

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Цырятьевой Анны Васильевны

«Нанопористые титаносиликатные порошки фотокаталитического и структурирующего действия в составе цементных вяжущих», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 – «Технология неорганических веществ»

Актуальность темы диссертационного исследования

Использование в строительных материалах фотокатализаторов – соединений, активизирующих процессы окисления органических и неорганических загрязнителей, присутствующих в воздушной и водной средах, является быстро развивающимся направлением строительного материаловедения.

Более высокая фотокаталитическая активность титаносиликатных порошков в ультрафиолетовом спектре света по сравнению с используемым фотокатализатором диоксидом титана, а также расширение спектра поглощения диоксида титана до видимого спектра света увеличивает возможности их практического использования. Применение наноконпонентов TiO_2-SiO_2 в составе цементной матрицы ускоряет гидратацию, снижает пористость, повышает прочность, а также придает цементному камню самоочищающиеся свойства. Вследствие разнообразия исходного сырья и способов получения наночастиц TiO_2-SiO_2 , их химический и фазовый составы изменяются в широких пределах, также они отличаются дисперсностью, морфологией. Соответственно, изучение влияния наночастиц TiO_2-SiO_2 , являющихся отходами производства или полученных с использованием техногенного сырья, на процессы фазо- и структурообразования, физико-механические характеристики, способность к самоочищению цементных композитов, а также выявление закономерностей их применения, является весьма актуальным направлением исследования.

Диссертационная работа выполнялась в рамках тематики НИР ИХТРЭМС КНЦ РАН по теме FMEZ-2022-0018 «Физико-химические основы получения композиционных строительного-технических материалов на основе техногенного и природного сырья для развития Арктической зоны Российской Федерации» и частичной финансовой поддержке в форме гранта Фонда содействия инновациям «УМНИК-19», проект 14999ГУ/2019.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка цитируемой литературы, семи приложений. Работа изложена на 179 страницах, список цитируемой литературы насчитывает 317 источников.

Во **введении** представлено общее описание исследовательской работы, обоснована актуальность темы, определены цели и задачи, даны характеристики объектов исследования и формулировка научной новизны, практической значимости и основных положений, выносимых на защиту.

В **первой главе** представлены данные о влиянии наночастиц TiO_2 , SiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на гидратацию, реологические и механические свойства цементных композиций. Представлено обобщение литературных данных о фотокаталитической активности TiO_2 , наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, а также цементных композитов на их основе. На основании представленных данных показана перспективность использования наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в составе цементных композитов в качестве добавки структурирующего и фотокаталитического действия.

Во **второй главе** дана характеристика объектов и применяемых методов исследования.

Третья глава содержит данные о составе и свойствах наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, исследуемых в работе. Показано, что в зависимости от сырья и способов получения $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, их состав и свойства изменяются в широких пределах.

В **четвертой главе** исследовано влияние состава, свойств и способа введения порошков $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в цементную смесь на физико-механические свойства модифицированного цементного камня. Показано, что на прочностные свойства оказывает влияние удельная поверхность наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, степень их кристалличности, количество и способ введения в состав цементной смеси. Определено оптимальное содержание добавки в зависимости от величины удельной поверхности частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, а также наиболее эффективный способ ее введения.

Пятая глава содержит данные о роли исследуемых добавок в формировании структуры цементного камня в системах «портландцемент - $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ » и «портландцемент - $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ - наполнитель». В ходе работы автором установлено, что все исследуемые титаносиликатные порошки играют роль модификатора, ускоряющего процессы фазо- и структурообразования цементного камня. Показано, что на свойства

цементных композитов влияет химический и фазовый состав, удельная поверхность, степень кристалличности, количество вводимой добавки. Определено, что при введении добавки TiO_2-SiO_2 в составе цементной матрицы образуется дополнительное количество этtringита и низкоосновных гидросиликатов кальция, уменьшается количество портландита, что приводит к повышению плотности цементного камня и снижению дефектности структуры.

В шестой главе изучена фотокаталитическая активность цементного камня и мелкозернистого бетона, содержащего добавку TiO_2-SiO_2 . Определено оптимальное количество добавки TiO_2-SiO_2 для придания цементному камню способности к самоочищению, в зависимости от величины удельной поверхности: не более 0,5 мас.% для проб с удельной поверхностью 183-553 м²/г и до 1,0 мас.% с удельной поверхностью 14-183 м²/г. Показано, что модифицирование цементного камня исследуемыми добавками придает поверхности бетона самоочищающиеся свойства при облучении ультрафиолетовым и видимым спектром света, а также приводит к развитию фотоиндуцированной супергидрофильности поверхности. Показано, что, несмотря на различия исследуемых нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 в химическом, фазовом составе, удельной поверхности и морфологии, все они придают поверхности цементного камня самоочищающиеся свойства при облучении как ультрафиолетового, так видимого спектра света.

В седьмой главе предложены составы мелкозернистых бетонов, содержащие 1,0 и 2,0% TiO_2-SiO_2 , обладающие улучшенными технико-эксплуатационными свойствами и самоочищающейся поверхностью. Разработанные составы мелкозернистых бетонов характеризуются как фотокаталитически активные, высокопрочные, износостойкие строительные материалы, с высокой морозоустойчивостью. Установлено что, прочность модифицированного бетона при сжатии повысилась в 1,5-2,3 раза, при изгибе в 1,6-2 раза, морозостойкость увеличилась на 3 марки, водопоглощение уменьшилось на 31-32%, истираемость по изменению массы - на 30-33%, истираемость по изменению высоты - на 30-36%.

Работа завершается **заключением**, которое обобщает полученные результаты, а также содержит рекомендации для их практического использования. В заключении сформулированы основные выводы по диссертационной работе.

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

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные на основании полученных экспериментальных результатов, степень их обоснованности не вызывает сомнений и подтверждаются широким комплексом исследований с использованием различных методов и методик, современного высокотехнологичного оборудования и поверенных средств измерений.

Результаты, полученные соискателем, не противоречат данным других авторов и согласуются с основными научными представлениями в области технологии неорганических веществ и строительного материаловедения, дополняя и развивая общие принципы управления процессами структурообразования композитов на цементном вяжущем.

Заслуживают внимания полученные соискателем три патента РФ (№№ 2742785, 2769178, 2775251) на композиционные материалы повышенной прочности и высокой фотокаталитической активности с использованием нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на основе техногенного сырья.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечена применением комплекса взаимодополняющих методик, соответствующих целям и задачам данного исследования, использованием аттестованного современного оборудования, корректным применением методик экспериментальных исследований, согласно действующим ГОСТам, а также использованием современных методов статистической обработки результатов исследований.

Новизна научных положений, выводов и рекомендаций диссертации.

1. На основе нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных с использованием техногенного сырья, разработаны фотокаталитически активные цементные композиционные материалы с улучшенными технико-эксплуатационными свойствами и с самоочищающейся поверхностью не только под воздействием ультрафиолетового, но и видимого света.

2. Установлена зависимость между химическим, фазовым и дисперсионным составом исследуемых титаносиликатных порошков и физико-механическими, физико-химическими и самоочищающимися свойствами цементных композитов. Определено, что исследуемые $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошки ускоряют гидратацию и повышают прочность цементного камня. Эффективность их применения зависит от состава, свойств, количества и

способа введения нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в состав цементного композита.

3. Выявлены закономерности влияния нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на процессы фазо- и структурообразования цементного теста и МЗБ, в частности показано, что исследуемые $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошки играют роль модификатора, способствуют дополнительному образованию преимущественно низкоосновных гидросиликатов кальция, уменьшению количества портландита, что приводит к снижению дефектности структуры и повышению плотности и прочности цементного камня.

Практическая значимость диссертационной работы

Получены и запатентованы составы цементного композита и мелкозернистого бетона, обладающие повышенными прочностными показателями, морозостойкостью, меньшей истираемостью и водопоглощением, а также обладающие способностью к самоочищению при воздействии ультрафиолетового и видимого света, что позволяет использовать данную технологию в естественных уличных условиях.

Разработана технология МЗБ, модифицированного $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошками, обладающего высокими показателями прочности и долговечности, а именно, более низкими значениями истираемости и водопоглощения, повышенной морозостойкостью. Для бетона, содержащего 1-2% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, прирост прочности при сжатии составил 50-57%, уменьшение водопоглощения – 31-32%, уменьшение истираемости по изменению массы – 30-33%, по изменению высоты – 30-36%, морозостойкость повысилась на 3 марки, по сравнению с МЗБ без добавки.

По теме диссертации автором опубликовано 17 печатных работ, 3 из которых — в журналах, рекомендуемых ВАК РФ. В журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, опубликовано четыре статьи. По результатам исследований получено три патента.

Результаты работы А.В. Цырятьевой могут применяться для получения композиционных строительных материалов с самоочищающейся поверхностью и улучшенными технико-эксплуатационными свойствами.

Замечания по диссертации

1. В диссертационной работе нет четко обозначенной области применения мелкозернистого бетона с нанопористыми титаносиликатными порошками фотокаталитического и

- структурирующего действия. В основном их применяют для ограждающих конструкций зданий и сооружений (стен). Тогда не понятно, зачем определялась истираемость мелкозернистого бетона?
2. Использование техногенных отходов предполагает неоднородность химического состава сырья. Каким образом проводилось усреднение сырьевой массы?
 3. Не понятно, как подбирались составы мелкозернистого бетона.
 4. В диссертационной работе отсутствуют результаты влияния исследуемых пористых порошков фотокаталитического и структурирующего действия на свойства мелкозернистой бетонной смеси (удобоукладываемость, расслаиваемость, сохраняемость свойств во времени и др.).
 5. Учитывая, что содержание воды в бетоне является одним из основных факторов, определяющим свойства мелкозернистого бетона, следовало бы рассмотреть ее влияние на физико-химические, технологические и специальные (фотокаталитические) свойства.
 6. Каким образом проводилась укладка и уплотнение мелкозернистой бетонной смеси?

Отмеченные замечания не снижают общей положительной оценки представленной диссертационной работы. Диссертация написана грамотным техническим языком, аккуратно оформлена.

Соответствие диссертации требованиям Положения

Диссертация Цырятьевой Анны Васильевны представляет собой самостоятельно выполненную завершенную научно-квалификационную работу, обладающую внутренним единством содержания, научной новизной и практической значимостью. В ней отражены новые научно обоснованные технические и технологические решения, обеспечивающие получение композиционных строительных материалов с самоочищающейся поверхностью и улучшенными технико-эксплуатационными свойствами на основе нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 , являющихся отходами производства и полученных с использованием техногенного сырья.


Диссертационная работа и автореферат соответствует пунктам 6, 8, 9 Паспорта специальности 2.6.7 -Технология неорганических веществ.

Диссертация «Нанопористые титаносиликатные порошки фотокаталитического и структурирующего действия в составе цементных вяжущих» соответствует требованиям пунктов 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней (Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции с

дополнениями и изменениями), предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Цырятьева Анна Васильевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 - Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

доктор технических наук, по специальности 05.23.05 – Строительные материалы и изделия, профессор, заведующий кафедрой «Производство строительных конструкций» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Брянский государственный инженерно-технологический университет» (БГИТУ)


Н.П. Лукутцова

«20» 12 2024 г.

Адрес: 241037, Брянская область, г. Брянск, пр-кт Станке Димитрова, д. 3, БГИТУ

Телефон: +7 (4832) 74-60-08

E-mail: mail@bgitu.ru

Я, Лукутцова Наталья Петровна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.


Н.П. Лукутцова

Личную подпись Лукутцовой Н.П. **Достоверно:**

проректор по НИД ФГБОУ ВО «БГИТУ»

П.В. Тихомиров

«20» 12 2024 г.





СВЕДЕНИЯ

об официальном оппоненте по диссертационной работе Цырятьевой Анны Васильевны «Нанопористые титаносиликатные порошки фотокаталитического и структурирующего действия в составе цементных вяжущих», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 «Технология неорганических веществ»

Фамилия, Имя, Отчество (полностью): Лукутцова Наталья Петровна

Ученая степень: доктор технических наук

Ученое звание: профессор

Научная специальность: 2.1.5 (05.23.05) – «Строительные материалы и изделия»

Должность: заведующий кафедрой «Производство строительных конструкций»

Место работы: ФГБОУ ВО «Брянский государственный инженерно-технологический университет»

Адрес места работы: 241037, Брянская область, город Брянск, пр-кт Станке Димитрова, д. 3, БГИТУ

Телефон: +7 (4832) 74-60-08

E-mail: mail@bgitu.ru

Список основных публикаций сотрудников ведущей организации по теме диссертации соискателя за последние 5 лет

1. Лукутцова Н.П., Ефремочкин Р.А., Борсук О.И., Головин С.Н. Фотокаталитически активный самоочищающийся мелкозернистый бетон // Строительные материалы. – 2020. – № 1-2. – С. 8-16. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-8-15>.
2. Gornostaeva E.Y., Lukutsova N.P., Dryazgov D.I. Improvement of wood-cement composition properties with microsilica additive // Materials Science Forum. – 2020. – Т. 992. – С. 162-167. – DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.992.162
3. Lukutsova N.P., Efremochkin R.A., Golovin S.N. Study of the suspension stability of titanium dioxide of anatase modification for self-purifying fine concrete // Solid State Phenomena. – 2020. – Т. 299. – С. 157-162. – DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.299.157
4. Lukutsova N.P., Borovik E.G., Pehenko D.A. Fine-grained concrete with nanodispersed silica additive // Materials Science Forum. – 2020. – Т. 992. – С. 156-161. – DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.992.156
5. Karpikov E.G., Lukutsova N.P., Bondarenko E.A. Effective highly dispersed additive for concretes on the basis of natural mineral raw materials // Materials Science Forum. – 2020. – Т. 992. – С. 168-172. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.992.168

6. Vasyunina S.V., Lukuttsova N.P., Momot V.O. Effect of colloidal silicon dioxide on the properties of building ceramics // Materials Science Forum. – 2020. – Т. 992. – С. 173-177. – DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.992.173
7. Pykin A.A., Lukuttsova N.P., Golovin S.N. Disperse-reinforced polystyrene concrete modified by silica-containing additive // Materials Science Forum. – 2020. – Т. 992. – С. 20-25. – DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.992.20
8. Lukuttsova N.P., Pykin A.A., Golovin S.N., Artamonova E.G. Properties and microstructure of gypsum stone with synthetic and protein foaming agents // Lecture Notes in Civil Engineering. – 2020. – Т. 95. – С. 313. https://doi.org/10.1007/978-3-030-54652-6_47
9. Lukuttsova N.P., Pykin A.A., Golovin S.N., Artamonov P.A. Extreme modelling of concrete optimal composition and content of the components // Key Engineering Materials. – 2021. – Т. 887. – С. 536-541. DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.887.536
10. Лукутцова Н.П., Пыкин А.А., Горностаева Е.Ю., Головин С.Н., Золотухина Н.В. Моделирование состава мелкозернистого бетона с золошлаковой смесью и суперпластификатором // Вестник ВСГУТУ. – 2022. – № 2 (85). – С. 71-77. – DOI: 10.53980/24131997_2022_2_71
11. Лукутцова Н.П., Пыкин А.А., Горностаева Е.Ю., Головин С.Н., Моськина И.В. Фотолюминесцентный материал для защитно-декоративных покрытий строительных конструкций элементов эвакуационных систем // Строительные материалы. – 2023. – № 6. – С. 75-80. – DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-814-6-75-80>
12. Кравченко Д.Э., Сулейманова Л.А., Лукутцова Н.П. Влияние цвета и источника заряда люминесцентного пигмента на свойства светящихся бетонов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2024. – № 10. – С. 35-43. – DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-10-35-43
13. Лукутцова Н.П., Пыкин А.А., Головин С.Н., Дудник А.В., Золотухина Н.В. Эффективность суперпластификаторов в мелкозернистом бетоне с золошлаковой смесью // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2024. – № 8. – С. 29-38. – DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-8-29-38

Основание: Приказ Минобрнауки РФ № 326 от 16 апреля 2014 г. п.10.

Официальный оппонент, доктор технических наук, заведующий кафедрой «Производство строительных конструкций» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Брянский государственный инженерно-технологический университет» (БГИТУ)

Лукутцова Наталья Петровна

Достоверность и подпись И.И. Лукутцовой удостоверяю

Проректор по НИД ФГБОУ ВО «БГИТУ» П.В. Тихомиров

