Prof. dr hab. inż. Witold GNOT
Katedra Chemii, Technologii Nieorganicznej i Paliw
Politechnika Śląska w Gliwicach

Gliwice, 10 luty 2011 r

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
BIBLIOTEKA GŁÓWNA
w Gliwicach

OPINIA

o rozprawie doktorskiej

mgr inż. Katarzyny Domagały

na temat: Badania postępu korozji zbrojenia chronionego betonem z dodatkiem popiołów z kotłów fluidalnych

Promotor: Prof. dr hab. inż. Adam Zybura

Wprowadzenie

Istnieje uzasadniony pogląd że ochrona środowiska naturalnego i ochrona przed korozją różnych tworzyw a głównie metali to jedne z najpoważniejszych problemów współczesnej cywilizacji technicznej. Problemy te są zresztą związane ze sobą, bowiem korozja różnych urządzeń w tym obiektów budowlanych, może powodować zagrożenia ekologiczne. Zagrożenia takie powodują również olbrzymie ilości odpadów produkcyjnych głównie popiołów np. przemysłu energetycznego oraz pokrewnych.

Dlatego też racjonalne metody utylizacji różnych popiołów były już od dawna przedmiotem licznych badań oraz konkretnych rozwiązań zastosowania ich w praktyce głównie w budownictwie bądź budowie dróg.

Jednak stosowanie dodatków różnych popiołów jako zamienników części masy cementu przy produkcji betonów i żelbetonów, niesie za sobą szereg problemów a między innymi wpływu tych dodatków na odporność korozyjną zbrojenia. I w tym zakresie prowadzono liczne badania koncentrujące się na różnych popiołach z uwzględnieniem popiołów wulkanicznych. Należy jednak stwierdzić że badania te w niewielkim stopniu dotyczyły popiołów ze spalania fluidalnego coraz częściej stosowanego w energetyce. Autorka pracy w trakcie wnikliwej analizy literaturowej zagadnienia, znalazła tylko jedną pozycję dotyczącą badań korozyjnych żelbetonów zawierających dodatek popiołów fluidalnych.

Można zatem stwierdzić że praca doktorska mgr inż. Katarzyny Domagały ma charakter interdyscyplinarny i proekologiczny. Łączy bowiem w sobie problematykę ekologiczną – poprzez racjonalną utylizację popiołów fluidalnych stanowiących uciążliwy odpad produkcyjny oraz korozyjną poprzez badania głównie elektrochemiczne, odporności korozyjnej betonów zbrojonych stalą.

Można zatem stwierdzić że przedmiot ocenianej pracy doktorskiej został bardzo dobrze dobrany, odpowiada bowiem aktualnym potrzebom gospodarczym. Praca ma charakter badań utylitarnych z elementami poznawczymi.

Charakterystyka pracy

Przedłożona do oceny praca poprawna pod względem edytorskim, obejmuje: 194 strony maszynopisu, 92- rysunki, 47- tablic, 99 pozycji literaturowych oraz 5 załączników.

Praca tradycyjnie składa się z dwu części nie licząc wprowadzenia obejmującego zarys problemu, cel i zakres pracy doktorskiej a mianowicie części literaturowej oraz badań własnych zakończonych merytorycznym podsumowaniem.

Część literaturowa obejmująca 99 pozycji bibliograficznych, głównie z ostatnich lat, bowiem najstarsza pochodzi z 1973 roku a zdecydowana większość z lat 1998-2009.

Dotyczy ona w zasadzie dwu różnych zagadnień a mianowicie powstawania lotnych popiołów ze spalania fluidalnego węgla kamiennego i brunatnego.

Dokładna charakterystyka powstających w tym procesie, uciążliwych dla środowiska naturalnego popiołów, ich właściwości fizykochemicznych i mechanicznych, stanowiła podstawę do badań ich wykorzystania jako dodatków do cementu w procesie wytwarzania żelbetonów.

Następnie zgodnie z chronologią omówiono dotychczasowe badania a nawet ich aplikacje w postaci produkcji i wykorzystania żelbetonów z dodatkami różnych odpadowych popiołów.

Drugą część stanowi omówienie elektrochemicznych metod badania korozji zbrojeń stalowych w betonach, produkowanych z dodatkami popiołów stanowiących produkty odpadowe w procesie fluidalnego spalania węgla kamiennego i brunatnego. Jak widać omówione problemy mają charakter interdyscyplinarny a opracowanie to obejmujące 92 strony nazwać można „małą monografią" wzmiankowanej problematyki.

Stosowanie badań elektrochemicznych procesu korozji zbrojenia jest korzystne, bowiem pozwala w sposób nieniszczący ocenić przebieg procesów korozyjnych i ich skutki. Są to głównie pomiary potencjału korozyjnego stalowego zbrojenia i rezystywności jego betonowej otuliny.

Elektrochemiczne metody pomiarowe pozwalają również na pomiar polaryzacji liniowej (LPR), elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) oraz impulsu galwanostatycznego (GP). Metody te są znane i stosowane lecz do nieco innych układów. Dlatego też należy pozytywnie ocenić fakt że adaptację tych metod i wykorzystanie do badań odporności korozyjnej zbrojonych betonów, Autorka uczyniła głównym przedmiotem swej rozprawy doktorskiej.

Badania własne obejmują część preparatywną i pomiarową. W ramach części preparatywnej wykonano w laboratorium Katedry Konstrukcji Budowlanych we współpracy z przemysłem szereg próbek różnych zbrojonych betonów bez i z dodatkiem popiołów fluidalnych z węgla kamiennego i brunatnego. Próbki te poddano wielostronnym badaniom mechanicznym, fizykochemicznym oraz elektrochemicznym pod kątem odporności korozyjnej.

Jednym z podstawowych badań było określenie szybkości korozji zbrojenia stalowego przez określenie gęstości prądu korozyjnego, metodą polaryzacji liniowej w układzie trójelektrodowym. Rozsądnie usytuowano punkty pomiarowe tak aby rozkład gęstości prądu korozyjnego obejmował swoim zakresem całą długość pręta zbrojeniowego nazwanego w pracy „wkładką zbrojeniową".

Wyniki badań przedstawiono tabelarycznie i zilustrowano graficznie w postaci krzywych w układzie: potencjał [mV/ $\log i_{kor}$ [$\mu A/cm^2$].

Zaawansowanie procesów korozyjnych dla różnych zbrojonych betonów bez oraz z wymienionymi dodatkami popiołów fluidalnych określano na podstawie zmian gęstości prądu korozyjnego.

Odmienny przebieg pomiarów w elementach z żelbetonu zawierającego dodatek popiołów ze spalania fluidalnego, w stosunku do elementów bez dodatków tłumaczony utrudnieniami w przepływie prądu między zbrojeniem, elektrodą pomocniczą i elektrodą pomiarową Autorka pracy postanowiła zweryfikować innymi badaniami. Zastosowała w tym celu słusznie metodę elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w układzie trójelektrodowym.
We wszystkich badaniach porównawczych uwzględniono dodatek 3% roztworu chlorków stanowiących jak wiadomo depasywator czyli czynnik intensyfikujący przebieg procesów korozyjnych. Przeprowadzono również dla próbek zbrojonych betonów, wymagane odpowiednimi przepisami z normami badania wytrzymałościowe, po czym oceniono optycznie stan powierzchni stali zbrojonej w betonie dokumentując go kolorowymi fotografiami.

Wyniki badań zdyskontowano merytorycznie uzasadnionym podsumowaniem na podstawie którego można stwierdzić że zamiana 30% masy cementu w betonie na popiół z fluidalnego spalania węgla kamiennego i brunatnego, wpływa pozytywnie na zabezpieczenie stali zbrojeniowej przed korozją wywołaną obecnością chlorków w układzie.

Ocena pracy

Praca poprzedzona szeroką analizą najnowszej literatury, została dobrze zaplanowana i konsekwentnie zrealizowana. Poprawnie przeprowadzono badania spreparowanych próbek zbrojonego betonu bez dodatków stanowiących punkt odniesienia oraz z dodatkami popiołów fluidalnych do 30% z węgla kamiennego z elektrowni Katowice oraz brunatnego z elektrowni Turów. Procesy korozyjne stali zbrojeniowej BSt500S intensyfikowano cyklicznym zwilżaniem żelbetonów 3% roztworem chlorku sodu.
Badania dotyczyły głównie pomiarów elektrochemicznych w tym oryginalnych w odniesieniu do obiektu badań dały interesujące wyniki.

Opracowanie pisemne pracy doktorskiej mgr inż. K. Domagały jest wzorowe pod względem merytorycznym i poprawne pod względem edytorskim. Mimo to Autorka nie ustrzegła się pewnych usterek które z obowiązku recenzenta wymienię w porządku chronologicznym.

1. Spis treści.

   Czytając spis treści pracy, trudno zorientować się gdzie kończy się analiza literatury a zaczynają badania własne. Dopiero w tekście pracy na str 93 napisano: „Część druga
   Właściwości ochronne betonu z dodatkiem popiołu z kotłów fluidalnych oraz szybkość korozji zbrojenia zabezpieczonego tym betonem
   Badania własne".
   Zatem nie zastosowano reguły zgodności spisu treści z treścią opracowania.

2. Wykaz oznaczeń – strony nie numerowane.

   W wykazie oznaczeń są wydzielone litery łacińskie i greckie. Pomijając fakt że w wykazie tym brak jest wielu oznaczeń literowych wymienianych w pracy np. K-węgiel kamienny, B-węgiel brunatny, brak jest wykazu stosowanych skrótów np.CEMI. Niezręczne jest stosowanie symboli np. K dla oznaczenia węgla kamiennego, B-węgla brunatnego. Litera K zarezerwowana jest dla temperatury bezwzględnej w skali Kelvina, Litera B zamieszczona w wykazie oznacza stałą zależną od współczynników Tafela ale przecież nie o to chodzi. Zręczniejsze byłoby zastosowanie skrótów: WK – węgiel kamienny, WB – węgiel brunatny. Skrót CEMI jak wydedukował recenzent to cement 1. Należałoby zatem napisać CEM 1 co zresztą uczyniono w tekście np. na str 35 lecz nie w tablicach gdzie znów wymienia się CEMI.
   Jednak dalsze studiowanie recenzowanej pracy znów budzi niepokój czytelnika bowiem na rysunku 1.5. na str 37, przedstawiono wytrzymałość na ściskanie betonów z dodatkiem popiołów fluidalnych a punktem odniesienia jest krzywa CEMI. Jak w odniesieniu do cementu

portlandzkiego, można mówić o wytrzymałości i jej przyroście w czasie. Chyba że wykonano z niego beton lecz wówczas nie będzie to już cement. Podobna uwaga odnosi się do rys. 1.7. na str 38 i tablicy 1.15 na str 39.

Na str 42 użyto również symbolu (litery) B dla oznaczenia serii betonów, charakteryzujących się niższym wskaźnikiem w/s niż seria betonów A. Trzykrotne używanie tego samego symbolu (litery) dla różnych oznaczeń w tym samym opracowaniu nie sprzyja komunikatywności wartościowej, jak już stwierdziłem pracy.

3. Str 9-13. Rozdziały: Wprowadzenie – Zarys problemu – Cel pracy doktorskiej i postawione zadanie – Zakres pracy doktorskiej. Są to rozdziały stanowiące integralną część pracy, zatem winny być objęte stosowanym w dalszych rozdziałach układem dziesiętnym. Tym bardziej że Autorka dokonała w tych rozdziałach interesującego przeglądu istotnych prac badawczych krajowych, dotyczących lub związanych z przedmiotem rozprawy doktorskiej. W niektórych spośród nich osobiście wraz z promotorem uczestniczyła co można zaliczyć do Jej dorobku naukowego.

4. W trakcie studiowania pracy nasuwa się pytanie dlaczego istotne badania i ich wyniki stanowiące integralną część pracy umieszczono w pięciu załącznikach na końcu opracowania, a mianowicie:

Nr 1 – Badania składników mieszanki betonowej, receptury betonów oraz badania składu chemicznego stali zbrojeniowej,

Nr 2 – Badania wytrzymałościowe betonu i stali zbrojeniowej,

Nr 3 – Obliczenia stosunków zatężania roztworów wodnych z betonów w modelowej cieczy porowej (Dość dziwny tytuł załącznika),

Nr 4 – Dokumentacja fotograficzna z betonowania próbek,

Nr 5 - Wyniki badań postępu korozji zbrojenia w obciążeniach i zarysowanych elementach próbnych.

Zwykle w załącznikach do sprawozdań z prac badawczych, rozprawach doktorskich czy habilitacyjnych, załączniki stanowią publikacje

wydrukowane bądź złożone do druku, patenty lub zgłoszenia patentowe czy nowe technologie albo rozwiązania konstrukcyjne, opracowane w ramach danej pracy. W ocenianej pracy doktorskiej taka okoliczność nie ma miejsca.

5. Cała praca

Dość liczna grupa uwag dotyczy stosowanej terminologii, niezrozumiałych sformułowań lub wręcz słów nie występujących w słowniku wyrazów polskich a zaczerpniętych się z tzw. żargonu technologicznego. Poruszam te sprawy, aczkolwiek pragnę zaznaczyć że uwagi mogą być dyskusyjne i spowodowane nieznajomością specyfiki budownictwa, przez recenzenta, który jest elektrochemikiem zajmującym się od lat problematyką korozyjną. Uwagi tego typu wymienię w kolejności chronologicznej:

5.1. Str 20 wiersz 15 od góry

Dwutlenek siarki (gaz) na sorbencie suchym jest adsorbowany a nie absorbowany.

5.2. Str 21 tablica 1.2.

W opisie tablicy ani w tekście nie wyjaśniono co oznaczają kategorie popiołu lotnego A, B, C. To już czwarty raz litera B oznacza co innego. Niejasne jest również co oznaczają wymagania fizyczne N, S.

5.3. Cała praca

Termin „wodożerność" jest nie do przyjęcia nawet w żargonie. Nie lepiej napisać zapotrzebowanie wody bądź krótko wodochłonność.

5.4. Str 22 punkt 1.2.2.

Czy nie lepszy byłby tytuł rozdziału „Dodatki popiołów fluidalnych do modyfikacji i stabilizacji betonu", a następnie „Wg aprobat technicznych...".

5.5. Str 25

Czy kategoria popiołu (str 21) oraz klasa popiołu (tablica 1.5.) znaczy to samo? Jeśli tak, to należy używać jednolitych terminów.

5.6. Str 26 wiersz 4 od góry

Chodzi chyba o popioły wysokowapienne, a nie wyskowapienne.

5.7. Str 28 wiersz 8 od góry

Winno być „... rosnąca ilość popiołów...", a nie „... rosnąca ilości popiołów...".

Str 30 wiersz 4 od góry

Winno być „...różnią...", a nie „...różną...".

5.8. Str 31 wiersz 1-3 od dołu

Winno być „...mikrografie SEM...", a nie „...zdjęcia SEM...".

5.9. Co oznaczają skróty: Str 33 – UPS; str 79 – LWHS; HS ; MS

W opracowaniach szczególnie interdyscyplinarnych, jaka jest oceniana praca, winien być nie tylko spis liter – symboli lecz również skrótów.

5.10. Wiersze 3,4 od góry

Stwierdzenie „...podwyższanie temperatury mieszanek z popiołami fluidalnymi..." nie wyjaśnia o jaką temperaturę chodzi.

5.11. Str 34 wiersz 14 od góry

Winno być „...zamieszczone w trzech...".

5.12. Str 45 (której nie oznaczono)

Czy terminy karbonatyzacja i karbonizacja oznaczają to samo.

Str 76 Czy oba terminy „żelbetonowe" i żelbetowe" są proprawne.

5.13. Str 49 wiersz 12 od dołu – tytuł 2.29.

Chyba poprawny termin to „...otuliny betonowej..." a nie „...otulenia betonowego..."

5.14. Str 76 wiersz 7 od dołu

Jak elementy „pielegnowano" przez 7 dni w komorze wilgotnościowej?

5.15. Str 57 wiersz 2 od góry

Napisano „...porównuje się do równania [57]. Nie ma takiego równania w całej pracy. Chodzi o równanie 2.8. Uwaga jest skutkiem niewłaściwej lokalizacji odnośnika literaturowego.

5.16. Str 61 tablica 2.5.

Jaka to gęstość prądu CA/m^2?

Indeksu j_p oznaczającego gęstość prądu pasywacji nie zamieszczono w wykazie oznaczeń.

5.17. Str 62 Rys. 13

Złe oznakowanie, bowiem te same liczby na rysunkach a i b oznaczają co innego.

5.18. Str 62 wiersz 3 od dołu

Winno być „...stanowią..." a nie „...stanową..."

5.19. Str 95 (brak numeru) wiersz 8 od góry

Co oznacza termin: „...zatężone wyciągi wodne..."

5.20. Str 105 wiersz 7 od dołu

Podany przedział wartości pH roztworów modelowych 12,35 – 12,53 jest tak mały że mieści się w granicy błędu pomiarowego.

6. Str 103

Wyniki badań ochronnych właściwości betonów zawierających dodatek popiołów fluidalnych są zaskakujące. Zawartość 30% zamiennika, zwiększyła nieznacznie wartość prądu korozyjnego natomiast 15% popiołu fluidalnego wywołał tendencję odmienną. Jest to dość dziwne i wymagałoby oddzielnej interpretacji nawet od strony teoretycznej.

7. Str 96 i 108

Z uwag dotyczących barku zamieszczenia w wykazie oznaczeń na początku pracy spisu licznych skrótów wydzieliłem skrót BASF. Dla chemika BASF to olbrzymi międzynarodowy koncern z siedzibą w Niemczech, znany z tego że stosuje w skali przemysłowej oryginalne metody elektrosyntezy związków organicznych. Czyżby domieszki

uplastyczniające stosowane do przygotowania mieszanek betonowych miały coś wspólnego z w/w koncernem.

8. Część uwag które określiłem brakiem starannej korekty autorskiej maszynopisu, wynika zapewne z faktu że niekiedy edytor tekstu, wbrew intencji autora w niektórych słowach napisanych poprawnie „wprowadza swoje poprawki". Polegają one na zmianie litery bądź kilku liter w rezultacie czego ulega zmianie sens słowa a czasem nawet zdania. To w pewnym sensie usprawiedliwia Autorkę ocenianej pracy, aczkolwiek są metody aby zmusić edytor tekstu „do posłuszeństwa".

Podsumowanie

Reasumując – pracę doktorską mgr inż. K. Domagały oceniam bardzo pozytywnie. Dobrze zaplanowane badania procesów korozyjnych stalowego zbrojenia betonów, zawierających dodatki popiołów, pochodzących ze spalania węgla kamiennego i brunatnego w kotłach fluidalnych, zrealizowano poprawnie. Do badań procesów korozyjnych wykorzystano nowoczesne metody pomiarów elektrochemicznych, uzyskując interesujące i merytorycznie uzasadnione wynikami badań efekty. zasadniczym wnioskiem jest stwierdzenie że dodatek do cementu do 30% popiołów fluidalnych ze spalania zarówno węgla kamiennego jak i brunatnego poprawia odporność korozyjną zbrojonych betonów.

Na uwagę zasługuje również fakt że Autorka pracy ze swym Promotorem prof. A. Zyburą legitymuje się wymiernym dorobkiem z problematyki której dotyczy rozprawa doktorska w postaci:

1 – artykułu w czasopiśmie międzynarodowym – Engieneering Structures and Technologies, - 3 artykułów w Rocznikach Inżynierii Budowlanej, - 1 artykułu w czasopiśmie Ochrona przed korozją oraz – 3 artykułów w Zeszytach Naukowych Politechniki Śląskiej.

Mogę również autorytatywnie stwierdzić że część istotnych wyników pracy doktorskiej K. Domagały będzie przedmiotem Jej referatu na Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej „ANTYKOROZJA-2011"w dniach 30 marca – 1 kwietnia 2011 oraz opublikowana zostanie w Czasopiśmie „Ochrona przed korozją" nr 4,5.2011.

Wymienione fakty upoważniają mnie do stwierdzenia że oceniana praca doktorska spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym.

Stawiam zatem wniosek do Rady Naukowej Wydziału Budownictwa Politechniki Śląskiej o dopuszczenie

mgr inż. Katarzyny Domagały

do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Witold Gnot