

ВІДГУК

офіційного опонента Вінниченко Варвара Іванівна
на дисертаційну роботу Шумейко Віти Миколаївни
**“Цементвмісні композиції з модифікуючими добавками
для неформованих мас”,**

на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Актуальність теми.

Значну ланку мирового ринку силікатних та тугоплавких неметалічних матеріалів для виконання будівельних робіт та футерівки теплових агрегатів займають цементвміщуючі композиції, використання яких у неформованих масах підвищує продуктивність самих робіт та, водночас, надає ряд експлуатаційних переваг відповідним конструкціям. За рахунок керування фізико-хімічними процесами формування фазового складу і мікроструктури цементвміщуючих композицій для неформованих мас можливо цілеспрямовано варіювати властивості та експлуатаційні характеристики різних типів розчинів, бетонів, спеціальних покриттів, набивних та наливних мас. Найбільш ефективно здійснювати таке керування – використовуючи спеціальні хімічні добавки. Створення конкурентоздатних будівельних та вогнетривких матеріалів на основі цементвмісних композицій можливо за рахунок отримання більш дешевих, але ефективних хімічних добавок; удосконалення цілеспрямованого впливу добавок на механізм фазо- та структуроутворення для отримання потрібних властивостей; встановлення сумісності різних за типом хімічних речовин.

Розв'язання цієї важливої науково-технічної задачі вимагають, в першу чергу, будівництво та виробництво вогнетривів для металургії, а також галузі промисловості, що пов'язані ланцюгом взаємозв'язків з означеними – теплова енергетика, транспортна, машинобудівна, газонафтопереробна.

Саме на цьому актуальному напрямку зосереджені дослідження Шумейко В.М. Крім того, вирішуються також важливі завдання утилізації відходів промисловості за рахунок їх включення в склад цементвмісних

композицій та зниження екологічних ризиків можливої емісії аміаку та його шкідливості на здоров'я людини. Ці супутні завдання не менш соціально значущі та актуальні на сучасному етапі науково-технічного розвитку України.

Актуальність теми роботи підтверджується так само й тим, що вона пов'язана з виконанням фундаментальних держбюджетних НДР МОН України (ДР № 0113U000443 та ДР № 0117U004887), де Шумейко В.М. була виконавцем окремих етапів.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.

Обґрунтованість положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі Шумейко В.М. є досить високою та базується на ретельному аналізі літературних джерел (202 найменувань) за даною проблемою, коректної постановці мети і задач дослідження, забезпечується застосуванням цілого ряду сучасних взаємодоповнюючих методів досліджень, відтворюваністю результатів, їх взаємоузгодженістю і відповідністю до відомих з літератури даних вітчизняних і іноземних вчених. Результати теоретичних досліджень діаграми стану $Fe_2O_3 - N_2 - O_2$ отримано з використанням термодинамічного і фізико-хімічного аналізу багатоконпонентних систем та традиційного для технології тугоплавких неметалічних матеріалів методу розрахунків геометро-топологічних характеристик. Результати розрахунків перевірені шляхом постановки модельних експериментів, зіставленні і критичному аналізі отриманих результатів у порівнянні з результатами інших дослідників, що сприяло гармонійному та якісному формуванню висновків і рекомендацій.

Достовірність результатів досліджень.

Достовірність результатів дисертаційних досліджень забезпечується послідовним та всебічним вирішенням задач роботи за допомогою сучасних методів фізико-хімічного аналізу, статистичних методів планування експериментів та обробки отриманих даних. Для прогнозування фазових рівноваг та напрямів перебігу хімічних реакцій Шумейко В.М. використовувала

фундаментальну термодинамічну методику розрахунку зміни вільної енергії Гіббсу. Емпіричні дослідження виконувалися стандартними та добре апробованими в технологічній практиці в'язучих речовин методиками. Прибори та апаратура для вимірів, що використані в роботі, є сучасними та спеціалізованими для досліджень тугоплавких неметалічних матеріалів. Теоретичні та практичні результати здобувача успішно використані під час випуску дослідно-експериментальної партії вогнетривкого торкретбетону і впровадженні у виробництво сухої суміші для торкрет мас на ПАТ "КВЗ" (м. Дружківка, Донецька обл.), застосовані цементвмісні композиції на ТОВ "Радіопром" (м. Харків) та ТОВ НВП "Домінанта" (м. Костянтинівка, Донецька обл.), впроваджені у практику навчального процесу кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ "ХП" (м. Харків).

До основних наукових результатів дисертації слід віднести наступне:

– вперше визначено типи і раціональні концентрації досліджених індивідуальних добавок, доведено назадитивний вплив спеціально синтезованих добавок полікарбоксилатного типу та кремнеземвмісних відходів в складі цементвмісних композицій, що забезпечує формування потрібних комбінацій кристалогідратних фаз матеріалу при гідратаційному твердненні;

– здійснено подальший розвиток гіпотези про джерело шкідливої емісії аміаку з будівельних розчинів та бетонів: термодинамічним аналізом спрогнозовано утворення нітридів заліза в умовах отримання портландцементного клінкеру, які відповідальні за утворення аміаку, запропоновано використовувати добавку $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ для ініціації контрольованого видалення аміаку на початкових стадіях гідратації портландцементних композицій та експериментально доведено ефективність дії цієї добавки, встановлені її раціональні концентрації та визначено раніш невідомі пластифікуючий та гідрофобізуючий ефекти;

– ґрунтуючись на результатах потенціометричних досліджень встановлені закономірності та особливості процесів фазо- та структуроутворення при гідратації портландцементу в присутності азотнокислого кальцію,

гексаметафосфата і триполіфосфата натрію та сумісній їх комбінації, що детермінують специфічний характер формування пористості і мікроростання кристалогідратів у міцну структуру цементного каменю;

– встановлено механізм впливу комплексної добавки на поглиблення гідратації основних клінкерних фаз портландцементу з додатковим утворенням тоберморитоподібних фаз різної кристалічності і основності, а також формуванням AF_m і AF_c -фаз голчастоподібної морфології, що сприяють мікроармуванню, зросту щільності і структурної міцності.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.

Результатами дисертаційної роботи Шумейко В.М. теоретично обґрунтовано та експериментально доведено раціональність регулювання процесів структуро- та фазоутворення при гідратаційному твердненні цементвмісних композицій шляхом використання спеціально синтезованих та інших досліджених добавок для досягнення заздалегідь заданих фізико-механічних властивостей та експлуатаційних характеристик неформованих мас різного функціонального призначення. За результатами досліджень встановлено конкретні склади, концентраційні межі та рецептурно-технологічні схеми отримання цементвмісних композицій з модифікуючими добавками для неформованих мас та їх вплив на варіювання значень потрібних властивостей. Дослідно-експериментальна апробація та впровадження отриманих результатів на промислових підприємствах різного профілю вказали на першочергову потребу у розробках будівельної галузі для виконання бетонних робіт та заводів по виробництву вогнетривів для отримання неформованих мас, що використовуються для виконання футерувальних робіт теплових агрегатів металургії, хімічної, нафтопереробної та інших галузей промисловості.

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.

Наукові праці, які опубліковані за темою дисертації, містять основні наукові положення, результати теоретичних та експериментальних досліджень, окремі висновки та рекомендації. За темою дисертації Шумейко В.М.

опубліковано 33 роботи, з них: 1 монографія (у співавторстві), 13 статей у фахових виданнях України (5 – у виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз), 5 статей – в іноземних фахових періодичних виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз, 2 патенти України на корисну модель, 12 – в матеріалах конференцій.

Оцінка змісту дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (202 найменувань), 8 додатків. Повний обсяг дисертації складає 212 сторінок, 32 рисунка по тексту, 18 рисунків на 14 окремих сторінках, 7 таблиць за текстом, 6 таблиць на 8 окремих сторінках, списку використаних джерел на 22 сторінках та додатків на 17 сторінках.

У вступі обґрунтовано актуальність, наукову новизну, практичну цінність, які складають предмет досліджень дисертаційної роботи, сформульовано мету роботи та шляхи її досягнення. Охарактеризовано особистий внесок Шумейко В.М. та апробацію роботи.

У першому розділі виконано ретельний аналіз літературних джерел щодо використання модифікуючих добавок цементвмісних композицій з тугоплавких неметалічних матеріалів для отримання неформованих мас будівельного та вогнетривкого призначення. Сконцентровану увагу приділено принципам цільового керування і контроль процесами структуро- та фазоутворення на ранніх стадіях гідратаційного тверднення цементуючої матриці. Визначено перспективний напрямок встановлення сумісності компонентів та алгоритм випробувань добавок з врахуванням техніко-економічної доцільності. Коло різних типів добавок для модифікування цементвмісних композицій звужено до полікарбосилатних, мінеральних кремнеземвмісних та електролітів.

У другому розділі наведено характеристики застосованих матеріалів, методів досліджень та методик отримання полікарбосилатних добавок. Описано приборно-апаратурну базу для досліджень та необхідні режими вимірювань.

Третій розділ присвячено дослідженням впливу добавок у різних концентраціях на характеристики цементного тіста та набір міцності цементного каменю у різні терміни гідратаційного тверднення. Доведено ефективність та обрано доцільні межі концентрацій добавок, що здатні підвищувати марочну міцність 6,6 – 33,3 %. Встановлено, що в основі механізму зміцнення портландцементних композицій лежать зміни характеру формування кристалогідратних зростків, якісні та кількісні зміни умов кристалізації основних фаз, а також співвідношення поліморфних модифікацій карбонатів кальцію – кальциту, арагоніту та ватеріту. Добавка Sh-2, яка синтезована на основі сульфованого полістиролу, додатково надає міцності композиціям зі спеціальними глиноземистими цементами за рахунок втягування в гідратаційні процеси, зазвичай інертного геленіту з утворенням лужних алюмінаткальцієвих гідросульфокарбонатів, зокрема групи канкриніту $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)$. Доведено, що в порівнянні з імпортною полікарбосилатною добавкою Castament FS-20 добавка Sh-2 більш ефективна, що підтверджено рядом дослідно-експериментальних випробувань та впровадженням розробки на ПАТ “КВЗ” (м. Дружківка).

Експериментами з кремнеземвмісними добавками у вигляді промислових відходів – шламу після переробки збідненого фосфат глауконітового концентрату та шламу після комплексної переробки низькосортної сировини в фосфорні добрива, – визначено їх ефективність у покращенні властивостей композицій на основі високоглиноземистого цементу та особливо на основі портландцементних композицій. Доведено можливість заміни від 5 до 16 % портландцементу у складі композицій на відходи зі збереженням марочної міцності.

Добавки-електроліти найбільш вагомо впливають на зміну кінетики набору міцності та підвищення рухливості будівельних розчинів. Надано результати досліджень механізму структуро- та фазоутворення при гідратаційному твердненні таких композицій.

У четвертому розділі надано результати досліджень встановлення можливих джерел емісії аміаку з будівельних бетонів та розчинів на основі портландцементу, що є порівняльно новою екологічною проблемою світового рівня. Результатами термодинамічних розрахунків спрогнозовано можливість утворення нітридів заліза в умовах отримання портландцементного клінкеру. Ці нітриди заліза у складі цементвмісних будівельних матеріалів розглянуто як джерело шкідливих виділень аміаку. Спрогнозовано ефективність дії добавки $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ на ініціацію емісії на початкових стадіях гідратаційного тверднення, що надає можливість зниження екологічних ризиків. Результати експериментальних досліджень довели ефективність добавки $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ у малих концентраціях, що раніш не було відомо у будівельному матеріалознавстві. Супутно визначено пластифікуючий та гідрофобізуючий ефекти цієї добавки. Надано ретельний аналіз формування фазового складу та мікроструктури системи “портландцемент – вода – добавка”. Комплексна добавка на основі сумішей електролітів, включаючи $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, найбільш сприяє повноті гідратації основних клінкерних мінералів і додатковому утворенню AF_m і AF_c -фаз голчатої морфології. Надано результати досліджень особливостей мікроармування структури, заповнення пор та набору міцності цементного каменю за присутності комплексної добавки. Визначено межі раціональних концентрацій окремих компонентів та комплексної добавки цілком у складі цементвмісних композицій.

У п'ятому розділі представлено результати промислової апробації розроблених композицій. Наведено умови виготовлення та характеристики дослідно-експериментальної партії вогнетривкого матеріалу, впровадження у виробництво складу сухої суміші для торкретмас, застосування цементвмісних композицій для отримання будівельних конструкцій, що працюють у складних та напружених умовах.

У додатках наведено відповідні акти промислової апробації та впровадження результатів розробок, в тому числі в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ “ХП”.

Висновки до розділів та за результатами дисертаційної роботи сформульовано чітко і зрозуміло, вони відповідають змісту.

Список використаних джерел охоплює хронологічно значний період досліджень по проблематиці дисертації та включає сучасні вітчизняні та зарубіжні публікації з 202 найменувань.

Зміст автореферату відображає основний зміст дисертації та достатньо повно розкриває внесок Шумейко В.М. в наукові результати та практичну цінність роботи.

По дисертаційній роботі можна зробити наступні зауваження:

1. На стор. 23 дисертаційної роботи зазначено, що «зола ... покращує такі властивості бетонних сумішей, як: ...зниження вартості бетону, зниження емісії CO_2 в атмосферу ...». Зниження емісії CO_2 в атмосферу – це одна з екологічних характеристик процесу випалу клінкера, а зниження вартості бетону за рахунок застосування золи – це складова економічних параметрів собівартості.
2. На мій погляд, джерела постачання сполук азоту в клінкер розглянуті недостатньо. В якості окислювача при згорянні палива в обертових печах по випалу цементного клінкера використовують повітря. А повітря, як відомо, це суміш газів, яка складається, в основному, з азоту. Азот в умовах температурних режимів обертової печі утворює сполуки NO_x . Сполуки NO_x входять, нажаль, в склад газів, що відходять від печі. Тому вони є теж кінцевим продуктом реакцій поряд з CO_2 , N_2 та ін. Продукти згоряння палива контактують з шаром матеріалу при обертанні печі. Тому цілком ймовірно, що NO_x може вступати в реакції взаємодії зі сполуками, які є у матеріалі.
3. У висновку 2 (стор.172) стверджується, що «встановлено еколого-економічну доцільність ... застосування» кремнеземвмісних відходів в якості модифікаторів у цементних

композиціях. Але в тексті дисертаційної роботи немає ні техніко-економічних розрахунків, ні припущень про конкретну доцільність.

Наведені зауваження не знижують загальної позитивної оцінки роботи.

Висновок.

Дисертаційна робота Шумейко Віти Миколаївни “Цементвмісні композиції з модифікуючими добавками для неформованих мас” є завершеною науково-дослідною роботою, яка розв’язує науково-прикладну задачу у матеріалознавстві, суть якої полягає в розробці фізико-хімічних та технологічних засад створення композицій на основі тугоплавких неметалічних матеріалів та цементів для отримання неформованих мас з підвищеними властивостями та експлуатаційними характеристиками за рахунок модифікування добавками. Дисертаційна робота викладена грамотною технічною мовою, є логічною та переконливою. За актуальністю, науковою новизною отриманих даних, їх достовірністю та практичною значимістю дисертаційна робота задовольняє вимогам п.п. 9, 11, 12 “Порядку присудження наукових ступенів”, щодо кандидатських дисертацій, а її автор – Шумейко Віта Миколаївна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

Офіційний опонент:

Доктор технічних наук, професор,
професор кафедри МБП Харківського
національного університету
будівництва та архітектури



В.І. Вінниченко

