



Prof. dr hab. inż. Wiesława Nocuń-Wczelik  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

## **R e c e n z j a**

Pracy doktorskiej Pani mgr inż. Moniki Dąbrowskiej pt.: **„Wpływ popiołu lotnego wapiennego na odporność korozyjną kompozytów wykonanych z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego”**

Przedłożona do oceny praca doktorska Pani mgr inż. Moniki Dąbrowskiej stanowi wartościowe studium poświęcone trwałości kompozytów cementowych modyfikowanych głównie popiołem lotnym wapiennym.

Spośród materiałów stosowanych w technologii cementu i betonu popioły lotne, obecne w praktyce budowlanej od ponad 50 lat, zajmują ważną pozycję. Z uwagi na spore zapotrzebowanie na spoiwa cementowe z jednej strony, a konieczność ograniczenia emisji CO<sub>2</sub> (a więc produkcji klinkieru) z drugiej strony i przy ustabilizowaniu podaży klasycznych „zamienników” klinkieru takich, jak granulowany żużel wielkopiecowy czy krzemionkowy popiół lotny, szczególnego znaczenia nabiera zagospodarowanie nagromadzonych zapasów innych ubocznych produktów spalania, w pierwszym rzędzie popiołów wapiennych pochodzących z elektrowni pracujących w oparciu o węgiel brunatny, jak również produkcja cementów wieloskładnikowych z udziałem tych popiołów. Pomimo, że materiały te są wyszczególnione w normie PN-EN 197-1 jako składniki główne (zamienniki klinkieru), to z uwagi na ich zróżnicowany i zmienny skład chemiczny/fazowy oraz obecność składników, które potencjalnie zagrażałyby trwałości, traktowane są z dystansem, jako materiał niepewny. Pilnym zagadnieniem jest więc rozpoznanie ich wpływu na właściwości zapraw i betonów, w tym określenie trwałości – w pierwszej kolejności zbadanie odporności na działanie różnych środowisk agresywnych. Rozeznanie możliwości materiałów z udziałem popiołu wapiennego z pewnością przyczyni się do

poszerzenia skali ich zastosowań - szczególnie wypracowania zasad wprowadzania do betonu, czego nie przewidują normy europejskie, czy zastosowanie do wytwarzania innych kompozycji spoiwowych do różnych celów.

Tematyka „popiołowa” jest więc stale aktualna i warta podejmowana również z tego względu, że popiół jest specyficznym produktem ubocznym, związanym z miejscem powstawania (paliwo, instalacje spalania i odsiarczania). Pomimo wielu opracowań i dość ugruntowanej wiedzy, nie wszystko jeszcze na temat tego materiału zostało powiedziane, a jego potencjalna aplikacja na dużą skalę wymaga zawsze weryfikacji doświadczalnej. I do badaczy popiołów lotnych wapiennych dołączyła właśnie Pani Monika Dąbrowska.

Praca licząca 154 strony podzielona jest na 2 części: literaturową i doświadczalną; wykaz literatury liczy 155 pozycji.

Część ogólna/literaturowa zawiera:

wprowadzenie przedstawiające podstawowe informacje dotyczące standaryzacji odnoszącej się do zastosowań popiołów, zmierzające do uzasadnienia podjęcia tematu;

cel i zakres pracy:

Cel I: określenie trwałości zapraw z cementów wyprodukowanych z udziałem popiołu lotnego wapiennego przechowywanego w różnych środowiskach (warunkach) agresywnych

Cel II: określenie ew. współdziałania krzemionkowego popiołu lotnego i granulowanego żużla wielkopieczowego w kształtowaniu właściwości omawianych materiałów;

omówienie literatury z podziałem na 2 rozdziały, z których pierwszy zawiera genezę i opisy mechanizmów korozji chemicznej, charakterystyki różnych produktów spalania pod względem składu chemicznego, fazowego, uziarnienia i innych właściwości, w tym cech określanych przez standardy, a kolejne dwa dotyczą działania popiołów jako składników spoiwa w procesie hydratacji cementów i w kształtowaniu

właściwości użytkowych hydratyzującego zaczynu cementowego i zaprawy (a więc pośrednio również betonu).

Podstawowe mechanizmy korozji Autorka zreferowała, w nawiązaniu do celów części eksperymentalnej, korzystając z najważniejszych źródeł, zarówno syntetycznych opracowań – podręczników (Neville, Kurdowski) jak i monografii, przeglądowych artykułów konferencyjnych różnego pochodzenia, prac przyczynkowych.

Trudno jest uporządkować takie bogactwo detalicznych informacji, podsumowań, spekulacji itd. i zachować dystans. Zwłaszcza początkującemu badaczowi. Krytyczna analiza opisów mechanizmu np. korozji chlorkowej, roli ettringitu i innych procesów zachodzących w materiale o złożonym składzie chemicznym, rozbudowanej mikrostrukturze, charakteryzującym się swoistą dynamiką przeobrażeń wszystkiego w czasie i przestrzeni jest ogromnym wyzwaniem. Mamy tu różne fazy wyjściowe + produkty ich reakcji, krystaliczne bądź prawie-amorficzne, zróżnicowaną wielkość ziaren, pory, spękania, fazę ciekłą. Uporządkowanie różnych opinii, sposobów podejścia, opisów „na różnych poziomach abstrakcji” wymaga sporego doświadczenia i wprawy w pisaniu prac naukowych.

Autorka poradziła sobie z tym raz lepiej, raz nieco gorzej, wybierając istotne fragmenty prac odnoszące się do poszczególnych zagadnień, streszczając je, bądź przekazując „in extenso” poglądy/podsumowania doświadczonych, znaczących badaczy, narzucając sobie różne proporcje „ilościowe” w potraktowaniu poszczególnych zagadnień. Ale to jej autonomiczny wybór. Przy takim nadmiarze informacji nie uniknęła niestety pewnego chaosu, co dotyczy rozdziału o karbonatyzacji i dyskusji o ettringicie.

Rzetelnie i klarownie natomiast Autorka scharakteryzowała właściwości tworzyw z popiołem lotnym wapiennym i wpływ tego materiału na odporność korozyjną kompozytów cementowych w świetle dostępnych danych literaturowych, w tym licznych opublikowanych prac zespołu z jej udziałem (duży projekt badawczy). Wskazała niejednoznaczności i kontrowersje związane z tymi zagadnieniami, wymagające pogłębionych studiów.

Recenzent wyraża nadzieję, że w publikacjach fragmentów pracy Autorka uniknie nieścisłych, niepoprawnych, czy wręcz dziwacznych sformułowań, jak np :

„jony chlorkowe wykazują odczyn kwasowy” (str. 8)

„zdolność wiązania jonów chlorkowych przez brownmilleryt zależy od stopnia jego hydratacji” (Autorka mogłaby sobie takie rozczepianie włosa na czworo darować – zapewne ma na myśli ten podstawowy fakt, że kształtowanie składu fazowego zaczynu związane jest z określonym stopniem przereagowania faz wyjściowych, a stopień przereagowania jest funkcją czasu; wiązanie jonów chlorkowych w produkcji hydratacji to sprawa wtórna); czynnik czasu (w zależności od cytowanego źródła) nie pojawia się lub właśnie pojawia się i zakłóca narrację.

„jony korozyjne” (???) (str. 26)

Nie „wolne wapno” a niezwiązany tlenek wapnia itd.

Druga część pracy poświęcona jest omówieniu wieloetapowych badań własnych z wykorzystaniem metod standardowych i pewnych technik fizykochemicznych, zastosowanych w celu oceny postępu wiązania i twardnienia, zmian składu fazowego, mikrostruktury oraz przede wszystkim zjawisk towarzyszących zmianie kondycji materiałów pod wpływem środowisk agresywnych. Ta część zakończona jest podsumowaniem i wnioskami.

Przeprowadzone w części eksperymentalnej pracy badania doktorantki rozwijały się w sposób, który jest jak najbardziej właściwy dla tego rodzaju pracy:

W pierwszej kolejności Pani mgr inż. Monika Dąbrowska dokonała analizy materiałów zastosowanych w pracy – popiołów lotnych wapiennych, popiołu krzemionkowego, granulowanego żużla wielkopiecowego, klinkierów i cementów portlandzkich a nawet kamienia wapiennego pod względem składu chemicznego, składu fazowego, morfologii. Poszczególne materiały zostały dobrane tak, aby można było uzyskać pewne dodatkowe informacje odnośnie relacji pomiędzy składem chemicznym/fazowym spoiwa „na wyjściu”, a zachowaniem w warunkach agresji chemicznej.

Charakteryzując skład chemiczny fazy amorficznej popiołów lotnych wapiennych Autorka oparła się na wynikach publikowanych wcześniej – może warto było również w pracy doktorskiej wspomnieć o sposobie oszacowania jej ilości (z jaką dokładnością? czy pierwsze miejsce dziesiętne jest uprawnione?), skoro np. wyniki oznaczeń zawartości niespalonego węgla są udokumentowane tak dokładnie?

Autorka objęła badaniami 30 różnych cementów, przy czym 3 różne popioły lotne wapienne wprowadzała „w stanie dostawy” i po aktywacji mechanicznej (przez domielenie do określonej miałkości). Niektóre badania obejmowały 2-letni okres przetrzymywania materiałów w środowiskach agresywnych. Praca jest więc obszerna pod względem liczby eksperymentów i uwzględnionych wariantów składu, co dobrze świadczy o pracowitości Autorki i umiejętności koordynowania działań badawczych (nawet jeżeli część wyników to efekt pracy większego zespołu).

Doktorantka, co jest jak najbardziej racjonalne, scharakteryzowała w pierwszej kolejności właściwości fizyczne i wytrzymałość spreparowanych cementów, odnosząc je do danych dla materiałów kontrolnych (tzn. typu CEM I) i korelując z zawartością reaktywnego CaO.

Badania trwałości tworzyw przynoszą imponującą liczbę wyników. Na początku tej głównej części dysertacji Doktorantka zaprezentowała wyniki oznaczeń przepuszczalność jonów chlorkowych metodą ASTM C 1202, pojęła próbę korelacji wyników z danymi odnoszącymi się do składu spoiw (ilość popiołu, rodzaj klinkieru) i stopnia dojrzałości próbek, jak również klasyfikacji i dyskusji wyników. (Wiadomo, w jakim stopniu zaczyny z popiołem lotnym wapiennym stawiają opór jonom chlorkowym, co jest cenną informacją, ale konstatacja, że jest to sprawa uszczelnienia struktury (str. 74) nie jest tu zweryfikowana doświadczalnie !).

Cenne są wyniki badań karbonatyzacji, ukazujące złożoną grę różnych czynników: chemicznych i strukturalnych, określających wnikanie dwutlenku węgla do zaprawy i zmniejszenie pH fazy ciekłej zaczynu.

Bardzo rozbudowana jest część pracy obejmująca wyniki badań nad korozją zapraw w środowiskach siarczanów, w tym w sztucznej wodzie morskiej. Badania prowadzone były również w niskiej temperaturze, w kierunku korozji thaumazytowej.

Autorka oparła się na standardowych pomiarach ekspansji, ale też oceniała względne zmiany wytrzymałości. Z gąszczu wyników wyłania się złożony obraz sytuacji, z opisem którego Autorka znakomicie sobie poradziła. Ten fragment dysertacji zawiera również, i słusznie, część poświęconą wyjaśnieniu bezpośrednich przyczyn niszczenia materiału wskutek działania siarczanów (i temperatury). A więc jest nie tylko odpowiedź na pytanie: jak? Ale również: dlaczego?

Recenzent będzie wdzięczny za przybliżenie szczegółów dotyczących pozyskiwania próbek dla badań XRD (jak uzyskiwano tak dokładną informację o głębokości polerowania? Czy wystarczyło materiału z kostki o boku 15 mm? Co to jest próbka 0 mm? Wyniki, nawet jeżeli byłyby obarczone pewnymi błędami, wynikającymi z trudnej preparatyki materiałów hydratyzowanych, pod kątem ich analizy metodą XRD czy DTA/TG, są cenne. Dodatkowych informacji dostarczają zdjęcia SEM czy wykresy rozkładu wielkości porów.

Autorka wskazuje wyraźnie, że wprowadzenie popiołów lotnych wapiennych może w pewnych warunkach korzystnie modyfikować cechy matrycy zaczynowej w kierunku poprawy trwałości, ale nie ma tu prostych recept ani rozwiązań. Należy zachować ostrożność w kontakcie z roztworami siarczanów. Doktorantka potwierdziła to na rozmaite sposoby i z jej pracy wynikają ważne wskazania praktyczne, dotyczące w pierwszej kolejności poprawy właściwości poprzez zastosowanie, oprócz popiołu, dodatkowego składnika głównego cementu.

Uwagi/zapytania w różnych miejscach recenzji są oczywiście zaproszeniem do dyskusji i nie umniejszają mojej wysoce pozytywnej oceny pracy jako studium porządkującego zagadnienie trwałości tworzyw cementowych z udziałem popiołów lotnych wapiennych w różnych środowiskach agresywnych.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że praca mgr inż. Pani mgr inż. Moniki Dąbrowskiej spełnia wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Wydziału Budownictwa Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

Kraków, 1 września 2014r.

