

dr hab. inż. Andrzej Marynowicz, prof. uczelni
Politechnika Opolska
Wydział Budownictwa i Architektury
Katedra Fizyki Materiałów
Katowicka 48, 45-061 Opole
tel.: 77 449 85 51
e-mail: a.marynowicz@po.edu.pl

Opole, 13.07.2022 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Borek
pt. *„Właściwości wyrobów wapienno-krzemionkowych
na bazie szkła opakowaniowego i pyłu z odpylania pieca cementowego”*

1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawę formalną niniejszej opinii stanowi pismo z dnia 24.03.2022 r. (l.dz. BAA/D/26/2022) skierowane do mnie przez Dyrektora Naukowego Dyscypliny Inżynieria Lądowa i Transport Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach Profesora dra hab. inż. Jerzego Wawrzeńczyka, z informacją o powołaniu mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Borek, zatytułowanej *„Właściwości wyrobów wapienno-krzemionkowych na bazie szkła opakowaniowego i pyłu z odpylania pieca cementowego”*. Do pisma załączono kopię pracy i druk umowy. Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. Ryszard Dachowski, prof. PŚk., a promotorem pomocniczym dr inż. Przemysław Czapik.

2. Tematyka i układ rozprawy

W ramach pracy doktorskiej autorka postawiła sobie do osiągnięcia kilka celów naukowych, w postaci:

1. Określenia wpływu białego, zielonego i brązowego szkła opakowaniowego jako substytutów piasku kwarcowego na właściwości gotowych autoklawizowanych wyrobów wapienno-piaskowych.
2. Określenia wpływu pyłu obejściowego (CBPD) na właściwości użytkowe oraz skład fazowy i mikrostrukturę wyrobów wapienno-krzemionkowych.
3. Zbadania efektów różnego stopnia zastąpienia kruszywa białym szkłem opakowaniowym i spoiwa pyłem CBPD.

Do rozwiązania tak sformułowanych problemów naukowych Autorka wykorzystwała dostępne, częściowo znormalizowane procedury badawcze z zakresu badań składu i właściwości mechanicznych wyrobów drobnowymiarowych.

W swojej dysertacji Autorka skupiła się na szeregu badań wieloseryjnych próbek w różnych konfiguracjach recepturowych. Na potrzeby badań Autorka opracowała wszystkie receptury oraz wykonała pełną preparatykę próbek, włączając w to ich autoklawizację. W efekcie przeprowadzenia szeregu eksperymentów Autorka uzyskała interesujące wyniki naukowe, które mają znaczenie praktyczne i mogą stanowić podstawę do dalszych badań w zakresie zastosowania zamienników spoiwa i kruszywa w autoklawizowanych wyrobach wapienno-krzemionkowych.

wpłynęło dnia:

Data 2022 -07- 14.....

Podpis *M. Marynowicz*

Rozprawa doktorska liczy 138 strony (bez bibliografii). Składa się kolejno z następujących części: spisu treści i wykazu oznaczeń, 14-u rozdziałów zgrupowanych w pięciu częściach, oraz bibliografii zawierającej 245 pozycji (w tym 6 normatywów).

W części pierwszej, drugiej i trzeciej Autorka wprowadza w tematykę pracy, dokonując omówienia nie tylko procesu autoklawizacji, ale również wprowadza do problematyki zastosowania materiałów odpadowych jako substytutów spoiw i kruszyw. Kluczowym jest wykazanie przez Autorkę zasadności przeprowadzenia kompleksowych badań w zakresie wykorzystania pyłu CBPD, materiałów odpadowych w charakterze kruszywa i spoiwa w różnym stopniu zastąpienia (w tym całkowitym), a także usystematyzowanie badań w zakresie zastosowania szkła kolorowego jako substytutu kruszywa.

W części czwartej, doświadczalnej Autorka zaprezentowała trójetapowy program badań własnych. W pierwszym etapie celem badań było wykazanie wpływu szkła białego, brązowego i zielonego w trzech różnych stosunkach wagowych względem zastępowanego piasku kwarcowego: 33, 66 i 100% w przypadku każdego rodzaju szkła (łącznie 9 rodzajów wyrobów). Podobnie w etapie drugim, przy czym wymianie podlegało wapno na pył obejściowy CBPD, również w ilości 33, 66 i 100% wolnego CaO. W trzecim etapie Autorka wykonała próbki i zbadała cechy fizyko-chemiczne łącznie 9-u wyrobów wapienno-krzemionkowych, zmieniając jednocześnie skład w zakresie spoiwa (CBPD) jak i kruszywa (piasek biały), w przedziałach jak wyżej.

W każdym z etapów Autorka zrealizowała szereg badań cech fizycznych i jednej mechanicznej, takich jak: gęstość objętościowa, absorpcja wody, porowatość otwarta i wytrzymałość na ściskanie. Dodatkowo, w pierwszym etapie zbadana została aktywność pucolanowa przedmiotowych rodzajów szkła w różnych chwilach czasowych, od 1 h do 330 dni. W każdym z etapów został również określony skład fazowy i mikrostruktura badanych wyrobów, za pomocą odpowiednio dyfraktometrii rentgenowskiej i mikroskopii SEM. Każdy z etapów badań został uzupełniony o rozbudowaną analizę statystyczną, w tym analizę korelacji między badanymi wielkościami.

Pracę podsumowuje krótka część piąta, w której doktorantka zgromadziła i omówiła syntetycznie zasadnicze wyniki swoich badań, szeroko komentując wyniki analizy statystycznej i płynące z całości wnioski praktyczne.

W podsumowaniu niniejszego punktu stwierdzam, że układ rozprawy jest prawidłowy (kolejność rozdziałów i omawianych zagadnień, kompozycja, umiejscowienie rysunków i tablic). Strona graficzna pracy została przygotowana w bardzo starannie, a poruszana problematyka jest przedstawiona w sposób zrozumiały. Do uwag krytycznych odniosę się w dalszej części recenzji. Ilość cytowanej literatury jest bardzo duża, co wskazuje na realizację przez Autorkę szerokich studiów literaturowych.

3. Ocena merytoryczna rozprawy

3.1. Ocena doboru tematu i celów badawczych

Dobór tematyki rozprawy i postawionych w niej celów badawczych oceniam bardzo pozytywnie. Poruszony temat jest ciekawy naukowo, społecznie aktualny, z potencjałem wdrożenia i praktycznego wykorzystania nabytej przez doktorantkę wiedzy. Teza pracy jest jasno sformułowana, a cel badawczy logicznie uporządkowany. Autorka wykazała się bardzo dobrą znajomością nie tylko zjawisk i procesów fizyko-chemicznych towarzyszących tworzeniu badanych materiałów, ale również zaprezentowała bogaty warsztat badawczy począwszy od fabrykacji próbek, a kończąc na analizie statystycznej uzyskanych wyników. Na uznanie

zasługuje fakt podjęcia przez doktorantkę szczególnie aktualnego tematu badań, związanego z szeroko rozumianą utylizacją materiałów odpadowych, których nadprodukcja stanowi poważny problem cywilizacyjny.

3.2. Ocena wartości naukowej

Zdaniem recenzenta omówiona w dysertacji problematyka oraz zrealizowane w tym zakresie badania eksperymentalne i ich dogłębna analiza pozwoliły Autorce osiągnąć oryginalne wyniki rozwiązania problemu naukowego sformułowanego na początku pracy. Dzięki temu spełnia ona ustawowe wymogi stawiane pracom doktorskim.

Do zasadniczych wyników tych zaliczyć należy ustalenie, iż:

- 1) Niezależnie od koloru zastosowanego szkła, wraz ze wzrostem jego zawartości (względem próbki referencyjnej) następuje wzrost wytrzymałości na ściskanie, absorpcji wody i porowatości otwartej, przy jednoczesnym spadku gęstości objętościowej.
- 2) Zamiana wapna na pył CBPD zmniejsza gęstość objętościową tak utworzonego materiału, jednak wpływa negatywnie na absorpcję wody, zaś wytrzymałość poprawia dopiero powyżej 70% wymiany wapna.
- 3) Przy jednoczesnym zastąpieniu piasku kwarcowego i wapna największe przyrosty wytrzymałości miały miejsce przy całkowitym zastąpieniu spoiwa i kruszywa w wytworzonym materiale.
- 4) Między badanymi wielkościami występują korelacje zgodne z oczekiwaniami, co potwierdza poprawność przeprowadzonych badań.

Zawartość rozprawy (streszczona w p. 2 recenzji) pozwala recenzentowi stwierdzić, że doktorantka posiada szeroką wiedzę teoretyczną i praktyczną, wymaganą na poziomie pracy doktorskiej w dyscyplinie inżynieria lądowa i transport. Ponadto, sposób ustalenia i realizacji programu badań w kontekście postawionego celu badawczego świadczy o zdobyciu przez Nią dużych umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

4. Uwagi krytyczne i ogólne

Jakość recenzowanej pracy jest na wysokim poziomie merytorycznym i redakcyjnym. Żaden z elementów pracy nie psuje jej odbioru, a ponadto można w niej znaleźć wiele walorów poznawczych, mogących znaleźć zastosowanie w pracy badawczej nie tylko Autorki rozprawy.

Poniżej przedstawię główne uwagi merytoryczne do recenzowanej rozprawy. Uwagi redakcyjne uznaję za pomijalnie małe.

- a. Str. 20 u dołu: o jaką chodzi tu wilgotność? Chyba mowa tu jest o absorpcyjności.
- b. Str. 21: ten sam akapit. Zbyt lakoniczne podsumowanie. Należało tu wyraźnie uwypuklić, że jest to tematem rozprawy – przecież Autorka poświęciła wspomnianej tu kwestii ok. 1/3 rozprawy.
- c. Str. 30. Samo postawienie pytania bez zapowiedzi próby odpowiedzi na nie to zdaniem recenzenta zdecydowanie za mało. Należy sądzić, że definiuje to styl wypowiedzi Autorki.
- d. Str. 31. *Wyniki tych badań zostały opisane i rozpoznane na podstawie studium literaturowego.* Zbyt lakoniczne jak na wprowadzenie do opisu szerokiego programu badań własnych.

- e. Str. 32. Pierwszy akapit u góry: mamy zapowiedź badania **cech** mechanicznych (czyli więcej niż jednej), a wymienioną (i zrealizowaną) mamy tylko jedną – wytrzymałość na ściskanie.
- f. Str. 34. Powinno się sprecyzować, że chodzi raczej o gęstość pozorną. Z podanej dalej definicji V_0 wynika, że nie będziemy mieli do czynienia z gęstością stricte objętościową, gdyż nie wszystkie pory materiału porowatego po zanurzeniu wypełnią się wodą – tylko pory otwarte. Żeby uzasadnić przyjętą przez Autorkę klasyfikację objętości porów, należałoby wykonać badanie porozymetryczne, potwierdzające (bądź nie) oszacowaną porowatość otwartą.
- g. Str. 37. Drugi akapit u dołu. *...a dodatkowo umożliwia analizę ciał porowatych, w tym z porami zamkniętymi.*
- h. Str. 37. tamże. Nie można zmierzyć gęstości właściwej koloru. Lepiej by brzmiało: *Wykonano pomiary gęstości właściwej szkieł opakowaniowych w trzech kolorach.*
- i. Str. 64. Rysunek nieczytelny. Brak rozseparowania wyników przy różnych udziałach szkła. Dyfraktogramy w tym przypadku lepiej byłoby przedstawić jeden za drugim, w widoku aksonometrycznym. **Dotyczy to wszystkich wykresów tego typu przedstawionych w pracy.**
- j. **Uwaga ogólna:** bardziej zasadne byłoby zmierzenie współczynnika absorpcji wilgoci przy częściowym zanurzeniu (wg prostej procedury normowej), ze względu na większą miarodajność w zastosowaniach praktycznych.
- k. **Uwaga ogólna:** zbyt małe wymiary próbek. Wg powołanej normy PN-EN 772-1 powinno być min. 40x50mm. Proszę uzasadnić mniejsze wymiary próbek i brak komentarza w pracy nt. współczynników korekcyjnych, które należy przyjmować w przypadku próbek o zmniejszonych wymiarach względem referencyjnych.
- l. Str. 89. Rys. 12.20. Skoro model liniowy wyjaśnia tylko 78% wyników, to może należy zmienić model? Na jakiej podstawie Autorka skończyła rozważania na modelu linowym?
- m. **Uwaga ogólna** do tzw. diagramów korelacyjnych: to są właściwie wykresy regresji liniowej.
- n. Str. 90, pod rysunkiem. Wniosek oczywisty, nawet wspomniany przez Autorkę wcześniej, więc po co go powtarzać? Czy spostrzeżenie „*Im większa porowatość otwarta, tym większa absorpcja wody wyrobów wapienno-krzemionkowych z udziałem odpadowych szkieł opakowaniowych*”, nie ma charakteru uniwersalnego w odniesieniu do wszystkich materiałów otwarto-porowatych? Należało to w tym miejscu podkreślić.
- o. Str. 92. Zbyt pochopny wniosek: „*...wykorzystanie białego szkła odpadowego w wyrobach wapienno-krzemionkowych, ze względu na wysoką absorpcję wody spowoduje zawężenie możliwości zastosowania gotowych produktów w budownictwie kubaturowym*”. W budownictwie (nie tylko kubaturowym) całkowite zanurzenie jest bardzo rzadkie (np. w czasie powodzi), a znacznie większe znaczenie praktyczne ma wspomniane przeze mnie swobodne podciąganie kapilarne przy kontakcie z wodą napływową (np. na skutek awarii hydrauliki budynku lub uszkodzenia tynku) lub gruntową.
- p. Str. 93. Podkreślanie 0,5% różnicy przy odchyleniu standardowym jak na rysunku 13.1 jest niewłaściwe.

- q. Tamże: nie „*Całkowite zastąpienie spoiwa wapiennego pyłem*” a raczej „...zastąpienie (...) w ilości powyżej 70%...”. nie wiemy, jak się „zachowa” nowy materiał w przedziale 66%-100%, znamy tylko wartości graniczne. Należy się jednak spodziewać, analizując korelację dodatnią zmiennych *zawartość pyłu/wytrzymałość na ściskanie*, że już powyżej wspomnianych 70% będzie obserwowany przyrost wytrzymałości.
- r. Str. 96. „*Przestrzenie pomiędzy kruszywem wypełnione są cząstkami pyłu (luźnymi?), co prowadzi do zmniejszenia absorpcji wody...*”. Zmniejszenia względem czego? Gdzie to zaobserwowano? Czym należy tłumaczyć, że przy całkowitym braku pyłu obserwujemy najmniejszą absorpcję – patrz tab. 13.4.
- s. Zwiększona absorpcja jest zjawiskiem pozytywnym, czy negatywnym?
- t. Obserwując wykresy wydaje się bardzo zasadne przetestowanie zastąpienia 15%-ego.
- u. Obserwując rys. 13.4 widzimy, że porowatość otwarta praktycznie nie zmienia się, bez względu na zawartość CBPD, podobnie jak gęstość objętościowa (różnice rzędu 1,5% przy dużym odchyleniu standardowym). Czym więc możemy wytłumaczyć różnice w absorpcyjności rzędu 7%? Warto tu było wykonać pomiary porozymetryczne.
- v. Str. 99 u dołu: faza „gąbczasta” nie pokrywa próbki (domyślnie: powierzchni próbki), ale jest zauważalna w widocznym w SEM obszarze. Można też było opisać wyraźnie widoczną tu tzw. warstwę przejściową, której cechy wpływają istotnie m.in. na wytrzymałość kompozytów cementowych. Temat ten warto poruszyć w dalszych badaniach.
- w. Str. 102: niezręczne jest sformułowanie: „*Na podstawie uzyskanych danych, można wnioskować, że zachodzą istotne różnice dla wszystkich badanych aspektów*”. Należy możliwie ograniczać użycie angielskiej kalki określenia „dla” – uwaga ogólna do całej pracy.
- x. Str. 105 pierwszy akapit: stwierdzenie oczywistego faktu. Rośnie gęstość – maleje absorpcja wody, to jest naturalne i raczej niezbyt odkrywcze.
- y. Uwaga ogólna na bazie rys. 13.9: czy powinniśmy w ogóle umieszczać wynik próbki kontrolnej oznaczonej R na wspólnym wykresie z wynikami próbek z pyłem CBPD – dodając nowy składnik mamy do czynienia z nowym materiałem (z różnym jego udziałem), a próba kontrolna nie zawiera go w ogóle, tak więc czy na pewno powinna brać udział w analizie statystycznej nowego materiału? Widać to wyraźnie np. na rys. 13.11.
- z. Uwaga ogólna: oznaczenie próbek kontrolnych literą R jest mylące w kontekście oznaczenia współczynnika determinacji R^2 .
- aa. Str. 119. Błąd w numeracji pozycji literaturowej – powinno być [242].
- bb. Str. 119. Jak należy rozumieć cylindryczne szczeliny między płytkami (czyli tworami płaskimi) tobermorytu?
- cc. Str. 135: różnice absorpcyjności w zasadzie pomijalne.
- dd. Str. 136, wniosek nr 1: kolor nie może być „zastosowany”, chyba że mówimy o sztukach plastycznych.
- ee. Str. 137, wniosek nr 11: nie wiemy nic na temat innych właściwości mechanicznych poza wytrzymałością na ściskanie.
- ff. Tamże, uwaga nr 1 w opisie wyników drugiego etapu badań: 5% pozwala wnioskować, że wytrzymałość praktycznie nie rośnie, co warto było podkreślić.

- gg. Tamże, wniosek 2: mało odkrywcze. Mniejsza gęstość objętościowa to więcej porów otwartych, czyli więcej miejsca dla wody, czyli większa absorpcja wody w zanurzeniu.
- hh. Tamże, wniosek 5: zdanie niejasne, zbyt dużo skrótów myślowych.
- ii. Str. 138, wniosek 8: należało tu podkreślić, że wykonana analiza statystyczna dotyczyła tylko optymalizacji pod kątem cech **wybranych** na potrzeby badań.

Uwaga ogólna, podsumowująca: szkoda, że Autorka rozprawy nie pokusiła się o przedstawienie możliwości lub kierunku dalszych badań. Mając tak bogaty warsztat naukowy otwierają się przed doktorantką dalsze obszary badawcze, chociażby związane z badaniami praktycznie użytecznych właściwości zaproponowanych materiałów, jak np. przewodność cieplna, przepuszczalność pary wodnej, właściwości higroskopijne (izotermy sorpcji), trwałość mrozowa i inne.

5. Wnioski końcowe

W swojej rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Katarzyna Borek przedstawiła rezultaty obszernego zakresu badań laboratoryjnych autoklawizowanych materiałów wapienno-krzemionkowych, modyfikowanych wg autorskiego pomysłu. Doktorantka zaproponowała autorskie receptury i samodzielnie zrealizowała badania, zaś uzyskane rezultaty uzupełniła o szeroką analizę statystyczną. Wszystko to stanowi duże osiągnięcie, które ma także znaczenie praktyczne z punktu widzenia wykorzystania substytutów omawianych materiałów odpadowych w zastosowaniu do wyrobów autoklawizowanych. Warto podkreślić, że przedstawione badania wymagają dalszego rozwoju i poszerzenia o inne, istotne parametry fizyczne i mechaniczne, na co zwróciłem uwagę wcześniej. Stwierdzam więc, że uzyskane w pracy badawczej doświadczenie otwiera przed doktorantką drogę do twórczej pracy naukowej w przyszłości.

Na podstawie analizy treści przedłożonej do opinii dysertacji mogę stwierdzić, że nakreślony w niej cel naukowy został osiągnięty na poziomie wymagań, które stawia się rozprawom doktorskim i stanowi wkład do dyscypliny inżynieria lądowa i transport. Autorka pracy wykazała się przede wszystkim umiejętnością samodzielnego planowania i prowadzenia badań naukowych, a uwagi wymienione w punkcie 4 mają charakter dyskusji lub konstruktywnych sugestii i nie wpływają negatywnie na ocenę uzyskanych wyników.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska autorstwa mgr inż. Katarzyny Borek spełnia wymagania, o których mowa w „*Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki*” z dnia 14.03.2003 r. z późniejszymi zmianami i stawiam wniosek o dopuszczenie jej do publicznej obrony. Ponadto, oceniając całościowo zaprezentowany, ważny z naukowego i praktycznego punktu widzenia temat, oraz rozwinięty warsztat badawczy i rozwojowe wyniki, a także staranność w opracowaniu rozprawy, wnioskuję o jej wyróżnienie.

Andrzej Kozłowski
Opole, 13.07.2022