Prof. dr hab. inż. Tomasz Kozłowski
Katedra Geotechniki, Geomatyki i Gospodarki Odpadami
Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki
Politechnika Świętokrzyska

Kielce, 14 maja 2018

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Piotra Stępnia „Związek przemian fazowych woda-lód-woda z charakterystyką porów materiałów kamiennych"

1. Podstawa opracowania.

Podstawę opracowania stanowi uchwała Rady Wydziału Budownictwa i Architektury z dnia 13 grudnia 2017 oraz pismo dziekana Wydziału Budownictwa i Architektury, prof. dr. hab. inż. Marka Iwańskiego, z dnia 19 lutego 2018.

2. Przedmiot oceny.

Przedmiotem oceny jest rozprawa doktorska opracowana przez mgr. inż. Piotra Stępnia, zatrudnionego w Katedrze Technologii i Organizacji Budownictwa na Wydziale Budownictwa i Architektury Politechniki Świętokrzyskiej. Promotorem pracy jest prof. dr hab. inż. Zbigniew Rusin. Praca liczy 161 stron, z czego 57 stron stanowią załączniki przedstawiające szczegółowe wyniki badań. Zasadnicza część pracy zawiera 83 rysunki. Spis wykorzystanej literatury zawiera 116 artykułów i monografii, 20 norm krajowych oraz instrukcję uruchamiania kalorymetru. Spośród 116 artykułów i monografii, 93 stanowią pozycje w języku angielskim.

3. Ocena doboru tematu, tytułu, układu pracy, terminologii i sposobu wykorzystania źródeł.

W pracy podjęto próbę znalezienia związków między rozkładem porów w materiałach kamiennych a przemianami fazowymi wody w takich układach. Ponieważ temperatura zamarzania wody ciekłej w danym porze jak i temperatura topnienia kryształka lodu zależą w sposób ścisły od wymiaru, przemiany wody zamkniętej w porach zachodzą w szerokim zakresie temperatur, do co najmniej -70°C. Uważa się, że procesy te negatywnie wpływają na mrozoodporność materiałów kamiennych, ceramicznych i betonów, dlatego – oprócz ewentualnego znaczenia dla wyjaśnienia niektórych kwestii teoretycznych – praca posiada oczywisty i ważny aspekt inżynierski.

Tytuł rozprawy uważam za adekwatny do treści. Gdyby to ode mnie zależało, zmieniłbym jednak sformułowanie „charakterystyka porów" na „charakterystykę przestrzeni porowej". Dopiero to drugie sformułowanie oddaje istotę poruszanych w pracy zagadnień, związanych bardziej z charakterystyką całego układu niż poszczególnych porów.

Układ pracy obejmuje 11 mocno różniących się objętością rozdziałów. Wydaje się, że 7 pierwszych krótkich rozdziałów mogłoby z powodzeniem zostać zorganizowanych w dwa większe, poświęcone (1) znaczeniu podjętych badań dla praktyki inżynierskiej i aktualnemu stanowi wiedzy o mrozoodporności materiałów kamiennych oraz (2) nakreśleniu podstaw teoretycznych wiedzy o przemianach fazowych wody w układach porowatych. Z kolei na odwrót: znacząca część rozdziału 10 „Wyniki badań i ich analiza" zawiera opis wariantu zastosowanej metody termoporometrycznej i w żadnym sensie nie są to „wyniki badań". W tym przypadku układ pracy zyskałby na wydzieleniu tej partii materiału w osobny rozdział. W rozdziale 8 przedstawiono cele pracy i dwie hipotezy badawcze. Z tych ostatnich teza o możliwości uzyskania informacji o sposobie połączenia porów w wybranych materiałach skalnych na podstawie danych o efektach egzo- i endotermicznych towarzyszących przemianom fazowym wody wydaje się trywialna i potwierdzona przez wyniki dziesiątek badań prowadzonych w ciągu ostatniego półwiecza. Teza druga natomiast grzeszy brakiem precyzji: jak należy rozumieć, że wpływ połączeń porów na proces zamarzania będzie tym wyższy im wyższy będzie udział porów o małych średnicach? Co to znaczy, że jakiś wpływ jest „wyższy"? Bardziej istotny statystycznie? Ale od czego? Co to znaczy „pory o mniejszych średnicach"? Mikropory? Mezopory z jakiegoś zakresu? Mezopory i mikropory względem makroporów? Pomijając te zastrzeżenia, przyjęte hipotezy stanowią same w sobie dobry punkt wyjścia dla projektu badawczego, stojącego u podstaw recenzowanej rozprawy.

W tym miejscu czuję się zmuszony zwrócić uwagę na zamieszczony na początku rozprawy spis symboli. Budzi on poważne zastrzeżenia, ze względu na brak jednostek. Również objaśnienia podawane pod poszczególnymi równaniami nie zawierają takich informacji. O ile w przypadku wzorów o charakterze teoretycznym można wyjść z założenia, że jednostki wielkości pochodnej same się tłumaczą przez jednostki wielkości użytych do obliczeń (np. prędkość może równie dobrze zostać wyrażona w km/h jak m/s), o tyle nie do zaakceptowania jest sytuacja, w której nie wiadomo, w jakich jednostkach mają zostać wstawione wielkości do obliczenia współczynnika, będącego podstawą jakiejś klasyfikacji. Mam tu na myśli np. współczynnik nasiąkliwości kapilarnej (wzory 4.1 i 10.1), wskaźnik trwałości EDF wg wzoru 4.2 (objętość porów w jakich jednostkach?!), petrofizyczny wskaźnik trwałości PDE wg wzoru 4.4 (w jakich jednostkach wytrzymałość na zginanie?!). Podobnie niedozwolone jest podawanie bez opisu jednostek wzorów empirycznych, których współczynniki zostały dobrane tylko i wyłącznie dla wartości wstawianych i otrzymywanych w konkretnych jednostkach (przykłady w pracy: ciepło przemiany fazowej wg równania 10.11 i gęstość lodu wg

równania 10.12 – brak informacji, w jakich jednostkach otrzymywana jest wielkość docelowa; równania dla ciepeł właściwych 6.5 i 6.6 - w jakich jednostkach wielkości docelowe?). Co ciekawe, w rzadkich przypadkach Autor jednak podaje wartości jednostek wielkości docelowych (np. 6.12 i 6.13), a w jednym przypadku podany jest komplet informacji (zależność promienia poru od temperatury przemiany, równania 6.31-6.34). Oczywiście taki rodzynek nie osłabia, a raczej pogłębia ogólne wrażenie chaosu.

Spis piśmiennictwa obejmuje, jak wspomniano powyżej, 116 oryginalnych pozycji literaturowych plus akty prawne i jedną instrukcję. Wypada wysoko ocenić liczbę uwzględnionych artykułów angielskojęzycznych, które stanowią ponad 80% całości. Cytowane pozycje są relatywnie aktualne, jednak z niewiadomych przyczyn najnowsze z nich pochodzą z roku 2015 (jedyne dwie pozycje z roku 2016 to referat konferencyjny Autora i artykuł ze Structure and Environment). Ponieważ treść rozprawy powstawała najpewniej w ciągu roku 2017, sytuacja ta musi dziwić. We współczesnej nauce każdy rok przynosi nowe odkrycia i nowe cenne informacje i wydawałoby się, że właśnie przystępując do finalizacji rozprawy należałoby zrobić solidną kwerendę. Przykładowo: czuję się zaszczycony, ze Autor twórczo wykorzystał część mojego własnego dorobku, jednak umknął jego uwadze obszerny artykuł właśnie z roku 2016, w całości poświęcony wnikliwej analizie metod obliczania ciepła przemiany fazowej w funkcji temperatury i zawierający nowe bardzo istotne dla recenzowanej rozprawy propozycje. Ponadto brakuje mi w spisie literatury monografii Höhne, Hemmingera i Flammersheima, stanowiącej w jakimś sensie „biblię" badaczy wykorzystujących kalorymetrię skaningową.

W obszernym załączniku zamieszczono wyniki wszystkich badań i analiz, przyjmując słuszne założenie, że w głównej części są przedstawiane tylko wybrane wyniki reprezentatywne. Uważam, że to właśnie rozprawa doktorska jest jedynym miejscem, gdzie tego rodzaju dane mogą i powinny się znaleźć; nie ma zwykle na nie miejsca w artykułach i tym bardziej w referatach konferencyjnych.

4. Ocena merytoryczna rozprawy.

W rozprawie podjęto próbę kompleksowej analizy zamarzania i rozmarzania wody w materiałach kamiennych, głównie przy wykorzystaniu nowoczesnej metody kalorymetrii skaningowej DSC. Użyty typ kalorymetru, ze względu na możliwość badania stosunkowo dużych próbek, wydaje się szczególnie predestynowany do badania naturalnych skał, w przypadku których trudno byłoby wydzielić próbki reprezentatywne o masie zaledwie kilkunastu miligramów. Wyniki badań kalorymetrycznych posłużyły następnie do wykonania obliczeń termoporometrycznych, umożliwiających określenie szczegółów przestrzeni porowej. Metodą referencyjną była tu metoda porozymetrii rtęciowej MIP. Trzecią grupę badań zasadniczych obejmowały pomiary nasiąkliwości

kapilarnej na specjalnie wykonanym, prostym stanowisku badawczym. Autor zaznacza jednak, że w tym przypadku część badań został wykonana przez zespół.

Badania zostały wykonany na próbkach aż 21 różnych skał, co stanowi liczbę imponującą i zasługuje na szczególne podkreślenie.

W moim odczuciu na pracy ciąży pewien „grzech pierworodny", powstały już w chwili określenia jej koncepcji. Otóż sam Autor doskonale zdaje sobie sprawę i często daje temu wyraz, że termoporometria na dobrą sprawę jest wciąż metodą pozostającą w fazie eksperymentów. Brakuje w pełni zasługujących na zaufanie rozwiązań choćby dotyczących ciepła przemiany fazowej w funkcji temperatury lub związków pomiędzy promieniem poru a temperatura przemiany zamkniętej w nim wody. W tej sytuacji opracowanie wiarygodnej metody badania materiałów kamiennych za pomocą termoporometrii samo w sobie stanowiłoby wybitne osiągnięcie. Tymczasem Autor postanowił upiec dwie pieczenie przy jednym ogniu, z jednej strony tworząc trochę *ad hoc* procedurę obliczeń termoporometrycznych, z drugiej wnikliwie analizując otrzymane w ten sposób wyniki. Wydaje się jednak, że taki paradygmat nie gwarantował pełnego sukcesu. Zaprezentowany sposób obliczeń może zostać częściowo zakwestionowany, a tym samym otrzymane wyniki nie do końca zasługują na zaufanie.

Przechodząc do konkretów; nie wiadomo, dlaczego akurat formuła dana równaniem 10.11 została wybrana przez Autora dla opisu zależności ciepła przemiany fazowej od temperatury. Spośród wszystkich istniejących formuł, w tym niektórych wymienionych wcześniej w recenzowanej pracy, akurat ta daje wartości ekstremalne, z całą pewnością znacząco zawyżone. Dla przykładu; dla temperatury -30°C otrzymujemy według przyjętego wzoru wartość 280 J/g; jednak wg Pruppachera i Kletta jest to 263, wg Bruna dla topnienia 130 i 159 dla zamarzania, wg Horiguchiego 115 i wreszcie według moich badań, opublikowanych w roku 2016, zaledwie 109 (!). Nie ulega wątpliwości, że rzeczywista zmiana wartości utajonego ciepła przemiany jest zdecydowanie bardziej radykalna, niż przyjęto w pracy. Oznacza to wygenerowanie błędu, związanego z określaniem ilości wody podlegającej przemianie fazowej w poszczególnych temperaturach, przy czym wartość tego błędu rośnie znacząco wraz ze spadkiem temperatury. W obliczeniach termoporometrycznych przyjęcie zbyt małego spadku utajonego ciepła topnienia wraz z temperaturą oznacza niedoszacowanie objętości mezoporów i mikroporów. To niedoszacowanie jest, moim zdaniem, wyraźnie widoczne w prezentowanych wynikach. W przypadku każdej z 21 badanych skał objętość porów mniejszych od 2,5 nm jest aż w 13 przypadkach większa według badań porozymetrii rtęciowej (a trzeba pamiętać, że MIP pracuje tu już na krawędzi swoich możliwości i niektóre bardzo małe pory z tego zakresu po prostu nie zostały wykryte).

Drugi problem z termoporometrią DSC związany jest z przesunięciem rejestrowanych efektów względem temperatury (tzw. *thermal lag*). Zjawisko wynika z bezwładności cieplnej układów

pomiaru temperatury i oznacza, że to, co bierzemy za efekt obserwowany dla jakiejś temperatury T_i, dotyczy tak naprawdę temperatury niższej (przy ogrzewaniu) lub wyższej (przy ochładzaniu). Spis literatury sugeruje, że kwestia ta musiała być Autorowi doskonale znana, jednak w rozprawie została pominięta milczeniem. Tymczasem *thermal lag* ewidentnie dotyczy również prezentowanych w pracy badań. Można to zaobserwować na wykresach dotyczących ogrzewania (np. rys. 10.6). Widać tam wyraźnie, że główna część strumienia ciepła została wygenerowana w zakresie temperatur dodatnich. Czy to oznacza, że lód w porach tej skały topnieje dopiero powyżej zera? Oczywiście pytanie jest retoryczne. Dla największych porów, których dotyczy topnienie w pobliżu 0°C, problem ten można łatwo zepchnąć pod dywan, przypisując tę część termogramu pewnemu przedziałowi „większych od". Niestety, wyniki dotyczące porów mniejszych pozostają zatarte i ukryte w wynikach dla porów większych. Problem należy do ekstremalnie złożonych. W przypadku klasycznych kalorymetrów skaningowych pewną receptą jest ekstremalnie mała prędkość skaningu w połączeniu z bardzo małą próbką, jednak wówczas najsłabsze sygnały pozostają niemierzalne. W użytym typie kalorymetru, zaprojektowanego dla dużych próbek, pozostaje tylko mała prędkość skaningu. W badaniach zastosowano 0,09 °C/min; niestety jest to prędkość wciąż zbyt duża, właśnie ze względu na znaczną masę próbki. W literaturze przedmiotu istnieją propozycje radzenia sobie z tym problemem, zwanym również niekiedy rozmazaniem sygnału (*smearing*). W każdym przypadku należy jednak wyznaczyć tzw. funkcję temperaturową, będącą charakterystyką danego urządzenia i obrazującą sposób dystrybucji pojedynczego impulsu termicznego w mierzonym sygnale, a następnie rozwiązać tzw. równanie splotu.

I ostatnia kwestia z grupy tych kluczowych. O ile przyjętą procedurę wyznaczania energii związanej z ochładzaniem i ogrzewaniem na podstawie termogramów DSC uważam za poprawną, o tyle nie jestem przekonany do słuszności wyznaczania „całkowitej" obliczeniowej wartości energii E_{sum} związanej z przemianą fazową jako średniej arytmetycznej wymienionych powyżej wielkości. W tym miejscu Autor, w ślad za Johanessonem, wydaje się sam sobie przeczyć. Z jednej strony zakłada się równość tych dwóch energii, z drugiej, zauważając, że nie są one jednak równe, stosuje się uśrednienie. Racjonalne byłoby jednak zadanie pytania o źródła tej nierówności. Otóż teoretyczna równość energii dotyczy wyłącznie układu izolowanego. Układ DSC jest niejako z definicji układem wymieniającym ciepło z otoczeniem. Chwilowy strumień ciepła jest funkcją chwilowej różnicy temperatur między piecem a próbką oraz próbką a odniesieniem. Ze względu na występowanie znacznego przechłodzenia, rozkłady tych różnic są znacząco różne na etapie ochładzania i ogrzewania, stąd nie ma mowy o równości energii pomierzonych na etapach ochładzania i ogrzewania. Drugą przyczyną jest zależność ciepła przemiany od temperatury. Na etapach ochładzania i ogrzewania różne porcje wody podlegają przemianom w różnych zakresach temperatur – ze względu na przechłodzenie i zjawisko histerezy – dlatego nie może zachodzić równość energii

związanych z przemianami fazowymi. Ponadto w momencie przełamania przechłodzenia kalorymetry DSC zwykle sobie „nie radzą" z generowanym ekstremalnym strumieniem ciepła i wartość błędu jest na tym krótkim etapie największa. Wreszcie, w kalorymetrach DSC z kompensacją mocy różnicowa moc cieplna (wielkość bezpośrednio mierzona) nigdy nie jest absolutnie równoważna strumieniowi ciepła (wielkość analizowana), a wartość tej różnicy zależy od kierunku zmian temperatury. W tej sytuacji mniejszym złem byłoby pozostawienie obu pomierzonych energii, wraz z obarczającymi je błędami, bez zmian i użycie do analizy przemian fazowych na odpowiadających im etapach lub pozostanie w obu przypadkach przy wartościach otrzymanych w trakcie ogrzewania, jako bez wątpienia bardziej godnych zaufania. Uśrednianie i stosowanie tak otrzymanej wielkości jako „poprawki" lub parametru klasyfikacyjnego powoduje, że błędy z jednego etapu przenosimy na etap komplementarny, nie mając przy tym żadnej wiedzy o naturze, wartościach i znakach tych błędów.

Kończąc fragment recenzji o charakterze krytycznym, podaję listę zauważonych błędów o mniej zasadniczym znaczeniu:

Str. 9 - we wzorze (2.2) opisującego prawo Darcy'ego brak ciężaru objętościowego cieczy.

Str. 14 -na rys. 3.1 Jest „aBsorbed water", tymczasem na rys. 3.3 już „aDsorbed water"; czy Autor chciał w ten sposób coś zasugerować?

Str. 15 -fatalny akapit: „Z równania 3.1 oraz jego graficznego przedstawienia [...] wywnioskować można, że czym mniejsze jest tempo powstawania lodu tym mniejsze będzie generowane ciśnienie hydrauliczne. Czym mniejsza będzie przepuszczalność materiału tym będzie ono większe [...]" itd. w ten sposób. Po pierwsze, gdybyśmy przedstawili na jednym wykresie częstotliwość piania koguta i daty wschodów słońca, nie mielibyśmy prawa pisać, że z rysunku wynika, że „im częściej pieje kogut, tym częściej wschodzi słońce". Korelacja nie jest związkiem przyczynowo - skutkowym. Równanie 3.1 i jego graficzna reprezentacja stanowią opis pewnego procesu dynamicznego, w którym poszczególne parametry zmieniają się w czasie, jednak nie wynika z tego, że zmian jednego parametru wpływa w jakiś sposób na zmianę innego parametru. Ponadto nie jest na pewno prawdą, nawet w odniesieniu do korelacji, zdanie „czym mniejsze jest tempo powstawania lodu tym mniejsze będzie generowane ciśnienie hydrauliczne", ponieważ tempo powstawania lodu jest ekstremalne na etapie przełamania przechłodzenia, a ciśnienie hydrauliczne osiąga maksimum dopiero przy zamarzaniu wtórnym.

Str. 16 - zdanie „duże pory, w których większość wody od razu zamarza po przejściu temperatury poniżej 0°C". Czy na pewno od razu? W układach porowatych zawsze obserwujemy przechłodzenie. Również wyniki Autora pokazują, że początek zamarzania nigdy nie następuje „od razu [...] po przejściu temperatury poniżej 0°C", wystarczy porównać rys. 10.6, wskazujący na początek zamarzania około -4°C.

Str. 21 - w objaśnieniu symboli wzoru (4.4) występuje wskaźnik X w ogóle niewystępujący we wzorze.

Str. 25 -mechanizm pierwszy: spontaniczna nukleacja jest tu mylona z nukleacją homogeniczną, tymczasem w takich układach to raczej nukleacja heterogeniczna odgrywa podstawową rolę; ponadto z cytowanej pracy Kozłowskiego wcale nie wynika, że nukleacja jest zjawiskiem losowym.

Str. 25 -zdanie „spontaniczne zarodkowanie nie może mieć miejsca dla temperatur poniżej -38" nie jest zgodne z prawdą; dla przykładu podaję opis bibliograficzny artykułu z roku 2005, mającego w tytule nukleację homogeniczną wody w zakresie -33 do -73°C:

Homogeneous nucleation of water between 200 and 240 K: New wave tube data and estimation of the Tolman length

The Journal of Chemical Physics **123**, 104505 (2005); https://doi.org/10.1063/1.2018638

V. Holten, D. G. Labetski, *and* M. E. H. van Dongen

Str. 26 - „Istnieją prace sugerujące, ze proces topnienia lodu w pewnym stopniu zależy również od kształtu porów". Jak to „sugerujące" i „w pewnym stopniu"? To rozróżnienie stanowi podstawę termoporometrii. Kształt porów jest mocno związany z kształtem powierzchni międzyfazowej woda-lód; w porach sferoidalnych i walcowych jest ona sferyczna, natomiast w porach szczelinowych – walcowa. Kształt powierzchni międzyfazowej o polu A wpływa bezpośrednio na wartość stosunku V/A, determinującego postać teoretycznej funkcji opisującej związek między średnicą kryształka lodu a temperaturą jego topnienia. Właśnie kształtem powierzchni międzyfazowej można wyjaśnić podany tu przykład z topieniem lodu w rurkach o kształcie litery U.

Str. 27 -w równaniu 6.9 błąd, przed członem kwadratowym powinien być znak +

Str. 27 -równanie 6.10: czyżby Brun i inni określili ciepło topnienia w zakresie 0 do -40 jako stałe? Z kolei równanie 6.11 jest funkcją liniową; według mojej wiedzy, w obu przypadkach zostały przez Bruna zaproponowane funkcje kwadratowe.

Str. 27 - wzory 6.12 i 6.13. Objaśnienie niezupełnie zgodne z prawdą; w rzeczywistości wzór 6.12 opisuje ciepło przemiany przy zamarzaniu, a wzór 6.13 – przy topnieniu.

Str. 29 -w opisie równania 6.14 występuje krzywizna powierzchni międzyfazowej; niestety wielkość ta jest nieobecna we wzorze, a prawa strona wzoru po przekształceniu przyjmuje stałą wartość -1.

Str. 29 - wzór 6.15: czy w takim razie wymiarem napięcia powierzchniowego jest m^{-1}? Wydawać by się mogło, że jednak J/m^2.

Str. 30 -w objaśnieniach wzoru 6.20 podano błędnie masy molowe (powinny być: objętości molowe).

Str. 30 - równanie 6.27: należy zaznaczyć, że znak równości pomiędzy dwoma wersjami ma sens tylko przy założeniu sferycznej powierzchni międzyfazowej, bo tylko wtedy dA/dV daje 2/r.

Str. 51 -dziwne odnośniki do pozycji literaturowych: [Ja2, Fo1]

Ponadto, praca cierpi na brak porządnej redakcji; literówki są stosunkowo częste, trafia się nawet błąd ortograficzny („słóżyć" na str. 21).

Za znaczące osiągnięcie rozprawy uważam podjęcie próby klasyfikacji typów przestrzeni porowej i powiązanie jej z obserwowanymi typami termogramów DSC. Jak napisałem powyżej, nie wydaje mi się, by właśnie średnia arytmetyczna energii pomierzonych w fazach ochładzania i ogrzewania mogła służyć za miarodajny parametr profilu porometrycznego próbki, jednak został uczyniony krok ewidentnie w dobrym kierunku, a uzyskane na podstawie wyników porozymetrii rtęciowej schematy przestrzeni porowych dla różnych typów są na swój sposób fascynujące.

Mimo omówionych powyżej zastrzeżeń i wątpliwości, z których co najmniej niektóre zapewne zostaną rozwiane przez Autora w trakcie publicznej obrony, rozprawę uważam za dzieło wartościowe. Podczas lektury miałem poczucie obcowania z Nauką przez duże N, z tym wszystkim, co stanowi o jej istocie: poszukiwaniem prawdy, krytycznym oglądem rejestrowanych faktów, zacięciem klasyfikacyjnym i pokorą wobec tego, co na razie pozostaje niewiadome. Praca może stanowić punkt wyjścia dla dalszej pracy badawczej Autora i zespołu, z którym Autor współpracuje. W szczególności pozostaje otwarta kwestia procedury obliczeń termoporometrycznych; wyboru lub opracowania równań, w sposób optymalny opisujących temperaturowe zależności dla ciepła przemiany fazowej i dla promienia poru, w którym zachodzi przemiana fazowa, oraz grubości warstwy wody adsorbowanej niepodlegającej przemianom fazowym. Mam mocne poczucie, że rozwiązanie tych zagadnień leży w zasięgu Autora recenzowanej rozprawy, zwłaszcza po włączeniu do planu badań materiałów odniesienia o zidentyfikowanej przestrzeni porowej.

5. Wniosek końcowy.

Po wnikliwym zapoznaniu się z treścią rozprawy p. mgr. inż. Piotra Stępnia stwierdzam, że praca stanowi oryginalne rozwiązanie zadania badawczego, polegającego na wykazaniu związku między charakterystyka przestrzeni porowej materiałów kamiennych a typem obserwowanych termogramów DSC, towarzyszących przemianom fazowym wody obecnej w porach.

Mgr. inż. Piotr Stępień wykazał się dużą wiedzą z zakresu nauki o materiałach budowlanych, a także fizyki, analizy instrumentalnej i mineralogii. Jego praca stanowi dowód rzetelnej, intensywnej pracy badawczej, prowadzonej w oparciu o nowoczesne metody analityczne oraz naukowej kreatywności i umiejętności twórczego wykorzystywania światowej literatury

W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska p. mgr. inż. Piotra Stępnia spełnia wymagania Ustawy z dnia 14 marca 2003 „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki" i wnioskuję o jej przyjęcie i dopuszczenie do publicznej obrony.

Tomasz Kozłowski