

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Киселева Дениса Георгиевича на тему «Наномодифицированные серные вяжущие вещества для строительных материалов общестроительного и специального назначения», представленную в диссертационный совет Д 212.184.01 при ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» к публичной защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

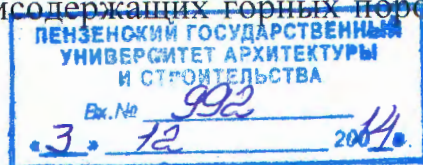
Актуальность работы

Внедрение нанотехнологий в строительное материаловедение приводит к существенным успехам в области модифицировании различных строительных композитов. Наиболее значительные результаты достигнуты при внедрении синтезированных извне различных нанодобавок (в официальных документах такие вещества называются первичными наноматериалами). К таким модификаторам относятся: различные золи или их смеси, углеродные нанотрубки, астралены, фуллерены и т.д.

Другим способом реализации нанотехнологии является регулирование процессов структурообразования на границе раздела фаз как посредством их активации путем химических и/или физических воздействий, так и созданием слоя вещества нанометрической толщины. Сущность последнего способа заключается в уменьшении внутренних напряжений в композите посредством снижения нескомпенсированной деформации вяжущего ($\Delta\varepsilon = |\alpha_f - \alpha_m|$; здесь индексами «*f*» и «*m*» обозначены соответственно наполнитель и вяжущее вещество) за счет нанесения на наполнитель вещества, претерпевающего физическое преобразование в процессе изготовления материала. В данном случае более важным является величина модуля упругости вещества, наносимого на наполнитель, а не его толщина.

Указанный способ использован диссертантом для получения серных вяжущих веществ (в научно-технической литературе приводятся различные наименования этого класса материалов – серные мастики, серные цементы), которые ранее не рассматривались как продукт технологии – полуфабрикат (компонент) технологии серных бетонов и строительных растворов.

Данный способ является весьма привлекательным для получения материалов на основе серы, так как расплав серы является химически активным веществом, способным взаимодействовать со многими минералами. Особенно часто негативные последствия возникают при использовании кремнеземсодержащих горных пород, в



результате взаимодействия с которыми образуются сульфиды кремния, разлагающиеся при взаимодействии с водой, что приводит к существенному снижению долговечности серных материалов. Поэтому нанесение слоя вещества на поверхность кремнеземсодержащих наполнителей обеспечивает предотвращение нежелательной химической реакции. Отсюда научная и практическая актуальность диссертационного исследования не вызывают сомнения.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Киселева Д.Г. состоит из введения, шести глав, основных выводов. Содержит 199 страниц машинописного текста, 48 таблиц, 83 рисунка и библиографический список, состоящий из 216 наименований.

Автором на основе анализа современной научно-технической литературы по технологии композиционных материалов на основе серы, зависимостей их эксплуатационных свойств от рецептурных и технологических факторов, а также достижений в области управления структурообразованием таких материалов посредством использования инструментов нанотехнологии сформулирована цель и задачи диссертационного исследования.

В основу диссертационного исследования автором положены результаты, полученные ранее И.Ю. Евстифеевой, которая показала, что использование аппретирования поверхности кварцевого порошка растворами каучука в керосине обеспечивает повышение эксплуатационных свойств таких композитов. Указанное достигается образованием на поверхности частиц наполнителя слоя из каучука, который в процессе изготовления материала вулканизируется, что обеспечивает не только блокирование взаимодействия серы с кремнеземом, но и снижение внутренних напряжений. Однако, по данным диссертанта, в указанных исследованиях не было показано влияние адсорбционной воды на поверхности наполнителя, которая очевидно не удаляется при температуре изготовления серных композитов, а также химического состава наполнителя на эффективность указанного способа модифицирования. Указанные нерешенные задачи были положены автором в основу научной гипотезы работы.

Исследования автор проводит на наполнителях различной химической природы: техническом тальке (магнийсиликатной породе), глине монтмориллонитового типа и ферроборовом шлаке. В качестве прекурсора автор так же использует раствор каучука в керосине, который показал хорошие результаты в работе И.Ю. Евстифеевой.

Диссертационная работа Киселева Д.Г. является классической технологической работой, в которой последовательно решаются задачи оптимизации рецептуры и технологии объекта исследования. Автором в

соответствии с целью диссертационного исследования предлагается алгоритм синтеза наномодифицированных серных вяжущих веществ, который начинается с определения перечня видов свойств и требований, определяющих качество таких материалов (проводится декомпозиция критериев качества), далее обосновывается выбор компонентов (в данном случае выбор проводится по растворимости сульфидов элементов, которые могут образоваться в процессе химического взаимодействия с серой) и выделяются управляющие рецептурные факторы, которые оказывают доминирующее влияние на структурообразование серных вяжущих. Затем предполагается установление влияния рецептурных и технологических факторов на свойства материала, определенных в результате декомпозиции, и проведение многокритериальной оптимизации с целью установления диапазонов варьирования управляющих факторов с целью получения материала с максимальными показателями эксплуатационных свойств.

Далее автор исследует преобразование выбранных наполнителей под действием термической обработки, а также влияние нанесенного прекурсора и показывает ожидаемый результат – под действием температуры происходит термическое преобразование минералов и активация поверхности наполнителя, что отражается на рентгенограммах серных материалов в виде неидентифицированных максимумов. Нанесение на поверхность термически активированного наполнителя раствора каучука в керосине (прекурсора) обеспечивает блокирование активных центров, что характеризуется отсутствием неидентифицированных максимумов. Кроме того, показано, что такие способы модификации наполнителей (термический, названный автором «физический», и нанесение прекурсора, названный «физико-химический») оказывают влияние на структурообразование серы: наблюдается смещение межплоскостных расстояний максимумов серы в область больших значений, что свидетельствует о внедрении в ее структуру других атомов.

Указанные способы модификации оказывают существенное влияние на подвижность расплавов и эксплуатационные свойства серных вяжущих. Автором показано, что подвижность расплавов серных вяжущих подчиняется классическим законам, характерным для таких материалов, а кинетические зависимости имеют экстремальный характер, который автор объясняет изменением содержания газовой фазы: для немодифицированных наполнителей испарением воды, а для наполнителей с прекурсором – испарением керосина. В начальный период наблюдается снижение предельного напряжения сдвига, которое автором объясняется увеличением содержания газовой фазы, а затем по мере снижения ее содержания – повышением предельного напряжения сдвига расплава. Указанные изменения закономерно влияют на физико-механические и эксплуатационные свойства серных вяжущих веществ. На основе полученных экспериментальных данных автор определяет составы прекурсоров, обеспечивающие формирование

максимальных показателей прочности и трещиностойкости, которую автор исследует методом акустической эмиссии. Им показано, что физико-химическое модифицирование обеспечивает снижение интенсивности акустической эмиссии на начальном этапе нагружения, что фактически характеризует формирование материала с невысокими внутренними напряжениями. Исследование химической стойкости, теплофизических свойств, истираемости, ударной прочности демонстрирует эффективность метода комплексного физико-химического модифицирования наполнителей. Показано, что максимальная эффективность такого способа модифицирования наблюдается для серных вяжущих веществ на основе технического талька, а минимальная – для ферроборового шлака.

В завершении диссертационной работы автор осуществляет разработку принципиальной технологической схемы изготовления наномодифицированных серных вяжущих веществ и приводит технико-экономическое обоснование целесообразности применения предлагаемого технологического решения на примере изготовления серного бетона для дорожного покрытия.

Таким образом, диссертанту удалось доказать, что предлагаемое технологическое решение, заключающееся в комплексном модифицировании наполнителей, позволяет управлять структурообразованием серных вяжущих веществ с целью получения материала с повышенными показателями эксплуатационных свойств. Использованный прием, а именно, применение термической обработки для удаления адсорбированной воды и повышения активности наполнителя с последующим нанесением на его поверхность слоя прекурсора, можно применять для получения серных вяжущих веществ на наполнителях различного химического состава. Это позволяет не только расширить возможности как предприятий, производящих серу, так и строительной индустрии по ее использованию и обеспечению получения материала с высокими показателями эксплуатационных свойств, а также решить экологическую проблему внедрения нанотехнологии в строительное материаловедение.

Научная новизна исследований, достоверность полученных результатов, выводов и рекомендаций

Диссертантом приведено обоснование возможности управления процессами структурообразования серных композитов за счет физического и физико-химического модифицирования границы раздела фаз в системе «сера–наполнитель».

Наиболее существенные научные результаты, полученные автором:

1) Разработан комплексный метод обработки алюмо- и магнийсиликатных наполнителей, заключающийся в последовательной их термической обработке и нанесении на поверхность раствора каучука в керосине (прекурсора), что

обеспечивает формирование мелкокристаллической структуры серы, а также повышение показателей эксплуатационных свойств наномодифицированных серных вяжущих и материалов на их основе.

2) Установлен механизм структурообразования наномодифицированных серных вяжущих веществ, заключающийся в изменении объема газообразных продуктов, образующихся при испарении органического растворителя из прекурсора или воды из немодифицированного наполнителя: на начальном этапе происходит насыщение расплава материала газообразными продуктами, что приводит к существенному снижению величин его свойств, сменяющееся впоследствии интенсивным удалением газообразных продуктов и повышением показателей эксплуатационных свойств.

3) Предложен параметр, характеризующий степень дефектности структуры материала и позволяющий проводить оценку эффективности технологий наномодифицирования композитных материалов.

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертационной работе, достоверны, что подтверждается результатами экспериментальных исследований, полученных с использованием современных методов и оборудования, применением статистических методов, корреляционного и регрессионного анализов.

Практическая ценность

Практическая ценность работы состоит в разработке технологии синтеза наномодифицированного серного вяжущего вещества, обеспечивающего получение серных композиционных материалов с повышенными показателями эксплуатационных свойств и пригодных для изготовления строительных изделий как общестроительного, так и специального назначения.

На основе системно-структурной методологии разработан алгоритм синтеза таких вяжущих веществ. Установлены составы прекурсора, состоящего из каучука и керосина, обеспечивающие получение наномодифицированных серных вяжущих веществ с максимальными показателями эксплуатационных свойств.

Промышленная апробация наномодифицированных серных вяжущих веществ, использованных для изготовления серного бетона, проведена на базе ООО «Новые технологии» (г. Пенза).

Теоретические и экспериментальные данные, полученные в диссертационном исследовании, внедрены в учебный процесс при обучении магистрантов по направлению 270800 «Строительство» магистерской программы «Наномодифицированные строительные композиты общестроительного и специального назначения».

Замечания по работе

1. В алгоритме разработки наномодифицированных серных вяжущих автором проводится обоснование выбора химического состава наполнителя (стр. 56–63). Однако, обоснование выбора технического талька, ферроборового шлака и глины в качестве наполнителей серных вяжущих в работе не приводится.

2. В основу научной гипотезы работы положено предположение о негативном влиянии адсорбированной на поверхности наполнителя воды (стр. 5). Как известно, такая вода удаляется с поверхности при температурах 500–600 °С. Автором рекомендуется проведение термической обработки при температурах более 750 °С, то есть при условии термического разложения минералов. На наш взгляд, указанное требует более тщательного технико-экономического обоснования.

3. Требуют теоретического обоснования параметры (геометрические размеры, упругие и деформативные характеристики) оболочки вулканизата, обеспечивающие снижение величины внутренних напряжений в материале. Указанное также позволит установить граничные значения концентрации прекурсора и сопоставить их с экспериментальными данными автора (в частности, по толщине слоя).

4. Автор сопоставляет закономерности структурообразования материала с кинетикой изменения содержания газообразной фазы (а не продуктов), однако, не обосновывает завершение процесса изготовления вяжущего при минимальном предельном напряжении сдвига, что соответствует максимальному газосодержанию расплава серного вяжущего (стр. 88–92).

5. Автор предлагает химическую стойкость оценивать не по величине коэффициента химической стойкости, а по энергии, поглощенной материалом в процессе эксплуатации (стр. 121–143). На наш взгляд, указанное предложение является спорным и требует обоснования на других материалах.

Общее заключение

Диссертация Киселева Дениса Георгиевича является научно-квалификационной работой, в которой содержится научная новизна, практическая ценность, где на основе выполненных автором исследований предложены научно обоснованные технологические решения по созданию наномодифицированных серных вяжущих веществ, имеющие существенное значение для строительной науки и промышленности строительных материалов.

Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с требованиями ВАК РФ. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

