Prof. dr hab. inż. Grzegorz Golewski
Politechnika Lubelska
Wydział Budownictwa i Architektury
ul. Nadbystrzycka 40
20-618 Lublin

Lublin, dnia 2023.09.08.

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Wiolety Iskry-Kozak

pt.: „Struktura i właściwości kompozytów cementowych modyfikowanych nanocząstkami"

1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawę formalną opracowania recenzji stanowi pismo z dnia 14.07.2023 r., skierowane do mnie przez Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Lądowa, Geodezja i Transport Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza, prof. dr hab. inż. Tomasza Siwowskiego, realizującego uchwałę ww. Rady Dyscypliny z tego samego dnia. W piśmie Przewodniczący prof. Siwowski zwrócił się z prośbą o dokonanie recenzji rozprawy doktorskiej mgr inż. Wiolety Iskry-Kozak pt.: „Struktura i właściwości kompozytów cementowych modyfikowanych nanocząstkami". Do pisma załączono kopię rozprawy, której promotorem był dr hab. inż. Janusz Konkol, prof. uczelni.

2. Opis i wstępna ocena pracy

Dysertacja napisana w języku polskim objęta jest jednym woluminem. Objętość rozprawy stanowi 231 stron, zawierających tekst pisany komputerowo z licznymi wzorami, w tym 119 rysunków i 40 tablic. Ponadto praca zawiera bogaty wykaz 281 pozycji literaturowych. Treść opracowania podzielono na 7 rozdziałów.

Pod względem stylistycznym praca napisana jest poprawnie, zwięzłym językiem z nielicznymi usterkami stylistycznymi i literowymi. Pod względem edytorskim jest bez większych zastrzeżeń, z wyróżniającą się grafiką licznych rysunków i obszernymi tabelami, zawierającymi wyniki badań. Dodatkowo, na początku pracy zamieszczono wykaz ważniejszych oznaczeń, skrótów i definicji stosowanych w rozprawie, natomiast na jej końcu streszczenia w języku polskim i angielskim.

3. Uwagi ogólne dotyczące tematyki pracy i formalne

Rozwój betonów najnowszej generacji podąża w kierunku wytwarzania kompozytów zarówno o wysokiej wytrzymałości jak i wysokiej trwałości, natomiast celami do osiągnięcia spodziewanych efektów w tym rozwoju są:

- w coraz szerszym zakresie modyfikacja struktury betonu dodatkami mineralnymi i domieszkami,
- sukcesywny i intensywny rozwój w dziedzinie inżynierii materiałów budowlanych.

Biorąc pod uwagę dwa powyższe kierunki, wskazujące drogę w procesie rozwoju nowoczesnych i użytecznych betonów cementowych, należy zdać sobie sprawę że w zakresie ich modyfikacji materiałowej dominuje obecnie wykorzystanie do tego celu popularnych i dobrze znanych materiałów, tzn. dodatków mineralnych, domieszek i dodatków polimerowych.

Z drugiej strony, postęp w zakresie modyfikacji składu betonów już od wielu lat jest inspirowany osiągnięciami nauki o nowych i nietuzinkowych materiałach. Dlatego obecny rozwój w inżynierii materiałów budowlanych ewaluuje bezsprzecznie w kierunku poznania i ulepszania struktury kompozytów betonowych na poziomie mikro- i nanoskali. Na zaistniałą sytuację wpływ mają z pewnością coraz większe nakłady finansowe na tą gałęź nauki (liczone w mln euro rocznie), a co za tym idzie coraz bardziej zaawansowane badania i coraz bardziej spektakularne ich wyniki. Można stwierdzić że w ostatnich latach dokonała się wręcz rewolucja nanotechnologiczna, która wywarła ogromny wpływ na różne dziedziny nauki takie jak np.: chemia, inżynieria, biologia itp. W zakresie techniki znaczące ślady nanotechnologii można spotkać już od dawna w: informatyce, elektryce, elektronice, materiałoznawstwie i robotyce. Nie sposób ich również nie zauważyć w obszarze betonu i konstrukcji betonowych.

Nanoinżynieria pozwala ująć problemy w sposób ciągły od nano do makro skali i uzasadnia właściwości techniczne materiałów, odwołując się do ich struktury. W grupie nanomodyfikatorów betonu znajdują się zatem zarówno nanododatki jak i naonodomieszki a pełny zbiór tych materiałów obejmuje ich trzy klasy takie jak: nanotlenki, nanocząstki cementu i nanomateriały węglowe.

Analizując wykorzystanie nanododatków należy stwierdzić, że jako modyfikatory struktury betonu, najczęściej wykorzystywane są nanotlenki. W tej grupie materiałów już od lat z powodzeniem stosowana jest nanokrzemionka (nano-SiO_2), która w ilości do 5% masy cementu poprawia wyraźnie parametry mechaniczne betonu. Inne nanotlenki są wykorzystywane jako dodatki do betonu zdecydowanie rzadziej. Jednak niektóre z nich, jak np. tlenek tytanu, oprócz wzmacniania struktury kompozytu, poprzez wzrost jego wytrzymałości na ściskanie, i redukcję porowatości, może spełniać również inne istotne zadania jak np. wykorzystanie w betonach fotokatalitycznych czyli tzw. betonach samoczyszczących.

Ponieważ zagadnienia dotyczące możliwości efektywnego zastosowania nanododatków w technologii betonów cementowych są zarówno rozległe tematycznie, interesujące z punktu widzenia naukowego jak i użyteczne z racji możliwości aplikacyjnych wyniki badań z wykorzystaniem nanocząstek są cenne i nad wyraz oryginalne.

Problem naukowy modyfikacji i naomodyfikacji materiałowej betonu ma znaczenie zarówno techniczne i ekonomiczne, natomiast prace naukowo-badawcze i wdrożeniowe w tym zakresie realizowane są zarówno w skali krajowej jak i międzynarodowej na coraz większą skalę. Od szeregu lat ważną rolę w tym zakresie w Polsce pełni również Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza. Publikacje doświadczonych zespołów tego środowiska naukowego, głównie prof. G. Prokopskiego, wniosły duży

wkład w zakresie efektywnego wykorzystania dodatków i nanododatków w technologii betonu. Są to prace o najwyższym poziomie naukowym i inżyniersko-technicznym.

Dobrym przykładem w tej działalności jest również recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Wiolety Iskry-Kozak, wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. J. Konkola, prof. uczelni. Praca ta może się niewątpliwie przyczynić do postępu w zakresie racjonalnego i bardziej świadomego wykorzystania potencjału nanododatków w celu ich zastosowania w betonach konstrukcyjnych. W dysertacji podjęto również próbę oceny możliwości i skuteczności zastosowania wybranych nanocząstek do zapraw cementowych. Tematem szczegółowo analizowanym w pracy jest ocena struktury i specyficznych właściwości fizycznych oraz mechanicznych zapraw cementowych, do których wykonania wykorzystano spoiwo cementowe modyfikowane różną zawartością nanokrzemionki.

Recenzowana rozprawa ma charakter analityczno-badawczy. W części badań własnych, dość dobrze opisanych w pracy, zaszła potrzeba użycia specjalistycznej aparatury i sprzętu pomiarowego. Przeprowadzony profesjonalnie proces badawczy uwiarygodnia uzyskane rezultaty. Wdrożona dodatkowo, dogłębna statystyczna analiza wyników badań, została sformułowana i wykonana prawidłowo. Następnie otrzymane wyniki poddane zostały wnikliwej analizie z wyprowadzeniem wniosków pośrednich i końcowych.

Recenzowana rozprawa doktorska spełnia zatem wszystkie kryteria dla dysertacji tego typu. Stwierdzono, że z formalnego punktu widzenia została skomponowana poprawnie i w związku z tym może być poddana krytycznej ocenie merytorycznej.

4. Charakterystyka pracy

Dysertację doktorską otwiera **Wprowadzenie w problematykę rozprawy** poprzedzone spisem treści i wykazem ważniejszych oznaczeń i skrótów stosowanych w pracy. Układ tego rozdziału został przedstawiony w taki sposób że zestawiono w nim skompensowany przegląd literatury z zakresu podjętego tematu naukowego i wskazano na wszystkie niedostatki wynikające z obecnego stanu wiedzy w tym zakresie. Na tej podstawie nakreślono cele pracy i podano jej zakres. Głównym celem naukowym rozprawy była ocena wpływu zmiennego udziału nanokrzemionki, użytej jako dodatek do zapraw, na parametry mechaniczne, odporność na pękanie i strukturę kompozytów cementowych. Postawiona teza naukowa miała natomiast wykazać pozytywny wpływ dodatku nanocząstek na strukturę i właściwości kompozytów cementowych. Potwierdzeniem tak sformułowanej tezy miały być wyniki szeregu badań eksperymentalnych zrealizowanych przez doktorantkę. Na ich podstawie kandydatka próbowała uwiarygodnić postawioną tezę, natomiast swoje dyskusje naukowe przedstawiła w kolejnych rozdziałach dysertacji. Ich zakres został skrótowo scharakteryzowany w ostatnim podpunkcie pierwszego rozdziału.

Rozdział 2. dysertacji zawiera szczegółowy przegląd literatury dotyczącej tematyki rozprawy. W jego zakresie przedstawiono obszerne zagadnienia związane z nową gałęzią nauki jaką jest nanotechnologia. W rozdziale tym opisano chronologicznie genezę nanotechnologii z uwzględnieniem jej interdyscyplinarności i utylitarnego charakteru. Nakreślono również krótki rys historyczny jej dotychczasowego rozwoju. W kolejnych

podpunktach scharakteryzowano podstawowe rodzaje nanostruktur, przybliżono metody ich otrzymywania oraz wskazano na zalety aplikacyjne takich rozwiązań w zakresie zarówno techniki jak i innych obszarów gospodarki. Wskazano na liczne możliwości wykorzystania nowoczesnych metod, uwzględniających osiągnięcia w nanotechnologii, w zakresie m.in. medycyny.

W dalszej kolejności autorka rozprawy przeszła płynnie do omówienia postępów w dziedzinie nanotechnologii w odniesieniu do branży budowlanej. Stwierdziła że „w odniesieniu do budownictwa, nanotechnologia może być realizowana przez nowoczesne materiały budowlane, w szczególności przez rozwój technologii betonu". W nawiązaniu do tego stwierdzenia w końcowej części tego rozdziału scharakteryzowano nanocząstki najczęściej wykorzystywane w modyfikacji materiałowej betonu. Właściwości fizyczne, chemiczne i zakres zastosowania opisano dokładnie w odniesieniu do nanocząstek: ditlenku tytanu, glinu i nanorurek węglowych.

W tym miejscu należy zaznaczyć że w rozdziale 2 nie scharakteryzowano podstawowego nanododatku stosowanego do betonu tj. nanokrzemionki. Wynikało to prawdopodobnie z faktu, że materiał ten był wykorzystywany przez doktorantkę w badaniach własnych. Z tego powodu zagadnieniom dotyczącym nano-SiO_2 poświęcony został odrębny Rozdział 3. Natomiast, w uzupełnieniu przeglądu informacji dotyczących nanocząstek, wykorzystywanych w technologii betonu, w Rozdziale 2. zestawiono dodatkowo właściwości kompozytów betonowych modyfikowanych tymi materiałami, które zostały już zbadane i opisane w literaturze światowej.

Rozdział 3. rozprawy stanowi niejako kompendium dotychczasowej wiedzy w zakresie możliwości wykorzystania nano-SiO_2 w kompozytach cementowych. W rozdziale tym znalazły się bowiem zarówno informacje istotne z punktu widzenia technicznego, tzn. opisujące wpływ przedmiotowego nanododatku na parametry mieszanki betonowej i stwardniałego betonu jak i np. informacje statystyczne dotyczące jej światowej produkcji czy aktualnych cen. W rozdziale tym przybliżono również najczęściej wykorzystywane metody otrzymywania nano-SiO_2 oraz ważne aspekty związane z problemami w aplikacji tego specyficznego materiału. Zwrócono uwagę na bardzo istotny problem dotyczący tendencji nanokrzemionki do tworzenia aglomeratów i przedstawiono sposoby zapobiegania tej ich negatywnej właściwości.

Po przeprowadzeniu obszernych studiów literaturowych, w zakresie podjętego tematu naukowego, pod koniec tego rozdziału doktorantka stwierdziła, że dodatek nano-SiO_2 wpływa pozytywnie na wiele cech kompozytów betonowych takich jak: wodoodporność, nasiąkliwość, mrozoodporność i odporność na działanie wysokich temperatur. Ustaliła również, że aby uzyskać pożądany efekt modyfikacji materiałowej kompozytu cementowego optymalna zawartość nano-SiO_2 w stosunku do masy cementu powinna wynosić ok. 2-3% i nie powinna przekraczać 5%. Stwierdziła również że istnieją pewne właściwości betonu modyfikowanego nanokrzemionką, które do tej pory nie były w pełni rozpoznane. Doktorantka wskazała tu prawidłowo na odporność betonów na pękanie i ich podatność na uszkodzenia. Z tego powodu, w podsumowaniu tego rozdziału sformułowała wnioski pośrednie stanowiące podstawę do ustalenia zakresu części eksperymentalnej rozprawy.

Rozdział 4. Przedstawiony w ciekawej formie, zawiera charakterystykę badań własnych autorki oraz stosowaną do ich przeprowadzenia metodykę. Należy nadmienić że przedmiotem badań były zaprawy modyfikowane nano-SiO_2 , która pełniła rolę częściowego zamiennika cementu. W trakcie planowania eksperymentu uwzględniono oryginalne podejście uwzględniające dwie zmienne, tzn. stosunek wagowy woda/spoiwo uraz procentowy udział nanocząstek. Co cenne doktorantka brała pod uwagę zarówno wnioski wynikające z przeglądy literatury źródłowej jak i możliwości technologiczne uzyskania zapraw o założonej konsystencji. Świadczy to o dobrym rozpoznaniu metodyki badawczej przez kandydatkę w zakresie zarówno planowania eksperymentów jak i doboru metod niezbędnych do ich realizacji.

Poszczególne etapy badań zostały w rozprawie obszernie opisane. W celu uwiarygodnienia wykonanych prac w treści tego rozdziału zawarto również zdjęcia wraz z opisem poszczególnych urządzeń i maszyn wykorzystanych w testach. Szczegółowo scharakteryzowano również zakres przeprowadzonych eksperymentów oraz zrealizowane zarówno etapy podstawowe jak i prace pomocnicze. W treści dysertacji znalazły się odniesienia do zastosowanych norm oraz dokładnie umotywowane poszczególne aktywności w zakresie działań laboratoryjnych.

Należy stwierdzić że praktyczna eksperymentalna część dysertacji stoi na równie wysokim poziomie jak i przedstawiona wcześniej część studialna.

Rozdział 5. dysertacji, został poświęcony prezentacji wyników badań zasadniczych autorki i ich analizie. Eksperymenty obejmowały ocenę parametrów reologicznych, fizycznych, wytrzymałościowych i strukturalnych zapraw modyfikowanych nano-SiO_2. W toku eksperymentów oceniano takie parametry zapraw jak: konsystencja, nasiąkliwość, absorpcja wody pod ciśnieniem, wytrzymałość na zginanie i ściskanie oraz odporność na pękanie. W rozdziale tym przeanalizowano również mikrostrukturę poszczególnych serii zapraw. W zakresie badań odporności na pękanie analizowano parametry zarówno liniowej jak i nieliniowej mechaniki pękania. Dodatkowo, w przypadku badania parametrów mechanicznych oceniono zmiany ich wartości w różnych okresach dojrzewania. W przypadku parametrów wytrzymałościowych, tj. wytrzymałości na zginanie i ściskanie, badania przeprowadzono: 3, 7, 28, 90 i 180 dniach. W odniesieniu do parametrów mechaniki pękania uwzględniono trzy okresy dojrzewania zapraw, tzn. 28,90 i 180 dni. Podejście uwzgledniające analizę zmian parametrów mechanicznych kompozytów modyfikowanych aktywnymi dodatkami pucolanowymi, począwszy od ich wieku młodego aż do dojrzałego, jest istotne i w pełni uzasadnione.

W tym miejscu należy zwrócić uwagę że rozdziały 4 i 5, stanowiące jądro rozprawy i pokazujące całość zakresu pracy własnej autorki, są najdłuższymi. Wskazują zatem na prawidłowe proporcje w strukturze dysertacji naukowej, w której część związana z realizacją badań własnych powinna być, a w recenzowanej rozprawie jest, najobszerniejsza. Świadczy to o już dużej dojrzałości naukowej doktorantki w zakresie prowadzenia badań naukowych i prezentacji uzyskanych wyników.

W **Rozdziale 6.** przedstawiono dogłębne analizy związku parametrów mechaniki pękania i wymiaru fraktalnego analizowanych zapraw z ich parametrami wytrzymałościowymi, natomiast **Rozdział 7.** zawiera podsumowanie, wnioski i uwagi końcowe dotyczące tematu rozprawy. Na ich

podstawie stwierdzono, że możliwe jest ilościowy opis zależności między technologią, mikrostrukturą, i właściwościami zapraw modyfikowanych nanokrzemionką. W ostatnim rozdziale rozprawy zestawiono wykaz cytowanej literatury.

5. Ocena merytoryczna rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska dotyczy możliwości zastosowania wybranego nanododatku z klasy nanotlenków, tj. nano-SiO_2, jako aktywnego modyfikatora struktury zapraw cementowych. W treści dysertacji oceniono wpływ zmiennego udziału przedmiotowego dodatku aplikowanego do kompozytów cementowych o zróżnicowanym stosunku wodno-spoiwowym. W pracy skupiono się głównie na ocenie parametrów wytrzymałościowych i parametrów mechaniki pękania zapraw oraz ich struktur. W tym celu wykorzystano specjalistyczny sprzęt pomiarowy oraz nowoczesne metody służące do oceny powierzchni przełomów próbek takie jak mikroskopia skaningowa i fraktografia. Przeanalizowano również wpływ nano-SiO_2 na istotne właściwości fizyczne kompozytów takie jak nasiąkliwość i absorpcję wody spowodowaną podciąganiem kapilarnym. Oceniając zatem założone cele pracy oraz dedykowane do ich realizacji metody diagnostyczne należy uznać, że tematyka rozprawy jest istotna i aktualna, ma zarówno znaczenie poznawcze, jak i odniesienie do praktyki inżynierskiej. W pracy, autorka dokonała oceny aktualnego stanu wiedzy w przedmiocie oraz przeprowadziła serię badań eksperymentalnych zapraw cementowych modyfikowanych nano-SiO_2, na specjalnie przygotowanych kilku stanowiskach badawczych. Następnie przeprowadziła dogłębną analizę statystyczną uzyskanych wyników badań. Zrealizowane eksperymenty i analiza ich wyników pozwoliła na sformułowanie jedenastu obszernych szczegółowych wniosków wskazujących na osiągniecie celów postawionych w rozprawie.

Na podstawie uzyskanych wyników badań wykazano, że zaprawy modyfikowane nano-SiO_2 charakteryzują się większą wytrzymałością na zginanie i ściskanie oraz podwyższoną odpornością na pękanie we wszystkich analizowanych okresach dojrzewania. Szczególnie ważny jest wniosek o wzroście odporności na pękanie takich kompozytów po krótkich okresach dojrzewania. Wiedza taka może mieć bowiem praktyczne przełożenie na projektowanie konstrukcji budowlanych, w których znajomość cech młodego betonu determinuje dobór materiału służącego do ich wykonania.

W pracy stwierdzono również, że wpływ dodatku nanocząstek krzemionki wpływa na zmniejszenie zarówno nasiąkliwości zapraw jak i ogranicza w znacznym stopniu absorpcję wody spowodowaną podciąganiem kapilarnym. Na tej podstawie można wnioskować że materiały takie będą się charakteryzowały podwyższoną trwałością.

Ponadto, po wnikliwej analizie uzyskanych wyników badań doktorantka udowodniła, że istnieje ścisły związek pomiędzy odpornością na pękanie wyrażoną krytycznym współczynnikiem intensywności naprężeń $K_{\mathrm{Ic}}^{\mathrm{S}}$, zapraw modyfikowanych nano-SiO_2, a parametrami fraktograficznymi opisanymi wymiarem fraktalnym D linii profiliowych wydzielonych z powierzchni przełomów zapraw.

Ustosunkowując się do oceny, zakresu i metod realizacji pracy doktorskiej należy stwierdzić, że autorka po dogłębnej analizie tematyki zagadnienia zrealizowała poprawnie postawione cele pracy. Zastosowała przy tym nowoczesne i dokładne narzędzia badawcze, obliczeniowe i analityczne. Przeprowadzone eksperymenty i analizy statystyczne wyników badań potwierdziły postawiony cel naukowy rozprawy doktorskiej.

Podsumowując ocenę merytoryczną pracy stwierdzam, że doktorantka:

- dla trafnie dobranego tematu rozprawy doktorskiej przedstawiła dysertywny i oryginalny cel swoich studiów, który następnie zrealizowała w sposób naukowy,
- wykazała się dostateczną wiedzą w zakresie problemów dotyczących: konstrukcji budowlanych, inżynierii materiałów budowlanych i nanotechnologii,
- wykorzystała nowoczesne narzędzia badawcze, obliczeniowe i analityczne oraz zastosowała naukowe metody obliczeń i analiz statystycznych.

6. Uwagi dotyczące pracy

6.1. Uwagi redakcyjne, edytorskie i formalne

1) Zarówno w wykazie ważniejszych skrótów jak i w treści pracy zastosowano błędną prezentację oznaczeń. Prawidłowo oznaczenia analizowanych parametrów pisze się pochyłą czcionką natomiast indeksy dolne bądź górne czcionką prostą, np. $K_{\mathrm{Ic}}^{\mathrm{S}}$. W pracy autorka zastosowała natomiast pochyłą czcionkę zarówno w przypadku oznaczeń głównych jak i ich indeksów.
2) W spisie ważniejszych oznaczeń brakuje wyszczególnienia $Ca(OH)_2$ (CH). Informacje o tym związku chemicznym pojawiają się w wielu miejscach pracy, np. kilkukrotnie na s. 39. Ponieważ portlandyt, obok fazy C-S-H jest drugim dominującym składnikiem zaczynu cementowego powinien być również zestawiony w tym wykazie. W zestawieniu tym brakuje również innego istotnego oznaczenia, tj. ITZ. Skrót ten również pojawia się w kilku miejscach w rozprawie i jest szeroko komentowany.
3) Pogrubienia wartości w tabelach nie wyglądają estetycznie. Nagłówki kolumn mogą być „wyboldowane", natomiast już same wartości w tabelach, np. nazwy składnika w Tab. 4.1, nazwa parametru w Tab. 4.2, nazwy w Tab. 4.4., udział nano-SiO_2 w Tab. 4.9 itd. powinny być zapisane zwykłą czcionką.
4) Wykresy XRD, pokazane na Rys. 3.8 są zbyt małe. Ponadto brakuje na nich osi rzędnych z informacją o liczbie zliczeń.
5) Rysunek 3.12 przedstawiający strukturę nano-SiO_2 jest bardzo słabo czytelny. Budzi zdziwienie fakt, że autorka prowadząc badania z wykorzystaniem tego materiału nie zamieściła własnego zdjęcia w tym miejscu tylko posłużyła się słabą kopią z obcego źródła.
6) W rozprawie w niektórych miejscach pominięto interpunkcję przy wzorach. Po każdym wzorze powinien znajdować się przecinek lub kropka, np. s. 87-89. Zaobserwowano również pomyłki w numeracji tabel, np. Tab. 7.14 na s. 137 to w istocie Tab. 5.14. Doktorantka powinna również uściślić nomenklaturę

i pojęcia zawarte w pracy. Na s. 139 w odniesieniu do obszaru pomiędzy zaczynem a kruszywem, tj. ITZ (ang. Interfacial Transition Zone), w jednym wierszu jest napisane strefa przejściowa a poniżej strefa kontaktowa. Proszę o odniesienie się do tego terminu, ponieważ w nomenklaturze polskiej najczęściej spotykany jest termin „strefa przejściowa".

6.2. Uwagi dyskusyjne i krytyczne

1) Pierwsza uwaga merytoryczna dotyczy doboru tytułu rozprawy. Wydaje się, że nie został on poprawnie sformułowany. W tytule jest bowiem mowa o kompozytach modyfikowanych nanocząstkami co sugerowałoby badania z wykorzystaniem min. 2 modyfikatorów spoiwa. Wydawałoby się wręcz oczywiste, że poza najpopularniejszym nanododatkiem, jakim jest niewątpliwie nano-SiO_2, autorka podejmie się również analizy wpływu na analizowane parametry innych nanocząstek w postaci np. Al_2O_3 lub(i) TiO_2.

   Ponadto, w rozprawie nie sprecyzowano jednoznacznie jak był powód doboru jako modyfikatora struktury zapraw cementowych nanocząstek SiO_2. Zbiór nanododatków jest przecież dosyć obszerny i w samej grupie nanotlenków wykorzystywne są również do wzmacniania struktury kompozytów cementowych (poza dwoma nanocząstkami przytoczonymi powyżej) takie materiały jak np. tritlenek żelaza Fe_2O_3, tritlenek chromu Cr_2O_3, nadtlenek cynku ZnO_2 czy tlenek miedzi CuO. Dodatkowo stosować można również nanocząstki cementu lub nanomateriały węglowe. Wszystkie one są wartościowymi modyfikatorami matrycy cementowej. Dlaczego zatem wybrano akurat tylko ten jeden; czy dlatego jest on najbardziej dostępny i popularny, czy był ku temu jakiś szczególny powód.
2) Wyniki badań odporności na pękanie nie zawierają pełnego zakresu danych niezbędnych do wyznaczenia podstawowych parametrów mechaniki pękania. Brakuje wykresów przedstawiających zależności siła-przemieszczenie rozwarcia wierzchołka pęknięcia (ang. Load-Crack mouth opening dispalcement, *F-CMOD*). Dzięki znajomości tych wykresów możliwe jest ustalenie pochylenia krzywych w pierwszych cyklach obciążenia próbki i ustalenie parametrów C_i i C_u niezbędnych do późniejszego wyznaczenia K_{Ic}^{S}. Szkoda, że w pracy autorka nie zamieściła chociaż jednego przykładowego wykresu. Porównanie wykresów dla poszczególnych materiałów wskazywałoby natomiast na różnice w procesie propagacji pęknięć w zależności od ilości użytego modyfikatora.
3) Procedura badania struktur zapraw z wykorzystaniem techniki SEM nie została dobrze opisana a wyniki nie są czytelnie przedstawione. W pracy podano jedynie jakiego użyto mikroskopu w tych badaniach. Nie ma natomiast informacji w jaki sposób przygotowywano próbki do badań. Czy były one wycinane i bezpośrednio badane czy czekały na te badania jakiś czas; z tym związany jest problem ewentualnej karbonatyzacji próbek, która mogłaby zaburzyć obraz widoczny na zdjęciach. Należałoby również wspomnieć czy próbki były badanie jako surowe czy w jakiś sposób przygotowywane, np. czy próbki 3- dniowe były suszone, jeżeli tak to w jaki sposób (próżniowo, termicznie, poprzez liofilizację), czy próbki były napylane przed badaniem, jeżeli tak to w jaki sposób (rodzaj materiału, grubość warstwy). Należałoby

również podać jakie zastosowano powiększenia podczas badań. Na zdjęciach pokazanych na rysunkach od 5.59 do 5.62. podane są różne skale i wielkości powiększeń. Trudno jest zatem je wzajemnie porównać. W badaniach tych brakuje również informacji o wielkości mikropęknięć w strefie przejściowej kruszywo-matryca. Dane takie mogłyby dać odpowiedź na ile zastosowana modyfikacja materiałowa wpłynęła na poziom zhomogenizowania struktury kompozytów.

4) W pracy nie dosyć szczegółowo przedstawiono ważną kwestię dotyczącą kosztów związanych z wykorzystaniem w kompozytach cementowych nano-SiO_2. Powszechnie wiadomo że jest to materiał raczej drogi i m.in. z tego powodu ograniczone jest jego stosowanie w przemyśle betonowym na większą skalę. W pracy powinny znaleźć się chociaż przybliżone symulacje ile kosztowałby na chwilę obecną $1m^3$ betonu, do którego wykonania zastosowany byłby przedmiotowy nanododatek. Dobrze byłoby gdyby ten aspekt doktorantka przedyskutowała podczas obrony pracy.
5) W pracy brakuje niestety informacji o przyszłych planach i celach naukowych doktorantki. Wprawdzie nie występuje wymóg formalny, że kandydat ubiegający się o pierwszy stopień naukowy powinien już na tym etapie umieć sprecyzować kierunki swoich przyszłych badań to jednak informacje takie wskazują zawsze na dojrzałość naukową doktoranta i umiejętność planowania przez niego swoich przyszłych prac. Te informacje wymagają uzupełnienia przez doktorantkę podczas publicznej obrony rozprawy.

7. Najważniejsze osiągnięcia w pracy

1) Dobór tematyki rozprawy doktorskiej jest aktualny, o trendzie rozwojowym, z wyraźnymi elementami oryginalnymi. W pracy zaprezentowano pełne (kompleksowe) rozwiązanie podjętego problemu naukowo-badawczego (studia literaturowe, programowanie badań, badania wstępne modelowe i zasadnicze, zastosowana różnorodna aparatura badawcza, pełna analiza zbioru licznych danych, wnikliwy opis analityczny, dogłębna analiza statystyczna uzyskanych wyników, poprawne i prawidłowe wnioskowanie).
2) Do najważniejszych szczegółowych osiągnięć doktorantki można zaliczyć:

   3.1. Określenie na drodze badawczej wpływu zmiennej ilości nano-SiO_2 na poziom nasiąkliwości zapraw cementowych i ich podatność na absorpcję wody spowodowaną podciąganiem kapilarnym.

   3.2. Ustalenie zmian w podstawowych parametrach wytrzymałościowych zapraw z nano-SiO_2 i wskaźnikach ich odporności na pękanie w zależności od zawartości użytego modyfikatora spoiwa.

   3.3. Określenie wpływu czasu dojrzewania badanych zapraw na zmiany analizowanych parametrów mechanicznych, oceniane pomiędzy 3. a 180. dniem od momentu ich wykonania. Należy dodać że osiągnięcie to jest o tyle cenne gdyż ma wyraźny charakter zarówno naukowy jak i utylitarny. Dotyczy ono bowiem kompozytów cementowych wykorzystywanych w konstrukcjach w których istotne znaczenie odgrywają parametry materiału w początkowym okresie jego dojrzewania. Wpływ znajomości cech młodego betonu ma bowiem istotne znaczenie gdyż jego właściwości oddziaływują bezpośrednio na parametry już dojrzałego kompozytu. Problem ten znajduje

odzwierciedlenie w wielu obszarach budownictwa betonowego i dotyczy m.in. konstrukcji.: monolitycznych, prefabrykowanych, zespolonych czy sprężonych.

3.4. Przeprowadzenie dogłębnej i świadomej analizy statystycznej uzyskanych wyników doświadczalnych.

3.5. Wykazanie związku pomiędzy odpornością na pękanie i innymi właściwościami zapraw modyfikowanych nano-SiO_2 a strukturą badanych kompozytów opisaną wymiarem fraktalnym.

8. Wnioski końcowe

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Wiolety Iskry-Kozak pt.: „Struktura i właściwości kompozytów cementowych modyfikowanych nanocząstkami" stanowi oryginalne i samodzielne rozwiązanie zagadnienia naukowego. Przedstawiona praca jest dziełem wykonanym na dobrym poziomie. Autorka dysertacji udowodniła umiejętność pracy naukowej rozwiązując określony problem naukowy. Do tego celu użyła właściwych w stosunku do danego zadania metod i uczyniła to samodzielnie. Doktorantka podjęła jednoznacznie sformułowany problem naukowo-badawczy o wysokim stopniu skomplikowania i dużych walorach analitycznych i aplikacyjnych. Podjęty temat wymagał znajomości współczesnej wiedzy z obszaru technologii betonu i inżynierii materiałów budowlanych oraz umiejętności prowadzenia analiz w tym materiałowych i statystycznych. Wymagał także perfekcyjnej znajomości badań eksperymentalnych. W przedstawionej rozprawie autorka wykazała umiejętność przeprowadzenia studiów literaturowych, programowania, organizacji i samodzielnego prowadzenia badań, analizy wyników badań i wyciągania wniosków. Sformułowane w rozprawie cele zostały moim zdaniem osiągnięte, a teza naukowa rozprawy udowodniona.

Reasumując stwierdzam, że mgr inż. Wioleta Iskra-Kozak wykazała się ogólną wiedzą teoretyczną w obszarze technologii betonu, konstrukcji betonowych i inżynierii materiałów budowlanych, a ponadto umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, zaś recenzowana rozprawa doktorska stanowi nowoczesne podejście i rozwiązanie określonego zadania naukowego. **Spełnia tym samym wymagania wynikające z Ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r. W związku z powyższym wnioskuję o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie jej do publicznej obrony**.

Grzegorz Golewski