

dr hab. inż. Teresa Stryszewska
Katedra Inżynierii Materiałów Budowlanych
Wydział Inżynierii Lądowej
Politechnika Krakowska
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
e-mail: tstryszewska@pk.edu.pl
tel. 12 628 23 67

Kraków, 21 maj 2019

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Brackiej

**pt. "Analiza porowatości materiałów ceramicznych z wykorzystaniem
metod pośrednich"**

1. Podstawa opracowania

Podstawą opracowania recenzji jest pismo Dziekana Wydziału Budownictwa i Architektury Politechniki Świętokrzyskiej, prof. Marka Iwańskiego, z dnia 30 kwietnia 2019 r. i dołączona do niego rozprawa doktorska mgr inż. Anny Brackiej pt. „Analiza porowatości materiałów ceramicznych z wykorzystaniem metod pośrednich”, wykona pod kierunkiem profesora Zbigniewa Rusina i dr inż. Przemysława Świercza jako promotora pomocniczego.

2. Ogólna charakterystyka rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska dotyczy analizy wyników badań porowatości materiałów ceramicznych uzyskanych metodami pośrednimi. Należy dodać, że znaczna część tej pracy to analiza uzyskanych wyników w aspekcie mrozoodporności materiałów ceramicznych. Dysertacja liczy 133 numerowanych stron formatu A4, w tym 30 stron stanowią załączniki z wynikami badań. Praca składa się z 9 rozdziałów: 1 *Wprowadzenie*, 2 *Charakterystyka porów w materiałach ceramicznych*, 3 *Procesy przemieszczania i gromadzenia wody w wyrobach ceramicznych*, 4 *Przemiana fazowa wody w materiałach ceramicznych i jej związek z porowatością*, 5 *Cel, zakres, przedmiot badań*, 6 *Metodyka badań*, 7 *Wyniki badań i ich analiza*, 8 *Analiza porównawcza wybranych wyników badań*, 9 *Podsumowanie wyników badań*, 10 *Wnioski, Literatura i Załączniki*. Na końcu rozprawy znajduje się spis literatury obejmujący 103 pozycje.

3. Treść rozprawy

Rozdział 1

W rozdziale pierwszym Autorka krótko wprowadziła w temat badawczy oraz przedstawiła uzasadnienie jego podjęcia.

Rozdział 2

W rozdziale drugim Autorka przedstawiła charakterystykę porów w materiale ceramicznym. W oparciu o literaturę przedmiotu opisała wpływ surowców i technologii wytwarzania na porowatość oraz krótko scharakteryzowała pośrednie i bezpośrednie metody badań przestrzeni porowej. Wskazała również na rolę porów i ich struktury w kształtowaniu trwałości materiałów ceramicznych w środowisku zewnętrznym, w aspekcie oddziaływań o charakterze fizycznym (odporność na działanie mrozu), chemicznym (sole) i biologicznym.

Rozdział 3

Rozdział trzeci został poświęcony przede wszystkim procesom związanym z transportem wody w materiałach ceramicznych. Opisane zostały mechanizmy przenoszenia wilgoci w wyniku dyfuzji, kondensacji-parowania i przepływu kapilarnego. Autorka scharakteryzowała również wybrane parametry opisujące podatność materiału na zawilgocenie, takie jak promień hydrauliczny i jego wpływ na wysokość podciągania kapilarnego oraz współczynnik nasiąkliwości kapilarnej określający ilość podciąganej kapilarnie wody w czasie.

Rozdział 4

Rozdział czwarty obejmuje charakterystykę podstawowych właściwości wody, w tym budowę cząsteczkową, wiązania oraz wpływ temperatury na zmiany jej gęstości (i objętości). Istotną część tego rozdziału stanowi opis niszczenia materiałów kapilarno-porowatych w wyniku przemiany fazowej woda-lód, która generuje naprężenia wewnątrz materiału prowadzące w efekcie końcowym do jego dezintegracji. Autorka w oparciu o literaturę przedstawiła różne hipotezy dotyczące mechanizmów przepływu wody podczas jej zamrażania i rozmrażania, które wskazują na potencjalne przyczyny destrukcji mrozowej materiałów mineralnych oraz opisała zależność pomiędzy temperaturą zamrażania wody a promieniem porów. Ponadto przedstawione zostały teoretyczne podstawy wykorzystanych w pracy metod badawczych MIP i RAO, co stanowi uzupełnienie rozdziału 6.4 i 6.5. W świetle analiz przedstawionych w dalszej części pracy rozdział ten jest bardzo istotny.

Rozdział 5

W rozdziale piątym przedstawiono cel, zakres, przedmiot badań oraz przyjętą tezę pracy. Autorka jako tezę pracy przyjęła, że wnioski dotyczące specyfiki porów w szerokim zakresie ich wymiarów można wyciągnąć dopiero w oparciu o badania prowadzone kilkoma metodami w tym RAO, MIP i DSC, tak by ująć cały zakres struktury porowatości. Na uwagę zasługuje szerokie spektrum doboru materiałów badawczych oraz zastosowanie nowoczesnych technik badawczych. Autorka w badaniach wstępnych wykorzystywała 52 rodzaje materiałów

ceramicznych o silnie zróżnicowanych właściwościach jak i przeznaczeniu min. cegła klinkierowa, zwykła, szamotowa, dachówka i inne. Były to zarówno materiały nowe jak i pochodzące z istniejących obiektów budowlanych. Na podstawie ilości badanego materiału oraz wyników badań wstępnych do szczegółowych badań wytypowano 28 rodzajów materiału.

Rozdział 6 i 7

Rozdział szósty i siódmy stanowi integralną całość. W szóstym zostały scharakteryzowane metody i techniki badawcze (wykorzystane w przedmiotowej pracy), takie jak badanie gęstości i gęstości objętościowej, nasiąkliwości i podciągania kapilarnego, badanie mrozoodporności, struktury porowatości metodą porozymetrii rtęciowej, metoda analizy różnicowej odkształceń oraz metoda różnicowej kalorymetrii skaningowej. Natomiast rozdział 7 obejmuje wyniki tych badań i ich krótką interpretację oraz analizę.

Rozdział 8

Rozdział ósmy zawiera analizy porównawcze wybranych wyników badań własnych Autorki, które dotyczą wyników badań tej samej cechy, ale różnymi technikami jak np. nasiąkliwość wyznaczona metodą zwykłą, kapilarną i próżniową lub badanie procesu przemiany wody w lód metodą RAO i DSC. Równie istotną część tego rozdziału stanowią analizy porównawcze różnych cech, będące podstawą korelacji pomiędzy nimi jak np. zależność pomiędzy mrozoodpornością materiału ceramicznego a porowatością i współczynnikiem nasiąkliwości kapilarnej. Rozdział ten stanowi cenny fragment rozprawy wnoszący nowe informacje do obecnego stanu wiedzy.

Rozdział 9 i 10

Rozdział dziewiąty i dziesiąty zawiera podsumowanie pracy oraz wnioski końcowe z przeprowadzonych badań doświadczalnych, które potwierdzają przyjętą w pracy tezę.

4. Ocena rozprawy

Rozprawa doktorska pani mgr inż. Anny Brackiej dotyczy zagadnień z zakresu badań i analizy porowatości materiałów ceramicznych z wykorzystaniem metod pośrednich. Podjęte przez Autorkę badanie porowatości i struktury porowatości różnymi metodami i technikami badawczymi jest jak najbardziej celowe, zasadne i nadal aktualne. Świadczą o tym choćby przytoczone przez Autorkę publikacje Magee i Winslowa, dotyczące współczynników trwałości cegieł wyprowadzone w oparciu o strukturę porowatości, które nie pozostają między sobą spójne. Również sama Autorka na podstawie swoich badań wykazała, że mają one zastosowania dla wąskiej grupy materiałów. Ten brak jednoznaczności wynika min. z faktu, że struktura porowatości tych materiałów jest silnie zależna od surowców i procesu wytwarzania, które z istoty rzeczy są zmienne.

Z punktu widzenia poznawczego praca stanowi cenny wkład w stan wiedzy na temat struktury porowatości materiałów ceramicznych. Zastosowane w pracy nowoczesne techniki badawcze zwłaszcza RAO i DSC (dające dobre wyniki badaniu struktury porowatości w zakresie porów o bardzo małych średnicach) w połączeniu z MIP pozwoliły na wyznaczenie struktury porowatości w całym zakresie średnic. Takie całościowe spojrzenie na strukturę porowatości, uwzględniające wszystkie pory i szerokie spektrum materiałów, pozwoliło Autorce na nowe, oryginalne podejście do zagadnienia struktury porowatości różnych materiałów ceramicznych w aspekcie zachowanie się w obecności wody oraz podczas przemiany wody w lód.

Głównym celem pracy była charakterystyka struktury porowatości w szerokim zakresie ich wymiarów. Dzięki zastosowaniu metody DSC, a zwłaszcza RAO Autorka uzyskała udziały objętościowe porów o średnicy w przedziałach: do 0,0070, 0,007÷0,01, 0,01÷0,014 i powyżej 0,014 μm tj. w zakresach nie osiągalnych dla MIP. Dla porównania, w dotychczas publikowanych pracach najmniejsze pory brane pod uwagę w ocenie mrozoodporności cegieł miały średnicę około 0,25 μm.

Trudnym zadaniem, które postawiła sobie Autorka była próba oceny mrozoodporności materiałów ceramicznych w zależności od struktury porowatości. Przyjęty przez nią własny sposób oceny mrozoodporności był nietypowy, jednakże pozwolił na skorelowanie zależności współczynnika nasiąkliwości kapilarnej od porowatości i mrozoodporność (Rys. 8.8). Pomimo, że określenia mrozoodporności wyłącznie w oparciu o strukturę porowatości jest pewnym uproszczeniem zagadnienia, ponieważ wpływ na kształtowanie tej cechy ma również skład tworzywa ceramicznego (w tym zawartość spoiwa) oraz jego wytrzymałość, to uzyskana zależność z punktu widzenia inżynierskiego jest wartym zauważenia i podkreślenia osiągnięciem badawczym i naukowym.

Należy również nadmienić, że przedstawione w pracy wyniki badań, zwłaszcza dla metody RAO i DSC, mają charakter badań porównawczych, co w dobie zróżnicowania technik badawczych tej samej cechy, jest niezwykle istotne. Świadomość potrzeby badań porównawczych dobrze świadczy o dojrzałości naukowej Autorki i Jej krytycznym podejściu do uzyskiwanych wyników badań.

5. Uwagi i pytania do treści rozprawy

- 1) Zasadniczą część pracy stanowią analizy dotyczące możliwości badania porów w materiałach ceramicznych. Przydatnym zatem byłoby przyjęcie w analizach podziału porów, które uwzględniałyby pory w całym zakresie. Przedstawiona przez Autorkę klasyfikacja porów wg IUPAC nie do końca odpowiada potrzebom pracy, ponieważ w materiałach ceramicznych, takich jak cegła, większość porów ma promień większy niż 0,01 μm (znacznie powyżej 50 nm).
- 2) Dobrym sposobem opisu struktury porowatości jest jej przedstawienie w postaci kategorii porów (przedziałów) obejmujących procentowy udział objętości porów o danej średnicy (lub promieniu). Takie zestawienia dla wybranych grup materiałów np. dla cegły klinkierowej, zwykłej i szamotowej byłoby interesujące. Połączenie

wyników badań struktury metodą RAO i MIP pozwoliłoby w bardzo prosty sposób na scharakteryzowanie struktury porowatości materiałów w całym zakresie.

- 3) Czy badanie struktury porowatości w zakresie bardzo drobnych porów (metodą RAO lub DSC), oprócz wartości poznawczych, rzuca nowe światło na ocenę zachowania się materiałów ceramicznych w aspekcie ich trwałości na cykliczne zamrażanie i rozmrażania?
- 4) Autorka w swojej pracy często odnosi się w analizach do porowatości (przedstawionej w Tabeli 7.1). Natomiast nie jest jasno opisany sposób wyznaczenia/wyliczenia tego parametru.
- 5) Czy możliwym jest przeliczenie wyników badań uzyskanych w metodzie DSC na strukturę porowatości, tak jak w przypadku metody RAO?
- 6) W rozdziale 7.2 przedstawiono wyniki badań podciągania kapilarnego próbek cegły zwykłych i klinkierowych. Uzyskane wyniki wskazują, że cegła zwykła ma zbliżoną dynamikę nasycania, natomiast materiały klinkierowe tą dynamikę mają zróżnicowaną. Czym można to wyjaśnić? Czy istnieje wyraźny czynnik różnicujący charakterystykę podciągania kapilarnego tej grupy materiałów? W tym miejscu interesującym byłaby analiza zależności szybkości nasycania wodą np. od struktury porowatości.
- 7) Interesującym byłyby również badania porównawcze struktury porowatości w zakresie bardzo drobnych porów otrzymana metodą RAO i adsorpcji azotu. Oczywiście jest to wskazówka odnośnie potencjalnych badań w dalszej pracy naukowej.

6. Uwagi redakcyjne

Pod względem edytorskim rozprawa jest przygotowana starannie. Niemniej jednak, niektóre rysunki, zwłaszcza te pochodzące ze źródeł oryginalnych wymagają korekty graficznej (choć jak przypuszczam zamierzeniem Autorki było zamieszczenie oryginalnej grafiki). W pracy są liczne błędy literowe i interpunkcyjne. Na str. 24 jest nieprawidłowe cytowanie: „przez Powersa [62]”, ponieważ pozycja literaturowa 62 jest publikacją Rokiela. Brak odniesień literaturowych: na str. 26 brakuje odniesienia do literatury „W badaniach Fagerlund...”, na str. 27 „Setzer...”, na str. 29 „W artykule Brun’a...”. Brak odniesienia w tekście do rys. 4.8÷4.11. Rozdział 4.3.2. i 4.3.3 treścią pasuje odpowiednio do rozdziału 6.4. i 6.5. Również określenie „nasiąkliwość wagowa” z punktu widzenia fizyki wyznaczania tego parametru należałoby zamienić na „nasiąkliwość masową”.

7. Wniosek końcowy

Przedłożoną do recenzji dysertację doktorską przygotowaną przez Panią mgr inż. Annę Bracką oceniam pozytywnie. Stanowi ona cenny wkład w stan wiedzy na temat struktury porowatości ceramicznych materiałów jak i wynikające z tego zachowania w obecności wody. Przedstawione powyżej uwagi krytyczne nie obniżają w istotny sposób wartości merytorycznej i poznawczej przedmiotowej pracy.

Mgr inż. Anna Bracka posiada ogólną wiedzę techniczną pozwalającą na planowanie, przygotowanie i przeprowadzenie eksperymentu badawczego, a także wykonanie wieloaspektowych analiz uzyskanych wyników. Wykazała się umiejętnością samodzielnego formułowania i rozwiązywania problemu badawczego.

Praca obok wartości naukowych, niesie ze sobą pierwiastek inżynierski. Wykazane zależności i korelacje pomiędzy wybranymi cechami mogą stanowić podstawą przewidywania zachowania się cegieł i innych budowlanych materiałów ceramicznych w obecności wody oraz szacowania ich odporności na cykliczne zamrażania i rozmrażania, co uważam za szczególnie ważne osiągnięcie tej pracy.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim przez ustawę „*O stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki*” z dnia 14 marca 2003 oraz Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22 września 2011 r. W związku z powyższym **stawiam wniosek o dopuszczenie pracy mgr inż. Anny Brackiej do publicznej obrony.**

Tobiasz Szymanski