

Warszawa, dnia 28.09.2022 r.

Prof. dr hab. inż. Andrzej Garbacz
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Lądowej
Armii Ludowej 16
00-637 Warszawa

RECENZJA

rozprawy doktorskiej pt.

„KSZTAŁTOWANIE PODSTAWOWYCH WŁAŚCIWOŚCI ZAPRAW GEOPOLIMEROWYCH Z KRZEMIONKOWYCH POPIOŁÓW LOTNYCH”

autorstwa mgra inż. Mateusza Sitarza

1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawę opracowania recenzji stanowi pismo prof. dr inż. Andrzeja Szaraty, Dziekana Wydziału Inżynierii Lądowej Politechniki Krakowskiej nr LO.510.23.2.2019 z dnia 06.07.2022r informujące o powierzeniu mi funkcji recenzenta rozprawy doktorskiej przez Radę Naukową Dyscypliny Inżynieria Lądowa i Transport.

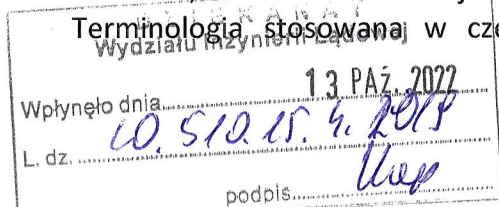
2. Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska Pana mgra inż. Mateusza Sitarza pt. „Kształtowanie podstawowych właściwości zapraw geopolimerowych z krzemionkowych popiołów lotnych” przygotowana na Wydziale Inżynierii Lądowej Politechniki Krakowskiej. Promotorem rozprawy doktorskiej jest dr hab. inż. Izabela Hager, prof. PK, a promotorem pomocniczym dr inż. Tomasz Zdeb.

Rozprawa liczy 164 strony wydruku komputerowego, zawiera 104 rysunki oraz 34 tabele. Na spis literatury składa się 195 pozycji, w zdecydowanej większości są to prace opublikowane w uznanych czasopiśmie międzynarodowych.

3. Ogólna charakterystyka rozprawy

Praca, w zasadzie, ma typowy układ rozprawy doktorskiej. Została podzielona na dwie zasadnicze części: część studialną i część doświadczalną. Część studialną poprzedza krótkie wprowadzenie (rozd.1), oraz rozdz.2, w którym omówiono czym są geopolimery, ich rolę jako spoiw alternatywnych, w tym przykłady ich praktycznego zastosowania. Następnie scharakteryzowano mechanizm wiązania spoiw geopolimerowych, sygnalizując pewien brak uporządkowania terminologii w obszarze geopolimerów. Jak można przypuszczać, z tego powodu rozdz. 3 zawiera terminologię stosowaną w rozprawie. Jest to, moim zdaniem, zbyt wcześnie, zwłaszcza że nie jest stosowana w następnych rozdziałach części studialnej. Terminologia stosowana w części badawczej powinna być raczej umieszczona przed



wprowadzeniem albo na początku części doświadczalnej (np. w rozdz.7). Charakterystyka spoiw geopolimerowych jest przedstawiona w sposób zwięzły i stanowi wystarczające wprowadzenie do tematyki rozprawy.

Część studialna została przedstawiona w rozdziałach 4 – 6. W rozdz. 4 omówiono typowe składniki stosowane w produkcji spoiw geopolimerowych: prekursory (rozdz.4.1) i aktywatory – roztwory alkaliczne (rozdz.4.2). W rozdziale 4.3 bardzo krótko omówiono wpływ warunków dojrzewania na wytrzymałość na ściskanie. Takie ujęcie treści tego rozdziału budzi pewien niedosyt. Korzystne byłoby omówienie wpływu temperatury dojrzewania także na inne właściwości. W rozdziale 5 omówiono podstawowe właściwości tworzyw geopolimerowych: właściwości reologiczne mieszanek (rozdz. 5.1), skurcz kompozytów polimerowych (rozdz. 5.2), mikrostrukturę tworzywa geopolimerowego (rozdz. 5.3), właściwości wytrzymałościowe zapraw geopolimerowych (rozdz. 5.4), zachowanie się tworzyw geopolimerowych w wysokich temperaturach (rozdz. 5.5) oraz ich zdolność do immobilizacji (rozdz. 5.6). Wpływ geopolimerów na środowisko naturalne został omówiony w rozdz. 6. Na podkreślenie zasługuje racjonalność oceny śladu węglowego; w rozważaniach wskazano, wbrew licznym stwierdzeniom w literaturze przedmiotu, że ślad węglowy geopolimerów nie musi być niski. Jako jeden ze sposobów obniżenia śladu węglowego wskazano stosowanie lokalnie dostępnych surowców. Dalsze obniżenie jest możliwe przez stosowanie aktywatorów o mniejszej energochłonności.

Z powyższych względów Doktorant postawił sobie za cel badawczy (rozdz. 7) pogłębienie stanu wiedzy dotyczącej kształtowania właściwości tworzyw geopolimerowych z wykorzystaniem prekursora mineralnego (krzemionkowy popiół lotnych z dodatkiem granulowanego żużla wielkopiecowego) pochodzących z lokalnych źródeł: popioły lotne z Elektrowni Połaniec, a żużel z przemysłowni Ekocem w Dąbrowie Górniczej. Jako aktywatory stosowano roztwory sodowe i potasowe. Założono też, że proces dojrzewania będzie prowadzony w warunkach otoczenia. Doktorant uznał przejęte rozwiązanie materiałowo-technologiczne za proekologiczne postępowanie. Ciekawą informacją byłoby oszacowanie jaki będzie ślad węglowy tworzyw geopolimerowych badanych w pracy - czy istotnie mniejszy od tego dla betonu geopolimerowego zaprezentowanego na rys. 33. W rozdziale 7 omówiono obszary badań i analiz przeprowadzonych w pracy. Należy zwrócić uwagę na obszerny zakres badań i wykorzystanie zaawansowanych metod inżynierii materiałów budowlanych.

Rozdział 8 zawiera charakterystykę podstawowych komponentów zastosowanych do wytwarzania geopolimerów, tj. popioły lotne, mielony żużel wielkopiecowy, roztwory wodne alkaliów i kruszywo drobne do zapraw (rozdz. 8.1) oraz składy i proces przygotowania zaczynów i zapraw geopolimerowych (rozdz.8.2). Materiały różniły się ilością dodatku żużla wielkopiecowego. W rozdziale 8.4 omówiono metody badań stosowanych do określenia właściwości badanych mieszanek geopolimerowych, a w rozdziale 8.5 metody badań w stanie utwardzonym.

Wyniki przeprowadzonych badań omówiono w rozdziale 9. Oznaczono czas początku i końca wiązania, właściwości reologiczne oraz skurcz (rozdz. 9.1). W rozdziale 9.2. scharakteryzowano wyniki badań strukturalnych gęstości, dyfraktometrii rtęciowej, spektrometrii w podczerwieni, SEM i porowatości. Wyniki badań właściwości mechanicznych zapraw geopolimerowych zawarto w rozdziale 9.3, a wyniki wybranych właściwości charakteryzujących trwałość w rozdziale 9.4, w tym najważniejsza część badań dotyczących kompleksowej oceny wpływu obciążenia cieplnego zaczynów i zapraw geopolimerowych. Ten fragment uważam za osiągnięcie doktoranta, wnoszące istotny wkład w poszerzenie wiedzy o geopolimerach. Jest to też obszar zainteresowań zespołu, którym kieruje Promotor

niniejszej pracy. Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano wnioski, z których najważniejsze przedstawiono w rozdziale 10., a następnie zaproponowano kierunki dalszych badań (rozdz. 11). Sformułowanie kierunków dalszych badań świadczy o dojrzałości badawczej Doktoranta, a tym powinien charakteryzować się kandydat do uzyskania stopnia doktora nauk inżynieryjno-technicznych. Rozprawę kończy zestawienie literatury wykorzystanej w części studialnej, jak i przy analizie wyników badań. Na podkreślenie zasługuje bardzo staranne przygotowanie spisu literatury.

4. Ocena merytoryczna rozprawy

4.1. Ocena doboru tematu

Praca mgr inż. Mateusza Sitarza wpisuje się zdecydowanie w aktualne trendy rozwojowe inżynierii materiałów budowlanych związanych z poszukiwaniem ekologicznie przyjaznych spoiw geopolimerowych, stanowiących alternatywę dla spoiw cementowych. Jest to w pewien sposób „wymuszone” trendami badawczymi związanymi z poszukiwaniem rozwiązań materiałowo-technologicznych umożliwiających sprostanie obecnym wyzwaniom związanym z osiągnięciem neutralności klimatycznej obiektów budowlanych. Jednym z takich rozwiązań są geopolimery, a szerzej materiały aktywowane alkaliami. Praca podejmuje istotne poznawczo, jak i praktycznie ważne zagadnienie możliwości kształtowania właściwości spoiw geopolimerowych oraz kompozytów z nich otrzymywanych. Z tego względu nie mam żadnej wątpliwości co do zasadności doboru tematu rozprawy doktorskiej.

4.1. Ocena strony naukowej rozprawy

Rozprawa ma charakter doświadczalno-analityczny. Doktorant stwierdził w rozdziale 7, że zasadniczym celem pracy jest „pogłębienie stanu wiedzy dotyczącej technologii i kształtowania właściwości tworzyw geopolimerowych z prekursorem mineralnym w postaci krzemionkowego popiołu lotnego z dodatkiem mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego, aktywowanych przy pomocy sodowego lub potasowego roztworu alkalicznego”, „dojrzewających w warunkach otoczenia, bez zastosowania dodatkowej pielęgnacji temperaturowej na etapie wiązania kompozytu”, przy zastosowaniu „lokalnie dostępnych surowców mineralnych”. Takie proekologiczne podejście Doktoranta do doboru komponentów spoiw i zapraw geopolimerowych jest uzasadnione coraz bardziej formalizującym się wymaganiem minimalizacji wpływu obiektów budowlanych na środowisko naturalne, obecnie najczęściej wyrażanym koniecznością obniżenia śladu węglowego.

Pogłębienie wiedzy w powyższym zakresie opierało się na zastosowaniu wielu, często zaawansowanych metod i narzędzi inżynierii materiałów budowlanych. Nie jest to częsty przypadek tak kompleksowej oceny właściwości materiałów budowlanych. To należy zdecydowanie wyróżnić i pogratulować bardzo dobrego opanowania technik badawczych, jak również umiejętności wyciągania wniosków na podstawie wyników przeprowadzonych badań. Szczególnie interesujące są wnioski wynikające z analizy wpływu wysokich temperatur na właściwości geopolimerów.

W tradycyjnych rozprawach doktorskich zwykle stawiana jest teza/hipoteza, która jest udowadniania albo formułowane są pytanie, na które Doktorant odpowiada proponując odpowiedni program badawczy lub prowadzona analiza stanu wiedzy. W ocenianej pracy postawiony cel jest ogólny, tj. poszerzenie wiedzy w obszarze dynamicznie rozwijających się

alternatywnych spoiw aktywowanych alkalicznie, w tym spoiw geopolimerowych. Odpowiada to podstawowemu zadaniu inżynierii materiałów budowlanych jakim jest nie tylko opisanie jakie są właściwości rozwiązań materiałowo-technologicznych, ale również wyjaśnienie dlaczego takie są. Jakościowa i ilościowa analiza relacji: skład-mikrostruktura-technologia-właściwości pozwala świadomie kształtować właściwości materiałów budowlanych. Przy tak sformułowanym celu pracy można było oczekiwać, że wybór badanych właściwości zostanie uzasadniony, na przykład przewidywanym zakresem stosowania spoiwa geopolimerowego. W tym miejscu praca budzi pewien niedosyt, ponieważ w rozdziale 7 podano tylko jakie właściwości będą badane w pierwszym etapie, a jakie w drugim. Podział na etapy nie budzi zastrzeżeń i odpowiada tradycyjnemu sposobowi badań tego rodzaju kompozytów. Niewątpliwie, na wyróżnienie zasługuje zastosowanie wielu komplementarnych, bardzo często zaawansowany technik badawczych, które pozwoliły na poszerzenie stanu wiedzy w obszarze spoiw i kompozytów geopolimerowych, w szczególności ich właściwości po poddaniu ich działaniu wysokich temperatur.

Celem pracy było poszerzenie poszerzenia stanu wiedzy w obszarze spoiw i zapraw geopolimerowych i można stwierdzić, że cel ten został zrealizowany w wyniku przeprowadzenia obszernego programu eksperymentalnego. W jego wyniku wykazano przydatność zapraw geopolimerowych, w których istotna jest odporność na działanie podwyższonych i wysokich temperatur, a także zdolność do immobilizacji metali ciężkich. Zastosowanie zaawansowanych technik badawczych pozwoliło na poszerzenie wiedzy, przede wszystkim w odniesieniu do mikrostruktury geopolimerów i zapraw geopolimerowych oraz jej zamiany w przypadku oddziaływania wysokich temperatur, które doktorant umiejętnie podsumował w tabeli 28.

Ostatni wniosek Doktoranta potwierdza trudność sformułowania ogólnych zasad technologii wytwarzania materiałów geopolimerowych, a szerzej materiałów aktywowanych alkalią, zwłaszcza jeśli mają być wykorzystane surowce lokalne. Doktorant słusznie podkreślił, że konieczne będzie optymalizowanie składu spoiw z uwzględnieniem dostępnych lokalnie surowców. Pośrednio wyniki badań potwierdzają korzystny efekt temperatury na wiązanie spoiw geopolimerowych. Było też powodem zmiany koncepcji materiałowo-technologicznej, którym Doktorant chce się zająć w dalszych badaniach (rozdział 11), a mianowicie zastosowanie obróbki hydrotermalnej do kontrolowania procesu dojrzewania zapraw geopolimerowych. Naturalne jest, że takie podejście może być ekonomicznie uzasadnione w przypadku prefabrykacji - pierwsze testy są obiecujące. Doktorant zaproponował także zastosowanie spienionych geopolimerów z kruszywami lekkimi do wytwarzania elementów w systemach lekkich barier cieplnych lub barier ogniochronnych, w tym w tak odpowiedzialnych obiektach jak tunele. To oczywiście wymaga odpowiednich badań potwierdzających ich przydatność. Sformułowanie dalszych kierunków badawczych, a także wskazanie praktycznego wykorzystania własnych wyników badań naukowych w sferze gospodarczej jest dowodem dojrzałości badawczej, którą powinien odznaczać się kandydat do stopnia doktora nauk inżynierijno-technicznych.

Na podkreślenie zasługuje również wielokrotne odnoszenie się do norm i wytycznych dla cementów i konstrukcji betonowych. Jest to istotne w świetle opinii Provisa, że ograniczeniem stosowania geopolimerów i szerzej materiałów aktywowanych alkalią, jest brak norm i wytycznych projektowania.

4.2. Ocena strony edytorskiej pracy

Strona edytorska rozprawy nie budzi zastrzeżeń, a nawet w pełni zasługuje na wyróżnienie. Doktorant w sposób zwięzły przedstawił wyniki obszernego programu badawczego. Praca została przygotowana w bardzo staranny sposób. Dotyczy to zarówno edycji tekstu, rysunków, tablic i wykazu literatury. W pracy pojawiają się nieliczne literówki (tu nie przytaczane). Występują też mylące sformułowania, np. sformułowanie „utwardzanie cieplne” (s.30) odnosi się raczej do metali i ich stopów niż do tworzyw mineralnych lub „współczynnik korelacji (R^2)”, a na wykresach jest podany współczynnik determinacji (s.114). Największe uwagi budzi dość dowolne stosowanie terminów „tworzywo”, „materiały” i „kompozyty” geopolimerowe. Należało tu oczekiwać pewnej konsekwencji w terminologii, której brak, jak zauważył sam Doktorant, w odniesieniu do terminów stosowanych w przypadku geopolimerów. Zwiększyłoby to czytelność treści rozprawy. Na str. 18 zestawiono nazewnictwo stosowane w pracy, można było tu również umieścić powyższe terminu.

4.3. Uwagi krytyczne i dyskusyjne

Podczas lektury rozprawy doktorskiej nasunęły mi się uwagi krytyczne, a może raczej dyskusyjne, które mam nadzieję zostaną uwzględnione przez Doktoranta w jego dalszej działalności badawczej. Poniżej podaję uwagi najbardziej dyskusyjne:

- 1) Rozdział 2.4 rozprawy brzmi „Czy istnieje różnica pomiędzy geopolimerami i materiałami aktywowanymi alkalią?” W treści rozdziału przedstawione różne spojrzenia na ten temat od Davidovitsa po Provisa. Przy tak sformułowanym tytule można się spodziewać, że Doktorant pokusi się do przedstawienia własnej opinii, stanowiącą odpowiedź na postawione w tytule rozdziału pytanie. Jeśli Doktorant uznaje za właściwą tezę Provisa, że geopolimery to szczególny rodzaj materiałów aktywowanych alkalią, to powinien jasno określić czy materiały badane w pracy są geopolimerami, czy też stanowią jeden z przykładów alternatywnych materiałów aktywowanych alkalią. Korzystne byłoby też przynajmniej wspomnienie o pracach prowadzonych na AGH w tym obszarze w ubiegłym wieku.
- 2) Rozdział 4.3 dotyczy wpływu warunków dojrzewania materiałów geopolimerowych. Analizowano, co naturalne przy alternatywnych materiałach aktywowanych alkalią, wpływ temperatury na właściwości zaczynów i zapraw geopolimerowych. Analizowany jest jednak tylko wpływ na wytrzymałość na ściskanie. Ponieważ spoiwa geopolimerowe są rozważane jako spoiwa alternatywne do spoiw cementowych rodzi się pytanie dlaczego ta analiza dotyczy tylko wytrzymałości na ściskanie, a nie innych właściwości, w tym reologicznych. W świetle rozważań zawartych w rozdziale 11, korzystne byłoby umieszczenie analiz wpływu wilgotności na proces geopolimeryzacji.
- 3) Cel pracy został sformułowany ogólnie jako poszerzenie wiedzy dotyczącej spoiw geopolimerowych i tworzyw z nich otrzymywanych. Doktorant wymienił grupy właściwości, które były przedmiotem badań przeprowadzonych w dwóch etapach. Jak już podkreślałem zastosowano wiele zaawansowanych technik badawczych, co wyróżnia ocenianą pracę. Niedosyt budzi jednak brak jasnego sprecyzowania dlaczego te, a nie inne właściwości i techniki badawcze wybrane zostały do realizacji obszernego programu badawczego.
- 4) W grupie badań ukierunkowanych na określenie właściwości trwałościowych wybrano oznaczenie nasiąkliwości i przepuszczalności gazów; brak badań mrozoodporności.

Tymczasem na stronie 117 odnajdujemy, że „Niższa nasiąkliwość przekłada się na większą trwałość materiału w kontakcie z agresywnymi roztworami wodnymi. Zwiększa również mrozoodporność tworzywa.” Nie przeprowadzono badań i nie przytoczono odpowiednich pozycji literatury w tym zakresie. Korzystne byłoby potwierdzenie tego sformułowania.

- 5) Doktorant wielokrotnie wspomina w rozprawie, że spoiwa geopolimerowe (szerzej materiały aktywowane alkaliami) są spoiwami alternatywnymi do spoiw cementowych. Z jednej strony są dobrą odpowiedzią na realizację zasady zrównoważonego budownictwa – wykorzystanie produktów odpadowych. Z drugiej zaś strony ich praktyczne wykorzystanie uzasadnione jest obniżeniem śladu węglowego. Na rysunku 33 (s.54) przeprowadzono analizę emisji CO₂ betonu geopolimerowego i cementowego. Doktorant uznał to rozwiązanie materiałowo-technologiczne za proekologiczne postępowanie, ale przy wykorzystaniu lokalnych surowców. Materiały badane w pracy uzyskano z lokalnych komponentów. Do uznania materiałów badanych w pracy za ekologiczne konieczne byłoby określenie śladu węglowego, co potwierdziłoby wielokrotne stwierdzenia Doktoranta. Wymagałoby to wykazania czy ślad węglowy analizowanych tworzyw geopolimerowych jest istotnie mniejszy od tego dla betonu geopolimerowego zaprezentowanego na rys. 33. Proponowane przykłady praktycznego wdrożenia wyników badań naukowych zaproponowano w rozdziale 11, w tym stosowanie autoklawizacji. Jak wpłynie to na ślad węglowy elementów prefabrykowanych z wykorzystaniem geopolimerów?

Na ustosunkowanie się do powyższych uwag oczekiwałbym podczas publicznej obrony. Uwagi te mają charakter uwag dyskusyjnych i nie obniżają mojej wysokiej oceny pracy. Postawiony w pracy cel badań został zrealizowany, a Doktorant wskazał wnioski z nich wynikające proponując ich praktyczne wdrożenie w budownictwie.

4.4. Wniosek końcowy

Zgodnie z Ustawą przedmiotem rozprawy doktorskiej jest *oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej lub społecznej albo oryginalne dokonanie artystyczne*. Recenzowana rozprawa mgra inż. Mateusza Sitarza pt. „Kształtowanie podstawowych właściwości zapraw geopolimerowych z krzemionkowych popiołów lotnych” jednoznacznie potwierdza, że spełnione są warunki ustawowe. Praca wyróżnia się obszernością programu eksperymentalnego, którego wyniki pogłębiły stan wiedzy dotyczącej technologii i kształtowania właściwości spoiw geopolimerowych i materiałów z nich otrzymywanych. Należy podkreślić, że to pogłębienie wiedzy opierało się na zastosowaniu wielu, często zaawansowanych metod i narzędzi inżynierii materiałów budowlanych. Nie jest to częsty przypadek tak kompleksowej oceny właściwości materiałów budowlanych. To należy zdecydowanie wyróżnić i pogratulować Doktorantowi bardzo dobrego opanowania technik badawczych, jak również umiejętności wyciągania wniosków na podstawie wyników przeprowadzonych badań. Szczególnie interesujące są wnioski wynikające z kompleksowych badań wpływu wysokich temperatur na właściwości geopolimerów.

Sformułowanie przez Doktoranta kierunków dalszych badawczych, a także wskazanie praktycznego wykorzystania własnych wyników badań naukowych w sferze gospodarczej jest

dowodem dojrzałości badawczej, którą powinien odznaczać się kandydat do stopnia doktora nauk inżynieryjno-technicznych.

Powyższa charakterystyka rozprawy wskazuje jednoznacznie, że Autor spełnia wymagania stawiane przed samodzielnymi badaczami, którymi ma charakteryzować się osoba ze stopniem doktora nauk inżynieryjno-technicznych. Uwagi dyskusyjne zawarte w poprzednich punktach nie obniżają wartości pracy stanowiącej oryginalne osiągnięcia Autora, które niewątpliwie wiele wnoszą do poszerzenia wiedzy w obszarze kompozytów geopolimerowych. Pozwala to na stwierdzenie, że postawiony w pracy cel został osiągnięty.

Na tej podstawie, stwierdzam, że zostały spełnione wymagania Ustawy z dn. 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym (wraz z późniejszymi zmianami). Wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Mateusza Sitarza do publicznej obrony jego rozprawy doktorskiej.

