

prof. dr hab. inż. Elżbieta Horszczaruk  
Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Szczecin, dnia 21.10. 2023 r.

## **RECENZJA**

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Wiolety Iskry-Kozak**  
**pt.: „Struktura i właściwości kompozytów cementowych modyfikowanych**  
**nanocząstkami”**

z dziedziny nauk inżynieryjno-technicznych; dyscypliny: Inżynieria Lądowa, Geodezja i  
Transport

Promotor: dr hab. inż. Janusz Konkol, prof. PRz

### **1. Podstawa formalna opracowania recenzji**

Podstawę formalną opracowania recenzji stanowi pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Lądowa, Geodezja i Transport Politechniki Rzeszowskiej prof. dra hab. inż. Tomasza Siwowskiego, z dn. 14 lipca 2023 r., wynikające z uchwały Rady Dyscypliny z dn. 12 lipca 2023 r., powołującej mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Wiolety Iskry-Kozak w postępowaniu prowadzonym wg przepisów Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki.

### **2. Charakterystyka ogólna rozprawy**

Rozprawa ma charakter doświadczalno-analityczny i dotyczy wpływu nanokrzemionki na parametry mechaniczne i strukturę zapraw cementowych. Przedłożona w formie zwartego opracowania praca liczy łącznie 231 stron i składa się z 7 rozdziałów poprzedzonych wykazem ważniejszych oznaczeń i skrótów stosowanych w rozprawie. Pracę zamyka bibliografia, w której zawarto 271 pozycji zwartych i 10 norm oraz streszczenia w językach polskim i angielskim.

Rozdział 1 jest krótkim wprowadzeniem w tematykę rozprawy, w którym przedstawiono również tezę naukową rozprawy, cel i zakres pracy. Kolejne dwa rozdziały zawierają studia literaturowe, których przedmiotem są: nanotechnologia i nanomodyfikacje kompozytów cementowych ze szczególnym uwzględnieniem nanocząstek ditlenku krzemu popularnie określanych w literaturze mianem nanokrzemionki.

Rozdziały od 3 do 5 zawierają opis badań własnych Autorki. W rozdziałach tych omówiono program badań, plan eksperymentu, zakres i metodykę badań doświadczalnych, dobór podstawowych skalników i ustalenie składu zapraw cementowych oraz wyniki badań. Rozdział 6 zawiera analizę wyników badań, w której Autorka formułuje zależności funkcyjne między wymiarem fraktalnym  $D$  linii profilowej wydzielonej z powierzchni przełomu badanych zapraw a zmiennymi niezależnymi przyjętymi w trakcie eksperymentu. W oparciu o wyniki badań, w rozdziale 7 Autorka dokonała szerokiego podsumowania przeprowadzonych badań i sformułowała 11 wniosków końcowych.

Podsumowując stwierdzam, że układ rozprawy, kolejność prezentowanych wyników oraz poprawność językowa nie budzi zastrzeżeń.

### **3. Ocena merytoryczna rozprawy**

#### **3.1. Ocena ogólna rozprawy**

Recenzowana rozprawa wskazuje na kompetencje Autorki w zakresie samodzielnego prowadzenia badań laboratoryjnych i interpretacji ich wyników. Widoczna jest konsekwencja działań począwszy od literaturowego rozpoznania tematu, poprzez opracowanie planu eksperymentu i zrealizowanie badań z wykorzystaniem nowoczesnych technik i narzędzi badawczych, do próby analizy uzyskanych wyników w oparciu o wykorzystanie metod analizy statystycznej. W oparciu o wyniki tych analiz oraz przegląd literatury Autorka formułuje końcowe wnioski z pracy, w większości trafne i zasadne.

Przedstawione poniżej krytyczne uwagi mają w wielu wypadkach charakter dyskusyjny a ich celem jest pobudzenie Autorki do podjęcia dalszych badań i analiz w celu wyjaśnienia wątpliwości i przygotowywania publikacji.

#### **3.2. Ocena tytułu i tezy pracy**

Zdaniem recenzenta tytuł pracy „Struktura i właściwości kompozytów cementowych modyfikowanych nanocząstkami” nie jest sformułowany prawidłowo. W rozprawie przedmiotem szczegółowych analiz teoretycznych oraz badań własnych był tylko jeden

nanomodifikator – nano-SiO<sub>2</sub>. Tytuł rozprawy sugeruje przeprowadzenie badań przynajmniej dla dwóch różnych nanomodifikatorów. W odniesieniu do struktury kompozytów cementowych, szczególnie w przypadku zastosowania nanomodifikatorów, istotną rolę odgrywają badania mikrostrukturalne, które w rozprawie stanowią niewielki udział w postaci analizy SEM wybranych 4 przełomów próbek z badań zginania.

W kontekście tytułu rozprawy teza naukowa (str. 15) „*Wykazanie pozytywnego wpływu dodatku nanocząstek na strukturę i właściwości kompozytów cementowych*” wymaga uszczegółowienia w odniesieniu do zastosowanego w badaniach nanomodifikatora w postaci nanokrzemionki. Postawiona w tak ogólnej formie przez Autorkę teza naukowa została już udowodniona przez setki badań, z których część opisała Autorka w części teoretycznej rozprawy. Autorka formułując tezę pracy powinna odnieść się do geometrii fraktalnej, którą zastosowała do opisu odporności na pękanie w badanych zaprawach cementowych modyfikowanych nano-SiO<sub>2</sub>.

### 3.3. Ocena części studialnej

Zagadnienia w rozprawie poddane studiom literaturowym dotyczyły głównie podstaw nanotechnologii w zakresie metod otrzymywania nanomateriałów oraz najczęściej stosowanych nanocząstek w materiałach budowlanych takich jak nano-TiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> czy nanorurki węglowe. Opisując właściwości kompozytów cementowych modyfikowanych nano-SiO<sub>2</sub> Autorka skoncentrowała się głównie na najprostszej, amorficznej postaci nanokrzemionki. Takie podejście do zagadnienia jest uzasadnione w kontekście zaplanowanych badań własnych. Jednak zabrakło w rozprawie wyjaśnienia, dlaczego to właśnie nano-SiO<sub>2</sub> w postaci częściowego zamiennika cementu Autorka wybrała do swoich badań. Dzięki właściwości SiO<sub>2</sub> w skali „nano” oraz synergii z innymi materiałami możliwe jest uzyskanie przez kompozyty cementowe cech i właściwości dotychczas niespotykanych. Współczesne badania nanomodyfikacji kompozytów cementowych oparte są głównie na wykorzystaniu łatwości wbudowania cząstek nano-SiO<sub>2</sub> w strukturę kompozytu cementowego. Naokrzemionkę w różnych formach wykorzystuje się jako materiał wiążący inne nanostruktury oraz mikromateriały w kompozycie.

W przeglądzie literatury zabrakło rozdziału poświęconego wyjaśnieniu podstaw geometrii fraktalnej oraz podaniu przykładów zastosowania badań fraktalnych do opisu struktury kompozytów cementowych.

### 3.4. Ocena części badawczej rozprawy

Badania doświadczalne zostały zrealizowane według własnego programu badań Autorki. Starannie dobrano skład 9 zapraw cementowych modyfikowanych nano-SiO<sub>2</sub>, którą zastosowano jako częściowy zamiennik cementu. Wagowy udział nanodomieszki w stosunku do masy cementu wynosił od 0,086% do 2,914% masy spoiwa. Dodatkowo wykonano te same zaprawy bez dodatku nanomodifikatora oraz trzy zaprawy cementowe o różnych wskaźnikach w/c o innej zawartości superplastyfikatora. Należy podkreślić bardzo dużą liczbę próbek analizowanych w badaniach.

W Tab. 4.7 (str. 77) zamieszczono zestawienie ilości składników badanych zapraw. Nie podano czy jest to ilość na 1 dm<sup>3</sup> gotowej zaprawy, czy jak można domniemywać na podstawie podanych w tabeli wartości, ilość składników potrzebna do wykonania 3 beleczek normowych. Autorka podała wartości niektórych składników w gramach z dokładnością do 3 miejsc po przecinku, co w przypadku tych badań jest niezasadne, podobnie jak określenie z taką dokładnością udziału procentowego nano-SiO<sub>2</sub> w stosunku do masy spoiwa. Na rys. 4.2 (str. 75) nie podano wszystkich wartości dla granicznych krzywych uziarnienia.

O ile przyjęty przez Autorkę zakres zmienności współczynnika woda/spoiwo można uznać za zasadny (w/s od 0,43 do 0,57) to procentowy udział nanokrzemionki w stosunku do masy spoiwa przyjęto w badaniach bardzo „ostrożnie”. Wszystkie badania potwierdzają, że do 3% dodatku nano-SiO<sub>2</sub>, przy prawidłowym ich zdyspergowaniu w kompozycie cementowym obserwuje się poprawę cech mechanicznych kompozytu. Problemy widoczne są dopiero w przypadku ilości nano-SiO<sub>2</sub> powyżej 4%-5%, co zależy głównie od prawidłowej dyspersji nanocząstek w kompozycie cementowym. Zdaniem recenzenta Autorka powinna przyjąć szerszy zakres wartości nanododatku w spoiwie, w celu potwierdzenia przydatności zastosowanego wymiaru fraktalnego  $D$  do opisu powierzchni przelomów w przypadku defektów struktury spowodowanych np. aglomeracją nanomateriału w matrycy cementowej.

W toku badań oceniono takie właściwości zapraw cementowych jak: konsystencja, nasiąkliwość, podciąganie kapilarne, wytrzymałość na zginanie i ściskanie oraz odporność na pękanie. Wytrzymałość na zginanie i ściskanie badano po: 3, 7, 28, 90 i 180 dniach. Przeprowadzono również analizę struktury wybranych zapraw z wykorzystaniem analizy SEM. Przy tak dużej liczbie wariantów modyfikacji zapraw Autorka wykonała bardzo dużą liczbę badań, która uprawdopodobnia uzyskane wyniki i stanowi solidną podstawę do analizy statystycznej przeprowadzonej w kolejnym rozdziale rozprawy.

Większość zaplanowanych w ramach eksperymentu badań opisano i wykonano prawidłowo. Jednak w opisie przeprowadzonych badań odporności na pękanie (str. 86) Autorka opisuje badania betonów cementowych o uziarnieniu do 16 mm, a przecież badania prowadzone w rozprawie dotyczyły zapraw cementowych. W opisie metodyki badań (rozdział 5) Autorka przedstawia zdjęcia samych urządzeń, nigdzie nie pokazano badanych próbek.

Krytyczne uwagi dotyczą również jakościowej oceny mikrostruktury z wykorzystaniem analizy SEM. Jak wynika z opisu przygotowania próbek do badania (str. 91), po przycięciu do wymiaru umożliwiającego umieszczenie w mikroskopie, próbki były napyłane złotem. Nie wspomniano nic o sposobie przygotowania próbek i obróbki powierzchni przed badaniem. Ocenę struktury badanych zapraw w rozprawie dokonano w oparciu o 4 zdjęcia wykonane przy różnych powiększeniach oraz nieudokumentowanie stwierdzenia o ograniczeniu rys i mikropęknięć.

Podsumowując, badania w poszczególnych etapach (z pominięciem analizy SEM) zaplanowano prawidłowo i wykonano właściwie. Nie wnoszę zastrzeżeń do metodyki zrealizowanych przez Autorkę badań.

### 3.5. Ocena części analitycznej i wniosków

Na podstawie uzyskanych wyników badań Autorka potwierdziła, podobnie jak inni badacze, że nano-SiO<sub>2</sub> stosowana w ilościach do 3% masy cementu jako zamiennik spoiwa powoduje wzrost wytrzymałości na zginanie i ściskanie zapraw cementowych. Na uwagę zasługuje fakt przeprowadzenia badań wybranych właściwości zapraw cementowych w dużym przedziale czasowym (od 3 do 90 dni), co pozwoliło Autorce ocenić właściwości modyfikowanych kompozytów w młodym wieku oraz w pełni dojrzałych. Autorka przy użyciu programu STATISTICA dokonał analizy danych doświadczalnych wykorzystując prawidłowo szeroki wachlarz testów i analiz statystycznych.

Oryginalnym osiągnięciem Autorki jest wykazanie zależności pomiędzy odpornością na pękanie wyrażoną krytycznym współczynnikiem intensywności naprężeń  $K_{Ic}^S$ , zapraw modyfikowanych nano-SiO<sub>2</sub>, a parametrami fraktograficznymi opisanymi wymiarem fraktalnym  $D$  linii profilowych wydzielonych z powierzchni przełomów tych zapraw. Autorka wykazała, że wymiar fraktalny  $D$  jest zależny od udziału nanokrzemionki w spoiwie oraz stosunku woda/spoiwo.

Autorka podsumowała swoje badania w większości trafnie sformułowanymi wnioskami. Niewielka część wniosków nie wynika z przeprowadzonych badań i nie została

poparta analizą literatury. Uwaga ta dotyczy pierwszego zdania we wniosku nr 1: „*Nanokrzemionka ze względu na duży stosunek powierzchni właściwej do objętości, cechuje się dużą wodożądnością, co wpływa na pogorszenie urabialności świeżych zapraw*”. Autorka tego w rozprawie nie badała. Również stwierdzenie, że: „*W przypadku zastosowania nano-SiO<sub>2</sub> konieczne jest użycie domieszki znacznie redukującej stosunek w/s, w celu uzyskania niezbędnej urabialności kompozytu*” nie jest prawdziwe, bowiem zastosowany przez Autorkę w składzie zapraw superplastyfikator nie redukuje stosunku w/s. Wniosek nr 5 nie wynika z przeprowadzonych badań. Autorka nie przeprowadzała badań betonów wysokich wytrzymałości, w związku z tym wniosek 11 jest w przedstawionej formie niezasadny.

W rozprawie zabrakło również opisanego kierunku dalszych badań naukowych jakie zamierza prowadzić Autorka. Nie jest to co prawda wymóg formalny, ale biorąc pod uwagę obecne zatrudnienie Doktorantki, które jest związane z prowadzeniem badań naukowych, zasadne byłoby opisanie kierunku dalszych badań w rozprawie. Dlatego oczekuję, że Autorka na obronie przedstawi informacje w tym zakresie.

Podsumowując tę część recenzji, wiedzę teoretyczną, warsztat naukowo-badawczy Autorki i umiejętność samodzielnego prowadzenia przez nią badań oceniam pozytywnie.

#### **4. Ocena strony redakcyjnej pracy**

Ogólnie rozprawa napisana jest poprawnym językiem, myśli z reguły formułowane są jasno. Recenzent zauważył jednak pewne uchybienia, które nie mają wpływu na merytoryczną ocenę pracy i nie wymagają one odniesienia Autorki podczas obrony pracy:

- 1) W wykazie oznaczeń i skrótów nie zamieszczono takich oznaczeń jak C-H oraz ITZ, wielokrotnie przywołanych w tekście rozprawy. Nie ma potrzeby umieszczania w wykazie skrótów jednostki nanometr, która jako podjednostka metra opisanego w układzie SI nie wymaga wyjaśnienia.
- 2) W Tabelach od 4.1 do 4.5 podano składy chemiczne i podstawowe właściwości stosowanych materiałów do wykonania zapraw cementowych. Dane zamieszczone w tabelach prawdopodobnie pochodzą z kart technologicznych i w tytule powinno być podane ich źródło.
- 3) W tekście Autorka używa stwierdzenia „liczne badania” powołując się tylko na jedną bądź dwie publikacje (str. 93 i 117).
- 4) Brak osi zliczeń na wykresach XRD pokazanych na rys. 3.8 (str. 40).
- 5) W tekście zauważono kilka literówek takich jak np. str. 79: „w Katedrze Inżynierii i Chemii Śroowiska” czy „większym wymiarem fraktalny” na str. 165.

- 6) Nazwiska autorów cytowanych publikacji w tekście powinny być pisane kursywą.
- 7) Wartości podane w tabelach w pierwszej kolumnie nie powinny być pogrubione. Taki zapis pogarsza znacząco estetykę tabeli.

## 5. Podsumowanie i wniosek końcowy

Zagadnienie wpływu nanokrzemionki na właściwości kompozytów cementowych jest bardzo złożonym zagadnieniem, badanym przez wielu badaczy na świecie. Autorka opiniowanej rozprawy, posługując się biegłymi metodami analizy statystycznej wykazała przydatność geometrii fraktalnej do opisu powierzchni przełomów kompozytów cementowych. Badania i analizy, które przeprowadziła Autorka pozwoliły stworzyć podstawy modelu materiałowego, który po rozszerzeniu zakresu udziału nano-SiO<sub>2</sub> w spoiwie może zostać wykorzystany do projektowania i optymalizacji składu zapraw cementowych z udziałem nanokrzemionki.

Jak wykazano w recenzji, rozprawa doktorska pani mgr inż. Wiolety Iskry-Kozak spełnia wymagania Ustawy w zakresie oryginalnego rozwiązania problemu naukowego, wykazania ogólnej wiedzy teoretycznej Autorki w dyscyplinie naukowej inżynieria lądowa, geodezja i transport oraz wykazania umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę. W związku z tym, w oparciu o przepisy Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, **pozytywnie opiniuję przedłożoną rozprawę doktorską i wnoszę o dopuszczenie pani mgr inż. Wiolety Iskry-Kozak do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria lądowa, geodezja i transport.**

