Wpłynęło dnia 2019-04-04
Nr sprawy DI-I-8459/19

Centralna Komisja do Spraw Stopni i Tytułów

Wniosek

z dnia 29.03.2019

o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

w dziedzinie **nauk technicznych** w dyscyplinie **inżynieria chemiczna**

1. Imię i nazwisko: **Łukasz Kotwica**
2. Stopień doktora: **doktor nauk technicznych w dyscyplinie technologia chemiczna**
3. Tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego:

   Reakcja krzemionka–alkalia w zaprawach z cementu glinowego
4. Wskazanie jednostki organizacyjnej do przeprowadzenia postępowania habilitacyjnego:

   Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
5. Oświadczam, że zapoznałem się z klauzulą informacyjną (RODO) dotyczącą przetwarzania danych osobowych w Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów – zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2016/679 z dnia 27 kwietnia 2016r. w sprawie ochrony osób fizycznych w związku z przetwarzaniem danych osobowych i w sprawie swobodnego przepływu tych danych oraz uchylenia dyrektywy 95/46/WE (RODO) – dostępną na stronie www.ck.gov.pl

Kotwica

.....

(podpis wnioskodawcy)

Załączniki:

1. Dane kontaktowe
2. Kopia dokumentu potwierdzającego posiadanie stopnia doktora
3. Autoreferat przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych
   a. w języku polskim (załącznik 3a)
   b. w języku angielskim (załącznik 3b)
4. Wykaz opublikowanych prac naukowych lub twórczych prac zawodowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki
5. Oświadczenia współautorów publikacji
6. Oświadczenie Centrum Transferu Technologii Akademii Górniczo – Hutniczej, Oddział Ochrony Własności Intelektualnej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie, dotyczące udziału w patentach i zgłoszeniach patentowych
7. Monografia
8. 2 płyty CD zawierające Wniosek oraz komplet wszystkich wymienionych załączników w formie elektronicznej

CENTRALNA KOMISJA
DO SPRAW STOPNI I TYTUŁÓW

Warszawa, 6 września 2019 r

BCK-VI-L-8459/2019

Dziekan
Wydziału Inżynierii Materiałowej
i Ceramiki
Akademii Górniczo-Hutniczej
im. Stanisława Staszica
w Krakowie

Centralna Komisja do Spraw Stopni i Tytułów na podstawie art. 18 a ust. 5 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 poz. 1789), ***związku z art. 179 ust. 2 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1669) z dnia 30 sierpnia 2018r.***, zwana dalej ustawą, informuje, iż w dniu 6 września 2019 r. powołała komisję habilitacyjną, w skład której wchodzą:

1. przewodniczący komisji – prof. Andrzej Jarzębski – Instytut Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach
2. sekretarz – dr hab. Janusz Partyka – Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
3. recenzent – dr hab. Agnieszka Królicka – Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
4. recenzent – prof. Andrzej Noworyta – Politechnika Wrocławska
5. recenzent – dr hab. Sylwester Kalisz – Politechnika Śląska w Gliwicach
6. członek komisji – prof. Jerzy Lis – Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
7. członek komisji – dr hab. Paweł Wawrzyniak – Politechnika Łódzka

w celu przeprowadzenia postępowania habilitacyjnego **dr. ŁUKASZA KOTWICY** wszczętego w dniu 4 kwietnia 2019 r., w dziedzinie *nauk technicznych*, w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Jednocześnie zwracamy się do Rady Wydziału z uprzejmą prośbą o powiadomienie, w imieniu Centralnej Komisji, ww. osób o powołaniu ich w skład przedmiotowej komisji oraz o przekazanie dokumentacji kandydata.

W załączeniu Centralna Komisja przekazuje dokumentację, o której mowa w art. 18a ust. 1 ustawy, w formie papierowej

Do wiadomości:
dr Łukasz Kotwica

SEKRETARZ KOMISJI
Prof. dr hab. Bronisław Sitek

Centralna Komisja do Spraw Stopni i Tytułów
Plac Defilad 1 (Pałac Kultury i Nauki, XXIV p.)
00-901 Warszawa

tel. 22/ 656-63-22
fax: 22/ 656 63 28
e-mail: kancelaria@ck.gov.pl
www.ck.gov.pl

Klauzula informacyjna dotycząca przetwarzania danych osobowych w Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów dostępna jest na stronie: www.ck.gov.pl

CENTRALNA KOMISJA
DO SPRAW STOPNI I TYTUŁÓW

REKTOR
Akademii Górniczo-Hutniczej
im. Stanisława Staszica w Krakowie
prof. dr hab. inż. Tadeusz Słomka
2019 -11- 26

Warszawa, 8 listopada 2019 r.

BCK-VI-L-8459/2019

Rektor
Akademii Górniczo-Hutniczej
im. Stanisława Staszica
w Krakowie

Uprzejmie informuję, że Centralna Komisja do Spraw Stopni i Tytułów na podstawie art. 18 a ust. 5 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) w zw. z art. 179 ust. 2 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1669) zmieniła swoje postanowienie z dnia 6 września 2019 r. w sprawie powołania komisji habilitacyjnej w postępowaniu habilitacyjnym **dr. Łukasza Kotwicy.** Zmiana polega na tym, że zamiast dr hab. Sylwestra Kalisza powołuje się w ww. postępowaniu na recenzenta dr hab. Beatę Grobelną z Uniwersytetu Gdańskiego.

Przewodniczący Komisji

prof. dr hab. inż. Kazimierz Furtak

Do wiadomości:
- dr Łukasz Kotwica

SEKRETARIAT
Prorektora ds. Nauki
Wpłynęło dnia 26. LIS. 2019
Zarejestrowano pod nr 645
podpis

SEKRETARIAT
REKTORA
Wpłynęło dnia 2019 -11- 25
Zarejestrowano pod nr 1365
podpis

Centralna Komisja do Spraw Stopni i Tytułów
Plac Defilad 1 (Pałac Kultury i Nauki, XXIV p.)
00-901 Warszawa

tel. 22/ 656-60-98
fax: 22/ 656 63 28
e-mail: kancelaria@ck.gov.pl
www.ck.gov.pl

Klauzula informacyjna dotycząca przetwarzania danych osobowych w Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów dostępna jest na stronie: www.ck.gov.pl

dr inż. Łukasz Kotwica
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Technologii Materiałów Budowlanych

Kraków, 29.03.2019

AUTOREFERAT

Opis dorobku i osiągnięć naukowych

1. Imię i nazwisko: Łukasz Kotwica

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytuł rozprawy doktorskiej

2004 magister inżynier, kierunek Technologia chemiczna, specjalność: Materiały budowlane, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

2009 doktor nauk technicznych, dyscyplina: technologia chemiczna, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, tytuł rozprawy doktorskiej: „Wpływ redyspergowalnych proszków polimerowych na proces hydratacji wybranych minerałów klinkierowych cementu", promotor prof. dr hab. inż. Jan Małolepszy

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

VIII–X 2005	Visiting researcher w School of Civil Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN, USA
VII–IX 2006	Visiting researcher w School of Civil Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN, USA
X 2008 – IX 2009	asystent w Katedrze Technologii Materiałów Budowlanych Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie
od X 2009	adiunkt w Katedrze Technologii Materiałów Budowlanych Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789):

a) tytuł osiągnięcia naukowego

„Reakcja krzemionka – alkalia w zaprawach z cementu glinowego"

b) autor, tytuł publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzent wydawniczy

Monografia: Łukasz Kotwica „Reakcja krzemionka–alkalia w zaprawach z cementu glinowego" (2019), Prace Komisji Nauk Ceramicznych, Polski Biuletyn Ceramiczny, Polska Akademia Nauk – Oddział w Krakowie, Polskie Towarzystwo Ceramiczne – CERAMIKA, Vol. 127, ISSN 0860-3340, ISBN 978-83-65955-25-8, Kraków, 2019, recenzent wydawniczy: prof. dr hab. inż. Wiesława Nocuń-Wczelik

c) omówienie celu naukowego ww. pracy i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Trwałość to jedna z najważniejszych właściwości materiałów. Jest ona szczególnie istotna w przypadku materiałów budowlanych, które ze względu na specyfikę ich stosowania powinny zapewniać stabilność konstrukcji przez odpowiednio długi czas, nawet w warunkach niekorzystnego oddziaływania środowiska. Dbałość o zapewnienie jak najdłuższego czasu istnienia wznoszonych obiektów znajduje swoje odzwierciedlenie zarówno we współczesnych trendach badawczych, jak również w normalizacji. Przykładem tego drugiego może być wprowadzenie pojęcia klas ekspozycji[1] w przypadku betonów zwykłych. Ze względu na skalę stosowania mineralnych materiałów wiążących oraz wytwarzanych z nich materiałów takich jak zaprawy oraz betony, nawet niewielka poprawa trwałości prowadząca do wydłużenia czasu eksploatacji obiektu, skutkuje znacznymi oszczędnościami ze względu na poprawę efektywności ekonomicznej przedsięwzięć inwestycyjnych. Co nie mniej istotne, zmniejsza również skutki środowiskowe związane z wytwarzaniem materiałów budowlanych, jak również wznoszeniem konstrukcji. Przedstawiona praca wpisuje się w ten obszar badań, poszerzając stan wiedzy na temat jednego z rodzajów korozji betonu a mianowicie reakcji kruszyw krzemionkowych z alkaliami[2] zawartymi w betonie, jak również dostarczanymi z zewnątrz. Problem ten jest szeroko badany na świecie ze względu na straty związane ze szkodliwą reaktywnością niektórych kruszyw stosowanych do produkcji betonu. W prezentowanej pracy po raz pierwszy podjęto się oceny możliwości występowania tego rodzaju reakcji w zaprawach z cementu glinowego. Uzyskane wyniki pozwoliły na poszerzenie wiedzy odnośnie nie tylko tego zjawiska, ale pozwoliły na wyciągnięcie wniosków, co do mechanizmu reakcji krzemionka – alkalia o charakterze bardziej ogólnym, również w odniesieniu do betonów z cementu portlandzkiego.

Reakcja kruszyw zawierających aktywną krzemionkę z alkaliami jest przedmiotem badań od lat 40-tych XX wieku. Zagadnienie to jest szeroko opisywane w literaturze. Wynika to ze wspomnianej powyżej skali zjawiska i wiążących się z tym zniszczeń konstrukcji oraz ogromnymi kosztami ich remontów. Najczęściej przyczyną szkodliwej reakcji są alkalia zawarte w betonie, pochodzące przede wszystkim z cementu a dodatkowo kruszywa, domieszek i dodatków. Są to przede wszystkim

---

[1] Norma PN-EN 206-1: Beton zwykły: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność

[2] Ze względu na to, że badania dotyczą nie tylko korozji kruszywa powodowanej przez wodorotlenki metali alkalicznych, ale również ich sole, dla uproszczenia opisów zdecydowano się na zastosowane terminu „alkalia" do określenia związków sodu i potasu stosowanych w badaniach, niezależnie czy będą to wodorotlenki czy ich sole.

wodorotlenki potasu i sodu rozpuszczone w fazie ciekłej zaczynu. Zdecydowana większość badań tego typu korozji dotyczy właśnie oddziaływania alkaliów zawartych w betonie na aktywną krzemionkę zawartą w kruszywie. Podstawowy mechanizm niszczenia betonu proponowany w literaturze to rozpuszczanie reaktywnej krzemionki zawartej w kruszywie i powstawanie pęczniejącego żelu krzemionkowo-alkalicznego. Pęcznienie żelu powoduje ekspansję i powstawanie siatki spękań prowadzących do zniszczenia konstrukcji. Kruszywa podatne na reakcję alkalia – krzemionka to przede wszystkim te, które zawierają bezpostaciowe formy tlenku krzemu jak opal czy szkła wulkaniczne, jak również formy metastabilne takie jak trydymit, krystobalit czy kwarc będący w stanie naprężeń oraz mikrokrystaliczne, silnie zdefektowane formy jak chalcedonit. Kluczową rolę w procesie korozyjnym odgrywa zasadowość środowiska. Aktualne piśmiennictwo podaje, że korozja kruszywa występuje przy odpowiednio wysokim stężeniu jonów hydroksylowych, wynoszącym co najmniej 0,2 mol/dm^3. Wiąże się to z postulowanym przez Dent Glasser i Kataokę oraz powszechnie akceptowanym w literaturze mechanizmem, według którego jony hydroksylowe, atakują grupy silanolowe na powierzchni aktywnej krzemionki jak również wiązania Si-O-Si. Badania procesu korozyjnego skupiają się w dużej mierze na składzie fazy ciekłej zaczynu, przede wszystkim jej zasadowości mierzonej stężeniem jonów hydroksylowych.

Od lat 70-tych XX wieku w kręgu zainteresowań badaczy znalazła się również reakcja krzemionka–alkalia występująca w przypadku betonów i zapraw poddanych działaniu środków odladzających. Zagadnienie to szeroko badał Chatterji. Jego badania wykazały, że w roztworach chlorków sodu i potasu ekspansja próbek jest większa niż w roztworach wodorotlenków tych metali o analogicznym stężeniu molowym. W świetle dominującego w literaturze poglądu, że reakcję krzemionka-alkalia rozpoczyna atak jonów wodorotlenowych na wiązania Si-OH i Si-O-Si, pojawia się pytanie o mechanizm działania roztworów soli takich jak np. chlorki, które przecież nie stanowią bezpośredniego źródła tych jonów. W literaturze znaleźć można kilka wyjaśnień tego procesu. Model zaproponowany przez Chatterji i współpracowników zakłada dyfuzję jonów sodu oraz potasu do ziaren aktywnej krzemionki. W celu zachowania elektroobojętności układu, wraz z kationami alkalicznymi, do ziaren krzemionki dyfundują również jony hydroksylowe. Ekspansja wynika z różnicy pomiędzy wielkością strumienia materiału dyfundującego do ziaren krzemionki oraz strumienia materiału dyfundującego z ziaren krzemionki do fazy ciekłej. W tym drugim przypadku są to przede wszystkim jony krzemianowe. Z tego punktu widzenia, według Chatterji, kluczowa jest obecność jonów wapniowych, które zmniejszają szybkość przechodzenia jonów krzemianowych do roztworu. Model ten został użyty do wyjaśnienia mechanizmu wpływu chlorków i innych soli na inicjowanie oraz przebieg reakcji krzemionka – alkalia. Zakłada on, że kationy alkaliczne z soli dyfundują do ziaren krzemionki razem z grupami hydroksylowymi pochodzącymi z rozpuszczającego się wodorotlenku wapnia, pochodzącego ze stwardniałego zaczynu cementowego. Jony wapniowe dyfundują znacznie wolniej od potasowych czy sodowych ze względu na ich większy rozmiar. Model Chatterji zakłada, że czynnikiem niezbędnym do wystąpienia korozji jest w tym przypadku obecność w materiale stałego wodorotlenku wapnia, który jest źródłem jonów hydroksylowych.

Według Glassera oraz innych autorów, mechanizm w jaki sole wpływają na przebieg reakcji krzemionka-alkalia polega na pośrednim zwiększaniu zasadowości fazy ciekłej w zaczynie. Jony chlorkowe dostarczane przez sól są wbudowywane w uwodnione gliniany wapnia, natomiast aby zachowana była elektroobojętność układu, jony hydroksylowe są uwalniane do roztworu. Powoduje to zwiększanie pH fazy ciekłej i umożliwia inicjację procesu korozyjnego. Zagadnienie to jest jednak bardziej złożone, ponieważ wyróżniono dwa mechanizmy powstawania soli Friedela ($3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CaCl_2{\cdot}10H_2O$) w zaczynie poddanym działaniu chlorków. Pierwszy z nich – adsorpcyjny nie powoduje zwiększenia pH, natomiast drugi, polegający na wymianie jonowej skutkuje zwiększeniem pH.

Podsumowując, mechanizm wpływu roztworów soli na inicjację i przebieg reakcji krzemionka-alkalia w betonach z cementu portlandzkiego nie jest do dziś w pełni wyjaśniony. Czynnikiem, którego wpływ nie może być kwestionowany jest zwiększenie stężenia kationów alkalicznych w roztworze działającym na ziarna reaktywnej krzemionki. Wątpliwości budzi jednak w opinii autora znaczenie postulowanego w literaturze mechanizmu zwiększania stężenia jonów hydroksylowych jako skutku tworzenia się uwodnionych podwójnych wodorotlenków np. chloroglinianu wapnia (soli Friedela).

Wątpliwości te wydają się tym bardziej uzasadnione, że jak okazało się w ostatnich latach, również organiczne sole sodu i potasu powodują intensywną korozję kruszyw w betonach z cementu portlandzkiego. Środki odladzające na bazie octanów i mrówczanów zaczęto stosować na lotniskach w latach 90-tych XX wieku. Ich wprowadzenie wynikało ze stosunkowo niewielkiego oddziaływania korozyjnego na elementy samolotów. Dodatkowo są one bardziej przyjazne środowisku w porównaniu z wcześniej stosowanymi środkami. Jednym z pierwszych projektów badawczych poświęconych temu zagadnieniu był projekt prowadzony przez uniwersytety Clemson oraz Purdue w latach 2005-2007. Autor był członkiem zespołu realizującego ten projekt w ramach swojego pobytu na Purdue University jako visiting researcher w roku 2005 oraz 2006. Doświadczenia i wnioski z badań przeprowadzonych podczas realizacji tego projektu stały się inspiracją do podjęcia kolejnych badań nad mechanizmem reakcji krzemionka-alkalia. Wyniki tych badań oraz hipotezy dotyczące reakcji krzemionka-alkalia zostały zaprezentowane w monografii przedstawionej jako osiągnięcie naukowe w postępowaniu habilitacyjnym.

Jednym z zadań, którymi zajmowałem się w trakcie realizacji projektu były badania składu chemicznego fazy ciekłej wyciśniętej z betonów poddanych działaniu stężonych roztworów octanów i mrówczanów sodu oraz potasu a także wodorotlenku sodu. Okazało się, że zwłaszcza w przypadku octanów, stężenia jonów hydroksylowych w fazie ciekłej zaczynu były na poziomie kilkudziesięciu milimoli, co jest wartością bardzo małą w porównaniu ze wspomnianym poziomem 0,2 mol/dm^3 uznawanym w literaturze jako minimalna wartość progowa dla reakcji krzemionka-alkalia w betonie. Pomimo to, stężone roztwory wspominanych soli powodowały bardzo duże ekspansje, zarówno zapraw jak i betonów. Wartości ekspansji w roztworach soli organicznych były większe niż w przypadku wodorotlenku sodu, w przypadku którego z kolei, stężenie jonów hydroksylowych było o rząd większe. Była to obserwacja dość zaskakująca, zważywszy na wcześniejsze, opisane w literaturze rozważania przypisujące kluczową rolę jonom hydroksylowym. Zjawisko nie zostało wyjaśnione i do dnia dzisiejszego brakuje w literaturze jego wyjaśnienia. Jedyną próbą znalezienia takiego wyjaśnienia były badania Giebsona i współautorów. Założyli oni, że w fazie ciekłej betonu poddanego działaniu roztworu octanu potasu następuje tworzenie się kompleksów wapnia z jonami octanowymi. Powstawanie takich kompleksów powodować miałoby zwiększenie rozpuszczalności wodorotlenku wapnia i co za tym idzie zwiększenie stężenia jonów hydroksylowych. Możliwość tworzenia kompleksów octanowych wapnia autorzy potwierdzili za pomocą odpowiednich obliczeń, natomiast nie byli w stanie wykazać ich obecności bezpośrednio w badanych roztworach żadną z użytych metod badawczych. Wyniki badań roztworów octanu potasu nasyconych względem wodorotlenku wapnia wykazały zwiększające się pH układu, jak również wzrost stężenia jonów wapniowych w roztworze wraz ze wzrostem stężenia octanu potasu. Jednakże wzrost stężenia wapnia w układzie o ok. 50%, wynikający ze zwiększenia rozpuszczalności wodorotlenku wapnia nie jest w stanie wyjaśnić zwiększenia pH o 0,6 jednostki. Autorzy nie wzięli w swoich rozważaniach pod uwagę szeregu czynników takich jak wpływ stężenia i siły jonowej na iloczyn jonowy wody oraz aktywność wody czy też wpływ efektu solnego występującego w stężonych roztworach. Autorzy starali się wyjaśnić przyczynę wzrostu pH w fazie ciekłej betonów poddanych działaniu octanów, jednak pomiary bezpośrednie przez nich prowadzone wskazują na zmniejszanie się pH fazy ciekłej, co częściowo jest zgodne z wynikami przytoczonymi powyżej.

Po przerwie związanej z realizacją doktoratu oraz zaangażowaniem w projekty prowadzone w Katedrze Technologii Materiałów Budowlanych wróciłem znów do badania zagadnienia reakcji krzemionka-alkalia powodowanej przez stężone roztwory soli. Wiedza i doświadczenie zdobyte w trakcie pracy nad badaniami reakcji krzemionka-alkalia w betonach z cementu portlandzkiego poddanych działaniu roztworów soli odladzających oraz przegląd dostępnej literatury pozwoliły mi na wyciągnięcie pewnych wniosków oraz sformułowanie hipotez na temat czynników decydujących o przebiegu tego procesu. Analiza wyników badań składu fazy ciekłej omówiona powyżej wykazała, że w fazie ciekłej betonów i zapraw poddanych działaniu roztworów soli stężenie jonów hydroksylowych było stosunkowo niskie. Z kolei wartości pH zmierzone dla roztworów, w których przechowywano próbki były duże, przekraczały 14. W przypadku roztworów soli, np. 6,5-molowego octanu potasu, pH było nawet większe niż w przypadku 1-molowego roztworu wodorotlenku sodu. Z kolei stężenie jonów hydroksylowych w roztworach soli, w których przechowywano próbki były znów, podobnie jak w przypadku fazy ciekłej w betonach i zaprawach znacznie niższe niż w przypadku 1-molowego roztworu wodorotlenku sodu. Oczywiście pomiary pH w stężonych roztworach soli sodu czy potasu obarczone są błędami, jednak pamiętać należy, że uzyskiwany wynik jest miarą oddziaływań szkła z którego wykonana jest elektroda z otaczającym roztworem. Proces korozyjny też sprowadza się do reakcji reaktywnej krzemionki kruszywa z otaczającym roztworem, dlatego uznałem ten wynik za istotny. W tym kontekście zarówno sole, jak i wodorotlenki charakteryzowały się wysokimi wartościami mierzonego pH. Z kolei stężenia jonów hydroksylowych były, jak wspomniano powyżej, całkiem inne; w przypadku roztworów soli dużo mniejsze. W obu przypadkach zachodziła szkodliwa reakcja krzemionka-alkalia. Pojawiło się więc pytanie, czy rzeczywiście wysokie stężenie/aktywność (rzędu 0,2 mol/dm^3 lub większe) jonów hydroksylowych jest niezbędne dla inicjacji i przebiegu procesu korozyjnego? Zwróciło to moją uwagę na rolę aktywności jonów wodorowych w układzie i potencjalny wpływ jonów H^+ na przebieg procesu korozji. Z drugiej strony, ponieważ to stężone roztwory soli powodowały największe zniszczenia postawiłem hipotezę, że to właśnie stężenie i parametry roztworu, które od niego zależą, w tym przede wszystkim siła jonowa, będą miały duże znaczenie dla przebiegu procesu. Zagadnieniu temu poświęcono dotychczas stosunkowo niewiele uwagi. Chatterji i Thaulow wskazują na znaczenie siły jonowej roztworu dla przebiegu procesu korozji. Obecność stężonych roztworów chlorku sodu powoduje zwiększenie stopnia jonizacji krzemionki, co przejawia się zwiększającym się ładunkiem powierzchniowym wraz ze zwiększaniem stężenia soli. Według modelu zaproponowanego przez Dent Glasser i Kataokę jest to jeden z etapów procesu korozyjnego. Jonizacja nie musi być ograniczona tylko do powierzchni, ale może również prowadzić do rozrywania wiązań Si-O-Si w krzemionce.

W moich badaniach w pierwszej kolejności skupiłem się na określeniu wpływu anionu towarzyszącego kationom sodu lub potasu na przebieg procesu korozyjnego. Na znaczenie anionu towarzyszącego wskazywał jak opisano wcześniej Chatterji. W swojej pracy określiłem jak rodzaj anionu (organiczny – octanowy i mrówczanowy oraz nieorganiczny – chlorkowy oraz hydroksylowy) wpływa na przebieg reakcji krzemionka-alkalia w zaprawach z cementu portlandzkiego. W badaniach jako kruszywo reaktywne zastosowałem szkło kwarcowe, składające się z czystej krzemionki. Jest ono modelowym kruszywem reaktywnym używanym w badaniach reakcji krzemionka-alkalia. Charakteryzuje się dużą czystością oraz powtarzalnością. Badanie przeprowadzono według zmodyfikowanej metody ASTM C1260 (przechowywanie próbek zapraw w roztworach korozyjnych w temperaturze 80°C przez 14 dni). Uzyskane wyniki pokazały, że w zaprawach z cementu portlandzkiego poddanych działaniu 1-molowych roztworów wodorotlenku oraz różnych soli sodu intensywność korozji mierzonej ekspansją zapraw zmienia się w następujący sposób:

$$CH_3COO^- \approx HCOO^- > Cl^- > OH^-$$

Podobną zależność zmierzono dla analogicznych roztworów związków potasu. Ekspansja próbek zapraw przechowywanych w roztworze octanu sodu była ponad czterokrotnie większa niż ekspansja zaprawy przechowywanej w wodorotlenku sodu. Ta obserwacja świadczy o tym, że alkaliczność fazy ciekłej mierzona stężeniem jonów hydroksylowych nie jest czynnikiem najważniejszym, przynajmniej z punktu widzenia ekspansji próbek. Stwierdziłem również, że oddziaływanie anionów organicznych – octanowego i mrówczanowego jest silniejsze w porównaniu z nieorganicznym, chlorkowym. Pojawia się pytanie o przyczynę takiej różnicy. W świetle mechanizmu zwiększenia alkaliczności fazy ciekłej powodowanej przez tworzenie się uwodnionych glinianów wapnia typu podwójnych wodorotlenków wynik ten może zaskakiwać. O ile bowiem w przypadku anionów chlorkowych znany jest oczywiście taki związek (wspomniana wcześniej sól Friedla), o tyle brak w literaturze doniesień na temat tego typu związków z układu $CaO-Al_2O_3-H_2O$ zawierających w przestrzeniach międzypakietowych aniony octanowe. W bazie ICDD znaleźć można karty trzech faz typu podwójnych uwodnionych wodorotlenków z układu $CaO-Al_2O_3-H_2O$ zawierających jony mrówczanowe (41-0723, 41-0724, 41-0725) oraz jeden analog ettringitu z jonami mrówczanowymi (41-0726). Brak w bazie faz tego typu zawierających jony octanowe. Stawia to pod znakiem zapytania możliwość zwiększania zasadowości fazy ciekłej w opisany powyżej sposób w przypadku octanów.

Biorąc pod uwagę opisane powyżej obserwacje i wnioski sformułowałem hipotezę, że „reakcja krzemionki z alkaliami rozumianymi szeroko jako związki sodu i potasu możliwa jest w układach, gdzie stężenie jonów hydroksylowych jest stosunkowo małe (znacznie poniżej 0,2 mol/dm^3), w porównaniu z typowymi przypadkami korozji kruszyw w betonach i zaprawach z cementu portlandzkiego". Przyjęcie takiej hipotezy rzuciłoby nowe światło na rozumienie procesu korozyjnego i znaczenie poszczególnych czynników dla jego przebiegu. Aby możliwa była weryfikacja hipotezy należałoby przetestować ją w układzie, w którym faza ciekła ma stosunkowo małe stężenie jonów hydroksylowych oraz który nie zawiera stałego wodorotlenku wapnia.

Moje doświadczenia z prac prowadzonych nad materiałami, w których jako spoiwo stosowany był cement glinowy podsunęły mi pomysł zastosowania zapraw z cementu glinowego jako układu, który umożliwia przetestowanie postawionej przeze mnie hipotezy. Zaczyn z cementu glinowego nie posiada w swoim składzie fazowym wodorotlenku wapnia. Obecny jest natomiast wodorotlenek glinu. Ze względu na obecność wodorotlenku glinu oraz mniejszą zawartość sodu i potasu w porównaniu z cementem portlandzkim, stężenie jonów hydroksylowych w fazie ciekłej jest mniejsze niż 0,05 mol/dm^3, zaś pH zawiera się pomiędzy 11,5 a 12,5. W przypadku zaczynu z cementu portlandzkiego wartości te wynoszą zwykle odpowiednio: 0,2 – 1,0 mol/dm^3 dla stężenia jonów hydroksylowych oraz 13-14 dla pH. Właściwości te przesądziły o tym, że zdecydowałem się prowadzić badania nad potencjalną inicjacją i przebiegiem reakcji krzemionka-alkalia w zaprawach z cementu glinowego poddanych działaniu roztworów soli organicznych (octany sodu i potasu) oraz nieorganicznych (chlorki i azotany sodu i potasu). Jako kruszywo reaktywne zastosowałem podobnie jak we wspomnianych powyżej badaniach zapraw z cementu portlandzkiego również modelowe kruszywo w postaci szkła kwarcowego. Badania prowadziłem z użyciem zmodyfikowanej metody ASTM C1260. Modyfikacja polegała na zastosowaniu próbek o wymiarach 20 mm x 20 mm x 160 mm oraz zastosowaniu poza wodorotlenkiem sodu o stężeniu 1 mol/dm^3 roztworów soli o różnych stężeniach.

Pierwszym krokiem w badaniach nad zaprawami z cementu glinowego było sprawdzenie, czy matryca stwardniałego zaczynu jest odporna na działanie roztworów soli w podwyższonych temperaturach (badania prowadzono w temperaturze 80°C). Przeprowadzone badania wykazały, że zarówno roztwory octanu sodu o stężeniach w zakresie od 1 do 6 mol/dm^3 jak również stężone roztwory octanu potasu oraz chlorku sodu nie powodują w toku badania spadków wytrzymałości próbek zapraw bez kruszywa reaktywnego. Spadki wytrzymałości zanotowano natomiast w przypadku

zapraw poddanych działaniu roztworów wodorotlenku sodu zarówno 1-molowego jak również 6,5-molowego. Wynika to z tego, że zaczyn z cementu glinowego nie jest odporny na działanie roztworów o wysokiej aktywności jonów hydroksylowych, które wchodzą w reakcję z nim według równania:

$$Al(OH)_3 + OH^- \leftrightarrow Al(OH)_4^- \qquad (1)$$

Jest to zgodne z doniesieniami literaturowymi, które wskazują na małą trwałość zaczynu z cementu glinowego w środowisku o wysokim pH, np. wodorotlenku czy węglanu sodu. W tym momencie warto zauważyć, ze sama reakcja jest zależna bezpośrednio od pOH, bowiem w reakcji biorą udział jony hydroksylowe. Oczywiście pH, będące miarą aktywności jonów wodorowych, jest tu również istotne, ale zważywszy na to, iż jony H^+ nie biorą bezpośredniego udziału w reakcji, czynnikiem determinującym przebieg reakcji (1) jest aktywność czy też dostępność jonów hydroksylowych. To spostrzeżenie jest bardzo ważne dla dalszego toku badań i wniosków płynących z uzyskanych wyników. Przedstawione bowiem w monografii modelowe krzywe miareczkowania wskazują na brak możliwości utrzymania w zaczynie z cementu glinowego przez dłuższy czas wysokiego stężenia (aktywności) jonów hydroksylowych (małego pOH) ponieważ w tych warunkach wodorotlenek glinu jest niestabilny.

Przeprowadzono również modelowe badania stabilności zaczynu z cementu glinowego w roztworach octanu sodu oraz chlorku sodu. Badano zmiany w składzie fazowym rozdrobnionego zaczynu z cementu glinowego poddanego działaniu roztworów przez 7 dni przy stosunku roztworu do fazy stałej wynoszącym 50. Wyniki pokazały, że w przypadku stwardniałego zaczynu z cementu glinowego po procesie konwersji (rekrystalizacja heksagonalnych uwodnionych glinianów wapnia do regularnego uwodnionego glinianu wapnia – katoitu oraz wodorotlenku glinu) poddanemu działaniu roztworu chlorku sodu powstaje pewna ilość uwodnionego chloroglinianu wapnia. W przypadku zaczynu poddanego działaniu octanu sodu nie zaobserwowano powstawania nowych faz, co potwierdza przedstawioną wcześniej wątpliwość, co do możliwości tworzenia się takich związków. Analiza składu fazy ciekłej pokazała natomiast, że stężenie jonów hydroksylowych w obu przypadkach jest podobne i wynosi 23 mmol/dm^3 w przypadku roztworu chlorku sodu, zaś dla octanu sodu jest to 21 mmol/dm^3. Wynik ten pokazuje, że niezależnie od tego czy na skutek przechowywania w roztworach soli powstaje nowy glinian (np. chloroglinian wapnia) czy nie, stężenie jonów hydroksylowych pozostaje na niskim poziomie. Co ważne, w obu przypadkach nie stwierdzono zmian kształtu i intensywności refleksów pochodzących od wodorotlenku glinu, co wskazuje na jego stabilność w tych warunkach. Obserwacje te są zbieżne z wynikami badania wytrzymałości. Badania wykazały również, że próbki zapraw przechowywanych w roztworach korozyjnych były stabilne wymiarowo. Oznacza to, że ewentualna ekspansja i zniszczenia próbek zapraw zawierających kruszywo reaktywne wynikać będą z oddziaływania tego kruszywa z fazą ciekłą w otaczającym ją zaczynie.

Badania wpływu roztworów soli wykazały, że zaprawy z cementu glinowego zwierające szkło kwarcowe w ilościach 5–15% masy całego kruszywa ulegają znacznej ekspansji w teście przyspieszonym przeprowadzonym według zmodyfikowanej metody ASTM C1260. Dzieje się to niezależnie od tego, czy użyty jest cement glinowy szary, zawierający ok. 40% tlenku glinu, czy użyty jest cement wysokoglinowy (biały), zawierający ok. 70% tlenku glinu. Analiza mikroskopowa wykazała jednoznacznie, że w zaprawach poddanych działaniu roztworów soli obecny jest żel krzemionkowo-alkaliczny. Obecność żelu krzemionkowo-alkalicznego wskazuje na to, że przyczyną ekspansji jest reakcja krzemionka-alkalia. Przykłady występowania reakcji alkalia – krzemionka w przypadku zapraw z cementu glinowego nie były dotychczas prezentowane w literaturze, natomiast wyniki moich badań jednoznacznie potwierdzają możliwość występowania takiego procesu w przypadku stosowania szkła kwarcowego jako kruszywa.

W tym momencie warto również zauważyć, że fakt występowania reakcji krzemionka-alkalia w zaprawie z cementu glinowego oznacza, że proces ten przebiega z zachowaniem stabilności

wodorotlenku glinu. W monografii zamieszczone są mikrofotografie pokazujące, że żel krzemionkowo-alkaliczny jest w bezpośrednim kontakcie z wodorotlenkiem glinu. Fakt ten ma głębokie implikacje, jeśli chodzi o mechanizm zachodzenia procesu korozji kruszyw w ogólności. Zostanie to wyjaśnione w dalszej części autoreferatu.

Analiza wpływu anionów towarzyszących kationom wykazała, że podobnie jak w przypadku zapraw z cementu portlandzkiego, anion octanowy okazał się najbardziej szkodliwy. Ekspansja zapraw poddanych działaniu octanu sodu przekraczała 3% po 14 dniach badania w 80°C. Octan potasu powodował ekspansję rzędu 2%. Z kolei sole nieorganiczne, niezależnie od tego czy były to chlorki czy azotany powodowały podobną ekspansję rzędu 0,5% dla obu badanych kationów. Taką samą zależność zaobserwowano w przypadku zapraw z cementu portlandzkiego. **Spostrzeżenie to wskazuje, że mechanizm przebiegu procesu korozyjnego jest najprawdopodobniej analogiczny do tego, który ma miejsce w przypadku zapraw z cementu portlandzkiego.**

Ponieważ występowanie reakcji krzemionka-alkalia w zaprawach z cementu glinowego zostało opisane po raz pierwszy, w związku z tym wszelkie obserwacje nad jej przebiegiem też są nowością. **Jedną z nich jest stwierdzenie występowania tzw. efektu pessimum[3] w funkcji stężenia roztworu octanu sodu działającego na próbki zapraw z kruszywem reaktywnym. Niezależnie od zawartości reaktywnego kruszywa w zakresie 5-15% masy całego kruszywa maksimum ekspansji występowało przy stężeniu roztworu korozyjnego wynoszącym w przypadku octanu potasu 3 mol/dm^3.** Obserwacja tego zjawiska możliwa była ze względu na zastosowanie zmodyfikowanej metody badania postępu procesu korozji, w której próbki badane były w roztworach o różnych stężeniach. Skupiono się na właściwościach roztworu i okazało się, że są one kluczowe. Przyczyna występowania efektu pessimum zaobserwowanego w badanym układzie nie została dotychczas wyjaśniona, jednak wiele wskazuje na to, że to właśnie stężenie soli a nie stosunek alkaliów do reaktywnej krzemionki jest kluczowe. Potwierdzają to obserwacje wpływu stężenia octanu potasu na ekspansję zapraw z cementu portlandzkiego. W tym wypadku roztwór o stężeniu 3mol/dm^3 również okazał się najbardziej efektywny, jeśli chodzi o wywoływanie ekspansji. Jest to nowa obserwacja, której wyjaśnienie nie jest możliwe w ramach znanych dotychczas teorii. Rzuca to nowe światło na mechanizm zachodzenia procesu korozyjnego i zmusza do poszukiwania nowego mechanizmu, lepiej opisującego przebieg procesu korozyjnego, którego produktem jest ekspansywny żel krzemionkowy. Wymaga do jednak dalszych badań, które są kontynuowane przez autora niniejszego opracowania i jego współpracowników.

Jak wspomniano, w toku badań analizowano mikrostrukturę zapraw poddanych działaniu roztworów korozyjnych. Obserwacje mikrostruktury jednoznacznie potwierdziły, że za niszczenie zapraw odpowiedzialna była reakcja krzemionka-alkalia. Świadczy o tym obecność dużych ilości żelu krzemionkowo-alkalicznego. W zależności od użytego roztworu, skład żelu wykazuje pewne różnice. Żele tworzące się w zaprawach poddanych działaniu roztworów soli są zasadniczo żelami krzemionkowo – sodowymi w przypadku octanu sodu oraz chlorku sodu lub krzemionkowo – potasowym w przypadku octanu potasu. W przypadku żelu tworzącego się pod wpływem chlorku sodu, w jego składzie występuje również chlor. W żelach powstających w zaprawach poddanych działaniu wodorotlenku sodu zawartość glinu jest zdecydowanie większa w porównaniu z żelami w zaprawach poddanych działaniu roztworów soli. Żel tworzący się w zaprawach z cementu glinowego poddanych działaniu wodorotlenku sodu o stężeniu 1 mol/dm^3 zawiera glin w ilości odpowiadającej stosunkowi molowemu Al/Si ok. 0,26. Badania zapraw z cementu glinowego białego poddanych działaniu

---

[3] terminem „pessimum" (czyli sytuacji najbardziej niekorzystnej, w przeciwieństwie do terminu „optimum") określa się w literaturze poświęconej korozji kruszyw powodowanej przez alkalia zjawisko występowania maksimum ekspansji w funkcji jakiegoś czynnika zmiennego, np. wielkości ziaren kruszywa lub stosunku alkalia/krzemionka reaktywna.

3-molowego roztworu wodorotlenku sodu potwierdzają te obserwacje. W tym przypadku ilość glinu w żelu jest jeszcze większa. Stosunek molowy glinu do krzemu wynosi w tym żelu ok. 0,35. Wiązać to można najprawdopodobniej z większą dostępnością glinu w obecności wodorotlenku sodu, która jest tym większa im większe jest stężenie wodorotlenku. Z kolei zagadnienie zawartości wapnia w żelu jest bardziej złożone. Generalnie, w zaprawach poddanych działaniu wodorotlenku sodu ilość wapnia jest większa w porównaniu z zaprawami przechowywanymi w roztworach soli. Obserwuje się tu jednak większą zmienność. Stwierdzić można, że w porównaniu do publikowanych w literaturze danych odnośnie składów żeli w betonach z cementów portlandzkich zawartość wapnia jest wyraźnie mniejsza.

Uzyskane wyniki odnośnie możliwości inicjacji i przebiegu procesu korozji opisane w monografii świadczą o tym, że wystąpienie reakcji krzemionka-alkalia w zaprawach z cementu glinowego jest możliwe przy zachowaniu stabilności matrycy, czyli w warunkach, gdy stabilny jest wodorotlenek glinu. Potwierdzają to z jednej strony wyniki badania wytrzymałości próbek, wyniki badań modelowych na rozdrobnionych zaczynach oraz obserwacje mikroskopowe, które pokazały, że żel krzemionkowo-alkaliczny sąsiaduje z wodorotlenkiem glinu. Obserwacje te nie dają się wyjaśnić w oparciu o prezentowane w literaturze hipotezy odnośnie mechanizmu reakcji krzemionka-alkalia. Fakt ten stał u podstaw planu badań, których celem była właśnie weryfikacja stosowalności dominującego poglądu odnośnie mechanizmu reakcji krzemionka-alkalia. Wykazanie, że reakcja ta może zachodzić przy stosunkowo niskim stężeniu jonów hydroksylowych wskazuje na konieczność rozważenia innych czynników ważnych z punktu widzenia jej inicjacji i przebiegu. Warto w tym przypadku zauważyć, że reakcja krzemionka-alkalia powodowana przez roztwory soli, zarówno organicznych jak i nieorganicznych jest specyficznym przypadkiem tego typu korozji. Typowa korozja, jak wspomniano na początku, zachodzi pod wpływem fazy ciekłej o sile jonowej rzędu 1 mol/dm^3, typowej dla dojrzałego zaczynu cementowego. Głównymi składnikami rozpuszczonymi w fazie ciekłej są w tym wypadku wodorotlenek potasu i wodorotlenek sodu. Oznacza to dużą aktywność jonów hydroksylowych (niskie pOH) oraz małą aktywność jonów wodorowych (hydroniowych), czyli wysokie pH. Z kolei w przypadku korozji powodowanej przez roztwory soli siła jonowa jest większa i wynosi nawet ponad 4 mol/dm^3. Jak pokazały wyniki bezpośrednich badań składu fazy ciekłej przeprowadzone przez Ranagaraju i in. (w których autor brał udział) oraz Hensig i in. działanie roztworów soli nie zwiększa stężenia jonów hydroksylowych, a szczególnie w przypadku octanów powoduje znaczące zmniejszenie ich stężenia. Z kolei wyniki autora pokazują, że możliwe jest wystąpienie reakcji w warunkach panujących w zaczynie z cementu glinowego. Oznacza to, że w tych przypadkach reakcja zachodzi przy stosunkowo mniejszym stężeniu jonów hydroksylowych (większe pOH) w porównaniu z przypadkiem typowej korozji bez udziału soli. Pojawia się z kolei pytanie o rolę aktywności jonów wodorowych w procesie. Bezpośrednie pomiary pH pokazują w przypadku stężonych roztworów soli będących w kontakcie z próbkami zapraw czy betonów wysokie wartości pH, przekraczające 14. Oczywiście pomiar pH w układach, gdzie aktywność jonów wodorowych jest o ponad 10 rzędów mniejsza od aktywności kationów sodu czy potasu stwarza problemy, wynikające z błędów sodowego czy potasowego. Nie mieszczą się również w zakresie pH definiowanym przez IUPAC. Mierzone duże wartości potencjału elektrody, czy siły elektromotorycznej ogniwa elektroda szklana–elektroda chlorosrebrowa, świadczą jednak o oddziaływaniu szkła z roztworem, co jest o tyle istotne, że w badaniach prezentowanych w pracy autora, reakcja szkła z będącą z nim w kontakcie fazą ciekłą jest również kluczowa. Zagadnienie wymaga dalszych badań, zwłaszcza precyzyjnych analiz składu fazy ciekłej zapraw i betonów poddanych działaniu roztworów soli i wodorotlenków. Jednakże, opierając się na danych literaturowych oraz wynikach własnych badań autor zwrócił uwagę na zależność intensywności reakcji krzemionka-alkalia od stężenia roztworu korozyjnego. Szczególne znaczenie mają tu zmiany wartości iloczynu jonowego wody oraz aktywności wody wynikające ze zmian stężenia. Zdaniem autora parametry te są ważne, ponieważ wpływają na równowagę kwasowo – zasadową

w roztworze. W ogólności wyrażenie na stałą równowagi reakcji autodysocjacji wody można opisać następująco:

$$K_W = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \qquad (2)$$

Ze względu na to, że w rozcieńczonych roztworach aktywność wody jest bliska jedności, zazwyczaj w przypadku takich roztworów zależność ta upraszczana jest do postaci:

$$K_W = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} \qquad (3)$$

W przypadku roztworów o dużych stężeniach nie można zastosować tego uproszczenia, i w związku z tym konieczne jest wzięcie pod uwagę również aktywności wody, jak również, co oczywiste, samego iloczynu jonowego wody K_w. Po przekształceniu wzoru (2) otrzymujemy:

$$pH = pK_W - pOH - \log(a_{H_2O}) \qquad (4)$$

Przedstawiona zależność pokazuje, że pH rozumiane jako:

$$pH = -\log(\frac{a_{H^+}}{1\ mol/dm^3}) \qquad (5)$$

zależy nie tylko od aktywności jonów hydroksylowych, czyli wartości pOH, ale również od aktywności wody oraz jej iloczynu jonowego. Warto zauważyć, że zmniejszenie zarówno aktywności wody, jak również iloczynu jonowego wody prowadzi do zwiększenia pH, czyli zmniejszenia aktywności jonów wodorowych w roztworze. Oznacza, to, że woda ma wtedy większą zdolność do przyłączania kationów wodorowych. W przypadku roztworów rozcieńczonych i o umiarkowanym stężeniu, pK_w jest bliskie 14, natomiast aktywność wody bliska jedności, stąd zmiany aktywności jonów wodorowych wynikają przede wszystkim ze zmian aktywności jonów hydroksylowych. Taka sytuacja ma miejsce w większości przypadków typowej korozji kruszywa w betonach z cementu portlandzkiego. W tym przypadku siła jonowa fazy ciekłej w porach zaczynu jest zwykle rzędu 1 mol/dm^3. Oczywiście nie jest to stężenie małe w rozumieniu na przykład zakresu stosowalności równania Debye-Huckle'a, ale przy takich siłach jonowych iloczyn jonowy wody jest wciąż bliski 10^{-14} mol^2/dm^6 i nie ulega większym zmianom w trakcie procesu korozji. Sytuacja wygląda jednak inaczej w przypadku betonów i zapraw poddanych działaniu stężonych roztworów, zwłaszcza tych o bardzo dużej rozpuszczalności jak octany czy mrówczany. W tym wypadku siła jonowa roztworu w porach znacząco się zwiększa. Zwiększanie się siły jonowej powoduje, że aktywność jonów hydroksylowych przestaje być jedynym czynnikiem kontrolującym aktywność jonów wodorowych. Zmiany iloczynu jonowego wody zaczynają wpływać na aktywność jonów wodorowych. Stężenie roztworu staje się ważnym czynnikiem kształtującym jego właściwości i reaktywność względem krzemionki.

Aby sprawdzić poprawność przedstawionej powyżej argumentacji wykonano badania wpływu zmieniającej się aktywności wody w roztworach octanu sodu na przebieg reakcji krzemionka-alkalia w zaprawach z cementu glinowego. Uzyskane wyniki pokazały, że zmniejszenie aktywności wody przez zastąpienie części wody w roztworze korozyjnym alkoholem izopropylowym spowodowało znaczące przyspieszenie inicjacji procesu korozyjnego i zwiększenie jego intensywności. Wykazano, że przy stałym stężeniu octanu potasu wynoszącym 1 mol/dm^3 przy zmniejszonej aktywności wody próbki wykazują ekspansję już po pierwszym dniu przechowywania w roztworach. W przypadku próbek przetrzymywanych w roztworze wodnym bez alkoholu, nie obserwowano ekspansji w ciągu 14 dni badania. Ekspansja zapraw związana jest z reakcją krzemionka – alkalia, czego dowodzi obecność żelu krzemionkowo – sodowego w próbkach. W początkowym okresie ekspansja zwiększa się wraz ze zmniejszaniem się aktywności wody. Z biegiem czasu sytuacja się zmienia i zwiększa się szybkość ekspansji próbek przechowywanych w roztworach o większej aktywności wody. Przyczyna takiego stanu rzeczy nie jest jasna. **Wydaje się jednak, że pierwszy etap reakcji, czyli reakcja krzemionki i tworzenie żelu krzemionkowo-alkalicznego przebiega szybciej przy mniejszej aktywności wody. Z kolei drugi etap, czyli pęcznienie żelu wydaje się być bardziej efektywne w przypadku roztworów o większej aktywności wody. Wiązać to można prawdopodobniej z tym, że zmniejszenie aktywności**

wody, a tym samym jej potencjału chemicznego zmniejsza gradient potencjału chemicznego wody pomiędzy roztworem a wnętrzem żelu, co przesuwa równowagę i zmniejsza szybkość procesu dyfuzji wody do żelu. Należy podkreślić, że jest to pierwszy w literaturze, przynajmniej według wiedzy autora opis wpływu aktywności wody na przebieg procesu korozji kruszyw powodowanych reakcją krzemionka-alkalia.

Z punktu widzenia badania mechanizmu reakcji celowym wydaje się rozważenie kwestii znaczenia aktywności jonów wodorowych dla przebiegu reakcji krzemionka-alkalia. Zmniejszenie aktywności wody poprzez wprowadzanie izopropanolu do roztworu wodnego przy stałym stężeniu molowym octanu sodu wynoszącym 1 mol/dm^3 prowadzi do wzrostu pH o ok 0,9 jednostki. Warto zauważyć, że obserwowane zmniejszenie aktywności jonów wodorowych nie wynika z dodatku jonów hydroksylowych do układu, lecz jest efektem zmniejszenia liczby dysocjujących cząsteczek wody. To samo zjawisko zachodzi w przypadku stężonych roztworów, w których aktywność wody oraz iloczyn jonowy wody ulegają zmniejszeniu (wzór 4). Tak więc zwiększanie stężenia roztworów w przypadku badanych soli powoduje zmniejszenie aktywności jonów wodorowych poprzez zmniejszenie liczby dysocjujących cząsteczek wody, czyli co do zasady to samo co dzieje się, gdy część wody w roztworze korozyjnym jest zastępowana izopropanolem. Taki zresztą był cel wykonania badań z izopropanolem. W obu przypadkach obserwuje się intensyfikację przebiegu reakcji krzemionka – alkalia. **Można więc postawić tezę, że nie tylko jony hydroksylowe odgrywają ważną rolę w procesie, lecz duże znaczenie odgrywa również aktywność jonów wodorowych. Oczywiście stężenie jonów hydroksylowych pełni ważną rolę w procesie korozyjnym, jednak w oparciu o przeprowadzone badania wydaje się, że reakcja rozpuszczania krzemionki będzie bardziej zależna od aktywności jonów H^+, nie zaś od aktywności jonów OH^-.** Na zależność od pOH wskazuje na przykład mechanizm proponowany przez Dent Glasser i Kataokę. Gdy jednak przeanalizować mechanizm rozpuszczania krzemionki proponowany np. przez Doremusa, to kluczowy w tym przypadku wydaje się etap jonizacji kwasu krzemowego. Polega on na odebraniu protonu z cząsteczki niezdysocjowanego kwasu krzemowego $(Si(OH)_4)_{aq}$i jej przejście w anion $H_3SiO_4^-$. Równowagowe stężenie kwasu krzemowego nad stałą krzemionką jest niezależne od pH. Stężenie równowagowe anionów rośnie zaś w funkcji pH. W związku z tym odbieranie protonów przez cząsteczki lub jony obecne w roztworze prowadzi do wzrostu rozpuszczalności krzemionki. Jak wspomniano, pH to miara aktywności jonów wodorowych w układzie, czyli również ich potencjału chemicznego. Im wyższe pH, tym woda ma większe powinowactwo do przyłączania protonu (równanie 6). Zmniejszenie potencjału chemicznego protonu w roztworze powoduje, że w konkurencji o protony pomiędzy wodą (równanie 6) a jonami krzemianowymi (równanie 7), równowaga przesuwa się w kierunku przyłączania protonów do cząsteczek wody (pełnią one w tym przypadku rolę zasady według teorii Brønsteda), czyli zwiększania ilości jonów krzemianowych w roztworze.

$$H^+ + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ \qquad (6)$$

$$H_3SiO_4^- + H^+ \leftrightarrow (Si(OH)_4)_{aq} \qquad (7)$$

Analizując jeszcze raz równanie:

$$pH = pK_w - pOH - \log(a_{H_2O}) \qquad (4)$$

widać, że pH zależy od pOH, czyli wykładnika aktywności jonów hydroksylowych i dlatego aktywność jonów hydroksylowych jest istotna dla procesu korozji, gdyż jest to zwykle główny czynnik decydujący o aktywności jonów wodorowych w roztworze, wyrażonej jako pH. Jednak w przypadku stężonych roztworów podobnie wysoką wartość pH można uzyskać przy mniejszej aktywności jonów hydroksylowych, gdyż zwiększa się wartość pK_w, zaś wartość $\log(a_{H_2O})$ staje się liczbą ujemną.

Podsumowując, w swoich badaniach wykazałem, że reakcja krzemionka-alkalia może zachodzić w zaprawach z cementu glinowego poddanych działaniu stężonych roztworów soli. Potwierdza to postawioną przeze mnie hipotezę, że do jej inicjacji i przebiegu nie jest potrzebne stężenie jonów hydroksylowych na poziomie uznawanym w literaturze za konieczne. Wykazałem, że reakcja krzemionka-alkalia, w przypadku roztworu octanu sodu, zależna jest od aktywności wody w roztworze. Są to nowe odkrycia, niepublikowane dotychczas w literaturze przedmiotu. Wskazują one na znaczenie jonów wodorowych dla przebiegu reakcji krzemionka-alkalia, co wiązać można z ich wpływem na jonizację krzemionki.

Uzyskane wyniki badań, poza znaczeniem podstawowym, związanym z poszerzaniem wiedzy o przebiegu procesu korozyjnego, mają aspekt praktyczny. Wynika to z faktu, że zaprawy i betony z cementów glinowych stosowane są jako materiały specjalne, np. do szybkich napraw nawierzchni lotniskowych i drogowych poddawanych później działaniu roztworów soli. Wiedza na temat procesów zachodzących w takim układzie pozwolić może na weryfikację bezpieczeństwa i ewentualną optymalizację stosowanych w praktyce materiałów. Na chwilę obecną brak takich informacji. Wydaje się jednak, że zagrożenie reakcją krzemionka – alkalia w elementach z cementu glinowego jest raczej niewielkie. Aby nastąpiła korozja i niszczenie konstrukcji konieczne jest wystąpienie jednocześnie kilku czynników. Po pierwsze mieszanka musi zawierać odpowiednio reaktywne kruszywo. Szkło kwarcowe jest kruszywem bardzo reaktywnym i spodziewać się można tego, że większość kruszyw naturalnych będzie wykazywała mniejszą reaktywność. Drugim warunkiem wystąpienia korozji jest działanie na element stężonego roztworu soli sodu lub potasu. Sytuacje takie mogą mieć miejsce w strefie klimatycznej, w której występują ujemne temperatury i konieczne jest odladzanie nawierzchni. Tak jak wspomniano powyżej, konieczne są dalsze badania, w tym długoterminowe, mające na celu określenie możliwości wystąpienia takiej korozji w praktycznej eksploatacji konstrukcji betonowych .

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

W latach 1999 – 2004 studiowałem na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo – Hutniczej w Krakowie na kierunku technologia chemiczna, specjalność Materiały budowlane. W trakcie studiów byłem członkiem koła naukowego Ceramit. Jako członek koła wziąłem udział w XL Sesji Kół Naukowych Pionu Hutniczego Akademii Górniczo-Hutniczej sekcja Ceramiki i Inżynierii Materiałowej zajmując II miejsce oraz w XLI Sesji Kół Naukowych Pionu Hutniczego Akademii Górniczo-Hutniczej sekcja Ceramiki i Inżynierii Materiałowej gdzie zająłem I miejsce. W 2004 roku ukończyłem z wyróżnieniem studia oraz obroniłem pracę magisterską pt. „Wpływ dodatków mineralnych na właściwości betonów samozagęszczalnych" wykonaną pod opieką prof. Jana Małolepszego. Praca została nagrodzona Nagrodą Ministra Infrastruktury. W tym samym roku rozpocząłem studia doktoranckie również pod opieką prof. Jana Małolepszego. W trakcie realizacji pracy doktorskiej zajmowałem się badaniem wpływu polimerowych proszków redyspergowalnych kopolimeru octan winylu – etylen na hydratację cementu oraz syntetycznych faz klinkierowych. W 2009 roku ukończyłem studia doktoranckie oraz obroniłem z wyróżnieniem pracę pt. „Wpływ redyspergowalnych proszków polimerowych na proces hydratacji wybranych minerałów klinkierowych cementu". Recenzentami pracy byli dr hab. inż. Marek Gawlicki, prof. AGH oraz prof. dr hab. inż. Lech Czarnecki. Praca dotyczyła nowego w tym czasie zagadnienia oddziaływań chemicznych w układach cement – proszki polimerowe. Udało mi się wyjaśnić wpływ proszków kopolimeru octan winylu-etylen na kinetykę hydratacji alitu oraz glinianu trójwapniowego. Wpływ ten związany jest w dużym stopniu ze zmianami w składzie fazy ciekłej powodowanymi przez hydrolizę polimeru. Ważnym wnioskiem wynikającym z pracy, niepublikowanym wcześniej w literaturze było stwierdzenie, że poza wpływem proszku polimerowego na hydratację faz mineralnych, istotny jest również wpływ matrycy mineralnej i będącej z nią w równowadze fazy ciekłej na strukturę polimeru w zaczynach i zaprawach. Okazało się, że hydroliza polimeru zachodząca pod wpływem zasadowego środowiska zaczynu powoduje przekształcenie kopolimeru octan winylu-etylen w terpolimer octan winylu-etylen-alkohol winylowy. Z przemianą tą wiąże się również zmiana struktury polimeru polegająca na jej porządkowaniu, co manifestuje się zmniejszeniem szerokości połówkowych pasm pochodzących od polimeru na widmie uzyskanym za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera.

W czasie studiów doktoranckich odbyłem dwa staże naukowe (po 3 miesiące) jako visiting researcher w School of Civil Engineering na Purdue University w West Lafayette, IN USA. W trakcie pobytu na Purdue University pracowałem nad zagadnieniami związanymi z moją pracą doktorską, ale również uczestniczyłem w projektach prowadzonych na uniwersytecie, dotyczących przede wszystkim korozji betonu powodowanej reakcją kruszyw z alkaliami pod wpływem środków odladzających w postaci soli kwasów organicznych („Potential for Acceleration of ASR in the Presence of Pavement Deicing Chemicals" – projekt badawczy realizowany przez Purdue University (West Lafayette, IN, USA) oraz Clemson University (Clemson, SC, USA), instytucja sponsorująca: IPRF Innovative Pavement Research Foundation). Oprócz tego pracowałem w projektach dotyczących zagadnień, w których specjalizuje się Katedra Technologii Materiałów Budowlanych: badań i charakterystyki popiołów lotnych, jako dodatków do betonu oraz zagadnień związanych z trwałością korozyjną betonów („Updating Physical and Chemical Characteristics Data for Fly Ash in Concrete" – projekt badawczy realizowany przez Purdue University (West Lafayette, IN, USA), instytucja sponsorująca – INDOT Indiana Department of Transportation oraz „Investigation of premature distress round joints in PCC pavements" - projekt badawczy realizowany przez Purdue University (West Lafayette, IN, USA), instytucja sponsorująca – INDOT Indiana Department of Transportation). Z punktu widzenia badań prowadzonych przeze mnie w ramach przygotowywania rozprawy habilitacyjnej bardzo duże znaczenie miała praca nad zagadnieniami reakcji kruszyw z alkaliami, która zaowocowała

doniesieniami konferencyjnymi: *S. Diamond, Ł. KOTWICA, J. Olek, P. R. Rangaraju, J. Lovell „Chemical aspects of severe ASR induced by potassium acetate airfield pavement de-icer solution" na Marc-André Bérubé Symposium on Alkali-Aggregate Reactivity in Concrete, Montréal, Canada, 2006* oraz *K. Sompura, P.R. Rangaraju, J. Olek, Ł. KOTWICA, J. Lovell, S. Diamond „Investigation of Potential for ASR in the Presence of Alkali-Acetate and Alkali-Formate Based Deicers", Advanced Cement-Based Materials Semi-Annual Meeting, Evanston, Illinois, 2006.* W projekcie odpowiedzialny byłem za badania chemicznej strony procesu korozji. Obserwacje poczynione w trakcie realizacji prac umożliwiły postawienie kilku tez dotyczących przebiegu procesu korozji kruszywo – alkalia w badanych układach. Do tematu tego wróciłem kilka lat później, będąc już adiunktem i ostatecznie uznałem go za na tyle nowy, ważny i interesujący, że postanowiłem go rozwinąć pod względem poznawczym.

Będąc doktorantem, obok prowadzenia badań nad realizacją pracy doktorskiej miałem możliwość brania udziału w licznych projektach realizowanych w Katedrze Technologii Materiałów Budowlanych. Znaczna część tych prac miała charakter interdyscyplinarny, łączyła zagadnienia z zakresu technologii materiałów wiążących i innych dziedzin nauki, jak np. Projekt badawczy KBN pt.: „Zaczyny geopolimerowe o zwiększonej trwałości do prac uszczelniająco - wzmacniających wykonywanych metodą iniekcji otworowej". W trakcie pracy przy realizacji dużego projektu będącego częścią 6 Projektu Ramowego UE, projekt o kryptonimie LOVACS pt.: „Niskonapięciowy system przyspieszonego dojrzewania betonu" zdobyłem też doświadczenie w zakresie realizacji projektów międzynarodowych. Poza projektami naukowymi brałem udział również w realizacji umów, które Uczelnia zawierała z firmami z branży materiałów budowlanych. Pozwoliło mi to poznać specyfikę współpracy Uczelnia – firmy komercyjne, jak również być bliżej zagadnień związanych z problemami technologicznymi w praktyce produkcyjnej.

W roku 2008 zostałem zatrudniony na stanowisku asystenta w Katedrze Technologii Materiałów Budowlanych, zaś w roku 2009 zostałem adiunktem. Po obronie rozprawy doktorskiej brałem aktywny udział w pracach Katedry Technologii Materiałów Budowlanych i realizowanych w niej projektach. Moje zaangażowanie zaowocowało otrzymaniem czterech Nagród Rektora AGH: w 2009 roku nagroda zespołowa II stopnia za osiągnięcia naukowe, w 2010 roku nagroda zespołowa II stopnia za osiągnięcia naukowe, w roku 2013 nagroda zespołowa II stopnia za osiągnięcia naukowe, w roku 2015 nagroda zespołowa III stopnia za osiągnięcia naukowe. Brałem udział w projektach badawczych finansowanych przez krajowe oraz europejskie instytucje finansujące badania, jak również w projektach z partnerami przemysłowymi z kraju i zagranicy, zarówno jako wykonawca jak również kierownik.

Moją aktywność badawczą, którą prowadziłem jako pracownik Katedry Technologii Materiałów Budowlanych, poza badaniami przedstawionymi w punkcie 4c można podzielić na cztery główne obszary:

a) Zagospodarowanie, przetwarzanie i unieszkodliwianie odpadów przemysłowych w technologiach materiałów budowlanych, lub z ich użyciem.
b) Badania nad opracowaniem i wdrożeniem technologii produkcji domieszek chemicznych do zapraw i betonów.
c) Badania cementów i zaczynów do zastosowań w wiertnictwie ze szczególnym uwzględnieniem stosowania dodatków mineralnych.
d) Badania procesów syntezy faz w warunkach hydrotermalnych.

Poniżej krótko scharakteryzuje poszczególne punkty.

a) Zagospodarowanie, przetwarzanie i unieszkodliwianie odpadów przemysłowych w technologiach materiałów budowlanych, lub z ich użyciem

Moje zainteresowanie tą tematyką wynika po części z faktu pracy w Katedrze Technologii Materiałów Budowlanych, która to już od lat 70-tych XX wieku specjalizuje się w tej tematyce. Włączając się w nurt badawczy Katedry również podjąłem te zagadnienia.

W latach 2010–2013 brałem udział w realizacji projektu „Analiza uwarunkowań oraz badania możliwości wykorzystania wybranych UPS w budownictwie i inżynierii lądowej" w ramach programu NCBiR INITECH (2010-2013). Projekt INITECH dotyczył możliwości wykorzystania ubocznych produktów ze spalania węgla kamiennego i brunatnego. W projekcie, we współpracy z naukowcami z Politechniki Warszawskiej zajmowałem się badaniami mieszanek popiołowo – cementowo – iłowych do stabilizacji wałów przeciwpowodziowych. Dodatkowo pracując w zespole badawczym na AGH brałem udział w badaniach i opracowaniu technologii wykorzystania odpowiednio separowanych frakcji popiołowych do wytwarzania dodatku do betonów wysokowartościowych. Rozwiązanie to uzyskało ochronę patentową w Urzędzie Patentowym RP pod numerem PL 230 545.

W latach 2012 – 2015 brałem udział w grancie naukowym finansowanym przez NCBiR w ramach Programu Badań Stosowanych – „Kompleksowe wykorzystanie odpadu powstającego podczas produkcji lub stosowania perlitu ekspandowanego", w którym byłem kierownikiem jednego z zadań badawczych i byłem odpowiedzialny za zagadnienia związane z zastosowaniem mielonego ekspandowanego perlitu odpadowego jako specjalnego dodatku do betonów i zapraw. Prace w ramach mojego zadania zaowocowały kilkoma publikacjami z listy Journal Citations Reports (*Ł. Kotwica, W. Pichór, W. Nocuń-Wczelik, (2016), Study of pozzolanic action of ground waste expanded perlite by means of thermal methods, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 123, 607-613; Ł. Kotwica, W. Pichór, E. Kapeluszna, A. Różycka, (2016), Utilization of waste expanded perlite as new effective supplementary cementitious material, Journal of Cleaner Production, 140, 1344-1352; E. Kapeluszna, Ł. Kotwica, W. Pichór, W. Nocuń-Wczelik, (2015), Study of expanded perlite by-product as the mineral addition to Portland cement, Cement Wapno Beton, 20, 38-44*).oraz zgłoszeniem patentowym. Dodatkowo wyniki prac prezentowane były na konferencjach krajowych jak i międzynarodowych (m.in. referat wygłoszony przeze mnie na XIV Kongresie Chemii Cementu w Pekinie).

W latach 2014 – 2017 brałem udział w projekcie GEOSULF w ramach programu ERA-MIN. Projekt dotyczył możliwości zagospodarowania odpadów z przetwarzania rud metali, w szczególności zawierających siarczki, jako składników alkalicznie aktywowanych materiałów budowlanych. Projekt był prowadzony przy udziale AGH, University of Oulu z Finlandii i University of Aveiro z Portugalii. Polska część projektu zawierała elementy badań podstawowych jak i technologicznych. W projekcie byłem kierownikiem jednego z zadań badawczych i odpowiedzialny byłem za badania podstawowe prowadzone na modelowych, czystych układach, w których fazy C-S-H i C-A-S-H o różnych stosunkach CaO/SiO_2 i Al_2O_3/SiO_2 otrzymywano poprzez strącanie z roztworów. W otrzymanych produktach hydratacji badany był wpływ zawartości glinu i wapnia na strukturę i mikrostrukturę powstających hydratów. Wyniki eksperymentów okazały się wyjątkowo interesujące i pozwoliły poszerzyć wiedzę o budowie faz C-S-H i C-A-S-H. Wyniki opisane zostały m. in. w artykule *„Incorporation of Al in C-A-S-H gels with various Ca/Si and Al/Si ratio: Microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis"* opublikowanym w czasopiśmie Construction and Building Materials. Pozostałe zadania, w których również brałem udział, dotyczyły aspektów technologicznych w trakcie których podjęto, zakończone sukcesem, próby otrzymania kruszyw, zapraw i betonów na drodze aktywacji

alkaliami, opartych na odpadach kopalnianych. Wynikiem przeprowadzonych badań są trzy zgłoszenia patentowe, cztery publikacje i trzy doniesienia konferencyjne.

W latach 2015 – 2017 brałem udział w projekcie NCBiR w ramach programu GEKON, pt. „Zagospodarowanie produktów termicznego przekształcania odpadów komunalnych". Projekt dotyczył zagospodarowania produktów spalania powstających w spalarniach odpadów komunalnych i niebezpiecznych na drodze alkalicznej aktywacji. Odpady powstające w tego typu spalarniach są wyjątkowo uciążliwe do składowania lub wykorzystania ze względu na zawartość substancji toksycznych oraz bardzo często dużą rozpuszczalność. W projekcie byłem kierownikiem zadania „Badanie procesów hydratacji i geopolimeryzacji popiołów i żużli ze spalania odpadów w warunkach hydrotermalnych". Dodatkowo brałem udział w pracach innych zespołów. W trakcie pracy w tym projekcie miałem okazję współpracować z jednym z wiodących na rynku przedsiębiorstw z branży przetwarzania odpadów. Umożliwiło to poznanie z jednej strony specyfiki działania branży, jak również lepsze rozpoznanie potrzeb partnerów przemysłowych w obszarze przeróbki i recyklingu odpadów. Efektem było opracowanie przeze mnie koncepcji czterech oryginalnych rozwiązań technologicznych, które są obecnie przedmiotem zgłoszeń patentowych. Kierowałem również zespołami badającymi i rozwijającymi te koncepcje ze strony AGH. Pierwszy z wynalazków dotyczy zastosowania ubocznych produktów spalania osadów w postaci kotłowych pyłów odpadowych bogatych w siarczany, jako substytutu części lub całości regulatora czasu wiązania cementów powszechnego użytku lub specjalnych. Drugi wynalazek to sposób ograniczenia zawartości wapna palonego w betonie komórkowym i częściowe zastąpienie go pyłami pochodzącymi z procesu oczyszczania gazów spalinowych za pomocą mleka wapiennego. W ten sposób udało się ograniczyć zużycie drogiego energochłonnego i powodującego dużą emisję dwutlenku węgla składnika i zastąpić go trudnym do zagospodarowania odpadem zawierających w swoim składzie wodorotlenek wapnia. Opracowałem również koncepcję wytwarzania materiałów, w których jeden ze składników odpadowych jest aktywatorem drugiego składnika odpadowego o mniejszej reaktywności. Jeden z wariantów tego rozwiązania stał się tematem zgłoszenia patentowego *„Spoiwo mineralne oraz sposób przygotowania zaczynu albo zaprawy albo betonu na bazie spoiwa mineralnego"*. Czwarte zgłoszenie patentowe dotyczy sposobu redukcji wymywalności jonów chlorkowych z odpadów. Wymywalność jonów chlorkowych z mieszanin odpadów to jeden z głównym problemów ich przetwarzania. Wyniki badań podstawowych przeprowadzonych w ramach realizacji projektu pozwoliły na wytypowanie układów, w których możliwe jest chemiczne wiązanie chlorków w postaci uwodnionego chloroglinianu wapnia, co zmniejsza ich wymywalność z mieszanin, ułatwiając ich przetwarzanie. Rozwiązanie stało się również przedmiotem zgłoszenia patentowego w Europejskim Urzędzie Patentowym.

Zagadnienia zagospodarowania odpadów były również przedmiotem prowadzonych przeze mnie badań w ramach współpracy z partnerami przemysłowymi. Przykładem może być tu współpraca z firmą Erbud oraz ZTUOK Konin kierowana przez dra Ł. Gołka z AGH. W ramach tego projektu brałem udział w procesie modernizacji i dostosowania linii zestalania odpadów w ZTUOK Konin pod kątem spełnienia wymagań zarówno technologicznych jak również prawnych. Byłem współautorem zaproponowanej przez nasz zespół technologii zestalania mieszanek popiołowych oraz pyłów z oczyszczania gazów spalinowych, która została wdrożona w zakładzie i umożliwiła eliminację wcześniej występujących problemów a jednocześnie spowodowała uproszczenie procesu technologicznego.

<u>b) Badania nad opracowaniem i wdrożeniem technologii produkcji domieszek chemicznych do zapraw i betonów</u>

W tym kontekście warto wspomnieć współpracę Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH z firmą Silekol sp. z o.o. (część koncernu Pfleiderer). Owocem kilku umów realizowanych pod moim kierownictwem było uruchomienie w zakładzie Silekol w Kędzierzynie – Koźlu produkcji domieszek

upłynniający w oparciu o rozwiązania wypracowane w toku współpracy. Produkcja domieszek w zakładzie Silekol wciąż się rozwija, a produkty sprzedawane są zarówno w kraju, jak i za granicą (potwierdzeniem tego były trzy karty aplikacji produktu zgłoszone przez Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki w związku z oceną parametryczną jednostek naukowych w 2017 roku).

Współpraca z innym partnerem przemysłowym – firmą Admitex w ramach kierowanej przeze mnie umowy doprowadziła do opracowania technologii wytwarzania domieszki hydrofobizującej do zastosowań w betonie. Domieszka po adaptacji i dostosowaniu technologii do warunków zakładu weszła do produkcji i jest z powodzeniem oferowana na rynku.

c) Badania cementów i zaczynów do zastosowań w wiertnictwie ze szczególnym uwzględnieniem stosowania dodatków mineralnych

Jak wspomniano powyżej, już w czasie studiów doktoranckich rozpocząłem współpracę z Wydziałem Wiertnictwa, Nafty i Gazu Akademii Górniczo-Hutniczej. Początkowo byłem członkiem zespołu kierowanego przez prof. Jana Małolepszego, następnie przejąłem kierowanie zespołem Katedry Technologii Materiałów Budowlanych współpracującego z Wydziałem Wiertniczym. W ramach tej współpracy miałem okazję poszerzyć swoją wiedzę i kompetencję o szeroki wachlarz zagadnień związanych ze stosowaniem cementu i innych materiałów wiążących w technologiach wiertniczych.

Tematyka badań prowadzonych we współpracy z naukowcami z Wydziału Wiertniczego AGH dotyczyła przede wszystkim zastosowania dodatków mineralnych jako składników zaczynów wiertniczych, przede wszystkim do uszczelniania górotworu jak również cementowania rur okładzinowych. Przykładem może być zastosowanie popiołów z fluidalnego spalania węgla brunatnego jako składnika spoiwa w takich zaczynach. Badaliśmy również możliwości stosowania zeolitów naturalnych jako składnika o właściwościach pucolanowych. Ciekawym przykładem zastosowania zaczynów zawierających odpadowe surowce, w tym przypadku mielony granulowany żużel wielkopiecowy były zaczyny geopolimerowe opracowane w ramach projektu „Opracowanie technologii uszczelniania szybów górniczych przez Kopalnię Soli Wieliczka". Uzyskane tworzywo wykazywało bardzo dobrą odporność na warunki panujące w zasolonym otoczeniu szybów górniczych. Materiał stał się przedmiotem zgłoszenia patentowego, którego jestem współautorem, zgłoszonego przez Kopalnię Soli Wieliczka.

Ważnym projektem, w którym brałem udział jako osoba kierująca pracami zespołu z Katedry Technologii Materiałów Budowlanych był projekt NCBiR BG1/OPTIDRILLTEC/13 „Optymalizacja parametrów wierceń, w tym dobór technologii wiercenia, narzędzi, płynów wiertniczych i cementowania otworów pionowych i horyzontalnych dla eksploatacji złóż gazu łupkowego" w ramach programu „Blue Gas – Polski Gaz Łupkowy". W trakcie pracy nad tym projektem zapoznałem się z zagadnieniami technik wiercenia poziomych otworów wiertniczych i specyfiki płynów wiertniczych stosowanych w tych zabiegach. Zespół z Katedry Technologii Materiałów Budowlanych wykonał szereg badań właściwości zaczynów, zwłaszcza wpływu dodatków mineralnych pucolanowych oraz hydraulicznych na ich właściwości, co umożliwiło optymalizację składów zaczynów.

Podobnie jak w przypadku badań przedstawionych w poprzednim punkcie, również badania prowadzone z naukowcami z Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH miały aspekt praktyczny. Świadczą o tym przytoczone powyżej projekty realizowane w konsorcjach z czołowymi przedsiębiorstwami tej branży w Polsce, lub przez nie finansowanymi. Innym ciekawym przykładem współpracy z przemysłem w obszarze technologii wiertniczej były ekspertyzy materiału w zlikwidowanych otworach wiertniczych w okolicy Limanowej przeprowadzane na zlecenie PGNiG. Przeprowadzone badania pozwoliły na identyfikację materiałów użytych do budowy osłon otworów oraz częściowo ustalić ich historię i chronologię wykonywanych prac.

Kolejnym wątkiem badań prowadzonych w obszarze zagadnień wiertniczych było zagadnienie utylizacji odpadów powstających w trakcie wierceń otworów. Zespół z Katedry Technologii Materiałów Budowlanych brał udział w realizacji projektu NCBiR „Conception of reuse of the waste from onshore and offshore drilling in the aspect of environmental protection" w ramach Norweskiego Mechanizmu Finansowania. Badania przeprowadzone w tym projekcie przez zespół, którym kierowałem doprowadziły do opracowania sposobu zestalania i immobilizacji odpadów.

Owocem mojej współpracy z naukowcami z Wydziału Wiertnicta, Nafty i Gazu jest współudział w dwóch zgłoszeniach patentowych, kilku publikacjach w tym z listy JCR, współautorstwie trzech monografii (*S. Stryczek, J. Małolepszy, A. Gonet, R. Wiśniowski, Ł. Kotwica, Wpływ dodatków mineralnych na kształtowanie się właściwości technologicznych zaczynów uszczelniających stosowanych w wiertnictwie i geoinżynierii, Omnidium, Kraków, 2011; S. Stryczek, J. Małolepszy, A. Gonet, R. Wiśniowski, Ł. Kotwica, A. Złotkowski, J. Ziaja, Popioły z fluidalnego spalania węgla brunatnego jako dodatek do zaczynów uszczelniających, Wydawnictwa AGH, Kraków, 2013; S. Stryczek, R. Wiśniowski, B. Uliasz-Misiak, A. Złotkowski, Ł. Kotwica, M. Rzepka, M. Kremieniewski, Studia nad doborem zaczynów uszczelniających w warunkach wierceń w basenie pomorskim, Wydawnictwa AGH, Kraków, 2016*) oraz kilku wystąpieniach konferencyjnych.

d) Badania procesów syntezy faz w warunkach hydrotermalnych

W latach 2011–2012 byłem wykonawcą projektu 126/B/T02/2011/40 „Rola xonotlitu i girolitu w kształtowaniu struktury i mikrostruktury betonu komórkowego". Jako sukces można uznać to, że w ramach badań prowadzonych przez nasz zespół udało się po raz pierwszy zsyntezować monofazowy girolit używając kwarcu, jako źródła krzemionki. Zostało to opisane w publikacji *A. Różycka, Ł. Kotwica, J. Małolepszy, „Synthesis of single phase gyrolite in the CaO-quartz-Na_2O-H_2O system" Materials Letters, 120 (2014) 166–169.*

Moje zainteresowanie domieszkami chemicznymi skutkowało też zaangażowaniem mnie do zespołu wykonującego projekt KBN „Wpływ domieszek chemicznych na procesy fizykochemiczne zachodzące przy wytwarzaniu autoklawizowanego betonu komórkowego ABK".

Z procesem autoklawizacji wiązały się również przedstawione w punkcie a) badania wprowadzania do betonu komórkowego zamienników wapna palonego.

Inne aktywności

Od roku 2016 jestem redaktorem w czasopiśmie Cement Wapno Beton. Czasopismo jest indeksowane w bazie JCR i posiada współczynnik Impact Factor (IF w 2017 roku wynosił 0,468). Cement Wapno Beton jest jedynym w Polsce oraz jednym z kilku na świecie czasopism specjalizujących się w zagadnieniach chemii i technologii materiałów wiążących oraz materiałów cementowych. Działalność ta pozwala mi na zdobywanie nowych umiejętności i doświadczeń związanych zarówno z nowymi zagadnieniami naukowymi jak również pracą redakcyjną i organizacyjną.

Ciekawym projektem, w który byłem zaangażowany były badania właściwości betonu użytego do wykonania postumentu krzyża na szczycie Giewontu. Zespół z Katedry Technologii Materiałów Budowlanych którego byłem członkiem przeprowadził analizy składu chemicznego, fazowego, mikrostruktury i struktury dwóch betonów zastosowanych do wykonania postumentu. Pozwoliło to poszerzyć wiedzę o samym materiale, jak również o historii wykonania samego postumentu. Wyniki pracy zostały opublikowane w książce poświęconej historii krzyża na szczycie Giewonu wydanej z okazji 110-lecia jego wzniesienia (*praca zbiorowa pod redakcją T. Mikosia i A. Bluma „110 lat krzyża na Giewoncie" Wydawnictwa AGH, Kraków, 2012*).

W latach 2010-2013 byłem głównym wykonawcą projektu KBN/NCN N N507 610 338 „Cementowy kompozyt szybkotwardniejący". W ramach tego projektu opracowano nowe spoiwa szybkotwardniejące oparte na spiekach siarczanowo-glinowych.

Jestem również autorem kilku rozdziałów obszernego podręcznika chemii i technologii betonu pt. „Beton – technologie i metody badań" opracowywanego pod kierownictwem prof. Jana Dei. Obejmuje on zagadnienia podstawowe oraz technologiczne na temat betonu, prezentowane w świetle aktualnej wiedzy na ten temat. Książka skierowana jest do pracowników naukowych oraz technologów betonu, jak również studentów wyższych lat oraz doktorantów kierunków związanych z materiałami budowlanymi. Książka jest obecnie w końcowym etapie korekty i przygotowywania do druku.

Działalność dydaktyczna i organizacyjna

Ważnym elementem mojej pracy na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki jest działalność dydaktyczna. Prowadzenie zajęć dydaktycznych rozpocząłem jeszcze w czasie studiów doktoranckich. Po zatrudnieniu prowadzę zajęcia w pełnym wymiarze godzin, a nawet z dużą liczbą nadgodzin. Początkowo prowadziłem głównie zajęcia laboratoryjne związane z projektowaniem i badaniem właściwości betonu, w tym betonów specjalnych jak betony samozagęszczalne oraz wysokowartościowe. Z biegiem czasu zacząłem prowadzić coraz więcej zajęć seminaryjnych i wykładów. W chwili obecnej prowadzę wykłady na prowadzonym przeze mnie bloku specjalistycznym „Fizykochemia materiałów budowlanych", przedmiotach obieralnych „Inżynieria kompozytów na spoiwach mineralnych" oraz „Metody badania materiałów budowlanych". Od 2014 roku prowadzę opracowany przeze mnie przedmiot obieralny w języku angielskim „Chemistry and technology of cementitous materials".

Na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki w roku 2011 powstał nowy kierunek Chemia Budowlana. Kierunek był efektem współpracy AGH w Krakowie, Politechniki Gdańskiej i Politechniki Łódzkiej. W 2015 roku powstał pomysł utworzenia nowego bloku specjalistycznego, właśnie dla studentów kierunku Chemii Budowlanej, którzy na II stopniu studiów wybrali kierunek Technologia Chemiczna na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki. Byłem odpowiedzialny za opracowanie planu, organizację i jestem odpowiedzialny za prowadzenie tego bloku. W celu realizacji planu dydaktycznego powstały całkowicie nowe zajęcia laboratoryjne, seminaryjne oraz wykłady dostosowane do specyfiki i zainteresowań studentów kierunku Chemia Budowlana. Skupiają się one na połączeniu wiedzy podstawowej z wiedzą na temat technologii i głębszemu zrozumieniu mechanizmów zjawisk spotykanych w nauce i technologii materiałów budowlanych. Dotyczą zjawisk fizykochemicznych zachodzących w materiałach budowlanych podczas produkcji i użytkowania, budowy i mikrostruktury materiałów budowlanych. Planując nowy blok specjalistyczny szczególny nacisk położyłem na zjawiska hydratacji spoiw mineralnych oraz domieszki chemiczne w technologii i nauce o materiałach budowlanych. Zajęcia prowadzone są w formule wykład-laboratorium-seminarium, co pozwala na odpowiednie wprowadzenie studentów w tematykę zajęć, odbycie zajęć laboratoryjnych a następnie dyskusję uzyskanych wyników na seminariach. Na podkreślenie zasługuje fakt, że większość zajęć i wykładów jest oryginalnie opracowana właśnie dla nowego bloku, co pozwoliło na rozszerzenie oferty edukacyjnej Wydziału i AGH. W celu realizacji przedmiotu opracowałem też koncepcje i zorganizowałem nowe stanowiska laboratoryjne. Byłem odpowiedzialny za generalny remont i projekt laboratorium, które obecnie pełni rolę laboratorium chemicznego dla prowadzonego przeze mnie bloku specjalistycznego. W laboratorium realizowane są prace magisterskie i doktorskie. Obecnie jestem osobą odpowiedzialną za to laboratorium.

Po uzyskaniu stopnia doktora byłem promotorem 26 obronionych prac magisterskich oraz 26 obronionych prac inżynierskich. Jestem również promotorem pomocniczym dwóch doktoratów:

- w zakończonym przewodzie doktorskim dr inż. Ewy Kapelusznej pod tytułem „Badanie hydratacji i właściwości kompozytów cementowych modyfikowanych dodatkiem perlitu ekspandowanego" przeprowadzonym na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo – Hutniczej w Krakowie, dziedzina nauk technicznych, dyscyplina: technologia chemiczna, specjalności: inżynieria materiałowa, technologia betonu, data uzyskania stopnia: 28/09/2018, praca obroniona z wyróżnieniem,
- w trwającym przewodzie doktorskim mgr. inż. Kamila Tomczaka pod tytułem „Badanie zdolności betonu z dodatkami mineralnymi do samonaprawiania" przeprowadzanym na Wydziale Górnictwa i Geoinżynierii Akademii Górniczo – Hutniczej w Krakowie, data wszczęcia przewodu: 07.07.2016.

Za sukces dydaktyczny uznać można zdobycie przez moich magistrantów nagród na ponad uczelnianych konkursach. Jakub Augustyn, absolwent WIMiC zdobył I nagrodę w konkursie Fundacji Cement Wapno Beton na najlepszą pracę dyplomową w roku akademickim 2011/2012 poświęcone tematyce technologii materiałów budowlanych, za pracę magisterską „Badanie wpływu domieszek hydrofobizujących na właściwości zapraw". Warto tu wspomnieć o tym, że praca realizowana była we współpracy z firmą Admitex, polskim producentem domieszek do betonu, w ramach umowy, której byłem kierownikiem. Opracowana w ramach realizacji pracy domieszka hydrofobizująca do betonu po niewielkich korektach znalazła się w ofercie firmy, która produkuje ją do dziś. W roku 2014 III nagrodę w tym samym konkursie uzyskała wspomniana powyżej Pani Ewa Kapeluszna, za pracę magisterską pt. „Wpływ rodzaju regulatora czasu wiązania na właściwości cementu" realizowaną pod moją opieką. Pani Ewa Kapeluszna, jako doktorantka, której byłem promotorem pomocniczym zajęła I miejsce w konkursie Innowacje w Inżynierii Produkcji, Technologii Materiałów i Bezpieczeństwie na 40. Studenckiej Konferencji Naukowej, organizowanej przez Politechnikę Częstochowską w 2016 roku.

Jako były członek koła naukowego na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki staram się kontynuować tę tradycję i również opiekowałem się kilkoma studentami i studentkami realizującymi prace badawcze w kole naukowym Ceramit. Kilkoro z nich prezentowało swoje prace na sesjach naukowych. W 2014 roku jedna z tych osób, Pani Magdalena Barna zdobyła II nagrodę na 51. Sesji Kół Naukowych Pionu Hutniczego AGH, Sekcja Inżynierii Materiałowej i Ceramiki.

Jako sukces poczytywać można również to, że reprezentacja Akademii Górniczo-Hutniczej pod opieką prof. Wiesławy Nocuń-Wczelik oraz moją zajęła I miejsce w ogólnopolskim konkursie drużynowym w ramach konkursu Uniwersytet Betonu organizowanym przez firmę Górażdże Cement w 2013 roku. Warto podkreślić, że w konkursie udział wzięło 17 uczelni technicznych z całego kraju.

Szczególnie cenionym przeze mnie osiągnięciem jest zdobycie nagrody „Ceramistrz" za zdobycie I miejsca w plebiscycie na Najlepszego Dydaktyka na kierunku Technologia Chemiczna na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie w roku akademickim 2017/2018. Wyróżnienie to przyznawane jest przez studentów Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki.

W latach 2011-2013 byłem członkiem Komisji Rekrutacyjnej Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki.

W roku 2019 zostałem członkiem wydziałowego zespołu do spraw dostosowania programów studiów do wymogów Ustawy 2.0.

Syntetyczne podsumowanie osiągnięć naukowych

Oprócz wskazanej monografii będącej przedmiotem postępowania habilitacyjnego, jestem współautorem 4 monografii poświęconych tematyce mineralnych materiałów wiążących. Ponadto jestem współautorem 14 publikacji w czasopismach znajdujących się w bazie JCR. Łączna wartość współczynnika *Impact Factor* moich prac wynosi 17,631. Mój indeks Hirscha w bazie Web of Science wynosi 5, w bazie Scopus 5 zaś w bazie Google Citations 8. Jestem autorem lub współautorem 17 artykułów w czasopismach spoza listy JCR oraz 22 recenzowanych referatów w materiałach konferencyjnych krajowych oraz międzynarodowych. Dodatkowo jestem współautorem 1 patentu oraz 11 zgłoszeń patentowych, w tym jednego europejskiego. Za moją działalność naukową zostałem nagrodzony 4 zespołowymi nagrodami Rektora AGH.