

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Садовниковой Марии Анатольевны
на тему «Сухие строительные смеси с применением алюмосиликатов»,
представленную в диссертационный совет Д 212.184.01, созданный на базе
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 избранной темы

Отдельным направлением в строительном материаловедении является разработка составов для реставрации исторической застройки. Согласно требованиям сохранения внешнего вида зданий, являющихся историческими памятниками культуры, отделочные материалы, используемые для указанных целей, должны быть близки к исходным составам. Как известно из исторических документов, в известь часто дополнительно вводились различные модифицирующие добавки – молотый керамический кирпич, хлорид натрия, алюмокалиевые квасцы, олифа, парафин, органические вещества (куриные яйца, молоко и др.) и другие соединения. Применение, в том числе, и таких модификаторов позволило эксплуатировать некоторые штукатурные покрытия до 20 лет. Срок удовлетворительного состояния современных известковых покрытий составляет 1 - 2 года. Таким образом, очевидно, что модифицирование известковых систем добавками может повысить их эксплуатационные свойства. Безусловно, химически активные добавки имеют преимущество, так как способны при взаимодействии с гидроксидом кальция образовывать новые вещества, повышающие долговечность известковых материалов. К таким добавкам относятся продукты осаждения жидкого стекла растворами солей. Информационная база по ряду подобных добавок существует, однако, накопление знаний по исследованию их химического состава, влиянию продуктов осаждения на механизм структурообразования известковых композитов, как способа управления параметрами структуры, физико-механическими и эксплуатационными свойствами, является актуальной научной и практической задачами, а их решения имеют важную научную и практическую значимость.



Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Диссертационная работа Садовниковой М.А. состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Диссертация содержит 163 страницы машинописного текста, 32 таблицы, 36 рисунков, список литературы, состоящий из 163 наименований, и приложения на 26 страницах.

Автором проведены анализ рынка сухих строительных смесей, представлены характеристики наиболее распространенных известковых сухих строительных смесей. Проведен анализ патентной и научно-технической литературы по вопросу технологий синтеза алюмосиликатов, в частности, синтетических цеолитов. Сформулированы цель и задачи исследования. В работе предполагается, что существенное повышение показателей качества известковых покрытий возможно при их модифицировании искусственно синтезированными алюмосиликатными добавками в связи с содержанием в них искусственных цеолитов, известных как химически активная минеральная добавка, обладающая высокой пуццолановой активностью.

Согласно цели диссертационной работы Садовниковой М.А. проведен анализ влияния рецептуры синтеза добавки на ее количество, исследован количественный элементный состав, фазовый состав синтезированной добавки методом рентгенофазового анализа. Представлены термодинамические расчеты для предположительных реакций, протекающих при взаимодействии жидкого стекла с раствором сульфата алюминия. Установлен гранулометрический состав полученной добавки, ее активность, насыпная и истинная плотность, а также сорбционные характеристики.

Далее синтезированная добавка была использована для изготовления известковых композитов. Для сравнения эффективности синтезированной добавки на изменение прочности известковых материалов использовали диатомит и метакаолинит. Оптимизация состава проводилась по критерию достижения прочности при сжатии получаемого композита 2,5 МПа, также учитывалась стоимость используемых добавок. Исследована кинетика набора прочности указанными материалами. Методом рентгенофазового анализа исследован фазовый состав известкового композита, модифицированного синтезированной добавкой. Приведены данные термодинамических расчетов для химических реакций между гидроксидом кальция и компонентами добавки, установленными методом РФА. Предложена топологическая модель структуры известкового композита, модифицированного синтезированной

добавкой, исходя из которой, сделан вывод о диффузионном переносе ионов, как механизме формирования прочности. Представлены процедура и результаты выбора гранулометрического состава мелкого заполнителя (кварцевого песка) для наполнения композитов с учетом его насыпной плотности. Исследована кинетика твердения известковых композитов и изменение их реологических характеристик во времени.

Далее проводятся исследования эксплуатационных свойств разрабатываемых материалов. Полученные модифицированные штукатурные композиты исследуются на стойкость к трещинообразованию, усадочные деформации, адгезионную и когезионную прочность, водопоглощение, паропроницаемость, морозостойкость. Исследовано влияние пигментов на прочность при сжатии получаемого композита. В завершении работы Садовниковой М.А. представлено описание технологической линии изготовления разработанных сухих строительных смесей и технико-экономическое обоснование целесообразности применения разработанного продукта.

Таким образом, соискателю удалось доказать, что предлагаемое технологическое решение, заключающееся в применении продукта осаждения жидкого стекла раствором сульфата алюминия, позволяет управлять качеством получаемого известкового покрытия. Разработанный модификатор способствует повышению физико-механических свойств известковых композитов, а также их эксплуатационных характеристик. Введение разработанной добавки не существенно изменяет технологическую линию по производству сухих известковых строительных смесей.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Наиболее существенные научные результаты, полученные автором:

1) Установлены: особенности влияния технологии осаждения жидкого стекла раствором сульфата алюминия на характеристики получаемого продукта (его количество, химическую активность); гранулометрический состав; истинная удельная поверхность (по методу БЭТ); элементный состав полученной добавки.

2) Доказана эффективность повышения физико-механических и эксплуатационных свойств известковых композитов при их модифицировании продуктом осаждения жидкого стекла раствором сульфата алюминия. Показано, что введение добавки в известковые композиты увеличивает количество связанной извести.

3) Установлены закономерности влияния дисперсных фаз на эксплуатационные свойства модифицированных известковых композитов, позволяющие производить оптимизацию рецептуры с целью получения материала с заданными показателями свойств.

Достоверность сформулированных в диссертации научных положений, выводов и рекомендаций подтверждена результатами экспериментальных исследований, полученных с использованием современных методов и оборудования, применением статистических методов, корреляционного и регрессионного анализов, а также в согласованности полученных соискателем экспериментальных данных с известными результатами других авторов.

Замечания по работе

1. Согласно данным количественного рентгенофазового анализа доля аморфной фазы в добавке, синтезированной методом осаждения жидкого стекла раствором сульфата алюминия, составляет 77,5 %, а кристаллической в виде тенардита (сульфат натрия) – 22 %. Образование аморфных продуктов реакции подтверждается также другими исследователями – П.Н. Григорьевым, М.А. Матвеевым, С.Б. Ярусовой, П.С. Гордиенко и т.д. Поэтому проведение исследований аморфных гидросиликатов методом рентгенофазового анализа, применимого только для кристаллических веществ, нецелесообразно.

2. В таблицах 3.1 и 3.6 показано, что рН среды фильтрата при получении ряда продуктов осаждения жидкого стекла сульфатом алюминия кислый. Однако образование алюмосиликатов натрия (цеолитов) возможно только в щелочной среде, так как в кислой среде образуются гидросиликаты алюминия (согласно Григорьеву П.Н.) или гидроксид алюминия и кремниевая кислота (согласно Хакимовой Э.Ш.). Образование цеолитов в аморфной форме возможно только путем последующего подщелачивания до $\text{pH} \approx 10$. Кристаллические цеолиты, получают путем выращивания из таких зародышей и кристаллизацией в гидротермальных условиях.

3. В таблице 3.5 в предполагаемых химических реакциях при расчете энергии Гиббса не учитывается силикатный модуль жидкого стекла. Кроме того, значения энтальпии и энтропии для кремниевой кислоты не определены, поэтому для реакций с участием кремниевой кислоты рассчитать энергию Гиббса невозможно. В таблице 4.2 продукты химических реакций в уравнении № 1 указаны не верно, так как указанные продукты реакции (гидроксид натрия и сульфат алюминия) способны взаимодействовать между собой.

4. Используемые в топологическом анализе размеры частиц добавки, а также ее плотность не соответствуют характеристикам, установленным при ее исследовании, а именно: диаметр частиц 2,4 мкм (стр. 71) при содержании частиц до 3 мкм менее 4 % (данные гранулометрического состава на стр. 60) и размере частиц, определенном с применением метода электронной микроскопии – 2,25...8,1 мкм (стр. 52). Используемая для расчетов истинная плотность добавки составляет 2310 кг/м³ (стр. 71) при определенной экспериментально – 568,15 кг/м³ (стр. 63). Согласно расчетам по формуле 4.4 на одну частицу извести приходится 0,055 частиц добавки. Поэтому выводы из предложенной модели об окружении каждой частицы извести 18 частицами добавки (стр. 72) необходимо уточнить. В модели структуры модифицированного известкового материала не учтены масштабы, так как размеры частиц извести и добавки, используемые для расчетов, приблизительно одинаковы (2 мкм и 2,4 мкм), а на рис. 4.6 отличаются в несколько раз. В расчетах по формулам 4.3, 4.8, 4.9 допущены ошибки. Исходя из указанного, выводы о механизме набора прочности, из представленных в диссертации расчетов, требуют уточнения.

5. В диссертационной работе не доказано образование кристаллического морденита ($\text{Na}_{1,4}\text{Ca}_{2,9}\text{Al}_{7,2}\text{Si}_{40,8}\text{O}_{96}\cdot\text{H}_2\text{O}$) и гидросиликатов кальция-натрия (CaNaHSiO_4), как продуктов взаимодействия извести с синтезированной добавкой, так как основные межплоскостные расстояния (максимумы) для морденита (13,54; 9,04; 6,56; 3,47 Å) и гидросиликатов кальция-натрия (2,85; 2,70; 2,85; 1,99 Å) на рентгенограмме модифицированного известкового композита (рисунок 4.4, стр. 68) отсутствуют.

6. В диссертации большое количество неточностей, например:

– неверные ссылки на литературные источники, например на стр. 9 ссылка на источник 93; стр.10 ссылка на источники 56, 52; стр. 21 ссылка на источники 31 и 146;

– не ясно как в «тщательно промытом» (стр. 50) продукте осаждения жидкого стекла сульфатом алюминия осталось 22 % сульфата натрия, что вызывает вопросы по технологии синтеза добавки;

– в первой главе отсутствуют выводы; описания многих методов исследования приведены непосредственно перед приведением и описанием полученных результатов, а не в отведенной для этого главе «Характеристика материалов. Методика проведения исследований».

Заключение о соответствии диссертации критериям Положения о присуждении ученых степеней

Диссертация Садовниковой Марии Анатольевны является законченной научно-квалификационной работой, соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней (постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), в диссертации содержится научная новизна, практическая ценность, и на основании выполненных автором исследований предложены научно обоснованные технологические решения по созданию модифицированных известковых сухих строительных смесей, имеющие существенное значение для строительной науки и промышленности строительных материалов.

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

Диссертационная работа Садовниковой Марии Анатольевны отвечает требованиям ВАК РФ к кандидатским диссертациям, сделанные замечания не оказывают существенного влияния на положительную оценку работы.

Считаю, что Садовникова Мария Анатольевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – Строительные материалы и изделия.

Официальный оппонент:
кандидат технических наук (05.23.05 –
Строительные материалы и изделия)

Гришина Анна Николаевна

✓

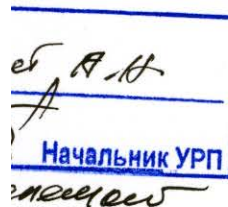
07.09.2015

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», старший научный сотрудник научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии».

129337 г. Москва, Ярославское шоссе, 26.

Тел. 8(499) 188-04-00.

E-mail: GrishinaAN@mgsu.ru



Узнакома 14.09.2015г. Садовникова