

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 mgr inż. Małgorzaty Gołaszewskiej pt.: „**Wpływ wapienia na kształtowanie się właściwości cementów wieloskładnikowych wapienno-żuźlowych**”

Przedłożona do oceny praca doktorska Pani mgr inż. Małgorzaty Gołaszewskiej stanowi wartościowe studium poświęcone modyfikacji właściwości zaczynów i zapraw przez dodatek granulowanego żuźła wielkopieczowego i wapienia.

Spośród materiałów stosowanych w technologii cementu i betonu granulowane żuźle wielkopieczowe, obecne w praktyce budowlanej od ponad 60 lat, zajmują ważną pozycję, jako klasyczny zamiennik klinkieru cementu portlandzkiego, wykazujący zarówno właściwości hydrauliczne, jak i dobre właściwości pucolanowe. 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 żuźła (a raczej ograniczaniu w warunkach polskich), szczególnego znaczenia nabiera implementacja innych (poza żuźlem) materiałów, rekomendowanych w normie EN 197-1, a przede wszystkim wapienia, w technologii cementów wieloskładnikowych, m.in. z żuźlem. Potencjalne zasoby wapienia, nawet jako surowca ubocznego, są (jak na razie) i będą (?) w najbliższej przyszłości dostępne bez ograniczeń.

W ostatnim czasie nastąpił wyraźny wzrost zapotrzebowania na cement, co przy restrykcjach dotyczących zwiększania produkcji klinkieru czyni problem substytutów klinkieru niezwykle ważnym.

Tak więc tematyka „cementy wieloskładnikowe” jest stale aktualna i warta podejmowana nie tylko ze względu na konieczność ograniczenia emisji technologicznego CO<sub>2</sub> związanego z produkcją klinkieru, ale również, co wskazała Autorka w rozdziale wprowadzającym w tematykę pracy, ze względu na specyfikę klinkieru, żużla i wapieni jako produktów związanych z miejscem powstawania (surowce, technologia). Pomimo wielu opracowań i dość ugruntowanej wiedzy, nie wszystko jeszcze na temat badanych przez nią skojarzonych materiałów zostało powiedziane. Ich potencjalna aplikacja na dużą skalę wymaga precyzyjnych danych dotyczących różnych właściwości, w pierwszej kolejności urabialności czy cech użytkowych; dane te można zgromadzić jedynie drogą weryfikacji doświadczalnej.

Praca licząca 209 stron podzielona jest na 2 części: literaturową i doświadczalną; wykaz literatury liczy 218 pozycji, a więc sporo.

Część ogólna - wprowadzająca pracy zawiera:

- wprowadzenie przedstawiające podstawowe definicje oraz związane informacje dotyczące materiałów badanych w pracy, jak również przesłanki uzasadniające podjęcie tematu;
- cele i zakres pracy:
  - określenie wpływu dodatku wapieni różnego pochodzenia (i o różnych właściwościach) na właściwości cementów portlandzkich wapiennych
  - charakterystykę cementów portlandzkich żużlowych oraz hutniczych z udziałem żużli o różnych właściwościach
  - charakterystykę cementów portlandzkich wieloskładnikowych.

Część literaturowa stanowi omówienie literatury z podziałem na 3 podrozdziały, z których:

- pierwszy przedstawia genezę i charakterystyki różnych materiałów wapiennych pod względem składu chemicznego, fazowego, uziarnienia i innych właściwości związanych z działaniem wapienia jako składnika spoiwa w

procesie hydratacji cementów i w kształtowaniu właściwości użytkowych zaprawy;

-- drugi poświęcony jest charakterystyce i działaniu granulowanego żużla wielkopieczowego w kształtowaniu właściwości użytkowych hydratyzującego zaczynu cementowego i zaprawy;

-- trzeci dotyczy cementów trójskładnikowych żużlowo - wapiennych.

Część doświadczalną pracy stanowią trzyetapowe badania własne z wykorzystaniem metod standardowych i wybranych technik fizykochemicznych, zastosowanych w celu oceny materiałów, postępu hydratacji i parametrów reologicznych towarzyszących uwadnianiu materiałów; część eksperymentalna zakończona jest podsumowaniem i wnioskami.

W opracowaniu literaturowym prezentowanej pracy, które oceniam jako obszerne i rzetelnie, Pani mgr inż. Małgorzata Gołaszewska posłużyła się licznymi źródłami pochodzącymi z różnych stron świata, co niewątpliwie przyczyniło się do obiektywnego i generalnego naświetlenia omawianych zagadnień. Korzystała głównie z prac powstałych w XXI w., ale w zestawieniu bibliograficznym znajdują się też wartościowe publikacje wcześniejsze. Tu zaznaczam, że niektóre dane bibliograficzne w spisie literatury wymagają uzupełnienia. Autorka uwzględniła dorobek wszystkich liczących się autorów krajowych i zagranicznych. Całość zwięźle podsumowała. Oprócz rozdziałów bardziej rozbudowanych, do których będą nawiązywać poszczególne etapy części doświadczalnej (np. dotyczących kształtowania cech użytkowych czy kinetyki wydzielania ciepła), Doktorantka zasygnalizowała też problematykę, która nie jest związana bezpośrednio z pracą (np. trwałość kompozytów zawierających kamień wapienny), ale proporcje są tu zachowane.

W części doświadczalnej Pani mgr inż. Małgorzata Gołaszewska pierwszej kolejności w scharakteryzowała materiały zastosowane w pracy - cementy, wapienie i żużle - pod względem składu chemicznego, zawartości faz klinkierowych w cementach i uziarnienia.

Liczba eksperymentów przeprowadzonych w trzech etapach dotyczących spoiw kolejno: cementów portlandzkich wapiennych, cementów portlandzkich żuźlowych oraz hutniczych cementów trójskładnikowych żuźlowo - wapiennych, w sensie zarówno liczby poszczególnych kategorii materiałów oraz przygotowanych z ich udziałem mieszanek spoiwowych, a następnie próbek zapraw/zacznów stosownie do potrzeb zastosowanych w pracy procedur i technik jest duża i dobrze świadczy o pracowitości Autorki. Wyniki badań są dobrze udokumentowane i stwarzają możliwości gruntownego, przedyskutowania wpływu kamienia wapiennego na kinetykę hydratacji, reologię oraz inne właściwości spoiwa cementowego oraz cementowo-żuźlowego, jak również przeprowadzenia analizy porównawczej.

Każda grupa spoiw jest początkowo poddawana określeniu parametrów reologicznych różnymi metodami. Wyniki są wzajemnie korelowane i dyskutowane w funkcji uziarnienia, zawartości dodatku mineralnego i ew. udziału fazy glinianowej. W dyskusji Autorka stosuje analizę czynnika ANOVA co stanowi, podobnie jak w przypadku innych badań, solidną podbudowę przedstawionych spostrzeżeń (*w każdej nauce jest tyle prawdy, ile jest w niej matematyki - I. Kant*).

Wyniki szeroko prowadzonych badań cech reologicznych spoiw stanowią bardzo istotną wartość dodaną pracy i są jej najmocniejszym atutem.

W następnej kolejności w każdym etapie Pani mgr inż. Małgorzata Gołaszewska bada kinetykę procesu wydzielania ciepła. Wyniki pomiarów kalorymetrycznych oddają zarówno przebieg zmian ciepła hydratacji (a więc szybkości reakcji) w czasie, jak też narastanie ilości ciepła (a więc produktu hydratacji) w początkowym (do 72h) etapie wiązania i twardnienia.

Badania kalorymetryczne pokazują, że zarówno zwiększenie udziału zamiennika klinkieru, czy dodatku(ów) mineralnego w spoiwie, jak i zastosowanie materiału „grubszego” - mniej miałkiego, zmniejsza nieco, w ciągu pierwszych kilkudziesięciu godzin, zarówno ilość wydzielonego ciepła (po określonym czasie od zapoczątkowania hydratacji) jak i maksymalne szybkości wydzielania ciepła. Można jednak zauważyć, że tzw. okres uspienia na krzywej  $dQ/dt$  nie ulega wydłużeniu. Analiza wyników obliczeń i ich graficznej

wizualizacji wskazuje na aktywny udział badanych dodatków mineralnych w procesie hydratacji faz klinkierowych. Autorka analizuje w kolejnych podsumowaniach zarówno działanie nukleacyjne drobinek wapienia, jak też udział żużla w tworzeniu tzw. fazy C-S-H. Wyniki badań kalorymetrycznych stanowią wartościowy wkład w dziedzinę termochemii hydratacji cementu.


Autorka dokonała też oceny standardowych cech użytkowych: czasu (początku) wiązania, wytrzymałości na ściskanie i zginanie.

Wyniki testów standardowych (czas wiązania, wytrzymałość) mają niewątpliwie spory walor praktyczny – potwierdzając znane prawidłowości dotyczące opóźnienia początku wiązania i przebiegu narastania wytrzymałości. Informują detalicznie o tym jakich wyników należy się spodziewać kojarząc cement  $X_1$ ,  $X_2$  (z żużlem czy bez żużla) ... z wapieniem  $Y_{1, 2, 3}$ , aby otrzymać spoiwo określonej kategorii. Wskazują na synergię oddziaływania dodatków wapienia i żużla, co umożliwi wytworzenie spoiwa o dobrych właściwościach przy zwiększonej substytucji klinkieru.

Bardzo obszerny program badań w sensie mnogości kompozycji zestawów spoiwowych, koncentracja na wybranych metodach, mnogość wyników do dyskusji z pewnością wyczerpały możliwości czasowe/organizacyjne Doktorantki ale też z pewnością stanowią wystarczający i cenny dorobek naukowy jako podstawę opracowania dysertacji. Jest zrozumiałe, że poszerzenie programu o inne techniki badawcze nie było na tym etapie konieczne. Niemniej jednak zapraszam Doktorantkę do dyskusji naukowej i pytam, jak w świetle danych literaturowych wyjaśniłaby na poziomie „mikro” (badania reakcji chemicznych, mikrostruktury itp.) stwierdzony makroskopowo efekt synergii oddziaływania żużla i kamienia wapiennego. Jak również zapytałabym o to, w jakim zakresie uziarnienie kamienia wapiennego ma wpływ/nie ma wpływu na badane procesy.

Przedstawioną pracę oceniam pozytywnie jako studium porządkujące zagadnienie jednoczesnego działania żużla i kamienia wapiennego na właściwości spoiwa cementowego czy betonu wytworzonego z jego udziałem.

Stwierdzam, że praca mgr inż. Pani mgr inż. Małgorzaty Gołaszewskiej spełnia wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Wydziału Budownictwa Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'A. Mi. W. G.', is positioned to the right of the main text block.

Kraków, 11 czerwca 2019r.