

dr hab. inż. **Jacek Domski** – prof. PK
Politechnika Koszalińska
Wydział Inżynierii Lądowej, Środowiska i Geodezji
Katedra Budownictwa i Materiałów Budowlanych
ul. Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin

Koszalin 29.07.2024 r.



Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr. inż. Katarzyny Skoczylas
pt. „Wpływ nanometrycznych cząstek glinki kopalnianej
na odporność termiczną kompozytów cementowych”

1. Podstawy opracowania recenzji

1.1 Podstawa formalna

Recenzja została sporządzona na podstawie umowy o dzieło, zawartej pomiędzy Zachodniopomorskim Uniwersytetem Technologicznym w Szczecinie, al. Piastów 17, reprezentowanym przez Prorektora ds. nauki, prof. dr. hab. inż. Jacka Przepiórskiego, a recenzentem, dr. hab. inż. Jackiem Domskim, prof. PK.

Niniejsza umowa została sporządzona w związku z wyznaczeniem, przez Radę Dyscypliny Inżynieria Lądowa, Geodezja i Transport Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie (uchwała nr 7 z dnia 29 maja 2024 r.), dr. hab. inż. Jacka Domskiego, prof. PK, jako recenzenta rozprawy doktorskiej mgr. inż. Katarzyny Skoczylas, pt. „Wpływ nanometrycznych cząstek glinki kopalnianej na odporność termiczną kompozytów cementowych”, w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria lądowa, geodezja i transport.

1.2 Podstawa prawna

Recenzja, zgodnie z pismem, z dnia 06.06.2024 r., Pani Dziekan Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska dr hab. inż. Anny Głowackiej – prof. ZUT, została opracowana na podstawie ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późniejszymi zmianami) oraz Poradnika Rady Doskonałości Naukowej w zakresie recenzji w postępowaniach o awans naukowy (2022 r.).

2. Ocena układu rozprawy doktorskiej

Recenzowana praca napisana została poprawnym językiem technicznym, posiada przejrzysty oraz logiczny układ treści, i od strony formalnej nie budzi zastrzeżeń. Została przedstawiona na 193 stronach wydruku komputerowego w formacie A4 i składa się z siedmiu głównych rozdziałów, tj.: wstępu, przeglądu literatury, tezy i celu pracy, metodyki i programu badań, analizy statystycznej, podsumowania i wniosków oraz kilku dodatkowych, nienumerowanych części (streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz podstawowych oznaczeń, spis rysunków i tabel oraz wykaz cytowanej bibliografii). Dodatkową część pracy stanowi załącznik, przedstawiony na 49 stronach, w którym zaprezentowano wyniki z przeprowadzonych badań w formie tabel i wykresów (odpowiednio 54 i 10 sztuk). Pod względem formalnym recenzowana praca nie budzi zastrzeżeń - posiada logiczny i spójny układ treści. Ponadto zauważono w niej kilka błędów stylistycznych i interpunkcyjnych, których opis zamieszczono w rozdziale 7.

3. Ocena zastosowanego piśmiennictwa w rozprawie doktorskiej

W recenzowanej pracy wykorzystano 277 pozycji bibliograficznych. Wszystkie pozycje literaturowe zostały poprawnie przywołane w niniejszej rozprawie. Są to przede wszystkim artykuły naukowe i pokonferencyjne, książki i normy. Spośród zaprezentowanych w rozprawie pozycji literaturowych, artykuły naukowe stanowią zdecydowaną większość. Są to artykuły w języku angielskim i niemieckim (184 pozycje) oraz polskim (16 pozycji), opublikowane w latach od 1826 do 2023 r. – głównie artykuły z ostatnich dziesięciu lat. Drugim rodzajem piśmiennictwa, co do ilości cytowanych pozycji, są książki lub rozdziały w monografiach (łącznie 38), wydane w latach 1951-2019, z czego ponad połowa (20) to pozycje polskojęzyczne. Artykuły pokonferencyjne stanowią nieliczną grupę pozycji literaturowych – 11 (w tym cztery po polsku). W bibliografii zamieszczono również normy (16 pozycji), adresy pięciu stron internetowych i pięć raportów oraz dwa akty prawne.

Należy zauważyć, że przedstawiony w rozprawie spis literaturowy jest dość obszerny i aktualny. Większość pozycji literaturowych jest z okresu ostatnich kilkunastu lat, co świadczy o tym, że podjęta przez Doktorantkę problematyka jest aktualna i wpisuje się w bieżący nurt ogólnoswiatowy w danej tematyce.

4. Ocena celu i tezy rozprawy oraz zakresu zrealizowanych badań

Zasadniczym celem recenzowanej pracy było *wykazanie wpływu nanometrycznych cząstek glinki kopalnianej jako częściowego zamiennika cementu, na wybrane właściwości kompozytów cementowych sezonowanych w różnych warunkach termicznych*. Cel ten został sformułowany poprawnie oraz został zrealizowany. Aby go osiągnąć Doktorantka zrealizowała trzy cele pośrednie, które polegały na: *przebadaniu i porównaniu dwóch materiałów, tj. glinki kopalnianej i glinki przemysłowej oraz uznaniu możliwości podjęcia badań zasadniczych na materiale kopalnianym, wytypowaniu podczas badań wstępnych na zaczynach cementowych optymalnej ilości glinki dodawanej jako zamiennik cementu w składzie zapraw cementowych oraz przebadaniu i przeanalizowaniu wpływu glinki kopalnianej jako zamiennika cementu w składzie zapraw cementowych*. Osiągnięcie ww. celów wymagało w pierwszej kolejności

porównania dwóch materiałów: glinki kopalnianej oraz nanoglinki haloizytowej firmy Sigma Aldrich, a następnie przeprowadzenia analizy wpływu ilości glinki haloizytowej na parametry wytrzymałościowe zaczynu cementowego, czego efektem było wytypowanie najkorzystniejszej ilości glinki jako zamiennika cementu. W kolejnym etapie analizie poddano zaprawy cementowe z udziałem glinki kopalnianej. Określono rozwój wytrzymałości na zginanie w czasie, rozwój wytrzymałości na ściskanie w czasie oraz wpływ temperatury na wytrzymałość na zginanie i wytrzymałość na ściskanie zapraw. Sprawdzono również wilgotność, nasiąkliwość, absorpcję wody oraz gęstość objętościową modyfikowanych zapraw, a także oceniono wpływ temperatury na właściwości zapraw oraz określono ich parametry cieplne.

W opiniowanej rozprawie sformułowano trzy tezy. Pierwsza brzmi następująco: *„Możliwe jest wykorzystanie kopalnianej glinki haloizytowej w składzie kompozytów cementowych jako zamiennika haloizytu o strukturze nanocząstek uzyskanego metodą przemysłową”*. Jest ona sformułowana poprawnie i została w pracy udowodniona. Druga teza rozprawy została sformułowana następująco: *„Częściowe zastąpienie cementu glinką kopalnianą nie wpływa na pogorszenie właściwości kompozytu cementowego”*. Jak wynika z treści opiniowanej rozprawy, drugiej tezy nie udało się potwierdzić w całym zakresie przeprowadzonych badań. Zauważono bowiem pogorszenie właściwości kompozytów podanych działaniu niższych temperatur (poniżej 20°C). Jednak nie można tej tezy jednoznacznie odrzucić, ponieważ w wielu badaniach zaobserwowano polepszenie właściwości kompozytów cementowych z dodatkiem glinki. Natomiast trzecia teza rozprawy: *„Dodanie glinki kopalnianej do składu kompozytów cementowych poprawia odporność na działanie wysokiej temperatury”* została sformułowana poprawnie i udowodniona.

Zaprezentowane w recenzowanej pracy badania podzielono na dwa etapy - badania wstępne i zasadnicze. Badania wstępne obejmowały analizę gilnek haloizytowych w zakresie: oznaczenia powierzchni właściwej metodą Blaine'a; granulometrii rozkładu ziaren metodą dyfrakcji laserowej; fluorescencyjnej analizy rentgenowskiej XRF; dyfrakcji rentgenowskiej XRD; analizy termogravimetrycznej; analizy mikrostruktury SEM i EDS oraz toksyczności glinki kopalnianej. Dodatkowo podczas badań wstępnych dokonano analizy wpływu ilości glinki haloizytowej na parametry wytrzymałościowe zaczynu cementowego. Badanie to miało na celu wytypowanie najkorzystniejszej ilości glinki jako częściowego zamiennika cementu. W ramach badań określono wytrzymałość na ściskanie po 1, 2, 7 i 28 dniach dojrzewania zaczynów cementowych z dodatkiem 0, 1, 2, 3, 4 i 5% niekalcynowanej glinki kopalnianej (HNT K) oraz glinki przemysłowej (HNT S). W ramach tych badań przygotowano 11 zaczynów cementowych i wykonano 144 próbki o wymiarach 20 x 20 x 20 mm. Badania zasadnicze obejmowały badania zapraw cementowych z udziałem kalcynowanej, haloizytowej glinki kopalnianej jako częściowego zamiennika cementu w ilości 0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 i 2,5% masy cementu. Zakres badań obejmował określenie: rozwoju wytrzymałości na zginanie zapraw po 2, 7, 28, 56 dniach dojrzewania, który określono na 72 próbkach o wymiarach 40 x 40 x 160 mm; rozwoju wytrzymałości na ściskanie zapraw po 2, 7, 28, 56, 90 i 365 dniach dojrzewania, który oznaczono na 216 próbkach o wymiarach 40 x 40 x 40 mm; wytrzymałości na zginanie i ściskanie zapraw wygrzewanych w piecu muflowym w temperaturze 300, 450, 600 i 800 °C, określonej przy pomocy 90 próbek o wymiarach 40 x 40 x 160 mm (prawdopodobnie również na tych próbkach oznaczono ubytek masy zapraw wypalanych w piecu); wytrzymałości na ściskanie zapraw se-

zonowanych w niskich temperaturach, oznaczonej na 432 kostkach o boku 40 mm; nasiąkliwości, wilgotności i gęstości objętościowej oznaczonej na 18 próbkach o wymiarach 40 x 40 x 160 mm; nasiąkliwości w alkoholu izopropylowym określonej na 90 kostkach o boku 40 mm; współczynnika absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym stwardniałej zaprawy oznaczonego na 18 próbkach o wymiarach 40 x 40 x 160 mm; współczynnika absorpcji wody przez częściowe zanurzenie również określonego na 18 próbkach o wymiarach 40 x 40 x 160 mm oraz współczynnika przewodzenia ciepła, objętościowego ciepła właściwego, efuzyjności cieplnej oraz dyfuzyjności cieplnej zapraw wygrzewanych w piecu muflowym w temperaturze 300, 450, 600 i 800 °C oznaczonych na 90 próbkach sześciennych o boku 40 mm. Zakres zaplanowanych badań został zrealizowany w całości i należy go ocenić pozytywnie, choć w kilku obszarach występują pewne wątpliwości, podane w pkt. 7 recenzji.

5. Ocena zastosowanych technik i metod badawczych

Recenzowana praca jest przykładem zastosowania w badaniach zarówno tradycyjnych jak i nowoczesnych metod i technik pomiarowych. Tradycyjne techniki i metody pomiaru obejmowały: badanie wytrzymałości na zginanie, zgodnie z PN-EN 1015-11 oraz badanie wytrzymałości na ściskanie, zgodnie z PN-EN 1015-11, oznaczenie gęstości objętościowej wysuszonej, stwardniałej zaprawy metodą wagi hydrostatycznej wg PN-EN 1015-10, oznaczenie współczynnika absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym stwardniałej zaprawy wg PN-EN 1015-18, oznaczenie nasiąkliwości metodą moczenia w wodzie i w alkoholu izopropylowym wg PN-B/04500 i oznaczenie współczynnika absorpcji wody przez częściowe zanurzenie zgodnie z DIN 52617. Wykorzystano również nowoczesne i niekonwencjonalne metody i techniki pomiarowe. Posłużyły one do wyznaczenia kilku cech i właściwości glinki. Do części badań zaadaptowano normy dotyczące innych wyrobów np.: normę PN-EN 196-6 (Metody badania cementu. Część 6: Oznaczanie stopnia zmielenia). Do badania granulometrii rozkładu ziaren glinki metodą dyfrakcji laserowej, użyto granulometru laserowego Mastersizer 2000 Ver. 5.60, o zakresie pomiarowym 0.02 - 2000 μm , zgodnie z normą ISO 13320. Przeprowadzono również fluorescencyjną analizę rentgenowską XRF glinki, przy użyciu aparatury S8 TIGER firmy Bruker 4KW oraz dyfrakcję rentgenowską XRD, za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Empyrean firmy PANalytical w geometrii Bragga-Brentano, wyposażonego w $\text{CuK}\alpha$. Kolejnymi badaniami, w których zastosowano nowoczesne techniki i metody pomiarowe były m.in. przeprowadzenie analizy termogravimetrycznej glinki (w tym celu zastosowano urządzenia TG209 F3 Tarsus firmy Netzsch) oraz przeprowadzenie analizy mikrostruktury glinki, przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (Hitachi TM3000). Dodatkowo wykonano badanie toksyczności glinki, poprzez test toksyczności ostrej oraz 24-godzinny test w podłożu wzrostowym. W tym badaniu wykorzystywano między innymi czytnik m200PRO firmy Tecan oraz urządzenia HTX Synergy firmy BioTek. Oprócz zastosowanej w pracy aparatury pomiarowej wykorzystano program OriginPro 2021b, do analizy statystycznej części wyników badań.

Zastosowane w pracy nowoczesne i tradycyjne techniki pomiaru oraz przeprowadzone analizy świadczą o dobrym opanowaniu przez Doktorantkę nabytej wiedzy i umiejętności jej stosowaniu w praktyce.

6. Ocena dotycząca omówienia wyników badań

Zaprezentowane w pracy wyniki badań podzielono na dwa etapy badawcze, tj. badania wstępne i zasadnicze. Analiza wyników badań wstępnych dotyczyła porównania dwóch materiałów: kopalnianej glinki haloizytowej i glinki produkowanej przez firmę Sigma Aldrich. W pierwszej kolejności wykonano oznaczenia powierzchni właściwej dla trzech grup próbek: glinki kopalnianej przed wygrzewaniem (HNT K), glinki kopalnianej kalcynowanej (HNT KK) oraz glinki produkowanej przez firmę Sigma Aldrich. Analiza wyników badania powierzchni właściwej wykazała zbliżone wartości w przypadku glinki kopalnianej jak i sztucznie wytwarzanej, również proces kalcynowania nie miał istotnego wpływu na uzyskane rezultaty. Kolejny etap badań obejmował badanie granulometryczne rozkładu ziaren metodą dyfrakcji laserowej. Badanie to potwierdziło większą ilość drobniejszych cząstek w glince kopalnianej, w odniesieniu do glinki wytwarzanej przemysłowo. Stwierdzono, że większa ilość drobniejszych frakcji glinki wpływa na jej wysokie zdolności sorpcyjne i katalityczne. Następnym badaniem była fluorescencyjna analiza rentgenowska XRF, która pozwoliła na określenie składu chemicznego haloizytu kopalnianego (HNT K) oraz sztucznego (HNT S). Wykazano, że najważniejsze związki, czyli ditlenek krzemu (SiO_2) oraz tritlenek diglinu (Al_2O_3), występują w podobnej ilości w obydwu glinkach. Skład chemiczny haloizytu kopalnianego okazał się typowy jak dla materiałów z grupy ilastych, wyjątek stanowi wysoki poziom tlenku żelaza (III) Fe_2O_3 oraz tlenku tytanu TiO_2 . Przeprowadzono również analizę mikrostruktury EDS, która wykazała precyzyjny podział na pierwiastki i ich ilości w badanych glinkach. Zawartość procentowa tlenu (O), krzemu (Si) oraz glinu (Al) była zbliżona w obydwu badanych próbkach haloizytu. Główną różnicą była wysoka zawartość żelaza (Fe) oraz niewielka obecność innych pierwiastków w glince kopalnianej (HNT K). Dodatkowo wykonano analizę SEM która wykazała, że w glince (HNT K) nie występują nanorurki, lecz potwierdzono płytkowy charakter jej cząstek. Kolejnym badaniem była dyfrakcja rentgenowska XRD, która wykazała podobieństwo obydwu badanych materiałów. Zarówno w glince kopalnianej, jak i sztucznej zidentyfikowano fazy kaolinitu i meta-haloizytu z najsilniejszymi pikami przy 12° , 25° i 38° dla kaolinitu i przy 20° dla meta-haloizytu. Przeprowadzono także analizę termogravimetryczną dla haloizytu kopalnianego (HNT K) i wytwarzanego sztucznie (HNT S). Analiza zjawiska na podstawie krzywych TGA i DTG wykazała podobieństwo obu badanych materiałów. W przypadku haloizytu kopalnianego zaobserwowano trzy efekty ubytku masy, natomiast w przypadku haloizytu sztucznie wytwarzanego dwa. Pierwszy efekt ubytku masy, który wystąpił w obu materiałach, spowodowany był utratą wody powierzchniowej. Drugi efekt, spowodowany zjawiskiem dehydratacji, objawił się tylko w przypadku glinki kopalnianej. Natomiast trzeci efekt ubytku masy, związany był z rozkładem haloizytu w meta-haloizyt i został zaobserwowany w obydwu materiałach. Przeprowadzono także badanie toksyczności glinki kopalnianej, które wykazało, że jest ona materiałem biokompatybilny, mogącym posiadać właściwości ochronne. Ostatnim z badań wstępnych było badanie wytrzymałości na ściskanie trzech grup zaczynów cementowych: zaczynu referencyjnego, pięć zaczynów z haloizytem firmy Sigma Aldrich oraz pięć zaczynów z haloizytem kopalnianym. Analiza wyników wykazała, że najwyższe wytrzymałości uzyskano dla zaczynu referencyjnego oraz zaczynów S1 (tj. z 1% zawartością glinki przemysłowej) a także K1, K2 i K3 (tj. odpowiednio z 1, 2 i 3% zawartością glinki kopalnianej). Bazując na uzyskanych wynikach z zaczynów cementowych, zdecydowano się zastosować do dalszych badań zapraw, glinkę kalcynowaną w ilościach od 0,5% do 2,5% masy cementu, zmniejszając przy tym odpowiednio

jego ilość. Zaprezentowana w pracy analiza badań wstępnych została przeprowadzona prawidłowo, choć nie uniknięto pewnych niedociągnięć przedstawionych w punkcie 7.

Analizę wyników badań zasadniczych rozpoczęto od oceny rozwoju wytrzymałości na zginanie sześciu zapraw. Badania przeprowadzono po 2, 7, 28 i 56 dniach hydratacji. Zauważono, że wszystkie zaprawy po 7 dniach dojrzewania osiągnęły ponad 60% swojej wytrzymałości 56-dniowej. Po 28 i 56 dniach hydratacji wytrzymałości na zginanie zapraw były bardzo zróżnicowane i nie stwierdzono między nimi żadnej zależności. Wywnioskowano, że dodatek glinki kopalnianej do zaprawy wpływa na wzrost wytrzymałości o około 10% w odniesieniu do zaprawy referencyjnej. Kolejnym etapem analizy wyników badań była ocena rozwoju wytrzymałości na ściskanie zapraw (po 2, 7, 28, 56, 90 i 365 dniach dojrzewania). Zaobserwowano, że najbardziej dynamiczny przyrost wytrzymałości następuje w pierwszych dniach hydratacji. Wyraźny wpływ glinki na poprawę wytrzymałości na ściskanie zauważono po 28 dniach dojrzewania próbek. W tym terminie najwyższą wytrzymałość, o 21% wyższą od zaprawy referencyjnej, odnotowano w przypadku zaprawy z 1,5% zawartością glinki. Analiza wyników po roku hydratacji wykazała, że najwyższą wytrzymałość uzyskano w przypadku zaprawy z 2,0% zawartością glinki, aż o 13,58% wyższą w stosunku do zaprawy referencyjnej. Wywnioskowano również, że glinka, w ilości 2,5% masy cementu w zaprawie, pogarsza jej wytrzymałość na ściskanie, co oznacza, że przekroczona została optymalna ilość jej stosowania. W dalszej kolejności analizowano wpływ temperatury na wytrzymałości na zginanie zapraw. Próbki poddano oddziaływaniu temperatur: 20, 300, 450, 600 i 800°C. Ustalono, że dodanie glinki kopalnianej korzystnie wpływa na analizowany parametr. Jedynie w temperaturze 800°C nie oceniono wpływu glinki, ponieważ wartości wytrzymałości, dla każdej z zapraw, nie przekraczały 1,0 MPa. Badano również wpływ temperatury na wytrzymałość na ściskanie ww. zapraw. Analizowano wytrzymałość po 2, 7, 28 i 90 dniach dojrzewania próbek, w obniżonej temperaturze (tj. 5 i 10°C), oraz oceniano wpływ podwyższonej temperatury (tj. 300, 450, 600 i 800°C) po 28 dniach od wykonania próbek. Jako odniesienie przyjęto zaprawy dojrzewające w temp. 20°C. Odnotowano bardzo niekorzystny wpływ niskich temperatur na wytrzymałość na ściskanie zapraw modyfikowanych glinką. Natomiast wykazano pozytywny wpływ glinki w zaprawach na wytrzymałość na ściskanie, obciążonych podwyższoną temperaturą. Analizowano również ubytek masy próbek po wygrzewaniu. Ustalono, że największy ubytek masy występował zawsze w przypadku zaprawy z 2,5% zawartością glinki, a zaprawa referencyjna była w tym przypadku najbardziej odporna na działanie wysokich temperatur (najmniejszy ubytek masy). Wynika to z faktu, że zaprawy z dodatkiem glinki cechuje wyższy stopień hydratacji, a także uwięzienie wody w warstwach nanoglinki haloizytowej. Badanie gęstości objętościowej zapraw wykazało, że dodatek glinki kopalnianej spowodował wzrost analizowanej cechy. W tym przypadku najwyższą gęstość uzyskano dla zaprawy z 2,0% zawartością glinki. Kolejną z analizowanych właściwości była absorpcja wody w zaprawach, poprzez ich częściowe zanurzenie po 24h. Stwierdzono, że najniższy współczynnik absorpcji wody po 24h uzyskała zaprawa referencyjna, zaś dodatek glinki w zaprawach wpłynął niekorzystnie na badaną właściwość. Podobną zależność odnotowano w przypadku współczynnika absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym oraz w badaniu nasiąkliwości. Obecność glinki wpływa również negatywnie na przeanalizowaną nasiąkliwość w alkoholu zapraw wygrzewanych ww. temperaturach. Odnotowano, że dla wszystkich zapraw dodatek glinki powodował wzrost nasiąkliwości dla wszystkich analizowanych temperatur. Parametry cieplne analizowanych zapraw sta-

nowią ostatni element przeprowadzonych badań. W ramach tych badań określono współczynnik przewodności cieplnej zapraw. Ustalono, że dodatek glinki kopalnianej do zapraw powoduje wzrost przewodności cieplnej. Również po procesie wygrzewania odnotowano najniższą wartość współczynnika λ dla zaprawy referencyjnej. Ustalono, że wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania zapraw ich współczynnik przewodzenia ciepła maleje. W przypadku analizy objętościowego ciepła właściwego można zauważyć, że dodatek glinki powoduje jego wzrost, jednak dopiero przy temperaturze wygrzewania powyżej 450°C. Dla niższych temperatur zaprawa referencyjna wykazała się najwyższym objętościowym ciepłem właściwym.

Przeprowadzono także analizę statystyczną 6 badanych zapraw (R, 0.5 HNT, 1 HNT, 1.5 HNT, 2 HNT i 2.5 HNT). Analizie poddano ich wytrzymałość na ściskanie w funkcji obciążenia temperaturą. Stworzono 6 modeli funkcji liniowej, które następnie poddano weryfikacji. Ustalono, że wyznaczone funkcje są dobrze dopasowane do uzyskanych wyników badań. Wyniki jednoznacznikowej analizy wariancji ANOVA potwierdziły statystyczną istotność zaproponowanych modeli liniowych.

Przeprowadzone przez Doktorantkę analizy wyników badań są staranne i nie budzą większych wątpliwości. Natomiast część z nich wymaga wyjaśnienia i uzupełnienia (patrz. pkt. 7).

7. Zagadnienia dyskusyjne

Pomimo, że recenzowana praca przygotowana jest bardzo starannie Autorka nie uniknęła błędów, zarówno redakcyjnych jak i merytorycznych. Proszę o ustosunkowanie się do następujących uwag merytorycznych:

- Wzór nr 4 na stronie 93 określa sposób obliczenia wytrzymałości na zginanie (rozumianej jako wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu). Jego zapis jest poprawny, jednak w legendzie do wzoru podano, że do obliczeń przyjęto wymiar próbki „ l ”, podczas gdy w przytoczonej w tym punkcie normie PN-EN 1015-11:2000, długość „ l ” została ustalona jako rozstaw podpór i wynosi 100 mm. Proszę wyjaśnić jaką wartość „ l ” przyjęto podczas obliczeń wytrzymałości na zginanie?
- Z jakich względów poszczególne badania przeprowadzono w zróżnicowanych czasookresach? Czy nie należałoby przeprowadzić wszystkich badań wytrzymałościowych w tym samych terminach?
- Proszę wyjaśnić i uzasadnić z jakich względów na wielu wykresach zamieszczonych w pracy pomiędzy uzyskanymi wartościami przyjęto zależność liniową (np.: str. 124 rys. 88, str. 128 rys. 91).
- Proszę wyjaśnić dlaczego na wykresie 95 (str. 131) przedstawiono wytrzymałość na ściskanie zapraw w różnym okresie dojrzewania próbek (po 28 dniach dla wysokich temperatur i po 90 dniach dla niskich temperatur)? Powyższe wnioskowanie wynika z przedstawionego opisu procesu wygrzewania próbek (str. 81), z którego wynika, że zostały one obciążone temperaturą jedynie po 28 dniach ich dojrzewania. W tej sytuacji wykres 95 powinien chyba dotyczyć wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach dojrzewania, również dla próbek dojrzewających w niskich temperaturach.

- Proszę wyjaśnić dlaczego dodatek glinki w ilości 2,5% nie spowodował wzrostu gęstości w stosunku do zaprawy 2 HNT. Zgodnie z opisem zjawiska przedstawionego na str. 138 i 139 dodatek glinki powinien spowodować wzrost gęstości.
- Proszę odnieść się do sformułowania (str. 146, wers 3 od dołu): „zatem pojedynczy wzrost można uznać za wynik odbiegający od normy.”. Jaka jest tego przyczyna? Czy nie należało powtórzyć części badań?
- Proszę wyjaśnić dlaczego do analizy wpływu podwyższonej temperatury na wytrzymałości zapraw, próbki poddano wygrzewaniu w temperaturze od 300°C. Z przedstawionego opisu zagadnienia wynika, że wiele interesujących zjawisk w analizowanych zaprawach ma miejsce w temperaturach pomiędzy 20°C a 300°C (tj. utrata wody powierzchniowej czy dehydratacja materiału). Dodatkowe wartości obciążenia temperaturą umożliwiłyby bardziej obszerną analizę statystyczną, przeprowadzoną w pkt. 6 rozprawy.
- Z jakich względów w punkcie 6 rozprawy stworzono 6 modeli funkcji liniowych dla 6 badanych zapraw (R, 0.5 HNT, 1 HNT, 1.5 HNT, 2 HNT i 2.5 HNT)? Analizując wykresy na rysunkach 110÷115 można zauważyć, że uzyskane rezultaty bliższe są funkcji wielomianowej (np. kwadratowej) niż liniowej. Czy analizowano dopasowanie innych funkcji poza funkcją liniową do uzyskanych rezultatów z badań?
- Proszę wyjaśnić z jakich względów regresja liniowa przeprowadzona w programie OriginPro 2021b różni się od tej samej regresji możliwej do przeprowadzenia w programie Excel lub przez AI. Czym mogą być spowodowane różnice uzyskane pomiędzy regresjami?
- Proszę wyjaśnić jakie założenia przyjęto podczas jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA. Przedstawiony opis przeprowadzonej w punkcie 6.2 analizy jest zbyt skromny i wymaga wyjaśnienia. Co oznacza np.: zapis „ m_i – liczba osób w poszczególnych grupach” lub „ n ” we wzorze nr 33?
- Z jakich względów analizę statystyczną ograniczono tylko do badań odporności termicznej zapraw modyfikowanych glinką? Mając na względzie ujętą w rozprawie dość znaczącą ilość badań, analiza statystyczna mogła również obejmować zmienność pozostałych właściwości zaczynów i zapraw (np.: wytrzymałości na ściskanie zaczynów, wytrzymałości na zginanie zapraw, itp.).
- Z jakich względów wytrzymałości na ściskanie, wykonane wg tej samej receptury, w ramach różnych badań porównawczych (np. przyrostu wytrzymałości w czasie, czy też wpływu wygrzewania próbek) różnią się między sobą? Porównując wartości wytrzymałości na zginanie np.: zaprawy referencyjnej podczas obu powyższych badań porównawczych można zauważyć, że są one takie same (7,75 i 7,79 MPa). Natomiast w przypadku wytrzymałości na ściskanie, średnia wartość z próbek referencyjnych podczas określania przyrostu wytrzymałości w czasie, po 28 dniach (Tabela Z.5), wynosiła 44,00 MPa, przy ustalaniu wpływu wygrzewania (Tabela Z.8) 51,31 MPa, zaś przy oznaczaniu wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach w temperaturze 20°C (Tabela Z.14) 46,84 MPa. Z czego wynikają powyższe różnice?

- W załączniku do pracy część wyników, różniących się o więcej niż 10 % od wartości średniej, oznaczono kolorem czerwonym. Na jakiej podstawie odrzucono te wyniki? Aby odrzucić pojedynczy pomiar, który nie należy do danej populacji, można było zastosować jeden z testów np.: Dixona lub Grubbsa.

Uwagi redakcyjne i introligatorskie:

- Warto byłoby podczas pisania pracy włączyć funkcję dzielenia automatycznego wyrazów, wówczas tekst wypełniałby jednakowo poszczególne wersy. Dodatkowo unikałbym pojedynczych liter na końcu wersu (np. str. 7 wers 5 od góry, itd.).

- Stosowanie kropek zamiast przecinków w opisie liczb niecałkowitych: np. str. 62 wers 11 od dołu oraz w zadaniu: str. 66 wers 4 od dołu oraz brak przecinków: np. str. 58 wers 3 od dołu lub str. 136 wers 1÷5 od dołu.

- Strona 74 i 75, tabela 3 i 4 - brak jednostek w składach zaczynów i zapraw.

- Strona 91, wers 1 od dołu, błędna numeracja wzoru - wzór nr 3 jest również na stronie 81 (wzór nr 4 jest na stronach 86 i 93, a wzór numer 5 na stronach 86 i 94).

- Strona 92 i 93: na wstępie punktów 4.4.1 i 4.4.2 podano fragmenty tytułu tej samej normy PN-EN 1015-11:2000, która zawiera procedury obu opisywanych badań (wytrzymałości na ściskanie i zginanie), dlatego też przy jej cytowaniu należało podać tytuł w całości, tj. „Metody badań zapraw do murów - Część 11: Określenie wytrzymałości na zginanie i ściskanie stwardniałej zaprawy”.

- Strona 96, wers 3 od dołu, brak spacji pomiędzy słowami: „62przedstawiono” lub podwójna spacja (strona 120, wers 11 od góry) oraz omyłkowe użycie kombinacji klawiszy „shift+enter” – strona 120, wers 8 od góry i strona 85, wers 2 od góry.

- Słaba jakość niektórych rysunków: np. str. 115 rys. 81.

- Strona 120 wers 4 od dołu, omyłkowo podano wartość wytrzymałości zaczynu referencyjnego „41,66.5 MPa” i strona 140 wers 10 od dołu, błędnie przywołany zakres tabel (od Z18) zamieszczonych w załączniku do rozprawy.

- Strona 130 wers 1-8 od góry, nieprecyzyjny opis wyników literaturowych, m.in. poprzez złożone zdania i zawile zaprezentowanie prostych zależności.

- Str. 148 wers 3 od dołu: jest „temperatury” powinno być „temperaturze”, str. 151 rys. 110: jest „krzywa modelowa” powinno być „funkcja modelowa”, str. 161 wers 13 od góry: jest „zwiększenie” powinno być „zwiększenia”, str. 161 wers 3 od dołu: jest „najwyżej” powinno być „najwyższej”.

- Strona 169, wers 5 od góry, „Wygłoszone na” – zbędny opis.

- W bibliografii, w niektórych pozycjach, brakuje nazwy czasopisma, tytułu artykułu lub książki, z której pochodzi cytowany rozdział, pozycje: 136, 164 i 197 (str. 174, 176 i 189). Znajdują się też normy, które są wycofane i zastąpione nowszymi wersjami: pozycja 260, str. 183.

8. Ocena ogólnej wiedzy teoretycznej

Wiedzę teoretyczną Doktorantki można określić m.in. na podstawie przedstawionego w pracy przeglądu literaturowego, obejmującego szczegółową analizę glinki, jako dodatku w składzie kompozytów cementowych, m.in. w zakresie wewnętrznej struktury materiałów ilastych, w tym struktury haloizytu i kaolinitu oraz porównania obu minerałów. Zaprezentowana została morfologia i charakterystyka glinki haloizytowej, pochodzącej z różnych miejsc na świecie, w tym z polskiej kopalni Dunino. Omówiono również zastosowania glinki na skalę przemysłową, przedstawiono zastosowania glinki haloizytowej na rynku światowym i polskim. Doktorantka przeprowadziła również rozpoznanie w zakresie wpływu podwyższonej temperatury na właściwości betonu. Omówiono czynniki wpływające na odporność termiczną betonu oraz zbadano zachowanie mieszanki cementowej podczas oddziaływania wysokiej temperatury. Przedstawiono również rolę glinki w poprawie odporności kompozytów cementowych na działanie wysokich temperatur. Dodatkowo podano definicję nanotechnologii oraz omówiono jej historyczne korzenie. Przedstawiono popularne nanomateriały wykorzystywane w kompozytach cementowych oraz omówiono pojęcie Zielonej Nanotechnologii. Przegląd literatury zakończono informacją na temat emisji dwutlenku węgla w przemyśle cementowym oraz regulacjach legislacyjnych mających na celu ograniczenie emisji szkodliwych gazów.

Wyciągnięte na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego wnioski skłoniły Doktorantkę m.in. do przeprowadzenia zasadniczych badań nad odpornością termiczną kompozytów cementowych.

Z powyższego wynika, że *recenzowana rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną mgr. inż. Katarzyny Skoczylas* w dyscyplinie inżynieria lądowa geodezja i transport.

9. Ocena umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej

Autorka pracy wspomniała, na stronie 3, że część materiałów do badań wstępnych została pozyskana podczas wyjazdu naukowego do „Technische Universität w Berlinie, finansowanego z projektu pozakonkursowego Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej pn. „Międzynarodowa wymiana stypendialna doktorantów i kadry akademickiej” (nr projektu POWR.03.03.00-IP.08-00-P13/18) realizowanego w ramach Działania: 3.3 Umiędzynarodowienie polskiego szkolnictwa wyższego, POWER; pod opieką dr. hab. inż. Pawła Sikory, prof. ZUT”. Również część badań została zrealizowana w Technische Universität (TU) w Dreźnie oraz na Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym na Wydziale Biotechnologii i Hodowli Zwierząt. Odbycie zagranicznego stażu naukowego i współpraca z naukowcami z różnych ośrodków naukowych jest niewątpliwie jednym z elementów prowadzenia pracy naukowej.

Opiniowana praca zawiera również kilka elementów, które pozwalają stwierdzić, że jej Autorka posiadała umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Przykładem może tu być przeprowadzony szeroki i interesujący program badań, wykonane analizy oraz sformułowane wnioski. Również zastosowany sprzęt, tradycyjny i nowoczesny, może świadczyć o ww. umiejętności. Jednak najbardziej istotnym elementem pracy jest usystematyzowanie badań nad od-

pornością termiczną kompozytów cementowych z dodatkiem glinki kopalnianej oraz wykazanie, że zaproponowana glinka może pozytywnie wpłynąć na kilka kluczowych właściwości kompozytów cementowych.

Jednocześnie Doktorantka jest współautorką kilku publikacji w czasopismach branżowych i referatach konferencyjnych, z których tylko jedna została przywołana w bibliografii recenzowanej pracy. Jej indeks Hirscha w bazach Web of Science i Scopus wynosi odpowiednio 4 i 5. Liczbę cytowań w niniejszych bazach (na dzień 15.07.2023 r.) przedstawia poniższa tabela:

Baza publikacji	Liczba cytowań
Web of Science / (bez autocytowań)	97 / (94)
Scopus / (bez autocytowań)	117 / (112)

Zaprezentowany wyżej dorobek publikacyjny świadczy o istotnej aktywności naukowej Autorki pracy, co w połączeniu z opracowaną rozprawą i przedstawioną w niej informacją o potrzebie i kierunku kolejnych badań naukowych pozwala stwierdzić, że Doktorantka *wykazała się umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.*

10. Ocena oryginalności rozwiązania problemu naukowego

Zastosowanie glinki kopalnianej w zaczynach i zaprawach cementowych nie jest nowością, natomiast niewątpliwie wyzwaniem jest zastosowanie tej glinki w kompozytach, przy jednoczesnym wzroście ich odporności termicznej. Autorka podjęła się próby udowodnienia, że możliwe jest zwiększenie wytrzymałości na ściskanie kompozytów cementowych z dodatkiem glinki kopalnianej w podwyższonych temperaturach. Udało się jej rozwiązać ten problem poprzez dobór odpowiedniego składu zaprawy.

Dodatkowo Doktorantka, podczas realizacji tak obszernego programu badań, napotkała na kilka problemów naukowych, które musiała rozwiązać. Przykładem może tu być określenie ilości glinki jaką należy zastosować w zaczynach cementowych, aby poprawić cechy mechaniczne zapraw z glinką kalcynowaną (patrz. wnioski z badań wstępnych).

Oryginalność problemu naukowego polega również na wykorzystaniu materiału kopalnego w budownictwie. Pozwala to na oszczędność między innymi energii, a także ograniczenie zanieczyszczenia środowiska w procesie produkcyjnym materiałów budowlanych. Niewątpliwie takie działanie wpisuje się w zasady Zrównoważonego Rozwoju Środowiska.

W mojej ocenie recenzowana rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

11. Konkluzja

Złożona przez Doktorantkę praca doktorska potwierdza jej wpływ na rozwój naukowy w dyscyplinie Inżynieria Lądowa, Geodezja i Transport. Przedstawione w niej rozważania naukowe są istotne dla ww. dyscypliny.

Stwierdzam, że zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późniejszymi zmianami) oraz Poradnikiem Rady Doskonałości Naukowej w zakresie recenzji w postępowaniach o awans naukowy (2022 r.), spełnione są warunki formalne do nadania Pani mgr. inż. Katarzynie Skoczyłtas stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie Inżynieria Lądowa, Geodezja i Transport. Dlatego też wnioskuję o dopuszczenie rozprawy do publicznej obrony.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Jacek Domsz', is positioned in the upper right quadrant of the page. The signature is fluid and cursive.