

Dr hab. inż. Zbigniew Perkowski, prof. uczelni
Politechnika Opolska
Wydział Budownictwa i Architektury
Katedra Fizyki Materiałów
Katowicka 48, 45-061 Opole
tel.: 77 449 85 57
e-mail: z.perkowski@po.edu.pl

Opole, 16.09.2024 r.

RECENZJA

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

1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawę formalną recenzji stanowi pismo z dnia 09.07.2024 r., skierowane do mnie przez Przewodniczącego Rady ds. Stopni Naukowych w dyscyplinach Inżynieria Lądowa, Geodezja i Transport, Architektura i Urbanistyka Politechniki Łódzkiej, prof. dra hab. inż. Dariusza Gawina, z informacją o powołaniu mnie, zgodnie z Uchwałą Rady nr 2.10/56/2024 z dnia 9.07.2024 r., na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Kaliny Materak pt.: „*Wpływ hydrofobizacji objętościowej związkami krzemoorganicznymi na właściwości i trwałość materiałów cementowych*”. Do pisma załączono kopię pracy doktorskiej i stosowne dokumenty. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Marcin Koniorczyk, a promotor pomocniczym dr inż. Alicja Wieczorek.

Niniejsza opinia pracy doktorskiej została sporządzona, biorąc pod uwagę zapisy zawarte w art. 187 Ustawy z dn. 20 lipca 2018 r. – „*Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*” z późniejszymi zmianami.

2. Układ i zawartość rozprawy

Rozprawa doktorska liczy 252 strony i składa się kolejno z następujących części: spisu treści, 8 rozdziałów (łącznie z wprowadzeniem i wnioskami końcowymi), bibliografii, 7 załączników i streszczenia. W pracy zamieszczono ponumerowanych: 65 rysunków, 64 tabele, 30 wzorów i 282 przypisy bibliograficzne (w tym 35 normatywów, 9 kart charakterystyk produktów i 5 źródeł internetowych).

We wprowadzeniu (str. 5-10) przedstawiono zwięźle przedmiot, cel, hipotezy badawcze i zakres pracy. Podkreślono coraz większe zainteresowanie badaczy na świecie tematyką hydrofobizacji materiałów cementowych z uwagi na płynące stąd możliwości zwiększenia ich trwałości. W sposób naturalny związane jest to z ograniczeniem zużycia takich materiałów w aspekcie „eko-efektywności”. Doktorantka nakreśliła cel dysertacji, jakim jest kompleksowe eksperymentalne zbadanie wpływu hydrofobizacji objętościowej związkami krzemoorganicznymi na przebieg hydratacji, wytrzymałość, absorpcję wody i trwałość zaczynów, zapraw i betonów cementowych. W sposób skrótowy uzasadnia podjęcie się tej tematyki, podkreślając w szczególności, że dotychczas brak jest wyczerpującego ujęcia zagadnienia w przypadku uwzględnienia takich dodatków mineralnych w spoiwie jak pył krzemionkowy czy żużel wielkopiecowy. Na tej podstawie formułuje 4 hipotezy badawcze, które wyznaczają partykularne cele badań przedstawionych w dalszej części rozprawy. Zostaną one szerzej omówione w punkcie 3.2 recenzji. Należy w tym miejscu zauważyć, że analizę literatury dotyczącej tematyki pracy i dyskusję luk badawczych Doktorantka przeprowadza bardziej szczegółowo dopiero po omówieniu własnych badań eksperymentalnych w rozdziałach 6 i 7. Taka konstrukcja przeglądu literatury nie jest typowa w przypadku dysertacji. Zdaniem recenzenta, czytelnik, jeśli nie ma ku temu

szczególnych powodów, powinien zostać przygotowany do poznania aktualnego stanu wiedzy w sposób pełny już na początku opracowania.

Rozdział 2 (str. 11-62) stanowi obszerny opis podstawowych wiadomości związanych z tematyką rozprawy. W tym kontekście przedstawiono najważniejsze informacje na temat cementu, dodatków mineralnych i domieszek, a także ich rolę w procesie wiązania porowatych materiałów cementowych. Omówiono także ogólnie formy i transport wilgoci w materiałach porowatych, rodzaje korozji oraz mrozoodporność betonów i zapraw. Na końcu rozdziału opisano bardziej szczegółowo ich hydrofobizację – w szczególności za pomocą związków krzemooorganicznych, w tym trietoksyoktylosilanu.

Rozdział 3 (str. 63-68) to krótki opis najważniejszych charakterystyk technicznych składników wykorzystanych do wykonania próbek badanych zaczynów, zapraw i betonów (cement CEM I 42,5 R-NA; mielony żużel wielkopiecowy, mikrokrzemionka, domieszki upłynniające, 4 komercyjne środki hydrofobizujące na bazie trietoksyoktylosilanu, piasek rzeczny, łamane kruszywo granitowe, woda). Domieszki hydrofobizujące w masie oznaczono jako H1 (mieszalna z wodą), H2 (częściowo mieszalna z wodą) i H3 (niemieszalna z wodą), a środek do impregnacji powierzchni jako HP. Warto podkreślić, że domieszki H1-H3 i HP zostały wybrane jako najskuteczniejsze ze znacznie szerszej grupy dostępnych środków krzemooorganicznych na podstawie wstępnych badań zaczynów i zapraw, które opisano szczegółowo w załączniku I.

Następny rozdział 4 (str. 69-92) stanowi zwięzły opis technik pomiarowych (ich podstaw, sposobu prowadzenia według odpowiednich norm, interpretacji i ograniczeń), które Doktorantka wykorzystywała w swoich eksperymentach.

Kończąc omawianie wstępnej części pracy doktorskiej, za którą uważam rozdziały 2-4, należy stwierdzić, że przedstawienie w nich w sposób dość obszerny opisanych wyżej wiadomości jest jak najbardziej słuszne z uwagi na zwiększenie klarowności dalszych opisów badań i dyskusji wyników.

Rozdział 5 (str. 93-98) poświęcono omówieniu preparacji próbek badanych materiałów w zależności od rodzajów prowadzonych eksperymentów. W przypadku zaczynów zaplanowano kalorymetrię, porozymetrię rtęciową, termiczną analizę różnicową, termograwimetrię, mikroskopię elektronową, pomiary sorpcji wilgoci i kąta zwilżania. W przypadku zapraw o „normowych” proporcjach spoiwa, wody i piasku były to badania zawartości powietrza w świeżej mieszance, a po jej stwardnieniu absorpcji kapilarnej, wytrzymałości na ściskanie i porozymetria rtęciowa. Z kolei na betonach zaplanowano badania konsystencji i zawartości powietrza w świeżej mieszance, a po stwardnieniu absorpcji kapilarnej i wytrzymałości na ściskanie próbek referencyjnych, „slab test” oraz badania mrozoodporności po 100 i 150 cyklach połączonych także z oceną zmian absorpcji kapilarnej, karbonatyzacji, wytrzymałości i głębokości wnikania wody pod ciśnieniem. Co istotne, liczność przygotowanych próbek w tak wielu eksperymentach nie budzi zastrzeżeń w kontekście analizy wyników, biorąc pod uwagę również pracochłonność tych badań. W przypadku każdego rodzaju zaczynu, zaprawy i betonu przygotowano serie próbek referencyjnych oraz z domieszkami hydrofobizującymi H1 w ilości 0,8% i 3%, H2 w ilości 1% oraz H3 w ilości 0,3% masy spoiwa. Serię próbek z betonów uzupełniono także o te, które impregnowano powierzchniowo za pomocą środka HP. Ilości domieszek dobrano jako maksymalnie zalecane przez producentów z wyjątkiem 3% domieszki H1, której udział zwiększono ze względów poznawczych. W zaczynach i zaprawach bez i z dodatkami mineralnymi zachowano stosunek spoiwa do wody 0,5; a w betonach wynosił on 0,4.

Rozdziały 6 (str. 99-146) i 7 (str. 147-170) stanowią najważniejszą część rozprawy. Dotyczą one szczegółowego omówienia i dyskusji własnych wyników eksperymentalnych. Początek rozdziału 7 uzupełniono także o składy zaczynów i zapraw z dodatkami mineralnymi, których nie omówiono w rozdziale 5.

Jako pierwsze z wyników badań przedstawiono krzywe kalorymetryczne zaczynów na bazie CEM I, wykazując istotny wpływ rodzaju domieszki i jej ilości na wydłużenie czasu indukcji, zmniejszenie wydzielanego ciepła i ograniczenie reakcji hydratacji (w szczególności powstawania portlandytu). Nastąpiło to na skutek utrudnionego dostępu wody do hydrofobizowanych ziaren cementu, jak i mniejszej dostępności wody z powodu zachodzącej hydrolizy i polikondensacji silanu. Badania w trakcie ogrzewania próbek wykazały zmiany w ubytkach masy i wydzielanego ciepła podczas dehydratacji, świadcząc również o zróżnicowanym przebiegu hydratacji w zależności od zastosowanego środka. Z kolei porozymetria we wszystkich przypadkach domieszek wykazała przede wszystkim zwiększenie średnicy porów i zmniejszenie ich powierzchni oraz zachowanie na zbliżonym poziomie

całkowitej objętości porów. Mikroskopia skaningowa pozwoliła na stwierdzenie, że jedynie przedozowanie środka H1 zmieniło zasadniczo strukturę zaczynu w kierunku pozbawiania jej form krystalicznych. We wszystkich przypadkach wykazano także zmniejszenie stężenia wilgoci zarówno przy sorpcji jak i desorpcji, natomiast pomiar kąta zwilżania świadczył, że z wyjątkiem H3 pozostałe domieszki pozwoliły uzyskać hydrofobowe właściwości powierzchni.

Badania zapraw na bazie CEM I potwierdziły m.in. takie informacje, że zastosowane domieszki hydrofobizujące generalnie zwiększają zawartość powietrza w świeżej mieszance, a po jej stwardnieniu istotnie zwiększają porowatość i średnicę porów, gdzie, m.in., może być za to odpowiedzialna zwiększona porowatość strefy przejściowej kruszywo-zaczyn. Zwiększenie średnicy i objętości porów może też rzutować na zwiększenie mrozoodporności hydrofobizowanych materiałów cementowych. Z kolei ulega zmniejszeniu współczynnik absorpcji kapilarnej wody – w większym stopniu, nawet ok. 7-krotnie, jeśli zastosujemy środki hydrofobizujące mieszalne z wodą i w większej ilości, ale jednocześnie zauważalnie ulega zmniejszeniu wytrzymałość na ściskanie – generalnie silniej wraz ze zwiększeniem dozowania środka, co pokazano na przykładzie domieszki H1.

Wyniki badań betonów referencyjnych na bazie CEM I zasadniczo potwierdziły jakościowo analogiczne wyniki dotyczące zapraw w przypadku pomiaru zawartości powietrza w świeżej mieszance, absorpcji kapilarnej i wytrzymałości na ściskanie, przy czym nie wykazano praktycznie istotnego ograniczenia absorpcji wody przy stosowaniu środka H3, dlatego pominięto go w dalszych badaniach betonów. Ponadto nie wykazano istotnych zmian konsystencji świeżej mieszanki w zależności od zastosowania domieszek H1-H3. Z kolei impregnacja powierzchniowa w zasadzie nie wpłynęła na zmianę wytrzymałości, jednak znacznie ograniczyła absorpcję kapilarną, uzyskując ten sam jej poziom co najbardziej skuteczna w tym zakresie domieszka H1 dodana na całą objętość w ilości 3% masy spoiwa. Interesujących, nowych i kompleksowych wyników dostarczyły w omawianym kontekście badania trwałościowe betonów. Po 100 cyklach mrozowych współczynnik absorpcji kapilarnej w przypadku stosowania środków H1 i H2 pozostawał na niezmiennym poziomie i był zmniejszony od ok. 2 do 4 razy w porównaniu do betonu referencyjnego, przy czym z powodu działania mrozu współczynnik betonu referencyjnego zwiększył wartość o ok. 20%. Natomiast impregnowana powierzchnia betonu straciła w tym zakresie całkowicie swoje właściwości ochronne. Po 150 cyklach mrozowych współczynnik absorpcji betonu referencyjnego wzrósł już prawie 3-krotnie, przy czym w betonie hydrofobizowanym objętościowo środkiem H1 w ilości 0,8% masy spoiwa był on dalej ok. 4-krotnie mniejszy. W porównaniu, środki H1 i H2 dodane odpowiednio w ilości 3% i 1% masy spoiwa zaczęły już istotnie tracić swoje właściwości ochronne względem betonu. Procentowy spadek wytrzymałości pozwolił na przypisanie stopnia mrozoodporności F100 tylko betonom hydrofobizowanym, a F150 betonom ze środkami H1 i H2 domieszkowanymi w ilości odpowiednio 0,8% i 1% masy spoiwa. Zbliżone wnioski płyną także z badań postępu przyspieszonej karbonatyzacji betonu i wnikania wody pod ciśnieniem. Przykładowo, po 150 cyklach mrozowych stwierdzono w betonie z domieszką H1 w ilości 0,8% masy spoiwa najmniejszy zasięg karbonatyzacji poniżej poziomu pH 9,5 jak i wnikania wody (odpowiednio 2 i 12 mm). Z kolei impregnowane powierzchniowo próbki o grubości 100 mm podległy karbonatyzacji poniżej poziomu pH 9,5 w całości, a ich uszkodzenia uniemożliwiały badania wnikania wody. Na koniec tej części prac laboratoryjnych przedstawiono ocenę odporności betonu na cykliczne zamarzanie i rozmarzanie w obecności soli odładzających (do 56 cykli), które w porównaniu również uplasowały jako najkorzystniejsze dozowanie środka H1 w ilości 0,8% masy spoiwa, jednak najniekorzystniejsze okazało się już dodanie tego samego środka w ilości 3%. W uzupełnieniu do poprzednich testów, badania mrozowe ukazały w pełni, jak ważne jest umiejętnie dobranie rodzaju i ilości środków hydrofobizujących w kontekście zwiększenia trwałości betonu, w tym ograniczenia wnikania wody pod ciśnieniem. Niepoprawnie przeprowadzona hydrofobizacja przyniesie bowiem efekty wręcz odwrotne.

Ostatnie z przedstawionych badań dotyczą zaczynów i zapraw na bazie CEM I i mielonego żużla wielkopiecowego (w stosunku wagowym 1:1) oraz CEM I i mikrokrzemionki (w stosunku wagowym 9:1). Krzywe kalorymetryczne zaczynów dostarczyły jakościowo analogicznych wyników jak w przypadku tych, które wykonano tylko na bazie CEM I. Wydłużony został czas indukcji i zmniejszono ilość wydzielanego ciepła hydratacji, przy czym oczywiście jego całkowita ilość została odpowiednio zmniejszona w porównaniu do materiałów, w których zastosowano tylko cement klinkierowy. Porozymetria zaczynów z żużlem wykazała, że jedynie przedozowanie środka H1 zwiększyło istotnie średnicę porów, zmniejszając ich powierzchnię. We wszystkich pozostałych

przypadkach średnia średnica i powierzchnia porów zostały na zbliżonym poziomie w stosunku do próbek referencyjnych, natomiast porowatość całkowita dla każdego środka w zasadzie nie uległa znaczącym zmianom. Porozymetria zaczynów z mikrokrzemionką również nie pozwoliła na określenie wyraźnych tendencji zmian charakterystyk porowatości poza tym, że we wszystkich przypadkach powierzchnia porów uległa zmniejszeniu o ok. 10%. W wyniku zastosowania domieszek hydrofobizujących do zapraw z dodatkami, podobnie jak w przypadku zapraw tylko na bazie CEM I, zmniejszono współczynnik absorpcji kapilarnej w porównaniu do wyników referencyjnych, zachowując tendencję, że środek H3, niemieszalny z wodą, wykazał najmniejsze ograniczenie podciągania, a przedozowany środek H1, mieszalny z wodą, największe. W tym ostatnim przypadku współczynnik absorpcji wody zmniejszył się ok. 7-krotnie, kiedy dodano żużel, i ok. 4-krotnie, kiedy dodano mikrokrzemionkę. Co interesujące, w wyniku zastosowania domieszek hydrofobizujących zaobserwowano zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie zapraw z mikrokrzemionką od kilkunastu do kilkudziesięciu procent. Z kolei w przypadku zapraw z żużlem kilkunastoprocentowe zmniejszenie wytrzymałości wystąpiło tylko dla środka H1 mieszalnego z wodą, natomiast środki H2 i H3, częściowo lub niemieszalne z wodą, zwiększyły ją od kilku do kilkunastu procent w porównaniu do zapraw referencyjnych. Badania te potwierdziły, że odpowiednie zastosowanie domieszek z trietoksyoktylosilanem znajduje miejsce w skutecznej hydrofobizacji objętościowej również w przypadku materiałów cementowych z dodatkami takimi jak żużel czy mikrokrzemionka, jednak niesie to ze sobą ograniczenia w kształtowaniu wytrzymałości. Należy podkreślić, że tego typu zestawienie kompleksowych wyników eksperymentalnych stanowi publikowalny element nowości w literaturze przedmiotu.

W ostatnim rozdziale 8 (str. 171-174) dokonano podsumowania pracy, sformułowano wnioski końcowe i zasygnalizowano dalsze kierunki badań. W załącznikach I-VII (str. 193-248) słusznie zamieszczono szczegółowe wyniki przeprowadzonych pomiarów na wszystkich próbkach, ich wartości średnie i odchylenia standardowe, których bezpośrednie wprowadzenie w rozdziałach 6 i 7 utrudniłoby czytanie pracy.

W podsumowaniu niniejszego punktu stwierdzam, że układ rozprawy jest generalnie prawidłowy (kolejność rozdziałów i omawianych zagadnień, kompozycja, umiejscowienie rysunków i tablic) z wyjątkiem, wspomnianego na początku tego punktu, przeniesienia części studium literatury do rozdziałów 6 i 7, co może być odbierane jako dyskusyjne. Należy podkreślić, że strona graficzna pracy została przygotowana bardzo starannie, a poruszana problematyka jest przedstawiona w sposób zrozumiały. Spis cytowanej literatury jest w zupełności wystarczający. Zawartość dysertacji pozwala stwierdzić recenzentowi, że Kandydatka posiada ogólną wiedzę teoretyczną, wymaganą na poziomie pracy doktorskiej w dyscyplinie inżynieria lądowa, geodezja i transport. Ponadto sposób ustalenia programu badań świadczy o zdobyciu przez Doktorantkę umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Gdziekolwiek można znaleźć drobne usterki redakcyjne (np. patrz punkt 4), lecz nie rzutują one na wartość merytoryczną pracy doktorskiej.

3. Ocena merytoryczna rozprawy

3.1. Ocena doboru tematyki

W dniu dzisiejszym główne wyzwania, jakie stoją przed inżynierią budowlaną, to m.in. istotne zmniejszenie śladu węglowego i efektywna ochrona środowiska naturalnego. Z powodu nieodzownego zastosowania klinkieru cementowego w gospodarce, przy produkcji którego występuje nie dająca się zmniejszyć emisja procesowa CO₂, każde działanie dążące do zwiększenia trwałości materiałów cementowych jest jedną z możliwych odpowiedzi na takie wyzwania, gdyż w pewnym stopniu zawsze ograniczy to stale rosnące zapotrzebowanie na materiały wiążące. Opiniowana rozprawa doktorska wpisuje się jak najbardziej w te zagadnienia poprzez to, że:

- przedstawia kompleksowe, w części nowe jakościowo lub ilościowo wyniki badań na temat mechanizmów hydrofobizacji objętościowej związkami krzemoorganicznymi materiałów cementowych w celu skutecznego i prostego technologicznie zwiększenia ich trwałości,

- badania te obejmują swym zakresem również przypadek hydrofobizacji materiałów cementowych z dodatkami mineralnymi, które, będąc przetworzonymi odpadami z produkcji przemysłowej, mają w oczywisty sposób mniejszy ślad węglowy w porównaniu do zmielonego klinkieru.

Na podstawie przytoczonej argumentacji pozytywnie oceniam dobór tematyki rozprawy doktorskiej jako aktualnej i potrzebnej.

3.2. Ocena celów badawczych i sposobu ich osiągnięcia

Wychodząc naprzeciw stwierdzonym lukom w literaturze techniczno-naukowej nt. badań hydrofobizacji zaczynów, zapraw i betonów, Autorka postawiła 4 hipotezy. W szczególności dotyczą one tego, że:

- 1) stosowanie trietoksyoktylosilanu do hydrofobizacji w masie pozwala na skuteczną ochronę przed wodą materiałów na bazie cementu;
- 2) poprawia to ich trwałość, a w szczególności mrozoodporność, odporność na wnikanie wody pod ciśnieniem i ogranicza karbonatyzację;
- 3) powoduje to istotne zmiany w przebiegu ich hydratacji, strukturze wewnętrznej i we właściwościach mechanicznych;
- 4) stosowanie trietoksyoktylosilanu umożliwia skuteczną hydrofobizację w masie także materiałów na bazie cementu portlandzkiego, w których zastąpiono jego część dodatkami takimi jak pył krzemionkowy czy mielony żużel wielkopiecowy, przy czym wpływa to jednocześnie na przebieg hydratacji i tym samym, po stwardnieniu, na kształtowanie właściwości takich materiałów.

Hipotezy te wyznaczyły Doktorantce spójny i logiczny tok dalszego postępowania. Jej celem stało się więc dostarczenie dowodów eksperymentalnych, które hipotezy te potwierdzą. Tak sformułowane cele musiały ambitnie z góry zakładać przeprowadzenie żmudnych i szeroko zakrojonych prac laboratoryjnych na licznej grupie próbek różnego typu. Wymagało to także zastosowania różnych technik laboratoryjnych, których opanowanie od strony teoretycznej i praktycznej nie jest łatwe. Należy w tym miejscu podkreślić, że Autorka umiejętnie je zaplanowała i konsekwentnie realizowała, wyciągając poprawne i interesujące wnioski w ramach dyskusji prowadzonych nad wynikami eksperymentów. Świadczy to jednocześnie o osiągnięciu przez nią umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Cele wyznaczone w ramach hipotez badawczych należy określić jako logicznie ze sobą powiązane, uzupełniające się i mające wymiar zarówno praktyczny (patrz punkt 3.1) jak i poznawczy (patrz punkt 3.3). Z wymienionych powodów oceniam bardzo pozytywnie postawione w pracy cele badawcze.

3.3. Ocena osiągnięć naukowych

Zdaniem recenzenta przedstawione w dysertacji badania eksperymentalne pozwoliły Autorce osiągnąć oryginalne rozwiązania problemów naukowych, które spełniają w pełni wymogi ustawowe. Najważniejsze z nich to:

- 1) wykazanie istotnych różnic w skuteczności hydrofobizacji objętościowej, przebiegu hydratacji, kształtowania mikrostruktury i trwałości porowatych materiałów cementowych (w tym z dodatkiem żużla wielkopiecowego albo mikrokrzemionki) w zależności od stężenia domieszkowanego trietoksyoktylosilanu oraz sposobu preparacji i właściwości zawierającego go środka;
- 2) wykazanie, że niesłuszne są jednoznaczne opinie spotykane w literaturze, że hydrofobizacja objętościowa nie ogranicza wnikania wody pod ciśnieniem do materiałów na bazie cementu;
- 3) przedstawienie kompleksowych badań ukazujących korzystny wpływ hydrofobizacji objętościowej za pomocą trietoksyoktylosilanów na zamiany współczynnika absorpcji kapilarnej, zasięgu wnikania wody pod ciśnieniem i karbonatyzacji w betonach na bazie cementu portlandzkiego, które zostały poddane cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu;

- 4) przedstawienie badań ukazujących korzystny wpływ hydrofobizacji objętościowej za pomocą trietoksyoktylosilanów na zamiany współczynnika absorpcji kapilarnej zaczynów i zapraw na bazie cementu portlandzkiego z dodatkiem żużla wielkopieczowego albo mikrokrzemionki;
- 5) jednoznaczne wykazanie, że, w porównaniu do hydrofobizacji w masie, hydrofobizacja za pomocą impregnacji powierzchniowej ma bardzo ograniczony wpływ na zabezpieczenie betonów cementowych przed niekorzystnym działaniem cykli mrozowych.

4. Uwagi

- 1) We wzorze (11) po lewej stronie równania powinno być ΔF , a nie Δp .
- 2) W ramach pracy inny sposób dozowania środka H3 w porównaniu do środków H1 i H2 wynika zapewne z tego, że nie jest on mieszalny z wodą – zgodnie z danymi podanymi w tabeli 3.5. Przy opisie preparacji próbek brakuje wyraźnej informacji, dlaczego środek H3 dodaje się dopiero po wstępnym zmieszaniu spoiwa, kruszywa i wody, a H1 i H2 miesza się od razu z wodą. Możliwość mieszalności z wodą środka hydrofobizującego (lub jej brak) jak i możliwość jego równomiernego rozprowadzenia w mikro- i nanoskali może być również jedną z przyczyn wyraźnego innego wpływu H3, w odróżnieniu od H1 i H2, na szereg właściwości materiałów cementowych, które zbadano w ramach pracy.
- 3) Na str. 119 sugeruje się, że różnice w absorpcji kapilarnej zapraw widoczne na rys. 6.7 wynikają z tego, że próbki suszone w wyższej temperaturze ulegają na skutek naprężeń termiczno-skurczowych spękaniami, przez co większa będzie ich absorpcja wody. Może to jednak wynikać również z mniejszej wilgotności próbek w momencie rozpoczęcia pomiarów. Wskazany byłby więc pomiar wilgotności próbek świadków w chwili rozpoczęcia procesu absorpcji w celu większego uwiarygodnienia lub uzupełnienia tego stwierdzenia.
- 4) W pracy wskazane byłoby ilustrowanie rozkładów porowatości także za pomocą krzywych całkowych oraz dodatkowo w sposób porównawczy za pomocą krzywych całkowych albo różniczkowych na jednym wykresie dla różnych domieszek w tym samym materiale.
- 5) Wykazano, że hydrofobizacja materiału cementowego ogranicza przebieg hydratacji, a więc mamy więcej relikwów ziaren cementu. Może to również, choć w niewielkiej części, tłumaczyć zwiększoną trwałość po cyklach mrozowych niektórych hydrofobizowanych betonów, w których może dochodzić do opóźnionej hydratacji relikwów i ograniczonego „zabliźniania się” powstających mikrorys.
- 6) W tabeli 6.13 zamiast „1%_H1” powinno być „1%_H2”.
- 7) W tabelach, w których podaje się skład ilościowy badanych zaczynów i zapraw (np. tabela 5.1), przy domieszce hydrofobizującej oznaczonej jako „3%_H1” powinno być 13,5 g, a nie 12,5 g, gdyż podany procent wg opisu odnosi się do masy spoiwa.

5. Wnioski końcowe

W swojej rozprawie doktorskiej mgr inż. Kalina Materak przedstawiła rezultaty badań nad hydrofobizacją objętościową trietoksyoktylosilanem szeregu materiałów porowatych na bazie cementu. Pozwoliły one Doktorantce na eksperymentalne potwierdzenie, że przy odpowiednim doborze i domieszkowaniu środków zawierających taki związek krzemoorganiczny jest możliwe skuteczne podniesienie trwałości zapraw i betonów cementowych – w tym tych, które w spoiwie zawierają także mielony żużel wielkopieczowy albo mikrokrzemionkę. Stanowi to najważniejsze osiągnięcie rozprawy. Warto podkreślić, że wyniki mają charakter kompleksowy i nie ograniczają się do analizy małej liczby czynników, a obejmują zagadnienia związane z absorpcją kapilarną, mikrostrukturą, rozkładem porów, przebiegiem hydratacji, mrozoodpornością i karbonatyzacją. Takie ujęcie problemu wymagało od Kandydatki zaznajomienia się z podstawami i zdobycia umiejętności prowadzenia wielu żmudnych eksperymentów, które wykonuje się współcześnie w laboratoriach materiałów budowlanych.

Warto podkreślić, że przedstawione badania wymagają dalszego rozwoju, na co Doktorantka sama zwraca uwagę w ostatnim rozdziale. Otwiera to przed nią drogę w przyszłości do twórczej pracy naukowej.

Na podstawie analizy przedłożonej do opinii dysertacji mogę stwierdzić, że nakreślone na jej wstępie hipotezy badawcze zostały potwierdzone i spełnia ona wymagania ustawowe. W toku dociekań

Autorka osiągnęła oryginalne rozwiązania problemów naukowych, a także wykazała się ogólną wiedzą w ramach dyscypliny inżynieria lądowa, geodezja i transport oraz umiejętnością samodzielnego planowania i prowadzenia badań naukowych.

Uwagi wymienione w punkcie 2 i 4 mają charakter edycyjny, porządkowy lub służą wywołaniu dyskusji naukowej.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska autorstwa Pani mgr inż. Kaliny Materak spełnia wymagania, o których mowa w Ustawie z dnia 20.07.2018 r. – „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” i stawiam wniosek o dopuszczenie rozprawy do publicznej obrony.