

RECENZJA
rozprawy doktorskiej mgr inż. Alicji Wieczorek
pt. „Wpływ zamrażania wody na wybrane właściwości fizyczne
kompozytów cementowych”

1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawę formalną opracowania opinii stanowi pismo z dnia 26.03.2018 r. skierowane do mnie przez Dziekana Wydziału Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska Politechniki Łódzkiej, prof. dra hab. inż. Marka Lefika. W piśmie zawarto informację o powołaniu mnie przez Radę Wydziału w dn. 15.03.2018 r. na recenzenta rozprawy doktorskiej autorstwa mgr inż. Alicji Wieczorek pt.: „Wpływ zamrażania wody na wybrane właściwości fizyczne kompozytów cementowych”. Do pisma załączono kopię rozprawy, której promotorem jest dr hab. inż. Marcin Koniorczyk, prof. PŁ.

2. Tematyka i układ rozprawy

Przedmiotem opiniowanej rozprawy są badania laboratoryjne betonów i zapraw cementowych, mające na celu określenie zmian ich porowatości, wytrzymałości, sztywności, przepuszczalności właściwej i absorpcyjności wody pod wpływem cyklicznego zamrażania i odmrażania. Na podstawie eksperymentów doktorantka stawia sobie za cel wykazanie słuszności 3 następujących tez:

- **„Proces cyklicznego zamrażania i odmrażania kapilarno-porowatych materiałów budowlanych nasyconych wodą skutkuje zmianą rozkładu porowatości i w konsekwencji zniszczeniem mikrostruktury.**
- **Istnieje zależność pomiędzy przepuszczalnością a wytrzymałością betonów nienapowietrzanych poddanych cyklicznemu zamrażaniu wody. Wraz z postępowaniem zniszczenia betonu, opisanego przy pomocy zmiany modułu sprężystości, wzrasta przepuszczalność właściwa.**
- **Wzrost przepuszczalności materiału spowodowany cyklicznym zamrażaniem i odmrażaniem uwarunkowany jest zmianą rozkładu wielkości porów w matrycy cementowej powstałej w wyniku postępującej degradacji mrozowej.”**

Myślą przewodnią przedstawionej pracy jest więc to, że śledzenie zmian czasowych charakterystyk materiałów o matrycy cementowej, które zależne są od struktury porowatości otwartej, może pośrednio służyć także do oceny postępu uszkodzeń mrozowych. Przesłanką ku temu działaniu jest fakt, że takie uszkodzenia są bezsprzecznie związane z rozrostem mikrospękań i powierzchni wewnętrznej materiału. Z kolei głębsze zrozumienie tego typu współzależności umożliwi w perspektywie coraz bardziej miarodajne przewidywanie trwałości kompozytów cementowych.

Rozprawa doktorska liczy 192 strony i składa się kolejno z następujących części: spisu treści, 8 rozdziałów (łącznie ze wstępem i podsumowaniem), bibliografii, 10 załączników oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. W obrębie całej pracy zamieszczono ponumerowanych: 89 rysunków, 68 tablic, 48 wzorów, 141 pozycji cytowanej literatury (w tym 23 normatywy, raporty i rekomendacje

techniczne). **Co istotne, dysertacja powstała w ramach grantu NCN nr UMO-2014/15/B/ST8/02854.**

We wstępie (str. 7-12) omówiono przedmiot rozprawy i uzasadniono istotność poruszanego tematu z uwagi na trwałość mrozową, tak ważnych w inżynierii budowlanej, kompozytów cementowych. Omówiono pokrótce podstawowe mechanizmy uszkodzania struktury betonów i zapraw na skutek występowania w ich porach lodu oraz wymagania stawiane betonom z uwagi na ich trwałość wg PN-EN 206. Przedstawiono także wstępne badania własne (odsyłając do załącznika I) nt. zmian wybranych cech fizycznych zapraw cementowych, które poddano cyklicznemu działaniu mrozu. Testowane pilotażowo zaprawy miały zróżnicowane receptury ze względu na stosunek w/c (0,4 lub 0,5) i ilość domieszek napowietrzających. Stwierdzony w przypadku zapraw bez domieszek lub z ich niewielką zawartością spadek wytrzymałości na ściskanie, wzrost współczynnika absorpcji wody i zmiana porowatości (zmniejszenie udziału ilości porów o średnicach do ok. 200 nm i powiększenie tych o średnicach większych od ok. 300 nm) łącznie z rozpoznaniem literaturowym zagadnienia, pozwoliły doktorantce na sensowne sformułowanie celów pracy i programu eksperymentów. Na końcu wprowadzenia odsyła się czytelnika także do załącznika II – bardzo ważnej części rozprawy, biorąc pod uwagę jej tematykę wiodącą. Można w nim znaleźć inne, wstępne badania zaprawy cementowej o w/c=0,4 nt. doboru odpowiedniej temperatury suszenia próbek przeznaczonych do pomiarów porozymetrycznych, przepuszczalności właściwej i intensywności podciągania kapilarnego. Na podstawie uzyskanych wyników, z punktu widzenia postawionych tez oraz w ramach rozsądnego kompromisu pomiędzy czasochłonnością przygotowań próbek, a wprowadzeniem możliwie jak najmniejszych zmian do mikrostruktury badanych materiałów, doktorantka postanawia słusznie wybrać temperaturę suszenia równą 60°C.

Rozdziały 2 (str. 13-34) i 3 (str. 35-60) wprowadzają czytelnika w świat podstawowych pojęć związanych z poruszaną problematyką oraz analizowany jest w nich bardziej szczegółowo aktualny stan wiedzy w dostępnej literaturze fachowej. Omówione zostają takie istotne zagadnienia, jak wpływ struktury porów betonu na kształtowanie jego właściwości wilgotnościowych, formy występowania wody w porach materiału w zależności od temperatury i ciśnienia czy rodzaje jej transportu. W tej części pracy zwrócono również uwagę na procesy fizyczne związane z zamrażaniem wody w materiałach porowatych, sposoby kształtowania mrozoodporności betonów i zapraw (napowietrzanie, „regulacja” rozstawu porów powietrznych i/lub stosowanie niższego w/c w recepturach) oraz mechanizmy, które w dniu dzisiejszym przyjmuje się powszechnie przy tłumaczeniu natury mrozowej degradacji kompozytów cementowych. Opisuje się w tym zakresie m.in.: „mechanizm zamkniętego zbiornika”, ciśnienie krystalizacji, współdziałanie ciśnienia hydraulicznego i osmotycznego w trakcie zamrażania wody porowej, efekt różnicy ciśnień pary nad lodem i przechłodzoną cieczą oraz model „mikrosoczewek lodowych”. Podniesiono też zagadnienie szybkości zmian temperatury i krytycznego stopnia wypełnienia porów wodą, po przekroczeniu którego wymienione mechanizmy mogą wystąpić razem, a ich efekty mogą mieć charakter synergiczny. Słusznie powołano się w tym miejscu na najważniejsze, pionierskie publikacje z tej dziedziny, tj. m.in.: Powers (1949, 1954, 1975), Powers i Helmuth (1953), Litvan (1973), Beaudoin i MacInnis (1974), Fragerlund (1975, 1977, 1995), Setzer (2001), a także na ważne prace, które powstały na ten temat w naszym kraju.

Autorka dokonała w omawianych rozdziałach skrupulatnego porównania istniejących metod oceny mrozoodporności kompozytów cementowych, w tym wg standardów PN-B, ASTM i CEN, gdzie podstawowe kryteria odporności materiału oparto o porównanie cech wytrzymałościowych, ubytku masy lub odkształcalności po odpowiedniej ilości cykli zamrażania i odmrażania. W podsumowaniu tego zestawienia trafnie zauważono, że choć wiarygodne badania mrozoodporności powinny możliwie najwierniej oddawać rzeczywiste warunki środowiskowe, to rodzaje testów laboratoryjnych, które powszechnie uznano w tym zakresie, mogą tylko częściowo je przybliżyć z uwagi na przyspieszony charakter i specyficzne warunki. Z drugiej strony, dostarczają one na pewno cennych danych jakościowych nt. odporności danego materiału na działanie zmiennych temperatur. Dlatego, pomimo szeregu badań przeprowadzonych na ten temat, wciąż pozostaje sprawą otwartą poszukiwanie nowych metod oceny mrozoodporności betonów i zapraw – tym bardziej, że mamy do czynienia z nieustannym rozwojem inżynierii materiałowej na tym polu. W tym kontekście, prowadzona w następnych rozdziałach analiza eksperymentalna zmian mrozowych porowatości,

przepuszczalności właściwej, absorpcyjności wody oraz odkształcalności betonów i zapraw, łącznie o 12 różnych recepturach, jest jak najbardziej celowa.

Kończąc tą część pracy, na podstawie subiektywnego przeglądu literatury, doktorantka omówiła także związki, jakie występują pomiędzy budową mikrostruktury materiału porowatego, stopniem jego nasycenia, kruchymi mikrouszkodzeniami a przepuszczalnością właściwą. Pokazała tym samym pośrednio, że badania rozkładów porowatości, łącznie z oceną odkształcalności i zdolności materiału do transportu cieczy lub gazów, mogą dostarczyć istotnych informacji nt. kształtowania trwałości mrozowej kompozytów cementowych.

Rozdział 4 (str. 61-66) przeznaczono na zwięzłe przedstawienie podstawowych charakterystyk technicznych składników użytych do receptur badanych betonów i zapraw cementowych. Jest to w oczywisty sposób bardzo ważne także dla innych badaczy, chcących ewentualnie porównać swoje wyniki z tymi, które zaprezentowano w rozprawie.

Podobnie jak rozdziały 2 i 3, rozdział 5 (str. 67-76) ma dla czytelnika charakter kompendium z punktu widzenia interpretacji przedstawionych dalej eksperymentów. Określono w nim charakterystyki materiałowe, które mierzono osobiście w przypadku badanych betonów i zapraw przed związaniem (konsystencja metodą opadu stożka, zawartość powietrza metodą ciśnieniową) i po związaniu (wytrzymałość na ściskanie i zginanie, moduł sprężystości, prędkość fal ultradźwiękowych, przepuszczalność właściwa, współczynnik absorpcji wody, rozkład średnic porów). Opisano także szerzej podstawy teoretyczne wykorzystywanej przez autorkę porozymetrii rtęciowej – co ważne, podając zalety i ograniczenia tej metody. Ponadto, przedstawiono sposób badania prędkości fal ultradźwiękowych w próbkach, przepuszczalności właściwej za pomocą oceny przepuszczalności gazu oraz zastosowane warunki badania mrozoodporności betonów i zapraw zgodnie z PN-B.

Kolejne dwa rozdziały, tj. 6 (str. 77-94) i 7 (str. 95-116), stanowią najważniejszą część rozprawy, w której doktorantka przedstawia (odsyłając po szczegółowe dane do załączników III-X) rezultaty własnych badań laboratoryjnych, potwierdzających słuszność postawionych na wstępie tez.

W rozdziale 6 przebadano pod kątem oceny mrozoodporności 6 betonów oznaczonych symbolami B_1 i B_2 (na bazie cementu CEM III/A 42,5 N-LH/HSR/NA odpowiednio z w/c=0,4 i 0,45), B_3 i B_4 (na bazie cementu CEM I 42,5 R odpowiednio z w/c=0,4 i 0,45) oraz A_1 i A_2 (na bazie cementu CEM I 42,5 N/NA odpowiednio z w/c=0,4 i 0,5). Wszystkie mieszanki zaprojektowano z wykorzystaniem piasku naturalnego i kruszywa granitowego o maksymalnym uziarnieniu do 16 mm oraz z dodatkiem domieszek upłynniających z wyjątkiem betonu A_2. Nie zdecydowano się na napowietrzanie betonów, aby móc ze względów naukowych zaobserwować efekty destrukcyjnego działania mrozu na matrycę cementową bez wpływu tego czynnika i znacząco przyspieszyć czas trwania eksperymentów, z uwagi na zaplanowanie ich bardzo szerokiego wachlarza.

Z powodu braku usystematyzowanych procedur, dotyczących oceny odporności betonów na działanie mrozu pod kątem zmian ich przepuszczalności, doktorantka opracowała 2 metody badawcze w tym zakresie. Uzyskane wyniki porównała z tymi, które otrzymała stosując podejścia standardowe, w których ocenie podlega zmiana wytrzymałości i sztywności materiału po określonej liczbie cykli mrozowych.

W pierwszej metodzie, wg której przebadano betony B_1-B_4, wykorzystano próbki walcowe 15 cm x 30 cm, na których mierzono zmiany przepuszczalności właściwej (po rozcięciu na mniejsze walce o wysokości 48 mm), wytrzymałość na ściskanie, moduł Younga i prędkość fal ultradźwiękowych. Badania przepuszczalności wykonywano na każdej próbce dwukrotnie – przed i po określonej liczbie cykli, każdorazowo po wysuszeniu elementu. Ze względów statystycznych próbki grupowano z uwagi na zadawane ilości cykli mrozowych tak, aby początkowe wartości średnie przepuszczalności każdej z grup były możliwie najbardziej zbliżone do średniej wszystkich próbek. Zmiany wytrzymałości na ściskanie określano także na kostkach sześciennych o boku 10 cm. W miarę możliwości, w wymienionych typach badań zadawano do 300 cykli mrozowych – łącznie na 246 próbkach. W wyniku badań stwierdzono względne zwiększenie przepuszczalności właściwej – przeciętnie o dwa rzędy w przypadku betonów B_1 i B_3 po 150 cyklach i B_2 po 250 cyklach. Zmiany te miały charakter wykładniczy wraz z ilością cykli. Natomiast nie wykazano jednoznacznie tego typu zależności w przypadku betonu B_4, w którym po 250 cyklach zwiększenie przepuszczalności w stosunku do wartości początkowej nie było większe niż 10-krotne. Znacznie mniejsze różnice zanotowano w spadkach wytrzymałości na ściskanie – np. serii B_1 średnio o 7,8% wartości początkowej po 150 cyklach i serii B_2-B_4 o ok. 10% po 300 cyklach (na próbkach

kostkowych). Względnie mała była również zmiana modułu Younga – tylko do 5% wartości początkowej po odpowiednio identycznej liczbie cykli. W efekcie stwierdzono także, wg systematyki tzw. "metody zwykłej", mrozoodporność klasy F150 betonu B_1 i F300 betonów B_2-B_4. W podsumowaniu tej części eksperymentów autorka mogła w pewny sposób stwierdzić, że kształt i rozmiary próbek mają istotne znaczenie w ocenie mrozoodporności materiału porowatego, gdyż inne wnioski o odporności badanych materiałów można wysnuć na podstawie zmian przepuszczalności, a inne na podstawie zmian wytrzymałości i sztywności betonów B_1-B_4. Zaletą takiej procedury jest z kolei fakt, że zmiany przepuszczalności można ocenić na tych samych elementach. Dodatkową kwestią jest jednak to, że wpływ na wyniki w tym wypadku ma również konieczność przeprowadzenia dwukrotnego suszenia próbek, nawet pomimo zastosowania do tego celu temperatury 60°C.

Z wymienionych powodów doktorantka opracowała metodę drugą, w której badania, zarówno zmian przepuszczalności właściwej, jak i modułu Younga w efekcie cyklicznego działania mrozu, przeprowadzono na tych samych próbkach walcowych 15 cm x 30 cm. W tym podejściu, dopiero po zmierzeniu odkształcalności betonu na walcach, cięto je na mniejsze o wysokości 48 mm w celu określenia ich przepuszczalności. Podkreślono jednak, że wadą drugiej z metod jest niemożliwość zbadania wpływu destrukcji mrozowej na właściwości transportowe tej samej próbki materiału. Pomiarów wytrzymałości na ściskanie dokonywano na kostkach sześciennych o boku 10 cm. W tym cyklu eksperymentów wykorzystano betony A_1 i A_2, poddając je działaniu do 150 cykli mrozowych. Łącznie użyto 24 próbek do pomiarów wytrzymałości, 24 do pomiarów modułu Younga i uzyskanych z nich 90 próbek do oceny przepuszczalności. Wg systematyki tzw. "metody zwykłej" stwierdzono mrozoodporność klasy F150 i F50 odpowiednio betonów A_1 i A_2. Równolegle wykazano brak zmian przepuszczalności gazu w serii próbek A_1 i jej kilkudziesięciokrotny wzrost w przypadku serii A_2 po 150 cyklach. Podobnie, w przypadku oceny degradacji modułu Younga pokazano, że beton A_1 był mniej podatny na działanie mrozu niż A_2 (odpowiednio zanotowano średnie spadki względne modułu o ok. 5% i 50%). Wykazano ponadto wykładniczy charakter zmienności przepuszczalności właściwej betonu A_2 od liczby cykli i zaproponowano w jego przypadku uzasadnioną statystycznie zależność (także wykładniczą) zmiany przepuszczalności właściwej od parametru uszkodzenia wywołanego działaniem mrozu.

W rozdziale 7 dokonano oceny mrozoodporności 6 zapraw cementowych, które oznaczono symbolami: ZN_1 i ZN_2 (na bazie cementu CEM I 42,5 N/NA i piasku zgodnego z wymaganiami PN-EN 196-1, odpowiednio z w/c=0,5 i 0,4), Z_1 i Z_2 (na bazie cementu CEM I 42,5 R i piasku naturalnego, odpowiednio z w/c=0,45 i 0,4), Z_3 i Z_4 (na bazie cementu CEM III/A 42,5 N-LH/HSR/NA i piasku naturalnego, odpowiednio z w/c=0,45 i 0,40). Wszystkie zaprawy zarobiono z domieszkami upłynniającymi z wyjątkiem ZN_1. W tym wypadku także nie zdecydowano się na ich napowietrzanie z podobnych powodów, jak przy badaniu betonów.

Próbki zapraw ZN przeznaczono do badań wytrzymałościowych i podciągania kapilarnego po zadaniu do 150 cykli zamrażania i odmrażania. Wykonano je w formie beleczek 4 cm x 4 cm x 16 cm, z których po zdarceniu wierzchniej warstwy pobrano także odwierty 10 mm x 20 mm do testów porozymetrycznych. Sporządzono łącznie po 12 beleczek z dwóch serii ZN, z których na każdą przewidzianą ilość cykli mrozowych pobrano po 4 próbki do badań wytrzymałościowych, 3 do badań podciągania kapilarnego i 5 do testów porozymetrycznych. 2 ostatnie grupy elementów suszono do stałej masy przed pomiarem. Wraz z postępującą liczbą cykli odnotowano wzrost współczynnika absorpcji wody i spadek wytrzymałości na ściskanie zaprawy ZN_1 – odpowiednio o ok. 20% i 28% wartości początkowej po 150 cyklach zamrażania i odmrażania. Nie stwierdzono z kolei zmian w podciąganiu kapilarnym zaprawy ZN_2, a jej wytrzymałość po 150 cyklach spadła średnio tylko o 7%. Równolegle wykazano, że w zaprawie ZN_1 zmieniła się struktura porowa w efekcie działania cykli mrozowych. Nastąpiło przesunięcie dominującej średnicy porów – zwiększyła się objętość porów o średnicy 200 nm ÷ 10 µm, a zmniejszyła o średnicy poniżej 150 nm.

W dalszej kolejności przystąpiono do badań wytrzymałości, przepuszczalności właściwej, współczynnika absorpcji wody i rozkładów porowatości zapraw serii Z, zadając do 100 i 150 cykli zamrażania i odmrażania próbkom odpowiednio z serii Z_1 i Z_2 oraz Z_3 i Z_4. Badania wytrzymałości na zginanie i ściskanie przeprowadzono na beleczkach 4 cm x 4 cm x 16 cm nie poddanych działaniu mrozu na odpowiednio 3 i 6 próbkach. Z kolei zmiany, zarówno przepuszczalności właściwej, jak i współczynnika absorpcji wody zapraw Z_1-Z_4, mierzono po zadanych cyklach mrozowych na tych samych walcach 50 mm x 70 mm – łącznie w ilości 81 sztuk.

Rozkład średnicy porów określano na odwiertach 10 mm x 20 mm, które pobrano z walców. Ze względów statystycznych wykonywano z reguły po 3 odwierty w tych walcach, których przepuszczalność była najbardziej zbliżona do wartości średnich w ramach danej serii. Co istotne, na potrzeby oceny zmian mrozowych przepuszczalności i porowatości zapraw, doktorantka musiała również sformułować własne procedury postępowania z uwagi na brak standaryzacji w tym zakresie. W wyniku pomiarów, podobnie jak w przypadku betonów, stwierdzono zmiany przepuszczalności właściwej, które na koniec badań uległy zwiększeniu w stosunku do wartości początkowej przeciętnie o 2 rzędy w zaprawach Z_1 i Z_2, o 3 rzędy w zaprawie Z_3 i prawie o 1 rząd w Z_4. Wykazano także wykładniczy charakter zmian przepuszczalności zapraw Z_1-Z_3 w uzależnieniu od ilości cykli mrozowych. Wyniki równoległych badań odnotowano także, że współczynnik absorpcji wody uległ finalnie wzrostowi w zaprawie Z_1 średnio ok. 2,2 razy, a w Z_3 – 4,8 razy. Z kolei w zaprawach Z_2 i Z_4 końcowe wartości tego współczynnika nie przekraczały średnio jego 2-krotnej wartości początkowej. Powyższe wyniki znalazły także odzwierciedlenie w ocenie rozkładów porowatości. Początkowo dominująca objętość porów koncentrowała się wokół tych, o średnicach od ok. 30 nm do 50 nm. Na skutek zadania cykli mrozowych, z wyjątkiem zaprawy Z_4, zmniejszyła się znacząco objętość porów w tym przedziale kosztem większych pustek (mikrospektań) o średnicach od ok. 0,5 μm do 3 μm . Ponadto, rozkłady objętości porów w zależności od ich średnicy uzyskały w przypadku serii próbek Z_1-Z_3 charakter bimodalny. Wykazano także wykładniczy charakter zależności pomiędzy wzrostami mrozowymi przepuszczalności właściwej i współczynnika absorpcji wody zbadanych zapraw.

Zasadniczą część rozprawy zakończono na rozdziale 8 (str. 117-120), omawiając najważniejsze, osiągnięte wyniki poznawcze i, co ważne, zasygnalizowano dalszy, planowany kierunek badań.

Podsumowując niniejszy punkt stwierdzam, że układ rozprawy jest prawidłowy (przyjęta ilość rozdziałów i załączników, kolejność poruszanych zagadnień, kompozycja, umiejscowienie rysunków i tablic). Strona graficzna i edycyjna pracy została przygotowana starannie, a omawianie poruszanej problematyki jest zasadniczo czytelne. W szczególności, sposób ustalenia programu badań w kontekście postawionych na wstępie tez świadczy o zdobyciu przez doktorantkę odpowiednio wysokiego warsztatu naukowego. Spis cytowanej literatury jest wystarczający. Z uwagi na ogólnie przyjęty sposób pisania prac doktorskich autorka już na wstępie rozprawy mogłaby pokusić się o bardziej jednoznaczne skonfrontowanie swoich celów badawczych z obecnym stanem wiedzy, zawartym w literaturze przedmiotu.

3. Ocena merytoryczna rozprawy

3.1. Ocena doboru tematu i postawionego celu

Prawidłowe przewidywanie trwałości materiałów i konstrukcji budowlanych to w chwili obecnej jedno z ważniejszych zadań inżynierii budowlanej. Zagadnienie to jest szczególnie istotne w przypadku budowli strategicznych, od których zależy niejednokrotnie nie tylko komfort, lecz także bezpieczeństwo wielu ludzi. Natomiast w codziennym życiu jest to często związane z dużą odpowiedzialnością ekonomiczną i prawną producentów materiałów budowlanych, projektantów i wykonawców.

Ocena trwałości materiałów dostarcza również wyzwania od strony naukowej. Chcąc przewidzieć prawidłowe ich funkcjonowanie po wbudowaniu w rzeczywisty obiekt, np. w perspektywie kilkudziesięciu lat, należy formułować procedury laboratoryjne, które powinny być w miarę możliwości jak najszybsze i jednocześnie miarodajne. Na pewno, jednym z podstawowych zadań w tym zakresie jest badanie mrozoodporności, szeroko stosowanych w inżynierii lądowej, kompozytów cementowych. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że choć powstało już na ten temat wiele prac naukowych, to, z uwagi na nieustanne wprowadzanie nowych rozwiązań technologicznych przy produkcji materiałów i coraz wyższe wymagania stawiane budownictwu, omawiana kwestia pozostaje wciąż otwarta. W chwili obecnej z pewnością możemy stwierdzić, że odporność materiałów porowatych o matrycy cementowej na cykliczne działanie mrozu wiąże się z ich zdolnością do przeciwstawiania się ewolucji kruchych uszkodzeń struktury. Uszkodzenia te powstają od dodatkowych naprężeń, które wywołuje wzrost kryształów lodu oraz transport ciepła i masy. Działanie

mrozu prowadzi więc nieuchronnie, w większym lub mniejszym stopniu, do zmiany rozkładu średnic porów takich kompozytów. W tym kontekście, badanie zmian tych z charakterystyk materiałowych, które silnie zależą od struktury porowej, dostarczyć może nowych, cennych informacji o mechanizmie rozwoju zniszczeń mrozowych. Wymusza to jednocześnie konieczność sformułowania nowych procedur badawczych od strony eksperymentalnej oraz uzupełnia wiedzę m.in. nt. ewolucji parametrów pozwalających opisać sprzężony proces mechaniczno-cieplno-wilgotnościowy w ośrodkach porowatych. Ich uwzględnienie jest np. niezbędne w prawidłowym przewidywaniu trwałości mrozowej betonów i zapraw na gruncie teorii wieloskładnikowego ośrodka ciągłego. W świetle przytoczonych faktów oceniam bardzo wysoko dobór tematu rozprawy i postawione w niej cele naukowe.

3.2. Ocena wartości naukowej

W ramach pracy doktorantka osiągnęła szereg wyników natury poznawczej i praktycznej, które szerzej omówiono już w 2. punkcie recenzji. Listę najważniejszych z nich, wg mojej opinii, przedstawiam poniżej:

- 1) Przeprowadzono kompleksowe pomiary zmian przepuszczalności właściwej, wytrzymałości na ściskanie i odkształcalności 6 betonów, poddanych cyklicznemu działaniu mrozu. Receptury betonów zostały zasadniczo zróżnicowane ze względu na rodzaj użytego cementu (portlandzki lub hutniczy) i stosunek wodno-cementowy ($w/c=0,4$; $0,45$ lub $0,5$). Próbki kondycjonowano zgodnie z wymaganiami PN-B dotyczącymi oznaczania tzw. „mrozoodporności zwykłej”. W efekcie tych badań wykazano:
 - zależność o charakterze wykładniczym pomiędzy wzrostem przepuszczalności właściwej betonów a ilością przebytych cykli mrozowych (z wyjątkiem serii A_1 i B_4).
 - zależność o charakterze wykładniczym pomiędzy wzrostem przepuszczalności właściwej i izotropowym parametrem uszkodzenia betonu A_2 w efekcie działania cykli mrozowych.
- 2) Opracowano 2 własne procedury badawcze do oceny współzależności pomiędzy wzrostem przepuszczalności właściwej i spadkiem modułu Younga betonu, które wywoływane są przez ewolucję kruchych, mrozowych uszkodzeń struktury materiału. Potwierdzono jednocześnie istotny wpływ wymiarów i kształtu próbek na uzyskiwane relacje pomiędzy zmianami tych wielkości. Wynika stąd pośrednio, że, aby poprawnie formułować modele ośrodków ciągłych służących do przewidywania trwałości mrozowej kompozytów cementowych, nieodzowne jest uwzględnienie m.in. prędkości zmian temperatury w kontekście wywoływanych przez nie ciśnień krystalizacji, a także ciśnień osmotycznych i hydraulicznych. Wobec tego, niezbędna jest także znajomość zmian struktury porowatości materiału w trakcie kolejnych cykli mrozowych, co zostało wstępnie przebadane w opiniowanej pracy.
- 3) Przeprowadzono kompleksowe pomiary zmian wytrzymałości na ściskanie, współczynnika absorpcji wody i rozkładów średnic porów w przypadku 2 zapraw cementowych, poddanych cyklicznemu działaniu mrozu. Zaprawy wykonano na bazie cementu portlandzkiego i piasku „normowego”, a ich receptury zróżnicowano ze względu na stosunek wodno-cementowy ($w/c=0,4$ lub $0,5$). Próbki kondycjonowano zgodnie z wymaganiami PN-B dotyczącymi oznaczania tzw. „mrozoodporności zwykłej”. W efekcie tych badań wykazano:
 - współzależności jakościowe pomiędzy wzrostem współczynnika absorpcji wody, spadkiem wytrzymałości na ściskanie a zmianami porowatości zaprawy o $w/c=0,5$ (zwiększyła się objętość porów o średnicy $200\text{ nm} \div 10\text{ }\mu\text{m}$, a zmniejszyła o średnicy poniżej 150 nm) oraz nie wykazano istotnych zmian tego typu w zaprawie o $w/c=0,4$.
- 4) Przeprowadzono kompleksowe pomiary zmian przepuszczalności właściwej, współczynnika absorpcji wody i rozkładów średnic porów w przypadku 4 zapraw cementowych, poddanych cyklicznemu działaniu mrozu. Zaprawy wykonano z piaskiem naturalnym, a ich receptury zostały zróżnicowane zasadniczo ze względu na rodzaj cementu (portlandzki lub hutniczy) i stosunek

wodno-cementowy ($w/c=0,4$ lub $0,45$). Próbki kondycjonowano zgodnie z wymaganiami PN-B dotyczącymi oznaczania tzw. „mrozoodporności zwykłej”. W efekcie tych badań wykazano:

- zależność o charakterze wykładniczym pomiędzy wzrostem przepuszczalności właściwej zapraw a ilością przebytych cykli mrozowych (z wyjątkiem serii Z_4).
 - wzrost współczynnika absorpcji wody zapraw wraz z liczbą przebytych cykli mrozowych.
 - współzależności jakościowe pomiędzy wzrostem przepuszczalności właściwej, wzrostem współczynnika absorpcji wody a zmianami porowatości zapraw (zwiększyła się objętość porów o średnicach od ok. $0,5 \mu\text{m}$ do $3 \mu\text{m}$, a zmniejszyła o średnicach od ok. 20 nm do $0,2 \mu\text{m}$) z wyjątkiem serii Z_4.
 - zależność o charakterze wykładniczym pomiędzy wzrostami przepuszczalności właściwej i współczynnika absorpcji wody zapraw w efekcie działania cykli mrozowych.
- 5) Zbadano ilościowo wpływ temperatury suszenia próbek z zaprawy cementowej na zmiany rozkładów średnic porów, co wykorzystano w sposób racjonalny przy przygotowaniu próbek do pomiarów współczynnika absorpcji wody i porozymetrii (wybrano temperaturę suszenia równą 60°C).
- 6) Dostarczono wielu cennych danych nt. charakterystyk materiałowych testowanych rodzajów betonów i zapraw, które w perspektywie mogą okazać się szczególnie przydatne w przypadku walidacji lub weryfikacji modeli mechaniki uszkodzeń ośrodków wieloskładnikowych, służących do oceny trwałości mrozowej kompozytów cementowych.

4. Uwagi

- 1) Ze względów metodycznych na str. 17 należało podać, że transport wody w określonych warunkach wilgotnościowych odbywa się częściowo dzięki dyfuzji powierzchniowej, co przecież zasygnalizowano na rys. 2.5. Z kolei, na str. 35 warto byłoby dodać, że podwyższona porowatość strefy przejściowej między kruszywem a zaczynem cementowym m.in. wynika również z lokalnie zwiększonego stosunku wodno-cementowego. Na str. 52 korzystnie byłoby zilustrować na wykresie zależność przepuszczalności względnej fazy gazowej ośrodka od stopnia wypełnienia jego porów wodą w celu pokazania, jak ważne jest odpowiednie wysuszenie próbek w badaniach przepuszczalności. Wykresy tego typu można znaleźć np. w pracy: V. Baroghel-Bouny i in., *Characterization and identification of equilibrium and transfer moisture properties for ordinary and high-performance cementitious materials*, Cement and Concrete Research, 29, 1999, str. 1225-1238.
- 2) Wzór (5.1) nie jest jedynym w mechanice uszkodzeń, który podaje zależność między izotropowym parametrem uszkodzenia a modułami Younga materiału z mikrospekkaniami i bez. Został on wyprowadzony wg zasady równoważności odkształceń. Np., zgodnie z zasadą równoważności energii, można wyprowadzić inną relację.
- 3) Relacja z czasami przejścia podłużnej fali dźwiękowej $(t_0/t_n)^2$, służąca do określenia spadku tzw. względnego, dynamicznego modułu sprężystości, jest (np. przy założeniu izotropii materiału) zależna bezpośrednio od zmian 3 parametrów: modułu Younga, współczynnika Poissona i gęstości. Brak jest komentarza na ten temat.
- 4) Szkoda, że w rozdziale 6 testowano wg „metod pierwszej i drugiej” betony o innych recepturach. Wówczas wnioski płynące z porównania opracowanych procedur byłyby silniej uzasadnione. Podobnie, zakresy programów badań zapraw serii ZN i Z różniły się. Choć można się tego domyślać, autorka nie podaje dokładnie, czemu tak się stało.
- 5) Rys. 7.4 ze względów metodycznych nie jest poprawny. Na rys. środkowym zaznaczono rysy, chcąc pokazać zapoczątkowanie uszkodzenia mrozowego, które, jak wynika z rysunku dolnego, skutkuje odłupaniem części matrycy znajdującej się przy przewężeniu pora. Na rys. dolnym usunięto jednak części odłupane, które nie mogły w rzeczywistości zniknąć i poszerzyć średnicy

pora. Bardziej poprawne byłoby narysowanie narastających w matrycy, w wyniku wystąpienia dodatkowych ciśnień, nowych porów w formie mikroszczelin – podobnych do tych, które pokazano na zdjęciach (rys. 6.5). Te mikrouszkodzenia struktury wywołają globalnie nieznaczny, trwały przyrost objętości ośrodka.

- 6) W przyszłych badaniach, w celach poznawczych, warto również rozważyć pomiary zmian mrozowych innych charakterystyk kompozytów cementowych, które zależą od struktury porowatości. Mogą to być m.in.: współczynnik przewodnictwa cieplnego, współczynnik dyfuzji pary wodnej i wilgoci powierzchniowej, współczynnik Poissona, parametry określające pęczanie lub parametry występujące w warunkach plastyczności i inicjacji kruchych uszkodzeń materiału w złożonych stanach naprężenia.

Uwagi edycyjne:

- 1) Niekiedy w rozprawie można spotkać nieprecyzyjnie podane informacje. Np., w uzupełnieniu do wiadomości przedstawionych w tabl. 2.2, warto byłoby podać nie tylko szacunkowy czas, potrzebny do przerwania ciągłości kapilar zaczynu cementowego, lecz także warunki termiczne przechowywania próbek i rodzaj cementu, w przypadku których uzyskano takie dane. Z kolei, przedostatnie zdanie na str. 16 zwraca uwagę na fakt, że udziały poszczególnych faz wody w materiale są zależne m.in. od warunków wysychania. Przecież podobnie można stwierdzić, że tak się dzieje w procesie przeciwnym. Korzystniej byłoby podać, że udziały faz wody zależą od warunków początkowo-brzegowych i geometrii danego przypadku.
- 2) Praca nie jest w zupełności wolna od błędów frazeologicznych. Np., w ostatnim zdaniu na str. 16, należało napisać, że rodzaje transportu poszczególnych faz wody, które dominują w porach materiału w zależności od ich średnic, przedstawiono na rys. 2.5, zamiast: „Transport cieczy w materiałach w zależności od wielkości porów i stopnia ich wypełnienia zamieszczono na Rys. 2.5.”
- 3) Jak na standardy rozprawy doktorskiej, zbyt często omija się przecinki, przy rozdzielaniu zdań składowych w zdaniach złożonych, a także używa przyimka *dla* przy łączeniu go z nazwami określającymi np. materiały i wielkości. Zgodnie z zasadami poprawnej polszczyzny powinien on być łączony z nazwami istot żywych.
- 4) Na str. 9 powołano się na PN-EN 206-1, odsyłając do pozycji [16] w spisie literatury. Jednak w bibliografii pod nr [16] można znaleźć dane normatywu PN-EN 196-1.
- 5) Po niektórych wzorach, podając objaśnienia symboli, użyto w pojedynczych przypadkach innych oznaczeń niż w samym wzorze (np. (5.2), (5.6)).
- 6) Na początku p. 3.3, w drugim zdaniu, niefortunnie wymieniono tlen i azot, przez co, w kontekście zdania pierwszego, omylnie można zakwalifikować te gazy jako czynniki, które agresywnie działają na matrycę cementową.
- 7) W tabl. 7.2 wartość średnia f_c zaprawy ZN_1 po 50 cyklach mrozowych nie wynika z wartości poszczególnych pomiarów.

5. Wnioski końcowe

W opiniowanej rozprawie doktorskiej mgr inż. Alicji Wieczorek przedstawiono kompleksowe rezultaty własnych badań eksperymentalnych kompozytów cementowych, poddanych cyklicznemu działaniu mrozu (łącznie kilkanaście receptur). Badania miały na celu określenie wywołanych w ten sposób zmian: rozkładów średnic porów, przepuszczalności właściwej, współczynnika absorpcji wody, wytrzymałości na ściskanie i sztywności. Wykazano przy tym szereg interesujących

współzależności pomiędzy wymienionymi charakterystykami oraz opracowano w celu ich stwierdzenia odpowiednie procedury badawcze. Są to główne osiągnięcia pracy. Co istotne, autorka w ramach rozprawy musiała opanować szereg technik laboratoryjnych – często czasochłonnych, oraz trudny aparat pojęciowy związany z opisem teoretycznym procesów fizycznych, które zachodzą podczas zamrażania wody w materiałach porowatych. Jednocześnie wykazała się w bardzo dobrym stopniu znajomością aktualnego stanu wiedzy w poruszonym zakresie tematycznym oraz umiejętnością prowadzenia i planowania badań naukowych na poziomie pracy doktorskiej. Należy także stwierdzić, że wyniki zawarte w opiniowanej rozprawie dotyczą ważnych praktycznie problemów związanych z ochroną budynków i budowli przed działaniem mrozu.

Stwierdzam, że cele postawione na początku rozprawy zostały osiągnięte na poziomie wymagań stawianych rozprawom doktorskim w stopniu wyróżniającym się. Badania te wymagają dalszego rozwoju, na co doktorantka sama zwraca uwagę w ostatnim rozdziale pracy. Otwiera to przed nią drogę do twórczej pracy naukowej w przyszłości.

Uwagi wymienione w punkcie 4 mają charakter dyskusyjny lub porządkowy.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia wymagania, o których mowa w „Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14.03.2003 z późniejszymi zmianami i stawiam wniosek o dopuszczenie jej do publicznej obrony. Ponadto, biorąc pod uwagę udokumentowany dorobek publikacyjny autorki oraz wyniki uzyskane w rozprawie na podstawie szeroko zakrojonych i żmudnych badań eksperymentalnych, uważam, że opiniowana praca zasługuje na wyróżnienie.

Zbigniew Perkowski