



СТАНОВИЩЕ

Член на жури: проф. д-р инж. Николай Донков Баровски, Институт по металознание, съоръжения и технологии „акад. А. Балевски“ с център по хидро- и аеродинамика - Българска академия на науките, София, включен със заповед на Ректора на Минно-геоложки университет „св. Иван Рилски“ № Р-1175/20.12.2017 г. в Научно жури за оценяване на дисертационен труд **ХИДРАТАЦИЯ НА ЦИМЕНТИ С МИНЕРАЛНИ ДОБАВКИ И СТРУКТУРА НА ВТВЪРДЕНИТЕ ЦИМЕНТОВИ ПАСТИ** представена от проф. д-р ВИЛИ МЛАДЕНОВ ЛИЛКОВ преподавател в катедра „Физика“ МГУ „св. Иван Рилски“ за присъждане на научна степен „ДОКТОР НА НАУКИТЕ“ по научна специалност „Строителни материали и изделия и технология за производството им“, професионално направление 5.7. „Архитектура строителство и геодезия“.

ЦЕЛ И ОБЕМ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Дисертационният труд се състои от 7 глави, оформени с текст от 158 страници, 103 фигури, 47 таблици и три приложения. Цитирани са 272 литературни източници.

Резултатите от изследванията, включени в дисертацията, са докладвани на 8 Международни научни конференции и са отразени в 34 рецензирани научни статии, публикувани, както следва:

- в научни списания с импакт фактор – 14 бр.
- в сборници на Международни научни конференции – 11 бр.
- в рецензирани научни списания – 9 бр.

Публикуваните статии са цитирани 267 пъти, както следва:

- в чуждестранни научни списания – 180 цитата;
- в сборници от материали на Международни научни конгреси и конференции – 27 цитата;
- в монографични трудове и дисертации – 43 цитата;
- в български научни списания – 6 цитата;
- в доклади на чуждестранни изследователи – 11 цитата.

Целта на дисертационния труд е чрез използване на пълен набор физични, химични и инструментални методи, някои от които за първи път приложени в България, да бъде изучена хидратацията на цименти с минерални добавки, физико-механичните свойства и структурата на втвърдените циментови пасти и трансформацията във времето на получените хидратни продукти.

Съдържание на дисертационния труд

Увод

Глава 1. Хидратация, свойства и структурни характеристики на циментови пасти, олекотени с пепелни микросфери

1.1. Пепелни микросфери

1.2. Олекотени цименти – състави, методи на изследване и основни характеристики

1.3. Сцепление и газо- и водопроницаемост на циментовите пасти. Разширяващи цименти

1.2. Втвърдяване на олекотените цименти при 20°C и 75°C

1.3. Физико-механични свойства и структурни характеристики на циментови пасти с пепелни микросфери и микросилициев прах

Глава 2. Хидратация, свойства и структурни характеристики на циментови пасти с пепел и микросилициев прах

2.1. Физико-механични характеристики

2.1.1. Материали, състави и методи на изследване

2.1.2. Експериментални резултати

2.2. Пуцоланова активност на минерална добавка Пуцолит

2.3. Изследване на първите часове на хидратация

2.3.1. Материали, състави и методи на изследване

2.3.2. Експериментални резултати

2.4. Изследване на хидратните продукти за период от 4 години

2.4.1. Материали, състави и методи на изследване

2.4.2. Експериментални резултати

2.5. Синерезис в циментови пасти с минерални добавки

2.5.1. Материали, състави и метод на изследване

2.5.2. Експериментални резултати

Приемам направените от автора значими изводи както следва:

1. Пуцолитът е подходяща минерална добавка за цимента, която оптимално съчетава качествата на микросилициевия прах и пепелта от ТЕЦ. Циментовите пасти с Пуцолит имат якости с 20÷30% по-високи от тези на контролните проби 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 пасти.

2. 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. Условието на ранната хидратация при циментовите пасти с Пуцолит, са по-благоприятни от тези при циментовите пасти с добавка само на микросилициев прах.
3. Количеството на калциевите хидросиликати и калциеви хидроалуминати, които дехидратират в температурния интервал от $340\div 350^{\circ}\text{C}$ до $450\div 480^{\circ}\text{C}$ 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.
4. След 600 дни част от хидратните продукти се реструктурират и се повишава дела на продуктите с температура на дехидратация по-ниска от $340\div 350^{\circ}\text{C}$. 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.
5. Карбонизацията на портландита и на хидросиликатния гел в циментовите пасти се ускоряват в присъствие на минерални пуцоланови добавки и допълнително се образуват ватерит и арагонит.
6. Установено е явлението синерезис в циментови пасти, изразяващо се в отделяне на вода през първите часове на хидратация в контактната зона на циментовите пасти с добавъчните материали. Пепелта от ТЕЦ „Република“ и микросилициевия прах намаляват степента на синерезис, което директно се отразява в намаление на широчината на контактната зона на циментовата паста.

Глава 3. Изследване на хидратиращи цименти с минерални добавки с Мьосбауерова спектроскопия

Представени са резултати от изследванията с помощта на химически анализ и мьосбауерова спектроскопия на поведението на желязото и трансформацията на железосъдържащите фази на цимента до 48-ия ден на втвърдяване на цименти с минерални добавки. Изследването е проведено в Лабораторията по Мьосбауерова спектроскопия при ИЯИЯЕ – БАН и катедра „Физика“ на МГУ „Св. Иван Рилски“.

По-съществени изводи от изследванията по глава 3:

1. В циментите желязото присъства като Fe_2O_3 и FeO фаза. Поради ниската концентрация в чистите циментовите пасти двувалентното желязо не се регистрира с ефекта на Мьосбауер, а само по химичен път. Тривалентното желязо в изходните цименти е разпределено по-равно в две октаедрични позиции (O1) и (O2), с близки изомерни отмествания и квадруполни разцепвания.
2. 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 мьосбауеровите спектри се регистрира с три дублета - два за тривалентното желязо в тетраедрично обкръжение (T1) и (T2) и един за желязото в двувалентна форма.
3. 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 $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
4. В чистите циментови пасти железосъдържащият моносулфат се появява между 5-и и 14-и ден на хидратация и количеството му нараства до 28-и 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.

Глава 4. Микроскопски и лазерно-гранулометричен анализ на циментови суспензии с минерални добавки

По-значими изводи от изследванията:

Получени са нови данни от микроскопските и лазерногранулометричните изследвания. Препоръчително е да се опишат по-детайлно и верифицират резултатите.

Глава 5. Хидратация, свойства и структурни характеристики на циментови пасти с добавка на зеолити. Изследванията включват:

- 5.1. Материали, състави и методи на изследване
- 5.2. Експериментални резултати
- 5.3. Карбонизация на циментовите пасти
 - 5.3.1. Материали, състави и методи на изследване
 - 5.3.2. Експериментални резултати

Оценявам изводите на автора като значими с приноси от практическо приложение.

Глава 6. Реология на циментови пасти с минерални добавки

- 6.1. Цименти с добавка на микросилициев прах, пепел и Пуцолит
- 6.2. Цименти с добавка на зеолит

Представени са резултатите от реологични изследвания на циментови пасти с добавка на микросилициев прах, пепел от ТЕЦ „Бобов дол“, Пуцолит и зеолит.

Изследването е извършено в „Лабораторията по реология“ - ЦЛФХМ-БАН. Слягането на терените над подземни минни изработки се наблюдава в много райони на България с развит въгледобив и рудодобив. Често застрашените терени са труднодостъпни (обрасли с гора стръмни склонове, непроходими за друга укрепваща техника отработени галерии и т.н.), затова технологията на запълването им посредством хидротранспорт на циментови смеси с отпадъчни продукти е единственият възможен и най-евтин вариант [1-3]. Осъществяването на транспорта по тръби зависи в най-голяма степен от познаването на основните реологични параметри - гранично напрежение на срязване, ефективен вискозитет, вискозитет на максимално разрушената структура, кинематичен вискозитет и др., гарантиращи получаването на хомогенни и стабилни суспензии [4-7]. От друга страна, реологичните параметри участват и в уравненията за охарактеризиране на течението по тръби и за орамеряване на тръбопроводите.

Направени са следните изводи.

1. Пепелта от ТЕЦ не променя ефективния вискозитет на цимента, а микросилициевият прах увеличава вискозитета, стабилизира смесите и им придава тиксотропни свойства и 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.
2. 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 τ_0 и η , респективно η . 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.
3. 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.
4. 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.

Заслужават внимание изводи, направени от автора както следва:

- 6.1. Пепелта от ТЕЦ не променя ефективния вискозитет на цимента, а микросилициевият прах увеличава вискозитета, стабилизира смесите и им придава тиксотропни свойства и 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.
- 6.2. 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 τ_0 и η , респективно η . 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.

6.3. 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.

6.4. 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. Структурни изменения в циментови пасти при циклично „замразяване-размразяване“ и „нагриване-охлаждане“

7.1. Цименти, пробни тела, режими на втвърдяване и методи на изследване

7.2. Експериментални резултати

7.3. Приложение на позитронната спектроскопия за изследване на наноразмерните пори в циментови пасти

7.3.1. Метод на позитронната спектроскопия

7.3.2. Експериментална апаратура и проби за изследване

7.3.3. Обработка на PALS-спектрите и резултати от експеримента

По-значими изводи от изследванията

7.1. При добавяне на пепелни микросфери от ТЕЦ „Бобов дол“ от 5% до 20% от масата на цимента в циментови пасти с разтекаемост 20÷21 cm 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.

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

7.3. 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 „микросилицев прах: пепелни микросфери“ в границите $1:3 \div 1:1$.

7.4. 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.

Допълнителни изследвания на порьозна структура на циментовите пасти и циментно-пясъчни разтвори

Порьозната структура е определена в ЦЛФХМ – БАН с живачен порозиметър „Carlo Erba 1500“ (Италия) върху проби от чист цимент (СЕМ I) и цименти със зеолит, съответно: 10% зеолит + 90% цимент (Z10) и 30% зеолит + 70% цимент (Z30) (В/С = 0,5).

Добавянето на 10% клиноптилолит от находище „Бели пласт“ и на морденит не променя съществено специфичния поров обем (таблица 5.8а). Добавянето на хабазит и клиноптилолит от Ню Мексико, както и на 30% морденит и 30% клиноптилолит от находище „Бели пласт“ води до увеличаване на специфичния обем на порите до 30% спрямо чистата циментова паста (таблица 5.8б). Между 28-и и 180-и ден се регистрира намаление на специфичния обем на порите за всички цименти, най-силно изразено в чистия цимент и в циментите с добавка на морденит от Филипините и клиноптилолит от находище „Бели пласт“.

4. Разработване на олекотени и разширяващи тампонажни цименти

Изследователската работа е проведена съвместно с катедра "Технология и техника на сондирането" на МГУ с цел разработване на състави на олекотени тампонажни цименти за нуждите на сондажното дело чрез включване на отпадъчни продукти - пепелни микросфери от ТЕЦ "Бобов дол" и микросилициев прах от ДФ "Кремиковци".

4.1. Физико-химични изследвания на пепелните микросфери и физико-механични изследвания на тампонажните цименти :

- определени са най-подходящите за олекотяването пепелни фракции. Пепелни микросфери от 5 до 15% от масата на цимента намаляват плътността на циментовите разтвори, респ. количеството на цимента. Якостните показатели на олекотените разтвори са занижени в сравнение с тези на нормалните циментови разтвори, но са в границите на допустимите от стандартите якости на цименти за студени сондажи;

4.2. Олекотяваща добавка за цименти на основата на пепелни микросфери и микросилициев прах:

- с добавяне на микросилициев прах е намалена специфичната водопотребност на олекотените цименти, запазен е олекотяващия ефект; увеличават се якостите; рязко намалява газопроницаемостта поради увеличаване дела на гелните пори и намаляване на макропорите в циментовия камък;
- установено е, че ефектът върху поровата структура и якостта се дължи на активното участие на микросилициевия прах в хидратацията и на колматиращия ефект на частиците му при отлагането им върху порьозната повърхност на микросферите;
- оптимален ефект се постига при количество на олекотяващата добавка $11,1 \div 14,3\%$ от масата на цимента, при съотношение между компонентите $\text{й "микросфери:микросилициев прах"} = 3:1 \div 1:1$;
- добавката има висока пуцоланова активност-микросилициевият прах стимулира хидратацията на трикалциевия силикат от цимента и реагира с портландита.

4.3. Олекотени разширяващи цименти:

- проведени са изследвания при температура на втвърдяване (75°C) и с въвеждане на разширяваща добавка с хидроокисно разширение "Булекса";
- повишената температура стимулира пуцолановата реакция на пепелните микросфери и води до повишаване на якостта;
- при 75°C в циментите с пепелни микросфери и разширяваща добавка са идентифицирани калциеви хидросиликати с по-добре изградена структура и плътно обвиване на пепелните микросфери с циментовия камък и свързването им в монолит;
- посредством кондуктометрични измервания е установено, че периодът на свързване на цимент с бързо втвърдяваща разширяваща добавка съвпада с времето на най-висока проводимост на системата и единственият минимум в стойността на електросъпротивлението е индикатор за началото и края на свързването.

ОБОБЩЕНИ НАУЧНИ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. 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 пасти, механичните характеристики, структурата на втвърдените цименти и трансформацията във времето на получените хидратни продукти.

2. 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 синерезис в тях;
- чрез мьосбауерова спектроскопия е изследвано поведението на желязото, структурирането на железосъдържащите 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 пасти, втвърдяващи в нормални условия и в условия на циклично „замразяване-размразяване“ и „нагряване-охлаждане“.

3. Разработена е активна минерална добавка за олекотен тампонажен цимент, комбинация от пепелни микросфери, микросилицев 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 ѝ с ограничаващата повърхност нараства.

Обща характеристика на трудовете на кандидата

Оценка за приносите в публикациите са дело на кандидата.

Не са представени документи, доказващи индивидуалния принос на участниците в колективните научни трудове. При тази ситуация приемам равен научен принос на всички членове на авторските колективи. От приложената справка за научни приноси приемам претенциите на проф.д-р Вили Лилков за актуални и действителни .

Заклучение

Имам много добри лични впечатления от съвместната работа на проф. д-р Вили Лилков с колегите от ЦЛФХМ - БАН. Той притежава необходимите качества за високо ерудиран и квалифициран учен, отлично запознат с прилаганите методики на изследване на циментови композитни материали.

Като отчитам цялостната научна и преподавателска дейност на проф. д-р Вили Лилков и неговите приноси, препоръчвам на почитаемото Научно жури за оценяване на дисертационния труд на проф. Вили Лилков „ХИДРАТАЦИЯ НА ЦИМЕНТИ С МИНЕРАЛНИ ДОБАВКИ И СТРУКТУРА НА ВТВЪРДЕНИТЕ ЦИМЕНТОВИ ПАСТИ” да предложи на Факултетния съвет присъди „ДОКТОР НА ТЕХНИЧЕСКИТЕ НАУКИ на проф. д-р **Вили Младенов Лилков**.

София, 06.02. 2018 г.

Подпис: 

/проф.д-р инж. Николай Баровски/