Warszawa, 20 kwietnia 2019 r.

Dr hab. inż. Piotr Woyciechowski, prof. PW

Wydział Inżynierii Lądowej

Politechnika Warszawska

ul. L. Kaczyńskiego 16

00-637 Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej
Mgr. inż. Justyny Kuterasińskiej-Warwas
„Nowe Cementy wieloskładnikowe CEM II/C-M i CEM VI
i możliwości ich zastosowania w budownictwie"

Podstawę formalną opracowania recenzji stanowi pismo prof. dr hab. Tomasza Mroza, Dziekana Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Poznańskiej z dn. 5 marca 2019 r, wynikające z postanowienia uchwały Rady Wydziału z dn. 1.03.2019.

Rozprawa doktorska będąca przedmiotem recenzji została przygotowana w Politechnice Opolskiej i Politechnice Poznańskiej, promotorem rozprawy była dr hab. inż. Anna Król, prof. Politechniki Opolskiej.

1. Charakterystyka ogólna pracy

Rozprawa ma charakter badawczy i liczy 148 stron. Praca została podzielona na 20 (!) rozdziałów. Praca zawiera 95 rysunków i 51 tablic. Pracę kończą wykaz literatury, obejmujący 132 pozycje, oraz wykaz powołanych norm liczący 33 pozycje. Praca zawiera streszczeni w języku angielskim.

W rozdziałach 1 i 2 pracy Autorka przedstawia genezę tematu oraz formułuje cel i zakres pracy, przy czym praca nie zawiera tezy w tradycyjnym ujęciu. Część druga – studium literaturowe – obejmuje rozdziały 3-6,w tym krótkie przedstawienia kierunków proekologicznych zmian w przemyśle cementowym, podstawową charakterystykę nieklinkierowych składników głównych cementów oraz obszerne rozważania o pozytywnej synergii składników spoiw zaliczanych do grupy cementów trójskładnikowych („blended ternary cements"). Rozważania te są odniesione do cementów trójskładnikowych zawierających oprócz klinkieru dwa spośród trzech dodatków, takich jak żużel wielkopiecowy, popiół lotny krzemionkowy i mielony wapień. Autorka podsumowując przegląd wiedzy literaturowej podkreśla brak pełnej wiedzy o wspomnianych efektach synergicznych. Potrzebę badawczego wyjaśnienia skutków synergii wobec głównych właściwości technologicznych i

eksploatacyjnych cementów a także zawierających je kompozytów czyni Autorka główną osią rozprawy i omawianych w niej badań własnych.

Dalszy układ pracy wprowadza nieco zamieszania, ponieważ rozdział 7 zatytułowany „Część doświadczalna" stanowi w rzeczywistości supersyntetyczną (cały rozdział liczy 9 linijek tekstu) zapowiedź części doświadczalnej, omówionej następnie w rozdziałach 8-14. Przedmiotem badań są cementy trójskładnikowe z wysoką zawartością składników nieklinkierowych (dwa warianty – łącznie 40% masy i łącznie 55% masy), przekraczającą zawartości obecnie dopuszczalne według normy europejskiej EN 197-1, których formalne dopuszczenie do stosowania jest rozważane w ramach prac nad nowelizacją tej normy. Osiem rodzajów takich cementów Autorka przygotowała w warunkach laboratoryjnych na potrzeby rozprawy doktorskiej. W kolejnych rozdziałach, po przedstawieniu metod badawczych, Autorka charakteryzuje użyte materiały, w tym podając wyniki własnych badań wielu z nich, następnie przedstawia wyniki badań skomponowanych cementów, wykonanych z nich zapraw oraz betonów. Osobny rozdział poświęcony jest badaniom możliwości immobilizacji metali ciężkich w kompozytach zawierających testowane cementy. Krótko rozważona została także kwestia śladu węglowego nowych cementów będących przedmiotem rozprawy (rozdz. 15). Rozdziały 16, 17 i 18 zawierają różne elementy podsumowania i wniosków z rozprawy, w tym ciekawą tablicę 51 zawierającą autorskie propozycje zakresu praktycznego stosowania każdego z ośmiu badanych rodzajów cementów trójskładnikowych.

2. Ocena merytoryczna rozprawy

2.1. Dobór tematu i cel rozprawy

Tematem rozprawy są nowe rodzaje cementu, których wprowadzenie do stosowania wydaje się być bliską przyszłością. Cementy te nie są jak dotąd w pełni poznane, szczególnie w warunkach krajowych, z uwzględnieniem specyfiki lokalnie dostępnych składników. Względy ekologiczne ale także ekonomiczne, w tym wymagania rynku pozwoleń na emisję CO_2, pozwalają sądzić, że zainteresowanie tego rodzaju spoiwami będzie duże po ich wprowadzeniu do stosowania. Wyprzedzające badania są więc ze wszech miar uzasadnione i niezwykle przydatne. Sposób podejścia Autorki do zagadnienia, zogniskowanie swoich badań na wykazaniu efektów synergii pozytywnej dodatków, stanowi dodatkowy walor pracy i to zarówno w sensie wartości naukowej pracy, jak i w sensie praktycznym. Badania nad synergią są trudne i wymagają zaawansowanego warsztatu badawczego, natomiast wykazanie konkretnych efektów pozytywnego współdziałania badanych dodatków stanowi istotny element jasnego określenia obszarów przyszłego stosowania nowych spoiw, co też Autorka trafnie czyni w podsumowaniu rozprawy.

Praca nie zawiera tezy w tradycyjnym ujęciu i w zasadzie nie stanowi to jej wady, ale – moim zdaniem – nie podjęcie próby sformułowania tezy spowodowało zaistnienie istotnego mankamentu w pracy, o którym szerzej wypowiem się w ocenie wartości naukowej pracy.

Osobnego rozważenia wymaga tytuł rozprawy, który w mojej opinii jest jej najsłabszym elementem. Sformułowanie „Nowe cementy wieloskładnikowe CEM II/C-M i CEM VI i możliwości ich zastosowania w budownictwie" brzmi raczej jak tytuł broszury reklamowej niż rozprawy doktorskiej. Nie zawiera on w każdym bądź razie elementu naukowego, którego należało by oczekiwać od rozprawy, i który – w moim przekonaniu - zawiera ona bez wątpienia. Do naukowej wartości rozprawy odniosę się w następnym punkcie recenzji. W przewodzie doktorskim często na etapie jego otwierania stosuje się określenie „rozprawa na temat" zamiast „rozprawa pod tytułem", zostawiając w ten sposób furtkę do doprecyzowania tematu w końcowej fazie postępowania doktorskiego. W tym przypadku jako tytuł pozostała formułka „na temat" i to w ujęciu podkreślającym wyłącznie stronę praktyczną zamierzenia doktorskiego. Szkoda, że w ostatecznym tytule nie pojawiła się synergia będąca istotą badań Autorki i cennym wyróżnikiem ocenianej rozprawy.

Ogólnie oceniam jednak wysoko temat, cel i zakres rozprawy. Temat jest niezwykle aktualny, niewyeksploatowany badawczo i oryginalny w zakresie rozwiązania sformułowanych problemów, przedstawiony na poziomie odpowiednim do rozprawy doktorskiej.

2.2. Ocena wartości naukowej rozprawy

Podjęte w rozprawie zagadnienia mają wysoką wartość naukową. Szerokie badania nad nowymi spoiwami mają wartość poznawczą odniesieniu do efektów współdziałania trzech zupełnie odmiennych rodzajów nieklinkierowych składników cementu. Jeden z dodatków należy do grupy pucolan, drugi - ma utajone właściwości hydrauliczne, a trzeci jest składnikiem inertnym spoiwa. Tak duża zawartość mieszaniny tych dodatków jak użyta w badaniach Autorki, sprawia, ze mamy do czynienia z nowym jakościowo spoiwem, co Autorka wykazuje w większości przeprowadzonych badań. Rozprawa stanowi kompendium wiedzy podstawowej aż o ośmiu typach nowych trójskładnikowych cementów i zawierających je zapraw. Wiedza podstawowa jest rozszerzona o roczne badania siarczanoodporności oraz o badania wymywalności metali ciężkich immobilizowanych w matrycy cementowej i wpływu immobilizacji różnych metali ciężkich na cechy kompozytu. Wybrane cementy zweryfikowano także w badaniach szerokiego wachlarza cech użytkowych betonów. Bardzo duży zakres badań i analizy ich wyników pozwalają uznać rozprawę za podstawowe źródło wiedzy dla kolejnych badaczy, którzy będą w przyszłości pracować nad wdrożeniem w Polsce cementów trójskładnikowych CEM II C i CEM VI.

Na osobną ocenę zasługuje kwestia zagadnienia synergii, wielokrotnie poruszanego w rozprawie. Efekt synergiczny jednoczesnego dodawania do klinkieru dwóch innych składników spoiwa jest dyskutowany i badany od dawna. Autorka zwraca uwagę w rozprawie, że w przypadku badanych cementów o dużej zawartości wchodzących w interakcję dwóch dodatków rola synergii jest szczególnie istotna, a wręcz decydująca o faktycznych właściwościach cementu i w efekcie – o zakresie jego stosowania. Efekty synergii są interesująco i na wysokim poziomie naukowym

rozważone w części studialnej i wielokrotnie przywoływane w części badawczej. Niestety Autorka nie pokusiła się o próbę ilościowego ujęcia efektu synergii w oparciu o żadną z badanych właściwości cementu/zaprawy/betonu – w tym przede wszystkim wytrzymałość na ściskanie. Już sam program badań został przyjęty w sposób uniemożliwiający takie analizy w pełnym zakresie badanych wariantów. Ilościowa ocena efektu synergii jest możliwa przez porównanie tej samej właściwości cementów przy stałej zawartości klinkieru i zmiennego udziału dwóch dodatków, np. w układzie:

CEM 40%LL 0%V – CEM 30%V 10%LL – CEM 0%V 40%LL

Biorąc do powyższego porównania np. 90-dniową wytrzymałość na ściskanie przy w/c=0,35 łatwo zauważyć, że wariant środkowy (tzn. zawierający i V i LL) ma najwyższą wytrzymałość. To przewyższenie można by zinterpretować jako właśnie efekt synergii i określić jakimś współczynnikiem – np. przewyższeniem w stosunku do średniej ważonej (wagi – udział dodatków w spoiwie). Niestety w planie badań nie znalazły się składy porównawcze CEM 40%S, CEM 55% LL i CEM 55%V, co uniemożliwia podobne oszacowania wytrzymałościowego efektu synergii w szerszym zakresie. Podobnie nie ma możliwości oszacowań ilościowych skutków synergii w przypadku innych cech badanych cementów i kompozytów. Rysunek 94 i komentarze do niego stanowią zaledwie zapoczątkowanie analiz w zakresie wykazania synergii. Odczuwam pewien niedosyt zarówno w zakresie opisów mechanizmów synergii jak i jej ilościowych oszacowań, ale nie stanowi to w moim przekonaniu kluczowego zastrzeżenia co do wartości naukowej rozprawy, a jedynie wskazanie kierunku dalszych badań i analiz w obszarach nie do końca wyeksploatowanych w rozprawie.

Pewne zastrzeżenia co do wartości naukowej rozprawy budzi ponadto fakt ubogiego warsztatu statystycznego użytego w analizie wyników badań. Prezentowane wyniki nie są opatrzone nawet podstawowymi miarami statystycznymi rozrzutu czy rozproszenia wyników, takich jak odchylenie standardowe czy wskaźnik zmienności a prezentowane zależności mają zwykle charakter wykresów słupkowych lub bliżej nie zdefiniowanych linii dopasowań pozbawionych zarówno równania jak i współczynnika determinacji. Braki w zakresie statystycznego udokumentowania reprezentatywności wyników stanowią mankament pracy.

Główne osiągnięcia Autorki rozprawy, które mają wartość naukową to w moim przekonaniu:

- autorska kompozycja i kompleksowa charakterystyka właściwości ośmiu odmian cementów trójskładnikowych zawierających żużel wielkopiecowy, popiół lotny krzemionkowy i mielony wapień LL,

- weryfikacja przydatności tych cementów w betonach i wykazanie zakresu ich przydatności w betonach

- wykazanie skuteczności trójskładnikowej matrycy cementowej jako miejsca immobilizacji metali ciężkich i analiza mechanizmu i efektu wpływu takiej immobilizacji na cechy użytkowe kompozytu.

3. Uwagi krytyczne do pracy

Część uwag krytycznych do pracy zawarto we wcześniejszych rozdziałach recenzji. Kilka uwag ogólnych dotąd nie podanych sformułowano poniżej.

Uwagi ogólne

- brak jest klarownego przedstawienia nowych rodzajów cementów na tle dotychczas stosowanych - umieszczenie tej informacji dopiero w części badawczej (str. 73) i to bez zderzenia tabelarycznego z dotychczasową normową klasyfikacją cementów stanowi utrudnienie dla czytelnika,

- brakuje klarownego przedstawienia programu badań – najlepiej w układzie sekwencyjnym z pokazaniem związków przyczynowo-skutkowych poszczególnych etapów – króciutki rozdział 7 nie jest w tym zakresie wystarczający,

- sposób analizy wyników oparty jest wyłącznie na prostych porównaniach pomiędzy badanymi wariantami, bez prób matematycznej analizy pokazywanych relacji – dlaczego Autorka świadomie ograniczyła sposób analizy? Czy – na przykład nie byłoby celowe przeprowadzenie eksperymentu optymalizacyjnego, który pozwoliłby wyznaczyć optymalne proporcje składników cementu trójskładnikowego z uwagi na wybrany zbiór kryteriów optymalizacyjnych?

- zaskakująco mocno brzmi wniosek nr 5 na str. 135 – mam wątpliwości czy zakres badań i analiz w pracy uprawnia do tak generalnego stwierdzenia – nie popartego statystycznie udokumentowanymi badaniami optymalizacyjnymi

- w pracy nie zawsze jest jasne jaki materiał jest przedmiotem badań, których wyniki są prezentowane w tabelach i na wykresach, z uwagi na brak konsekwencji w nazewnictwie, np. rys 10 przedstawia wyniki badania aktywności zapraw ale już rys.11 i 12 wyniki badania wytrzymałości cementu… - czy oznacza to wytrzymałość badano w odniesieniu do np. zaczynu?

- jaki jest powód badań cech reologicznych zapraw przy innym, wyższym wskaźniku w/c niż w przypadku wszystkich pozostałych właściwości? To podwyższone w/c pojawia się potem w badaniach betonów. Proszę o wyjaśnienie logiki takiego programu badań.

- do przygotowania cementów badanych w pracy, jako nośnik klinkieru użyto cement CEM I klasy 52,5 – nie podano powodu wyboru tak wysokiej klasy cementu. Czy klinkier tak wysokiej klasy jest przewidywany jako składnik cementów trójskładnikowych?

- wnioski z badań nad immobilizacją metali ciężkich są nieco zbyt optymistyczne, np. na str 106 mówi się o ponad 20% spadku wytrzymałości w wyniku dodania do zaprawy soli chromu – taki efekt trudno uznać za obniżenie nieznaczne, jak to stwierdzono wcześniej na tej samej stronie.

Uwagi szczegółowe, w tym redakcyjne i językowe

Uwagi szczegółowe zostaną przedstawione w kolejności pojawiania się w pracy:

- str. 11 – „*…wprowadzane przez przemysł cementowy działania na rzecz środowiska mogą odbić się na jakości otrzymywanych cementów.*" – czy to nie jest wniosek zbyt daleko idący? Czy np. stosowanie produktów ubocznych i odpadów jako zamienników surowców naturalnych nie jest

obwarowane w Ustawie o Odpadach brakiem obniżenia jakości produktu końcowego? Chyba nie chodzi o obniżenie jakości a po prostu o zmiany właściwości i wynikające z tego zmiany zasad stosowania poszczególnych cementów?

- str. 12 – „*...modyfikację wielu właściwości, które często są wykorzystywane w praktyce.*" – niezręczność sformułowania

- str. 15 i dalej kilkakrotnie w pracy „*stopień rozmielenia*" – żargon, nie ma takiej cechy... stopień zmielenia?

- str. 20/21 rys. 3 i 4 – *współczynnik absorpcji kapilarnej dla cementu? Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem dla cementu?* – fatalny skrót myślowy wprowadzający czytelnika w błąd... przedmiotem cytowanych badań był chyba beton?

- str. 22 – „*...efekt synergii wspólnego dodatku wapienia i popiołu...*" - niezręczność sformułowania

- str.. 60 tab. 4 – nie podano jednostki ładunku

- str. 62 – „*...rozpuszczano po 0,2% wybranych kationów...*" – rozpuszczanie kationów budzi mój stanowczy opór!

- str. 65 rys 44 – „*rozkład ziarnowy*" – raczej uziarnienie, skład ziarnowy

- str. 80 – „stolik wstrząsalny" – poprawnie stolik wstrząsowy

- str. 81 rozdz. 11.3.1 „gęstość plastyczna" – poprawnie lepkość plastyczna

- str. 88 – 89 – tabela 25 i rysunki 63+64 oraz 65 przedstawiają w zasadzie te same wielkości liczbowe w różnej formie – nie jest przyjęta taka redundancja w tekstach naukowych

- str. 135-136 – rozdział wnioski jest dość niestarannie napisany pod względem językowym. Ze względu na kluczową rolę tego rozdziału w pracy jest to wyjątkowo niefortunne)"zjawisko synergicznego łączenia właściwości", „zestawienie wapienia i popiołu w składzie cementu", „pozwala na stosowanie w zaprawach murarskich i w konstrukcjach..." „...zaliczyć do cementów o niskim LH i bardzo niskim VLH cieple hydratacji i predystynowane są..." (predestynowane!), „do bardziej wymagających zastosowań...", „spośród wybranych cementów można otrzymywać betony..."

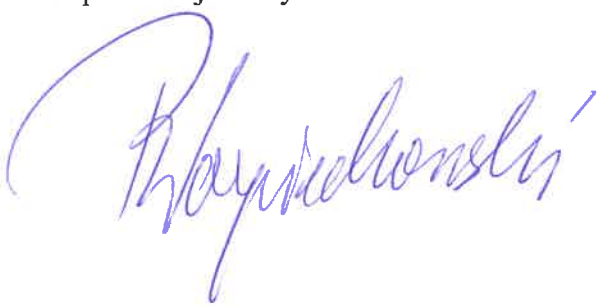
- str. 137 bibliografia – spis literatury wg kolejności cytowań nie jest wbrew pozorom wygodny dla czytelnika, w przypadku gdy liczy on dobrze ponad 100 pozycji

4. Wniosek końcowy

Oceniana rozprawa, pomimo drobnych niedoskonałości wskazanych w recenzji, zasługuje na wysoką ocenę merytoryczną. Autorka podjęła zagadnienie aktualne naukowo a praktycznie niezwykle istotne w najbliższej przyszłości. Własne propozycje kompozycji nowych rodzajów cementu uwzględniające zagadnienie synergii składników nieklinkierowych, szeroki zakres badań tych cementów, weryfikacja ich przydatności w zaprawach i betonach, analizy szeregu aspektów środowiskowych, w tym możliwości immobilizacji metali ciężkich składają się na rozprawę doktorską, która w moim przekonaniu zasługuje na wyróżnienie. Uwagi krytyczne sformułowane w recenzji nie obniżają łącznej bardzo pozytywnej oceny a stanowią jedynie pole do dyskusji w ramach

obrony rozprawy a później w toku przygotowania publikacji, które powinny powstać w oparciu o wyniki przedstawione w rozprawie.

Uważam, że Doktorantka wykazała odpowiednią wiedzę teoretyczną w dyscyplinie budownictwo, zaprezentowała umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej i przedstawiła oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Wnoszę o dopuszczenie rozprawy „Nowe Cementy wieloskładnikowe CEM II/C-M i CEM VI i możliwości ich zastosowania w budownictwie" autorstwa Pani mgr inż. Justyny Kuterasińskiej-Warwas do publicznej obrony.



.