

Oponentský posudek disertační práce ing. Veroniky Myškové

„Syntéza a vlastnosti fosforečnanů dopovaných prvky vzácných zemin“

V předložené disertační práci se autorka, Veronika Myšková navazuje na dlouhodobý výzkum na Katedře anorganické technologie FCHT Univerzity Pardubice a zabývá velice aktuálním problémem, přípravou nových typů antikoročních pigmentů, které by mohly nahradit v současné době již zakázané, ekologickým normám nevyhovující pigmenty pro vybarvování nátěrových hmot. Cílem práce bylo ověřit korozně-inhibiční synergický účinek známého antikoročního pigmentu fosforečnanu zinečnatého s fosforečnanem lathanitým, případně neodymitým, které též vykazují antikoroční vlastnosti.

V první části práce autorka připravila metodou srážení z kyseliny trihydrofosforečné vzorky směsných fosforečnanů $Zn_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O/LnPO_4 \cdot nH_2O$ ($Ln = La$ nebo Nd) v molárních poměrech Zn/La 1,2:1, 2:1, 4,5:1 a 12:1. U výchozích surovin určila před syntézou obsah čistých oxidů gravimetricky a EDX analýzou ověřila, že neobsahují další příměsi. Optimální množství kyseliny trihydrogenfosforečné stanovila rentgenovou difrakční analýzou připraveného pigmentu $Zn_3(PO_4)_2/LnPO_4$ v molárním poměru 1,2:1. Jednotlivé fáze v připravených pigmentech identifikovala pomocí rentgenové difrakční analýzy. Termické vlastnosti pigmentů studovala simultánní termickou analýzou.

Ve druhé části práce autorka stanovila některé fyzikálně-chemické vlastnosti důležité z hlediska jejich aplikace – střední velikost částic, spotřebu oleje a hustotu.

Ve třetí části práce autorka provedla nepřímé a urychlené korozní zkoušky připravených a referenčních pigmentů. Nepřímé antikoroční zkoušky spočívaly ve stanovení pH a měrného odporu vodných výluhů práškových pigmentů, vodných výluhů pigmentů aplikovaných do syntetické nátěrové hmoty, vodných výluhů pigmentů aplikovaných do vodou ředitelné nátěrové hmoty, vodných výluhů práškových pigmentů s plíšky, vodných výluhů pigmentů aplikovaných do syntetické nátěrové hmoty s plíšky, vodných výluhů pigmentů aplikovaných do vodou ředitelné nátěrové hmoty s plíšky a stanovení hmotnostních úbytků ocelových plíšků. Ocelové plíšky s nanesenými syntetickými a vodou ředitelnými nátěrovými hmotami, které obsahovaly připravené a referenční pigmenty byly podrobeny urychleným korozním testům (v kondenzační komoře, komoře s nízkou koncentrací SO_2 a v komoře s vysokou koncentrací SO_2) a atmosférickým korozním zkouškám. U vzorků podrobených urychleným antikoročním zkouškám sledovala autorka změny barevnosti vlivem korozního prostředí.

Přínos disertační práce lze shrnout v následujících bodech:

1. Byly připraveny nové směsné fosforečnanové pigmenty, které jsou svými fyzikálně-chemickými vlastnostmi vhodné pro aplikaci do nátěrových hmot.
2. Byly zjištěny změny barevnosti nátěrů obsahujících připravenými pigmenty vlivem působení korozního prostředí.
3. Byly provedeny nepřímé a urychlené antikoroční zkoušky připravených pigmentů a zjištěno, že tyto pigmenty jsou z hlediska korozně-inhibičních účinků srovnatelné s komerčně vyráběnými pigmenty.

4. I když se nepotvrdil antikoroziční synergický efekt fosforečnanu zinečnatého s fosforečnanem lanthanitým, případně neodymitým, některé připravené pigmenty mají lepší korozně-inhibiční vlastnosti než v současnosti používané antikoroziční pigmenty a v určitých speciálních případech může být jejich použití výhodnější i přes jejich vyšší cenu.


Práce je rozsáhlá množstvím experimentálních výsledků a její výsledky jsou přehledně uspořádány. Práce je významným přínosem pro technologii výroby anorganických pigmentů.

K předkládané práci mám několik dotazů a připomínek

- U rentgenové fluorescenční analýzy (kap. 3.2.2.) se nevyužívá difrakce rentgenového záření ale měří se spektrum rentgenového záření, které vzniká v důsledku vyražení elektronů z atomů primárním rentgenovým zářením. Výrobce zařízení JSM-5500LV je firma JEOL Ltd., Japan.
- kontrola čistoty výchozích surovin a určení složení připravených pigmentů nebyly provedeny rentgenovou fluorescenční analýzou, ale EDX analýzou. Obě metody mají stejný způsob detekce a zpracování rentgenového záření a to energiově-disperzním analyzátozem. Liší se způsobem excitace rentgenového záření. U fluorescenční analýzy se využívá rentgenové záření rentgenky, u EDX analýzy elektronů z elektronového mikroskopu.
- V obrázcích 41 a 42 nejsou znázorněny závislosti pH a měrného odporu redestilované vody jak uvádí autorka v kapitole 4.9.1. (tyto výsledky jsou pouze v tabulkách v příloze).
- Nemohou být výsledky korozních zkoušek ovlivněny rozdílnou tloušťkou vrstev nátěru?
- Jaký je cenový rozdíl mezi komerčními pigmenty a pigmenty studovanými v této disertační práci?

Ing. Veronika Myšková prokázala schopnost samostatně vědecky řešit zadané téma a srozumitelně interpretovat dosažené výsledky. Práce vyhovuje požadavkům kladeným na disertační práci a proto doporučuji její přijetí k obhajobě.

Pardubice 16.4.2014


Ing. Milan Vlček, CSc.
Společná laboratoř chemie
pevných látek ÚMCH AV ČR v.v.i. a UP
Studentská 84
532 10 Pardubice

OPONENTSKÝ POSUDOK

Doktorandskej dizertačnej práce

téma: SYNTÉZA A VLASTNOSTI FOSFOREČNANÚ DOPOVANÝCH
PRVKY VZÁČNÝCH ZEMIN

doktorand: **Ing. Veronika MYŠKOVÁ**

školiace

pracovisko: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra anorganické technologic

oponent: doc. Ing. Beatrice Plešingerová, CSc., Katedra keramiky, Hutnícka fakulta,
Technická univerzita v Košiciach

Snaha vyvinúť nové, chemicky stabilnejšie pigmenty do náterových hmôt, ktorých výroba, použitie a degradácia v procese užívania menej zaťažuje životné prostredie, je predmetom dizertačnej práce Ing. V. Myškovej, ktorú predložila k obhajobe

Téma práce SYNTÉZA A VLASTNOSTI FOSFOREČNANÚ DOPOVANÝCH PRVKY VZÁČNÝCH ZEMIN je koncipovaná veľmi široko. Hneď v úvodnej stati cieľmi práce je predmet štúdia zúžený na syntézu pigmentov fosforečnanu Zn a La a fosforečnanu Zn a Nd a hodnotenie ich stability a korozno-inhibičných účinkov v 2 rozdielnych spojivách.

Práca je koncipovaná do 5 klasických častí: Úvod, Teoretická, Experimentálna časť „Diskusia a výsledky“ a Záver. Kapitoly teoretickej časti stručne približujú z takmer 100 literárnych zdrojov poznatky o vlastnostiach, príprave, výrobe a hodnotení anorganických pigmentov, prednostne na báze fosforečnanov. Kapitola „4. Diskusia a výsledky“ uvádza veľa výsledkov, ktoré svedčia o mravčej práci doktorandky. Výsledky sú uvedené v 114 tabuľkách (74 tab. v kap. 4 a 40 tab. v prílohe) a zdokumentované 66 grafmi a snímkami (kap.4). Početnosť výstupov, neprepájanie výsledkov nadväzujúcich a paralelných skúšok zhoršuje prehľadnosť. Súbory viacerých výsledkov by si zaslúžil diskusiu - vysvetlenie a nie len konštatovanie výsledku. V rámci realizovaných korózných testov boli sledované zmeny farebnosti, kvalita náteru a schopnosť náteru s pigmentom chrániť kov. Hodnotenie pigmentov tak veľkým počtom rôznych korózných testov je pri zavádzaní výroby nových farbív do praxe pravdepodobne nutné, ale vedecko-výskumná práca by sa mala viac zamerať na vysvetlenie príčin rozdielov.

Záver sumarizuje výsledky, konštatujú sa v ňom prednosti a nedostatky pripravených pigmentov a kriticky sa stavia k ekonomike ich reálnej výroby.

Doktorandka predloženou prácou ukázala schopnosť realizovať dlhodobé testy, spracovať výsledky do základnej formy a vysloviť závery.

Ako radu do budúcnosti si dovoľm – pri veľkom počte experimentov je vhodné čiastkové výsledky vo forme tabuliek presunúť do príloh a pre diskusiu vytvoriť kompilačné tabuľky a obrázky tak, aby sa zvýraznili rozdiely. U grafov, ktoré sa majú porovnávať, zjednocovať mierku. Tým sa zlepší čitateľnosť výsledkov a vytvorí podklad pre diskusiu.

K výsledkom uvedených v práci mám nasledujúce pripomienky a na doktorandku otázky:

- Pravdepodobne zžitie sa doktorandky s metodikami, ktoré uvádza v kap. 2.7 a ktoré následne využila pri charakterizácii svojich produktov, spôsobili opomenutie napísať načo niektoré metodiky slúžia, akú informáciu o látke získame a aké sú ich detekčné limity. Najmarkantnejšie je to v kapitole „2.7.2 Rentgenová difrakčná analýza“. Na druhej strane niektoré metodiky sú zbytočne podrobne v teoretickej časti popisované. Taktiež klasifikáciu urýchlených korózných skúšok predpísanú normou ČSN EN ISO 4628 pre zaradenie náterov do kategórií, by som nezaradila medzi výsledky (tab. 46 – 51).
- Aký je detekčný limit a presnosť merania EDX (prvková analýza)? Uvádzať údaje na tisíciny je odvážne (Tab. 13 – 16).
- Zaujímalo by ma, aké množstvá produktov sa zrážaním získali? Opakoval sa proces zrážania alebo sa pracovalo vždy len s pigmentmi jednej „váricky“? Bol potvrdený žiadaný mólový pomer Zn : La a Zn : Nd (1,2 : 1 ; 2 : 1, 4,5 : 1 a 12 : 1) v produktoch EDX metodikou, alebo inak?
- Mení sa farba pripravených produktov - pigmentov pri ohreve do teplôt cca 400 °C, po uvoľnení chemicky viazanej vody? Zaujímala sa doktorandka aj o vlastnosti bezvodého produktu?
- Na str. 86 sa doktorandka odvoláva na reakciu „dle příslušné reakce“. Je možné reakciu uviesť?
- Čo pri nepriamych korózných skúškach Zn-La Zn-Nd pigmentov spôsobuje rozdiel v hodnote pH? Neuvažovalo sa s analýzou výluhov (Zn, P, La, Nd ...)?
- U korózných skúšok sa v tabuľkách (tab.52/54, 60//62, 68/70) opakujú výsledky porovnávacích vzoriek. Predpokladám, že sa porovnávacie vzorky Silca A, ZP-BP-M testovali vždy súbežne so sériou vzoriek. Výsledky vychádzajú predsa len trochu odlišne. Poprosila by som doktorandku o stanovisko k reprodukovateľnosti korózných testov.
(Pzn. Je jasné prečo sa robia porovnávacie testy. Výsledok korózie pri použití čistej NH je určite známy, ale zmienka o ich pôsobení by mi bola nápomocná pri posudzovaní efektu.)

Ciele práce, ako ich doktorandka uvádza v úvode dizertačnej práce boli splnené. Odborná úroveň doktorandskej dizertačnej práce Ing. Veroniky Myškovej je dobrá. Doktorandka preukázala schopnosť spracovať rozsiahly súbor experimentov. Práca spĺňa podmienky stanovené v „Studijním a zkušebním řádu Univerzity Pardubice“. Prácu odporúčam k obhajobe v študijnom programe P2832 Chemie a chemické technologie, obor Anorganická technologie.

Košice, 12.4. 2014


doc. Ing. B. Plešingerová, CSc.

Technická univerzita v Košiciach,
Hutnícka fakulta, Katedra keramiky
Park Komenského 3, 040,02 Košice

Posudok dizertačnej práce

Autor: Ing. Veronika Myšková

Názov práce: Syntéza a vlastnosti fosforečnanů dopovaných prvky vzácnych zemin

Školiteľ: Prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.

Študijný program: P2832 Chemie a chemické technologic

Obor: Anorganická technologic

Školiace pracovisko: Katedra anorganické technologic, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice

Dizertačnú prácu Ing. Veroniky Myškovej s názvom „*Syntéza a vlastnosti fosforečnanů dopovaných prvky vzácnych zemin*“ tvorí text v rozsahu 126 strán, ktorého hlavná časť je venovaná popisu experimentálnej práce a hodnoteniu jej výsledkov. Zoznam použitej literatúry obsahuje 96 položiek, z ktorých ani jednu nemožno považovať za pochybný informačný zdroj.

Cieľom dizertačnej práce nie je v predloženom dokumente venovaná zvláštna kapitola, ale sú uvedené v jej úvode. Podľa nich bolo hlavným cieľom dizertačnej práce „*pokúsiť sa syntetizovať vzorky $Zn_3PO_4 \cdot nH_2O/LnPO_4 \cdot nH_2O$* “ (citované) s uvedením plánovaných molárnych pomerov zinku a lantánu, resp. zinku a neodýmu, kde v uvedenom vzorci označenie „*Ln*“ reprezentuje prvky lantánu alebo neodýmu. Z môjho komentára uvedenom v časti „*Poznámky a pripomienky*“ uvádzam, že skutočné ciele dizertačnej práce boli značne širšie. Celkovo však ciele práce možno považovať z vedeckého hľadiska za legitímne a navyše aj veľmi ambiciózne vzhľadom za mimoriadnu dôležitosť témy náhrady tradičných toxických pigmentov za pigmenty prijateľné z hľadiska menšieho poškodzovania životného prostredia.

Výber tém teoretickej časti dizertačnej práce, možno hodnotiť ako rozumný ako z hľadiska ich obsahového zamerania, tak aj z hľadiska ich rozsahu. Táto časť práce je napísaná jasne a zrozumiteľne. Zároveň je veľmi názorná a prehľadná. Členenie experimentálnej časti na jednotlivé kapitoly a podkapitoly je vcelku logické a zrozumiteľné; niektoré zmeny navrhujem v druhej poznámke v časti „*Poznámky a pripomienky*“.

Vo všeobecnosti možno konštatovať, že téma predloženej dizertačnej práce je aktuálna a výber použitých experimentálnych metód, ako aj metód spracovania výsledkov, zodpovedá vytýčeným cieľom. So stratégiou výskumu možno vcelku súhlasiť a interpretácie získaných výsledkov hodnotím ako korektné. Závery dizertačnej práce korešpondujú so stanovenými cieľmi. Tie možno považovať za splnené. Za veľmi pozitívne možno označiť fakt, že pomerne rozsiahly záver práce obsahuje aj stručné zhrňujúce všeobecné hodnotenie pripravených pigmentov, z ktorého sú jasné možnosti ich prípadného priemyselného využitia.

Predloženú dizertačnú prácu hodnotím veľmi pozitívne ako z obsahového hľadiska, tak aj po stránke jej formálneho spracovania. Obdivuhodný počet metodík, ktoré boli použité na testovanie pripravených látok, možno považovať vzhľadom na bežnú prax v anorganickej chémii za vysoko nadštandardný.

Pripomienky a otázky:

1. Ciele dizertačnej práce sú uvedené v jej úvode. Podľa nich bolo hlavným cieľom dizertačnej práce „pokúsiť sa syntetizovať vzorky $Zn_3PO_4 \cdot nH_2O/LnPO_4 \cdot nH_2O$ “ (citované) s uvedením plánovaných molárnych pomerov zinku a lantánu, resp. zinku a neodýmu, kde v uvedenom vzorci označenie „Ln“ reprezentuje prvky lantánu alebo neodýmu. Napriek takto formulovanému cieľu dizertačnej práce je jasné, že skutočným cieľom práce nebolo len pripraviť plánované látky, ale zistiť aj tie ich fyzikálno-chemické vlastnosti, ktoré sú dôležité z hľadiska ich možného praktického využitia. Ďalším cieľom dizertačnej práce bolo na základe zistených vlastností vyhodnotiť možnosti ich reálneho využitia. Z formálneho hľadiska sú posledné tri vety úvodu nekompatibilné s predchádzajúcim textom. Do úvodu by sa totiž nemali zaraďovať také vety v minulom čase, ktoré hovoria o tom, aké práce, resp. aké testy sa realizovali na syntetizovaných vzorkách. Uvedené nedostatky sú odstránené v úvodnej časti „Záveru“, ktorú možno považovať za bezchybnú formuláciu cieľov dizertačnej práce. Preto mali byť predovšetkým súčasťou jej „Úvodu“.
2. Domnievam sa, že v názve štvrtej kapitoly (*Diskuse a výsledky*) by bolo vhodnejšie zameniť poradie slov „diskuse“ a „výsledky“, pretože diskusia môže nasledovať až po uvedení výsledkov. Bez ohľadu na to, do tejto časti by sa už nemali zaraďovať texty opisujúce jednotlivé metodiky testov, ako aj informácie o použitých experimentálnych zariadeniach, pretože tie by mali byť obsahom predchádzajúcich kapitol.
3. Aký je obsah pojmu „efektívny pigment“? Jedná sa o kvantifikovateľnú vlastnosť?
4. Vedeli by ste formulovať požiadavky na optimálne zrnitostné zloženie pripravovaných pigmentov?
5. Aké sú najvýznamnejšie nedostatky Vašich pigmentov v prípade odchýliek od ideálneho zrnitostného zloženia?

Záver:

Na základe predloženej dizertačnej práce s názvom „*Syntéza a vlastnosti fosforečnanů dopovaných prvky vzácnych zemin*“ odporúčam prijať prácu k obhajobe a po jej úspešnom obhájení udeliť Ing. Veronike Myškovej akademický titul „**philosophiae doctor**“.



Bratislava, 3. 4. 2014

Doc. Ing. Karol Jesenák, PhD.