

# OPONENTSKÝ POSUDOK

## Doktorandskej dizertačnej práce

téma: **Syntéza a studium hydroxyapatitu pro pigmentové využití**

doktorand: **Ing. Lenka DURČÍKOVÁ**

školiace  
pracovisko: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická,  
Katedra anorganické technologie

oponent: prof. Ing. Beatrice Plešingerová, CSc., Fakulta materiálov, metalurgia a  
recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

### AKTUÁLNOSŤ TÉMY DIZERTAČNEJ PRÁCE:

V oblasti vývoja náterových a povlakových materiálov je v stálej pozornosti hľadanie stabilných inhibítorov korózie a objasnenie procesu ich pôsobenia. Práca je zameraná experimentálne, a to na prípravu a overenie antikoročných vlastností práškov na báze hydroxyapatitu (HA), prípadných aditív do farbív a antikoročných povlakov pre široké spektrum využitia. Za týmto účelom boli charakterizované syntetizované prášky HA, látka, ktorá mimo iné, je súčasťou mnohých reparačných materiálov používaných v medicíne, ktorá často býva v kontakte so zliatinami.

### METÓDY SPRACOVANIA DIZERTAČNEJ PRÁCE:

Dizertačná práca dôsledne dodržiava klasický scenár vedeckých dizertačných prác.

Ciele práce sú v úvode práce jednoznačne definované – pripraviť, charakterizovať a overiť antikoročné vlastnosti syntetizovaných práškov HA a prvkami (Mg, Zn, Al, Sr (Me)) dopovaného HA.

Teoretická časť obsahuje základné informácie o antikoročných pigmentoch, ich pôsobení - mechanizme inhibície korózie, podrobnejšie predstavuje fosforečnanové pigmenty a hydroxyapatit (HA). Po uvedení možných spôsobov syntézy HA a vlastností sú tu začlenené metodiky charakterizácie látok, ktoré boli využité v rámci experimentov. Na úkor ostatných metodík, je prekvapujúco veľký priestor venovaný metodike merania a vyhodnocovania merného povrchu. Ozrejmjuje to až diskusia výsledkov merného povrchu a pórovitosti v kapitole 5. Niektoré postupy testovania korózných účinkov sú ešte spresnené u prezentácie výsledkov.

V experimentálnej časti je prehľadne a stručne predstavený postup prác, syntéz, vykonaných analýz a korózných testov.

Koróznym testom predchádza podrobná charakterizácia produktov zrážania - *mäkkých aglomerátov* (distribúcia veľkosti častíc, merný povrch, morfológia a fázové zloženie). Značná pozornosť je venovaná aj termickej stabilite syntetizovaných práškov (do 1200 °C), fázovému zloženiu a zrnitosti žiháných práškov - zmesí fosforečnanov. V kontexte nasledujúcich korózných testov, kde nie je implicitne spomenuté či sa testujú nekalcinované/kalcinované prášky, pôsobí tento súbor informácií o kalcinácii trochu rušivo. Výsledky testov overujúce antikoročné vlastnosti HA práškov sú podložené fotodokumentáciou a fázovou analýzou korózných produktov. Výsledky sú dôsledne spracované a diskutované a v závere tie najdôležitejšie zrekapitulované. Prácu uzatvára rozsiahly zoznam literatúry, z ktorých doktorandka čerpala štartovacie informácie pre túto prácu.

Obsah, jazyková úroveň ale aj forma predloženej dizertačnej práce svedčí o zodpovednom prístupe p. Ing. L. Durčíkovej k štúdiu a k práci.

## VÝSLEDKY, NOVÉ POZNATKY A PRÍNOS PRE ROZVOJ VEDY, SPLNENIE CIEĽOV:

Ciele dizertačnej práce považujem v plnom rozsahu za splnené. Dizertačná práca prináša nové poznatky, ktoré sú zhrnuté v závere práce.

*Poznámky k poznatkom:* Je prekvapujúce, že aj pri nedodržaní mol. pomeru Ca:P =10:6 a zmene pH (7; 12) už po 24 hod. od zrážania bola v roztoku detegovaná ako dominantná fáza „deficitný“ HA. Všeobecne pre produkty zrážania platí, že s rastúcou koncentráciou roztokov, rýchlosťou zrážania v dôsledku lokálneho presycovania roztoku jednou zo zložiek primárne vznikajú amorfné a metastabilné produkty, ktoré s dobou stabilizácie podmienok re-kryštalizujú a dochádza k rastu zrn chemicky najstabilnejšej fázy pri nastavených podmienkach.

Ako je známe a bolo to v práci preukázané, HA je termicky nestabilný a pri ohreve (nad 800-1000 °C) sa rozkladá na jednoduchšie fosforečnany. Teplota rozkladu závisí od parciálneho tlaku pár vody a defektnosti štruktúry. Záznamy termických analýz uvedené v práci ukazujú na teploty potrebné k odstráneniu termicky nestabilných zložiek z procesu zrážania (voda, amoniak). Ohrev práškov HA do teplôt 300 °C môže viesť aj k „stabilizácii HA“, čo môže mať vplyv na korózne vlastnosti.

Tieto informácie považujem za dôležité pre výrobu HA práškov mokrou cestou.

Fázové zloženie a merný povrch (*interakčný povrch*) syntetizovaných práškov tvorených aj mäkkými aglomerátmi (*voľne rozpadajúcimi sa v spojive*) sú kľúčovým ukazovateľom vo vzťahu k vytvoreniu „antikorózných“ podmienok v spojive a vodnom prostredí. Vo vzťahu k týmto parametrom a zrnitosti HA práškov doktorandka diskutovala výsledky korózných testov.

Aj keď výsledky korózných testov nepotvrdili antikorózný účinok HA vo vybranom spojive, priniesli nové poznatky, poskytujú cenné informácie o správaní sa syntetizovaných HA práškov voči oceli vo vodnom prostredí a vybranom „alkydovom nátere“.

Doktorandka preukázala v práci vedecký prístup, schopnosť plánovať experimenty a vecne analyzovať výsledky. Prácu možno považovať za pilotnú pre ďalšie štúdium tejto skupiny aditív.

Pripomienky určené doktorandke bez požiadavky na reakciu:

- *Poznámka k termínu „plocha povrchu“, ktorý sa opakuje v práci – jedná sa o doslovný preklad z angličtiny, bežne sa používa merný povrch.*
- *Na str. 80 v odseku merania merného povrchu sa uvádza: „... odplynění HA vzorků při teplotě 60 °C po dobu 24 – 48 hod., v případě kalcinovaných vzorků při teplotě 200 °C...“ Táto veta vyvoláva dilemu – neistotu. Výsledky merného povrchu sú uvedené v Tab. 22 a 26. Nikde inde som nezaregistrovala hodnoty merného povrchu. U tabuliek 22, 26 ani v texte nie je uvedené, či sa jedná o merný povrch nekalcinovaných alebo kalcinovaných vzoriek. Kapitoly s výsledkami „merného povrchu“ sú uvedené za termickou analýzou, ale pred popisom vplyvu kalcinácie na štruktúru a zrnitosť, čo zvyšuje neistotu. Na základe Obr. 17 v kap. 4.3.1 a kontextu diskusie korózných testov sa domnievam, že sa jedná o hodnoty prislúchajúce nekalcinovaným vzorkám, s ktorými boli realizované aj korózne testy. K zažehnaniu tejto dilemy by stačilo doplniť jedno slovo, napr. v nadpise tabuľky - „nekalcinované“.*
- *Zaráža ma podobnosť záznamu na Obr.33 vz. 3 a 4 pri 800 °C a rozdielnosť v priradení fáz a taktiež priradenie niektorých fáz v rtg. difrakčnom zázname vz. 2 a 3 na Obr. 59.*
- *Nebýva zvykom prezentovať v práci 2 x ten istý obr. (Obr. 8 a Obr. 16).*

## PROSÍM O REAKCIU NA NASLEDUJÚCE PRIPOMIENKY A OTÁZKY, AK NEBOLI ZODPOVEDANÉ V RÁMCI PREZENTÁCIE PRÁCE:

1. Na str. 74 sa uvádza, že vzorky práškov boli sušené pri teplote 80 °C/6 hod.. Zabezpečuje táto teplota odstránenie všetkých „amónnych zložiek“ zo syntetizovaných práškov, ktoré by prípadne mohli ovplyvniť výsledok korózných testov (Tab. 21)?

2. Prečo z merania merného povrchu vypadla vzorka 3?
3. Pri akej teplote bol realizovaný nepriamy korózný test (oceľové vzorky v extrakte)?
4. Str. 86,102, 108, 120. Oceňujem snahu o vyjadrenie distribúcie elementov vo vyzrážaných vzorkách pomocou EDS analýz. Ešte viac by to bolo prínosné, ak by texty, ale aj samotné zobrazenie bolo väčšie. Bolo by možné získať EDS orientačné zastúpenie detegovaných prvkov Ca:Me:P zo snímanej plochy? S tým súvisí aj nasledujúca otázka.  
Rtg. difrakčnou analýzou boli v prípade nekalcinovaných vzoriek 1 – 4 detegované široké píky poukazujúce na *deficitnú štruktúru HA* (Obr. 20). V prípade dopovaných HA (Mg, Zn, Al, Sr) rovnako záznamy poukazovali na *deficitný HA* (Obr. 38). V tabuľke 26 sú uvedené na základe pomeru prídavkov reakčných činidiel chemické vzorce očakávaných zlúčenín (produktov zrážania). Overovali ste pomer Ca:Me:P, napr. analýzou roztoku po odfiltrovaní zrazeniny, alebo analýzou roztoku získaného spätným rozpustením časti produktu?
5. Je nejaký dôvod, kvôli ktorému sú pliešky pri koróznom teste (Obr. 54) uložené na dne reakčnej nádoby a nevisia v roztoku v definovanej výške? U vz. 1-Zn a vz. 2 zaradených na základe hodnôt konduktivity do kategórie „pigmenty podporujúce korózný proces“ ma zaráža rozdiel vo farbe korózneho roztoku (po 3 mesiacoch) a korózných ukazovateľoch (Tab. 31). Napriek podobnosti v hodnote konduktivity 28 dňových výluhov, rozdiel v pH indikuje odlišné zastúpenie iónov v roztoku. Mohli by výsledky analýz východiskových výluhov (koncentrácia iónov P, Ca, Me) napomôcť vysvetleniu rozdielov v korózných ukazovateľoch u týchto vzoriek?

#### **CELKOVÉ ZHODNOTENIE PÍSOMNEJ ČASTI PRÁCE PREDLOŽENEJ K DIZERTAČNEJ SKÚŠKE:**

Na základe vyššie uvedeného konštatujem: dizertačná práca predložená k obhajobe pani Ing. L. Durčíkovou spĺňa podmienky stanovené v „Studijním a zkušebnom řádu Univerzity Pardubice“. Prácu odporúčam k obhajobe v študijnom programe P2832 Chemie a chemické technologie, obor Anorganická technologie a po úspešnej obhajobe odporúčam udeliť pani Ing. Lenke Durčíkovej titul PhD. (*Philosophiae doctor*).

Košice, 14.9.2021

prof. Ing. B. Plešingerová, CSc.

---

Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 040,02 Košice  
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie  
ÚMET, Oddelenie nekovových materiálov