

«УТВЕРЖДАЮ»

директор по научной работе и инновациям
БОУ ВО Липецкий государственный
технический университет, к. т. н., доцент
Кузенков С.Е.

09 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Липецкий государственный технический университет»
на диссертационную работу Шведовой Марии Александровны
«Цементные композиты, модифицированные полифункциональной добавкой с наночастицами SiO₂, для строительной 3D-печати», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия

1. Актуальность темы диссертации

Представленная соискателем диссертационная работа посвящена разработке научно обоснованного технологического решения, направленного на получение цементных композиционных материалов для строительной 3D-печати, обладающих заданным комплексом свойств путем модификации их структуры многокомпонентной полифункциональной добавкой с наночастицами SiO₂.

В настоящее время аддитивные технологии и, в частности, 3D-печать являются бурно развивающимся направлением в строительстве, поскольку при минимальных затратах сырьевых, энергетических и материальных ресурсов позволяет осуществлять малоэтажное строительство, а также получать малые архитектурные формы и элементы зданий сложной геометрической формы. Одной из важных проблем, возникающих при внедрении 3D-печати в строительстве, является создание смесей, обладающих комплексом определенных реологических и физико-механических свойств, удовлетворяющих каждому из этапов печати. Для создания таких печатных смесей необходимо разработать принципы и методы управления процессами структурообразования цементных композитов, как на ранних, так и на длительных сроках их твердения.

Одним из основных способов улучшения показателей качества цементных композитов является направленное регулирование процессов их структурообразования на каждом масштабном уровне за счет использования многокомпонентных полифункциональных добавок, сочетающих в своем составе неорганический, органический и армирующий компоненты, обладающие различными механизмами действия.

Для решения проблемы создания цементных композиционных смесей для технологии строительной 3D-печати, обладающих определенным комплексом характеристик, необходимо научно обосновать выбор применяемых добавок, разработать составы многокомпонентных полифункциональных добавок, включающих в свой состав компоненты различной природы и дисперсности.

Актуальность выбранной темы также подтверждается ее причастностью к сформулированным на ежегодном собрании РААСН приоритетным направлениям развития фундаментальных и прикладных исследований в сфере архитектуры, градостроительства и строительных наук, в частности, к теме 1.20 «Материаловедение в строительстве, получение новых материалов с использованием нанотехнологий. Новые высокопрочные, сверхвысокопрочные, легкие, сверхлегкие и долговечные бетоны.

фибробетоны и другие строительные композиционные и некомпозиционные материалы. Физико-механические и реологические модели новых материалов».

Таким образом, решение вопросов, связанных с совершенствованием 3D-печати в строительстве путем разработки цементных композиционных смесей для послойной экструзии, обладающих необходимыми реологическими и физико-механическими свойствами, а также физико-климатической стойкостью, является важным и актуальным.

2. Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

В качестве новых научных результатов соискателем выдвинуты следующие положения:

Установлено, что введение в цементную смесь комплексных кремнеземсодержащих добавок (метакаолин, натриевое жидкое стекло, комплексная наноразмерная добавка на основе частиц SiO_2) различной дисперсности в сочетании с суперпластификатором (при рационально подобранных дозировках каждого из компонентов) приводит к изменению плотности и вязкости дисперсионной среды, повышению плотности упаковки частиц дисперсной фазы вязко-пластичных цементных смесей. Экспериментально доказано, что данные изменения обеспечивают достижение необходимых для осуществления процесса 3D-печати технологических характеристик пластичности и формоустойчивости: оценки предела пластичности $K_1(I) = 1,3 - 1,4$ кПа, структурной прочности $\sigma_0 = 1,5 - 3,5$ кПа как показателя воспринимать нагрузку без деформирования слоя; пластической прочности $\sigma_{пл} = 34 - 46$ кПа как показателя воспринимать нагрузку без трещинообразования слоя при величине относительных пластических деформаций в момент начала трещинообразования $\Delta_{пл} = 0,06 - 0,13$ мм/мм. Данные показатели определяют возможность бездефектной экструзии слоя и беспопалубочной укладки до 35 - 45 слоев смеси без деформирования и трещинообразования слоев, исходя из величины давления от одного слоя 1 кПа.

Доказано, что по критериям обеспечения необходимых для 3D-печати технологических свойств наиболее эффективной является многокомпонентная полифункциональная добавка с наночастицами SiO_2 («наночастицы SiO_2 - суперпластификатор - полипропиленовое волокно»). Композиционные цементные смеси для строительной 3D-печати, полученные с применением данной добавки, характеризуются необходимыми показателями пластичности ($K_1(I) = 1,5 - 3,5$ кПа) и формоустойчивости ($\sigma_0 = 3 - 5$ кПа, $\sigma_{пл} = 27 - 42$ кПа, $\Delta_{пл} = 0,03 - 0,14$ мм/мм), а также ускоренным временем начала схватывания (105 - 120 минут). Это обусловлено формированием в структуре цементных смесей как высококонцентрированных дисперсных систем прочных коагуляционных контактов между частицами дисперсной фазы в присутствии наночастиц SiO_2 .

Впервые установлено, что в структуре цементного камня, модифицированного комплексной наноразмерной добавкой состава «наночастицы SiO_2 - суперпластификатор», при продолжительном твердении (до 10 лет) происходит формирование устойчивых низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция преимущественно пластинчатой и волокнистой морфологии, которые имеют размер кристаллитов не более 100 нм и формируют более однородную структуру цементного камня. Это обуславливает высокие физико-механические свойства 3D-печатных цементных композитов в проектном возрасте (~ 85 МПа), при длительном твердении (~ 155 МПа), а также рациональные показатели физико-климатической стойкости (водопоглощение 7 - 11 %, марка по морозостойкости F150, усадочные деформации в эксплуатационном диапазоне обезвоживания менее 0,08 мм/м и при полном обезвоживании менее 1,35 мм/м) Данные свойства композита обеспечат надежность тонкослойных печатных изделий, полученных по технологии строительной 3D-печати, в процессе их эксплуатации.

Указанные положения представляют собой новые научные знания, дополняющие существующие представления о влиянии комплексных и многокомпонентных кремнеземсодержащих добавок на структурообразование и физико-механические свойства цементных композитов. Соискателем впервые выявлены закономерности, позволяющие получать цементные композиционные материалы для строительной 3D-печати, обладающие необходимыми критериями пластичности и формоустойчивости, а также физико-механическими свойствами и физико-климатической стойкостью.

3. Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов

Научная значимость результатов исследования заключается в том, что соискателем систематизированы и научно-обоснованы требования к многокомпонентным полифункциональным добавкам для цементных композитов, применяемых в технологии строительной 3D-печати.

Выявлено положительное влияние комплексной наноразмерной добавки с наночастицами SiO_2 на структурообразование и прочностные характеристики цементного камня при продолжительном твердении.

Установлены закономерности влияния многокомпонентной полифункциональной добавки состава «наночастицы SiO_2 – суперпластификатор – полипропиленовое волокно» на процессы схватывания, пластичность, формоустойчивость цементных композиционных смесей, а также процессы гидратации, фазообразования, набора прочности, физико-климатическую стойкость цементных композитов для строительной 3D-печати.

Практическое значение работы определяется тем, что автором расширены представления о влиянии комплексных кремнеземсодержащих добавок (метакаолина, жидкого стекла, комплексной наноразмерной добавки) в сочетании с суперпластификатором на основе поликарбоксилатных эфиров на реологические свойства цементных смесей, а также на процессы гидратации и набора прочности цементного камня. Предложены рациональные составы цементных композитов, обладающие необходимыми для строительной 3D-печати реологическими характеристиками, физико-механическими показателями, а также физико-климатической стойкостью.

4. Рекомендации по использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации

Приведенные в диссертационной работе теоретические и экспериментальные результаты представляют большой научно-практический интерес и могут быть использованы строительными организациями, применяющими в своей деятельности технологию строительной 3D-печати.

Полученные результаты могут быть использованы и развиты в следующих направлениях:

1) Необходимо изучить свойства высокопрочных композитов для строительной 3D-печати, армированных различными видами волокон, в которых матрицами будут выступать разработанные автором композиционные составы.

2) Необходимо изучить влияние предлагаемой автором добавки на структурообразование, реологические характеристики и физико-механические свойства композиционных материалов на альтернативных видах вяжущих веществ (например, глиноземистые, пуццолановые, гипсоцементные вяжущие), а также композиционных материалов, обладающих архитектурной выразительностью.

Таким образом, настоящие научные исследования позволяют решить важную народно-хозяйственную проблему при развитии производства эффективных строительных изделий по технологии строительной 3D-печати.

Изложенные в диссертации принципы конструирования и принципиальная схема получения двухкомпонентных композиционных смесей на основе цемента для строительной 3D-печати будут весьма полезны при организации новых и модернизации существующих производственных линий.

Считаем также целесообразным продолжить исследования в области разработки составов декоративных цементных композитов, модифицированных предлагаемой соискателем добавкой, обладающих необходимыми технологическими и эксплуатационными характеристиками.

5. Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений

Диссертация Шведовой М.А. отличается достаточно высокой степенью обоснованности и достоверности сформулированных ей научных положений, выводов и заключений.

Соискателем выполнен подробный анализ отечественной и зарубежной научно-технической литературы по проблеме создания цементных композитов для строительной 3D-печати. Рассмотрено влияние основных сырьевых компонентов на пластичность, формоустойчивость, а также процессы схватывания, структурообразования и набора прочности цементных композиционных смесей. Проведена классификация современных химических добавок, а также проанализировано их влияние на реологическое поведение цементных композиционных смесей, проведена систематизация и обоснованы требования к многокомпонентным полифункциональным добавкам для цементных композитов, применяемых в технологии строительной 3D-печати. Критический анализ и обобщение данных позволили корректно сформулировать ведущую научную гипотезу исследования, его цель и задачи.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов обеспечивается широким спектром методов исследования и современным оборудованием, используемым при проведении исследования, а также статистической обработкой экспериментальных результатов, их анализом, сравнением и обобщением.

Технико-экономическая эффективность обусловлена тем, что по критерию минимума прямых затрат и затрат живого труда возведение малоэтажного жилого объекта по технологии строительной 3D-печати с использованием разработанных цементных композиционных материалов является наиболее выгодным по сравнению с другими вариантами строительства.

Широкая апробация результатов диссертационной работы на всероссийских и международных конференциях свидетельствует об обоснованности и достоверности сформулированных в диссертации Шведовой М.А. положений, выводов и заключений.

6. Оценка содержания диссертации, её завершенности в целом

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 190 страницах, содержит 28 рисунков и 23 таблицы. Список литературы включает 193 наименования.

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, показана степень её разработанности, сформулированы цели и задачи исследования, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен анализ научно-технической литературы, посвященной проблеме создания цементных смесей для строительной 3D-печати. Рассмотрены основные компоненты таких смесей, предложены механизмы действия наполнителей, заполнителей и химических добавок, наиболее часто используемых в технологии строительной 3D-печати. Проведена классификация современных химических добавок, представлены основные принципы и методы управления структурообразованием

гидратационно-синтезных полиминеральных цементных систем твердения. Предложены систематизация и теоретическое обоснование требований к составу многокомпонентных полифункциональных добавок для цементных композитов, используемых в технологии строительной 3D-печати, а также охарактеризованы их индивидуальные компоненты. Научно обосновано, что в качестве основных составляющих таких добавок целесообразно использовать неорганический, органический и армирующий компоненты.

Во второй главе охарактеризованы сырьевые материалы, изложены методики получения многокомпонентной полифункциональной добавки и образцов для проведения экспериментальных испытаний. Рассмотрены методики определения пластичности, формоустойчивости и кинетики схватывания исследуемых систем, физико-химические методы исследования структуры цементного камня, а также методики определения физико-механических характеристик и физико-климатической стойкости цементных композитов. Представлено факторное пространство экспериментальных исследований.

В третьей главе соискателем выполнены исследования по определению влияния кремнеземсодержащих добавок (метакаолина, натриевого жидкого стекла, комплексной наноразмерной добавки (КНД)) различной дисперсности в сочетании с суперпластификатором на пластичность, формоустойчивость, а также процессы схватывания, структурообразования и набора прочности модифицированного цементного камня.

Установлено, что КНД является наиболее перспективным модификатором структуры цементного камня поскольку позволяет получить цементные смеси, обладающие требуемым временем начала схватывания, показателями пластичности и формоустойчивости. Фазовый состав наномодифицированной системы твердения характеризуется значительным содержанием низкоосновных гидросиликатов кальция и отсутствием фазы портландита. При этом, формируется более однородная, плотная мелкозернистая структура, обеспечивающая высокие прочностные показатели данной системе (65 МПа и 93 МПа в 1 и 28 сутки твердения соответственно).

Кроме того, исследовано влияние КНД на структурообразование и прочностные свойства цементных систем при продолжительности до 10 лет. Установлено, что на продолжительных сроках твердения наномодифицированный цементный камень характеризуется большим числом термодинамически устойчивых гидратных фаз низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция различного состава, которые формируют плотную стабильную структуру, обеспечивающую его высокие прочностные свойства. При этом, по сравнению с эталонной системой наномодифицированная цементная система обладает наибольшей прочностью на сжатие как в 28 сутки твердения (93 МПа), так и при продолжительности твердения 10 лет (157 МПа).

Четвертая глава посвящена исследованию влияния многокомпонентной полифункциональной добавки состава «наноразмерные частицы SiO_2 – суперпластификатор – полипропиленовое волокно» на процесс схватывания, реологические характеристики, процессы гидратации, структурообразования и набора прочности цементных композиционных материалов с кварцевым песком и известняковой мукой.

Соискателем отмечается, что введение многокомпонентной полифункциональной добавки в сырьевую смесь оказывает положительно действие на цементные композиты – происходит ускорение процессов схватывания, а также достигаются необходимые для процесса 3D-печати показатели критериев пластичности и формоустойчивости.

При исследовании процессов гидратации и структурообразования модифицированных цементных композитов зафиксированы высокие значения степени гидратации. При этом соискателем отмечается, что происходит формирование плотной структуры, преимущественно, из низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция различного состава, которая обеспечивает исследуемым композиционным цементным системам достаточно высокие прочностные свойства на протяжении нормированного

времени твердения (35 – 53 МПа в 1 сутки твердения, 82 – 85 МПа в 28 суток твердения), а также необходимые показатели физико-климатической стойкости: плотность 2100 – 2300 кг/м³, водопоглощение 7,1 и 11,2 % для составов Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ и Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ соответственно, марку по морозостойкости F150, усадочные деформации в эксплуатационном диапазоне обезвоживания менее 0,08 мм/м, а при полном обезвоживании – менее 1,35 мм/м.

На основании полученных результатов предложены составы наномодифицированных цементных композиционных материалов для строительной 3D-печати, которые обладают новизной и имеют существенное практическое значение, что подтверждается наличием патента для одного из составов.

В пятой главе соискателем на основании полученных результатов экспериментальных исследований даны рекомендации по получению многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO₂, а также предложения к процессу модифицирования цементных композитов указанной добавкой. Представлена технологическая схема получения цементных композитов для строительной 3D-печати. Проведена технико-экономическая оценка возможностей применения разработанных цементных композитов для 3D-печати (на примере малоэтажного жилого объекта). Установлено, что по критерию минимума прямых затрат и затрат живого труда разработанные цементные композиционные материалы для строительной 3D-печати являются наиболее эффективными по сравнению с другими вариантами возведения малоэтажного жилого объекта.

В заключении приведены итоги выполненного диссертационного исследования, даны рекомендации по использованию полученных результатов, описаны перспективы дальнейшей разработки темы.

Таким образом, структура диссертационной работы отличается организованностью и логичностью изложения материала. В диссертации присутствует достаточное количество исходных данных, пояснений, таблиц и иллюстраций, повышающих аргументированность выдвигаемых положений. В каждой главе приводятся выводы, отражающие обоснованное решение поставленных задач. Содержание в полной мере характеризует принятые соискателем подходы и соответствующие результаты, что позволяет считать поставленную в диссертации цель достигнутой, а само исследование законченным.

7. Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Представленные в автореферате основные этапы исследования, его результаты и выводы в достаточной степени соответствуют основным положениям диссертации и раскрывают её содержание. Высокой оценки заслуживает качество текстового и иллюстративного материала, составляющего автореферат, и позволяющего получить ясное представление о выполненной соискателем работе.

8. Подтверждение опубликования основных результатов диссертации в научной печати

Основные результаты и положения диссертационного исследования представлены в 26 публикациях, из которых 5 статей опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных Перечнем ВАК РФ, 3 - в изданиях, индексируемых в международных реферативных базах данных и системах цитирования Web of Science и SCOPUS, 1 патент.

9. Замечания и вопросы по диссертационной работе

1. Из литературного обзора не ясно, почему в качестве армирующего компонента для предлагаемой многокомпонентной полифункциональной добавки выбрано именно полипропиленовое волокно. Соискатель отмечает, что данный вид волокон обладает

существенными преимуществами по сравнению с другими видами фибр, однако какие это преимущества не указано.

2. На с. 55 диссертационного исследования указано, что время начала схватывания исследуемых цементных систем определяли пенетрометрическим методом по значению пластической прочности ($R_{пл}$). При этом отмечается, что значения $R_{пл}$, соответствующие началу схватывания смесей составляют 570 – 590 кПа. Насколько данный метод является достоверным и каким образом было установлено, что именно такие значения $R_{пл}$ соответствуют времени начала схватывания смесей?

3. В тексте диссертационного исследования подробно описан состав исследуемых композиционных систем, а также приведены массовые соотношения компонентов. Однако в автореферате приводится только состав и значение В/Ц для каждой из систем. Целесообразно было привести для каждой системы массовые соотношения компонентов и в автореферате, например, в таблице 1.

4. На основании чего приняты массовые соотношения компонентов исследуемых композиционных смесей и предлагаемой многокомпонентной добавки? Соискателем на с. 92 отмечается, что массовые соотношения компонентов были установлены в ходе предварительно проведенных исследований, однако ссылка на данные исследования не приводится. В связи с этим возникает вопрос, как принятые соотношения (дозировки) компонентов были установлены?

5. Не вполне ясно, почему соискатель для определения прочностных характеристик разработанных цементных композитов выбрал именно образцы-кубы с размером ребра 5 x 5 x 5 см. При определении прочности на сжатие согласно ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» допускается использование образцов с размером ребра 7 x 7 x 7 см, 10 x 10 x 10 см, 15 x 15 x 15 см и т.д. Изменятся ли показатели предела прочности при сжатии исследуемых систем при изменении размеров испытываемых образцов?

6. На с. 116 соискателем предложена технологическая схема получения цементных композиционных смесей для строительной 3D-печати. При этом отмечается, что готовый продукт представляет собой двухфазный состав. В чем заключается преимущество данной технологии и почему нельзя сразу получать композиционную смесь, готовую к реализации?

7. В тексте диссертации имеются отдельные технические ошибки.

Указанные замечания носят рекомендательный характер, не снижают теоретическую и практическую ценность диссертационной работы и не влияют на её положительную оценку.

10. Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней

Диссертационная работа Шведовой Марии Александровны на тему: «Цементные композиты, модифицированные полифункциональной добавкой с наночастицами SiO_2 , для строительной 3D-печати» отвечает критериям, установленным в п. 9 Положения о присуждении ученых степеней (утв. Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842) и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой изложено новое научно обоснованное технологическое решение, обеспечивающее получение цементных композиционных материалов, модифицированных полифункциональной добавкой с наночастицами SiO_2 , для строительной 3D-печати.

Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Основные научные результаты достаточно полно отражены в публикациях, в т.ч. и по перечню ВАК.

Учитывая вышесказанное, а также актуальность выполненного исследования, личный вклад соискателя в получение и анализ результатов, их достоверность, обоснованность научных положений и выводов, их научную новизну, теоретическую и практическую значимость, степень опубликования результатов и их широкую апробацию.

считаем, что работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Шведова Мария Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия.

Диссертация, автореферат и отзыв на диссертацию рассмотрены и обсуждены на заседании кафедры строительного материаловедения и дорожных технологий, протокол № 8 от «05» сентября 2022 г. На заседании присутствовало 9 человек. Проголосовали: «за» - 9, «против» - 0, «воздержались» - 0.

Заключение составил:

Бондарев Борис Александрович, профессор кафедры «Строительного материаловедения и дорожных технологий» ФГБОУ ВО «Липецкий государственный технический университет», доктор технических наук (05.21.01 – Технология и машины лесного хозяйства и лесозаготовок

05.21.05 – Технология и оборудование деревообрабатывающих производств, древесиноведение)

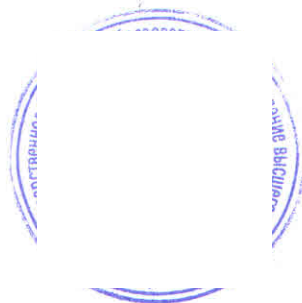
398055, г. Липецк, ул. Московская, д.30

Тел.: +4742 328083

E-mail: smidt48@mail.ru



Б.А. Бондарев



Подпись удостоверяю

Специалист ОК ЛГТУ

Ю.В. Мезурикова
05.09.2022