

Oponentský posudok doktorandskej dizertačnej práce

Vývoj a príprava pigmentů na bázi směsí oxidů pro antikoroziní nátěrové hmoty a testování jejich vlastností v organických povlácích.

Autor práce: Ing. Petr BENDA
Študijný program: P2833 Chemie a technologie materiálů, obor Povrchové inženýrství
Školitel: prof. Ing. Andréa KALEDOVÁ, Dr.
Univerzita Pardubice,
Fakulta chemicko-technologická
Posudok podáva: Doc. Ing. Daniel JANKURA, PhD.,
Pekinská 5, Košice

Téma predloženej dizertačnej práce Ing. Petra Bendu je vysoko aktuálna. Korózia, zvlášť atmosférická korózia a jej dôsledky sú zdrojom značných priamych aj nepriamych strát. Práca prezentuje výsledky výskumu súvisiace s najaktívnejším spôsobom ochrany kovových materiálov proti korózii - tvorbou ochranných povlakov. Optimalizuje vlastnosti povlakov z hľadiska antikorozijských pigmentov. Pre výskum sa použili organické náterové hmoty na báze zmesi oxidov s lamelárnymi časticami a náterové hmoty na báze feritov so spinelovou štruktúrou a izometrickým tvarom častíc. Pre porovnanie sa použili náterové hmoty, ktorých základ tvoril komerčne vyrábaný magnetit. Potreba technického ale aj ekonomického riešenia vhodných úprav povrchu oceľových súčiastok a konštrukcií s vysoko úžitkovými povlakmi zaraďuje riešenú tému medzi aktuálne vedecké a aplikačné oblasti výskumu.

Predložená doktorandská dizertačná práca je pomerne rozsiahla a má 203 strán, vrátane 44 tabuliek, 4 grafov, 36 obrázkov a príloh (6 difraktogramov a 170 obrázkov). Využíva 110 literárnych prameňov, prevažne zahraničnej knižnej a časopiseckej literatúry. Práca je členená do kapitol, ktoré sú usporiadané v logickej nadväznosti. Vychádza z teoretického rozboru riešenej problematiky. Sumarizuje aktuálne domáce aj zahranične poznatky z oblasti vlastností a prípravy pigmentov, možnosťami využitia a princípmi antikorozijského pôsobenia zmesi oxidov s lamelárnymi časticami typu $\text{Me}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ a ďalších rôznych modifikácií feritových a jadrových pigmentov. Charakterizuje pripravené pigmenty v práškovom stave, a metódy stanovenia ich vlastností v naformulovaných systémoch pigment - pojivo.

Ciele dizertačnej práce sú stanovené jasne, prehľadne a premyslene tak, aby sa dosiahlo ich splnenie a prispelo k rozšíreniu vedeckých poznatkov v danej oblasti. Nosnou myšlienkou práce je štúdium pigmentov na základe laboratórnych meraní charakteristík, ako sú olejové číslo, hustota, pH vodného výluhu, vodivosť vodného výluhu, obsah vodorozpustných látok a následne ich vplyv na koróziu odolnosť náterových hmôt. Pigmenty boli charakterizované využitím experimentálnych metód zahrňujúce určenie zloženia pomocou fluorescenčnej röntgenovej analýzy, stanovenia strednej veľkosti častíc a distribúcie veľkosti častíc pigmentov, ako aj morfológie častíc pomocou elektrónového rastrovacieho mikroskopu. Hlavným bodom práce potom bola formulácia troch rad epoxy - esterových náterov pri OKP 10%, 15% a 20% a stanovenie celkovej antikorozijskej účinnosti pre pripravené pigmenty v systémoch pigment pojivo.

Experimentálna časť práce vychádza z teoretického rozboru riešenej problematiky. Obsahuje popis zvoleného postupu riešenia, popis typov a vlastností vstupných materiáloch

použitých na výrobu, samotnú prípravu a hodnotenie náterových hmôt, prípravu vzoriek, ako aj zvolenú metodiku hodnotenia vlastností a metodiku stanovenia koróznej odolnosti skúmaných organických povlakov. Doktorand využil dostupné metódy a zariadenia, čo umožnilo vytvorenie dostatočne komplexného súboru informácií o vlastnostiach povlakov na báze zvolených materiálov. Pri analýze a interpretácii podstaty dosiahnutých vlastností vytvorených povlakov bol zahrnutý vplyv interakcie pigmentu a pojiva. Úroveň riešenia a výsledky jednoznačne poukazuje na to, že pracovníci Oddelenia náterových hmôt a organických povlakov Ústavu chémie a technológie makromolekulárnych látok FCHT Univerzity Pardubice patria v oblasti náterových hmôt k medzinárodnej špičke.

Dosiahnuté výsledky a ich diskusia interpretujú fundovaný prístup doktoranda a veľmi profesionálne vedenie školiteľa. Bola stanovená charakteristika aplikovaných pigmentov z hľadiska štruktúry, morfológie a distribučnej krivky ako aj ďalších vlastností určujúcich vlastností náterových hmôt. Celková antikorózna účinnosť povlakoch pre pripravené pigmenty v systémoch pigment - pojivo bola stanovená koróznymi skúškami v rôznych prostrediach, ktoré urýchľujú simulovanú atmosférickú koróziu.

Výsledky výskumu rozširujú vedomosti o chovaní sa zmesi oxidov a zmesných oxidov ako antikoróznych pigmentov v náterových hmotách. Predstavuje postupy syntézy pigmentov na báze zmesí oxidov s lamelárnymi časticami, metódy ich charakterizácie a metodické postupy pre testovanie antikoróznej účinnosti a stanovenie mechanizmu antikorózneho účinku. Boli pripravené nové typy pigmentov za použitia lamelárných zinkových častíc ako jadra tzv. „core-shell alebo jadrových pigmentov“. Práca predstavuje schému postupu pre testovanie a vývoj pokročilých pigmentov pre priemyslové využitie.

Ciele formulované tézami doktorandskej dizertačnej práce boli takto splnené v plnom rozsahu. Zoznam 12 publikovaných prác doktoranda v zahraničných časopisoch a národných vedeckých konferenciách svedčia o jeho prínose pre vedný odbor povrchových úprav – povrchového inžinierstva.

Výber témy, odborná úroveň jej spracovania a formálna príprava doktorandskej dizertačnej práce svedčia nielen o dobrej odbornej úrovni doktoranda ale aj jeho experimentálnej zručnosti a schopnosti adekvátne syntetizovať získané výsledky.


K predloženej práci mám nasledujúce pripomienky a námety do diskusie:

- prínosy pre pedagogickú činnosť, technickú prax a vedecké poznatky pre výskum mohli byť popísané detailnejšie a exaktnejšie,
- aké je ekonomické hľadisko pridávania feritov do náterových hmôt ?
- s. 115 – je správne tvrdenie že: Izometrické ferity vykazujú vyššiu odolnosť voči vzniku puchýrov v ploche, majú lepšie bariérové vlastností ? (oproti zmesi oxidov s lamelárnymi časticami)

Na základe uvedeného hodnotenia konštatujem, že predložená doktorandská dizertačná práca spĺňa všetky požiadavky kladené na túto kategóriu prác. Dizertačnú prácu Ing. Petra Bendu hodnotím

kladne a jednoznačne ju odporúčam k obhajobe.

V Košiciach, 31.7.2017


doc. Ing. Daniel Jankura, PhD.

Posudek na disertační práci Ing. Petra Bedny „Vývoj a příprava pigmentů na bázi směsi oxidů pro antikorozi náterové hmoty a testování jejich vlastností v organických povlacích“

Předložená práce v příjemně šedé pevné vazbě obsahuje 203 číslovaných stran. Kvalitní obrazová příloha (63 stran) je součástí tohoto rozsahu. Typografické a grafické provedení celé práce má náležitou úroveň. Kladně hodnotím skeny zkušebních panelů, které zachycují stav po korozních testech, jsou dostatečně velké a názorné.

Práce je členěna obvyklým způsobem a obsahuje všechny povinné části (prohlášení o autorství, český a anglický souhrn s klíčovými slovy, seznam použité literatury (110 položek), údaje pro knihovnickou databázi a seznam symbolů a zkratk).

Seznamy tabulek, obrázků a grafů jsou velmi vhodně doplněny ještě seznamem rovnic.

Po dlouhé době mám opět možnost uplatnit formální připomínku o vhodnosti abecedního řazení položek v seznamu symbolů a zkratk, i když připouštím, že u dvaceti položek, které čítá seznam v předložené práci, to vysloveně nutné není.

Autor má za sebou dostatečně velkou publikační činnost, ale jen ve dvou případech publikoval česky. To samozřejmě zcela odpovídá současnému trendu a autorovi to nelze nijak vyčítat. Je však možné, že toto soustředění na publikování v angličtině sebou nese určitou stylistickou neobratnost při publikování v češtině.

Příklady nebudu uvádět, protože jednotlivé stylistické prohřešky nejsou takové, aby zkreslovaly smysl textu, nicméně autorovi doporučuji, aby při dalším publikování v češtině nepodceňoval spolupráci s jazykovým korektorem.

Namísto jedné klasické teoretické části (dále dělené do jednotlivých kapitol) pokračuje předložená práce, po úvodní kapitole, pěti samostatně číslovanými kapitolami. Ve svém souhrnu tyto kapitoly odpovídají teoretické části a ukazují, že autor se v problematice antikorozi pigmentů dobře orientuje. Zejména čtvrtá kapitola (Syntéza pigmentů použitých v disertační práci) je zároveň dokladem pečlivé přípravy na vlastní experimenty. Tradiční experimentální část je zařazena jako sedmá kapitola. Kromě obligatorních kapitol (výčet použitých přístrojů a surovin, popis použitých preparativních postupů a zkušebních metod) je zde formulován také cíl práce.

V souladu s cílem práce bylo nejprve připraveno šest pigmentů na bázi směsi oxidů (tři pigmenty obsahovaly lamelární částice a tři byly izometrické) s tím, že jako sedmý srovnávací pigment bude použit komerční oxid železnato-železitý (Bayferrox 316).

Na bázi těchto pigmentů byly následně připraveny tři řady epoxy-esterových nátěrů s OKP 10 %, 15 % a 20 %. Vzorky těchto nátěrů nanesené na zkušební panely pak byly podrobeny obvyklé baterii zkušebních testů.

Za významnou část provedených experimentálních prací považují pečlivou charakterizaci částic připravených pigmentů a to jak z hlediska distribuce jejich velikosti, tak z hlediska morfologie.

Dosažené výsledky shrnuje osmá kapitola. Z jejího rozsahu (41 stran) je zřejmé, že práce je výsledkově bohatá a získané výsledky nelze v rámci posudku běžného rozsahu detailněji hodnotit. K výsledkům mechanických testů a korozních zkoušek nemám žádné připomínky. Neumožňují sice mezi zkoušenými nátěry (potažmo pigmenty) vybrat jasného vítěze, na

druhé straně je však zřejmé, že použité experimentální pigmenty nejsou špatné a další vývojové práce v tomto směru mají smysl.

Obrázky z řádkovacího elektronového mikroskopu na stránkách 92 – 94 jsou kvalitní. Záměrem autora zřejmě bylo prezentovat pro každý pigment vedle sebe vždy náhled (vlevo) a detailní pohled (vpravo). Toto uspořádání však není v případě všech šesti obrázkových dvojic dodrženo a jak náhledy, tak detaily nejsou ve všech případech prezentovány ve stejném rozlišení. I v číslování dvojic obrázků je drobná nesystematičnost, ale naštěstí jsou všechny obrázky označeny bezprostředně připojeným popisem. Dostatečnou morfologickou informací tyto obrázky bezpochyby přinášejí a zobrazená skutečnost je navíc v textu příslušně komentována.

V deváté kapitole se právem konstatuje, že směsi oxidů s lamelárními částicemi mohou být úspěšně použity v antikoročních nátěrových hmotách a že práce přináší velmi ucelený náhled na vlastnosti, mechanismus antikoročního účinku a širší vlastnosti těchto pigmentů.

Se závěrem tvořícím desátou kapitolu se lze ztotožnit. Uspokojivé antikorozní vlastnosti testovaných nátěrů lze zcela jistě dále vylepšit vhodnými aditivami a jistě je zde i prostor pro úpravu morfologie částic pigmentů.

Do vědecké rozpravy mám na autora práce dva dotazy.

1. V kapitole 7.4.1 je opisována příprava směsí oxidů s lamelárními částicemi Zn. Jak velké množství zinku (v gramech) bylo bráno do práce pro první stupeň homogenizace?
2. Ať už byla odpověď na první dotaz jakákoliv, je zřejmé, že preparace jednotlivých pigmentů měla „stolní“ charakter. Troufne si autor přes to odhadnout nakolik je schůdná realizace použitého preparativního postupu v průmyslovém měřítku a co by případně mohlo představovat hlavní úskalí při takovéto realizaci?

Na závěr posudku rád konstatuji, že předložená práce je zjevně způsobilá být prací disertační a že po její úspěšné obhajobě může být podán návrh na to, aby byl autorovi udělen titul Ph. D.

V Praze 23. 7. 1965


Doc. Ing. Luboš Svoboda, CSc.

OPONENTSKÝ POSUDEK

Oponovaná práce: Disertační práce, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků
Studijní program: P2833 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Povrchové inženýrství

Název práce: **Vývoj a příprava pigmentů na bázi směsi oxidů pro antikorozi nátěrové hmoty a testování jejich vlastností v organických povlacích**

Autor práce: **Ing. Petr BENDA**

Školitel: Prof. Ing. Andréa KALEDOVÁ, Ph.D.

Autor posudku: Dr. Ing. Petr ANTOŠ, Ph.D., EUR ING, EurChem

Vypracováno v: Ústí nad Labem, 1. 8. 2017

1. Zhodnocení průběhu, výsledků a splnění cílů práce

Cílem disertační práce Ing. Petra Benda byl vývoj antikorozi pigmentů na bázi směsí oxidů s obsahem lamelárních částic postupem obvyklým pro syntézu core-shell feritu. Úkolem bylo kromě provedení základních laboratorních měření charakteristik pigmentu, rovněž charakterizovat pigment pomocí instrumentálních metod včetně distribuce velikosti částic pigmentu a pořízení snímků na elektronového skenovacího mikroskopu. Dalším úkolem byla formulace a testování připravených pigmentů v epoxyesterovém pojivu při OKP 10%, 15% a 20%. Disertační práce má 139 stran, 62 stran příloh a obsahuje 110 literárních odkazů včetně seznamu tabulek, grafů, obrázků a rovnic.

První část práce má charakter literární rešerše a zabývá se možnostmi přípravy a aplikace směsí oxidů s lamelárními částicemi. Pigmenty s lamelárním tvarem částic se skládají z feritových částic, které jsou vázány na částečně naoxidované zinkové jádro, čímž vytváří nový typ pigmentů o složení $M_xZn_{1-x}Fe_2O_4/Zn$. Jsou zde uvedeny i různé další způsoby přípravy pigmentů jak na bázi směsí oxidů, tak na bázi směsných oxidů. Jsou podány informace o metodách charakterizace připravených pigmentů, jak v práškovém stavu, tak i přehled metod stanovení vlastností těchto pigmentů v naformulovaných systémech pigment-pojivo tj. testování nátěrových filmů.

V praktické části disertační práce je shrnuta příprava dvou skupin pigmentů. První skupina jsou klasické feritové pigmenty s izometrickým tvarem částic. Druhou skupinu představují pigmenty s lamelárním jádrem z kovového zinku, na kterém je syntetizován příslušný ferit. Jako srovnávací pigment byl použit komerční pigment Bayferrox 316. Připravené pigmenty byly charakterizovány dostupnými metodami a byly aplikovány do epoxysterové pryskyřice (Spolchemie a. s., Ústí nad Labem) s OKP 10, 15 a 20 %. Na jednotný kvocient byly nátěrové hmoty doplněny titanovou bělobou, při přípravě nátěrových hmot nebyly použity žádná aditiva. Nátěrové hmoty byly aplikovány na ocelové panely nebo skleněné desky a filmy byly testovány na mechanické vlastnosti (hloubení, úder, ohyb, tvrdost), lesk a antikoroziní vlastnosti v solné a kondenzační komoře a komoře s SO₂. Doba expozice v korozních komorách byla 2 100 hodin. Po expozici byly vyhodnoceny korozní projevy normovanými metodami. Nejlepších výsledků bylo dosaženo s pigmenty na bázi směsí oxidů s lamelárními částicemi při OKP = 10% a 15%.

Výsledky analýz a experimentálních testů jsou obsahem poměrně obsáhlé předposlední části práce, za nimi následuje závěr s uvedením nových poznatků a přínosy pro vědeckou a pedagogickou práci. Výsledky jsou uvedeny přehledně, mají logickou návaznost a jsou diskutovány odpovídajícím způsobem. Cíle práce jsou zařazeny na začátek experimentální části. Práce končí seznamem použité literatury a seznamem autorem publikovaných prací. V příloze jsou uvedeny výsledky rentgenové difrakce a obrázky exponovaných panelů po korozních zkouškách.

2. Připomínky a dotazy

a) V disertační práci je jako jeden z cílů uvedeno: „Cílem je tedy připravit pigment, který se bude svými antikoroziními vlastnostmi blížit dříve používaným pigmentům na bázi těžkých kovů, a to především pigmentům na bázi olova a chromu a byl přitom netoxický.“ Nebylo by tedy od věci použít srovnávací pigment na bázi olova nebo chromu. Při použití lamelárního zinku jako jádra pro ferity, by byl vhodný jako srovnávací pigment právě lamelární zinek bez povrchové úpravy. Nabízí se i možnost použít jako srovnávací pigment sférické zinkové částice. Prosím o porovnání aspoň s literárními údaji, nejlépe s výsledky z diplomových a disertačních prací mateřského pracoviště, studii se zinkem jak sférickým tak lamelárním se dělalo na ÚChTMLv posledních letech několik.

b) V disertační práci autor píše: „Netoxicitu pigmenty splní díky voleným výchozím látkám Zn, ZnO, Fe₃O₄, CaCO₃ MgCO₃. Za pomoci těchto výchozích látek nebude vzniklý pigment toxický pro životní prostředí.“ Vzhledem k tomu, že fosforečnan zinečnatý, jeden z nejrozšířenějších antikoročních pigmentů poslední doby, je zařazen jako „nebezpečný pro životní prostředí“ a na obalech musí být příslušný symbol, prosím autora o fundované vyjádření jak je na pigmenty na bázi zinku či zinkových sloučenin pohlíženo s pohledu životního prostředí a ekologie.

3. Celkové zhodnocení práce

Výsledky práce svým obsahem naplňují cíle disertační práce. Při řešení úkolů práce bylo použito odpovídajících metod zkoumání, které jsou ve velké většině normované a v lakařském průmyslu používané. Dosažené výsledky mají dobrou vypovídací hodnotu a jsou použitelné pro další vývoj v oblasti antikoročních pigmentů včetně formulace nových NH. Výsledky získané při studiu účinnosti zkoumaných pigmentů jsou významné pro průmyslovou praxi. Vnější úprava a formální náležitosti práce jsou na požadované úrovni, práce je přehledná a dobře členěná, je napsaná dobrou češtinou s minimem pravopisných chyb.

4. Závěr

Předloženou disertační práci doporučuji k obhajobě.

Ústí nad Labem, 1. 8. 2017

Petr Antoš

