

## РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на проф. д-р Вили Младенов Лилков на тема „Хидратация на цименти с минерални добавки и структура на втвърдените циментови пасти“ за присъждане на научна степен „Доктор на науките“



**Научно направление:** 5.7 Архитектура, строителство и геодезия

**Научна специалност:** „Строителни материали и изделия и технология на производството им“

**Автор:** проф. д-р Вили Младенов Лилков, професор към катедра „Физика“ на Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“ София

**Тема:** Хидратация на цименти с минерални добавки и структура на втвърдените циментови пасти

**Рецензент:** проф. д-р инж. Богомил Веселинов Петров, Катедра „Строителни материали и изолации“, Строителен факултет, УАСГ - член на Научно жури със Заповед № Р-1175 от 20.12.2017 г. на Ректора на МГУ „Св.Иван Рилски“

### 1. Кратки биографични данни за кандидата

Вили Младенов Лилков е роден на 06.04.1955 г. в град Видин. Средното си образование завършва през 1973 г. в Първа политехническа гимназия „Димитър Благоев“ гр.Видин. В периода 1975–1980 г. е редовен студент във Физическия факултет на Софийски университет „Св. Климент Охридски“. През 1980 г завършва обучението си по физика-производствен профил, специалност „Инженерна физика“, със специализация „Ядрена техника“.

През 1984 г. постъпва като редовен асистент по физика в катедра „Физика“ на МГУ „Св.Иван Рилски“-София, където работи и до настоящия момент. В периода 1988-1993 г. е задочен докторант към Атомен реактор-ИЯИЯЕ на БАН, където през 1994 г. защитава успешно дисертационен труд за придобиване на образователната и научна степен „доктор“ на тема „Спектрометър за поляризиращи неутрони и изследване на аморфни феромагнитни ленти“. Специализирал е в Обединения институт за ядрени изследвания, гр.Дубна, Русия и Техническият университет, гр.Делфт, Холандия. През 1997 г. е избран за „доцент“, а през 2011 г. за „професор“ по физика в катедрата. В периода 1999-2003 г. е член на Специализирания научен съвет по минни науки към ВАК. В периода 1999-2015 г. е Ръководител на катедра „Физика“ на МГУ „Св.Иван Рилски“-София и член на Академичния съвет.

Като преподавател в катедрата проф. д-р Вили Лилков води лекционни курсове по дисциплините „Физика I – механика, термодинамика, молекулна физика, трептения и вълни, електричество“, „Физика II – електромагнетизъм, променлив ток, физика на твърдото тяло“ и „Физика III – Атомна и ядрена физика“ за специалността „Приложна геофизика“. Автор и съавтор е на три учебника, три учебни помагала, две изобретения и над 90 научни статии и доклади. Научните публикации в които е водещ автор или съавтор, са цитирани общо над 280 пъти. Участвал е в разработването на 18 договора с научноизследователски и приложен характер, три от които са финансирани от НФНИ на МОН.

### 2. Актуалност на темата.

Представеният дисертационен труд е посветен на хидратацията на цименти с минерални добавки и изследване на структурата на циментовия камък. Производството на разтвори консумира огромно количество природни ресурси, което генерира формирането на вредни емисии, замърсяващи почвите, водите и въздуха. Отчитайки относителния дял на цимента в разтвора, възможността за неговата замяна с подобни материали, но с по-малко въздействие върху околната среда се приема, като едно от перспективните направления в строителното материалознание. В последните години все повече нараства броя на изследванията и реализациите, свързани с влагането на минерални добавки. Това е свързано с повишаване на ресурсната ефективност в строителството и намаляването на относителния дял на депонираните отпадъци

В националното законодателство се формират цели за комплексно използване на отпадъците, но поради сравнително ограничения брой научни изследвания, все още трудно се диференцират конкретни изисквания към отделните отпадъчни потоци, включително отпадъци от металургията и електропроизводството.

Изследванията в тази насока у нас са сравнително ограничени, а чуждестранният опит не отчита влиянието на местните особености (вид на суровините, свойствата на минералните добавки, технологията на оползотворяване и др.), поради което е невъзможното директното прилагане. Необходими са целенасочени изследвания с местни материали за установяване на кинетиката на хидратационните процеси и структурата на втвърдения циментов камък. Развитието на този клас материали показват, че в националната строителна практика, материята е особено перспективна, като се отчита развитието на специалните бетони като пет- и шесткомпонентни системи. Широкото приложение на тези специфични видове бетони у нас тепърва предстои, което единствено потвърждава актуалността на избраната тема. Тя се определя и от факта, че

ефективното използване на минералните добавки намалява цената на получените изделия и е пряко свързано с намаляване на въглеродните емисии при производството на цимент, като разрешава екологични проблеми, свързани с натрупването на отпадъчни продукти.

### **3. Познаване състоянието на проблема.**

Внимателният прочит на дисертацията показва, че проф. Вили Лилков е отлично запознат със съвременното състояние на проблема. Списъкът на използваната литература включва общо 272 /двеста седемдесет и две/ заглавия, 10 /десет/ от които на български език, а останалите - на английски и руски езици.

Поради актуалността на темата, 53 броя от цитирани източници са от последните 10 години, а основната част от тях са в периода 2012-2017 г. Проучени са популярните специализирани бази данни Science Direct, Research Gate, Springer Link и такива на авторитетни научни институции, свързани с дейности в областта на хидратация на циментови паста с минерални добавки и структурата на циментовия камък. Обхванати са значителен брой сборници от престижни международни форуми, свързани с темата и монографии, публикувани през последните години.

### **4. Кратко описание на съдържанието и резултатите в дисертационния труд.**

Представеният за рецензиране дисертационен труд е с обем 184 страници, като се състои от увод, седем самостоятелни глави, списък на основните приноси и списък на публикациите по дисертацията. Трудът е оформен със 162 страници текст, 102 фигури, 47 таблици и две приложения. В този обем са включени както следва:

- 5 страници съдържание и използвани означения;
- 139 страници основен текст по дисертационния труд;
- 14 страници със списък с цитираните литературни източници (272 броя);
- 4 страници с описание на публикациите по дисертационния труд (35 броя);
- Приложение 1 – Списък на научно-изследователски проекти, свързани с дисертацията (11 бр);
- Приложение 2 – Списък на цитирания на публикациите, свързани с дисертационния труд;

Дисертационният труд започва с кратко Въведение, чрез което се анонсира разглеждания проблем и се предлага информация в резюмиран вид, свързана със значимостта му на съвременния етап. Установено е, че експерименталните изследвания за определяне влиянието на минералните добавки се осъществяват предимно с непълен набор от физични, химични и инструментални методи, при което не се проследява динамиката на хидратационните процеси. Във връзка с това е формулирана основната цел на дисертационния труд:

**Чрез използване на пълен набор от физични, химични и инструментални методи, да бъде изучена хидратацията на цименти с минерални добавки, физико-механичните свойства е структурата на втвърдените циментови паста и трансформацията на получените хидратни продукти във времето.**

Сравнително ограничени брой изследвания, голямата група не обхванати проблеми, както и необходимостта от отчитане на местните особености, налага нуждата от провеждането на целенасочени изследвания за установяване динамиката на процесите на хидратация на този вид циментови паста.

**Глава 1** на дисертацията е озаглавена „Хидратация, свойства и структурни характеристики на цименти, олекотени с пепелни микросфери“. Основните проблеми са правилно диференцирани и комплексно обхванати и анализирани според цитираните източници. Разгледани са олекотените циментови тампонажни разтвори за ремонт и ликвидиране на сондажи с редуцирана обемна плътност. Диференцирани са основните възможности за понижаване на плътността на твърдата фаза чрез добавяне на леки минерални добавки с ниска водопотребност и ниско водоотделяне, както и с химичен състав близък до състава на клинкерните минерали. Представените изследвания са свързани с разработване и оптимизиране на състави с пепелни микросфери, получени чрез гравитационна сепарация на сгруппелни смеси във вода.

Направена е подробна класификация на пепелните микросфери. Установено е, че тези с диаметър над 100µm са с набраздени повърхности, с шупли и налепи от фин пепелен прах. Фините микросфери са с гладка повърхност. Чрез рентгенов флуоресцентен анализ е установен химическия състав. В изследването е важно да се допълни, че съотношенията между оксидите са пропорционални на тези при цимента, а силикатните и алуминатни модули съвпадат, което е изключително благоприятно за тяхното прилагане.

Чрез инфрачервена спектроскопия, дериватографско изследване и рентгенофазов анализ е анализиран химическия състав, състоящ се основно от високотемпературен бета-кварц, мулит, псевдоволстонит като полиморфна модификация на калциевите силикати, алуминиев и железен оксид. Интерес представлява съдържанието на бета кварц и псевдоволстонит, които като високотемпературни модификации са установени в случая при нормални температури, което трябва да се анализира.

Във втората част на тази глава е изследван олекотения с пепелни микросфери цимент, като е определена водопотребността и влиянието на типа и формата на микросферите върху скоростта на седиментация и водоотделянето. При гладки микросфери водоотделянето е по-голямо. Установено е, че пепелните микросфери увеличават специфичната водопотребност на циментите, а микросилициевият прах я понижава. Влагане на микросилициев прах с огромната си специфична повърхнина принципно обаче не би трябвало да води до понижаване на водопотребността на съставите, поради което този извод се нуждае от прецизиране.

Изследвани са якостните характеристики на олекотени циментови състави. Сравняването на якостните показатели е осъществено за равноподвижни състави при различни водосвързващи отношения. Това принципно не дава обективна представа за якостните характеристики на материала. При правилно определяне на еквивалентното водосвързващо отношение, редуцирането на якостните показатели на олекотените състави ще бъде значително по-малко.

Изследвани са също сцеплението, газо- и водопроницаемостта на олекотените с пепелни микросфери циментови пасти. Газопроницаемостта на олекотените циментови състави се повишава, което се обяснява с повишената порьозност на циментовите пасти. Трябва да се отбележи, че влагането на относително плътни и водонепропускливи микросфери, увеличава пътя на газовете в структурата на циментовия камък и с това може да оптимизира газоплътността.

Изследвано е втвърдяването на олекотените циментови пасти при различни температури чрез инфрачервена спектрометрия и дериватографски анализ. Пуцолановата активност на пепелните микросфери се повишава при по-високи температури. Изследвана е порьозността на втвърдения циментов камък и правилно е установено, че влагането на микросфери води до нейното повишаване. Състоянието на порите е изследвано с електронна микроскопия. Изследвани са физико-механичните свойства и структурните характеристики на цименти с пепелни сфери и микросилициев прах. Установено е, че получените ефекти върху газопроницаемостта на олекотените циментови пасти и тяхната пористост, както и върху якостта на олекотените цименти се дължат на микросилициевия прах като микропълнител и модификацията на преходната зона.

При циментовите пасти само с пепелни микросфери, количеството на портландита намалява, което потвърждава техните макар и слаби пуцоланови свойства. С увеличаване на количеството на МсП се наблюдава почти линейно намаление на количеството на портландита и увеличаване на общото количество на хидратните продукти. Установено е, че част от МсП остава не реагирал, поради недостатъчното количество на калциев хидроксид. При анализа на резултатите в тази глава може да се отбележи, че някои от съвременните тенденции са свързани с влагане на високодисперсни минерални добавки във вид на активирана пепел, което повишава пуцолановата активност. Смилането на пепелта принципно води до различна морфология по външната и вътрешната повърхност на пепелните сфери и селективна кристализация на хидратирани неформации. Необходимо е да бъдат прецизирани определени понятия, използвани в дисертационния труд като разтекаемост, здравина на циментовата паста и др. Основните изводи, направени в първа глава са:

- При добавяне на пепелни микросфери от ТЕЦ „Бобов дол“ от 5% до 20% от масата на цимента в циментови пасти с разтекаемост 20-21 ст плътността, водоотделянето и средната скорост на водоотделяне намаляват, специфичната им водопотребност се увеличава, забавя се началото и се удължава края на свързване на цимента, якостта и сцеплението с ограничаващата повърхност се понижават и се повишава порьозността, газопроницаемостта и водопроницаемостта на втвърдените цименти.

- Чрез регулиране на количеството на разширяващата добавка „Булекса“ може да се контролира разширението и при втвърдяване в ограничени условия структурата на циментовата паста се самоуплътнява, а сцеплението и с ограничаващата повърхност нараства.

- При добавяне на микросилициев прах към олекотените с пепелни микросфери цименти се запазва олекотяващия ефект, намалява специфичната водопотребност на цимента, подобряват се якостните свойства и се понижава газопроницаемостта. Най-добри резултати се получават при съдържание на добавката до 15% от масата на цимента и съотношение на нейните компоненти „микросилициев прах: пепелни микросфери“ в границите 1:3 – 1:1.

- Пепелните микросфери са с ниска пуцоланова активност при нормална температура на втвърдяване. Повишаването на температурата стимулира химичната им реакция с портландита, вследствие на което се образуват хидратни продукти с ниска температура на дехидратация. При добавяне на микросилициев прах към пепелните микросфери, се активизират пуцолановата реакция и процеса на карбонизация в олекотените циментови пасти.

Глава 2 е озаглавена „Хидратация, свойства и структурни характеристики на цименти с пепел и микросилициев прах“. Предмет на представените изследвания са явлениято синерезис, пуцолановата активност на минералната добавка Пуцолит, хидратацията на циментови пасти с минерални добавки, вида и количеството на хидратните продукти, както и тяхната трансформация във времето. В изследването е установено, че добавянето на пуцолит подобрява обработваемостта на разтворите и бетоните, намалява водопроницаемостта, водоотделянето и екзотермията и подобрява якостните им свойства.

В първата част са установени химическите състави на влагания цимент, летяща пепел и микросилициев прах. Необходимо е обаче да се отбележи, че наличния у нас микросилициев прах се характеризира с изключително високо непостоянство на химическия състав и значително замърсяване с примеси, което би трябвало да бъде специално отбелязано и отчетено в изследването. Циментите с 10% микросилициев прах (МсП) имат ускорено начало на свързване поради високата му пуцоланова активност, докато съставите с летящи пепели показват забавени начало и край на свързването. В изследването е установено, че пуцолитът не променя началото на свързване на циментите, но значително забавя края на свързването им. Правилно е констатирано, че газопроницаемостта на съставите с пуцолит намалява, а якостните характеристики са по-

високи в сравнение с чистите цименти, особено в ранна възраст. Необходимо е да се отбележи, че при установените незначителни разлики в якостните характеристики на отделните състави е изключително важно да се работи с еквивалентното водосвързващо отношение на циментовите паста с минерални добавки, което би дало възможност за по-обективна оценка на получените резултати. Подобни разсъждения могат да бъдат направени и по отношение на резултатите отразени на фиг.2.1

Във втората част е разгледана хидравличната активност на пуцолита и е определен коефициентът на пуцоланова активност. Най-висока активност от всички минерални добавки до 15-ия ден притежава микросилициевия прах, след което активността му нараства бавно. След 20-ия ден най-висока е химичната хидравлична активност на минералните добавки Пуцолит 1 и Пуцолит 2. Добавянето на МсП към пепелта от ТЕЦ „Република“ повишава над 2,3 пъти нейната активност. За определяне на пуцолановата активност може да се препоръча също използването на модифицирания метод на Chapelle, който успешно се прилага за различни пуцолани, пепели и глинни или стандартизирания у нас тест на Фратини.

В третата част е отделено особено внимание на началната хидратация на циментовите състав. За целта правилно са използвани електронна микроскопия, спектроскопски анализ, диференциално термичен анализ и рентгенофазов анализ. Частиците на МсП участват активно в хидратацията на цимента през първите осем часа. В циментовата паста с Пуцолит съществуват самостоятелно частици на микросилициев прах, пепел и комплекси от частици на пепелта, покрити с частици микросилициев прах, които не са толкова подвижни в разтвора, както фините частици на микросилициевия прах. Приложените микроструктурни изследвания са сравнително отскоро прилагани в строителното материалознание, което дава сериозни достойнства на дисертационния труд.

В четвъртата част на тази глава е разгледана хидратацията на по-късен етап след първата година. Степента на хидратация се оценява обикновено по общото количество на химически свързаната вода, количеството на  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и по намаляването на количеството на  $\text{C}_3\text{S}$  от клинкерните минерали. Посочено е, че тази оценка е много условна, особено в случаите, когато се използват пуцоланови минерални добавки поради три причини: протичане на пуцолановата реакция, реакцията с калциевите гидросиликати и карбонизацията. В присъствие на МсП и пепел процесът на карбонизация се усложнява, защото портландитът и калциевите гидросиликати са подложени едновременно на карбонизация и на пуцолановата реакция с поява на нови продукти в обема. За целта правилно са проведени електронна микроскопия, спектроскопски анализ, диференциално термичен анализ и рентгенофазов анализ.

Особен интерес представлява изследването за установяване наличието на синерзис в циментови паста с минерални добавки. Синерзисът е контракция на циментовата паста, разглеждана, като мрежа от множество частици, при което се отделя вода в граничните области, без да се изменя обема на системата. Синерзисът се допълва със стеновия ефект и така се обяснява наличието на по-големите пори в контактната зона. Изследването, проведено с три различни вида цимент има за цел да установи влиянието на частиците на микросилициевия прах и на пепелта върху степента на синерзис. Установено е, че синерзисът не зависи от химическия състав на цимента, а от неговата специфична повърхнина, както и от вида на държателя и неговата абсорбционна способност. Минералните добавки, особено микросилициевия прах в количество 10% от масата на цимента, намаляват степента на синерзис и водят до увеличаване на плътността в контактната зона и това се обяснява с настаняването на частиците на слабо активните минерални добавки в създадената мрежа от циментови частици.

Изключително ценно е явлението синерзис да бъде проверено чрез подходяща методика не само върху държател от различни скални породи, но и в състава на цименто-пясъчната матрица, като се свърже с т.н. интерфейсна повърхностна зона на зърната на добавъчния материал. При непосредствена близост до много по-големи твърди обекти, каквито са зърната на добавъчните материали, циментовите частици не могат да се опаковат ефективно една с друга, което е общ феномен, известен като "ефект на стената". При бетон това действие допълнително се интензифицира от напреженията на срязване, упражнявани върху циментовата паста от добавъчните материали по време на смесването, което води до отделяне на водата от циментовите частици. Чрез използването на фини и добре диспергирани минерални добавки, водосвързващото отношение намалява, а контактната зона може да се уплътни. Експерименталните резултати показват, че минералните добавки имат положително въздействие върху усъвършенстването на порите и подобряването на контактната зона на бетона, особено на по-късни етапи на втвърдяване.

Представените опитни резултати в дисертацията категорично се потвърждават научни факти, като: добавянето на микросилициев прах има положително въздействие върху усъвършенстването на порите и върху намаляването на коефициентите на ефективна дифузия на циментовата матрица, плътната микроструктура на модифицираните с микросилициев прах паста компенсира по-високата порьозност, свързана с включването на летлива пепел, което води до намалена обща порьозност, при наличие на микросилициев прах се осъществява по-добро свързване на частиците на летливата пепел в матрицата, благодарение на подобрения интерфейс, намаленото съдържание на портландит и частично консумираното количество пепелни сфери в ранна възраст са доказателство, че микросилициевият прах увеличава пуцолановата активност на летящите пепели в циментовите паста. Основните изводи са следните:

- Пуцолитът е подходяща минерална добавка за цимента, която оптимално съчетава качествата на микросилициевия прах и пепелта от ТЕЦ. Циментовите пасты с Пуцолит имат якосты с 20-30% по-високи от тези на контролните пробни тела без минерални добавки и по-ниска газопроницаемост. Пуцолитът притежава пуцоланова активност, сравнима с микросилициевия прах която през първите дни зависи основно от частиците на микросилициевия прах, а на по-късни етапи - от пепелната компонента. Ефектът на Пуцолита се изразява в увеличаване на общото количество на хидратните продукти и намаляване на калциевия хидроксид в циментовите пасты.

- Пуцолитът влияе върху ранната хидратация на цимента: частиците на пепелта, които не са покрити от частици на микросилициевия прах, служат като ядра за кристализация на хидратните продукти; частиците микросилициев прах, които съществуват самостоятелно или покриват по-фините зърна на пепелта, ускоряват хидратацията и свързват хидратиращите циментови частици. Условиата на ранната хидратация на циментовите пасты с Пуцолит, са по-благоприятни от тези при циментовите пасты с добавка само от микросилициев прах.

- Количеството на калциевите гидросиликати и калциеви хидроалуминати, които дехидратират в температурния интервал от 340-350°C до 450-480°C е най-ниско в чистата циментова паста. Тези хидратни съединения се формират основно до 48-ия ден на втвърдяване, а след 600-ия ден до четвъртата година количеството им слабо нараства или остава неизменно.

- След 600 дни част от хидратните продукти се преструктурират и се повишава дела на продуктите с температура на дехидратация по-ниска от 340-350°C. Количеството на хидратните продукти за един грам цимент в циментите с минерални добавки след 4 години хидратация, е по-високо от съответното в чистия цимент.

- Карбонизацията на портландита и на гидросиликатния гел в циментовите пасты се ускоряват в присъствие на минерални пуцоланови добавки и допълнително се образуват ватерит и арагонит.

- Установено е явлението синерзис в циментови пасты, изразяващо се в отделяне на вода през първите часове на хидратация в контактната зона на циментовите пасты с добавъчните материали. Пепелта от ТЕЦ "Република" и микросилициевия прах намаляват степента на синерзис, което директно се отразява в намаление на широчината на контактната зона в циментовата паста.

Глава 3 е озаглавена "Изследване на хидратиращи цименти с минерални добавки с Мьосбауерова спектроскопия". Принципно абсорбционната спектроскопия е изучаване на електромагнитните спектри, погълнати от атоми или молекули, които променят енергийното си състояние. Мьосбауеровата спектроскопия измерва поглъщането на гама лъчи от свързани атоми (в твърди тела), като функция на енергията на гама лъчите. Това не е аналитична техника, а средство за изучаването на определени процеси в материята.

Интересна е идеята в дисертационния труд за изследване взаимодействието на  $C_4AF$  с водата, който е най-слабо проучения минерал в състава на циментовия клинкер и взаимодействието му с водата не дава еднозначни резултати. Получават се калциеви хидроалумоферити или калциеви хидроферити, а поведението на желязото в процеса на втвърдяване на цимента трудно се регистрират с помощта на най-широко използваните структурни методи. В повечето случаи отделните кристали на еtringита (кълстери на призматични игли) и моносулфата (шестоъгълни плочки) са твърде малки, за да се видят с оптична микроскопия. Процесите допълнително са усложняват в присъствието на активни минерални добавки. Една от основните причини, поради които науката за цимента и бетона е толкова сложна, е свързана със силно променливата морфология на продуктите за хидратация. Стандартният подход за изучаване на сложен материал чрез разделяне на отделните фази или стъпки е трудно приложима към цимента, защото морфологията на фазите зависи силно от сложните местни условия, които съществуват по време на процеса на хидратация.

Поради характерни различия в спектрите на нехидратиращия и хидратиращия  $C_4AF$ , съвсем правилно, като подходящ е избран методът на мьосбауеровата спектроскопия, защото позволява да се изследва в чист вид характера на връзката, фазовото състояние и електронното обкръжение на желязните йони. Основните изводи, направени в третата глава са свързани с установяване на основните фази на дву- и тривалентното желязо. Последното в чистата циментова паста е разпределено по-равно в две октаедрични позиции, а в микросилициевия прах и летящата пепел преобладаващо се установяват дву- и тривалентните форми с тетраедрична координация.

Представените опитни резултати в дисертацията категорично потвърждават фактите за наличие на двете фази:  $AFm$ -фазата, която се свързва с моносулфата и  $AFt$  -фазата, която се свързва с еtringита. Хидратационните продукти на  $C_3A$  и  $C_4AF$  никога не са напълно освободени от желязо, поради което използването на понятията  $AFm$  и  $AFt$  фази е по-точно. Направеното изследване потвърждава, че алуминият във фазите действително бива частично заменен от желязо. При използване на избраната мощна методология и при наличието на минерални добавки, принципно би било особено интересно да се изследва и състава на калциевите гидросиликати и основно съотношението  $SiO_2/CaO$  в  $C-S-H$  фазата във функция на различните процентни съотношения между добавките. Основните изводи са както следва:

- В циментите желязото присъства като  $Fe_2O_3$  и  $FeO$  фаза. Поради ниската концентрация в чистите циментовите пасты двувалентното желязо не се регистрира с ефекта на Мьосбауер, а само по химичен път. Тривалентното желязо в изходните цименти е разпределено поравно в две октаедрични позиции ( $O1$ ) и ( $O2$ ), с близки изомерни отмествания и квадруполни разцветвания.

- Железните атоми в микросилициевия прах са разпределени преобладаващо в тривалентно състояние с тетраедрична координация (T1), както и в двувалентно състояние. В пепелта желязото присъства в дву- и тривалентна форма, което на мъосбауеровите спектри се регистрира с три дублета - два за тривалентното желязо в тетраедрично обкръжение (T1) и (T2) и един за желязото в двувалентна форма

- В хидратиращите циментови пасти се извършва преразпределение на атомите на желязото в различни кристалографски позиции, в резултат на хидратацията на четирикалциевия алумоферит и от образуването на по-късен етап на железосъдържащ моносулфат, в който железните атоми са в тетраедрично обкръжение. През първите 48 дни на хидратация в циментовите пасти не се извършва трансформация на двувалентното желязо и не се регистрира  $Fe(OH)_3$

- В чистите циментови пасти железосъдържащият моносулфат се появява между 5<sup>и</sup> и 14<sup>и</sup> ден на хидратация и количеството му нараства до 28<sup>и</sup> ден. В циментовите пасти с пепел моносулфатът се появява между първи и 4-5-и ден на хидратация, а в циментовата паста с микросилициев прах още през първия ден и количеството му расте до 48-ия ден.

В Глава 4 е извършен микроскопски и лазерно-гранулометричен анализ на циментови суспензии с минерални добавки. Отчетено е, че те се прилагат предимно при изследване на нехидратирани цименти, като се установява разпределението на частиците по размери и се оценява тяхното качество. В изследването са определени средният размер и отношението между граничните линейни размери на всяка една от наблюдаваните частици, като е изчислен ефективния диаметър за група анализирани частици. Избраният метод често се използва за определяне разпределението на частиците във водна суспензия, а лазерната дифракция е стандартно приложим метод при праховите фракции.

Данните от микроскопския анализ за разпределението на частиците по форма показват, че основната част са с форма близка до сферичната. Установен е ефективния диаметър на частиците. При хидратация, броят на частиците с форма близка до сферичната намалява, най-отчетливо в суспензиите с микросилициев прах и Пуцолит.

След 4 часа хидратация на чистата циментова суспензия и тази с МсП намалява делът на финните частици и нараства делът на по едрите. При суспензиите с пепел и Пуцолит не е установена съществена динамика в разпределението на частиците по големина. При смесване на пепелта с МсП се установява, че в сравнение с чистата пепел, намалява делът на частиците с малки диаметри и основно нараства делът на частиците на Пуцолита със среден размер в интервала 5÷25  $\mu m$ . Разпределението на частиците на циментите до 4-ия час на хидратация в суспензии се характеризира с няколко процеса: разделяне на слепените разнородни частици в циментите с минерални добавки, разтваряне на циментовите частици и намаление на техния размер, хидратация и отлагане на хидратни продукти върху частици на добавките. Пепелта не участва активно в процеса на хидратация на суспензията. В цимента с МсП през първия час интензивно се разтварят частиците с диаметри под 25  $\mu m$  и се формират комплекси от частици на цимента с хидратни обвивки и частици на МсП, а през следващите 3 часа те се разпадат.

Принципно тази глава трябва да предшества останалите, защото практически тя дава необходимата информация за геометрията и разпределението на различните групи фини частици от минералните добавки. Подобен 3D метод в тази област е йонно-лъчева нанотомография, която се прилага при подобни сложни гранулирани структури с плътни агломерати, като дава възможност да се идентифицират отделните зърна и дава надежден анализ на статистическата форма.

В представеното изследване не са посочени данни за стъкловидните частици и не е отчетено влиянието на вибрационните въздействия при хомогенизиране на циментовите пасти, което често води до преформатиране на частиците и понижаване на техните размери. Основните изводи са както следва:

- При смесване на цимент с микросилициев прах частиците на микросилициевия прах не прилепват плътно върху циментовите частици поради голямата разлика в плътността им. Това е причината при смесване с водата частиците на микросилициевия прах да се отделят самостоятелно в средата, но те активно привличат разтварящите се циментови частици. При смесване на цимента с пепел финните частици на цимента покриват по-плътно частиците на пепелта, привлечени върху дефектите по повърхността им, но при разтваряне в суспензия те също се отделят самостоятелно в нея. При цимента с Пуцолит образуваните конгломерати от частиците на пепелта, микросилициевия прах и цимента са по-устойчиви и само по-едрите частици на пепелта се отделят от циментовите частици и от частиците на микросилициевия прах.

- Лазерно-гранулометричният анализ е приложим за изследване на частиците на материали с приблизително еднаква форма на частиците, които могат да се определят еднозначно с така наречения „параметър на формата“. Най-точни резултати се получават за материали със сферична форма на частиците в инертна за тях среда. В случая на хидратиращи циментови суспензии, за разлика от директното микроскопско наблюдение, което е по-точно и по-информативно, методът на лазерната гранулометрия е приложим само за качествена оценка на протичащите процеси в циментовите суспензии, защото формата на частиците силно се изменя по време на хидратация и резултатите, които се получават, са изместени към по-високите размери на частиците.

Глава 5 е озаглавена „Хидратация, свойства и структурни характеристики на циментови пасти с добавка от зеолити“. Изследван е клиноптилолит от находище „Бели пласт“, като пуцоланова добавка в цимента и влиянието му върху физико-механичните характеристики, екзотермията на циментови композиции, вида на хидратните продукти и карбонизацията на циментовите пасти. Проучени са възможностите за неговото

използване в комбинация с други активни пуцоланови минерални добавки за подобряване на свойствата на циментовите композиционни материали. Зеолитите се използват като активни минерални добавки за модифициране на свойствата на циментовите композити, за подобряване на корозионната устойчивост на цимента, намаляване на топлоотделянето, намаляване на риска от алкално-силициеви реакции, намаляване съсъхването, намаляване количеството на калциевия хидроксид, намаление на относителния дял на макропорите и др.

Изследването започва с подробен сравнителен анализ на химическия състав на 5 вида зеолити, като еравнена геометрията, степента на повърхностна грапавост и формата на зърната. Установени са разликите във вида на повърхнината на зърната и тяхната форма между зеолит и МсП.

Във втората част са определени якостните характеристики на цименто пясъчен разтвор със зеолит. Тук правилно е извършено изпитване при постоянна стойност на водоциментовото отношение. Установено е, че при влагане на зеолит, нарастването на якостта на натиск в периода 28-60 ден е съществено, но не са анализирани подробно причините за това.

Проведени са калориметрични изследвания за установяване отделянето на топлина при хидратация. Теплоотделянето до 24 час е най-високо при чистата циментова паста, което се обяснява с факта, че зеолитът абсорбира част от водата, което забавя хидратационните процеси. Посочено е, че частиците на зеолита се активират след 48 час, но не са анализирани причините за това. В тази връзка е необходимо да се отчетат известни факти, че с повишаване на количеството на зеолита се ускорява хидратацията на алита и ранното образуването на С-S-H, последвано от определено забавяне пропорционално на съдържанието му и това, че зеолитът благоприятства образуването на АFt, в началото на хидратацията.

Изследвана е структурата на порите. Установена е водонепропускливостта на циментовите пасти със зеолит. Същите са сравнени с резултатите за водонепропускливост на пасти с пуцолит. Направени са изводи за водонепропускливостта и якостта на опън при разцепване, които принципно не са еднозначно потвърдени от опитните резултат, въпреки, че са логични и правдоподобни. Потвърждава се факта, че при наличието на МсП, добавянето на зеолит намалява течливостта, повишава кохезията, увеличава плътността на пакетиране, намалява дебелината на водните обвивки, намалява якостта в ранна възраст и увеличава крайната якост, което разкрива известен синергичен ефект на комбинирането върху дълготрайната якост на циментовия камък. Съвместното влагане на зеолит с МсП влияе върху реологията, основно чрез променя на дебелината на водните обвивки.

Отсъствието на дифракционните линии на портландита и еtringита в двете циментови пасти е указание, че процесът на карбонизация на повърхността на циментовите пасти се извършва директно между калциевите йони от разтвора и въглеродния диоксид от въздуха, без да се образуват междинните продукти портландит и еtringит. В присъствието на пуцоланови добавки процесът на карбонизация се усложнява, защото част от уязвимите при карбонизация продукти, като портландит и С-S-H също участват и в пуцолановата реакция. Интересното, е че процесът на карбонизация е изследван за периода на хидратация. Интересно би било да се установи зависимостта между дълбочината на карбонизация и началната абсорбция на съставите, представителна за обема на по-големите макропори, или абсорбиционната способност, представителна за обема на микропорите и капиллярите. Също е важно да уточнят опитните концентрации на  $CO_2$ . Основните изводи, направени в пета глава са както следва:

- Замяната на част от цимента (от 10% до 20%) с клиноптилолит от находище „Бели пласт“ води до увеличаване на водопотребността и намаление на якостта на опън при огъване и на якостта на натиск на циментно-пясъчните разтвори. С напредване на времето на втвърдяване разликите в якостите с циментовите разтвори без добавка, намаляват.

- Замяната на 10% от масата на цимента със смес от Пуцолит и клиноптилолит от „Бели пласт“ (50:50) води до увеличаване с 4-5% на якостта на натиск и на опън при огъване в циментно-пясъчните разтвори с еднаква подвижност и еднакво водосвързващо отношение.

- В първите часове зеолитите забавят процеса на активно разтваряне на частиците на цимента във водата и не взаимодействат химически с продуктите на хидратация, защото зеолитните частици сорбират част от водата в разтвора, при което намалява разтворимостта на цимента и интензивността на топлоотделянето. След втория ден интензивността на топлоотделяне в чистата циментова паста се забавя, а в циментовите пасти със зеолит тя е по-висока - от 2 пъти, между 2-и и 5-ия ден, до 1,5 пъти между 5-и и 7-и ден, което се дължи на частиците на зеолита, които химически се активират след 48-ия час.

- Между 28-и и 180-и ден на втвърдяване специфичния обем на порите намалява за всички изследвани цименти, най-силно изразено в чистия цимент и в циментите с добавка на морденит от Филипините и клиноптилолит от находище „Бели пласт“, когато зеолитът взаимодейства по-активно с хидратните продукти на цимента. Така се увеличава плътността на контактната зона между зърната на зеолита и циментовата паста, както и между пясъчните зърна и циментовата паста, между които се включват зеолитни частици.

- Добавянето на клиноптилолит от находище „Бели пласт“ в цимента води до увеличаване на общия обем на порите в циментно-пясъчните разтвори и до увеличаване на относителния обем на порите с по-големи размери, но при добавяне на 10% Пуцолит и зеолит в съотношение 50:50 специфичният обем на порите намалява без промяна в диференциалното им разпределение в сравнение с това при чистите циментови разтвори.

- Карбонизацията на повърхността на циментовите пасти, където концентрацията на въглероден диоксид е висока в сравнение с тази в обема, през първите 24 часа протича директно между калциевите йони от разтвора и въглеродния диоксид от въздуха, без междинно образуване на портландит и еtringит. Размерът на кристалитите на калцита през първите 120 min е от порядъка на 50–60 nm, а след това до 8-ия час на хидратация, с увеличаване на дълбочината на карбонатния слой, намалява до 20–30 nm.

- Карбонизацията в обема на циментовите пасти с минерални добавки през първите 24 часа се дължи на взаимодействието на въглеродния диоксид, въвлечен в обема в процеса на изготвянето им, директно с калциевите йони от разтвора: с портландита, получен при хидратацията и с нискоосновните калциеви хидросиликати, образувани при пуцолановата реакция на добавките. При тези взаимодействия се образуват преимуществено два типа карбонат-съдържащи фази, дисоцииращи в температурните интервали  $\Delta T = 480\text{--}700^\circ\text{C}$  и  $\Delta T = 700\text{--}840^\circ\text{C}$ .

Глава 6 е озаглавена „Реология на циментовите пасти с минерални добавки“. Разгледана са реологичните характеристики на циментовите пасти с минерални добавки, като са отчетени граничното напрежение на срязване, ефективния и кинематичен вискозитет, вискозитетът на максимално разрушената структура и др. Изследванията са проведени с ротационен вискозиметър. Установено е, че микросилициевият прах променя реологичните свойства на смесите поради високо развитата си специфична повърхност и силно изразено тиксотропно поведение.

Използването на природните зеолити, като пуцоланови минерални добавки към цимента води до повишаване на водопотребността и вискозитета на циментовите разтвори и влияе върху тяхната пластичност. В изследването е необходимо да се отчете, че с увеличаване на специфичната повърхнина на силициевите продукти до нано нива се подобряват тиксотропните свойства и стабилността на смесите. Основните изводи, направени в шеста глава са както следва:

- Пепелта от ТЕЦ не променя ефективния вискозитет на цимента. Микросилициевият прах увеличава вискозитета, стабилизира смесите и им придава тиксотропни свойства, като намалява вискозитета при вибрационни въздействия. Пуцолитът дава възможност за оптимално използване на качествата на микросилициевия прах и пепелта за да се постигне добра обработваемост на смесите.

- При 5% концентрация на зеолит всички разтвори, с изключение на този със зеолит от Словакия (за който параметрите се доближават до тези на чистия цимент), притежават ясно изразен минимум на  $\tau_0$  и  $\eta$ , респективно  $\eta$ . Според напрежението на срязване и вискозитета зеолитите се подреждат в следния низходящ ред: Sl, Mor, BP, NM и H. При съдържание на 10% зеолит в циментовите пасти (с изключение на зеолита от Словакия) реологичните им параметри са почти равни с тези на чистия цимент.

- Цимент-зеолитните системи показват поведение, типично за повечето водни минерални дисперсии, с ясно изразено гранично напрежение на срязване. При ниски градиенти на скоростта на срязване има съществена разлика в стойностите на реологичните параметри, докато при високи градиенти разтворите имат близки реологични характеристики.

- Резултатите показват пластифициращия ефект при малки количества на зеолитната добавка, както и близки стойности на реологичните параметри на циментовите пасти при високи концентрации, което се дължи на високата специфична повърхност на зеолитните частици и структурообразуващата способност на тези минерали.

Глава 7 е озаглавена „Структурни изменения в циментовите пасти при циклично „замразяване – размразяване“ и „нагряване-охлаждане“. В нея са разгледани структурните изменения в циментовите пасти при посочените циклични процеси. Резултатите от изследването са структурирани в три части. Правилно се отбелязва, че тези проблеми се третират основно при бетоните, докато при циментовата паста изследванията са по-рядко. Доказано е че МсП влияе благоприятно на мразоустойчивостта на циментовата паста. Проследена е кинетиката на якостта на натиск до 365 ден. Проведени са изследвания с електронна микроскопия, живачна порьозиметрия и дериватографски анализ.

В циментовите пасти с микросилициев прах при циклично замразяване и размразяване са налице голям брой частици, вероятно нереагирани конгломерати от частици на микросилициевия прах. При циклично нагряване и охлаждане структурата на циментовата паста с микросилициев прах не е хомогенна, образуват се крупни пори до 10 микрометра, нехарактерни за чистата циментова паста и за пастата от шлаков цимент. Пробите, изработени от шлаков цимент притежават най-хомогенна структура, която не се влияе съществено от температурните цикли.

Цикличното „нагряване-охлаждане“ и „замразяване-размразяване“ почти не влияят върху общата порьозност на шлаковия цимент, в по-малка степен се отразяват на чистия цимент и най-силно влияят върху порьозността на цимента с микросилициев прах, която повече от два пъти надвишава порьозността на съответната нормално хидратираща циментова паста.

Цикличното „замразяване-размразяване“ забавя хидратацията и води до намаляване на общото количество на хидратните продукти в чистата циментова паста и в пастата с микросилициев прах, а в пастата от шлаков цимент то практически не се изменя в сравнение с нормално хидратиращата паста.

Специално внимание е отделено на приложението на позитронната спектроскопия за изследване на наноразмерните пори в циментовите пасти, поради факта че гелните пори не са достъпни за изследване с класическите методи. Цикличното „замразяване-размразяване“ и „нагряване-охлаждане“ на циментовите проби в изследваните температурни интервали слабо влияе върху гелните и структурните пори, от което може

да се направи изводът, че съществени изменения в поровата структура на циментовите пасты след 28-ия ден и настъпват в пори с размер над 5 нанометра.

Правилно са избрани режимите на въздействие. Получен е много сериозен набор от експериментални резултати, който може да бъде интерпретиран и анализиран изключително успешно. Необходимо е да се прецизира твърдението, че цикличното замразяване и размразяване води до увеличаване на относителния дял на портландита в циментовата паста, особено при съставите с микросилициев прах където намаляването е очевидно поради активното взаимодействие на микросилициевия прах с калциевия хидроксид, получен при хидратационните процеси. Основните изводи са както следва:

- *Цикличното „замразяване-размразяване“ води до намаляване на общото количество на хидратните продукти в чистата циментова паста и в пастата с микросилициев прах, а при шлаковия цимент то практически не се изменя в сравнение с нормално хидратиращата циментова паста. Увеличава се относителното съдържание на портландита в циментовите пасты, най-силно изразено при шлаковия цимент.*

- *Цикличното „нагриване-охлаждане“ довежда до слабо увеличение на общото количество на хидратните продукти в чистата циментова паста и почти не влияе върху количеството им в циментовите пасты от шлаков цимент и с добавка на микросилициев прах. Портландитът в пастата с микросилициев прах намалява, в чистата циментова паста количеството му нараства, а в циментовата паста от шлаков цимент съдържанието му остава непроменено.*

- *Температурните режими не влияят на отношението на хидратните продукти с ниска и висока температура на дехидратация в циментовата паста от шлаков цимент, а в чистата циментова паста рязко се увеличават хидратните продукти с ниска температура на дехидратация. При циклично „замразяване-размразяване“ на циментовата паста с микросилициев прах това отношение нараства два пъти, а при циклично „нагриване-охлаждане“ – намалява повече от два пъти в сравнение с нормално хидратиращата циментова паста. Това се дължи на понижената пуцоланова активност на микросилициевия прах при по-ниска температура и активизиране при повишена температура и стимулиране на процеса на карбонизация на портландита и калциевите хидросиликати.*

- *Методът на позитронната спектроскопия е слабо чувствителен към порите с радиуси над 5 нм. С него се установяват структурни пори със среден радиус 0,3 нм и гелни пори със среден радиус 1,4 нм. По изменението на съдържанието на тези пори се съди за количеството и изменението във времето на гелните пори в циментовата паста. При нормални условия на втвърдяване относителното съдържание на гелните пори със среден радиус на свободните обеми 0,3 нм и 1,4 нм след 28-ия ден нараства средно с 0,5% до 1% до 365-ия ден, а температурните режими на втвърдяване слабо влияят върху относителното им съдържание.*

Логично, работата приключва с претенции за научни приноси и насоки за бъдещи изследвания. Прави впечатление перфектното оформление на дисертационния труд.

#### **5. Научни и научно-приложни приноси.**

Основните изводи (31 броя) са представени след всяка самостоятелна глава на изложението. Претенции за научни и научно-приложни приноси (3 броя) са формулирани в края на дисертацията, както следва:

- *С помощта на комплекс от физични, химични и инструментални методи е установено индивидуалното и комбинирано влияние на активни минерални добавки (микросилициев прах, зеолит от находище „Бели пласт“, пепел от ТЕЦ „Република“ и ТЕЦ „Бобов дол“) върху реологичните свойства на циментови пасты, механичните характеристики, структурата на втвърдените цименти и трансформацията във времето на получените хидратни продукти.*

- *За първи път у нас:*

- *са изучени хидратните продукти и карбонизацията на чисти цименти и цименти с активни минерални добавки от първите минути до 24-ия час на хидратация, извършени са микроскопски и лазерно-гранулометричен анализ на хидратиращи циментови суспензии и е направена оценка на степента на синерзис в тях;*

- *чрез мьосбауерова спектроскопия е изследвано поведението на желязото, структурирането на жлезосъдържащите фази и е установена ролята на пепелта от ТЕЦ и микросилициевия прах за формиране на AFm-фаза при хидратацията на цимента;*

- *чрез използване на позитронната спектроскопия са установени структурните и гелни пори в циментови пасты, втвърдяващи в нормални условия и в условия на циклично „замразяване-размразяване“ и „нагриване-охлаждане“.*

- *Разработена е активна минерална добавка за олекотен тампонажен цимент, комбинация от пепелни микросфери, микросилициев прах и разширяваща добавка от хидроксиден тип „Булекса“. Чрез регулиране на количеството разширяващата добавка може да се контролира разширението на тампонажния цимент и при втвърдяване в ограничени условия структурата му се самоуплътнява и сцеплението и с ограничаващата повърхност нараства.*

Установяването на индивидуалното и комбинирано влияние на активни минерални добавки върху реологичните свойства на циментови пасты е обогатяване на съществуващите знания в областта на реологията на различни видове хидравлични състави. Изследването на хидратационните продукти на цименти с активни минерални добавки през първите 24 часа на хидратация чрез микроскопски и лазерно-гранулометричен анализ, оценката на синерзиса, установяване на поведението на желязото и ролята на минералните добавки при формиране на AFm-фаза при хидратацията на цимента чрез мьосбауерова спектроскопия, както и изследването на наноразмерните пори във втвърдените циментови пасты чрез позитронна спектроскопия представляват новости в методологията на научно изследване на хидратационните процеси на циментовите пасты.

Разработването на минерална добавка, комбинация от пепелни микросфери, микросилицев прах и разширяваща добавка от хидроксиден тип за олекотен цимент недвусмислено представлява прилагане на научно постижение в практиката.

Както е видно, приносите имат научен и научно-приложен характер и са логичен завършек на реализираната значителна по обем експериментална програма.

#### **6. Преценка на публикациите по дисертационния труд и личен принос на кандидата.**

По дисертационния труд проф. д-р Вили Лилков е представил общо 34 броя научни трудове от които 5 са на български език. Публикациите са поместени както следва: 7 от тях в рецензирани научни списания, 13 от тях са доклади в сборници на Международни научни конференции и 14 в международни научни списания с импакт фактор. Общият импакт фактор на представените публикации е 45,165 ( $Hindex=10$ ). Индивидуалният импакт фактор на кандидата е 0,928.

Общият брой на цитиранията на представените публикации е 268, разпределени както следва: международни научни списания - 180 цитата, сборници от материали на Международни научни конгреси и конференции – 28 цитата, монографични трудове и дисертации – 43 цитата, български научни списания – 6 цитата и доклади на чуждестранни изследователи – 11 цитата.

В научните трудове са отразени основните резултати, представени в дисертационния труд.

Представените научни трудове отразяват адекватно извършената експериментална, изследователска и научна дейност на кандидата и дават достъп на научната общност до получените резултати.

Броят на представените научни трудове и цитирания категорично отговарят на изискванията и критериите за придобиване на научна степен „Доктор на науките“, постановени от Минно-геоложки университет „Св.Иван Рилски“ и Закона за развитие на академичния състав.

Синтезирането на световния опит в областта на хидратацията на цименти с минерални добавки и структура на втвърдения циментов камък, експерименталната част и изложението на дисертационния труд са разработени самостоятелно. При формулирането на изводите и претенциите за научни приноси се установява собствения почерк на претендента проф. д-р Вили Лилков.

#### **7. Мнения, препоръки и критични бележки.**

Намирам, че възприетия системен подход и избраните методи на изследване са подбрани рационално и са напълно съобразени с поставената цел на дисертационния труд. Особено удачно и внасящо абсолютно доверие в получените резултати и тяхното тълкуване, е съчетаването на традиционни стандартизирани методи за изследване и изпитване на материалите със съвременни и по-рядко прилагани в материалознанието микроструктурни, физични и физико-химични методи за изследване, което дава изключително сериозни достойнства на дисертационния труд

Разработването на минерална добавка, комбинация от пепелни микросфери, микросилицев прах и разширяваща добавка от хидроксиден тип за олекотен цимент представлява прилагане на научно постижение в практиката с цел реализиране на сериозен икономически ефект при тампонирането на сондажи.

Изследването на хидратационните продукти на цименти с активни минерални добавки при начална хидратация чрез микроскопски и лазерно-гранулометричен анализ, както и изследването на наноразмерните пори във втвърдените циментови пасти чрез позитронна спектроскопия представляват новости в методологията на научно изследване на хидратационните процеси на циментовите пасти.

Особено сериозен интерес представляват представените изследвания, свързани с оценката на синерзиса. Изнесените резултати представляват надеждна основа за разработване на подходяща методика за изследване на процеса в състава на цименто-пясъчната матрица, като се свърже с т.н. интерфейсна повърхностна зона върху зърната на добавъчния материал, оказващ сериозно влияние върху циментовата паста.

Изключително интересна е идеята за изследване взаимодействието на  $C_4AF$  с водата, който принципно е най-слабо проучения минерал в състава на циментовия клинкер с липсващи еднозначни резултати. Хидратните продукти на  $C_4AF$  и поведението на желязото в процеса на втвърдяване на цимента трудно се регистрират с помощта на най-широко използваните структурни методи. Процесите допълнително са усложняват в присъствието на активни минерални добавки. Установяването на поведението на желязото и ролята на минералните добавки при формиране на  $AFm$ -фаза при хидратацията на цимента чрез мьосбауерова спектроскопия представляват новост в методологията на научно изследване.

Установяването на индивидуалното и комбинирано влияние на активни минерални добавки върху реологичните свойства на циментови пасти, механичните характеристики, структурата на втвърдените цименти и трансформацията във времето на получените хидратни продукти е обогатяване на съществуващите знания в областта на реологията на различни видове хидравлични състави.

В дисертационния труд правилно са избрани режимите на въздействие. Получен е много сериозен набор от експериментални резултати, който може да бъде интерпретиран и анализиран изключително успешно.

Основните изводи са правилно обосновани и подкрепени успешно с получените резултати от реализирания огромен обем експериментални изследвания. Представените приноси имат ясно изразен научен характер и са логичен завършек на реализираната значителна по обем експериментална програма.

Критичните бележки имат почти изцяло редакционен характер, като по-важните от тях могат да се сведат до:

- Относително високото съдържание на алкални оксиди в някои от използваните минерални добавки, може да повиши опасността от развитие на алкалоагрегатна реакция, особено при използването им в състави на бетона;

- В първа и втора глава са интерпретирани якостни свойства на отделни равноподвижни състави с минерални добавки, които практически са изготвени с различни водосвързващи отношения. Това не дава обективна представа за якостните характеристики. Препоръчва се използване на еквивалентно водосвързващо отношение;

- Микросилициевият прах от местни производства се характеризира с изключително непостоянен състав. От направеното изложение не става ясно как се гарантирано постоянството на състава при провеждането на изследванията;

- Явлението синерзис е добре да се провери чрез подходяща методика не само върху идеален държател от различни скални породи, но и в състава на цименто пясъчната матрица, като се свърже с т.н интерфейсна повърхностна зона към зърната на добавъчния материал.

- В лазерно-гранулометричния анализ не е отчетено влиянието на вибрационните въздействия при хомогенизиране на циментовите пасты, при което много често се получава преформатиране на частиците и понижаване на техните размери. При наличието на такива задълбочени изследвания, би било добре да се отчетат не само формата и размера на частиците, но и тяхната грапавост, което е определящо, както за хидратационните процеси така и за способността на ново образованията за прилепване към други частици;

Независимо от посочените препоръки, които имат за цел единствено да оптимизират представеното ни изложение, трябва да отчетем, че е представен един обширен и много добре структуриран и оформен дисертационен труд, който третира изключително актуален и важен проблем в строителната практика:

#### **8. Лични впечатления от кандидата.**

Впечатленията ми за проф. д-р Вили Лилков са формирани основно, като резултат от съвместната му работа с колектива на Университетската строително изпитвателна лаборатория към катедра „Строителни материали и изолации“ на УАСГ. На по-късен етап, тези впечатления са затвърдени по време на поредицата докладвания на научни форуми и на различни етапи и резултати от дисертационния труд.

#### **9. Заключение.**

Представеният дисертационен труд третира изключително актуален и важен проблем в строителната практика, свързан с реализиране на европейските изисквания за оползотворяване на строителните отпадъци и изследване на хидратацията на цименти с минерални добавки, както и структурата на циментовия камък. Въз основа на проведените задълбочени експериментални и теоретични изследвания, са получени зависимости за влиянието на основните физико-механични характеристики на влаганите материали върху структурните и якостни характеристики на циментовите пасты. Систематизираните експериментални данни и изведените зависимости са надеждна основа за създаване на методика за прилагане на този клас материали в производството на конструкционни бетони.

Считам, че проф. Вили Лилков е постигнал поставените цели и се е справил абсолютно успешно със задачите на дисертационния труд. Получените резултати са логични в научен и експериментален аспект и не подлежат на съмнение. Направените бележки и препоръки имат основно редакционен и пояснителен характер и в никакъв случай не омаловажават научната стойност на работата.

Изхождайки от актуалността на проблема, от обема и съдържанието на дисертационния труд, както и от научните и научно-приложните приноси, считам труда за завършен и отговарящ на изискванията за присвояване на научна степен „Доктор на науките“ в съответствие със Закона за развитието на академичния състав в РБългария.

Позволявам си да препоръчам на членовете на уважаемото Научно жури да дадат подобаваща оценка на дисертационния труд и да гласуват убедено за присъждане на проф. д-р Вили Младенов Лилков научната степен „Доктор на науките“ по професионално направление 5.7 Архитектура, Строителство и Геодезия, научна специалност „Строителни материали и изделия и технология на производството им“

София, 12.02.2018 г.

Рецензент:

  
/проф. д-р инж. В.Петров/