

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертационную работу Тхета Наинга Мьинта на тему:
«Композиционные цементы с повышенной коррозионной стойкостью»,
представленную на соискание
ученой степени кандидата технических наук по специальности
2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

На отзыв представлена диссертация объемом 137 страниц машинописного текста, содержащая 32 рисунка, 26 таблиц, список литературы из 171 наименования, и автореферат.

Актуальность работы

На современном этапе развития строительной индустрии одной из главнейших задач является обеспечение долговечности конструкций, которая может быть достигнута защитой строительных конструкций от коррозионного воздействия окружающей среды. Рост строительного производства требует постоянного наращивания выпуска, разработки и применения новых эффективных строительных материалов, обладающих высокими физико-механическими свойствами, повышенными эксплуатационными показателями и долговечностью. В широком масштабе продолжают поиски способов улучшения качества цементов и увеличение выпуска цементов при создании и внедрении малоотходных и безотходных технологий.

Наиболее перспективным решением для создания коррозионностойких бетонов, обеспечивающих долговечность строительных конструкций, является использование в их составах эффективных композиционных вяжущих материалов.

В России и других странах выпускаются сульфатостойкие цементы, которые используются при строительстве объектов, подверженных коррозионному воздействию минерализованных вод. Однако объёмы их выпуска ограничены сырьевой базой. В Республике Союз Мьянма сульфатостойкие цементы не выпускаются и для строительства морских сооружений эти материалы приходится импортировать. В связи с этим разработка составов композиционных цементов на основе портландцементных клинкеров ненормированного состава, обладающих повышенной коррозионной стойкостью, является весьма актуальным.

Целью данного исследования являлась разработка композиционных цементов с повышенной коррозионной стойкостью в условиях сульфатной и хлоридной агрессии (морская вода) на основе портландцементного клинкера ненормированного состава и сульфатированных клинкеров.

Диссертантом успешно выполнены поставленные в работе задачи по изучению влияния дисперсности сульфатированных (сульфоалюминатного и сульфоалюмоферритного) клинкеров на формирование структуры цементного камня при твердении в нормальных условиях и в коррозионных средах; обоснован выбор сульфатированных клинкеров, обеспечивающих максимальные показатели эксплуатационных свойств вяжущего и разработаны составы композиционных

цементов с повышенной коррозионной стойкостью на основе портландцементного клинкера ненормированного состава и сульфатированных клинкеров; разработаны рекомендации по оптимальному вещественному составу и дисперсности композиционных цементов с повышенной коррозионной стойкостью, проведено промышленное апробирование полученных результатов и выпущены опытно-промышленные партии цементов.

Научная новизна работы состоит в том, что комплексом физико-химических методов доказана возможность получения композиционных цементов с повышенной коррозионной стойкостью на основе портландцементных клинкеров ненормированного состава посредством введения в их состав сульфатированных клинкеров, таких как сульфоалюминатный и сульфоалюмоферритный клинкера. Показано, что в разработанных композиционных цементах с удельной поверхностью $S_{уд.} = 300-350 \text{ м}^2/\text{кг}$, полученных совместным помолом сульфатированных клинкеров и портландцементного клинкера ненормированного состава, сульфатированные минералы распределяются в тонких фракциях. Это способствует повышению их гидравлической активности в составе цемента и в совокупности ускоряет процессы его гидратации и твердения, что способствует образованию большого количества мелкокристаллических кристаллогидратов, устойчивых при длительном твердении и в воде, и при воздействии агрессивной среды. Установлено, что за счет формирования мелкокристаллических кристаллогидратов этtringита ($l = 5-10 \text{ мкм}$) происходит формирование плотного, малопористого цементного камня ($\Pi = 15-17\%$) с повышенной прочностью ($R_{сж} > 40 \text{ МПа}$), что обуславливает повышенную коррозионную стойкость цементному камню ($K_{ст} > 1,0$). Показано, что введение в состав мелкозернистого бетона разработанных композиционных вяжущих позволяет повысить водонепроницаемость бетона на 2-3 марки (с W6 до W12).

Теоретическая значимость работы заключается в том, что дополнены теоретические представления о структурообразовании портландцемента в присутствии сульфатированных минералов, обеспечивающих раннее образование этtringитовых фаз, устойчивых при воздействии агрессивных сред на цементный камень и обеспечивающих формирование плотного коррозионностойкого цементного камня.

Практическая значимость работы заключается в том, что

- разработаны композиционные вяжущие на основе портландцементного клинкера ненормированного состава и сульфатированных клинкеров с повышенными показателями коррозионной стойкости ($K_{ст} > 1,0$);
- определены оптимальные составы коррозионностойкого композиционного цемента с содержанием портландцементного клинкера ненормированного состава в количестве 80-90 %, сульфатированных клинкеров – 5 - 10 % и гипса – 5 - 10 %;
- установлено, что применение сульфатированных клинкеров обеспечивает высокую плотность (снижение пористости камня более чем в два раза) и прочность

камня (повышение прочности на сжатие на 80-100%) при длительном твердении в агрессивной среде;

- определены рациональные области применения коррозионностойкого композиционного цемента, показано, что при твердении в морской воде более 200 суток коэффициент стойкости близок к единице, это позволяет рекомендовать их для строительства портовых сооружений и объектов в прибрежной морской зоне.

- проведено опытно-производственное апробирование результатов исследования, разработаны рекомендации по оптимальному вещественному составу и дисперсности композиционных цементов с повышенной коррозионной стойкостью и выпущены опытно-промышленные партии цементов.

Достоверность полученных результатов подтверждается исследованиями, которые проводились с применением актуальных и современных физико-химических методов анализа. Экспериментальные исследования проводились с использованием поверенных и сертифицированных приборов, и лабораторных установок. Выводы и заключение по работе сделаны на основании данных, полученных различными методами, не противоречат общепризнанным положениям и дополняют опубликованные данные других авторов.

Общая характеристика диссертационной работы

Работа Тхет Наинг Мьинта состоит из введения, 5 глав, выводов и списка цитируемой литературы.

В главе 1 дан обзор состояния науки и практики в области улучшения технических свойств цемента. В литературе имеется множество исследований и рекомендаций по способам повышения коррозионной стойкости цементного камня и бетона. В основном, они содержат предложения по минералогическому составу клинкера и тонкости помола, а именно: уменьшить содержание трехкальцевого алюмината и алита в клинкере, увеличить дисперсность цемента, однако это связано с необходимостью использовать низкоалюминатное сырье и интенсификаторы помола для улучшения размалываемости клинкера, что повышает затраты на производство. Также во многих работах рассматривается вопрос использования водоредуцирующих и минеральных добавок в цементе и бетоне для снижения пористости камня. В последнее время в литературе интенсивно обсуждается вопрос о возможности направленного воздействия на процесс структурообразования цемента при его твердении за счет введения компонентов, обеспечивающих при гидратации образование этtringитовых фаз и других аналогов продуктов гидратации портландцемента, что подчеркивает актуальность данного исследования. Углубленное изучение влияния сульфатированных минералов в сочетании с портландцементом при твердении в агрессивных средах представляется весьма важным.

В связи с этим представляется перспективным проведение исследований в этом направлении для разработки цементов на основе портландцементного клинкера ненормированного состава в сочетании с сульфатированными клинкерами имеющих повышенную стойкость при твердении в агрессивных растворах.

В главе 2 приводятся характеристика использованных в работе материалов и применяемые в работе методы исследования физико-химические и физико-механические. Физико-химические исследования проводили с применением химического, гранулометрического, дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), электронно-микроскопического методов анализа в сочетании с микрорентгеноспектральным анализом и др. методы. Физико-механические испытания цементов проводили в соответствии с действующими стандартами и методиками, используемые в исследовательской практике.

В главе 3, посвященной исследованию строительно-технических свойств цементов на основе портландцемента с добавками сульфоалюминатного клинкера и гипса, установлено, что цементы на основе рядового портландцемента с добавками сульфоалюминатного клинкера и двуводного гипса позволяют получить коррозионностойкие цементы, обладающие хорошими прочностными характеристиками как при твердении в воде, так и в агрессивной среде – 5 % растворе Na_2SO_4 .

Введение в цемент на основе рядового портландцемента с добавками сульфоалюминатного клинкера и двуводного гипса приводит к небольшому увеличению его водопотребности. Благодаря более быстрому образованию этtringита сроки схватывания цементов на основе рядового портландцемента с добавками сульфоалюминатного клинкера и двуводного гипса сокращаются по сравнению с цементом на основе чистого рядового портландцемента.

Тонкости помола цемента на процессы его твердения в воде и агрессивной среде значительно влияют на прочностные свойства цементов.

Введение в состав цемента на основе рядового портландцемента 10 масс.% сульфоалюминатного клинкера приводит к особенную повышению прочностных характеристик цементного камня при изгибе и сжатии за счет образования стабильно существующего этtringита, заполняющего поры цементного камня и уплотняющего его структуру.

При длительном нахождении образцов бездобавочного портландцементного камня в агрессивном растворе их прочность вначале увеличивается за счет роста кристаллов этtringита в свободном поровом пространстве и уплотнении структуры материала. В дальнейшем, после полного заполнения пор, продолжающие расти кристаллы этtringита начинают оказывать кристаллизационное давление на стенки пор, что приводит к снижению прочности и разрушению цементного камня.

В 4 главе, посвященной свойствам композиционных цементов на основе портландцемента и сульфатированных клинкеров при агрессивном воздействии морской воды, показано, что введение сульфатированных клинкеров и гипса в портландцемент приводит увеличению скорости твердения цементов, особенно цементов содержания САК, что связано с более быстрой гидратацией добавки и ранним образованием этtringита, что подтверждается данными по тепловыделению.

При длительных сроках твердения в коррозионной среде (несколько месяцев) прочность композиционных цементов сохраняется на уровне контрольных, что

связано с образованием плотной малопористой структурой цементного камня. Коэффициент коррозионной стойкости композиционных составов, твердевших в морской воде более 200 сут, близок к 1, в то время как у портландцемента он составляет 0,6.

При добавлении к портландцементу сульфатированных клинкеров обеспечивается высокая водонепроницаемость камня. Марка по водонепроницаемости возрастает с W6 до W12.

В главе 5 приведены результаты опытно-промышленной проверки разработанных цементов на АО «Подольск-Цемент» в условиях производства и центральной заводской лаборатории (ЦЗЛ) - изучено влияние дисперсности и количества добавки сульфатированного клинкера на прочностные свойства композиционного цемента и возможность получения сульфатостойкого портландцемента в промышленных условиях. Определены свойства мелкозернистых бетонов на основе композиционных цементов.

Автором проанализированы нормативные документы Республики Мьянмы (стандарты TCVN 4453:1995 и TCVN 11736:2017) для коррозионностойких бетонов для строительства морских гидротехнических и береговых сооружений.

Проанализирована применяющаяся в настоящее время схема способа укладки бетонной смеси под водой при строительстве морских гидротехнических сооружений и предложена технологическая схема производства коррозионностойкого бетона и его использования в жарких и влажных климатических условиях Мьянмы. Произведен расчет экономической эффективности разработанного коррозионностойкого бетона.

Коррозионно-стойкий бетон оптимального состава, полученный в результате исследований, будет использован в 2024 году в Мьянме Экономической корпорацией Мьянмы (МЕС) для строительства подводной части опоры моста на острове Ко Ко, а также для установки защитного покрытия на подводные части строительных конструкций набережной Давэй при ее реконструкции, осуществляемой акционерным обществом Экономической корпорацией Мьянмы (МЕС).

Таким образом, в диссертации получены результаты, имеющие существенное значение в области технологии коррозионностойких цементов и бетонов. Представленные в диссертационной работе данные обладают новизной и являются оригинальными. Результаты соответствуют поставленной цели и задачам; тема диссертации соответствует заявленной специальности.

Работа Тхета Наинга Мьинта хорошо оформлена, содержит много фактического и иллюстративного материала. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. По материалам диссертации опубликована 16 научных работ, в том числе 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК и 1 статья в журнале, входящим в международную базу данных (Scopus).

Основные положения диссертационной работы апробированы в выступлениях на научных симпозиумах и конференциях различного уровня.

Замечания по диссертационной работе:

1. По тексту диссертации не всегда ясно, на каких образцах были выполнены те или другие исследования – на малых (10x10x30 мм) или на стандартных (40x40x160 мм)?

2. В разделе 4.3 по определению коррозионной стойкости цементного камня не указан вид коррозионной среды, поэтому не ясно, относятся ли полученные результаты к 5% Na₂SO₄, 3% MgSO₄ или к морской воде.

3. В главе 3 представлены исследования свойств цементов, твердевших в питьевой воде и в растворе 5% сульфата натрия, разной удельной поверхности – 300, 400 и 500 м²/кг. В главе 4 все композиционные цементы имели S_{уд} = 300 м²/кг. В Заключении по работе не приводятся данные по оптимальной тонкости помола цементов, но в научной новизне сказано, что «разработаны композиционные цементы с удельной поверхностью S_{уд} = 300-350 м²/кг». Так какая же должна быть тонкость помола цемента для получения коррозионностойкого бетона?

4. По тексту диссертации встречаются опечатки. Не всегда верно представлено графическое изображение полученных результатов, например, рис. 4.2 (стр. 79) и рис. 4.12 (стр. 99). Некоторые таблицы неправильно названы, например, таблица 4.6 (стр. 95).

Вместе с тем, указанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы. Диссертация Тхет Наинг Мьянта представляет собой завершённое исследование, направленное на решение актуальной задачи.

Заключение по работе

Диссертационная работа Тхета Наинга Мьянта «Композиционные цементы с повышенной коррозионной стойкостью» является самостоятельно выполненной, оригинальной, завершённой научно-квалификационной работой, в которой на основе выполненных автором экспериментов изложены новые научно обоснованные технологические решения и разработки в области коррозионностойких цементов и бетонов, имеющие существенное значения для развития отрасли строительных материалов в РФ и Республике Мьянма.

Тематика работы, её содержание, а также содержание публикаций автора соответствующую паспорту специальности 2.6.14 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Учитывая актуальность, научную новизну и практическую значимость в части отдельных полученных результатов, следует считать, что диссертация «Композиционные цементы с повышенной коррозионной стойкостью» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утверждённое Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020), с учетом соответствия паспортам специальностей, а ее автор Тхет Наинг Мьянт заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент: _____ Борисов И.Н.

01.12.2023

Борисов Иван Николаевич

Доктор технических наук, доцент по специальности

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов
заведующий кафедрой технологии цемента и композиционных материалов ФГБОУ
ВО «Белгородский государственный технологический университет имени В.Г.
Шухова» (БГТУ им. В.Г. Шухова)

Адрес: 308012, г. Белгород, улица Костюкова, 46

Рабочий e-mail, рабочий телефон: borisov@intbel.ru, + 7 (920) 569-08-82

Подпись д-ра техн. наук, доцента
официального оппонента Борисова И.Н. заверяю:

Проректор по научной и
инновационной деятельности



Давыденко
Татьяна Михайловна