

Prof. dr hab. inż. Jan Małolepszy

Kraków, 8 listopada 2016

Katedra Technologii Materiałów Budowlanych

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Anny Skawińskiej pt. „Wpływ dodatków mineralnych na właściwości autoklawizowanych kompozytów budowlanych”

1. Podstawa formalna recenzji

Formalną podstawę opracowania recenzji stanowi pismo zlecające (BO-280/16 z dnia 19.09.2016 r.) Pana Dziekana Wydziału Budownictwa i Architektury dr hab. inż. Marka Iwańskiego prof. P. Śk., przekazujące decyzję Rady Wydziału z dnia 7.09.2016 o powierzeniu recenzji.

2. Przedmiot recenzji

Przedmiot recenzji stanowi rozprawa doktorska Pani mgr inż. Anny Skawińskiej pt. "Wpływ dodatków mineralnych na właściwości autoklawizowanych kompozytów budowlanych" wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Zdzisławy Owsiak Prof. P. Śk. – promotora w przewodzie doktorskim. Rozprawa liczy 151 stron maszynopisu w tym 108 rysunków i 26 tablic oraz 176 pozycji literaturowych. Część literaturowa liczy 45 stron a część doświadczalna wraz z programem i metodami badań stanowi 92 strony.

3. Ocena merytoryczna pracy

Praca doktorska Pani Anny Skawińskiej dotyczy bardzo ważnego i aktualnego zagadnienia z technologii betonu komórkowego, jakim jest rola wybranych dodatków mineralnych wpływających na skład fazowy jak i mikrostrukturę kompozytu betonowego. W szczególności na wiązanie ciężkich metali.

Recenzent uważa, że aktualność tej problematyki wynika przynajmniej z dwóch powodów:

- polepszenia właściwości użytkowych betonu komórkowego,
- ochrony środowiska.

Praca ta ma zarówno charakter poznawczy, jak i aplikacyjny. Wpisuje się bardzo dobrze w dyrektywę Unii Europejskiej, dotyczące zrównoważonego rozwoju.

Należy nadmienić, że Polska jest największym producentem betonu komórkowego w Europie, zatem zagadnienia dotyczące badań jakości tego kompozytu nabierają tym bardziej istotnego znaczenia. Ponadto w Polsce ponad 40% elementów ściennych stanowi beton komórkowy. Wchodzące nowe unijne normy coraz bardziej zaostrzają ilości wymywanych z materiałów budowlanych ciężkich metali, dotyczy to również materiałów „rozbiórkowych”.

Uważam, że autorka pracy właściwie sformułowała tezę, jak i sam cel pracy. Pani mgr inż. Anna Skawińska w swojej pracy doktorskiej zajęła się betonem komórkowym, jak wiadomo do autoklawizowanych kompozytów budowlanych należą również wyroby wapienno-piaskowe. Zatem bardziej trafnie praca mogłaby mieć nieco inny tytuł. Nie jest to jednak zasadnicza uwaga, ale bardziej „porządkowa”.

Część literaturową pracy stanowi 1/3 całego tekstu rozprawy doktorskiej, co zdaniem recenzenta stanowi prawidłowy układ. Dyskusja dotycząca literatury jest w zasadzie właściwa i dość wyczerpująca. Autorka przedstawiła najnowsze publikacje z zakresu swoich badań, jak również przytoczyła znane wcześniejsze publikacje, do których należy zaliczyć książkę Prof. Paprockiego z roku 1966, twórcę w Polsce betonu komórkowego, jak również monografię Jerzego Dyczka, dotyczącą badań układu $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Szkoda, że przy cytowaniu tej monografii nie podała publikacji z Kongresu Chemii Cementu w Tokio (1968), gdzie autorami byli H.F.W. Taylor i J. Dyczek, a dotyczącej roli jonów Al^{+3} w tobermorycie.

Należy jeszcze raz podkreślić, że doktorantka opracowała część literaturową w dużej mierze o światowe renomowane czasopisma jakimi są: Cement Concrete and Research, Kongresy Chemii Cementu, czy ostatnią Międzynarodową Konferencję z Betonu Komórkowego, która odbyła się w 2011 roku w Bydgoszczy. Można przyjąć, że autorka rozprawy dobrze porusza się w zakresie wiedzy związanej ze składem fazowym i mikrostrukturą betonu komórkowego, jak i immobilizacją ciężkich metali przez te fazy. Dobrze również scharakteryzowała nowe fazy powstające w wyniku stosowania dodatków mineralnych do autoklawizowanych kompozytów budowlanych.

Mgr inż. Anna Skawińska nie ustrzegła się drobnych błędów o charakterze skrótów myślowych, do których można zaliczyć np.:

- str. 9 – beton komórkowy nie jest materiałem konstrukcyjnym, a jedynie izolacyjno-konstrukcyjnym i izolacyjnym;
- str. 10 – w Polsce maksymalna gęstość objętościowa to 700 kg/m^3 , a produkujemy głównie beton o gęstości objętościowej $500\text{-}600 \text{ kg/m}^3$;
- str. 11 – szkoda, że autorka nie podała zakresu współczynnika przewodzenia ciepła i jakie ten parametr ma związki np. z mikrostrukturą i wilgotnością;
- str. 27 – cytowana praca 45 W. Nocuń-Wczelik nie dotyczy jej badań własnych struktury tobermorytu.

Do uwag o charakterze ogólnym zaliczyłbym np.:

- brak podania, że w „piaskowym betonie” komórkowym stosuje się gips – i jaka jest jego rola w technologii? Dobrze byłoby zacytować tutaj pracę doktorską Pana P. Walczaka pt. "Wpływ gipsu na modyfikację składu fazowego mikrostruktury i właściwości betonu komórkowego" AGH 2013;
- brak jest również roli girolitu, ksonotlitu w kształtowaniu właściwości betonu komórkowego (A. Różycka i inni. Materials Letters 2014 vol 120 PP 166-169);
- brak jest również możliwości „wiązania trwałego” anionów, w tym jonów siarczanowych przez dodatki mineralne stosowane do betonu komórkowego np. zeolity (K. Barczyk i inni. Spectrochimica Acta Par. A.: Molecular Biomolecular Spectroscopy. 2014, 133 pp 876-882, Inglezakis V.J. i inni. Microporous and mesoporous. 2003, 61 pp 167-171);
- w podsumowaniu literatury autorka mogłaby przedstawić bardziej pogłębioną interpretację uzyskanych wyników badań przez wielu autorów;
- z przedstawionego spisu literaturowego nie wszystkie pozycje są cytowane w pracy (np. 95, 176 i inne).

Przedstawione niewielkie niedociągnięcia autorki w części literaturowej są często popełniane przez autorów wielu rozpraw.

Nie zmienia to tezy postawionej przez recenzenta, że mgr inż. Anna Skawińska dobrze zna zagadnienia związane z strukturą mikrostruktury betonu komórkowych oraz immobilizacją ciężkich metali przez beton komórkowy.

Do najbardziej interesującej części pracy jak zwykle należy zaliczyć wyniki badań z części doświadczalnej. Doktorantka tę część pracy podzieliła na cztery następujące

etapy badań:

Etap I – Charakterystyka układu $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ z haloizytem, metahaloizytem oraz zeolitem syntetycznym,

Etap II – Autoklawizowane kompozyty budowlane z haloizytem i metahaloizytem,

Etap III – Autoklawizowany beton komórkowy z haloizytem,

Etap IV – Sorpcja i immobilizacja metali ciężkich.

Do realizacji tych etapów badań Pani mgr inż. Anna Skawińska zastosowała właściwe metody badań.

Zdaniem recenzenta doktorantka dobrała prawidłową kolejność wykonywanych badań, dotyczących autoklawizowanych kompozytów budowlanych, zaczynając od badań modelowych, a kończąc badaniem betonu komórkowego. Zamyka część doświadczalną wynikami badań z zakresu ochrony środowiska, a dotyczącą immobilizacji metali ciężkich.

Można przyjąć, że całość części doświadczalnej stanowi logiczny układ, który zawiera badania podstawowe, jak i aplikacyjne.

Do najcenniejszych wyników badań rozszerzających wiedzę zaliczyłbym pierwszy etap części doświadczalnej, w którym wykazała, że haloizyt i metahaloizyt wpływają podobnie na skład fazowy, z tym że występuje różna szybkość powstawania tobermorytu i katoitu, co konsekwentnie odzwierciedlają badania rentgenowskie i podczerwieni, jak również SEM i EDS. Wnioskowanie o szybkości powstania faz, jak i rodzaju pokroju tych faz byłoby pełniejsze, gdyby doktorantka przeprowadziła badania z metahaloizytem, takie same jak badania z haloizytem przedstawione na str. od 67 do 69. Podobne wyniki uzyskała pani K. Łaskawiec w swojej pracy doktorskiej, w której stosowała popioły fluidalne, które zawierają znaczne ilości metakaolinitu.

Pani mgr inż. Ewa Skawińska wyciągnęła właściwe wnioski z tego etapu badań. W związku z tym w drugim etapie badań zastosowała naturalny haloizyt i metahaloizyt, natomiast w trzecim etapie wyłącznie naturalny haloizyt.

Badania wykonane w zasadzie potwierdziły badania modelowe, przy czym doktorantka powinna szerzej uzasadnić, że wzrost wytrzymałości kompozytów wynikał z dodatku haloizytu i metahaloizytu. Należało przeprowadzić głębszą analizę np. porównać % wzrost gęstości objętościowej i wytrzymałość i porównać również ze składem fazowym.

W przypadku haloizytu wzrost gęstości objętościowej wynosi $\sim 8\%$ a wytrzymałości $\sim 25\%$, natomiast w przypadku metahaloizytu wzrost gęstości objętościowej wynosi

~ 7% a wytrzymałości ~ 30%. Należało jeszcze porównać to z współczynnikiem wodno-spoiwowym. Wówczas analiza byłaby pełniejsza. W związku z tym stwierdzenie doktorantki jest właściwe, ale jak napisałem brakło tutaj rozszerzonego uzasadnienia przedstawionej tezy.

Doktorantka wykazała, że zeolit syntetyczny dodany do mieszanin $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ wpływa zupełnie inaczej na skład fazowy, przede wszystkim zmniejsza szybkość powstawania tobermorytu a jedynie powstaje amorficzna C-S-H o stosunku $\text{CaO/SiO}_2 > 1,0$.

Natomiast słusznie, że w trzecim etapie badań autorka zastosowała wyłącznie haloizyt, gdyż przyrost wytrzymałości był niewielki w porównaniu do stosowanego metahaloizytu.

Trzeci etap badań zamyka część doświadczalną w zakresie autoklawizowanych kompozytów budowlanych z dodatkiem haloizytu. Zatem autorka pracy konsekwentnie do tezy, jak i założonego celu pracy wykonała bardzo ważne badania aplikacyjne, wynikające z właściwego wnioskowania z I i II etapu badań. Potwierdziła, że haloizyt może być korzystnym dodatkiem dla polepszenia przede wszystkim wytrzymałości betonu komórkowego z równoczesnym zmniejszeniem ilości energochłonnego cementu. Przyrost ten tłumaczy wzrostem ilości tobermorytu i C-S-H w stosunku do próbki "zerowej".

W przypadku praktycznego stosowania na pewno należałoby wykonać szersze badania technologiczne związane z szybkością wyrastania, ale rozwiązać również problem pogorszenia się rozlewności mieszanki betonowej. Natomiast uważam, że mogą być osiągnięte istotne korzyści ekonomiczne w zmniejszeniu ilości cementu oraz skróceniu czasu dojrzewania.

Ostatni etap badań doktorantki dotyczy ważnego zagadnienia związanego z ochroną środowiska naturalnego.

Szczególnie dotyczy to wymywania ciężkich metali z materiałów budowlanych. Zwłaszcza, że do ich wytwarzania, oprócz surowców naturalnych, stosujemy surowce wtórne (odpady).

Autorka zwróciła uwagę, że korzystnymi dodatkami mineralnymi, które mogą immobilizować ciężkie metale są haloizyt i syntetyczny zeolit. W tym celu wykonała badania sorpcji ciężkich metali takich jak Cr^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} przy ich różnym stężeniu.

Wyniki tych badań potwierdziły już wcześniej wykonane badania przez innych autorów, że zeolity w tym przypadku syntetyczne wykazują się największymi

zdolnościami sorpcyjnymi.

Potwierdziły to również badania immobilizacji stosowanych ciężkich metali przez autoklawizowane kompozyty budowlane.

Szkoda, że autorka nie wykonała badań w odniesieniu do próbek bez dodatku zeolitu i haloizytu. Wielu autorów wykazało w swoich badaniach, że poziom immobilności tych badanych ciężkich metali wynosi $\sim 99\%$ (głównie przez C-S-H), autorka o tym również pisze w części literaturowej, cytując wiele prac innych autorów.

Jednak przeprowadzone przez doktorantkę badania wykazały, że np. haloizyt nie pogarsza immobilizacji ciężkich metali, a może nieco polepszać.

Przedstawione wnioski w końcowej części pracy są w zasadzie właściwe. Szkoda, że brakło wniosku, że haloizyt polepsza niektóre właściwości uzyskane betonu np. następuje wzrost wytrzymałości o około 10%.

Recenzja nie byłaby jednak pełna, gdyby recenzent nie przedstawił uwag o charakterze ogólnym i szczegółowym, których jednak jest niewiele.

Do uwag ogólnych zaliczyłbym:

1. Niezbyt trafnie doktorantka nazwała I etap badań, przecież nie badała całego układu a tylko jego "wycinek";
2. W etapie pierwszym stosunek CaO/SiO_2 równy był 0,86, natomiast przy dodatkach mineralnych uległ zmianie. Szkoda, że autorka pracy nie dokonała takiej analizy;
3. W niektórych tablicach nie przedstawiono wielkości rozrzutu wyników badań;
4. Nie należy używać zamiennie dyfraktogram na rentgenogram.

Do uwag szczegółowych zaliczyłbym:

- 1) str. 51, 53, 55 - w tablicach 4, 7, 8 skład chemiczny nie zamyka się do 100%;
- 2) str. 55 - stwierdzono, że obecność CaCO_3 zakłóca proces wiązania i wyrastania mieszanki betonowej - nie wyjaśniono dlaczego i nie podano źródła literaturowego;
- 3) str. 77 - autorka pisze "dyfraktogramy dla układu $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ główny produkt to tobermoryt". Następne zdanie "Jedynie dla próbki..... stwierdzono fazy z układu $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$dla grupy hydrogranatów". Co z pozostałymi fazami ?
- 4) str. 91 - autorka pisze, że haloizyt i metahaloizyt nie zaburzają powstania tobermorytu i jego struktury. W następnym zdaniu pisze, że wpływają na powstanie uwodnionych krzemianów wapnia o uporządkowanej strukturze (o jakich fazach doktorantka pisze). Uważam, że to zdanie jest zbędne;
- 5) str. 92, 99, 105 - tablica 14, 17 i 21 brak w składzie mieszanki piasku;

6) str. 92 - autorka pisze "mieszanka betonowa"; jest to zaprawa.

Mimo tych niewielu krytycznych uwag przedstawionych w całości recenzji uważam, że cała praca Pani mgr inż. Anny Skawińskiej jest na bardzo dobrym poziomie naukowym. Wnosi wiele do wiedzy podstawowej z zakresu oddziaływania na skład fazowy i mikrostrukturę autoklawizowanych kompozytów budowlanych oraz wskazuje na możliwość stosowania haloizytu w praktyce przemysłowej.

4. Wniosek końcowy

Praca doktorska ustawowo powinna dotyczyć "oryginalnego rozwiązania naukowego" oraz zawierać ogólną wiedzę teoretyczną w danej dyscyplinie naukowej i umiejętność "samodzielnego prowadzenia badań naukowych". Wszystkie te trzy elementy oceniam bardzo pozytywnie. Stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wymagania ustawy o stopniach i tytułach naukowych z roku 2003.

W związku z tym stawiam wniosek do Rady Wydziału Budownictwa i Architektury Politechniki Świętokrzyskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Anny Skawińskiej do publicznej obrony.

mgr inż. Anna Skawińska