

Szczecin, 28.09.2022

Prof. dr hab. inż. Maria Kaszyńska
Katedra Konstrukcji Żelbetowych i Technologii Betonu
Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
e-mail: Maria.Kaszynska@zut.edu.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

PANA MGR INŻ. MATEUSZA SITARZA

pt. „Kształtowanie podstawowych właściwości zapraw geopolimerowych z krzemionkowych popiołów lotnych”

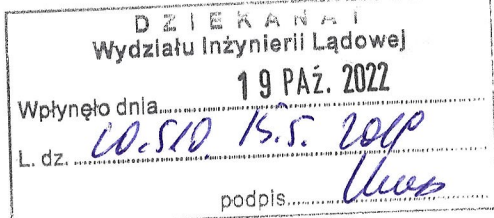
1. Podstawa formalna i przedmiot recenzji

Niniejszą recenzję opracowałam na prośbę Dziekana Wydziału Inżynierii Lądowej Politechniki Krakowskiej Pana prof. dr hab. inż. Andrzeja Szaraty wyrażoną w skierowanym do mnie piśmie LO.510.23.2.2019 z dnia 6 lipca 2022 roku, w którym informuje mnie, że Rada Naukowa Wydziału Inżynierii Lądowej Politechniki Krakowskiej uchwałą z dnia 29 czerwca 2022 powołuje mnie na recenzenta w przewodzie doktorskim mgr inż. Mateusza Sitarza.

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr inż. Mateusza Sitarza pt. „Kształtowanie podstawowych właściwości zapraw geopolimerowych z krzemionkowych popiołów lotnych” przygotowana pod kierunkiem promotora Pani dr hab. inż. Izabeli Hager, prof. PK oraz promotora pomocniczego dr inż. Tomasza Zdeba. Recenzowana rozprawa zawiera 164 strony A4 przedstawione w 12 rozdziałach pracy wraz z streszczeniem w języku polskim i angielskim oraz bibliografią.

2. Tematyka rozprawy

Tematyka pracy dotyczy ważnego zarówno z punktu widzenia nauki jak i zastosowania w przemyśle, problemu oceny możliwości ograniczenia emisji CO₂ poprzez wprowadzenie alternatywnych do cementu portlandzkiego spoiw geopolimerowych lub bardziej ogólnie spoiw aktywowanych alkalicznie. Nie jest to nowe zagadnienie, ale aktualnie z uwagi na zmiany klimatyczne i konieczność ograniczenia emisji CO₂ nabiera szczególnie ważnego znaczenia. W bardzo wielu ośrodkach badawczych na świecie, a także w Polsce realizowane są badania dotyczące otrzymywania i możliwości wykorzystania spoiw geopolimerowych. Tak więc temat recenzowanej rozprawy wpisuje się doskonale w aktualne trendy w technologii materiałów budowlanych i nowoczesnych betonów. Na podstawie analizy literatury i wyników światowych badań dotyczących tej problematyki Doktorant stworzył interesujący program badań, aby wiele zagadnień budzących wątpliwości rozwiązać.



3. Układ redakcyjny rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska ma klasyczny układ prac badawczych. Po wprowadzeniu w problematykę Autor najpierw przedstawia stan wiedzy w danym temacie, następnie opisuje przeprowadzone badania, analizuje wyniki, przedstawia wnioski i kierunki dalszych badań. Praca składa się z wyraźnie wydzielonych przez Doktoranta dwóch zasadniczych części: studialnej i doświadczalnej, które są poprzedzone streszczeniami w języku polskim i angielskim oraz trzema rozdziałami (1-3): wprowadzeniem, ogólną charakterystyką geopolimerów oraz zastosowanym w pracy nazewnictwem dotyczącym geopolimerów, co łącznie stanowi 12 stron.

Część studialna obejmuje kolejne trzy rozdziały 4 - 6 liczące 36 stron. W rozdziale 4 Autor omawia powszechnie stosowane składniki tworzyw geopolimerowych (prekursory mineralne, i aktywatory alkaliczne) oraz warunki twardnienia. W rozdziale 5 charakteryzuje podstawowe właściwości tworzyw geopolimerowych takie jak: właściwości reologiczne, skurcz, mikrostrukturę, właściwości wytrzymałościowe, a także analizuje wpływ wysokiej temperatury na zachowanie się geopolimerów oraz zdolność matrycy zaczynu geopolimerowego do immobilizacji metali ciężkich. W rozdziale 6 krótko omawia wpływ produkcji tworzyw geopolimerowych na środowisko.

Część doświadczalna obejmuje rozdziały 7 - 10 liczące łącznie 99 stron. W rozdziale 7 Doktorant omawia cel i zakres przeprowadzonych badań. W rozdziale 8 Autor przedstawia charakterystykę badanych materiałów i metodykę badań. Punkt 8.5.3 w rozdziale zatytułowanym *Metody badań materiałów stwardniałych* ma trochę niefortunny tytuł *Ocena wybranych cech trwałościowych...* sugerując ocenę już na podstawie wyników badań, gdy w rzeczywistości omawia metody badań. Rozdział 9 to zasadnicza część pracy, w której przedstawione są wyniki badań i ich analiza. W podrozdziale 9.1 przedstawiono wyniki badań czasu początku i końca wiązania zaczynów, właściwości reologicznych i skurczu zapraw, w rozdziale 9.2 wyniki badań strukturalnych zaczynów i zapraw geopolimerowych, a w rozdziale 9.3 właściwości mechanicznych (wytrzymałości na ściskanie, rozciąganie i dynamicznego modułu sprężystości). Rozdział 9.4 zawiera wyniki wybranych cech trwałościowych, którymi są nasiąkliwość i przepuszczalność gazów. Rozdział 9.4.3 (29 stron), omawia wpływ obciążenia termicznego na właściwości zaczynów i zapraw geopolimerowych. W kolejnym rozdziale 9.4.4. Autor przeprowadził ocenę zdolności matrycy geopolimerowej do immobilizacji metali ciężkich. W rozdziale 10 sformułowano, jak Autor podkreśla, najważniejsze wnioski. Pracę kończy rozdział 11 zawierający podsumowanie i sugestie kierunków dalszych badań. Rozdział 12 to bibliografia zawierająca 195 pozycji, w tym co zasługuje na podkreślenie 2 pozycje współautorskie Doktoranta. Całość zawiera 164 stron A4.

Generalnie układ redakcyjny rozprawy jest poprawny, chociaż w części wstępnej zabrakło mi jasno sprecyzowanego celu i tezy pracy. Trzeba przyznać, że kiedyś postawienie tezy było w rozprawach doktorskich wymagane, natomiast dzisiaj nie jest to wymagane, więc coraz

rzadziej doktoranci podejmują próbę jej sformułowania i udowodnienia. Natomiast cel pracy powinien być jasno sprecyzowany w pracy, a praktycznie Autor wspomina o nim tylko w streszczeniu i na początku rozdziału 7.

Recenzentce zabrakło również podsumowania części studialnej w nawiązaniu do programu własnych badań. Co prawda w dwóch fragmentach Autor próbuje podsumować opinie badaczy w odniesieniu do analizowanych cech, ale dopiero krytyczne podsumowanie całości, wykazanie wątpliwości, sprzeczności, czy rozbieżności w dotychczas prowadzonych analizach przez innych badaczy doprowadziłoby Doktoranta do wyjaśnienia i przedstawienia przesłanek jakimi kierował się ustalając tak obszerny i złożony program badawczy.

4. Wartość merytoryczna rozprawy

Już na wstępie swojej recenzji pragnę stwierdzić, że recenzowaną rozprawę mgr inż. Mateusza Sitarza oceniam pozytywnie. Tematyka rozprawy jest oryginalna, a przy tym mająca znaczenie praktyczne i co niezwykle istotne proekologiczne. Rozprawa ma klasyczny układ pracy naukowej konsekwentnie realizowany przez Doktoranta. Rozpoczynając od literaturowego rozpoznania stanu wiedzy w zakresie tworzyw geopolimerowych Doktorant przechodzi do omówienia wyników własnych badań doświadczalnych i ich analizy oraz przedstawienia wniosków i kierunków dalszych badań.

Autor przeprowadził badania zaczynów i zapraw geopolimerowych z prekursorem mineralnym w postaci popiołu lotnego krzemionkowego, modyfikowanych zmienną ilością dodatku mielonego żużla granulowanego.

Aby usprawnić proces przygotowania mieszanek Doktorant zrezygnował z powszechnie stosowanych do aktywizacji alkalicznych roztworów wodorotlenku sodu i potasu, zastępując je bezpieczniejszymi w użyciu wodnymi roztworami krzemianu sodu i potasu.

Program badań jest niezwykle obszerny, od podstawowych badań czasu wiązania, właściwości reologicznych mieszanek, skurczu oraz właściwości mechanicznych stwardniałych zapraw do zaawansowanych badań strukturalnych przy zastosowaniu metod dyfraktometrii rentgenowskiej, spektroskopii w podczerwieni, porozymetrii rtęciowej oraz analizy aspektów trwałościowych – nasiąkliwości i przepuszczalności dla gazów, a także bardzo interesujących badań i analiz dotyczących wpływu obciążenia termicznego i oceny zdolności matrycy geopolimerowej do immobilizacji metali ciężkich.

Aby wpisać się w dominujące trendy ekologiczne Autor przyjął do badań lokalnie dostępne surowce, co z uwagi na wyeliminowanie dalekiego transportu surowców, ma znaczenie przy opracowywaniu ogólnego bilansu emisji CO₂ i obliczaniu śladu węglowego. Jest to ważny aspekt pracy, gdyż sugerowana możliwość zastąpienia cementu portlandzkiego o wysokim śladzie węglowym przez spoiwa aktywowane alkalicznie o niskim śladzie węglowym jest głównym argumentem za wprowadzeniem tych materiałów do powszechnego stosowania. Badania Doktoranta nie potwierdziły aż tak korzystnego efektu z uwagi na ślad węglowy, zastąpienia spoiw klinkierowych spoiwami geopolimerowymi.

Natomiast badania wykazały korzystny aspekt zagospodarowania przy produkcji tworzyw geopolimerowych surowców odpadowych, takich jak popioły, mielone żużle granulowane, metakaolin i innych.

Kolejnym ważnym aspektem prowadzonych badań jest założenie o możliwości dojrzewaniu tworzyw w warunkach otoczenia bez stosowania uciążliwej obróbki termicznej w czasie wiązania i twardnienia.

Badania i analizy wpływu obciążenia termicznego na właściwości zaczynów i zapraw geopolimerowych uważam za największe osiągnięcie Doktoranta. Autor przeprowadził kompleksowe badania i analizy czterech mieszanek z sodowym roztworem alkalicznym i dwóch mieszanek z potasowym roztworem alkalicznym. Tematyka tych badań jest ściśle powiązana z zainteresowaniami naukowymi Pani promotor Prof. Izabeli Hager, a w odniesieniu do tworzyw geopolimerowych badania te uznać można za nowatorskie. Podsumowaniem przeprowadzonych analiz wpływu obciążeń termicznych są zestawione w tabeli 26 wyniki badań zmiany masy, zmiany długości próbek i charakterystyczne temperatury początku spiekania, końca spiekania, topnienia i płynięcia spoiw geopolimerowych oraz zestawione w tabeli 28 zmiany fizykochemiczne wywołane oddziaływaniem wysokich temperatur w zakresie od 20°C do 1000°C na właściwości zapraw geopolimerowych.

Za osiągnięcie Doktoranta uważam również przeprowadzenie oceny możliwości immobilizacji metali ciężkich w matrycy geopolimerowej i stwierdzenie na podstawie wyników własnych badań, że matryca geopolimerowa może stanowić efektywny sposób zabezpieczenia metali ciężkich, ograniczając ich wymywalność i możliwość przedostawania się do środowiska naturalnego.

Autor formułując cel pracy stwierdził, że jej celem jest *pogłębienie stanu wiedzy dotyczącej technologii kształtowania właściwości tworzyw geopolimerowych z prekursorem mineralnym w postaci krzemionkowego popiołu lotnego....*

Po analizie rozprawy mogę z pełnym przekonaniem stwierdzić, że ten cel Autor osiągnął, a dalsze zamierzenia badawcze potwierdzają jego predyspozycje do pracy naukowej i pasję badawczą.

5. Uwagi dyskusyjne i krytyczne

Mimo pozytywnej oceny merytorycznej wartości rozprawy doktorskiej, z obowiązku recenzenta poruszę też sprawy, które moim zdaniem są dyskusyjne lub krytyczne.

1. Z uwagi na tak obszerny i zróżnicowany program badań szkoda, że Doktorant nie pokusił się o dodatkowe przedstawienie go w formie graficznej, co ułatwiłoby analizę i wyjaśniło jakie badania i jakie zmienne przyjęto, ponieważ nie wszystkie badania prowadzono dla wszystkich zaprojektowanych kompozycji zaczynów i zapraw, np. właściwości reologiczne zapraw i ich skurcz badany był tylko w przypadku zapraw z sodowym roztworem alkalicznym.

2. Wyniki badań wytrzymałościowych zaprojektowanych zapraw geopolimerowych są istotne z uwagi na możliwość porównań z równoważnymi zaprawami na cemencie portlandzkim. Natomiast w pracy trudno to analizować bo nie ma podanych żadnych wartości a wykresy są nieczytelne. Nie podano ile próbek wykonano, jakie było odchylenie standardowe itp., co pozwoliłoby na rzeczywistą ocenę właściwości wytrzymałościowych zapraw.
3. Str. 73 – Autor podaje, że wilgotność w laboratorium była zmienna i wahała się w granicach 37% do 48%. Przy badaniu skurczu to mam istotne znaczenie i zdecydowanie wpływa na wyniki, w związku z tym trudno na podstawie takich badań wysuwać ogólniejsze wnioski.
4. Na zakończenie mam do Doktoranta pytanie trochę prowokacyjne. Jak na tle przeprowadzonych badań i analiz porównałby właściwości „swoich” zapraw z zaprawami wykonywanymi na bazie cementów nisko klinkierowych z dodatkiem popiołu i mielonego żużla granulowanego z uwagi na obniżenie emisji CO₂ i określenie śladu węglowego?

6. Uwagi redakcyjne

Strona edytorska rozprawy zasługuje na podkreślenie. Praca napisana jest zrozumiale, przejrzysto i bardzo starannie. Drobne uwagi przedstawiam poniżej:

1. Str.18 – przedstawienie we wprowadzeniu przyjętych oznaczeń próbek jest niecelowe i powinno być zamieszczone w części doświadczalnej, gdyż w tym momencie jeszcze nic nie wiadomo co Autor zamierza badać, jakie przyjmuje założenia itp.
2. Str. 68, Tabela 10 – powinna być nazwa roztworu krzemianu potasu Geosil 14517 a nie krzemianu sodu Geosil 34417
3. Str. 65, 68, 69 – gęstości roztworów alkalicznych są podawane w każdej tabeli inaczej, np. 1, 552 czy 1,44 czy 1,41, oraz 1,512 czy 1,40 czy 1,38?

7. Podsumowanie i wniosek końcowy

Reasumując niniejszą recenzję uważam, że rozprawa doktorska Pana mgra Mateusza Sitarza pt. *„Kształtowanie podstawowych właściwości zapraw geopolimerowych z krzemionkowych popiołów lotnych”* stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego dotyczącego oceny możliwości wytwarzania alternatywnych do cementu portlandzkiego spoiw bezcementowych uzyskiwanych przez aktywację alkaliczną glinokrzemianów. Podjęta tematyka jest aktualna i ma potencjał aplikacyjny.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska w przedmiotowym temacie wnosi istotny wkład w rozwój wiedzy w dyscyplinie inżynieria lądowa i transport w zakresie technologii betonu, szczególnie jego modyfikacji materiałowej zgodnej z aktualnymi trendami mającymi przede

wszystkim na uwadze podejmowanie wyzwań wpisujących się w strategię zrównoważonego rozwoju, zrównoważonego budownictwa i w konsekwencji zrównoważonego betonu.

Realizacja tak obszernego programu badań potwierdza umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych przez Doktoranta. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że do przeprowadzenia badań Doktorant wykorzystał poza standardowymi metodami wiele nowoczesnych metod badawczych wymagających dużej wiedzy i pozwalających na kompleksową analizę właściwości i struktury zaprojektowanych tworzyw.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że przedłożona rozprawa doktorska mgr inż. Mateusza Sitarza pt. *„Kształtowanie podstawowych właściwości zapraw geopolimerowych z krzemionkowych popiołów lotnych”* spełnia wymagania Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. *O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (Dz.U. z 2017 r. poz. 1789) z późniejszymi zmianami i wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Naukową Wydziału Inżynierii Lądowej Politechniki Krakowskiej.

