

Kielce, dn. 18.09.2023 r.

Prof. dr hab. inż. Zdzisława Owsiak
Wydział Budownictwa i Architektury
Politechnika Świętokrzyska
Al. 1000-lecia P.P. 7, 25-314 Kielce

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Marii PIETRAS

pt.: „WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH MODYFIKOWANYCH
DODATKAMI PYLASTYMI A MORFOLOGIA POWIERZCHNI PRZEŁOMU”

opracowanej pod kierunkiem dr hab. inż. Janusza KONKOLA, prof. PRz

1. PODSTAWA FORMALNA OPRACOWANIA RECENZJI

Formalną podstawę opracowania recenzji stanowią:

- Pismo Pana prof. dr hab. inż. Tomasza Siwowskiego, Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynierii Lądowej, Geodezji i Transportu Politechniki Rzeszowskiej z dnia 11 lipca 2023 r. informujące o uchwale Rady Dyscypliny powołującej mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Marii Pietras.
- Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Marii Pietras p.t.: „Właściwości kompozytów cementowych modyfikowanych dodatkami pylastymi a morfologia powierzchni przełomu”

2. CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Przedłożona do oceny praca doktorska Pani mgr inż. Marii Pietras stanowi opracowanie obejmujące wyniki badań właściwości wytrzymałościowych zapraw ze spoiwem cementowym ze zmienną zawartością dodatku metakaolinitu lub zeolitu oraz morfologię powierzchni przełamu próbek, a także określenie zależności między tymi parametrami.

Rozprawa licząca 150 stron zawiera około trzydziestostronicowy przegląd literatury, następnie cel, zakres i sformułowane tezy pracy. Część literaturowa poprzedzona jest wprowadzeniem zawierającym również uzasadnienie podjęcia tematu pracy.

Część doświadczalna została poprzedzona rozdziałem zawierającym charakterystykę zapraw i zastosowanych materiałów, a także rozdziałem zatytułowanym „Metodyka badań” obejmującym przyjęty plan eksperymentu oraz opis zastosowanych metod badawczych.

Program badań części doświadczalnej obejmuje badania właściwości wytrzymałościowych zapraw oraz analizę fraktalną powierzchni przełamów.

Kolejny rozdział zawiera analizę wyników badań wytrzymałościowych i badań morfologii powierzchni przełamów oraz korelacje między tymi właściwościami.

Całość pracy została zakończona podsumowaniem oraz sformułowanymi wnioskami. Wykaz literatury, zestawionej alfabetycznie liczy 113 pozycji. Przywołano również 6 norm. Taki układ pracy jest prawidłowy dla prac badawczych.

3. OCENA MERYTORYCZNA PRACY

W odniesieniu do słowa „przełom” występującego w tytule i treści pracy. W Słowniku języka polskiego PWN występuje kilka definicji. Słowo to ma wiele znaczeń, np. Przełom Dunajca, przełom nawierzchni drogowej, a także między innymi oznacza powierzchnię metalu lub stopu w miejscu przełamania. Bardziej odpowiednie określenie dla zjawiska występującego podczas przełamania próbki zaprawy to używane w mineralogii słowo „przełam” (cytat ze słownika: „kryształy lub minerały pozbawione łupliwości pękają wzdłuż powierzchni nierównych i niegładkich”). Również jako „przełam” określa się obserwowane pod mikroskopem skaningowym powierzchnie najczęściej ze świeżo przełamanymi próbek. W dalszej części recenzji będę stosowała określenie „przełam”.

Przedmiotem dociekań Autorki jest ocena wpływu dodatku metakaolinitu i zeolitu na właściwości wytrzymałościowe zapraw cementowych oraz na chropowatość powierzchni przełamu i wymiar fraktalny podczas łamania, rozłupywania i rozciągania próbek.

Uzasadnieniem podjęcia tematu jest poznanie zależności między właściwościami wytrzymałościowymi a morfologią powierzchni przełamu zapraw ze spoiwem z dodatkami mineralnymi uzyskanymi z naturalnych surowców (kaolinit, zeolit), co może wskazać jaki jest wpływ tych dodatków na charakter niszczenia podczas rozciągania lub zginania próbek zapraw. Metoda badań fraktograficznych jest stosowana w metaloznawstwie i uwzględnia się fakt, że powierzchnia przełamu przebiega przez miejsca najsłabsze i ujawnia tym samym charakter niektórych wad materiałowych. Bezpośrednia charakterystyka powierzchni uzyskanej po przełamaniu materiału jest korzystna ze względu na brak zmian spowodowanych szlifowaniem czy polerowaniem powierzchni próbek np. do badań mikroskopowych. Zastosowanie metody badań fraktograficznych do charakterystyki przełamów próbek spoiwa z dodatkami o mikrostrukturze pozbawionej stref kontaktowych kruszywo – zaczyn pozwoliłaby na pełniejszy opis wpływu dodatków na przebieg niszczenia kompozytu.

Poznanie szczególnych właściwości spoiwa z dodatkami mineralnymi może przyczynić się do zastąpienia w szerszym zakresie deficytowych dodatków do cementu będących surowcem odpadowym (popiół lotny, żużel wielkopiecowy), a także wprowadzenie naturalnego dodatku mineralnego do cementu zmniejszy

zużycie klinkieru, a tym samym ograniczy zapotrzebowanie na energię i emisję dwutlenku węgla.

Doktorantka w części literaturowej scharakteryzowała metakaolinit i zeolit jako dodatki do betonu oraz opisała ich wpływ na wybrane właściwości kompozytów ze spoiwem cementowym. Bardzo skromnie został opisany metakaolinit, szczególnie jego budowa i wpływ na proces hydratacji cementu. Można znaleźć tylko jedno zdanie „w ostatnich latach wzmożono prace badawcze ukierunkowane na wykorzystanie dodatków pochodzenia naturalnego, takich jak prażone kaolinity (metakaolinit)” i osiem pozycji literatury, bez szerszego rozwinięcia zagadnienia. Informacje jak wpływa metakaolinit na przebieg procesu hydratacji, jaki jest jego wpływ na porowatość stwardniałego spoiwa oraz powiązanie składu fazowego spoiwa z metakaolinitem z właściwościami mechanicznymi i trwałością kompozytu itp. wzbogaciły by pracę, a także pozwoliły na kompleksową interpretację wyników badań w odniesieniu do danych literaturowych.

Natomiast w przypadku zeolitu jest o wiele więcej informacji mówiących o jego budowie oraz wpływie dodatku zeolitu na mikrostrukturę i skład fazowy zaczynu cementowego, a także na właściwości wytrzymałościowe i trwałość betonów. Zostały zamieszczone też informacje nie mające związku z wpływem tego dodatku na właściwości kompozytu cementowego jak np. właściwości sorpcyjne czy zastosowanie zeolitów w różnych innych dziedzinach.

Brakuje po części literaturowej rozdziału zawierającego podsumowanie przez Doktorantkę obecnego stanu wiedzy dotyczącego roli naturalnych dodatków mineralnych do betonu oraz ich wpływu na skład fazowy, mikrostrukturę oraz właściwości wytrzymałościowe i kruchość spoiwa (odporność na pękanie) co mogło by pomóc w uzasadnieniu podjęcia programu badań.

Doktorantka sformułowała dwie tezy pracy:

„zmiany zachodzące w strukturze kompozytów cementowych z dodatkami wpływają na morfologię przełamów i parametry mechaniczne” oraz „istnieje możliwość rozpoznania wpływu dodatków mineralnych na parametry mechaniczne kompozytów cementowych na podstawie wyników badań wytrzymałości na rozciąganie połączonych z wynikami badań chropowatości powierzchni przełamu i wymiaru fraktalnego”.

Doktorantka jako cel pracy wskazała wyznaczenie korelacji między właściwościami fizyko-mechanicznymi zapraw ze spoiwem cementowym z dodatkiem metakaolinitu lub zeolitu a parametrami morfologii powierzchni przełamów próbek zapraw.

Pani mgr inż. Maria Pietras konsekwentnie realizowała w części doświadczalnej postawiony cel pracy. Przygotowała po 9 zapraw z każdym z dodatków o składach wynikających z przyjętego planu eksperymentu. Następnie wykonała

badania właściwości wytrzymałościowych po 28 i 90 dniach, a także badania powierzchni przełamów obejmujące analizę linii profilowych oraz wydzielonych profili chropowatości.

Doktorantka scharakteryzowała zastosowane w pracy materiały takie jak cement, dodatki mineralne i domieszkę chemiczną w oparciu o dane deklarowane przez producenta. Podanie informacji, że metakaolinit jest to proszek szaro beżowy nic nie wnosi, a poza tym czego dotyczy informacja zamieszczona w tablicach 4.2 i 4.3: „początek wiązania – nie dłużej niż dwukrotność początku wiązania cementu porównawczego”. W pracy doktorskiej podobnie jak w publikacjach naukowych oczekuje się jednak właściwości oznaczonych dla zastosowanych materiałów, gdyż mogą się one znacząco różnić od deklarowanych przez producenta.

W pracy zastosowano kopalny piasek kwarcowy, podając charakterystykę złoża, z której wynika że frakcje piasku są ziarnami metamorficznymi, zawierają także rogowce, ziarna wapieni. Nie podano zawartości tych składników, które w piasku mogą powodować inne niepożądane reakcje, zakłócać interpretację właściwego zjawiska oddziaływania dodatków mineralnych na właściwości zaprawy. Brakuje składu ziarnowego zastosowanego piasku, a poza tym w badaniach wpływu składu spoiwa na właściwości zapraw zwykle stosuje się piasek normowy zawierający głównie ziarna kwarcu oraz ustalony, odtwarzalny skład ziarnowy.

Charakteryzując zaprawy Doktorantka podaje, że zmieniano stosunek wody/spoiwa w zakresie od 0,48% do 0,54% masy spoiwa (str. 43), jak to należy rozumieć. W zaprawach zastosowano zawartość dodatku mineralnego zastępując cement w ilości od 5,5% do 14,2%. Co zdecydowało o przyjęciu takich ilości dodatków, a także czy zostały wykonane badania ich aktywności pucolanowej?

W rozdziale zatytułowanym metody badań Doktorantka opisała sposób przeprowadzenia badań właściwości wytrzymałościowych zapraw oraz morfologii przełamów, rodzaj aparatury i warunki pomiaru. Do badania zapraw na rozciąganie przy rozłupywaniu Doktorantka zastosowała wykonaną według własnego pomysłu wkładkę do prasy pozwalającą na kilkukrotne, powtarzalne rozłupanie beleczy. Został zamieszczony plan eksperymentu, sposób przeprowadzenia analiz statystycznych wyników badań oraz sposób przygotowania próbek zapraw. Szczegółowo został opisany sposób badania morfologii powierzchni przełamów zapraw ze spoiwem cementowym z dodatkami.

W badaniach wpływu dodatku metakaolinitu lub zeolitu na właściwości zapraw Autorka zastosowała dziewięciopunktowy plan eksperymentu przyjmując jako zmienne niezależne współczynnik w/s oraz zawartość dodatku zastępującego masę cementu, określiła ich zakres zmienności. Natomiast jako zmienne zależne przyjęto badane cechy materiałowe, wyznaczając funkcje regresji wraz ze współczynnikami determinacji.

Zestawione w tablicy 5.3 składy zapraw (Mk/s lub Z/s wynosi od 0,07 do 0,14) różnią się od podanych w rozdziale 4. Poszczególne zaprawy różnią się także zawartością piasku (od 1500,9 do 1544,6 kg/m³), z czego to wynika i czy mogło to mieć wpływ na właściwości badanych zapraw? Nie zamieszczono wyników badań konsystencji i gęstości objętościowej świeżych zapraw. Czy składy zapraw zamieszczone w pracy są składami rzeczywistymi?

Autorka zamieściła wyniki badań wytrzymałościowych po 28 i 90 dniach dojrzewania zapraw podając w tablicach wartość średnią z błędem standardowym, a na wykresach podano miary położenia i rozproszenia wyników. Przeprowadzono także analizę statystyczną wyników badań, określając jednorodność wariancji przy granicznym poziomie istotności $p \gg 0,05$ oraz istotność wpływu badanych zmiennych niezależnych (d/s i w/s) na właściwości wytrzymałościowe. Analizę przeprowadzono w programie Statistica, określono zależności w postaci wielomianu stopnia drugiego oraz współczynnik determinacji R^2 . Na rysunkach przedstawiono wykresy powierzchniowe i warstwowe funkcji aproksymujących zależności właściwości wytrzymałościowych od zmiennych niezależnych.

Należy podkreślić zastosowanie przez Doktorantkę kompleksowej analizy statystycznej uzyskanych wyników badań wytrzymałościowych i charakterystyki powierzchni uzyskanych przełamów próbek zapraw.

Doktorantka wykazała analizując uzyskane modele, że dominujący wpływ na właściwości wytrzymałościowe ma współczynnik w/s, natomiast wpływ dodatku jest mniej znaczący w przypadku metakaolinitu i dla niektórych właściwości zapraw ze spoiwem z dodatkiem zeolitu. Stwierdzono także korzystny wpływ dodatku zarówno metakaolinitu jak i zeolitu na właściwości wytrzymałościowe zapraw w odniesieniu do zapraw z cementem bez dodatku. Na rys. 6.1 6.2 i innych przedstawiających miary położenia i rozproszenia wyników wytrzymałości dla zapraw ze spoiwem z dodatkami i porównawczych zamieszczenie tych wyników dla danego w/s na jednym wykresie, zaznaczonych innym kolorem pozwoliłoby na łatwiejszą ocenę wpływu dodatku.

W rozdziale zatytułowanym „Analiza wyników badań wytrzymałościowych” Doktorantka powtarza spostrzeżenia wcześniej zamieszczone przy omawianiu wyników badań. Należy zwrócić uwagę na stwierdzenie, że korzystny wpływ zwiększenia udziału metakaolinitu w spoiwie na wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu zapraw był widoczny tylko po 28 dniach dojrzewania, po 90 dniach wpływ zmiennego udziału metakaolinitu zanikał. W przypadku dodatku zeolitu wpływ zwiększonej zawartości dodatku na wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu zanikał po 28 dniach bądź był zróżnicowany po 90 dniach. Odniesienie uzyskanych wyników badań do danych zawartych w literaturze pozwoliłoby na uzasadnienie wpływu dodatku na badaną właściwość. Czy Pani Doktorantka

może wyjaśnić przyczynę występujących zależności w odniesieniu właśnie do danych literaturowych?

W kolejnych podrozdziałach zatytułowanych „zależność wytrzymałości ... od składu i rodzaju zaprawy oraz czasu dojrzewania” zamieszczono podsumowanie analizy regresji wielorakiej oraz funkcje przedstawiające zależność danej właściwości od wieku zaprawy, stosunku w/s, d/s oraz rodzaju dodatku. Brakuje jakiegokolwiek komentarza ze strony Autorki czemu te dane mają służyć.

Analizując wyniki badań morfologii przełamu próbek zapraw Doktorantka stwierdza, że zmniejszenie w/s i zwiększenie d/s powoduje mniejszą chropowatość profili przełamu. Autorka wiąże to z uszczelnieniem i ujednorodnieniem mikrostruktury badanych zapraw, jako wynik wprowadzenia dodatku i zmniejszenie ilości wody zarobowej. Stwierdzenie to jest intuicyjne i znane dla technologów betonu. Zamieszczenie wyników badań składu fazowego spoiwa z różną ilością dodatku i po założonym czasie hydratacji (dyfrakcja rentgenowska), porowatości, a także opisu mikrostruktury powierzchni świeżych przełamów (SEM z EDS) pozwoliło by na pełniejsze uzasadnienie obserwowanych zależności.

Na podkreślenie zasługuje określenie przez Doktorantkę zależności funkcyjnych między wytrzymałością na rozciąganie przy zginaniu a wymiarem fraktalnym oraz korelacji między wytrzymałością zapraw na rozciąganie przy zginaniu a wytrzymałością na ściskanie.

Przedstawienie w pracy funkcji regresji oraz odpowiadających im wykresów wraz z omówieniem obserwowanych zależności w odniesieniu do danych literaturowych podniosłoby wartość merytoryczną pracy oraz zwiększyło możliwość wykorzystania uzyskanych wyników jako ważnych wskazań praktycznych, dotyczących wpływu naturalnych dodatków mineralnych na właściwości spoiwa do betonu. Byłaby to bardzo pożyteczna, z punktu widzenia nie tylko badacza, ale też i praktyka część pracy.

Poza omówionymi wynikami badań niewątpliwie racjonalnym posunięciem były by badania składu fazowego i obserwacje mikrostruktury zapraw z dodatkiem metakaolinitu lub zeolitu ze szczególnym uwzględnieniem budowy strefy przejściowej zaczyn-kruszywo. Obserwacje w mikroskopie skaningowym wykonane na przełamach, można by odnieść do analizy morfologii ich powierzchni.

Autorka w rozdziale „Podsumowanie i wnioski” zamieściła podsumowania będące właściwie streszczeniem, natomiast nie zamieściła dyskusji uzyskanych wyników badań w odniesieniu do danych literatury, przedstawiła także osiem wniosków z badań.

Wniosek pierwszy dotyczy pozytywnego wpływu dodatku metakaolinitu na badane właściwości wytrzymałościowe zapraw, w przypadku zeolitu wpływ ten jest mniej wyraźny. Według autorki poprawa właściwości zapraw jest zapewne spowodowana efektami wypełnienia, reakcji pucolanowej, przyspieszenia hydratacji oraz radykalnej przebudowy mikrostruktury stwardniałego zaczynu cementowego w strefie kontaktowej kruszywo – matryca cementowa. W tym przypadku są to przypuszczenia Autorki nie poparte ani własnymi wynikami badań w tym obszarze, ani konkretnymi danymi literaturowymi.

Kolejny wniosek mówi, że zmiany w strukturze kompozytów spowodowane dodatkami w postaci metakaolinitu i zeolitu wpływają na morfologię powierzchni przełamów i parametry mechaniczne. O jakich zmianach w mikrostrukturze jest mowa?

Odniosę się do definicji struktury materiału. Budowę materiałów charakteryzujemy poprzez ich teksturę i strukturę. Struktura w odniesieniu np. do skały obejmuje stopień krystaliczności, wielkość i kształt jej składników oraz wzajemne stosunki między nimi, tekstura sposób uporządkowania składników i wypełnienia przez nie przestrzeni. Badaną zaprawę możemy rozpatrywać jako materiał budowlany zawierający składniki krystaliczne zarówno w kruszywie jak i spoiwie, bezpostaciowe i obszary stref kontaktowych między nimi. W odniesieniu do zaprawy czy betonu posługujemy się określeniem mikrostruktury obejmującym budowę, wielkość i rodzaj występujących składników.

Proszę o szersze wyjaśnienie stwierdzenia z wniosku trzeciego: „niezależnie od tego czy stosowany dodatek wykazywał wpływ na parametry wytrzymałościowe czy sprawdzał się jako równoważnik części cementu to w badaniach morfologii powierzchni uzyskiwano zmniejszenie chropowatości”. Na jakiej podstawie Autorka we wniosku trzecim twierdzi, że efektem wprowadzenia dodatków jest ujednorodnienie mikrostruktury kompozytów.

Proszę o wyjaśnienie skąd wiadomo (jakie wyniki z badań czy dane literaturowe o tym świadczą), że profil fraktalny jest obrazem jedynie zmian zachodzących w obrębie mikrostruktury stwardniałego zaczynu cementowego. Powierzchnia przełamu zaprawy oprócz stwardniałego zaczynu zawiera również obszar stref kontaktowych kruszywo – zaczyn. Proszę o wyjaśnienie mechanizmu oddziaływania dodatku mineralnego na budowę strefy przejściowej zaczyn-kruszywo w przypadku spoiwa z dodatkami w odniesieniu do danych literaturowych.

Jeżeli według Autorki profil fraktalny jest obrazem jedynie zmian zachodzących w obrębie mikrostruktury stwardniałego zaczynu cementowego, to zastosowanie badań morfologii przełamu próbek zaczynów może dać bardzo interesujące spostrzeżenia dotyczące wpływu dodatku na charakteru niszczenia kompozytu.

Podsumowując pracę należy stwierdzić, że Autorka do rozwiązania problemu badawczego zastosowała kompleksową analizę statystyczną wyników badań, pozwalającą na określenie korelacji między badanymi parametrami wytrzymałościowymi a morfologią przełamów próbek zapraw cementowych z dodatkami mineralnymi.

Stwierdzam również, że Doktorantka w pełni udowodniła postawioną drugą tezę, natomiast sformułowanie tezy pierwszej wynika z trochę innego definiowania struktury materiału.

4. UWAGI KRYTYCZNE I DYSKUSYJNE

Naturalnym i oczywistym obowiązkiem recenzenta jest również krytyczne spojrzenie na ocenianą rozprawę. W trakcie zapoznawania się z treścią rozprawy doktorskiej pojawiły się uwagi, które w opinii recenzenta warto uwzględnić w dalszych badaniach lub podczas publikowania wyników badań zawartych w recenzowanej rozprawie.

Uwaga dotycząca tytułu pracy: „Właściwości kompozytów cementowych modyfikowanych dodatkami pylastymi a morfologia powierzchni przełomu”. Jak wynika z treści pracy zastosowano w badaniach naturalne dodatki mineralne do cementu takie jak metakaolinit i zeolit. Zgodnie z normą PN EN 206 są zdefiniowane dodatki do betonu, a w grupie II typu wyróżniamy dodatki pucolanowe i hydrauliczne. Nigdzie nie ma wzmianki o dodatkach pylastych. Obecnie na świecie i w Polsce poszukuje się dodatków do betonu nie będących surowcem odpadowym z innych produkcji i właśnie do takich dodatków można zaliczyć metakaolinit i zeolit. Zapis w tytule „dodatki mineralne lub naturalne dodatki mineralne” właściwie by oddawał treść pracy. Na temat definicji przełomu już wcześniej się wypowiedziałam.

W pracy wielokrotnie pojawia się sformułowanie „badania strukturalne” i np. rozdział „Wyniki badań strukturalnych” zawiera analizę statystyczną wyników badań fraktalnych przeprowadzonych według przyjętego schematu.

Także pierwsza teza pracy sformułowana, że „zmiany zachodzące w strukturze kompozytów cementowych modyfikowanych dodatkami wpływają na morfologię przełamów i parametry mechaniczne” nie znajduje w pełni potwierdzenia w treści pracy. W pracy zamieszczono i analizowano wyniki badań parametrów mechanicznych i ich powiązanie z morfologią przełamów. Natomiast brakuje charakterystyki mikrostruktury obejmującej skład fazowy, porowatość itp.

W pracy brakuje podsumowania oraz odniesień do literatury przy omawianiu wyników badań. Zostało to zasygnalizowane w recenzji.

W pracy występują wiele błędów literowych, połączonych wyrazów oraz niefortunnych sformułowań.

Str. 36 „dodatek zeolitu nie wywiera istotnego wpływu zarówno na początek jak i na koniec wiązania spoiwa ale wydłużenie jest wyraźne”

Str. 37 jest poz. literatury [71], a powinna być [73].

5. WNIOSEK KOŃCOWY

Powyższe uwagi nie umniejszają mojej pozytywnej oceny recenzowanej rozprawy doktorskiej. Stwierdzam, że oceniana rozprawa ma wartość poznawczą i co bardzo ważne również praktyczną. Praca wnosi ważne i nowe treści dotyczące wpływu dodatków mineralnych na właściwości kompozytów cementowych.

Bez najmniejszej wątpliwości Autorka wykazała, że dobrze radzi sobie z warsztatem badawczym, szczególnie z metodyką badań morfologii powierzchni przełamu oraz ze statystycznym opracowaniem uzyskanych wyników badań co stwarza perspektywę podejmowania nowych wyzwań naukowych.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że praca doktorska Pani mgr inż. Marii Pietras pt.: „Właściwości kompozytów cementowych modyfikowanych dodatkami pylastymi a morfologia powierzchni przełamu”, spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Inżynierii Lądowej, Geodezji i Transportu Wydziału Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury Politechniki Rzeszowskiej.



Kielce, dn.18.09.2023 r