

Recenzja

pracy doktorskiej mgr. inż. Mariusza Dąbrowskiego p.t.: **„Wpływ dodatku popiołów lotnych wapiennych na mikrostrukturę i mrozoodporność kompozytów o matrycach cementowych”**

Podstawę formalną opracowania recenzji stanowi pismo Pana Prof. dr. hab. inż. Zbigniewa Ranachowskiego Sekretarza Rady Naukowej Instytutu Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie z dnia 1. lipca br. o wyznaczeniu mnie na recenzenta pracy doktorskiej mgr. inż. Mariusza Dąbrowskiego zatytułowanej jak wyżej.

Recenzowana praca ma na celu określenie wpływu wapiennych popiołów lotnych z kotłów pyłowych, stanowiących składnik kompozytów o matrycach cementowych (betonów) na mikrostrukturę i fizyczne właściwości betonów, a zwłaszcza ich trwałości w warunkach cyklicznie powtarzającego się zamrażania i odmrażania w obecności roztworów soli stosowanych do odładzania dróg.

Tematyka rozprawy jest godna pochwały, gdyż łączy elementy poznawcze z oceną możliwości aplikacji ubocznych produktów spalania węgla brunatnych. Dotyczy ważnych właściwości użytkowych betonów, o kształtowaniu których nie ma pełnej zgodności w literaturze przedmiotu. Dobrze też wpisuje się w nurt działań prowadzących do zagospodarowania wapiennych popiołów lotnych w obszarze, w którym próby ich przemysłowego zastosowania w Polsce były nieliczne i miały jedynie incydentalny charakter. Popioły lotne z węgla brunatnych wytwarzane są w Polsce w ilości około 5 ml ton rocznie i są deponowane na składowiskach znajdujących się w pobliżu elektrowni, w których powstają.

Autor wykorzystał w swych badaniach popioły lotne „w stanie dostawy”, pobrane z urządzeń magazynujących pyły wydzielone z gazów odpylanych w elektrofiltrach Elektrowni Bełchatów i popioły przetworzone (aktywowane), którym to mianem określił zmielone popioły lotne, oraz popioły z których usunięto frakcję ziarnową powyżej 125 μm . Popioły były wprowadzane do mieszanki betonowej jako oddzielny składnik bądź wraz z cementami, jako składnik główny określonych rodzajów cementów powszechnego użytku.

Tezy pracy sformułowane przez mgr. inż. Mariusza Dąbrowskiego brzmią następująco:

- „Wykorzystanie przetworzonych popiołów wapiennych poprawi mikrostrukturę porów powietrznych w napowietrzonych betonach”.

- „Przetwarzanie popiołów lotnych wapiennych poprawi odporność kompozytów cementowych na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie w obecności środków odladzających”.

Rozprawa doktorska liczy 156 stron i zawiera 56 tabel oraz 117 rysunków (wykresy, fotografie). Składa się z dwu podstawowych części – studium literaturowego i części doświadczalnej. Pracę zamykają podsumowanie wyników badań oraz wnioski końcowe. Bibliografia obejmuje 146 pozycji. Autor podaje również zestawienie wykorzystanych norm i zaleceń technicznych – 27 pozycji. Do pracy dołączono płytkę DVD zawierającą obszerną dokumentację wszystkich wykonanych badań.

Część teoretyczną pracy – studium literaturowe tworzy rozdział 2. zatytułowany: „Trwałość betonów w środowisku cyklicznego oddziaływania mrozu” oraz rozdział 3. – „Efekty stosowania popiołów wapiennych w betonach”, łącznie 34 strony. Obydwa rozdziały zawierają szereg interesujących informacji dotyczących trwałości betonów poddawanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu oraz roli jaką w kształtowaniu właściwości użytkowych betonów odgrywa wprowadzenie do nich wapiennych popiołów lotnych. W rozdziale 2. Autor nawiązując do mikrostruktury betonów szczególnie starannie i obszernie przedstawił hipotezy opisujące niszczenie betonów w wyniku ich zamrażania i rozmrażania, w tym również kilka teorii, których autorzy starają się wyjaśnić przyczyny powierzchniowego łuszczenia się betonów. Wiele uwagi poświęcił zagadnieniom związanym z oddziaływaniem na beton soli odladzających oraz sposobom zapobiegania mrozowej destrukcji betonów. Rozdział ten uznać należy za wartościowe kompendium wiedzy na omawiany temat. Interesującym uzupełnieniem rozdziału 2. są informacje zawarte w 3. rozdziale pracy, w którym Autor dokonał charakterystyki wapiennych popiołów lotnych, omówił ich wpływ na mikrostrukturę i wytrzymałość betonów oraz transport cieczy w betonie. Obydwa rozdziały są starannie opracowane i dobrze zilustrowane.

Narracja w teoretycznej części pracy jest klarowna. W szeregu jednak przypadków Doktorantowi nie udało się uniknąć niewłaściwych sformułowań i określeń. Nie są to co prawda błędy i niezręczności decydujące o wartości merytorycznej pracy, nie powinno się ich jednak lekceważyć. Eliminacja tego rodzaju niedoskonałości nie wymaga nadmiernego trudu, a utwierdzi zapewne wiarę czytelników pracy nie tylko w sprawność edytorsko-językową Autora, ale również w solidność jego warsztatu badawczego. W trosce o poprawność przyszłych publikacji mgr. inż. Mariusza Dąbrowskiego, spośród dostrzeżonych uchybień wymienię kilka... Należy zaniechać nadmiernie częstego używania nieprecyzyjnego określenia „przebieg procesu (reakcji)”, a zastąpić je w zależności od kontekstu wyrażeniami: kinetyka, szybkość lub mechanizm procesu (reakcji). Uwodnione krzemiany wapnia, mające charakter koloidu liofilowego często określane są jako „faza C-S-H”, tak też uczynił Autor. Nie jest to właściwe, lepiej pominąć wyraz „faza”. Mocznik jest używany jako środek odladzający, nie jest jednak solą odladzającą (str. 16). „Odpadowe dodatki mineralne” (str. 11), „pory złapane przypadkowo” (opis rys. 2.1.) – to nie są poprawne wyrażenia, a frazy typu: „W przypadku porów o średnicach większych od 5 μm zamrażanie następuje od wody znajdującej się w największych porach i wraz z obniżaniem temperatury następuje nukleacja i wzrost lodu w porach o mniejszych średnicach. Z powyższych rozważań wynika,

że w betonach zamarza jedynie część wody zdolnej do przemiany fazowej.”(str. 19) wymagają przeredagowania.

Przechodząc do eksperymentalnej części pracy...

W trzech pierwszych rozdziałach doświadczalnej części pracy (rozdziały 4, 5 i 6) Autor określił metodologię pobrania prób wapiennych popiołów lotnych, scharakteryzował materiały użyte do badań oraz podał przyjęte przez siebie założenia do projektowania składu betonów. Rozdziały te zawierają między innymi wyniki analiz chemicznych i badań mikroskopowych SEM/EDS, rezultaty oznaczeń składów fazowych wykonanych metodami DTA/TG i XRD oraz wyniki oznaczeń szeregu cech fizycznych i właściwości użytkowych materiałów stanowiących przedmiot omawianej pracy, a także ocenę kompatybilności popiołów z domieszkami napowietrzającymi beton. Najwięcej uwagi Autor poświęcił wynikom badań wapiennych popiołów lotnych, poświęcając im cały rozdział 6., dość niezręcznie zatytułowany „Wyniki charakterystyki popiołów lotnych wapiennych”. Istotne elementy charakterystyki popiołów lotnych zawarte są również w rozdziale 4 (wyniki analiz chemicznych, gęstość, miąłkość, wodożądność, powierzchnia właściwa oraz wskaźniki aktywności pucolanowej). Treść omawianych rozdziałów nie budzi istotnych zastrzeżeń. Chciałbym się jednak dowiedzieć, co skłoniło Autora do stwierdzenia, że pobranie prób popiołów z silosów Elektrowni Bełchatów: „Umożliwiło (to) obserwacje wpływu zmienności wydobywanego węgla” (str. 51). Proszę również o wyjaśnienie, jak należy rozumieć zdanie: „Niewielkie zmiany Al_2O_3 (do 5%) są już na poziomie akceptowalnym w kontekście zmienności właściwości popiołów lotnych” (str. 51).

Na uwagę w omawianej części pracy zasługuje zróżnicowanie i komplementarność zastosowanych metod badawczych. Umożliwia to wieloczynnikową ocenę cech analizowanych materiałów. Warto zaznaczyć, że mimo tego, iż Autor dokonał podziału treści rozdziału 5. w oparciu o badane materiały i oznaczane cechy, a nie opisywał zwyczajowo kolejnych metod badawczych, uniknął zbędnych powtórzeń. Można to uznać za duży sukces redakcyjny. Uwaga, która się nasuwa po lekturze tej części rozprawy, prowadzi do sugestii, aby w przypadku kontynuacji omawianej pracy, do badań morfologii materiałów, które zawierają węgiel, użyć skaningowego mikroskopu elektronowego z regulowaną próżnią (mikroskopu „środowiskowego”) E-SEM. Uniknie się wtedy napyłania próbek i łatwiej będzie zidentyfikować ziarna węgla obecne w badanych materiałach.

Rozdział 7. „Aktywacja popiołów lotnych wapiennych” zawiera szereg interesujących informacji dotyczących popiołów lotnych po ich zmieleniu oraz popiołów, z których usunięto ziarna o wymiarach przekraczających $125\ \mu m$. Autor podał również charakterystyki poszczególnych frakcji ziarnowych popiołów lotnych. Informacje są wyczerpujące i dobrze zilustrowane. Ciekawym uzupełnieniem treści omawianego rozdziału byłoby przedstawienie motywów takiego, a nie innego wyboru zakresów wielkości ziaren przyporządkowanych podanym przez Autora frakcjom $0-20\ \mu m$, $20-32\ \mu m$, $32-125\ \mu m$, $>125\ \mu m$. Dobrze byłoby również poszerzyć komentarz dotyczący oznaczonych gęstości popiołów lotnych (tabela 7.12, str.92) i wyjaśnić uwidaczniające się różnice.

Rozdział 8. „Wpływ popiołu lotnego wapiennego na mikrostrukturę i właściwości betonów” poświęcony jest ocenie roli jaką w kształtowaniu właściwości użytkowych i mikrostruktury betonów spełniają nieprzetworzone popioły wapienne (popioły w stanie dostawy) zastępujące w betonach 20, 30 lub 40% zawartości cementu. Przedmiotem badań były betony napowietrzane o zawartości powietrza w mieszance betonowej (mierzonej metodą ciśnieniową) 5-6% lub 6-7% oraz betony nienapowietrzane. Do badań wykorzystano trzy partie wapiennych popiołów lotnych pobranych w różnych okresach w Elektrowni Bełchatów oraz dwa rodzaje cementów CEM I 42,5R i CEM I 42,5N-SR3/NA. W tabelach zawartych w początkowej części rozdziału Autor przedstawił składy wytworzonych betonów oraz ich podstawowe właściwości, w tym wyniki badań wytrzymałości na ściskanie po 28 i 90 dniach przetrzymywania próbek betonów oraz wyniki oznaczeń rezonansowego modułu sprężystości. Autor dysponujący w tej części pracy sporym materiałem badawczym w dość lapidarny sposób skomentował wyniki badań. Szkoda, bo może warto byłoby poświęcić nieco uwagi również różnicom w narastaniu wytrzymałości betonów o różnej zawartości popiołów lotnych między 28 i 90 dniem dojrzewania betonów. Do tabeli 8.6 wkraść się prawdopodobnie błąd, trudno bowiem uwierzyć, aby napowietrzona próbka betonu po 90 dniach twardnienia miała większą o około 16 MPa wytrzymałość na ściskanie niż próbka nienapowietrzona, przygotowana z tej samej mieszanki betonowej i dojrzewająca przez ten sam okres.

Wyniki identyfikacji faz tworzących matrycę cementową analizowanych betonów obejmowały rezultaty badań XRD oraz oznaczeń DTA/TG wykonanych na próbkach po 180 dniach twardnienia. Wyniki te uzupełnione zostały starannie udokumentowanymi badaniami SEM/EDS, które uwiaryściły szereg interesujących szczegółów morfologii stwardniałych zaczynów cementowo-popiołowych. Badania potwierdziły zróżnicowany wpływ poszczególnych partii popiołów lotnych na skład fazowy produktów hydratacji oraz zmniejszenie się zawartości portlandytu w zaczynie cementowym wraz z wprowadzeniem do niego popiołu lotnego. Należy zaznaczyć, że uzyskane informacje dotyczą kierunków obserwowanych zmian matrycy cementowej, nie mają jednak charakteru badań ilościowych. Analiza składu fazowego tak złożonych układów jak układ cement-popiół-woda jest trudna i zawsze budzi mniej lub bardziej uzasadnione wątpliwości. Pomimo tego należałoby, omawiając skład fazowy badanych zaczynów, nieco uwagi poświęcić opisowi tworzenia się uwodnionych siarczanoglinianów wapnia i relacji ettringit-monosulfat w badanym układzie, zwłaszcza, że tego ostatniego Autor nie wykrył na rentgenogramach.

Podrozdziały 8.5 „Charakterystyka porów powietrznych” oraz 8.6 „Przepuszczalność jonów chlorkowych” są przygotowane bardzo dobrze i stanowią wraz z przyporządkowanymi im załącznikami (płytki DVD) zwarte całości. Mogą być też traktowane jako wprowadzenie w tematykę badań odporności betonów na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie. Ocenę odporności betonów na działanie mrozu Autor oparł na pomiarach zmian rezonansowego modułu sprężystości dojrzewających przez 28 dni próbek betonu, poddanych następnie 100 i 150 cyklom zamrażania i rozmrażania oraz na badaniach odporności betonów na powierzchniowe łuszczenie w obecności soli odładzających. We wszystkich nienapowietrzonych betonach poddanych 150 cyklom zamrażania i rozmrażania obserwowano znaczące zmniejszenie rezonansowego modułu sprężystości, znacznie większe

w betonach zawierających popioły lotne niż w betonach, które nie zawierały popiołów. Wprowadzenie środka napowietrzającego spowodowało, że zmiany rezonansowego modułu sprężystości w wyniku cyklicznego zamrażania i rozmrażania próbek były na tyle małe, że można je było uznać za nieistotne.

Ciekawe spostrzeżenia Autora dotyczą również odporności na powierzchniowe łuszczenie betonów w obecności soli odladzających zamrażanych i odmrażanych po 28 i 90 dniach dojrzewania. Oznaczeń masy złuszczeń po 28 i 56 cyklach zamrażania i rozmrażania mgr inż. Mariusz Dąbrowski dokonał na powierzchniach formowania próbek oraz na powierzchniach odstoniętych w wyniku przecięcia próbek betonowych. Napowietrzanie betonów we wszystkich przypadkach ograniczyło masę złuszczeń powierzchniowych betonów, zmniejszył się również stosunek m_{56}/m_{28} . Autor stwierdził również, że ocena odporności na powierzchniowe złuszczenia uzależniona jest od rodzaju eksponowanej powierzchni próbki. W próbkach, w których przedmiotem badań była „powierzchnia formowana” stosunek m_{56}/m_{28} był większy od 2, zaś w próbkach, w których badano „powierzchnie cięte” stosunek ten nie przekraczał 1,6. Dobrze byłoby, gdyby Autor spróbował wyjaśnić przyczyny tych różnic. Tabela 8.14 zawiera prawdopodobnie błąd edytorski, gdyż jedna z wartości stosunku m_{56}/m_{28} podana w tabeli wynosi aż 20,6.

W kolejnym rozdziale (Rozdział 9) „Wpływ aktywacji popiołów lotnych wapiennych na mikrostrukturę i właściwości betonów” mgr inż. Mariusz Dąbrowski przedstawił wyniki badań betonów, do wytworzenia których użyty został aktywowany popiół wapienny. Aktywacja polegała na zmieleniu popiołu lub usunięciu z niego frakcji ziarnowej $>125 \mu\text{m}$. Popiół wprowadzany był do mieszanki betonowej jako oddzielny składnik – dodatek (tabela 9.1) lub jako składnik użytych cementów wieloskładnikowych (tabela 9.2). Rozdział otwiera opis składu badanych betonów i zestawienie wyników badań podstawowych cech fizycznych mieszanek betonowych i betonów, w tym wytrzymałości betonów na ściskanie po 28 i 90 dniach ich dojrzewania. Prezentowane przez Autora wyniki badań nie budzą istotnych zastrzeżeń. Równie dobrze prezentują się wyniki oznaczeń rozkładów wielkości porów przeprowadzonych metodą porozymetrii rtęciowej, charakterystyka porów powietrznych w betonie, wyniki oznaczeń podciągania kapilarnego oraz rezultaty badań przepuszczalności jonów chlorkowych. Rozdział zamykają wyniki badań odporności betonów na powierzchniowe łuszczenie po 28 i 90 dniach ich dojrzewania. Betony, w których około 30% cementu zastąpione zostało wapiennym popiołem lotnym można zakwalifikować do kategorii „dobrej” odporności na powierzchniowe łuszczenie. Badane w takich samych warunkach betony, do wytwarzania których użyte zostały cementy wieloskładnikowe mogą być zakwalifikowane do kategorii „bardzo dobrej” odporności na powierzchniowe łuszczenie.

Podsumowanie wyników badań zaprezentowane przez Autora jako rozdział 10. jest obszernie, obejmuje 9 stron, zawiera jedną tabelę oraz 7 rysunków. Jest bardzo dobre. Napisane zostało z pasją i wydaje się jak najlepsze świadectwo Piszącemu. Intencjonalnie szukając błędów w tekście, można ich znaleźć niewiele, a większość nasuwających się uwag jest dyskusyjna. Oto jedna z nich: „Zmienność składu chemicznego i właściwości fizycznych PLW nie wpłynęła na zmianę właściwości mechanicznych” (str. 136). Takie zdanie wydaje się nadmiernie kategoryczne. Dobrze byłoby jakoś zdefiniować zakres zmienności popiołów oraz zmienić końcowy fragment zdania, np.: „...nie wpłynęła w istotny sposób na zmianę

właściwości mechanicznych...” Na tej samej stronie: „...wynikającą ze zwiększenia udziału PLW w betonach z 20% do 40%...” To nie tak, chodzi o zwiększenie „zastąpienia” cementu w betonie. I jeszcze jedna uwaga. Kontynuując badania i dyskutując problemy kompatybilności domieszek i spoiw (zwłaszcza, gdy zawierają one popioły lotne o dużej zawartości węgla), dobrze byłoby odnosić się w przyszłości do całkowitej (adsorpcyjnej) powierzchni właściwej, a nie powierzchni kinetycznej oznaczanej porównawczą metodą Blaine’a.

Autor zamyka rozprawę rozdziałem zatytułowanym „Wnioski końcowe”. Przedstawione wnioski nie budzą istotnych zastrzeżeń. Nieco niepokoi wniosek 5. Nie kwestionuję jego słuszności wynikającej z przedstawionych wyników badań, ale wydaje mi się, iż Autor jest chyba nadmiernie stanowczy, odnosząc swoje obserwacje jedynie do zawartości C₃A w cemencie, pomijając rolę jaką mogą odegrać inne składniki cementu, a także wpływ składu fazy amorficznej popiołów lotnych oraz zawartość w nich siarczanów. W bardzo rozbudowanym wniosku 10. można dostrzec sprzeczność pomiędzy informacjami zawartymi w punkcie (a) i w punkcie (c).

Recenzenci prac doktorskich kończą zwyczajowo swe rozważania uwagami o niezręcznościach i błędach językowych dostrzeżonych w pracy, aby następnie zdezawuować znaczenie tych błędów na tle osiągnięć eksperymentalnych. Liczba takich uwag jest bez wątpienia uzależniona w dużej mierze od wrażliwości leksykalnej recenzenta i nie wydaje się celowym ich przytaczanie, chociaż szereg sformułowań i określeń znajdujących się w pracy jest niezręcznych i może utrudnić zrozumienie tekstu. Kilka takich przykładów podałem omawiając poszczególne rozdziały pracy. Pozostając wierny tradycji, sugeruję, aby Autor przygotowując tekst do druku bardzo uważnie go sprawdził i poprawił wszystkie fragmenty o wątpliwej jakości.

Podsumowując, stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wymagania stawiane przez Ustawę o tytule i stopniach naukowych i wnioskuję o jej dopuszczenie do publicznej obrony przed Radą Naukową Instytutu Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

*Witrek
Jawlich*