

## **Recenzja rozprawy doktorskiej**

### **mgr inż. Julii Marczewskiej pt. „Interakcja ekspansji siarczanowej i niszczenia mrozowego napowietrzonych kompozytów cementowych”**

#### **1. Podstawa formalna recenzji**

Formalną podstawę opracowania recenzji stanowi pismo zlecające BD.7.07.2017 Pana Dziekana Wydziału Budownictwa i Architektury dr hab. inż. Marka Iwańskiego prof. Politechniki Świętokrzyskiej, przekazujące decyzję Rady Wydziału z dnia 21. czerwca 2017 r. o powierzeniu mi wykonania recenzji.

#### **2. Przedmiot recenzji**

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska Pani mgr inż. Julii Marczewskiej pt. „Interakcja ekspansji siarczanowej i niszczenia mrozowego napowietrzonych kompozytów cementowych”. Wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Wojciecha Piasty Prof. P. Śl. – promotora w przewodzie doktorskim. Rozprawa liczy 145 stron, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz załączniki. Zawiera również rysunki i tablice do każdego rozdziału (rys. 68, tab. 26). Pracę zamyka wykaz literatury, który wynosi 362 pozycje.

Część literaturowa liczy 44 strony, a część doświadczalna wraz z programem i metodami badań 101 stron.

#### **3. Ocena merytoryczna pracy**

Praca doktorska Pani mgr inż. Julii Marczewskiej dotyczy bardzo ważnego zagadnienia w budownictwie jakim jest trwałość betonu. Autorka za swój cel pracy wybrała zagadnienia korozji siarczanowej w powiązaniu z mrozoodpornością kompozytów cementowych napowietrzonych i nie napowietrzonych, stosując przede wszystkim dojrzewanie kompozytów w różnych warunkach działających na przemian korozji siarczanowej i mrozoodporności. Doktorantka w ten sposób starała się przybliżyć swoje badania do warunków naturalnych w jakich „pracują” konstrukcje betonowe.

Cel tej pracy należy uznać za bardzo interesujący z punktu widzenia poznawczego, jak i aplikacyjnego. Jest w tym na pewno zasługa promotora pracy, który prowadził od wielu lat badania wpływu zmiennych obciążeń (stałych i dynamicznych) na odporność betonów na działanie korozji siarczanowej, zatem jest to kontynuacja tych badań w nieco innych warunkach. Można przyjąć, że na Wydziale Budownictwa i Architektury jest rozwijany kierunek bardzo ważnych badań trwałościowych. Praca doktorska bardzo dobrze wpisuje się w ten rodzaj badań, gdyż zarówno w kraju jak i za granicą jest ich niewiele.

Rozdziały zawarte w pracy stanowią logiczny układ i są typowe do prac doktorskich. Pierwsza część pracy stanowi dane literaturowe a druga to badania własne. Zdaniem recenzenta proporcja części literaturowej do badawczej jest właściwa bo stanowi około 1/3 części badawczej, zatem dominuje część badawcza.

Część literaturową stanowią zasadniczo dwa rozdziały. Pierwszy rozdział dotyczy ogólnej charakterystyki pracy wraz z celem i zakresem rozprawy doktorskiej (5 stron). Drugi rozdział pt. Analiza literatury zawiera podrozdziały związane bezpośrednio z realizowaną pracą badawczą. Doktorantka w podrozdziałach, których jest sześć, omawia następujące zagadnienia:

- Charakterystykę środowiska;
- Mikrostrukturę, jako podstawowy czynnik wpływający na trwałość;
- Proces niszczenia kompozytów cementowych;
- Wpływ rodzaju cementu na trwałość kompozytów cementowych;
- Napowietrzenie, jako podstawowy czynnik ochrony kompozytów przed niszczeniem mrozowym;
- Wpływ napowietrzenia na ekspansję siarczanową.

Zdaniem recenzenta układ części literaturowej jest poprawny, z jednym zastrzeżeniem, że brak jest podsumowania literatury, co w sposób łatwiejszy tłumaczyłoby cel podjętych badań w części doświadczalnej.

Doktorantka opracowała część literaturową o najnowsze dane literaturowe krajowe, jak i zagraniczne. Wykorzystała w tym celu renomowane międzynarodowe czasopisma jak np. Cement and Concrete Research, Science and Technology of Concrete Admixtures, Cement Contr. Composites, Contr and Build Materials z krajowych czasopism przede wszystkim Cement Wapno Beton. Przedstawiła również wyniki prac publikowanych na uznanych konferencjach międzynarodowych jak: Kongresy Chemii Cementu (1974, 1980, 1986, 1992), konferencje organizowane przez Amerykański Instytut Betonu i kanadyjski CANMET (1994, 1998, 2006). Z krajowych należy wymienić „Dni Betonu”, Awarie Budowlane, czy „Kontrę” i Matbud.

Pani mgr inż. Julia Marczevska nie pominęła również uznanych światowych i krajowych autorytetów, którzy publikowali 40 lat, 30 lat temu. Należy tutaj przytoczyć niektórych z nich (zagranicznych):

- T. Powers (1955 ACI Jurnal)
- P. Barret (1980 C.C.R)
- J. Smolczyk (1980 J. CCC)
- D. M. Roy (1986 J.C.C.C.)
- M. Regourol (1980 J. C.C.C.)
- P. K. Mehta (1973. CCR)

(krajowych):

- M. Gruener (Korozja betonu. Arkady 1983)
- W. Kurdowski (Chemia cementu. PWN 1991)
- J. Wiśniewski (1976 Monograf 6. Pol.Wr)

Spis literaturowy obejmuje 362 pozycji. Jak wcześniej napisałem obejmuje całość zagadnień z zakresu problemów trwałości betonu, które posłużyły do zaprogramowania części doświadczalnej. Doktorantka w związku z tym z taką ilością pozycji literaturowej miała problem z uporządkowaniem wszystkich danych literaturowych w pewne grupy zagadnień. Jak wiadomo w danych literaturowych można spotkać się ze sprzecznymi wynikami autorów badań. Wymaga to od piszącego pracę doktorską dużego dystansu oraz pełnej znajomości wszystkich zagadnień. Wielu autorów nie charakteryzuje precyzyjne np. właściwości fizykochemicznych materiałów i metod badań, dlatego występują różnice w uzyskanych wynikach badań.

Taki przypadek, przed którym stanęła doktorantka, zaistniał w cytowanej literaturze. Starła się co prawda interpretować częściowo wyniki tych badań w poszczególnych podrozdziałach, i to w pewnym stopniu jej się udało.

Uważam, że z cytowań niektórych publikacji można było zrezygnować. Do nich zaliczam te publikacje, które nie wnoszą nic nowego, a jedynie są potwierdzeniem wcześniej wykonanych badań przez innych autorów.

Jednak z całym przekonaniem stwierdzam, że Pani mgr inż. Julia Marczevska zna dobrze zagadnienia, którymi zajęła się w części doświadczalnej.

Doktorantka nie ustrzegła się w części literaturowej skrótów myślowych, czy niewielkich pomyłek, do których zaliczyłbym:

- str. 1 – zdanie zaczynające się „W literaturze (23, 140)...”, dobrze byłoby dodać cementów specjalnych CEM I siarczanoodpornych;
- str. 6 – zdanie zaczynające się „Duże znaczenie...”, skrót myślowy – znaczna ilość gazów jest odsiarczana;

- str. 12 – zdanie zaczynające się od „jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ ... (???) i dalej kolejne zdania do „Możliwe jest...” - Doktorantka nie podała czyje to są wyniki badań;
- Kolejne zdanie „Wysokie pH... prowadzi do destabilizacji gipsu i/lub uwodnionego siarczanoglinianu” – brak pozycji literaturowej i o jaką destabilizację chodzi.
- Na tej samej stronie reakcje chemiczne 1, 2, 3 wymagają komentarza.
- str. 16 – zdanie zaczynające się „zmiany właściwości fizycznych... oraz rozmiękanie materiału” - co to znaczy;
- str. 29 – zdanie zaczynające „Na zwiększenie aktywności hydraulicznej...” – skrót myślowy, nie zawsze;
- str. 32 zawartość aktywnego  $\text{SiO}_2$  w popiołach krzemionkowych powinna być  $<25\%$  - powinien być znak odwrotny;
- str. 34 – autorka pisze „Mączka wapienna przyspiesza hydratację...” – co to znaczy;
- str. 35 – autorka pisze, że jony węglanowe są konkurencyjne do jonów siarczanowych do reagowania z  $\text{C}_3\text{A}$  - skąd taka pewność;
- str. 36 – odnośnik literaturowy w tekście 214 odnosi się do innego zagadnienia wg wykazu lit.;
- str. 44 rozdział 2.6. – Doktorantka stara się w sposób bardzo ogólny wyjaśnić wpływ napowietrzenia na ekspansję siarczanową. Pisząc raz, że jest bardzo dużo badań, a w innym akapicie bardzo mało. Nie podając jakichkolwiek danych literaturowych.

Do uwag ogólnych zaliczyłbym brak w niektórych podrozdziałach wzajemnych powiązań danej własności kompozytów cementowych z innymi.

- np. porowatości z wytrzymałością, przepuszczalności z dyfuzją, mechanizmów ekspansji z porowatością.

Szkoda, że Doktorantka na początku rozdziału 2.3. nie dokonała podziału korozji na:

- korozję chemiczną
- korozję fizyczną
- korozję fizykochemiczną.

Uważam, że wówczas łatwiej byłoby interpretować dane literaturowe.

Przy bardzo obszernych danych literaturowych umknęły jednak ostatnie dane literaturowe z zakresu thaumasytu dr R. Mroza (praca doktorska oraz publikacje), czy też praca doktorska P. Stępnia dotyczą dodatku mineralnego jakim jest geza łącząca w sobie aktywność pucolanową z reaktywnym węglanem wapnia zawartym w dodatku.

Na wyróżnienie zaliczam opracowane przez doktorantkę rozdziały 2.3.1. i 2.3.2.

Całość części literaturowej mimo uwag oceniam bardzo pozytywnie.

Do najbardziej interesującej części pracy należy zaliczyć wyniki badań własnych uzyskane w części doświadczalnej. Pani mgr inż. Julia Marczevska podzieliła tę część pracy na następujące trzy etapy badań:

- etap I – badania podstawowe,
- etap II – badania potwierdzające,
- etap III – badania dodatkowe.

Kandydatka wykonała badania na zaprawach oraz na betonach, które dojrzewały w następujących zmiennych warunkach:

- korozji siarczanowej,
- wstępnemu zamrażaniu i rozmrażaniu, a następnie korozji siarczanowej,
- cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu,
- wstępnej korozji siarczanowej a następnie zamrażaniu rozmrażaniu.

Zaprawy zostały napowietrzone i nie napowietrzone i wykonane z cementów portlandzkich o zmiennej zawartości  $C_3A$  (6,3 – 10,9%) oraz hutniczego CEM IIIA i cementów portlandzkich wieloskładnikowych (CEM II ALS-LL), CEM II/B (V-LL), CEM II (B-V). W sumie zastosowała cztery cementy portlandzkie, pięć cementów portlandzkich wieloskładnikowych i dwa cementy hutnicze. Doktorantka wykonała 22 serie zapraw cementowych i 5 serii betonów. Badania realizowane były w trzech etapach jak to przedstawiono wcześniej.

Analizując ten program badań stwierdzam, że doktorantka wykonała bardzo obszerną część doświadczalną, dobierając do tych badań właściwe metody. Taki układ części doświadczalnej pozwolił Pani mgr inż. Julii Marczevskiej na próbę prawidłowej interpretacji i przedstawienia wniosków zarówno o charakterze poznawczym jak i aplikacyjnym.

Należy podkreślić, że doktorantka wykonała w rozdziale 3.5 dość obszerną statystyczną analizę wyników przeprowadzonego eksperymentu. Zaproponowany w rozdz. 3.5.2 sposób analizy statystycznej otrzymanych wyników eksperymentu jest właściwy i po jego zastosowaniu można wnioskować o wpływie rodzaju cementu i napowietrzenia na wielkość odkształceń liniowych próbek w środowisku siarczanowym. Podobnie zaproponowany sposób analizy statystycznej pozwala na porównanie wyników badań korozji siarczanowej próbek w połączeniu z niszczeniem mrozowym z wynikami badań tylko niszczenia mrozowego. Jak również wyników badań niszczenia mrozowego w połączeniu z korozją siarczanową z wynikami badań tylko korozji siarczanowej z nałożonym warunkiem wpływu rodzaju środowiska.

Autorka zaznacza na str. 96, że analizy i obliczenia przeprowadzone zostały w środowisku obliczeniowym R, które obecnie staje się bardzo chętnie wykorzystywanym narzędziem w prowadzeniu obliczeń i analiz statystycznych. Ponadto w testach istotności przyjęty został

poziom istotności  $\alpha = 0,05$  zazwyczaj stosowany w badaniach, które stanowią przedmiot analizowanej dysertacji. Doktorantka przy tej analizie nie ustrzegła się pewnych skrótów, czy pewnych błędów, do których zaliczyłbym:

- wyniki obliczeń i analiz Autorka przedstawia w formie tablic i wykresów. Szkoda, że choćby w jednym z podrozdziałów nie zawarła przykładowych kodów zapisanych w środowisku R służących wygenerowaniu poszczególnych tablic czy wykresów. Wówczas praca znacznie zyskałaby na przejrzystości.
- w Tabelicy 3.13 Autorka podaje wartości dolnej i górnej granicy 95% przedziału ufności. Błędem jest podawanie wartości DG z dokładnością do trzech miejsc po przecinku, a w przypadku GG z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku. Liczba miejsc po przecinku w przypadku granic przedziału ufności winna być taka, jak dla wartości obliczonej oczekiwanej średniej brzegowej PMM.
- ostatnia uwaga w zakresie analizy statystycznej dotyczy błędnego określenia losowości wyników pomiarowych zapisanej w podrozdziale 3.5.4 na str. 108, gdzie Autorka stwierdza, że „...czynnikiem losowym była poszczególna próbka”. Próbkę wykonaną przez Doktorantkę i jak to opisano na str. 50 – 51 metoda wykonania próbek, w przypadku każdej z próbek, była taka sama. Zatem próbki nie były wykonywane w sposób losowy! Losowość właściwości próbek wynikała, jak zauważa Autorka na str.108, z ich niejednorodności. Ale brak jest w tekście pracy komentarza o przyczynie niejednorodności próbek i możliwości jej uniknięcia.

Do istotnych osiągnięć poznawczych doktorantki należy zaliczyć, wyniki badań w których wykazała, że napowietrzenie powoduje, że ekspansja zapraw jest mniejsza. Wynika to z tego, że kryształy ettryngitu powstają w porach powietrznych, które są połączone z porami kapilarnymi. Zatem potwierdziła hipotezę zespołu prof. Scrivener, będącej autorytetem w tej dziedzinie, która stwierdziła, że ekspansja rośnie, gdy kryształy ettryngitu powstały w małych porach kapilarnych  $< 10\text{nm}$ . Doktorantka szczególnie wykazała, że dotyczy to zapraw wykonywanych z cementów portlandzkich w których zawartość  $C_3A$  jest powyżej 5%.

Do osiągnięć mgr inż. Julii Marczewskiej należy zaliczyć wyniki badań w zakresie interakcji niszczenia mrozowego, korozji siarczanowej napowietrzonych i nienapowietrzonych zapraw cementowych. Publikacje zagraniczne z tego zakresu są bardzo nieliczne, a w Polsce praktycznie brak jest publikacji z tego zakresu.

Analizując całość pracy doświadczałnej Doktorantki mam pewien niedosyt, gdyż uzyskała wiele interesujących wyników badań o charakterze poznawczym i w podsumowaniu należało to bardziej podkreślić i odnieść się do danych literaturowych. Dotyczy to przede wszystkim

powstawania ilości ettryngitu w zależności od sumy  $C_3A$  i  $C_4AF$  w cementach portlandzkich. To samo dotyczy stref przejściowych pory powietrzne – zaczyn. Można było również określić średnią wielkość kryształów ettryngitu w funkcji czasu i zmiennych warunków.

W uwagach szczegółowych, wymienię niektóre:

1. str. 47 – Etap II – „badania potwierdzające” – uważam, że można to było inaczej nazwać;
2. str. 49 – jaki zastosowano piasek – jest napisane, że uziarnienie  $< 2$  mm - czy normowy ?
3. str. 51 – jest „nasiąkliwość wagowa” – powinno być masowa;
4. str. 55 – tab. 3.7. – nie rozumiem wartości wytrzymałość zapraw z cementu CEM Ia jak również pozostałych – proszę o komentarz;
5. str. 68, rys 3.21, str. 78 rys. 3.30, str. 87 rys. 3.41 a i b – na dyfraktogramach brak C-S-H na rys. 3.41a mam wątpliwość, czy występuje thaumasyt;
6. str. 121 – zdanie zaczynające się „Zaprawy zawierające cementy..... pucolanowych dodatków mineralnych.....” – granulowany żużel wielkopieczowych jest dodatkiem hydraulicznym.

Podsumowując całość pracy Pani mgr inż. Julii Marczewskiej stwierdzam, że praca wykonana jest na dobrym poziomie naukowym. Doktorantka w swojej pracy, jak to wcześniej podkreśliłem, uzyskała wiele interesujących wyników badań, które powinna opublikować w krajowych i zagranicznych czasopismach z listy LF, czy na najbliższym Kongresie Chemii Cementu, który odbędzie się w Pradze. Zdaniem recenzenta wykonane badania i zrealizowany cel pracy świadczy o tym, że Doktorantka jest dobrze przygotowana do samodzielnego prowadzenia prac naukowo-badawczych.

Występują jak zwykle niewielkie niedociągnięcia, jak i uwagi o charakterze dyskusyjnym, które dotyczyły części literaturowej i badawczej pracy. Przedstawione wnioski odzwierciedlają wyniki pracy, ale sugerowałbym że w dalszych pracach, czy publikacjach powinny być one bardziej skondensowane. Może lepiej byłoby je podzielić na poznawcze i aplikacyjne.

#### **4. Wniosek końcowy**

Praca doktorska ustawowo powinna dotyczyć „oryginalnego rozwiązania naukowego czy aplikacyjnego i zawierać aktualną wiedzę teoretyczną w danej dyscyplinie i umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych”. Wszystkie te trzy elementy oceniam bardzo pozytywnie.

**W związku z tym stawiam wniosek do Rady Wydziału Budownictwa i Architektury Politechniki Świętokrzyskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Julii Marczewskiej do publicznej obrony.**

