



Prof. dr hab. inż. Jan MAŁOLEPSZY

Kraków, dn. 14 marca 2014

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA

im. Stanisława Staszica w Krakowie

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI

KATEDRA TECHNOLOGII MATERIAŁÓW

BUDOWLANYCH

Recenzja pracy doktorskiej Pana mgr inż. Wojciecha Drożdża
pt. „Wpływ popiołu lotnego wapiennego W na przebieg korozji alkalicznej
w betonie”

1. Podstawa formalna opracowania recenzji

Podstawę formalną wykonania recenzji stanowi pismo z dnia 23.01.2014 r. Pana prof. dr hab. inż. Jana Ślusarka Dziekana Wydziału Budownictwa Politechniki Śląskiej w Gliwicach informujące o powołaniu mnie w dniu 22.01.2014 przez Radę Wydziału na recenzenta pracy doktorskiej Pana mgr inż. Wojciecha Drożdża.

2. Ocena celowości tematu, trafności tytułu, celu i tezy pracy.

Intensywny rozwój przemysłu cementowego w świecie, w tym również w Polsce, powoduje wzrost użycia dodatków mineralnych do wytwarzania nowych rodzajów cementów. Wynika to oczywiście z rozwoju technologii betonów, która stawia coraz większe wymagania w zakresie właściwości cementów. Przykładem tego mogą być takie technologie jak: betonowa mieszanka samozagęszczana, betony o dużych wytrzymałościach (HSC) lub zwiększonej trwałości (HPC). Wymagania dotyczące właściwości cementów i betonów już dzisiaj są niewystarczające dla ich producentów, koniecznym staje się również dbanie o środowisko naturalne, co w praktyce przekłada się na zrównoważony rozwój gospodarczy. Szczególnie dotyczy to krajów należących do Unii

Europejskiej. Dyrektywy unijne powodują dostosowanie się krajów do wymogu ograniczenia emisji CO₂, wykorzystania surowców wtórnych w technologiach produkcji cementów, czy betonów – stąd też powstały normy dotyczące różnych rodzajów cementów (PN-EN 197-1:2012, czy też dla betonów (PN-EN 206-1:2003). Normami objęte są również wymagania dla dodatków mineralnych stosowanych do cementów i betonów.

W Polsce najpowszechniej stosowanymi dodatkami mineralnymi do cementów i betonów są: popiół krzemionkowy (V) oraz granulowany żużel wielkopiecowy (S). W Polsce są również inne surowce wtórne, które z powodzeniem mogą być wykorzystane jako dodatki do cementów i betonów np: popioły lotne ze spalania fluidalnego węgla brunatnego i kamiennego oraz popioły lotne ze spalania węgla brunatnego w szczególności z okręgu Bełchatowskiego. Wymaga to jednak określonych wcześniej przedsięwzięć technicznych np. ujednorodnienia tych popiołów.

Problematyką tą od wielu lat zajmuje się dr hab. inż. Zbigniew Giergiczny, prof. PŚI. Jego praca habilitacyjna pt. „Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych” poświęcona była częściowo tematyce popiołów lotnych z Elektrowni Bełchatów. Stąd też znając szczegółowo tę problematykę starał się ją rozwinąć i uzyskał w roku 2009 projekt POIG pt. „*Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego.*” Wykonana przez mgr inż. Wojciecha Drożdża praca doktorska jest częścią tego projektu. Należy stwierdzić jednak, że jest również rozszerzeniem badań wykonanych w ramach wspomnianego projektu. Uważam, że jest to przykład tego, jak praca doktorska może zawierać zarówno wyniki badań o charakterze aplikacyjnym i poznawczym. Stąd też promotor bardzo trafnie sformułował temat pracy, a doktorant jej cel i tezę. Można mieć niewielką uwagę do tytułu pracy, który moim zdaniem mógłby brzmieć następująco: „Wpływ dodatku popiołu lotnego wapiennego do cementów na przebieg korozji alkalicznej w betonie”, ale nie jest to istotna uwaga.

Dla zrealizowania celu pracy doktorant właściwie opracował program badań.

3. Ocena merytoryczna pracy

Praca składa się z następujących części :

1. Wprowadzenie;
2. Cel, teza i zakres rozprawy doktorskiej;
3. Studium literaturowe;
4. Część doświadczalna;
5. Podsumowanie wyników badań;
6. Wnioski;

7. Bibliografia;

8. Wykaz powołanych norm.

Na wstępie oceny chciałbym podkreślić wysoką jakość edytorską ocenianej pracy, w szczególności przedstawianych wyników w formie wykresów. Część literaturowa pracy stanowi 30% części doświadczalnej i to jest moim zdaniem optymalny układ. W wielu pracach doktorskich proporcje te są rozłożone mniej korzystnie, część literaturowa stanowi 50 lub więcej procent części doświadczalnej i zawiera wówczas wiele informacji zbędnych. Spis literatury obejmuje 105 pozycji. Znaczną część stanowią najnowsze publikacje z renomowanych czasopism zagranicznych takich jak: Cement and Concrete Research, Cement and Concrete Composites, ale również z polskiego czasopisma z listy filadelfijskiej Cement Wapno Beton. Cytowane są również recenzowane prace z konferencji zagranicznych, które są poświęcone wyłącznie reakcji alkalicznej kruszywa w betonie oraz prace przedstawione na międzynarodowym kongresie chemii cementu.

Autor pracy nie pominął również znaczących prac publikowanych wcześniej. Można tutaj przytoczyć publikacje zagraniczne jak: Santon T.E. z roku 1940 (poz. bibl. 1), czy też Mathera B. i Gilgota J.E. z roku 1975 (poz. bibl. 7, 43).

Mgr inż. Wojciech Drożdż przedstawił również znaczące krajowe prace z tematyki realizowanej w swojej pracy, należy tutaj wymienić przede wszystkim publikacje Pani dr hab. inż. Z. Owsiak, która jest niekwestionowanym autorytetem w tej dziedzinie w kraju a wiele jej publikacji jest cytowanych przez autorów zagranicznych. Wymienił również prace prof. W. Kurdowskiego, który w ostatnim okresie zajmował się również tą problematyką. Przytoczył także jednego z pierwszych autorów w Polsce, który się zajmował alkaliczną reakcją kruszyw w betonie, którym był prof. dr hab. inż. Jerzy Piasta. Szkoda, że nie wymienił jego książki dotyczącej reakcji alkalicznej kruszyw węglanowych w betonie wyd. przez wydawnictwo Arkady w roku 1974 pt. „Technologia betonów z kruszyw łamanych”. Tą problematyką trochę wcześniej przed Prof. J. Piastą zajmowała się Pani prof. Penkala.

W związku z tym, że badania reakcji alkalicznej kruszyw w betonie prowadzone są od kilkadziesiąt lat, a w ostatnim dwudziestolecu zwiększyła się intensywność tych prac i publikacji autor dokonał wyboru literatury pod kątem swoich badań. Jak zwykle się zdarza w nawale ilości publikacji, można pominąć niektóre znaczące pozycje, do których zaliczyłbym: K. Kaewmanee, P. Krammart, T. Sumranwanich et al. "Effect of free lime content on properties of cement-fly ash mixtures", Construction and Building Materials 28.2013, S. Shafaatian, A. Akhavan, H. Maraghechi, F. R. "How does fly ash mitigate alkali-silica reaction (ASR) in accelerated mortar bar test (ASTM C1567)?" Cement and Concrete Composites 37.2013, TC Esteves, R. Rajmma, D. Soares et al. "Use of biomass

fly ash for mitigation of alkali-silica reaction of cement mortars" Construction and Building Materials 26.2012.

Do uwag szczegółowych w tej części pracy zaliczyłbym :

1. Na str. 6 – autor pisze, że po raz pierwszy reakcję alkaliczną kruszyw stwierdzono w 1920 r. w USA – brak źródła literaturowego.
2. Str. 7 – autor pisze, że ocenia iż w Polsce co najmniej 30% kruszyw może być potencjalnie reaktywne – brak pozycji literaturowej.
3. Str. 14 – autor pisze w drugim zdaniu: „ dlatego ilość alkaliów ... ich całkowitą zawartość.” – zdanie jest niezrozumiałe.
4. Str. 14 – autor pisze: „wartość ulega zmianie wraz z temperaturą otoczenia.” – nie wyjaśnia dlaczego.
5. Str. 15 – autor pisze: “jak pokazały ich badania ... z pochłanianiem roztworu wodorotlenku sodu” – skrót myślowy.
6. Str. 18 – autor pisze o „studniach” – nie wyjaśnia tego pojęcia.
7. Str. 19 – autor pisze „przeciwna sytuacja ... popiołu lotnego (brak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – skrót myślowy.
8. Str. 27, tabela 2– są to prace innych autorów, a tylko przedstawiono je w książce W. Kurdowskiego. Chemia cementu, betonu z 2010 r. Dotyczy to również rys. 16 i 17 ze strony 32.

Podsumowując część literaturową, stwierdzam, że mimo kilku uchybień autor pracy ma dobre rozeznanie w tematyce roli dodatków mineralnych i ich wpływu na reakcję alkaliczną kruszywa krzemionkowego w betonie. Właściwe zrozumienie danych literaturowych pozwoliło autorowi pracy przedstawić prawidłową tezę pracy i opracować szczegółowy program badań.

Dotychczas jest niewiele danych literaturowych z zakresu badań wapiennych popiołów lotnych, w szczególności z Elektrowni Bełchatów. Jak zwykle w pracach doktorskich część doświadczalna stanowi najbardziej wartościowe opracowanie, gdyż jest to próba dołożenia „małych cegiełek” do rozwoju nauki z zakresu poznawczego i aplikacyjnego. Tak jest w znacznym stopniu w przypadku pracy Pana mgr inż. Wojciecha Drożdza.

Autor rozprawy do udowodnienia postawionej tezy pracy, że popioły wapienne z Elektrowni Bełchatów dodawane do cementów mogą zapobiegać reakcji alkalia – kruszywo w betonie, przygotował następujące etapy badań:

I etap badań obejmował określenie wpływu stałej ilości popiołów lotnych o zmiennym składzie chemicznym dodawanych do cementu wykonanego w warunkach laboratoryjnych.

II etap badań dotyczył wpływu zmiennej ilości dodawanych tych samych popiołów do dwóch cementów przemysłowych CEM I 42,5 R

III etap badań dotyczył badań betonów wykonanych z cementów wieloskładnikowych typu CEM II zawierających w swym składzie popiół krzemionkowy (V), mielony granulowy żużel wielkopieczowych (S) oraz kamień wapienny (LL) oraz CEM X (S-W) zawierający 25% popiołu wapiennego i 25% granulowego żużla wielkopieczowego.

Autor konsekwentnie dąży w tych etapach badań do wykazania, że badany popiół lotny wapienny może podobnie wpłynąć na ograniczenie reakcji alkalicznej kruszywa w betonie jak popioły lotne krzemionkowe. W tym celu zastosował dwa kruszywa nieodporne na działanie alkaliów to jest:

- naturalne kruszywo krzemionkowo-węglanowe pochodzące z południowych terenów Alzacji,
- sztuczne kruszywo jakim był krystobalit otrzymany poprzez wypalanie piasku chalcedonitowego.

Do badań ekspansji zapraw i betonów wybrał metody zawarte w normach amerykańskich ASTM C1567 [N11] oraz ASTM C1293 [N10]. Autor nie uzasadnienia dlaczego zastosował kruszywo naturalne z Alzacji i normy ASTM zamiast polskich kruszyw oraz polskich norm. Cała część doświadczalna jest bardzo obszerna, w niektórych przypadkach można się zastanowić, czy potrzebne były wszystkie badania np. wymywalność jonów wapnia i glinu z zaczynów cementowych. Na podkreślenie zasługują bardzo dobrze wykonane badania stosowanych składników do zapraw i betonów. Szczególnie należy wyróżnić charakterystykę petrograficzną wykorzystanych kruszyw reaktywnych.

Mgr inż. Wojciech Drożdż dla wyjaśnienia zmniejszenia reaktywności alkalicznej kruszyw przy stosowaniu cementów zawierających wapienne popioły lotne w zaprawach i betonach w zasadzie dobrał właściwe metody badań, w szczególności dotyczące ługowalności alkaliów z zapraw i betonów. Budzi jednak wątpliwość wybór metody SEM i EDS do określenia powstającego żelu krzemianowo-sodowego, czy też krzemianowo-wapniowo-sodowego. Otrzymane wyniki nie wskazują jednoznacznie na występowanie tych żeli (rys 91, 92). Korzystniejszą metodą do stwierdzenia powstania wyżej wymienionych żeli byłaby metoda Backscattering (BSC).

Najbardziej interesujące są wyniki uzyskane z badań ekspansji zapraw i betonów, gdzie autor jednoznacznie wykazał, że popiół lotny wapienny może ograniczać reakcję chemiczną alkalia-kruszywo. Potwierdzają to wyniki badań z ługowalności alkaliów z zapraw i betonów. Popiół lotny wapienny zdecydowanie zmniejsza ilość wolnych alkaliów zawartych w fazie ciekłej betonu. Wykazał, że jedną z przyczyn wiązania większej ilości jonów sodowych jest C-S-H o małym stosunku CaO/SiO_2 . Autor w pracy

pisze również, że mikrostruktura stwardniałego zaczynu jest bardziej zwarta, w szczególności w warstwie kontaktowej zaczyn – kruszywa, ale tego nie udowodnił. Jak wcześniej podałem, z niektórych badań można było zrezygnować, a wykonać badania np. mikroporowatości. Uważam, że wykonane badania przez autora pracy przyczynią się w szczególności do aplikacji popiołów lotnych w technologii cementu, specjalnych zapraw i betonów.

Recenzja nie byłaby pełna, gdyby recenzent nie przedstawił do części doświadczalnej uwag o charakterze ogólnym i szczegółowym.

Do uwag ogólnych zaliczyłbym:

1. Brak informacji z czego wynikają różnice we właściwościach lotnych popiołów wapiennych stosowanych w badaniach.
2. Rozdziały pracy są przedstawione w różny sposób, w jednych są komentarze do wyników badań, w innych nie ma (np. 5a, 6)
3. Brak interpretacji wyników badań w powiązaniu do uzyskanych w danych rozdziałach np.: pomiędzy składem chemicznym popiołów lotnych, a ich ługowalnością oraz ekspansja zapraw.
4. Uważam, że autor pracy mógł się pokusić o pewne symulacje matematyczne wynikające z zawartości aktywnej krzemionki i wapna w popiołach, a wzrostem ilości C-S-H w badanych cementach. Nie uwzględniono np. efektu „rozcieńczenia” cementów, a zarazem zmniejszenia ilości alitu, który jest głównym dostarczycielem C-S-H w stwardniałym zaczynie cementowym.
5. Autor do oznaczania ilościowego składu fazowego zastosował metodę Rietvelde – nie napisał nic o jej dokładności
6. Nie podano w tablicach jakiegokolwiek dokładności przedstawionych wyników badań, częściowo przedstawiono to w podsumowaniu wyników badań dotyczących popiołów lotnych (tab. 48, str. 139).

Do uwag szczegółowych zaliczyłbym:

1. str. 50 tablica 5. – szkoda, że autor nie podał wskaźników np.: tlenków zasadowych do kwaśnych – z tych wskaźników wynikają jakieś zależności pomiędzy zawartością Na_2O i K_2O .
2. Str. 52 – mam wątpliwości, czy w tych popiołach występuje C_3A . Nie zgadza się to nawet ze składem chemicznym – w popiele W1 zawartość Al_2O_3 wynosi 19,2% a W2 24%, a zawartości glinianów są inne. Dla W2 jest to mniej prawie 3,5-krotnie niż dla W1.
3. Str. 52, tab. 7 – skąd taka nazwa dla $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$.
4. Str. 57 – autor pisze, że aktywność hydrauliczna wapiennych popiołów lotnych wynika głównie z reaktywnych związków wapnia – mam do tego wątpliwości.

5. Popiół wapienny jest materiałem pucolanowo-hydraulicznym, podobnie jak to jest z popiołami powstającymi w procesie spalania fluidalnego węgla z równoczesnym odsiarczaniem. Upraszczając zagadnienie można stwierdzić, że aktywne CaO zawarte w popiele w pierwszej kolejności reaguje z aktywną krzemionką. Świadczy o tym wytrzymałość np. samego zaczynu popiołowego.
6. Str. 60, rys. 31 – to na pewno nie jest kwarc. Wiadomo, że żużle zawierają głównie fazę szklistą (90%), a w podniesionym tle na dyfraktogramie można się doszukać raczej melilitów.
7. Str. 61, tab. 15 – warto było wykonać DTA i określić zawartość CaCO₃.
8. Str. 71 – lepiej napisać wymywania jonów sodu, potasu, wapnia, glinu, dotyczy to również wniosku 3c str. 145.
9. Str. 77, tablica 23 – skąd takie zróżnicowanie w wymywalności alkaliów w stosunku do ich całkowitej zawartości.

Rozdział 9 stanowi podsumowanie wyników badań. W dużej mierze zawiera on jednak streszczenie wyników badań. Są co prawda próby interpretacji uzyskanych wyników badań np. na str. 143 i 144 autor stara się wyjaśnić zmniejszoną wymywalność alkaliów, ale powołuje się na dane literaturowe, a nie na własne badania. Wydaje się również, że autor nie wyjaśnił różnic pomiędzy przebiegiem reakcji alkalicznej w betonach zawierających popioły krzemionkowe i popioły wapienne. Natomiast autor pracy zauważył, że w przypadku popiołów wapiennych zawarte jony glinianowe w cieczy porowej betonu obniżają rozpuszczalność reaktywnej krzemionki w kruszywie. Badań z tego zakresu jest niewiele, autor sugeruje, że potrzebne są dalsze badania, co jest cennym stwierdzeniem, gdyż wszystkie wykonane badania w pracy doktorskiej powinny wskazywać dalsze kierunki badań. O roli jonów glinianowych wpływających na zmniejszenie rozpuszczalności aktywnej krzemionki sygnalizują w swojej publikacji w Cement and Concrete Research 42.2012 T. Chappex oraz K. Scrivener.

Po podsumowaniu wyników autor przedstawił końcowe wnioski. Podzielone zostały na dwie grupy. Pierwszą stanowią wnioski o charakterze poznawczym (1,3) do których częściowo mam uwagi. Dotyczą one wniosku 1. Autor pracy podaje tezę, że aktywność hydrauliczna popiołów lotnych wynika z zawartości glinianu trójwapniowego oraz belitu. Mam do tego wątpliwości. Te fazy mogą jedynie wspierać ten proces, jeżeli występuje anhydryt i gliniany wapniowe powinien powstać ettryngit.

Druga grupa zawarta jest we wnioskach 4, 5, 6, które dobrze oddają wyniki prac o charakterze aplikacyjnym.

4. Podsumowanie i wniosek końcowy.

Pomimo niektórych uwag merytorycznych oraz polemicznych, uważam, że mgr inż. Wojciech Drożdż, poprzez zrealizowanie przyjętego programu badań, potwierdził założoną tezę swojej pracy.

Należy również podkreślić, że wskazał dalsze kierunki badań o charakterze poznawczym, dotyczące wpływu jonów gliniankowych w fazie ciekłej na zmniejszenie reakcji alkalicznej kruszyw krzemionkowych, co jest bardzo cenne dla dalszego rozwoju naukowego autora pracy.

Biorąc to wszystko pod uwagę stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Wojciecha Drożdża spełnia warunki określone w obowiązującej ustawie i na tej podstawie wnioskuję do Rady Wydziału Budownictwa Politechniki Śląskiej o dopuszczenie autora pracy do publicznej obrony w celu uzyskania stopnia naukowego doktora nauk technicznych w dyscyplinie budownictwo.



A handwritten signature in black ink, appearing to be "Wojciech Drożdż".