающие особенности кристаллизации фаз в присутствии известняка, а также данные электронной сканирующей микроскопии, показывающие разницу строения форм кристаллов, выглядят довольно убедительно.

Глава 4 является логическим продолжением предыдущей и дополняет целостность диссертационной работы. Основным выводом автора является тот факт, что при добавлении модификаторов органического и минерального происхождения к цементу возможно изменение состава гидросульфатоалюминатных фаз цементного камня, что положительно сказывается на морозостойкости материала, т.к. основной механизм разрушения обуславливается вторичным

образованием этtringита и возникающими сопутствующими расклинивающими напряжениями в структуре. Цикличность данного процесса приводит к разупрочнению цементного камня при переменном замораживании и оттаивании. Повышенную морозостойкость систем $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ автор объясняет повышенной коррозионной стойкостью карбонатных фаз к воздействию агрессивного раствора хлоридов.

В главе 5 рассмотрен альтернативный способ образования карбонатных фаз цементного камня с целью увеличения его морозостойкости. Выбран оптимальный режим обработки и приведены результаты расчетов, подтверждающих значимость процесса карбонизации для повышения морозостойкости изделий строительного назначения.

В главе 6 приведены результаты практического внедрения результатов диссертационного исследования.

В заключении сформулированы конкретные результаты исследования и их значимость для современной строительной отрасли. Сформулированы некоторые рекомендации по использованию результатов исследования с научной и с технической точек зрения.

Логичность проведения исследования, а также последовательность подачи и структурированность информации позволяет судить о глубоком и качественном раскрытии темы диссертационной работы и реализации поставленных задач.

Научная новизна

Установлены закономерности разрушения цементного камня при попеременном замораживании и оттаивании в растворах NaCl , состоящие в протекании циклических химических реакций между кристаллогидратами цементного камня, сопровождающихся процессами их перекристаллизации и объемными изменениями, приводящими к деструкции цементного камня.

Расчетным методом оценена возможность химического взаимодействия между гидратными фазами цементного камня в присутствии хлоридов; подробно изучены реальные трехкомпонентные системы и поля кристаллизации вторичных гидратных фаз цементного камня в зависимости от условий твердения.

Установлено, что использование поликарбоксилатных водоредуцирующих добавок приводит к стабилизации этtringита в поздние сроки твердения цементов; показано, что присутствие этtringита в цементном камне, подвергающемся попеременному замораживанию и оттаиванию, снижает вероятность образования вторичного этtringита и увеличивает морозостойкость цементного камня.

Научно обоснована и доказана целесообразность использования карбонатных пород в качестве компонентов цементной системы для повышения морозостойкости цементного камня в коррозионной среде раствора хлоридов, что обусловлено их влиянием на гидратацию алюминатов кальция и образованием более стойкого в данных условиях карбоалюмината кальция.

Подтверждена возможность использования метода предварительной принудительной карбонизации бетона углекислым газом под давлением для повышения морозостойкости изделий из бетона.

Достоверность результатов диссертационной работы Корчунова И.В. подтверждена комплексом стандартизованных современных методов анализа, воспроизводимостью экспериментальных данных в пределах заданной точности измерений, не противоречащих современным научным представлениям и закономерностям. Выполнена проверка результатов исследования в Испытательном центре Holcim, г. Москва.

По теме диссертации опубликовано 22 научные работы, в том числе 6 работ в рецензируемых научных изданиях, включенных в базы цитирования Web of Science и Scopus, и 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для опубликования основных результатов научных исследований. Основные результаты работы представлены на различных конференциях всероссийского и международного масштаба.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций диссертационной работы обеспечена комплексным подходом к решению поставленных научных задач. Выбранные методы исследования подтверждают возможность получения цементного камня, модифицированного добавками минерального и органического происхождения, способного эффективно противостоять действию попеременного замораживания.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследований

Разработаны высокоэффективные составы цементов, содержащих модификаторы органического и минерального происхождения, позволяющие повысить морозостойкость бетонов в условиях эксплуатации при попеременном замораживании и оттаивании в коррозионно-активной среде хлоридов.

Установлена эффективность расчетного метода моделирования фазового состава цементного камня, основанного на принципе минимизации изобарно-изотермического потенциала Гиббса, применительно к двух- и трехкомпонентным системам.

Полученные в результате исследования представления о структуре и составе цементного камня с минеральными и химическими добавками расширяют возможности практического применения цементов с пониженным клинкер-фактором в условиях пониженных температур.

Установлено положительное влияние предварительной принудительной карбонизации бетона углекислым газом с целью повышения морозостойкости бетонных изделий, что при практическом внедрении может обеспечить увеличение срока службы мелкоштучных изделий строительного назначения, таких как пустотные строительные бетонные блоки и кирпичи, бордюрные камни, плитка, а также, при соблюдении особых условий защиты арматуры – заменить пропарку при производстве ЖБИ изделий.

Результаты настоящей работы использованы при проектировании установки карбонатного твердения в Испытательном центре Holcim. Полученная установка применена для получения прототипов мелкоштучных изделий строительного назначения по технологии автоклавной обработки в среде углекислого газа.

При ознакомлении с диссертационной работой Корчунова И.В. возникли следующие **вопросы и замечания:**

1. В главе 3 в таблице 5 (с. 58) приведены структурные характеристики цементного камня, полученного при разных значениях В/Ц. Возможно, если бы все цементы были затворены при одинаковом значении В/Ц, то и структурные характеристики были бы одинаковые.

2. На основании изученных в главе 3 различных пластификаторов для дальнейших исследований был выбран суперпластификатор на основе поликарбоксилатов как состав с лучшими свойствами. А может быть стоило бы в сравнении взять еще и состав с лигносульфонатами, чтобы выявить действие на морозостойкость цементных составов тем более, что автор сам отмечает высокую эффективность добавки ЛСТ+РСЕ?

3. При анализе бинарной системы портландита с метакаолином (глава 3, рис. 46, с. 79) нет четкой аргументации касательно образующегося в процессе взаимодействия гидроксида алюминия и его влиянии на морозостойкость и свойства цементного камня.

4. Одной из задач, поставленных в работе, является исследование склонности гидратных фаз к протеканию реакций в различных условиях методами химической термодинамики. Однако склонность к протеканию тех или иных реакций зависит не только от термодинамических, но и кинетических факторов, о которых диссертант не говорит.

5. Есть ряд замечаний по оформлению работы, в том числе завышенная точность значений удельной поверхности (5 значащих цифр); в части уравнений реакций использованы смешанные обозначения фаз (полные и сокращенные), например уравнение 3 в автореферате; для нумерации уравнений, рисунков и таблиц не используется общепринятая двойная нумерация; некорректно записано уравнение 14 и сформулирована фраза *Кинетика ... отличается большой скоростью*.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не умаляют общего положительного впечатления от рассматриваемой диссертационной работы, как о законченном исследовании, выполненном на современном научно-техническом уровне.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней

Диссертационная работа Корчунова И.В на тему «Влияние фазового состава и структуры цементного камня на его морозостойкость» представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, заключающейся в

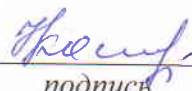
разработке способов повышения морозостойкости цементного камня путем регулирования его фазового состава при использовании модификаторов органического и минерального происхождения, а также при обработке углекислым газом. Полученные результаты имеют значение для развития отрасли знаний, посвященных долговечности бетонов на цементном вяжущем.

Научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты работы выглядят оригинальными, достоверными и отличаются научной новизной и практической значимостью. Основная часть результатов диссертационного исследования отражена в публикациях и апробирована на профильных конференциях.

Таким образом, диссертационная работа Корчунова Ивана Васильевича на тему: «Влияние фазового состава и структуры цементного камня на его морозостойкость» соответствует критериям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции Правительства Российской Федерации), представленных на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Корчунов Иван Васильевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент:

Доктор технических наук, профессор
(специальность 02.00.04 – «Физическая химия»),
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»,
профессор кафедры технологии керамики
и электрохимических производств


подпись Надежда Федоровна Косенко

«14» декабря 2023 г.

Телефон: + 7 (4932) 30-73-46

Адрес: 153000, Ивановская обл., г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7., д. 2-41

E-mail: nfkosenko@gmail.com.

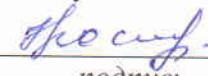
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Сайт: <https://www.isuct.ru/>

Согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

Подпись Косенко Н.Ф. заверяю

Ученый секретарь


подпись Надежда Федоровна Косенко

А.А. Хомякова

