

dr hab. inż. Małgorzata Franus, prof. uczelni

Lubli, dnia 01.09.24

Wydział Budownictwa i Architektury

Katedra Budownictwa Ogólnego

[m.franus@pollub.pl](mailto:m.franus@pollub.pl)

## **Recenzja**

### **rozprawy doktorskiej mgr inż. Kaliny Materak pt. „Wpływ hydrofobizacji objętościowej związkami krzemoorganicznymi na właściwości i trwałość materiałów cementowych”**

#### **Przedmiot i podstawa opracowania recenzji**

Przedstawiona rozprawa doktorska dotyczy problematyki z zakresu budownictwa i mieści się w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, dyscyplinie Inżynieria Lądowa, Geodezja i Transport. Przedmiotem oceny, na podstawie art. 192 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r.-Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz.U. z 2023 r. poz. 742, z późn. zm.) oraz § 4 ust. 2 Uchwały Nr 103/2023 Senatu Politechniki Łódzkiej z dnia 27 września 2023 r. w sprawie określenia sposobu postępowania w sprawie nadania stopnia doktora oraz szczegółowego trybu postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego jest sprawdzenie czy praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz czy wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie i jego umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Formalną podstawą przygotowania opracowania jest Pismo Pana profesora dr hab. inż. Dariusza Gawina, Dziekana Wydziału Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska, z dnia 09.07.2024 roku, powierzającego mi wykonanie oceny rozprawy doktorskiej mgr inż. Kaliny Materak pt. „Wpływ hydrofobizacji objętościowej związkami krzemoorganicznymi na właściwości i trwałość materiałów cementowych”.

## Tematyka i zawartość rozprawy

Recenzowana dysertacja Pani mgr inż. Kaliny Materak została wykonana na Wydziale Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska Politechniki Łódzkiej pod opieką naukową promotora prof. dr hab. inż. Marcina Koniorczyka oraz promotora pomocniczego dr inż. Alicji Wieczorek. Autorka podjęła w niej tematykę efektywności, skuteczności i wpływu hydrofobizacji objętościowej na właściwości i trwałość materiałów cementowych przy pomocy związków krzemoorganicznych.

Tematyka recenzowanej rozprawy jest jak najbardziej aktualna i dotyczy zagadnień o dużej wartości poznawczej. Kończące się zasoby naturalne, wzrost kosztów życia i produkcji energii, a także konieczność redukcji śladu węglowego, wymuszają wydłużenie cyklu życia materiałów oraz poprawę ich trwałości i odporności na działanie niekorzystnych warunków środowiskowych. Materiały cementowe ze względu na swoją porowatą strukturę, są szczególnie podatne na degradację spowodowaną oddziaływaniem wody i wilgoci.

Obecność wody w materiale przyczynia się do wielu szkodliwych zjawisk. Nadmierna wilgoć powoduje wzrost zużycia energii, a tym samym kosztów ogrzewania. Rozwój pleśni i grzybów prowadzi do pogorszenia jakości powietrza w pomieszczeniu, a tym samym negatywnie wpływa na zdrowie ludzi oraz komfort cieplny. Zawilgocenie materiału może przyczynić się do rozwoju korozji biologicznej a także chemicznej, dodatkowo wpływa na trwałość porowatych materiałów na bazie cementu. W związku z tym wiarygodne rozpoznanie rodzajów i ilości różnego typu silanów może zapewnić porowatym materiałom na bazie cementu dodatkową i skuteczną ochronę przed działaniem wody w postaci hydrofobizacji objętościowej.

Problematyka podjęta przez Doktorantkę w niniejszej pracy jest istotna, wpisuje się w aktualne wyzwania badawcze i dodatkowo interesująca pod względem analitycznym. Kunszt analizy doboru i warunków hydrofobizacji objętościowej wskazuje, że wykazała się sporą wiedzą laboratoryjną.

## Ocena redakcyjna rozprawy

Rozprawa Pani mgr inż. Kaliny Materak napisana jest z zachowaniem klasycznego układu i standardu rozpraw doktorskich w reprezentowanej dziedzinie. Zawartość pracy jest zgodna z jej tytułem, a układ jest logiczny i spójny.

Dysertacja została napisana w języku polskim, liczy 252 strony i podzielona jest na 9 Rozdziałów. Całość pracy poprzedza spójne *Wprowadzenie*, w którym Autorka uzasadnia istotę i znaczenie podjętych badań.

Pierwsza część skupia się na podstawach teoretycznych i aktualnym stanie wiedzy dotyczącym związków krzemoorganicznych oraz hydrofobizacji. Autorka omawia proces hydratacji spoiwa cementowego, mikrostrukturę materiałów cementowych, formy występowania wilgoci w materiałach porowatych, trwałość i czynniki niszczące porowate materiały cementowe oraz możliwości ich ochrony przed wodą ze szczególnym uwzględnieniem hydrofobizacji i stosowania związków krzemoorganicznych. Ta część rozprawy sprawia bardzo korzystne wrażenie stanowiąc świadectwo dobrego opanowania materiału teoretycznego przez Autorkę. Cytowana literatura i jej właściwy dobór świadczy, że Doktorantka bardzo dobrze orientuje się w aktualnym stanie wiedzy, o czym świadczy zestawienie wykorzystanych źródeł obejmujących 282 pozycje literaturowe, na które składają się głównie artykuły zamieszczone w fachowych czasopismach naukowych oraz monografiach.

Po *Wstępie teoretycznym* w rozdziale 3 pt. *Zastosowane materiały i ich charakterystyka* Autorka dokonuje charakterystyki materiałów wykorzystanych w pracy czyli cementu, kruszywa, domieszki upłynniającej, krzemoorganicznych środków hydrofobizujących. W rozdziale 4 pt. *Badana eksperymentalne materiały* Doktorantka krótko charakteryzuje procedury badawcze oraz opisuje przebieg przeprowadzonych badań eksperymentalnych, które umożliwiły Jej analizę wpływu związków krzemoorganicznych i hydrofobizacji objętościowej na właściwości i trwałość porowatych materiałów cementowych (zaczyny, zaprawy i betony). W rozdziale 5 pt. *Badane materiały* Autorka przedstawia szczegółowy opis przygotowania zaczynów, zapraw oraz betonów, zastosowane warunki kondycjonowania. Na szczególne podkreślenie zasługuje skrupulatność opisu części

doświadczalnej. Według recenzenta istotne dla czytelnika jest schematyczne podsumowanie zastosowanych metod gdyż ułatwiają lepsze zobrazowanie chociażby różnic pomiędzy stosowanymi metodami.

W rozdziale 6 pt. *Wyniki badań eksperymentalnych* Autorka omawia wpływ trzech komercyjnych środków hydrofobizujących do stosowania w masie oraz jednego impregnatu na proces hydratacji cementu i właściwości zaczynów cementowych. Autorka stosuje maksymalne ilości domieszek hydrofobowych zalecane przez producenta. W badaniach zaczynów wykorzystowała metodę kalorymetrii izotermicznej, termicznej analizy różnicowej, termograwimetrii, porozymetrii rtęciowej, mikroskopii skaningowej, dynamicznej grawimetrycznej analizy sorpcji, zbadła kąt zwilżania wody. Dla stwardniałej zaprawy określiła absorpcję kapilarną wody, wytrzymałość na ściskanie oraz mikrostrukturę metodą porozymetrii rtęciowej, natomiast dla stwardniałego betonu wyznaczyła wytrzymałość na ściskanie i absorpcję kapilarną.

W dalszej części rozdziału Autorka przeprowadziła szerokie badania dotyczące mrozoodporności materiału hydrofobizowanego objętościowo. Badania te robią duże wrażenie, gdyż dokonała analizy skuteczności zastosowanej ochrony w kontekście zmiany wytrzymałości na ściskanie, absorpcji kapilarnej, odporności na karbonatyzację. W warunkach cyklicznego zamrażania i rozmrażania materiału przeprowadziła badania udowadniając, że hydrofobizacja objętościowa może również zapewnić skuteczną ochronę betonu przed wnikaniem wody pod ciśnieniem. Dodatkowo z uwagi na problem stosowania soli odladzających pt. do odladzania nawierzchni, które mogą negatywnie wpływać na właściwości materiałów cementowych, Doktorantka zbadła wpływ zastosowanych w masie domieszek hydrofobizujących oraz hydrofobizacji powierzchniowej na odporność betonów na cykliczne zamarzanie i rozmrażanie w obecności soli odladzających stosując tzw. „*Slab test*”. Ten rozdział Autorka podsumowała dyskusją wyników.

Interesującym elementem dysertacji jest przeprowadzenie przez Autorkę skutecznej hydrofobizacji objętościowej materiałów cementowych z dodatkiem pyłu krzemionkowego i granulowanego żużla wielkopiecowego, przy zastosowaniu

związków krzemoorganicznych, które opisała w rozdziale 7. W zaczynach i zaprawach, 50% cementu portlandzkiego CEM I 42,5R zastąpiła granulowanym, mielonym żużlem wielkopieczowym oraz 10% cementu portlandzkiego CEM I 42,5R zastąpiła mikrokrzemionką. Autorka za pomocą kalorymetrii izotermicznej oraz porozymetrii rtęciowej, określiła wpływ tritoksyoktylosilanu na proces hydratacji oraz mikrostrukturę materiału. Dla zapraw zbadała wpływ procesu hydrofobizacji objętościowej na absorpcję kapilarną wody oraz wytrzymałość na ściskanie.

W ostatniej części pracy, w rozdziale 8 pt. *Wnioski końcowe* Autorka podsumowuje bogaty program badań doświadczalnych oraz poddaje je dyskusji kończąc wnioskami i przewidywanymi kierunkami dalszych badań. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że podczas dyskusji rezultatów badań własnych Doktorantka konfrontuje je z dostępnymi danymi literaturowymi, co sprawia, że interpretacja ich jest przekonująca i dogłębna. Dodatkowo, wnioski są przedstawione w sposób jasny i spójny. Na końcu rozprawy Autorka przedstawiła w formie *Załączników* osiągnięte przez siebie wyniki analiz oraz *Streszczenie* w języku polskim i angielskim.

Zakres i układ tej części pracy doktorskiej uważam za poprawny, poruszane metody są opisane jasno i rzeczowo, a pomocne w tym opisie są schematy przedstawiające realizowane badania. Szkoda jednak, że Autorka nie podzieliła dysertacji na 5 głównych rozdziałów np. 1. *WPROWADZENIE*, 2. *WSTĘP TEORETYCZNY*, 3. *MATERIAŁY I METODYKA BADAWCZA* 4. *WYNIKI BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH*, 5. *WNIOSKI KOŃCOWE*, gdyż taki układ wydaje się bardziej przejrzysty.

Mimo jednak licznych i wartościowych elementów dysertacji doktorskiej Pani mgr inż. Kaliny Materak Recenzent przedstawia poniżej wybrane drobne błędy językowe:

-str. 5, linia 6 jest „...potrzeba zmniejszanie...”, a powinno być „...potrzeba zmniejszania...”;

-str. 10, linia 3 od góry: zamiast ”Analizie poddano zaczyny i zaprawy modyfikowane takimi dodatkami jak takimi pył krzemionkowy i granulowany żużel wielkopieczowy”

powinno być „Analizie poddano zaczyny i zaprawy modyfikowane takimi dodatkami jak pył krzemionkowy i granulowany żużel wielkopiecowy;

-str. 16 i str. 70 powtarzają się rysunki przedstawiające okresy hydratacji cementu;

-str 19, linia 1 od góry, jest „wapieniem” a powinno być „wapień”;

-str. 20, linia 15 od dołu, jest „większa” a powinno być „większą”;

-str. 55, linia 9 od góry, jest „Co więcej stosowanie większych ilość niż...” a powinno być „Co więcej stosowanie większych ilości niż....”;

-str.60, linia 7 od dołu wymaga zastosowania Backspace;

-str. 66, Rys. 3.1, na osiach X cyfry przedstawiające bok oczka [mm] nie muszą zawierać tyle zer;

-str. 71, rys. 4.2 cechuje się niską jakością;

-str. 82, linia 20 od góry, jest „...porozymetryczna...” a powinno być „...porozymetryczną...”;

-str. 94, linia 3 od dołu, brak kropki na końcu zdania;

-str. 101, linia 4 od dołu, jest „...piki egzotermiczny...”, a powinno być „...piki egzotermiczne...”;

-str. 101, linia 12 od dołu, jest „...i związane jest...”, a powinno być „...związane jest...”;

-str. 110, linia 17 od dołu, jest „...utrudniony wzrostu kryształów...”, a powinno być „...utrudniony wzrost kryształów...”;

- str. 111, linia 1, styl wypowiedzi zdania - „W przypadku odpowiedniego dozowania i ilość domieszki hydrofobizującej (0,8%\_H1, 1%\_H2 oraz 0,3%\_H3) negatywny wpływ na kinetykę hydratacji może zostać ograniczony” jest niejasny i utrudnia pełne zrozumienie przekazu;

Recenzent pragnie podkreślić, iż przedstawione powyżej w recenzji uwagi nie mają wpływu na pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Kaliny Materak jako wartościowego opracowania naukowego. Oceniam wyjątkowo dobrze sposób prezentacji niektórych zestawień graficznych - schematów, tabel, rysunków.

## Uwagi merytoryczne

Moim zdaniem podjęte przez Doktorantkę zagadnienie jest bardzo aktualne, a jego ujęcie w formie kompleksowej od badań eksperymentalnych zaczynów, zapraw i betonów bardzo ciekawe.

Na podstawie przeprowadzonych komplementarnych badań Doktorantka potwierdziła postawione cele jakim było poznanie i pogłębienie wiedzy dotyczącej reakcji pomiędzy związkami krzemoorganicznymi, a matrycą cementową oraz samego mechanizmu hydrofobizacji objętościowej. Istotnym aspektem było również pozyskanie wiedzy na temat skutecznego i efektywnego wykonywania zabiegu hydrofobizacji objętościowej materiałów cementowych z uwzględnieniem sposobu ich kondycjonowania.

Doktorantka wskazała istotne przyczynki do poznania nowej wiedzy w zakresie poznawczym i aplikacyjnym.

Podołanie tym zadaniom wymagało od niej bardzo dużego nakładu pracy opatrzonego odpowiednią starannością i dokładnością, ale przede wszystkim sporej wiedzy koniecznej dla określenia wpływu rodzaju użytej domieszki krzemoorganicznej na skuteczność hydrofobizacji w celu uzyskania szeregu wyników badań. Osiągnięte przez Doktorantkę rezultaty świadczą o tym, że taką wiedzą i umiejętnościami w pełni dysponowała. Na szczególne podkreślenie zasługuje szczegółowa ocena mrozoodporności betonów hydrofobizowanych objętościowo. Zgodnie z najlepszą wiedzą Autorki dysertacji w literaturze naukowej jest niewiele prac przedstawiających badania oraz wyniki dotyczące materiałów cementowych hydrofobizowanych objętościowo przy pomocy związków krzemoorganicznych poddanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu, które dodatkowo zawierałyby analizę wpływu procesu hydrofobizacji na takie właściwości jak: odporność na wnikanie wody pod ciśnieniem, karbonatyzację czy zamrażanie i rozmrażanie w obecności soli odladzających. Biorąc to pod uwagę uzyskane wyniki należy uznać za znaczącą nowość naukową i niewątpliwie duże osiągnięcie badawcze. Dowodzi to także umiejętności prawidłowego łączenia przez Autorkę teoretycznych i praktycznych aspektów analitycznych.

Praca została zredagowana z wysoką starannością. Zamieszczone tabele i rysunki są na ogół czytelne i opatrzone poprawnymi i wyczerpującymi podpisami. Całość została napisana poprawnym językiem.

Po analizie treści lektury przedstawionej do recenzji pracy pod względem merytorycznym nasuwa mi się kilka uwag i komentarzy, które powinny być wyjaśnione podczas publicznej obrony:

1. Autorka na podstawie pomiarów ciepła w kalorymetrze izotermicznym udowadnia na odpowiednich rysunkach, że domieszki reagując z cementem wpływają na szybkość hydratacji. Brakuje mi komentarza do krzywych kalorymetrycznych dotyczących szybkości wydzielania ciepła przez zaczyny, a szczególnie do bardziej skrupulatnego opisu czasu, w jakim zachodzą poszczególne etapy hydratacji, takie jak faza początkowa, indukcji, przyspieszenia oraz hamowania.

2. W rozdz. 6.1 zatytułowanym *Zaczyny cementowe* Autorka analizuje wpływ hydrofobizacji objętościowej za pomocą trietoksyoktylosilanu na proces hydratacji cementu. Stwierdza, że „Pik widoczny na krzywej kalorymetrycznej związany jest z hydratacją  $C_3S...$ ”. Niemniej jednak na krzywej DTA(TG) brak jest dowodów potwierdzających obecność tej fazy.

3. Niezwykle wartościowe jest wykonanie przez Autorkę badań zaczynów w mikroskopie skaningowym, który w połączeniu z analizą dyspersji jest nie tylko metodą jakościowej analizy materiałów, ale także jest narzędziem pozwalającym określić skład pierwiastkowy próbek.

Szkoda, że stosunkowo niewielka uwaga została poświęcona tej metodzie przez Doktorantkę. Pewne stwierdzenia przytoczone w dysertacji, mogłyby zostać udowodnione w wyniku badania w mikroskopie skaningowym.

Poniżej przedstawiam kilka uwag, głównie dotyczących badań przeprowadzonych za pomocą mikroskopii skaningowej, które nie mają na celu umniejszenia wartości merytorycznej pracy, ale być może okażą się przydatne w dalszej analizie, a Doktorantka rozważy ich uwzględnienie:

a. zdjęcia powierzchni zaczynów wykonane przez Autorkę w skaningowym mikroskopie elektronowym ukazują fazy C-S-H, ettringit oraz portlandyt. Autorka opisuje te fazy w sposób ogólny, nie podając ich wymiarów ani nie oznaczając ich na



fotografiach, co mogłoby ułatwić identyfikację poszczególnych faz, szczególnie osobom niewprawionym w interpretacji wyników tą metodą. Również ilościowa analiza chemiczna metodą EDS w wybranych punktach mogłaby potwierdzić obecność tych faz;

b. potwierdzeniem obecności fazy C-S-H, ettringitu oraz portlandytu w materiałach cementowych byłoby zastosowanie rentgenowskiej analizy fazowej (XRD), która identyfikuje nie tylko skład fazowy, ale także ilościowy faz; na podstawie dyfraktogramów można by również zidentyfikować produkty karbonatyzacji: węglanu wapnia w postaci kalcytu  $\text{CaCO}_3$ , który może wystąpić w trzech odmianach polimorficznych tj. aragonitu, kalcytu oraz walerytu;

c. Autorka w dysertacji wskazuje, że:

*„podwyższona temperatura wpływa na strukturę wewnętrzną materiału, przyczyniając się do powstawania mikropęknięć i rys, co prowadzi do zwiększonej absorpcji kapilarnej wody”* (str. 119, Rozdział 6.2 *Zaprawy cementowe*), albo

*„Obniżenie wytrzymałości na ściskanie, wzrost porowatości oraz pojawienie się porów o większych średnicach sugeruje, że przyczepność zaczynu cementowego do ziaren kruszywa uległa pogorszeniu, a porowatość strefy przejściowej wzrosła”* (str. 120); lub

*„...są uszkodzenie struktury wewnętrznej materiału, tj. mogły pojawić się rysy czy spękania, przez które do wnętrza materiału absorbowana była większa ilość cieczy”* (str. 142, *Dyskusja wyników*).

Sformułowane wnioski przez Doktorantkę mogłyby znaleźć potwierdzenie w analizie mikrostruktury betonów w mikroskopie skaningowym lub optycznym. Zobrazowałyby fazy (ich postać występowania, wymiary), strefę kontaktową zaczynu z kruszywem, czy jest zwarta i szczelna lub porowata oraz defekty strukturalne w postaci, np. mikrorys.

Prawdopodobnie Autorce udało by się również wykazać przenikanie silanów do zaczynów, tworzenie wokół ziaren cementu hydrofilowych warstw adsorpcyjnych, powodujących zahamowanie procesów hydratacji cząstek cementu.

W betonach poddanych karbonatyzacji możliwe byłoby również zidentyfikowanie miejsc, w których proces ten zachodzi, na przykład w obszarach nagromadzeń

wodorotlenku wapnia, do których dociera dwutlenek węgla podczas karbonatyzacji. Ponadto, można by stwierdzić, czy pory są wypełnione węglanem wapnia powstałym w wyniku tego procesu, co prowadzi do zmniejszenia porowatości betonu.

4. Na stronie 54 Autorka stwierdza, że hydrofobizacja powierzchniowa jest procesem kosztownym, jednak nie popiera tej tezy ani cytatem, ani własną analizą. Czy Doktorantka mogłaby przedstawić ogólne porównanie kosztów związanych z realizacją hydrofobizacji powierzchniowej w porównaniu do hydrofobizacji objętościowej, uwzględniając zarówno aspekty ekonomiczne, jak i technologiczne obu metod?

5. Na stronie 113, w Rozdziale 6.2. dotyczącym zapraw cementowych Autorka stwierdza, że „zastosowanie domieszek hydrofobizujących w zaprawie umożliwiło ograniczenie ilości absorbowanej wody” odwołując się między innymi do rys. 6.7A-B. Niemniej jednak, wydaje się, że brak szczegółowego opisu dotyczącego tych czterech wykresów utrudnia ich interpretację; to samo dotyczy absorpcji kapilarnej wody w betonie (Rys. 6.13, 6.14 A, B) oraz zapraw z 50% dodatkiem granulowanego żużla wielkopieczowego oraz pyłu krzemionkowego (Rys. 7.4, 7.8).

6. Według recenzenta brakuje analizy statycznej oraz zależności korelacyjnych między parametrami chociażby absorpcji wody a wytrzymałością na ściskanie, porowatością a wytrzymałością na ściskanie. Proszę o wskazanie, jaką metodę statystyczną można byłoby zastosować w omawianych przypadkach?

## **Podsumowanie**

Mimo drobnych uwag przedstawionych powyżej, biorąc pod uwagę wartość merytoryczną, jakość i zakres wykonanych badań laboratoryjnych oceniam pracę doktorską Pani mgr inż. Kaliny Materak pozytywnie. Jest rozprawą zawierającą wartościowe dane, które poszerzają wiedzę w zakresie skutecznego i efektywnego wykonania zabiegu hydrofobizacji objętościowej materiałów cementowych z uwzględnieniem sposobu ich kondycjonowania. Wyniki badań mają również istotny aspekt użytkowy, gdyż mogą znaleźć szerokie praktyczne zastosowanie stanowiąc cenne informacje dla producentów domieszek.

Autorka pracy wykazała się dobrą znajomością tematyki, dużą samodzielnością naukową i badawczą, właściwie dobrała i opanowała metody badawcze oraz zinterpretowała wyniki badań.

Reasumując z pełnym przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Kaliny Materak pt. „Wpływ hydrofobizacji objętościowej związkami krzemoorganicznymi na właściwości i trwałość materiałów cementowych” spełnia wszystkie kryteria właściwe dla rozpraw doktorskich, co uzasadnia postawienie wniosku o przyjęcie rozprawy doktorskiej, dopuszczenie jej do publicznej obrony i kontynuowanie czynności w ramach przewodu doktorskiego.

-  


