

Dr hab. inż. Zbigniew Perkowski, prof. uczelni
Politechnika Opolska
Wydział Budownictwa i Architektury
Katowicka 48, 45-061 Opole
tel.: 77 449 85 57
e-mail: z.perkowski@po.edu.pl

Opole, 25.05.2020 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Dalii Bednarskiej

pt. „Freezing kinetics of water confined in porous building materials”

1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawę formalną niniejszej opinii stanowi pismo z dnia 03.04.2020 r. skierowane do mnie przez Dziekana Wydziału Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska Politechniki Łódzkiej, prof. dra hab. inż. Marka Lefika, z informacją o powołaniu mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Dalii Bednarskiej pt.: „Freezing kinetics of water confined in porous building materials”. Do pisma załączono kopię pracy. Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. Marcin Koniorczyk, prof. PŁ, a promotorem pomocniczym dr inż. Piotr Konca.

2. Tematyka i układ rozprawy

Przedmiotem opiniowanej rozprawy są badania laboratoryjne wybranych materiałów porowatych (żelu krzemionkowego, zaczynu cementowego i betonu), które przeprowadzono w celu potwierdzenia słuszności 3 następujących tez:

- 1) **Zarodkowanie jest głównym mechanizmem wpływającym na proces krystalizacji wody zawartej w porach materiałów budowlanych. W fazie początkowej przemiana fazowa jest procesem homogenicznym i wraz z jej postępowaniem zmienia się w kierunku procesu heterogenicznego.**
- 2) **Kinetyka zamarzania cieczy porowej w materiałach o matrycy cementowej wpływa na stan naprężenia i odkształcenia.**
- 3) **Skład chemiczny silnie wpływa na właściwości termodynamiczne roztworu zawartego w porach matrycy cementowej. Dlatego równanie Gibbsa-Thompsona nie powinno być wprost stosowane w badaniu rozmiarów porów materiałów cementowych.**

Myślą przewodnią dysertacji jest więc głębsze poznanie i zrozumienie podstaw złożonego procesu, jakim jest przemiana fazowa woda-lód zachodząca w materiałach porowatych. Doktorantka w tym zakresie skupiła się głównie na przeprowadzeniu i zaawansowanej interpretacji odpowiednich badań kalorymetrycznych, porozymetrycznych, sorpcyjnych i pomiarów odkształceń. W efekcie uzyskano bardzo interesujące wyniki naukowe, również o znaczeniu praktycznym z punktu widzenia zagadnień kształtowania i przewidywania trwałości kompozytów cementowych poddanych działaniu mrozu.

Rozprawa doktorska, którą napisano w języku angielskim, liczy 156 stron i składa się kolejno z następujących części: spisu treści, 4 rozdziałów (łącznie z wprowadzeniem i podsumowaniem), bibliografii, 3 załączników oraz streszczenia w języku angielskim i polskim. W obrębie całej pracy zamieszczono ponumerowanych: 59 rysunków, 27 tabel, 85 wzorów, 235 pozycji w bibliografii (w tym 11 normatywów, 3 raporty i rekomendacje techniczne, 3 strony internetowe). **Należy także podkreślić, że praca powstała częściowo w ramach grantu NCN nr UMO-2019/33/N/ST8/00981.**

We wprowadzeniu (str. 7-10) omówiono przedmiot rozprawy naświetlając wstępnie pewne luki w literaturze zagadnienia, które związane są z tym, iż w dotychczasowych badaniach przemiany fazowej

woda-lód w betonach kładzie się mniejszy nacisk na tempo przemiany. Z tego powodu określono ogólnie następujący zakres prac:

- przeprowadzenie analizy krzepnięcia cieczy porowej, biorąc pod uwagę kinetykę procesu,
- określenie wybranych właściwości termodynamicznych cieczy porowej w materiałach cementowych, biorąc pod uwagę jej umiejscowienie w matrycy i tym samym mikrostrukturę,
- pomiar odkształceń próbek z betonu przy różnych tempach zamarzania,

Ponadto sformułowano 3 tezy, które wymieniono już na wstępie recenzji.

Rozdział 2 (str. 11-75) jest częścią wprowadzającą czytelnika w tematykę dysertacji. Jest on obszerny, jednak, zdaniem recenzenta, jest to uzasadnione z uwagi na powiązanie w ramach rozprawy wielu wątków i chęć pokazania ich wspólnego mianownika. Na początku charakteryzuje się badane materiały, w tym specjalne preparowane żele krzemionkowe o jednomodalnych rozkładach średnic porów. Z tego powodu wybrano je jako materiał referencyjny, a także dlatego, że krzemionka jest związkami o małej aktywności chemicznej. Dalej, w zakresie potrzebnym w objaśnianiu dalszych badań własnych, scharakteryzowano: kompozyty cementowe, zjawiska transportu i sorpcji/desorpcji oraz procesy zamrażania i odmrażania wody w materiałach porowatych, opisy teoretyczne kinetyki przemian fazowych, mrozoodporność betonu, podstawowe teorie w tym zakresie (Powers (1950), Powers & Helmuth (1953), Everett (1961), Litvan (1972,1973), Scherer (1999), Setzer (2001)) i techniczne sposoby jej szacowania, podstawy porozymetrii przy użyciu rtęci i niskotemperaturowej sorpcji azotu oraz kalorymetrii skaningowej. Podano także zalety i wady omawianych technik pomiarowych. W szczególności, w rozdziale 2 omówiono kluczowe z punktu widzenia pracy równanie opisujące kinetykę przemiany fazowej i jej modele, tj. model zarodkowania Johnsona-Mehla-Avramiego (JMA) (1939- 1941), geometryczny, dyfuzyjny i empiryczny Šestáka-Berggrena (SB) (1971). Podano także sposoby ustalenia energii aktywacji procesu przemiany na podstawie znajomości jej postępu, które opracowali Friedman (1964) i Vyazovkin (2001, 2006), oraz sposoby selekcji odpowiedniego modelu przemiany – w tym metody Málka (1989, 1992) i Pereza-Maquedy (2002, 2006).

Rozdział 3 (str. 76-124) stanowi zasadniczą z poznawczego punktu widzenia część rozprawy, w której przedstawiono własne badania eksperymentalne i poddano je wnikliwej interpretacji. W pierwszej kolejności opisano zastosowane procedury badawcze i sprzęt do: porozymetrii rtęciowej, porozymetrii opartej na sorpcji azotu, kalorymetrii skaningowej, pomiaru izoterm sorpcji i odkształceń. Dalej scharakteryzowano materiały do badań. Użyto 3 rodzaje żeli krzemionkowych SBA-15, SG1 i SG2, w przypadku których metodą sorpcji azotu potwierdzono ich unimodalny rozkład porów odpowiednio o dominującej średnicy: 6,5; 11,1 i 36,3 nm. Izotermy sorpcji żeli wykazały z kolei typ IV w SBA-15 i SG1 (typowe w materiałach mezoporowatych) i w zasadzie typ II w SG2 (typowe w materiałach makroporowatych). Pokazano także, że struktura stosowanych żeli jest mało wrażliwa na działanie cyklicznego zamrażania/odmrażania (badania do 10 cykli). Próbki przed badaniem suszono do stałej masy w temp. 60°C. W przypadku materiałów cementowych zastosowano zaczyn o w/c=0,5 na bazie CEM I 42,5R. Próbki zaczynu do analizy kinetyki procesu przemiany fazowej woda-lód suszono do stałej masy w 60°C (w początkowej fazie badań), a do badań struktury przy częściowym nasyceniu wodą w urządzeniu próżniowym w 30°C. Pokazano za pomocą porozymetrii, że próbki charakteryzowały się złożonym rozkładem porów (żelowych i kapilarnych), jednak suszenie już w 60°C zwiększyło dominującą średnicę pustek z ok. 40 nm do 77 nm. Istotne jest jednak to, że nie miało to większego wpływu na ogólność wyciągniętych dalej wniosków. Próbki te miały bardzo małe rozmiary rzędu milimetrów, co pozwala w przybliżeniu rozważać badania kalorymetryczne jako charakteryzujące się w danej chwili stałą temperaturą w obrębie całego badanego elementu. Kolejne próbki z betonu, do badań narastania odkształceń wywołanych przemianą fazową, wykonano jako walcowe i również na bazie CEM I 42,5R z w/c=0,5 oraz z granitowym kruszywem łamanym o średnicy maksymalnej 18 mm. Przy czym do jednej partii nie dodano środka napowietrzającego, a do drugiej tak. W efekcie, w pierwszym betonie zawartość powietrza wyniosła 3,9%, a w drugim 5,8%.

W analizie kinetyki przemiany fazowej w próbkach w pełni nasyconych wodą zastosowano różne tempa spadku temperatury, tj.: 0,5; 2,5; 5,0; 7,5 i 10 K/min, gdzie temperaturę obniżano do -60°C. Poszczególne etapy poprzedzono wstępnym cyklem z temp. min. -40°C i maks. 0°C w celu wytworzenia zarodków krystalizacji do cyklu właściwego. Przy badaniach zaczynu częściowo nasyconego wodą w warunkach higroskopijnych zastosowano jeden etap zamrażania o tempie spadku 0,5 K/min (także

z cyklem wstępnym), a więc w procesie bliskim równowagowemu. Z kolei próbki z betonu badano w komorze klimatycznej przy następujących szybkościach spadku temperatury w ich otoczeniu: 80; 40; 20 i 10 K/h z temperaturą minimalną -20°C w cyklu. Co ważne, badano jednocześnie dwie próbki – nasycone wodą i referencyjne, wysuszone w temp. 60°C , gdzie naklejano na nie tensometry w układzie półmostka Wheatstone’a w celu eliminacji z pomiaru wpływu odkształceń termicznych.

Na podstawie badań kalorymetrycznych kinetyki przemiany fazowej woda-lód, w pierwszej kolejności korzystając porównawczo z dwóch metod Vyazovkina i Friedmana, wyznaczono energię aktywacji przemiany w SG1 i SG2 w zależności od jej postępu i temperatury. Wykazano, że energia ta zmienia się w zakresie od ok. -100 kJ/mol do -60 kJ/mol. Następnie, przyjmując uśrednioną wartość energii aktywacji, wyznaczano procedurami Málka, Pereza-Maquedy i za pomocą analizy zmienności współczynnika korelacji Pearsona parametry wybranych modeli kinetycznych JMA i SB. Finalnie uzyskano dobre przybliżenia zmierzonej szybkości postępu reakcji w funkcji temperatury wykazując jednocześnie, że ujęcia JMA i SB, spośród tych, które występują w literaturze, najwierniej opisują przeprowadzone pomiary. W szczególności interesujący wynik otrzymano przy wyznaczeniu parametru p o wartościach ułamkowych w przypadku modelu JMA, który ma podstawy fizyczne. Wartości p równe 2 lub 3 sugerują bowiem odpowiednio 2- lub 3-wymiarowy charakter procesu narastania kryształów, a wartości ułamkowe, że ma on charakter fraktalny. W kroku następnym wyznaczono na podstawie pomiarów kalorymetrycznych energię aktywacji krystalizacji wody w żelach SG1 i SBA-15, gdzie pokazano, że wartość bezwzględna tej energii (a więc bariera energetyczna procesu) jest większa w materiale o mniejszej średnicy porów, tj. w tym przypadku SBA-15. Ponadto badania poświęcone żelom krzemionkowym uwiadcniają, że przyjęcie stałej wartości energii aktywacji w obrębie całego postępu przemiany jest uproszczeniem opisu i tym większym, im mniejsze są średnice porów, w których zamarza woda.

Kolejne badania kinetyki krystalizacji wody porowej dotyczyły w pełni nasyconego zaczynu cementowego. W tym przypadku uwiadczniono za pomocą badań kalorymetrycznych złożoną budowę porów tego materiału. Wystąpiły bowiem dwa odseparowane piki na termogramach – pierwszy w temperaturze zaraz poniżej 0°C , a drugi poniżej -40°C . Pierwszy z nich związany był z zamarzaniem wody w makroporach i porach kapilarnych, a drugi w porach żelowych. Na tej podstawie oszacowano metodą Friedmana zmianę energii aktywacji przemiany znowu wykazując, że bariera energetyczna krystalizacji wody jest większa w mniejszych porach żelowych w porównaniu do większych porów kapilarnych. Średnia energia aktywacji wyniosła w tych przypadkach odpowiednio ok. -123 kJ/mol i -46 kJ/mol. Z kolei za pomocą metody Málka określono największą przydatność modelu JMA do opisu przemiany woda-lód w zaczynie cementowym i oszacowano jego parametry osobno w przypadku procesu zachodzącego w porach kapilarnych i żelowych. Ponownie wymiar p wyznaczono o wartościach ułamkowych sugerując fraktalny wymiar procesu.

Kalorymetria procesu zamarzania i odmrażania wody w próbkach zaczynu częściowo nasyconego dostarczyła kolejnych interesujących wyników. Podobnie jak wcześniej, wykazano na termogramach 2 piki w ilości wydzielanego ciepła podczas zamrażania – tym mniejsze, im mniej zawartej było w porach wilgoci. Jednak w próbkach kondycjonowanych w powietrzu o RH mniejszym od 75% nie wykryto źródeł ciepła, co oznacza, że woda wypełniała już pory o najmniejszych średnicach, w przypadku których temperatura zamarzania była niższa niż zastosowana w eksperymencie. Z kolei 2 pików nie zarejestrowano w procesie odmrażania, gdzie jednocześnie uwiadczniono histerezę procesu przemiany fazowej woda-lód w materiałach porowatych. Na tej podstawie pokuszono się o wyznaczenie tzw. współczynnika kształtu porów wykazując w przypadku porów najmniejszych wartości bardziej zbliżające się do 0,5 (pory cylindryczne) i ok. 0,1-0,3 dla porów kapilarnych i powietrznych (pory o kształcie bardziej sferycznym).

Na końcu rozdziału 3 przedstawiono badania narastania odkształceń w walcach betonowych w efekcie zwiększania się objętości wody porowej przy zamarzaniu. Stwierdzono, że szybkość zamrażania istotnie wpływa na wielkość odkształceń, co jest zasadniczo zgodne z teorią Powersa, wg której ciśnienie hydrauliczne na ścianki szkieletu materiału podczas krystalizacji wody jest proporcjonalne do tempa zmiany temperatury. Z kolei w próbkach napowietrzonych stwierdzono o ok. 25% mniejsze odkształcenia z uwagi na redukcję parcia lodu przez wprowadzenie większych porów. Do analizy załączono również poglądowe obliczenia narastania zawartości lodu w zaczynie przy wykorzystaniu równania kinetycznego z modelem JMA skalibrowanym na podstawie wcześniejszych badań własnych (w przypadku zamarzania wody w porach kapilarnych). Pokazano w ten sposób, że

narastanie lodu przy przyjęciu wprost prędkości temperatury otoczenia kończy się najdalej już po ok. 1 h. Z kolei zmierzone zmiany temperatur w środku próbek pokazały, że proces cieplny dąży do równowagowego dopiero po ok. 15 h. Słusznie zauważono więc, że zagadnienie to wymaga ujęcia numerycznego.

Zasadniczą część rozprawy zakończono na rozdziale 4 (str. 125-129), podsumowując najważniejsze wyniki przedstawione w rozprawie i sygnalizując dalsze kierunki badań.

Na końcu zamieszczono załączniki: A (str. 143-147), B (str. 148-149) i C (str. 150-152), w których także, w ramach uzupełnienia głównego nurtu rozprawy, przedstawiono wyniki własnych prac badawczych. W załączniku A zestawiono wyznaczone parametry równań kinetycznych przemiany woda-lód w żelach SG1 i SG2. W załączniku B pokazano inny fragment badań kalorymetrycznych, wykazując istotne różnice w narastaniu lodu w porach żeluz SG1, kiedy nasycano go wodą destylowaną i roztworem imitującym rzeczywistą ciecz porową w materiałach o matrycy cementowej. Z kolei w załączniku C zilustrowano różnice, jakie można otrzymać w rozkładzie rozmiarów porów zaczynu cementowego przy zastosowaniu porozymetrii rtęciowej, niskotemperaturowej adsorpcji azotu lub termoporometrii.

W podsumowaniu niniejszego punktu stwierdzam, że układ rozprawy jest w ogólności prawidłowy (kolejność rozdziałów i omawianych zagadnień, kompozycja, umiejscowienie rysunków i tablic). Uważam jednak, że materiał zawarty w załączniku B powinien znaleźć się w głównej części pracy, gdyż jest najważniejszym argumentem potwierdzającym słuszność tezy 3. Strona graficzna i edycyjna pracy została przygotowana starannie, a poruszana problematyka jest przedstawiona w sposób zrozumiały. Można znaleźć drobne błędy edycyjne, np. dotyczące numeracji pojedynczych wzorów i tabel, jednak nie rzutują one na przejrzystość przedstawionych wywodów. Użyty w rozprawie język angielski jest odpowiedni, zarówno od strony gramatycznej jak i terminologicznej. Sposób ustalenia programu badań w kontekście postawionych na wstępie tez świadczy o zdobyciu przez doktorantkę odpowiednio wysokiego warsztatu naukowego zarówno w zakresie prac laboratoryjnych jak i teorii badanych zagadnień. Spis cytowanej literatury jest wyczerpujący.

3. Ocena merytoryczna rozprawy

3.1. Ocena doboru tematu i postawionego celu

Badania nad trwałością materiałów budowlanych są bardzo istotną częścią prac naukowych związanych z inżynierią lądową. Ważność tego zagadnienia wyznacza oczywiste rozumowanie: budynki i budowle mogą być eksploatowane w sposób bezpieczny i niezawodny tak długo, jak m.in. charakterystyka materiałów użytych do ich wykonania spełnia założenia projektantów. Dlatego rozwijanie, weryfikowanie i walidowanie modeli pozwalających na rzetelne przewidywanie procesów fizycznych i chemicznych zachodzących w materiałach budowlanych, które mogą doprowadzić do obniżenia ich sztywności i wytrzymałości, ma zawsze głębokie uzasadnienie. Z tego powodu badania te są także bardzo ważne dla producentów materiałów budowlanych, wykonawców jak i projektantów, biorąc m.in. pod uwagę ich znaczną odpowiedzialność prawną i ekonomiczną oraz coraz wyższe wymagania rynku.

Opiniowana praca wpisuje się w pełni w ten aspekt zagadnienia. Ponadto nie tylko poświęcona jest *stricte* technicznemu testowaniu mrozoodporności materiałów o matrycy cementowej, ale wnika głęboko w fizykę tego procesu i stosuje zaawansowane techniki eksperymentalne i obliczeniowe weryfikujące postawione tezy badawcze.

W szczególności sformułowanie samych celów rozprawy zasługuje na pozytywną uwagę. Np. badania prowadzące do uzasadnienia tez 1-3 pozwalają na głębsze zrozumienie fizycznych podstaw procesu krystalizacji roztworów wody w materiałach o matrycy cementowej. W perspektywie może przyczynić się to do coraz bardziej „umiejętnego sterowania” mrozoodpornością produkowanych betonów i zapraw. Badania te dostarczają także formuł matematycznych, które pozwalają na ilościowe ujęcie procesu i mogą być w przyszłości zastosowane w sprzężonych analizach numerycznych zagadnienia.

W świetle przytoczonej argumentacji oceniam wysoko dobór tematu rozprawy i postawione w niej cele naukowe.

3.2. Ocena wartości naukowej

Przedstawione, żmudne badania eksperymentalne, a także zaawansowana analiza wyników laboratoryjnych potwierdzają zdaniem recenzenta w sposób przekonywujący postawione na wstępie oryginalne tezy naukowe. Są to:

- 1) Wykazanie ilościowe odpowiednich zmian energii aktywacji przemiany fazowej woda-lód w zależności od rozmiaru porów i postępu przemiany oraz potwierdzenie zgodności pomiarów kalorymetrycznych z przebiegiem przemiany, który wynika z fizycznego modelu zarodkowania JMA (teza 1),
- 2) Pomiar istotnych różnic odkształceń w próbkach betonowych napowietrzonych i nienapowietrzonych w zależności od tempa chłodzenia (teza 2),
- 3) Stwierdzenie występowania w porowatym żelu krzemionkowym innego przebiegu i ilości wydzielanego lub pochłanianego ciepła odpowiednio podczas zamrażania i rozmrażania w zależności od tego, czy żel był nasycony wodą destylowaną czy roztworem imitującym ciecz porową w materiałach cementowych (teza 3).

Ponadto należy jeszcze podkreślić następujące wyniki osiągnięte w ramach rozprawy:

- 1) Zidentyfikowano parametry równań kinetyki przemiany fazowej woda-lód w zaczynie cementowym, co umożliwi w perspektywie ich użycie w miarodajnych symulacjach numerycznych rozwoju stanów odkształcenia i naprężenia w betonach i zaprawach.
- 2) Zdobyto szereg cennych doświadczeń nt. procedur badawczych (eksperymentalnych i obliczeniowych) prowadzących do określenia energii aktywacji przemiany fazowej wody w materiałach o matrycy cementowej.
- 3) Zaproponowano zastosowanie porowatych żeli krzemionkowych o unimodalnym rozkładzie rozmiarów porów do badania kinetyki zamrażania i odmrażania cieczy porowej o składzie typowym w przypadku materiałów o matrycy cementowej.
- 4) Dane eksperymentalne dotyczące pomiarów odkształceń i temperatury w próbkach walcowych z betonu mogą zostać użyte do weryfikacji lub walidacji modeli numerycznych termomechaniki dedykowanych analizie przemian fazowych cieczy porowej w betonie przy uwzględnieniu narastania kruchych uszkodzeń w jego strukturze.
- 5) Zaproponowano na podstawie identyfikacji parametrów modelu JMA fraktalny wymiar procesu przemiany wody w lód w porach badanych materiałów.

Wymienione osiągnięcia pozwalają recenzentowi na wysoką ocenę wartości naukowej rozprawy.

4. Uwagi

- 1) Ze względów metodycznych po równaniu (2.2) powinno zostać dodane równanie na gęstość strumienia masy wilgoci powierzchniowej. Stwierdzenie wprowadzające wzór (2.29) na szybkość postępu przemiany fazowej, że wpływ ciśnienia jest pomijalny, wymaga zdaniem recenzenta większego uzasadnienia. Nie opisano znaczenia symbolu $\pi(x)$ we wzorze (2.55).
- 2) Model Johnsona-Mehla-Avramiego jest jednym z kluczowych z punktu widzenia dociekań prowadzonych w rozprawie. Dlatego zdaniem recenzenta jego podstawy fizyczne powinny być szerzej nakreślone.
- 3) Opis techniki określania linii bazowej w miejscu występowania piku na termogramie otrzymywanym z badań kalorymetrycznych nie jest precyzyjny (wzór (2.67)). Jest to zagadnienie ważne, gdyż na tej podstawie otrzymywane są odpowiednie dane liczbowe i wysnuwane są najważniejsze wnioski w rozprawie.
- 4) Dlaczego użyto tensometrów o długości bazy 30 mm? Maksymalny wymiar kruszywa betonu wynosi 18 mm.
- 5) Na rys. 3.19 C występują po lewej stronie wykresu termogramów małe piki skierowane w dół. Czy jest to drobne, nieprzewidziane zakłócenie pomiaru? W rozprawie nie komentuje się tego.

- 6) Na rys. 3.29 pokazano przebiegi zarejestrowanych w czasie odkształceń. Są one jednak „ucięte” w trakcie powracania temperatury w próbkach do wartości początkowej. Bardzo ważnym zagadnieniem jest w tym momencie możliwość weryfikacji, czy zarejestrowano deformacje plastyczne po poszczególnych cyklach, czego nie można uczynić na podstawie zamieszczonych wykresów.

5. Wnioski końcowe

W rozprawie doktorskiej mgr inż. Dalii Bednarskiej przedstawiono bardzo interesujące z poznawczego punktu widzenia rezultaty badań eksperymentalnych. Dotyczą one kinetyki zamrażania i rozmrażania wody w wybranych materiałach porowatych (3 rodzaje żeli krzemionkowych o unimodalnym rozkładzie porowatości, zaczyn cementowy o $w/c=0,5$ i 1 rodzaj betonu). Badania miały na celu głównie określenie zmian energii aktywacji procesu w żelach krzemionkowych i zaczynie cementowym, identyfikację najbardziej poprawnych modeli do opisu zagadnienia i ocenę zmian narastania odkształceń w zamrażanych w różnych tempach próbek z betonu. Na tej podstawie pośrednio uzasadniono postawione tezy badawcze o sposobie zarodkowania przy krystalizacji zamarzającej wody w materiałach porowatych, wpływie na proces składu chemicznego cieczy porowej spotykanej w materiałach cementowych i możliwym wpływie szybkości zamrażania elementów betonowych na rozkłady naprężeń. Są to najważniejsze osiągnięcia pracy. Co ważne, autorka w ramach rozprawy musiała opanować szereg zaawansowanych i czasochłonnych technik laboratoryjnych, a także złożony aparat pojęciowy związany z opisem teoretycznym mrozoodporności materiałów cementowych. Wykazała się ponadto w bardzo dobrym stopniu znajomością aktualnego stanu wiedzy w poruszanej problematyce oraz umiejętnością prowadzenia i planowania badań naukowych na poziomie pracy doktorskiej. Należy także stwierdzić, że wyniki zawarte w opiniowanej rozprawie dotyczą bardzo ważnych praktycznie problemów związanych z ochroną obiektów budowlanych przed działaniem mrozu.

Stwierdzam, że cele postawione na początku rozprawy zostały osiągnięte na poziomie wymagań stawianych rozprawom doktorskim w stopniu wyróżniającym się. Badania te wymagają koniecznie dalszego rozwoju, na co doktorantka sama zwraca uwagę w ostatnim rozdziale pracy. Otwiera to przed nią drogę do twórczej pracy naukowej i skutecznej działalności publikacyjnej w przyszłości.

Uwagi wymienione w punkcie 4 mają charakter dyskusyjny, porządkowy lub edycyjny.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia wymagania, o których mowa w „Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuk” z dnia 14.03.2003 z późniejszymi zmianami i stawiam wniosek o dopuszczenie jej do publicznej obrony. Ponadto, biorąc pod uwagę udokumentowany dorobek publikacyjny autorki oraz wyniki uzyskane w rozprawie na podstawie zaawansowanych badań eksperymentalnych z zakresu fizyki budowli i inżynierii materiałów budowlanych, uważam, że opiniowana praca zasługuje na wyróżnienie.

Zbigniew Perkowski