

Kraków, 28.06.2018r.

Prof. dr hab. inż. Jan Deja
Al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków
Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Moniki Jaworskiej „Wpływ popiołów wapiennych i krzemionkowych na ekspansję siarczanową i mrozoodporność napowietrzonych zapraw i betonów”

1. Podstawa formalna opracowania recenzji

Podstawę formalną opracowanej recenzji stanowi pismo Pana prof. dr hab. inż. Marka Iwańskiego, Dziekana Wydziału Budownictwa i Architektury Politechniki Świętokrzyskiej, informujące o powołaniu mnie przez Radę Wydziału na recenzenta rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Moniki Jaworskiej przesłane wraz z egzemplarzem rozprawy doktorskiej pt.: „Wpływ popiołów wapiennych i krzemionkowych na ekspansję siarczanową i mrozoodporność napowietrzonych zapraw i betonów”, zrealizowanej pod opieką Promotora dra hab. inż. Wojciecha Piasty, prof. PŚk.

2. Opis pracy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Moniki Jaworskiej składa się 140 stron tekstu, w którym znajdują się 102 grafiki oraz 31 tabel. Praca zawiera bibliografię składającą się z 214 pozycji literaturowych (w tym 126 obcojęzycznych).

Rozprawa podzielona jest na dwie części. Część literaturowa obejmuje: wykaz stosowanych w pracy skrótów, wstęp, w którym dokonano krótkiego wprowadzenia w analizowane zagadnienie, przedstawiono cele pracy oraz opisano sposób prezentowania wyników badań. Autorka umieściła tu również analizę literatury obejmującą krótki opis sposobu powstawania popiołów, ich klasyfikację według norm PN-EN 197-1:2002, PN-EN 450, BN-79/6722-09 oraz ASTM C 618-12. W tym miejscu Autorka scharakteryzowała dokładniej popioły krzemionkowe i popioły wapienne ze względu na sposób otrzymywania, skład chemiczny i fazowy, ich uziarnienie, zawartość fazy szklistej oraz wpływ wyżej wspomnianych parametrów na możliwość utylizacji tych popiołów w procesie produkcji materiałów budowlanych czy drogownictwie.

W kolejnym rozdziale przedstawiono możliwość zastosowania tych popiołów w procesie produkcji cementów powszechnego użytku zgodnych z normą PN-EN 197-1 oraz ich wpływ

D9

na właściwości uzyskiwanych cementów oraz betonów. Bardziej szczegółowo omówiono wpływ popiołu na hydratację cementu portlandzkiego oraz wpływ na zmiany konsystencji świeżej mieszanki betonowej spowodowane występowaniem mikrosfer, czy efektem obecności niespalonego koksiku występującego w stosowanym popiele. W tym rozdziale wspomniano również o wpływie dodatku popiołu na wytrzymałość, porowatość oraz nasiąkliwość kompozytów cementowych.

Kolejny rozdział zawiera zwięzłą charakterystykę korozji siarczanowej zaczynu cementowego, obejmującą opis podstawowych zjawisk zachodzących w matrycy cementowej narażonej na działanie siarczanów amonu, magnezu i wapnia. Znajduje się tu również pogłębiona analiza mechanizmów niszczenia zaczynów cementowych umieszczonych w roztworze siarczanu sodu.

W następnym rozdziale Autorka wymieniła podstawowe sposoby zwiększenia odporności kompozytu cementowego na agresję siarczanową poprzez zmniejszenie ilości najmniej odpornych na korozję faz (poprzez modyfikację składu cementu i/lub wykorzystanie reakcji pucolanowej), czy zmniejszenie porowatości kapilarnej. Poruszono również problem składu fazowego stosowanych popiołów lotnych (ilość fazy szklistej), powierzchnia właściwa stosowanych popiołów, udział popiołu w spoiwie. Autorka odniosła się również do wyników badań dotyczących wpływu napowietrzenia zaczynu na korozję siarczanową.

Kolejne kilka stron pracy to zwięzły przegląd zagadnień związanych z procesami niszczenia mrozowego kompozytów cementowych narażonych na oddziaływania agresywnych roztworów wodnych. Opisano tu także wpływ dodatku popiołów lotnych na mrozoodporność tworzyw cementowych, sposób regulacji tego zagadnienia, opisany w polskich normach oraz metodę zwiększenia mrozoodporności poprzez wprowadzenie dodatkowego napowietrzenia. W tym miejscu Autorka dokonała przeglądu literatury dotyczącej zmian w zaczynie cementowym występujących wokół porów powietrznych oraz ich wpływem na odporność korozyjną kompozytów cementowych.

Recenzent dobrze ocenia sposób przygotowania i treść części literaturowej rozprawy doktorskiej; stanowi ona dobre wprowadzenie do zagadnień, które są przedmiotem dociekań Autorki w części badawczej.

Po części literaturowej następuje część doświadczalna, w której zaprezentowano badania własne Autorki podzielone na trzy etapy. W pracy wykonano badania zapraw zawierające dwa cementy różniące się zawartością C_3A (11,5% etap I, 6,3% etap II badań). Natomiast w etapie III wykonano badania betonów wykonanych z cementu zawierającego 11,5% C_3A . W pracy zastosowano metody statystyczne zarówno przy projektowaniu eksperymentu jak i w późniejszej analizie jego wyników. W tym celu zastosowano metody wykorzystywane w badaniach mieszanin trójskładnikowych. W kolejnym rozdziale opisano sposób przygotowania próbek oraz opisano sposób przeprowadzenia pomiarów, scharakteryzowano użyte metody, zaprezentowano wyniki analizy chemicznej, fazowej oraz morfologii użytych w badaniach materiałów.

Dg~

Rozdział czwarty zawiera wyniki badań własnych Autorki. Jest to najobszerniejszy rozdział pracy składający się z trzydziestu stron. Zawiera on sześćdziesiąt jeden rysunków, zdjęć, wykresów oraz trzy tabele. Kolejny, dwudziestostronicowy rozdział, to statystyczna analiza wcześniej prezentowanych danych.

Praca kończy się dyskusją uzyskanych w pracy wyników i ich analizy względem publikacji innych autorów. Na samym końcu Autorka umieściła siedem wniosków głównych oraz cztery wnioski szczegółowe.

Ponadto, zaraz po bibliografii oraz streszczeniach pracy w języku polskim i angielskim, na siedmiu stronach znajdują się dane, które wykorzystano w przygotowywaniu wykresów prezentowanych w części doświadczalnej.

3. Cel pracy oraz zakres przeprowadzonych badań

Autorka w swoich dociekaniach badawczych postawiła sobie trzy główne cele:

1. Zbadanie i wyjaśnienie wpływu popiołu lotnego wapiennego i krzemionkowego oraz ich mieszaniny na niszczenie mrozowe, korozję siarczanową oraz połączone niszczenie mrozowe i siarczanowe kompozytów cementowych. Określenie wpływu środowiska na zmiany w mikrostrukturze zaczynu cementowego wraz z analizą powstających produktów.
2. Ustalenie na podstawie badań i analizy statystycznej optymalnej ilości popiołu wapiennego, krzemionkowego lub ich mieszaniny, jaką można wprowadzi do spoiwa, aby osiągnąć dobrą odporność siarczanową i zachować wysoką mrozoodporność kompozytów cementowych.
3. Zbadanie i ocena trwałości napowietrzonych kompozytów cementowych z dodatkiem popiołów lotnych wapiennych i krzemionkowych oraz ich mieszaniną. Określenie wpływu wprowadzenia dodatkowych porów powietrza na odporność siarczanową, mrozoodporność oraz połączonego sposobu niszczenia, czyli pod wpływem cyklicznego zamrażania i rozmrażania oraz oddziaływania roztworu 5%Na₂SO₄ na kompozyty cementowe z dodatkiem popiołów lotnych i ich mieszanin.

Autorka pisze: "w chwili podejmowania tematu popiół lotny wapienny jako składnik cementu, a w szczególności jako składnik betonu był materiałem innowacyjnym, co było motywacją do przeprowadzenia badań trwałości. Sens badania trwałości betonów z popiołem wapiennym sugeruje przewidywana powszechność stosowania popiołów do betonów, co pozwala na uzyskanie korzyści ekonomicznych i ekologicznych."

Autorka słusznie zauważa, że „problem trwałości konstrukcji betonowych jest jednym z najważniejszych zagadnień związanych z przemysłem materiałów budowlanych. Ciągły

Dej

rozwój, a co za tym idzie poszukiwanie nowych lepszych i tańszych materiałów stał się motorem do przeprowadzenia rozważanych badań, wykonania ich analizy, wyciągnięcia wniosków oraz zaprezentowania ich w przedstawionej formie. Wysiłek ten uwieńczony prezentowaną pracą stał się już kolejną cegiełką służącą do budowy lepszego świata”.

Poza wszelką dyskusją pozostaje fakt, że trwałość konstrukcji budowlanych jest jednym z najważniejszych parametrów rozważanych w procesie projektowania i wykonywania samego elementu jak i całej konstrukcji. Uniwersalne prawa świata, w którym żyjemy powodują, że nie jesteśmy w stanie stworzyć materiału, który będzie całkowicie trwały. Niszczenie jest nieodłącznie związane z procesem tworzenia. Najczęściej jest to proces polegający na stopniowych płynnych zmianach właściwości danego elementu. Aby ułatwić sobie życie poklasyfikowano poszczególne etapy i wprowadzono parametry kontrolne informujące o tym, czy dany element może być jeszcze bezpiecznie eksploatowany, czy powinien być wyłączony z użycia, przetworzony lub nawet pozostawiony jako "romantyczna" trwała ruina.

Racjonalna gospodarka przestrzenna i materiałowa zgodna z zasadami zrównoważonego rozwoju mówią, że już projektując daną konstrukcję powinniśmy przewidzieć co stanie się z nią po zakończeniu okresu jej eksploatacji. Równocześnie powinniśmy tworzyć materiały, które będą mogły być ponownie wykorzystane. Jednym z takich materiałów jest beton - tworzywo o wielu obliczach. Beton to wyrób budowlany, do tworzenia którego możemy bezpiecznie używać surowców odpadowych pochodzących z innych przemysłów. W przypadku betonu i materiałów opartych na mineralnych spoiwach wiążących jest to już praktykowane od wielu lat. Przykładem jest utylizacja mielonych granulowanych żużli wielkopieczowych, pucolan naturalnych i sztucznych, czy popiołów lotnych krzemionkowych, które obecnie traktowane są nie jako odpady, ale wręcz jako pożądane surowce do produkcji cementu i betonu.

W dużym uproszczeniu można powiedzieć, że popioły lotne powstają w wyniku przeobrażenia skały płonnej występującej w spalonym węglu. Uzyskiwane są głównie w procesie wytwarzania energii elektrycznej w elektrowniach i elektrociepłowniach. Ich skład, chemiczny, fazowy i morfologia ziaren, zależy zarówno od składu i rodzaju stosowanego węgla jak i od rodzaju instalacji, w której są uzyskiwane. W zasadzie, przy odpowiedzialnym podejściu do technologii produkcji, wszystkie popioły możemy zastosować w produkcji cementów i betonów. Łatwo można zauważyć, że w miarę "wyczerpywania" się źródeł "łatwiejszych i lepszych" popiołów (krzemionkowych) zaczęto sięgać po te "trudniejsze". Jednym z takich "trudniejszych" w użyciu są popioły wapienne, które produkowane są w Polsce na bardzo dużą skalę.

Wprowadzenie nowych technologii poprawiających ekonomię produkcji wyrobu wiąże się nieodłącznie z koniecznością przeprowadzenia badań nad trwałością elementów uzyskiwanych w efekcie modyfikacji procesu produkcji. W tym celu przeprowadza się laboratoryjne badania mające na celu uzyskanie odpowiedzi czy dany produkt będzie wystarczająco trwały a jego produkcja będzie ekonomicznie uzasadniona. Jak słusznie zauważa Autorka, często zdarza się, że warunki w realnym świecie różnią się od warunków

Dg-

badan laboratoryjnych. Jedną z przyczyn takiego stanu rzeczy jest symultaniczne oddziaływanie czynników korozyjnych na badany materiał. W tym przypadku będzie to zarówno korozja chemiczna (siarczanowa) jak i korozja mrozowa, które to, następując po sobie, multiplikują siły niekorzystnego oddziaływania korozyjnego doprowadzając do szybszej destrukcji elementów betonowych.

Z punktu widzenia naukowego prezentowana praca jest dodatkowo ciekawą próbą wykorzystania nowoczesnych metod statystycznych w badaniach synergicznych zjawisk korozyjnych z jednoczesnym uwzględnieniem aspektu aplikacyjnego polegającego na możliwości uzyskania spoiwa o maksymalnej odporności na dany zestaw czynników przy uwzględnieniu zakresu stosowalności uwarunkowanej zarówno składem chemicznym, fazowym i morfologią użytych surowców, jak i warunkami technologicznymi produkcji końcowego elementu betonowego.

4. Ocena przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników

Autorka w swojej pracy wykorzystwała metody statystycznego planowania i analizy eksperymentu. Obliczeń dokonała za pomocą środowiska obliczeniowego R (3.3.1)

Wszystkie badania zostały podzielone na trzy etapy:

etap I – badanie zapraw zawierających 11,5% C_3A w cemencie (14 zapraw),

etap II – badanie zapraw zawierających 6,3% C_3A w cemencie (14 zapraw),

etap III – badanie betonów zawierających 11,5 % C_3A w cemencie (6 betonów).

Przygotowane próbki poddano korozji zgodnie odpowiednim schematem szczegółowo opisanym na stronie 39. pracy.

W eksperymencie było siedem różnych składów spoiw. Każdą z zapraw wykonano z wariacie napowietrzonym oraz bez napowietrzenia. Wykonano sześć betonów o wzrastającym stopniu napowietrzenia.

W tym miejscu recenzent zgłasza kilka uwag:

- dlaczego zastąpiono 30% cementu popiołem wapiennym w badaniach betonu?

Co było przesłanką do takiego wyboru?

- w rozdziale dotyczącym planowania eksperymentu korzystnie jest umieścić schemat eksperymentu z wyszczególnionymi, badanymi czynnikami.

- co było przyczyną zmiany rodzaju dopasowania krzywych na rysunkach 4.38 i 4.39 w porównaniu z poprzednimi wykresami zmian liniowych? Na rys 4.38 i 4.39 krzywa jest wyraźnie „wygładzona” w porównaniu do wcześniejszych rysunków.

D91-

- który cykl korozyjny jest bardziej szkodliwy dla próbek (najpierw mrożenie a potem siarczany, czy najpierw siarczany a potem mrożenie)?

Niezależnie od tych uwag, recenzent chciałby zwrócić uwagę na kilka najciekawszych kwestii, które pojawiają się w ocenianej pracy.

Na szczególną uwagę zasługują planowanie i analiza wyników eksperymentów wykonane i opisane w pracy. Ponadto, Autorka zwróciła uwagę na ciekawy aspekt dotyczący kolejności oddziaływania czynników korozyjnych na odporność na zniszczenie badanej próbki.

Autorka zastosowała analizę wariancji i model liniowy interakcji występujących pomiędzy badanymi czynnikami. Sądząc na podstawie opisu ze str. 91, analizowanymi czynnikami były skład spoiwa (ilość cementu, popiołu wapiennego i popiołu krzemionkowego) oraz napowietrzenie. Analizowany układ można opisać jako wycinek eksperymentu czynnikowego. I tutaj nasuwa się pytanie zasadnicze: skoro badany układ jest mieszaniną i całkowita ilość składników wynosi 100% to zgodnie z zasadą działania trójkąta składu wystarczy podać skład % dwóch składników a trzeci jest już znany. Z punktu widzenia statystyki mamy układ, gdzie występują tylko dwie zmienne. W takim przypadku istnieje zależność pomiędzy tymi dwoma składnikami a składnikiem trzecim (inaczej zwana korelacją). W jaki sposób Autorka uwzględniła tę zależność w późniejszych obliczeniach, szczególnie przy analizie wariancji wymienionych w tabelach 5.5 i następujących?

W tabeli 5.7 (str. 105) przeprowadzono analizę wariancji, w której analizowanymi czynnikami były skład spoiwa oraz napowietrzenie. Dlaczego nie uwzględniono rodzaju cementu? Czy zawartość C_3A była nieistotna statystycznie? Zgodnie z danymi cytowanymi na stronie 20. pracy oraz powszechnie dostępną wiedzą, zawartość C_3A ma duży wpływ na korozję siarczanową. Czy zatem jest to tylko analiza dla jednej zawartości C_3A ?

Praca została przygotowana na dobrym poziomie edytorskim. Zastosowane metody zostały generalnie poprawnie użyte zarówno na etapie projektowania jak i późniejszej analizy wyników. Na szczególną uwagę zasługuje pracowicie przeprowadzona analiza uzyskanych danych oraz rozszerzona dyskusja poprzedzająca sformułowane wniosków.

Pomimo staranności w przygotowaniu rozprawy, Autorce nie udało się uniknąć dość licznych błędów. Najczęściej są to zwykłe „literówki” (przykładem G-S-H zamiast C-S-H na str. 22); szczególnie drażniące jest to wtedy, gdy występują one w jednym z najważniejszych fragmentów pracy jakim jest sformułowanie celu pracy (proszę jeszcze raz przeczytać opis trzeciego celu).

Ponadto, w pracy dostrzegam stosowanie niepełnego numeru cytowanej normy (na przykład: PN-EN 197 zamiast PN-EN 197-1:2012 - patrz str. 13 i następne).

Niewłaściwe zastosowanie cytowania w przypadku współczynnika „k” opisanego na przykład w normie PN-EN 206+A1:2016-12 a nie w PN-EN 197-1.

D92

W niektórych miejscach pracy zastosowany język mógłby być bardziej precyzyjny. Przykładem są sformułowania na str. 14 i kolejnych: "nieznacznie przyspiesza", "znacznie niższa nasiąkliwość", "stosunkowo niski poziom ciepła hydratacji", "duży przyrost"... "po dłuższym czasie" itp. W takim przypadku, aż prosi się o podanie w nawiasie chociażby wartości procentowej,

Na str. 17 zdanie zawierające sformułowanie "granicznej warstwy" wymaga doprecyzowania o to pomiędzy jakimi składnikami popiołu lotnego występuje ta „graniczna warstwa”.

Na str. 26 zdanie "Pozytywny wpływ na odporność ..." należy doprecyzować o jakie produkty reakcji chodzi.

Na str. 30 opisując wpływ soli odladzających na odporność kompozytów cementowych wypadałoby podać chociaż rodzaj badanych soli i ich użycie stężenie.

Analizując wnioski ze strony 119 oraz dyskusję na stronie 116 nasuwa się pytanie: jak Autorka rozumie zdanie na stronie 116 - "Analizując powyższe wyniki badań wyraźnie widać, że wcześniejsze oddziaływanie roztworu siarczanowego na próbki może mieć wpływ na późniejszą mrozoodporność zapraw" w kontekście wniosku głównego nr 3, który brzmi "Wstępne przebywanie próbek w roztworze siarczanowym nie miało znaczącego wpływu na późniejszą odporność mrozową kompozytów cementowych z wyjątkiem zapraw wykonanych z samego cementu portlandzkiego"? W tym przypadku wykresy na rys 6.7 i 6.8 przeczą temu stwierdzeniu. Jeżeli na wykresie oznaczono błąd pomiaru to wszystkie różnice są istotne statystycznie na danym poziomie istotności. Z wyjątkiem jednego cementu (rys. 6.7. - pierwszy od góry) spadki wynoszą około 10 – 20%, a w przypadku cementu CEM I spadki są jeszcze większe.

Przytoczone uwagi nie obniżają mojej generalnie pozytywnej opinii o rozprawie i mają głównie służyć poprawie jakości przyszłych publikacji, o których z pewnością myślą Autorka i Promotor.

5. Wniosek końcowy

Stwierdzam z całą odpowiedzialnością, że oceniana rozprawa doktorska ma wysoką wartość poznawczą, a także praktyczną. Praca wnosi ważne i nowe treści dotyczące następczej roli działania mrozu oraz siarczanów na zaprawy i betony zawierające stosunkowo słabiej poznane popioły lotne wapienne. Autorka wykazała, że dobrze radzi sobie z warsztatem badawczym, w tym także z planowaniem i statystyczną analizą wyników eksperymentu. Uważam, że uzyskane wyniki stwarzają interesujące perspektywy kontynuacji badań w opisywanym obszarze i podejmowania nowych wyzwań naukowych.

Biorąc powyższe pod uwagę, stwierdzam że praca Pani mgr inż. Moniki Jaworskiej pt. „Wpływ popiołów wapiennych i krzemionkowych na ekspansję siarczanową i mrozoodporność napowietrzonych zapraw i betonów” spełnia całkowicie ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Wydziału Budownictwa i Architektury Politechniki Świętokrzyskiej.

Kraków, 28.06.2018r.