

Oponentský posudek k doktorské práci

Autorka doktorské práce: Ing. Anežka Zezulová

Název doktorské práce: Vliv barya a jeho sloučenin na tvorbu a vlastnosti portlandského slínku (The influence of barium and its compounds on the formation and properties of portland clinker)

Vedoucí práce: prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

Školitel specialista doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

Disertační práce je vypracována v rámci doktorského studijního programu „Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (P2820) ve studijním oboru „Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808V016)

Obecně

Disertační práce se zabývá přípravou speciálního cementu – baryového cementu pro použití jako stínící materiály. Zabývá se proto studiem vlivu barya a jeho sloučenin na tvorbu slínkových minerálů. Zabývá stanovením mechanických a fyzikálních vlastností, včetně stínících vlastností připravovaného cementu. Disertační práce má 109 stran včetně literatury (119), seznamu zkratk a symbolů. Struktura disertační práce se skládá logicky z kapitol:

- Úvod,
- Cíle a hypotézy,
- Přehled o aktuálnosti problematiky nebo "Teoretická část",
- Výsledky,
- Diskuse
- Závěr.

Teoretická část vychází z aktuální problematiky využití tuhých alternativních paliv v cementářských pecích a náhradních alternativních surovin s potenciálním obsahem barya a jeho sloučením při výpalu portlandského slínku. Vědecký výzkum je zaměřen na studium fázových rovnováh v binárním systému BaO a SiO₂, ve kterém mohou vznikat celkem čtyři hlavní sloučeniny, a to 2BaO.SiO₂, 2BaO.3SiO₂, BaO.SiO₂ a BaO.2SiO₂ a další dvě: 3BaO.5SiO₂, 5BaO.8SiO₂. Je zřejmé, že Ba může nahradit Ca v minerálech slínku především ve fázích obsahujících SiO₂. Podrobně byl popsán vliv oxidu barnatého na tvorbu C₃S a C₂S a jejich polymorfních fází. Velký vliv na vznik C₃S má tvorba pevných roztoků charakterizujících mez inkorporace Ba do C₂S. V důsledku toho jsou vlastnosti finálního slínku a cementu ovlivněny množstvím BaO ve slínku. Zdroj BaO (BaSO₄ nebo BaCO₃) je navíc faktorem ovlivňujícím reaktivitu surovin. V systému CaO-BaO-SiO₂ vznikají pevné roztoky různých binárních a ternárních sloučenin: C₃S-C₂S- (C,B)₂S -(C,B)₃S, C₃S- (C,B)₃S - CaO, CaO- (C,B)₂S -(C,B)₃S, (C,B)₂S -CaO a pod.

Disertační práce představuje potenciální přínos v oblasti vědeckého poznání anorganických pojivových materiálů, kde rozšiřuje experimentální postupy o syntézu a charakterizaci fázového složení, hydratačních reakcí, mikrostruktury a stínící kapacity barnatého cementu. Práce je napsána úhledně a srozumitelně a je z ní patrný dobrý přehled autorky o tématu disertační práce.

Aktuálnost tématu dizertační práce

Předložená disertační práce je věnována velmi aktuální problematice vlivu iontů Ba²⁺ z alternativních surovin a paliv na reaktivitu cementářských surovin, na tvorbu alitu, belitu a na

průběh hydratace, na mechanické a fyzikální vlastnosti cementů. Uvádí se, že oxid barnatý (až 0,5 %) pozitivně přispívá k reaktivitě surovinové moučky. Novinkou této disertační práce je vývoj cementu s obsahem BaSO_4 nebo BaCO_3 , který lze použít i jako pojivo odolné vůči různým druhům záření.

Výzkum a publikované práce o biologických stínících materiálech jsou dosud zaměřeny především na barytové omítky nebo těžké barytové betony, kde se baryt (BaSO_4) používá ve formě kameniva do betonu. Obyčejné a těžké betony jsou nejpoužívanějším stínícím materiálem díky svým strukturním a funkčním vlastnostem. Stupeň odstínění gama nebo neutronových záření závisí na složení betonu (druh pojiva a kameniva). Gama záření lépe odstíní těžký beton se speciálním plnivem (vermikulit, oxid olovnatý, hematitové kamenivo nebo magnetit, baryt apod.). Při použití méně vhodných materiálů pro odstínění záření je nutné počítat s větší tloušťkou stínící vrstvy. Záměrem současné práce je vyvinout biologické stínící materiály se sloučeninou barya zabudovanou přímo do krystalických mřížek slínkových minerálů. Tento postup může vést k rovnoměrné distribuci barya v betonu, a tím k účinnějšímu stínění při nižší koncentraci barya. Nevýhodou zabudování barya do struktury slínkových minerálů oproti použití barytu jako kameniva v betonu však může být jeho vliv na vznik a na polymorfní modifikaci hlavní fáze slínku – alitu. Obsah alitu a jeho polymorfních modifikací hraje zásadní roli ve vývoji mechanických vlastností a trvanlivosti betonu.

Splnění stanovených cílů

Cíl disertační práce, tak jako je definován na str. 9 kde se uvádí „Cílem dizertační práce je vývoj barnatého cementu a studium vlivu barya na chemické procesy při tvorbě slínku. Začleněním barya do slínkových fází se předpokládá, že cement připravený z tohoto slínku bude mít schopnost odstínit různé typy ionizujícího záření“ byl splněn v plném rozsahu. Práce se opírá o výsledky publikované v impaktovaných časopisech. Práce byly tedy recenzované. Kromě publikací v časopisech má disertantka další publikované práce v sbornících příspěvků mezinárodních a domácích konferencí.

Postup řešení problému a výsledky dizertační práce – Přínos doktoranda

Řešení tématu disertační práce bylo racionálně a cílevědomě koncipované od výpočtu materiálového složení vzorků s různým obsahem BaO a výpalu slínku až po studium a charakterizaci struktury, fázového složení a hlavních vlastností cementů včetně hydratačních reakcí. Jako zdroj barya autorka práce využívala BaCO_3 nebo BaSO_4 . Baryum a jeho sloučeniny byly přidávány k surovinové moučce v odstupňovaných množstvích pro přípravu různých vzorků slínku. Autorka díky svým zkušenostem s diplomovou prací provedla neuvěřitelné množství experimentů. Analýza vzorků pomocí petrografického polarizačního mikroskopu byla náročná, ale velmi užitečná pro identifikaci slínkových minerálů a jejich množství. Diskuse o výsledcích získaných různými metodami, jako je skenovací elektronický mikroskop, RTG Rietveldová analýza, TG-DTA s FT-IR analýzou, jsou konzistentní a doplňují se.

Jedním z hlavních přínosů této doktorské práce je stanovení stínících vlastností malt. Otevírá možnost použití takového cementu při přípravě betonu se stínící schopností bez použití těžkého kameniva.

Soubor experimentálních metod na různých pracovištích a laboratořích, množství analyzovaných vzorků a výsledků, kvalita diskuse činí z doktorské práce vědeckou práci s vědeckým přínosem.

Z hlavních významných výsledků chtěl bych zdůraznit tyto:

1. Využití petrografického polarizačního mikroskopu na stanovení vlivu zdrojů BaO (BaCO_3 nebo BaSO_4) na tvorbu hlavních minerálů slínku (C_3S a C_2S), jejich morfologii a množství.
2. Analýza především barya a vybraných prvků – Fe, Ca, Si, Al v připravených slincích s baryem (4C a 4S) a bez barya (0B) a vzorky hydratovaných cementových past s baryem (P-4C, P-4S) a bez barya (P-CEM I) za použití rastrovacího elektronového mikroskopu a energiově disperzního detektoru. Z výsledků uvedených v tabulce 10.11 je zřejmé, že Ba podporuje tvorbu kubické fáze C_3A . BaCO_3 dále podporuje tvorbu obou forem C_2S , ale β – C_2S na úkor α' – C_2S , ale zcela zabraňuje tvorbě C_3S , zatímco BaSO_4 podporuje současně tvorbu C_3S , β – C_2S a α' – C_2S . Tedy největší množství BaO se vyskytovalo v mezerní hmotě, v belitu je zastoupen také v poměrně velkém množství, ale v alitu je jen stopové množství.
3. Výsledky zkoušek stínících schopností vzorků s baryem (M-4C, M-4S) a bez barya (M-CEM I) a stanovení vztahu mezi součinitelem zeslabení μ , poloviční tloušťkou $d_{0,5}$, objemovou hmotností hydrostaticky, hmotnostním součinitelem zeslabení μ_m a efektivním protonovým číslem Z_{eff} .
4. „Použití barnatých cementů jakožto stínících materiálů je tedy jen v případě nízkých energií gama záření vhodnější než CEM I, při vyšších energiích již barnaté cementy 98 efektivnější nejsou. Stavební konstrukce určené pro stínění ionizujícího záření by měly odstiňovat širší škálu ionizující energie, barnaté cementy tedy nejsou ideální cestou, jak zefektivnit míru odstínění záření“

Výsledky DISP jsou velkým vědeckým přínosem pro znalost problematiky silikátové chemie. Kromě pracovních schopností autorky je důležité zdůraznit její zkušenosti s realizačními projekty a publikacemi, její vědecký potenciál pro interpretace experimentálních výsledků pomocí různých metod.

Zvolená metoda zpracování

Ing. Anežka Zezulová využívala různé analytické metody a dostupné přístrojové vybavení v různých laboratořích pro realizaci cílů disertační práce: Chemická analýza, kalorimetr, rastrovací elektronový mikroskop (SEM), termogravimetrická a diferenční termická analýza TA rentgenový difraktometr, FITR- infračervený spektrometr, TrueBeam STX apod. Konstatují, že byl zvolen komplexní postup práce z hlediska realizace a zpracovávání experimentálních výsledků.

Význam pro praxi nebo rozvoj vědního oboru

Předkládaná disertační práce má vědecký i aplikační charakter pro anorganické pojivo. Pro rozvoj vědního oboru je třeba zdůraznit chemickou stránku práce, vliv barnatých sloučenin na fázové rovnováhy reakce tvorby slínkových minerálů, přednostně distribuce BaO mezi slínkovými minerály a intersticiální hmotou.

Vědecká podstata předložené DISP spočívá v hodnocení vlivu sloučenin barya na reaktivitu surovinové moučky, tvorbu slínkových minerálů a jejich pevných roztoků a v identifikaci nových sloučenin na bázi barya, jejichž přítomnost může ovlivnit fyzikální a mechanické vlastnosti cementů. Vědecké poznatky o vlivu sloučenin barya na vlastnosti cementů, včetně stínících vlastností, umožní stanovit množství alternativních surovin a paliv při výpalu cementářského slínku.

Formální úprava disertační práce a jej jazyková úroveň

Předložená disertační práce je didakticky velmi dobře napsaná a strukturovaná pedantně. Celkově jsem s prací spokojen, a to jak se zpracováním výsledků, tak náplněním cílů, ale nejsem schopen posuzovat jazykovou úroveň disertační práce a spoléhám se na posudek vedoucího práce, případně školitele specialistu (prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D. a doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.), kteří určitě podrobně kontrolovali práci i po gramatické stránce.

Připomínky a dotazy k disertační práci

K disertační práci uvádím následující připomínky a dotazy:

1. Co je barnatý cement nebo barnatý slínek? Je to standardní název?
2. Str.9. "Konkrétní cíle disertační práce jsou:" v bodech 1-5. Nejsou to cíle, ale skutečné nebo konkrétní prostředky k dosažení cílů.
3. Jak může autorka vysvětlit kvantitativní a kvalitativní rozdíl mezi mineralogickým složením různých vzorků analyzovaných různými metodami, chemickou analýzou, mikroskopickou bodovou integrací, Rietveldovou analýzou. Tabulky 11-13 (Obr.39).
4. Str. 64: „Počátek tuhnutí podle normy ČSN EN 197-1 má být pro cementy s nejvyšší pevnostní třídou minimálně 45 minut. Cementy ze slínek 0B a 4S tento požadavek splňují, ale belitický cement ze slínku 4C tuhne příliš rychle“. Proč belitický cement rychle tuhne?
5. Z Obr.60-65. Obrázky 60-65 ukazují, že Baryum se koncentruje zvláště v mezerních fázích spolu s C_4AF a C_3A . Jak je možné, že Ba ovlivňuje tvorbu C_3S a C_2S ? U vzorku 4C a 5C byla zcela zabráněna tvorba C_3S , jak je uvedeno v tabulkách 9, 10 a 11. Nepřítomnost C_3S ve vzorcích 4C a 5C souvisí spíše s hodnotou S_{LP} než s vlivem BaO (viz tabulka 2).
6. Autorka mohla odvodit vzorce pevných roztoků slinkových minerálů obsahujících atom Ba na základě výsledků analýzy BSE, to mohlo být velkým vědeckým přínosem s ohledem na fázové diagramy.
7. V závěru chybí optimalizace materiálového složení jako funkce mechanických vlastností a stínící schopnosti.

Závěr

Autorka prokázala nepochybně pracovitost, schopnost velmi solidního zhodnocení literárních údajů i vlastních původních experimentálních výsledků včetně interpretace a prezentace výsledků. Disertační práce splňuje podmínky uvedené v § 47 odst. 4 zákona. Disertační práce obsahuje původní a uveřejněné výsledky v impaktovaných časopisech, sbornících příspěvků mezinárodních a domácích konferencí. Navzdory výše uvedeným připomínkám doporučuji, aby předložená práce byla přijata k obhajobě a aby v případě, že autorka svou disertační práci úspěšně obhájí, její byl podle zákona č. 111/1998 Sb. Zákon o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů a předpisů udělen titul doktor (Ph.D.).

Bratislava, 7. 02. 2022
prof. Dr. Ing. Martin T. Palou

Ústav stavebnictva a architektúry SAV, v. v. i.
Dúbravská cesta 9, 845 03 Bratislava 45
Slovenská republika