

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Коваленка Юрія Олексійовича

на тему «Корозійна стійкість цементних сухих сумішей з карбонатними і органічними добавками», представлену на здобуття ступеня доктора філософії
галузі знань 16 Хімічна та біоінженерія
за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія

Актуальність теми дисертації. Світовий досвід застосування сухих будівельних сумішей свідчить про їх високу ефективність і переваги порівняно з традиційними методами проведення робіт. Основний принцип підбору рецептур багатокомпонентних СБС полягає у визначенні раціональних технологічних і економічних характеристик із встановленням оптимальних співвідношень відповідно до призначення. Задані технологічні та будівельно-технічні властивості на будь-якому етапі функціонування СБС багато в чому визначаються видом і механізмами дії мінеральних і органічних добавок. Ефективними мінеральними компонентами СБС є карбонатні мікронаповнювачі, застосування яких, окрім екологічного ефекту та економічної ефективності, дозволяє отримати розчини перш за все з покращеними технологічними властивостями. В той же час, основним фактором, що визначає довговічність будівельних розчинів для ремонту конструкцій та споруд є стійкість до впливу агресивних середовищ. Тому дослідження корозійної стійкості цементних сухих сумішей з карбонатними та органічними добавками є актуальним.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Наукові положення, висновки та рекомендації, сформульовані в дисертаційній роботі, теоретично обґрунтовані та підтверджені результатами експериментальних досліджень з використанням фізико-хімічних методів досліджень, що включають інфрачервону спектроскопію та растрову електронну мікроскопію. Достовірність результатів забезпечується застосуванням стандартних методів, апробованих методик і відтворюваністю експериментальних результатів.

Основні **наукові положення** полягають у дослідженні корозійної стійкості цементних сухих сумішей, що містять карбонатні та органічні добавки. Встановлено, що використання водоутримуючих добавок на основі ефірів целюлози, з меншою здатністю до загущення забезпечують підвищення довговічності цементних сумішей (корозійна стійкість збільшується на 5-10 %) в умовах дії агресивного середовища. Виявлено, що цементні суміші з вмістом

карбонатного мікронаповнювача м'якої породи (міцність на стиск 100 - 300 кгс/см²) характеризуються вищими показниками корозійної стійкості порівняно з сумішами на основі щільної породи (міцність на стиск 600 кгс/см²) за рахунок менш рівномірного розподілу останнього в цементній матриці.

Наукові дослідження були виконані здобувачем на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за програми ініціативної НДР у рамках прикладних досліджень і розробок за темою «Вплив водоутримуючих та редиспергованих добавок на властивості цементної матриці» (2021-2024 рр., № державної реєстрації 0121U13295).

Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності.

За своїм змістом дисертаційна робота здобувача Коваленка Ю.О. повністю відповідає Стандарту вищої освіти зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» та напрямкам досліджень відповідно до освітньої програми «Хімічні технології та інженерія».

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею та свідчить про наявність особистого внеску здобувача в науковий напрям дослідження щодо підвищення корозійної стійкості цементних сухих сумішей з карбонатними і органічними добавками.

Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадіння, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Коваленка Юрія Олексійовича є результатом самостійних досліджень здобувача та не містить елементів фальсифікації, компіляції, фабрикації, плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати та тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело.

Мова та стиль викладення результатів.

Дисертаційна робота написана українською мовою та складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку літератури та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 161 сторінка і включає 15 таблиць, 73 рисунки, список використаних джерел із 98 найменувань.

У першому розділі автором наведено класифікацію сухих будівельних сумішей та проаналізовано особливості їх компонентного складу на основі різного роду мінеральних карбонатних та органічних добавок з врахуванням технічних та економічних аспектів. Представлено особливості механізму дії полімерних та карбонатних добавок на тверднення СБС і охарактеризовано методи з визначення корозійної стійкості цементних розчинів. На основі викладеного автором сформульовано мету та завдання досліджень. Разом з тим, доцільно було також сформулювати наукову гіпотезу та навести загальну блок-схему досліджень.

У другому розділі наведено характеристики матеріалів, використаних у роботі та описано основні методи досліджень. Автором подано дані фізико-механічних властивостей портландцементу, його хімічний і мінералогічний склади; представлено характеристики полімерних модифікаторів, карбонатних мінеральних добавок та прискорювачів тверднення.

В той же час, автор наводить (розділ 2, с. 46) позначення портландцементу I типу ПЦ І-500Н (СЕМ І-42,7Н) і вказує на клас міцності 42,7, тоді як згідно з ДСТУ EN 197-1 клас міцності відповідає 42,5. Також наведено значення питомої поверхні 3,05 см²/г, тоді як значення має складати 3050 см²/г. Розділ перевантажений описами стандартних методів досліджень. Деякі висновки до 2 розділу представляють опис основних методик, тому їх слід було не вказувати.

У третьому розділі представлено результати впливу карбонатних добавок, полімерних добавок (метилцелюлоза та редисперговані порошки) на фізичні та міцнісні властивості цементного каменю. Показано, що введення 10 мас.% вапняку дозволяє дещо пришвидшити початок тужавіння та збільшити ранню міцність цементного каменю через 2 доби відповідно на 26,2 і 20,3% порівняно з каменем без добавок; через 28 діб спостерігається спад міцності, зокрема з добавкою крейди (табл. 3.1). Автором виявлено, що введення полімерних добавок ефіру целюлози та редиспергованих порошоків призводить до збільшення водопотреби цементного тіста та зниження марочної міцності (рис. 3.3-3.5, 3.7, 3.8).

В той же час, доцільно було дослідити фазовий склад та показники пористості цементного каменю з карбонатними мікронаповнювачами та полімерними модифікаторами.

У четвертому розділі автором проведено дослідження впливу агресивного середовища на стійкість цементного каменю з карбонатними наповнювачами, водоутримуючими реагентами та різними видами полімерних порошоків з використанням камери сольового туману. Встановлено, що ефіри целюлози різних в'язкостей та інші полімерні редисперговані порошки мають різний вплив на стійкість цементних розчинів до впливу агресивних середовищ. На основі результатів досліджень розроблено комплексну добавку ANTICOR 1 Var з використанням сульфату алюмінію Al₂(SO₄)₃, метил гідроксиетил целюлози низької в'язкості (МГЕЦ НВ) та формиату кальцію. Показано, що введення 0,5 мас.% ANTICOR 1 Var до цементу та суміші ЦК 3 «цемент-крейда = 70:30 %» призводить до збільшення НГТ та зниження ранньої міцності, при цьому через 28 діб тверднення міцність збільшується незначно - на 5-6 %. Під час впливу агресивних середовищ протягом 168 діб цементний камінь, модифікований комплексною добавкою ANTICOR 1 Var характеризується вищою міцністю.

Доцільно дослідити вплив карбонатних добавок та розробленої комплексної добавки ANTICOR 1 Var на показники якості розчинів на основі СБС згідно з ДСТУ Б В.2.7-126:2011.

В тексті дисертації є друкарські помилки та неточності.

Дисертаційна робота оформлена відповідно до вимог наказу МОН України від 12 січня 2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

Оприлюднення результатів дисертаційної роботи.

Результати дисертаційної роботи висвітлено у 8 наукових публікаціях здобувача, з них 2 статті у фахових виданнях України категорії «А», що входить до міжнародної наукометричної бази даних Scopus; 1 - у фаховому виданні України категорії «Б», 3 статті у виданнях, що індексуються в інших наукометричних базах; 2 публікації у матеріалах міжнародних конференцій. Автором отримано патент на корисну модель.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

1. Автор у розділі 1 (п. 1.2), щодо впливу карбонатних наповнювачів, підсумовує, «...що покращення фізико-механічних характеристик та фізико-хімічних аспектів тверднення цементного каменю напряму пов'язано з тониною помелу самого наповнювача». При цьому слід виділити роботи Й. Штарка, З. Гергічного, які зазначають, що вапняк є особливо ефективним за тонкого подрібнення. Внаслідок цього забезпечується ширший діапазон розподілу зерен за фракціями, що дозволяє збагатити систему дрібнішими частинками і тим самим зменшити об'єм пустот між зернами цементу.

2. З результатів досліджень (розділ 2) неясно, яким гранулометричним складом характеризувалися карбонатні добавки вапняку та крейди, що дозволило б встановити кількість високодисперсних фракцій розміром менше 1 мкм та їх вплив на процеси раннього структуроутворення цементного каменю. Тому з використанням методу лазерної дифракції слід було дослідити розподіл частинок вапняку та крейди за розміром, так як тонка фракція карбонатних добавок сприяє підвищенню пластичності цементного тіста, а решта фракцій - виконує функцію мікронаповнювача, збільшуючи щільність цементуючої матриці.

3. В розділі 3 доцільно більш глибоко розкрити особливості процесів структуроутворення цементуючих систем, що містять в якості карбонатного мікронаповнювача добавки вапняку та крейди. Методом рентгенівської дифрактометрії слід встановити можливість утворення в початковий період тверднення в умовах кімнатних температур гексагональних моногідрокарбоалюмінатів кальцію типу $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$, а при понижених додатних температурах - додатково тригідрокарбонатних фаз типу $C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$ ($d/n=0,94$ нм), які є метастабільними і з віком переходять в $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$ ($d/n=0,76$ нм). В роботі наведено рівняння реакцій при

взаємодії карбонатів з алюмінатними мінералами (с. 43). Разом з тим, слід було навести ще стехіометрію реакцій взаємодії карбонатів кальцію з C_3A та алюмоферитами кальцію з врахуванням мінералогічного складу портландцементного клінкеру.

4. Потребує пояснення теза «Розчинну сіль сульфату алюмінію $Al_2(SO_4)_3$, обрано в якості суперпластифікатору...» (розділ 2, с. 48). Автор вказує на доцільність в якості суперпластифікатора застосовувати сульфат алюмінію. В той же час, дана сполука відноситься до складних неорганічних речовин і призводить до утворення еtringіту на ранній стадії структуроутворення. Неясно, чому автор відносить дану сполуку до класу суперпластифікаторів.

5. Доцільно було провести оптимізацію складу модифікованих цементних систем з карбонатними та органічними добавками для СБС з використанням методу статистичної математичної обробки результатів (метод ортогонально-центрального композиційного планування), що дасть можливість керувати процесами структуроутворення цементних розчинів.

6. В розділі 4 (рис. 4.4, 4.20) наведено мікрофотографії модифікованого цементного каменю (168 діб). При цьому автор візуально встановлює наявність гідратних фаз, в т. ч. гідросилікатів кальцію C-S-H. В той же час, згідно з дослідженнями Штарка Й. гідросилікатні фази формуються на нанорівні у вигляді тонких плівок товщиною 10 нм та довжиною до 2 мкм. Разом з тим, при збільшенні на мікрофотографії (x500) роздільна здатність є недостатньою, крім цього відсутні дані елементного складу зразка, що не дозволяє встановити генезис наведеної фази. Автору доцільно було дослідити також процеси структуроутворення з використанням методу кількісного рентгенофазового аналізу за Рітвельдом.

7. Автором розроблено комплексну добавку ANTICOR 1 Var, вплив якої досліджено для зразків цементного каменю (тісто 1:0), що не дає достатньої можливості проаналізувати та встановити реальні процеси, які можуть проходити в СБС при наявності кварцового заповнювача. Слід було представити результати стандартних випробувань вказаних складів для СБС згідно з ДСТУ Б В.2.7-126:2011 та дослідити будівельно-технічні властивості, зокрема пористість, деформації усадки, тріщиностійкість та ін.

8. В роботі для комплексної добавки на основі сульфату алюмінію розроблено технічну документацію на реєстрацію патенту на корисну модель, а також проект технологічного регламенту. При цьому доцільно було б навести техніко-економічну ефективність від впровадження даної розробки.

Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів та не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Висновок про дисертаційну роботу

Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Коваленка Юрія Олексійовича на тему «Корозійна стійкість цементних сухих сумішей з карбонатними і органічними добавками» виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є закінченим науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого розв'язує наукове завдання, що має істотне значення для галузі знань 16 «Хімічна та біоінженерія». Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п.6 – 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

Здобувач Коваленко Юрій Олексійович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 16 «Хімічна та біоінженерія» за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

Офіційний опонент:

Професор кафедри будівельного виробництва
Національний університет
«Львівська політехніка»,
доктор технічних наук,
професор



Тетяна КРОПИВНИЦЬКА

Особистий підпис д.т.н., професора Кропивницької Т.П. “засвідчую”

Вчений секретар
Національного університету
«Львівська політехніка»



Роман БРИЛИНСЬКИЙ

М.П. «05» 2023 року