

Dr hab. inż. Marta Kosior-Kazberuk, prof. PB
Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
Politechnika Białostocka
ul. Wiejska 45E
15-351 Białystok

Białystok, 18.11.2016

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Anny Skawińskiej

"Wpływ dodatków mineralnych na właściwości autoklawizowanych kompozytów budowlanych"

Podstawę formalną opracowania recenzji stanowi pismo Prof. dr hab. inż. Marka Iwańskiego, Dziekana Wydziału Budownictwa i Architektury Politechniki Świętokrzyskiej (BD-299/16 z dn. 10.10.2016 r.) realizującego decyzję Rady Wydziału z dnia 5 października 2016 r.

Praca doktorska została wykonana w Politechnice Świętokrzyskiej pod kierunkiem Prof. dr hab. inż. Zdzisławy Owsiak-

1. CHARAKTERYSTYKA PRACY

Przedstawiona do recenzji praca dotyczy możliwości zastosowania haloizytu, metahaloizytu oraz zeolitu syntetycznego jako zamienników części cementu w produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego (ABK). Autorka dokonała analizy procesów zachodzących podczas syntezy uwodnionych krzemianów wapnia po wprowadzeniu do badanych układów dodatkowych ilości jonów glinu oraz jonów glinu i sodu. Określiła również możliwości immobilizacji kationów metali ciężkich w badanym materiale.

Praca liczy 151 stron. Zawiera wykaz użytych akronimów oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. Pracę zilustrowano 108 rysunkami i 24 tablicami. Rozprawa została podzielona na 19 rozdziałów poprzedzonych *Wstępem*, przy czym w spisie treści pominięto rozdział dziesiętnasty *Wnioski*. Pracę kończy bibliografia licząca 176 pozycji, spośród których blisko 70% stanowią prace obcojęzyczne. Pozycje bibliograficzne zostały w większości trafnie dobrane.

W pracy można wyróżnić dwie części: literaturową (40 str.) i doświadczalną (92 str.). Część literaturową tworzą rozdziały poświęcone technologii oraz właściwościom autoklawizowanego betonu komórkowego, a także charakterystyce użytych w pracy minerałów ilastych.

W początkowych rozdziałach pracy mgr inż. Anna Skawińska opisała technologię SW (silikat wolnotężący) produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego, scharakteryzowała procesy fizyko-chemiczne zachodzące podczas wytwarzania ABK oraz określiła czynniki kształtujące takie właściwości autoklawizowanego betonu komórkowego jak wytrzymałość na ściskanie i gęstość objętościowa. W rozdziałach czwartym i piątym Autorka, bazując na licznych pozycjach źródłowych, scharakteryzowała proces powstawania tobermorytu podczas obróbki hydrotermalnej. W szczególności, poświęciła uwagę wpływowi jonów glinianowych oraz jonów glinianowych i sodowych na syntezę uwodnionych krzemianów wapnia w warunkach hydrotermalnych. Rozdział szósty pracy zawiera informacje o strukturze i właściwościach minerałów ilastych, które były stosowane w eksperymentalnej części pracy jako dodatki zastępujące część cementu. W rozdziałach siódmym i ósmym Autorka zajęła się zagadnieniem immobilizacji kationów metali ciężkich w ABK, podkreślając znaczenie obecności dodatków mineralnych w procesie immobilizacji.

Część teoretyczną pracy kończy rozdział zatytułowany *Podsumowanie przeglądu literatury*. W rozdziale tym Autorka w sposób jasny prezentuje powody, które skłoniły Ją do podjęcia tematyki badawczej i wyboru haloizytu, metahaloizytu i zeolitu syntetycznego jako dodatków zastępujących część cementu w procesie wytwarzania ABK. Zapoznanie się z częścią teoretyczną rozprawy pozwala zrozumieć tezy oraz cel naukowy pracy sformułowane w zakończeniu rozdziału dziesiątego:

Celem pracy doktorskiej była próba wyjaśnienia zależności pomiędzy obecnością składników będących źródłem jonów glinianowych (haloizytu, metahaloizytu) oraz glinianowych i sodowych (zeolitu syntetycznego) a właściwościami uwodnionych krzemianów wapnia w układzie modelowym oraz ocena możliwości unieszkodliwiania metali ciężkich w mineralnej osnowie autoklawizowanego betonu komórkowego.

Autorka podaje aż cztery tezy pracy:

1. Dodatki mineralne wpływają na zmianę mikrostruktury i rodzaju faz powstających podczas wytwarzania autoklawizowanych kompozytów budowlanych, które będą miały wpływ na właściwości fizyko-mechaniczne gotowych wyrobów.
2. Zastosowanie haloizytu lub metahaloizytu do układu $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ może przyczynić się do powstania oprócz tobermorytu również hydrogranatów z grupy katoit-hibschit $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3 \cdot x(\text{OH})_{4x}$.
3. Haloizyt i metahaloizyt mogą częściowo zastąpić spoiwo stosowane w technologii silikat wolnotęcej.
4. Powstająca w czasie obróbki hydrotermalnej faza C-S-H może efektywnie immobilizować metale ciężkie.

Tak sformułowana teza 1. jest zbyt ogólna. Wydaje się nie budzić żadnych wątpliwości w świetle wyników dotychczasowych badań, również i tych cytowanych przez Autorkę. Tezy 2, 3 i 4 zawierają się w treści tezy 1. Ponadto, w moim odczuciu sformułowanie tezy 4. jest także zbyt ogólne. Powinno bardziej nawiązywać do zakresu przeprowadzonych badań.

Zakres badań prowadzących do osiągnięcia zamierzonego celu pracy został jasno przedstawiony w rozdziale dziesiątym. Metody badań Autorka wymieniła w rozdziale jedenastym, odwołując się do odpowiednich norm lub podając krótkie opisy stosowanych metod.

Zasadniczą część pracy stanowią rozdziały poświęcone badaniom eksperymentalnym.

Rozdział dwunasty zawiera szczegółowy opis zastosowanych surowców, w szczególności dodatków mineralnych.

Przebieg badań własnych Autorka przedstawiła w rozdziałach 13-17. Część badawcza pracy była realizowana w czterech etapach. Pierwszy etap, oprócz badań stosowanych dodatków mineralnych, obejmował również syntezy w warunkach hydrotermalnych (jak określiła to Autorka) „modelowych układów $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ”, do których wprowadzano różne ilości haloizytu, metahaloizytu oraz zeolitu syntetycznego. Określono skład fazowy i mikrostrukturę otrzymanych materiałów. Zgodnie z oczekiwaniami podstawowym produktem przeprowadzonych syntez był tobermoryt. W próbkach zawierających 15% haloizytu oraz 30% metahaloizytu stwierdzono występowanie katoitu. W próbkach zawierających zeolit stwierdzono dodatkowo występowanie portlandytu. Badania modelowe miały na celu wytypowanie dodatków, które przyczynią się do stabilizacji tobermorytu w układzie $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ i nie zaburzą procesów fizyko-chemicznych zachodzących podczas wyrastania i dojrzewania mieszanki betonowej. Autorka zdecydowała, że zeolit syntetyczny nie będzie stosowany w drugim etapie badań, ponieważ jego obecność sprzyja powstawaniu uwodnionych krzemianów o małym stopniu uporządkowania struktury.

W ramach drugiego etapu badań wykonano autoklawizowane kompozyty budowlane zawierające w materiale wyjściowym obok piasku kwarcowego, wapna, cementu CEM II/A-V oraz gipsu również dodatki (haloizyt i metahaloizyt) wprowadzane w ilości od 2,5% do 10% masy cementu. Analizowano mikrostrukturę i skład fazowy autoklawizowanych kompozytów budowlanych. Uzyskano istotne dane o wpływie dodatków na podstawowe właściwości betonu komórkowego, tj. wytrzymałość na ściskanie i gęstość objętościową.

Do badań w ramach trzeciego etapu Autorka wybrała jeden dodatek - haloizyt, wyjaśniając, że stosowanie metahaloizytu w skali przemysłowej wiązałoby się z trudnościami przeprowadzenia kalcynacji tego materiału i nadmiernie zwiększałoby koszty produkcji ABK. W tym etapie badań, który uważam za szczególnie cenny ze względu na praktyczne wykorzystanie omawianych dodatków, wykonano ABK według technologii SW w skali technicznej. W betonach tych do 7,5% masy cementu zastąpiono haloizytem, przy czym, w recepturach założono klasę gęstości betonu 500. Badano skład fazowy i mikrostrukturę betonów komórkowych. Przeanalizowano wpływ obecności haloizytu na

parametry masy zarobowej. Badając właściwości użytkowe autoklawizowanego betonu komórkowego Autorka stwierdziła, że dodatek haloizytu nie wpływa znacząco na wartość współczynnika przewodzenia ciepła, nieznacznie zwiększa gęstość objętościową oraz powoduje wzrost wytrzymałość betonu na ściskanie. Poszukując wyjaśnienia zmian właściwości fizycznych betonów Autorka wykonała również badania ich składu fazowego i mikrostruktury, a także określiła rozkład wielkości porów w autoklawizowanym betonie komórkowym. Wskazała optymalną, Jej zdaniem, zawartość haloizytu w składzie surowcowym na poziomie 6% w stosunku do masy cementu.

W czwartym etapie badań Autorka skoncentrowała się na ocenie immobilizacji trzech wytypowanych przez Nią metali ciężkich w autoklawizowanych kompozytach budowlanych. Oprócz stosowania haloizytu, Autorka powróciła do wykorzystania w badaniach zeolitu syntetycznego. Oznaczyła immobilizację Cr^{3+} , Pb^{2+} i Zn^{2+} w haloizycie i w zeolicie, a następnie określiła wpływ haloizytu i zeolitu wprowadzonych do mieszanki surowcowej na zdolność immobilizacji omawianych kationów w otrzymanych z tych mieszanek autoklawizowanych kompozytach budowlanych. Badania wykazały duży stopień immobilizacji w badanych układach Cr^{3+} , Pb^{2+} i Zn^{2+} niezależnie od rodzaju wprowadzonego dodatku mineralnego.

Praca doktorska zakończona jest obszerną dyskusją wyników badań (rozdział osiemnasty), w której Autorka powołuje się nie tylko na swoje eksperymenty, ale również odnosi się do wyników innych badaczy, porównując wynikające z nich wnioski z własnymi obserwacjami. Narracja tej części pracy jest poprawna i wyczerpująca, chociaż warto byłoby uzupełnić ją informacjami dotyczącymi problemów identyfikacji w badanych układach C-S-H i możliwości rozróżnienia tego typu uwodnionych krzemianów od tobermorytu. Wydaje się również, że dobrze byłoby więcej uwagi poświęcić dyskusji dotyczącej morfologii produktów powstających w badanych układach, nie zapominając, że po autoklawizacji w analizowanych układach nie ma już „dodatków mineralnych”, a morfologia produktów uzależniona jest głównie od składu chemicznego i warunków prowadzenia autoklawizacji. Pewien niedosyt sprawia brak odniesienia do możliwości przeniesienia uzyskanych wyników badań do praktyki przemysłowej i brak nawet najbardziej ogólnej oceny korzyści (w tym ekonomicznych) wynikających z zastosowania wyników badań w przemyśle.

Ostatni, 19. rozdział pracy stanowi 5 wniosków, w tym rozbudowany do czterech wniosków szczegółowych wniosek pierwszy. Dobrze byłoby uzupełnić wnioski o informacje dotyczące wpływu dodatku haloizytu na właściwości użytkowe autoklawizowanych kompozytów budowlanych oraz wskazać utylitarne aspekty pracy.

2. OCENA PRACY

Rozprawę doktorską mgr inż. Anny Skawińskiej oceniam pozytywnie, pomimo kilku uwag krytycznych. Całość pracy dowodzi, że jej Autorka po przeprowadzeniu obszernych i istotnych badań z zakresu zastosowania ilastych dodatków mineralnych w technologii autoklawizowanego betonu komórkowego wykonała poprawnie analizę ich wyników, dowodząc umiejętności posługiwania się metodami naukowymi w rozwiązywaniu problemu badawczego. Cel pracy został osiągnięty a tezy udowodnione.

Do osiągnięć Autorki należy zaliczyć, między innymi:

1. Ustalenie przydatności badanych dodatków mineralnych, a zwłaszcza haloizytu jako zamiennika części cementu w masie surowcowej używanej do wytwarzania autoklawizowanego betonu komórkowego. Otrzymane kompozyty charakteryzowały się dobrymi właściwościami użytkowymi.
2. Przeprowadzenie obszernych i wartościowych badań mikrostruktury i składu fazowego w ramach poszczególnych etapów badań i wnikliwą analizę wyników, która pozwoliła określić wpływ dodatków mineralnych będących przedmiotem badań na mechanizm powstawania tobermorytu w warunkach hydrotermalnych.
3. Potwierdzenie efektywności immobilizacji metali ciężkich w uwodnionych krzemianach wapnia obecnych w autoklawizowanych kompozytach budowlanych.

Z uwagi na popularność stosowania autoklawizowanego betonu komórkowego jako materiału budowlanego praca może mieć charakter aplikacyjny.

3. UWAGI DOTYCZĄCE PRACY

Uwagi krytyczne

Część uwag krytycznych przedstawiłam charakteryzując pracę. Kolejne uwagi to:

1. Tytuł rozprawy "*Wpływ dodatków mineralnych na właściwości autoklawizowanych kompozytów budowlanych*" został sformułowany bardzo ogólnie. Można było podjąć próbę uzupełnienia go o określenie charakteryzujące stosowane dodatki bądź zawęzić pojęcie "właściwości" tak, aby bardziej precyzyjnie odnosił się do zakresu rozprawy.
2. Opis syntez w układach $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ jest niejasny. Stosunek C/S ma wynosić 0,86. Jest to stosunek molowy (Autorka czasami określa go jako wagowy). Nie podaje jednak, czy przy obliczaniu tego stosunku wzięto pod uwagę SiO_2 , wprowadzane w postaci haloizytu. Wprowadzenia haloizytu (nawet 30% w przeprowadzonych badaniach) zmienia ten stosunek.
3. Autorka nie wyjaśnia dlaczego wybrała takie, a nie inne metale ciężkie do badania immobilizacji, np. nie wspomina o kancerogennych właściwościach Cr(VI) oraz o tym, że jego zawartość w cemencie (dopuszczalna) wynosi tylko 2 ppm. Dlaczego bada immobilizację Cr(III) , a nie Cr(VI) ?
4. Nie wyjaśnia dostatecznie doboru dodatków mineralnych stosowanych w poszczególnych etapach badań. Dlaczego w czwartym etapie w badaniach wykorzystywano zeolit syntetyczny pomimo, że analizując wyniki badań pierwszego etapu stwierdzono, że stosowanie tego dodatku sprzyja powstawaniu uwodnionych krzemianów wapnia o małym stopniu uporządkowania struktury?
4. Być może przez skromność, Autorka pominęła w wykazie literatury własne publikacje związane z problematyką rozprawy np. Z. Owsiak, A. Sołtys: *Wpływ haloizytu na układ $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ w warunkach hydrotermalnych*. Materiały Ceramiczne 67(1), 2015, 67-70. Ponadto, nie wspomina o wynalazku BDSW/253 (zgłoszenie patentowe P.409671) *Zastosowanie haloizytu jako dodatku do autoklawizowanego betonu komórkowego*.
5. W rozdziale jedenastym Autorka wymienia metody badawcze (podrozdziały 11.1 i 11.3) odwołując się do norm, których w większości nie zamieszcza w wykazie literatury/źródeł. Dodatkowo, przy opisie metod (podrozdział 11.2) nie przywołuje odpowiednich pozycji literaturowych.
6. Średnie wartości wytrzymałości na ściskanie (rys. 37), gęstości objętościowej (Tablica 15, Tablica 18, Tablica 23), współczynnika przewodzenia ciepła (Tablica 23) powinny być uzupełnione o informacje o rozrzucie wyników pomiarów. Tablica 16 oraz rys. 75 zawierają te same dane. Zwykle stosuje się jedną formę prezentacji wyników badań.
7. We wnioskach podsumowujących rozprawę brakuje stwierdzeń mających znaczenie dla przemysłowej produkcji autoklawizowanych kompozytów budowlanych. Byłabym wdzięczna słysząc opinię Pani mgr inż. Anny Skawińskiej na ten temat.

Uwagi natury formalnej

Praca ma przejrzysty układ, wszystkie pozycje wymienione w spisie literatury zostały zacytowane. W treści przywołano rysunki i tabele zamieszczone w rozprawie. Niemniej jednak, mam kilka uwag natury edycyjnej:

- Usterki edytorskie i gramatyczne dotyczą przede wszystkim tzw. literówek, błędów gramatycznych oraz interpunkcyjnych, ale także niejasnych sformułowań. Jest ich stosunkowo dużo. W przyszłości zalecam uważniejsze redagowanie pracy naukowej.
- Sporządzenie wykazu stosowanych akronimów (str. 5) w porządku alfabetycznym ułatwiłoby korzystanie z niego,
- Praca zawiera szereg bardzo interesujących i wartościowych obrazów mikrostruktury badanych materiałów. Niestety, towarzyszące im wykresy, przedstawiające wyniki EDS, są często zdeformowane. Na większości nie wskazano punktów, w których przeprowadzono analizę EDS, lub nie wyjaśniono, że obejmuje ona cały obszar pokazywany na zdjęciu.

- Rysunki, np. 5, 6, 7, 13 itd., nie powinny być skanowane ale przerysowane. Część rysunków (np. rys. 16) jest niewyraźna. Ponadto, rysunki znacząco różnią się stylem opisu, należało go ujednolicić. Na części rysunków brakuje opisów wyjaśniających (np. rys. 19),
- Część rys. 41 zamieszczono na dole str. 62, natomiast pozostałą część na str. 63. Nie należy dzielić rysunków, podobnie jak Tablic (Tablica 19),
- Rysunki przedstawiające wyniki badań tego samego rodzaju mają różne wymiary (np. rys. 33, 36 i 42), co utrudnia porównanie wykresów,
- W treści pracy znalazło się szereg niezręcznych sformułowań, takich jak: "...*haloizyt będzie aktywny z cementem...*" (str. 55), "*Pucolanowość metahaloizytu po 28 i 90 dniach przedstawiono na rysunku 37.*" (str. 60), "...*określić efektywność jonów Al^{3+} na powstawanie uwodnionych krzemianów ...*" (str. 67) itp.,
- W poz. 58 i poz. 174 wykazu literatury brakuje tytułu pracy, w poz. 109 brakuje tytułu czasopisma. Tytuły artykułów są pisane naprzemiennie czcionką prostą i pochyloną. Styl powinien być ujednolicony,
- Pozycje ze spisu literatury powinny być przywoływane bezpośrednio po nazwiskach cytowanych badaczy, a nie dopiero na końcu zdania,
- Autorka niewłaściwie używa określeń "niższy" i "wyższy", np. zamiast "*niższej i wyższej gęstości*" (str. 18) powinno być "*mniej i więcej gęstości*", zamiast "... *wysoką porowatością*" (podpis pod rys. 14) powinno być "*dużą porowatością*",
- W treści Autorka wielokrotnie używa słowa "właściwości" nie precyzując o jakie konkretnie właściwości chodzi,
- W tytule Tablicy 1 nie podano źródła danych, nie podano także źródła danych o składzie chemicznym haloizytu (Tablica 8),
- Opis rodzajów C-S-H według klasyfikacji Diamonda (str. 103, dół strony) mógłby znaleźć się w części literaturowej pracy, ale nie w rozdziałach zawierających analizę wyników badań,
- Informacje dotyczące metodyki badań (np. liczba próbek, sposób zadawania obciążenia - str. 107, opis przygotowania próbek do badania immobilizacji metali ciężkich - str. 115) powinny być podane w rozdziale *Metody badań*, a nie w rozdziałach prezentujących wyniki badań,
- Co oznacza sformułowanie "*wysoki współczynnik immobilizacji metali ciężkich*" (str. 122)? Czy chodzi o efektywność immobilizacji?
- Zamiast "*badania fizyko-mechaniczne*" (str. 47) lepiej użyć "*badania cech fizycznych i mechanicznych*".

Uwagi dyskusyjne

1. Rozprawa została podzielona na zbyt wiele rozdziałów. Rozdział pierwszy mógłby być włączony do drugiego. Rozdziały 3, 4, 5 i 6 mogłyby być połączone i zatytułowane np. "*Właściwości fizyczne i mechaniczne autoklawizowanych kompozytów budowlanych*". Rozdział siódmy mógłby być włączony do rozdziału ósmego.
2. Tytuł rozdziału trzynastego "*Badania modelowe*" powinien być doprecyzowany.
3. Wnioski są na ogół poprawne, chociaż niektóre z nich opierają się na niedostatecznych przesłankach. Dotyczy to zwłaszcza wniosku 4. Autorka w oparciu o wykonane badania nie może twierdzić, że to właśnie „faza” C-S-H efektywnie immobilizuje metale ciężkie. Tak zapewne jest, ale inne fazy odgrywają też znaczącą rolę, zwłaszcza w przypadku Cr (III). Wnioski powinny być „absolutnie jasne”, dlatego też pisząc o stosunku C/S (wniosek 1.2) należy wyjaśnić, że jest to stosunek molowy.
4. Ze względu na treść dotyczącą powstawania tobermorytu w warunkach hydrotermalnych należałoby rozważyć włączenie wniosku 2 do 1.
5. We wniosku 3. Autorka podaje najkorzystniejszą ilość haloizytu jako dodatku w produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego na poziomie 6%. Nie jest jasne, jak ustalono akurat taką zawartość. W pracy brakuje analizy statystycznej lub analizy regresji itp. Proszę również o sprecyzowanie określenia "*najkorzystniejsza ilość*". W zgłoszeniu patentowym P.409671 z

10.10.2014 (wynalazek BDSW/253) zalecana zawartość haloizytu jako zamiennika części cementu to 2,5 do 5%.

6. Spis literatury w rozprawach doktorskich opracowuje się zwykle w porządku alfabetycznym.
7. Na str. 30 Autorka stwierdza, że *"Stosowanie minerałów ilastych będących nośnikiem jonów glinianowych ma wiele korzyści ekonomicznych"*. Jednakże, nie rozwija tego stwierdzenia.
8. Czy wyniki badania rozkładu porów w autoklawizowanym betonie komórkowym (podrozdział 16.1.5) dotyczyły materiału bez dodatku mineralnego?

Wymienione przeze mnie uwagi nie umniejszają oryginalności i wartości merytorycznej prezentowanej pracy. Mam nadzieję, że ich wnikliwa analiza przyczyni się do udoskonalenia warsztatu naukowego Autorki.

4. WNIOSEK KOŃCOWY

Opiniowana praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595). Rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wykazuje niezbędny zasób wiedzy Kandydatki w dyscyplinie naukowej budownictwo, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, w tym umiejętność wykorzystania instrumentalnych metod badawczych, analizowania uzyskanych wyników i wyciągania wniosków. Na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Anny Skawińskiej do publicznej obrony rozprawy.

H. Dominik- Leberus