

## ОТЗЫВ

официального оппонента Пухаренко Юрия Владимировича  
на диссертационную работу Шведовой Марии Александровны  
**«Цементные композиты, модифицированные полифункциональной  
добавкой с наночастицами SiO<sub>2</sub>, 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**

Возведение современных зданий и сооружений требует повышения эффективности строительного производства за счет рационального использования и снижения стоимости материальных, трудовых и энергетических ресурсов в результате применения передовых технологий, к числу которых относится строительная 3D-печать. Несмотря на определенные успехи, достигнутые в последние несколько лет, при внедрении трехмерной печати в строительстве возникает ряд проблем, главным образом связанных с разработкой и исследованием высокотехнологичных смесей, адаптированных к технологическим условиям безопасного формования.

Технологические свойства смесей для строительной 3D-печати, а также полученных таким образом цементных композитов, в первую очередь определяются их структурой, для регулирования которой широко применяются различные добавки (химические, минеральные, органические), которые вводятся в исходную смесь по отдельности или в комбинации друг с другом. Очевидно, для получения комплексного эффекта целесообразно разрабатывать комплексные полифункциональные добавки, позволяющие создать условия управления структурообразованием цементного композита на различных масштабных уровнях. При этом необходимо развитие представлений о формировании структуры модифицированных цементных композитов на каждой стадии процесса строительной 3D-печати. В связи с этим, диссертационные исследования, целью которых является разработка цементных композиционных смесей, модифицированных полифункциональной добавкой, для строительной 3D-печати и изучение их реологических и физико-механических характеристик, представляются весьма актуальными.

Выполнение диссертационных исследований поддержано научными программами и грантами Минобрнауки, РААСН и Минстроя России.

### **2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Сформулированные в диссертации научные положения, выводы и рекомендации обоснованы и подкреплены результатами экспериментальных исследований, согласуются с современными научными представлениями в области строительного материаловедения, дополняют общие подходы к

совершенствованию технологии изделий и конструкций из цементных композитов и не противоречат результатам исследований других авторов.

Достоверность представленных в диссертации результатов обеспечивается значительным объемом экспериментальных данных, полученных с помощью современного оборудования, а также использованием комплекса современных стандартных и оригинальных методов исследования (рентгенодифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия, метод «сдавливающих тестов»).

Весьма интересными и важными результатами работы являются:

- разработка эффективной многокомпонентной полифункциональной добавки состава «наночастицы  $\text{SiO}_2$  – суперпластификатор – полипропиленовое волокно», использование которой положительно влияет на реологические, физико-механические и эксплуатационные свойства цементных композитов для строительной 3D-печати;

- определение особенностей влияния комплексной наноразмерной добавки на основе частиц  $\text{SiO}_2$  на процессы структурообразования и набора прочности цементного камня при его твердении в течение 10 лет.

### **3. Научная новизна исследований и полученных результатов**

Новизна научных результатов, полученных соискателем, заключается в следующем:

- установлено, что введение в цементную смесь кремнеземсодержащих добавок (метакаолин, натриевое жидкое стекло, комплексная наноразмерная добавка на основе частиц  $\text{SiO}_2$ ) различной дисперсности в сочетании с суперпластификатором при их рационально подобранных дозировках положительно влияет на процесс структурообразования композита: приводит к изменению плотности и вязкости дисперсионной среды, повышению плотности упаковки частиц дисперсной фазы вязко-пластичных цементных смесей, что в свою очередь обеспечивает достижение необходимых технологических характеристик пластичности и формоустойчивости, которые определяют возможность бездефектной экструзии смеси в процессе 3D-печати;

- доказано, что по критериям обеспечения необходимых для 3D-печати технологических свойств наиболее эффективной является многокомпонентная полифункциональная добавка, представляющая собой комплекс «наночастицы  $\text{SiO}_2$  – суперпластификатор – полипропиленовое волокно»;

- установлено положительное влияние комплексной наноразмерной добавки с наночастицами  $\text{SiO}_2$  на структурообразование и прочностные характеристики цементного камня при твердении в течение 10 лет, что гарантирует улучшение и сохранение достигнутого уровня физико-механических характеристик, в том числе 3D-печатных цементных композитов, как в проектном возрасте, так и в процессе длительной эксплуатации.

#### **4. Теоретическая значимость, ценность работы для практики**

*Теоретическая значимость* диссертационной работы заключается в обосновании целесообразности использования многокомпонентных полифункциональных добавок, сочетающих в своем составе компоненты различной природы и дисперсности, при получении цементных композитов для строительной 3D-печати. При этом, соискателем 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.

*Практическая значимость* диссертационной работы заключается в следующем:

- систематизированы и научно-обоснованы требования к смесям и многокомпонентным полифункциональным добавкам для цементных композитов, применяемым в технологии строительной 3D-печати;
- предложены составы бетонных смесей, обладающих необходимыми для осуществления технологии 3D-печати реологическими характеристиками, а также улучшенными физико-механическими показателями бетонов на их основе;
- разработаны рекомендации к технологическому регламенту синтеза многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO<sub>2</sub> и рекомендаций к технологическому регламенту модифицирования цементных композитов для строительной 3D-печати многокомпонентной полифункциональной добавкой с наночастицами SiO<sub>2</sub>.

#### **5. Оценка содержания диссертационного исследования**

Диссертационная работа Шведовой М.А. 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** обоснована актуальность и рассмотрена степень разработанности выбранной темы, сформулированы цель, ведущая научная гипотеза, а также задачи диссертационного исследования, приведены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту. Обозначена связь исследований с научными программами, а также представлены апробация и внедрение результатов работы.

**В первой главе** соискателем проведены анализ и обобщение информации по вопросу управления свойствами цементных композитов для строительной 3D-печати. Рассматривается влияние рецептурно-технологических факторов на свойства цементных смесей для 3D-печати. При этом особое внимание уделено химическим добавкам: приведены их различные классификации, оценено влияние на структурообразование и свойства цементных композитов, представлены основные принципы и

методы микро- и наномодифицирования цементных композитов. На основании анализа научно-технической литературы проведено теоретическое обоснование целесообразности применения многокомпонентных полифункциональных добавок в технологии строительной 3D-печати, даны систематизация требований и характеристики основных компонентов таких добавок.

**Во второй главе** приводится характеристика сырьевых материалов, объектов, а также инструментальных методов исследования состава, структуры и свойств исследуемых объектов. В соответствии с целью и задачами диссертационной работы сформировано факторное пространство экспериментальных исследований. Рассматриваются методы оценки и обеспечения достоверности результатов исследований.

**Третья глава посвящена** исследованию влияния микро- и нанодобавок с частицами  $\text{SiO}_2$  на свойства модельных цементных систем. Для этого проведены исследования реологических характеристик, процессов структурообразования и набора прочности цементных систем, модифицированных кремнеземсодержащими добавками (метакаолин, натриевое жидкое стекло, комплексная наноразмерная добавка (КНД)) различной дисперсности в сочетании с суперпластификатором.

На основании полученных экспериментальных результатов, соискателем установлено, что КНД позволяет получить цементные смеси, обладающие требуемым временем начала схватывания, показателями пластичности и формоустойчивости. Кроме того, введение КНД в исходную сырьевую смесь приводит к изменению основности и морфологии гидратных новообразований, способных к формированию более однородной, плотной мелкозернистой структуры, обеспечивающей высокие прочностные показатели цементной системе.

Кроме того, автором проведено исследование самопроизвольного структурообразования наномодифицированных цементных систем во времени. Установлено, что после 10 лет твердения в наномодифицированном цементном камне происходит формирование 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 после 28 суток твердения, так и после 10 лет твердения.

**Четвертая глава** посвящена разработке составов цементных композитов, модифицированных полифункциональной добавкой с наночастицами  $\text{SiO}_2$  для строительной 3D-печати. Представлены результаты исследования реологических характеристик, процессов схватывания, структурообразования, набора прочности, а также физико-климатической стойкости цементных композиционных материалов, модифицированных многокомпонентной полифункциональной добавкой состава «наноразмерные частицы  $\text{SiO}_2$  – суперпластификатор – полипропиленовое волокно». В

качестве заполнителя и наполнителя для цементных композитов были выбраны кварцевый песок и известняковая мука соответственно.

Отмечается положительное влияние многокомпонентной полифункциональной добавки на цементные композиционные смеси. Данное влияние проявляется в достижении показателей значений критериев пластичности и формоустойчивости, необходимых для осуществления процесса 3D-печати без существенных дефектов, а также в ускорении процессов начала схватывания.

Установлено, что в модифицированных цементных композитах зафиксированы высокие значения степени гидратации, а также формируется плотная структура, преимущественно, из низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция различного состава, которая обеспечивает исследуемым композиционным цементным системам достаточно высокие прочностные свойства на протяжении нормированного времени твердения.

На основании полученных результатов предложены составы наномодифицированных цементных композиционных материалов для строительной 3D-печати, новизна которых подтверждается патентом РФ.

**В пятой главе** рассматривается вопрос о практическом применении полученных результатов экспериментальных исследований. Приведены рекомендации по получению полифункциональной добавки с наночастицами  $\text{SiO}_2$ , а также цементных композитов для строительной 3D-печати, модифицированных предлагаемой добавкой. Рассматриваются особенности технологии получения цементных композиционных смесей для строительной 3D-печати, модифицированных полифункциональной добавкой с наночастицами  $\text{SiO}_2$ . Отмечается, что получаемые смеси представляют собой продукцию, готовую к реализации и состоящую из двух фаз – смеси сухих веществ и затворителя в виде многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами  $\text{SiO}_2$ . Проведена оценка конкурентоспособности предлагаемой полифункциональной добавки с наночастицами  $\text{SiO}_2$ , а также технико-экономическая оценка возможностей применения разработанных цементных композитов для 3D-печати на примере малоэтажного жилого объекта.

**В заключении** сформулированы общие выводы по результатам исследования, дана рекомендации по их использованию, а также перспективы дальнейшей разработки темы.

## **6. Критические замечания по диссертационной работе**

1. На с.92 диссертации автор отмечает, что рациональное содержание суперпластификатора и полипропиленового волокна в составе разработанной добавки определено предварительными исследованиями, но результатов их не приводится и какой-либо ссылки тоже нет. Такие данные были бы весьма полезны для оценки оптимальности состава предлагаемой комплексной добавки.

2. Судя по полученным данным, наличие армирующих волокон в составе комплексной добавки обеспечивает существенный, а порой

определяющий эффект. Вместе с тем, вопрос выбора вида волокон проработан слабо: ссылки на литературные источники на с. 38 диссертации явно недостаточно. Следовало бы разобраться с имеющимися противоречиями, например, с влиянием низкомолекулярных полипропиленовых волокон на показатели непроницаемости и морозостойкости бетонов (с.37, табл.1.4), которые согласно многочисленным исследованиям не уменьшаются, а, наоборот, увеличиваются. Автор не исследовал влияние размеров волокон на характеристики смесей для технологии 3D-печати, которое может быть существенным. В качестве некоторого оправдания следует отметить намерение автора исследовать данные вопросы при дальнейшем развитии темы (с. 21 автореферата).

3. В табл.1.5 на с.39 диссертации указывается, что углеродные нанотрубки снижают плотность и повышают водопроницаемость цементного композита. При этом автор ссылается на [58, 59], но в указанных статьях таких сведений нет. Более того, неоднократно установлено, в том числе массовым использованием наномодифицированных бетонных смесей, что плотность, водонепроницаемость и морозостойкость цементных композитов при введении углеродных фуллероидных наночастиц увеличиваются.

4. Рекомендуемый способ приготовления комплексной добавки, включающий перемешивание раствора с волокнами в количестве 0,5 % от массы цемента (порядка 5 кг волокна на кубометр) может оказаться проблематичным. Следовало бы рассмотреть возможные альтернативные варианты.

5. В техническом тексте следует пользоваться общепринятой или нормированной терминологией. Что такое, например, «физико-климатическая стойкость»?

Отмеченные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

## **7. Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней**

Диссертация Шведовой Марии Александровны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение важной для строительной отрасли научной задачи, связанной с получением цементных композиционных материалов с заданным комплексом свойств для строительной 3D-печати, путем модификации их структуры многокомпонентной полифункциональной добавкой с наночастицами SiO<sub>2</sub>.

Диссертация содержит все необходимые разделы: введение, анализ состояния вопроса, характеристики применяемых материалов и методов исследований, научную и практическую части, заключение, список литературы, приложения, содержащие акты о внедрении результатов работы.

Автореферат правильно и в полной мере отражает основное содержание диссертационной работы.

Публикации в полном объеме отражают основные положения диссертации, что в сочетании с выступлениями на научных конференциях представляется достаточной апробацией в научно-инженерной среде специалистов. По материалам диссертационного исследования опубликовано 26 работ, в том числе 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, 3 - в изданиях, индексируемых в международных реферативных базах данных и системах цитирования Web of Science и SCOPUS, получен патент РФ.

Учитывая вышеизложенное, а также актуальность, научную новизну и практическую значимость полученных результатов, считаю, что диссертация соответствует критериям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор **Шведова Мария Александровна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия.

**Официальный оппонент:**

Доктор технических наук по специальности 05.23.05 – «Строительные материалы и изделия», член-корреспондент РААСН, профессор, заведующий кафедрой «Технологии строительных материалов и метрологии» ФГБОУ ВО «СПбГАСУ»

Пухаренко  
Юрий Владимирович

Тел.: 8(812)3167872  
E-mail: tsik@spbgasu.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет»  
Адрес университета: 190000, Санкт-Петербург, 2-я Красноармейская ул., д.4



Санкт-Петербург, 2-я Красноармейская ул.,

За	адрес
С/	С/С/А
« 19 »	07 2022 г.