



ŽILINSKÁ UNIVERZITA V ŽILINE
Strojnícka fakulta
Katedra materiálového inžinierstva

Oponentský posudok dizertačnej práce

Oponentský posudok dizertačnej práce s názvom „*Modifikace povrchu pokročilých hořčkových slitin povlaky na bázi Ni-P.*“

Autor práce: Ing. Petr Kosár

Školitel: prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

Školitel specialista: Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.

Vypracoval: doc. Ing. František Nový, Ph.D.

Cieľom práce bolo optimalizovať zloženie kúpeľa pre bezprúdovú depozíciu povlaku na báze Ni-P na povrch horčkových zliatin, urobiť analýzu vzniku povlaku a podať vysvetlenie mechanizmu, respektíve reakcií prebiehajúcich pri depozícii Ni-P povlakov.

Práca je členená na 5 hlavných kapitol a 14 podkapitol, pričom časť venovaná výsledkom a diskusii je rozdelená na 5 dielčích častí v závislosti od riešenej problematiky.

Zhrnutie obsahu práce:

„*Teoretická časť*“ je rozdelená na 4 časti. V prvej časti autor popisuje chemické zloženie a analyzuje mikroštruktúrne zloženie horčkových zliatin typu Mg-Al-Zn a zliatin typu Mg-Zn-Zr-RE. Popisuje tu tiež vplyv jednotlivých legujúcich prvkov na vlastnosti vybraných zliatin, pričom sa snažil zamerať na zliatiny AZ31, AZ61 a AZ91, avšak v časti popisujúcej zliatiny na báze Mg-Zn-Zr-RE je len málo teoretických podkladov o zliatinách ZE10 a ZE41. Ďalšia podkapitola sa venuje popisu procesu bezprúdovej depozície so zameraním sa na depozíciu niklu, zloženiu kúpeľa a vplyvu jednotlivých komponentov kúpeľa na výsledný povlak a popisu mechanizmov vzniku Ni povlaku dostupných v literatúre. Následne sa autor venuje literárnej rešerši postupov prípravy Ni-P povlakov na horčkových zliatinách, problematike v danej oblasti a mechanizmom vzniku Ni-P povlakov.

V kapitole „*Ciele práce*“ chýba jasné vytýčenie dizertabilného cieľa práce. Autor iba odpísal zadanie práce, v ktorom sa píše čomu sa bude v experimentálnej časti práce venovať. Z tejto kapitoly a ani z iných kapitol nie je jasné aký je hlavný dizertabilný cieľ práce, ani aký je jej očakávaný prínos. Je však možné skonštatovať, že popisu všetkých plánovaných experimentov uvedených v tejto kapitole sa v experimentálnej časti úspešne venoval a preto je možné ciele dizertačnej práce pokladať za v plnej miere splnené.

„*Experimentálna časť*“ práce je rozčlenená na 5 častí s ohľadom na zameranie experimentov a interpretáciu a diskusiu dosiahnutých výsledkov. V časti I popisuje použité Mg zlitiny, metodiku metalografického hodnotenia štruktúry materiálov a následne poskytuje popis štruktúry materiálov a ich chemické zloženie. Popis štruktúry materiálov má z metalografického hľadiska niekoľko drobných nedostatkov (napr. nebola zadefinovaná forma tuhého roztoku – polyedrické zrná; autor píše, že niektoré fázy boli rozpustené pri valcovaní materiálu za tepla, avšak neuvádza teplotu valcovania; pletie pomenovanie

intermetalická fáza a vmestok (str. 61) a iné). Rovnako niektoré informácie v postupe prípravy a analýzy štruktúry vzoriek sú zbytočné (vymenovanie všetkých brúsnych a leštiacich kotúčov, detailne rozpísané všetky parametre SEM analýzy, a iné). Ďalšia podkapitola je venovaná optimalizácii Ni-P kúpeľa, pričom autor popisuje metodiku stanovenia množstva jednotlivých zložiek kúpeľa (stabilizátor a povrchovo aktívne látky). Ďalej sa tu venuje stanoveniu životnosti kúpeľa a charakterizácii vytvoreného povlaku. Postupy sú popísané jasne a zreteľne. Je trochu máťúce, že autor pre niektoré experimenty použil zliatinu AZ31 (množstvo stabilizátoru/12 h) a pre iné AZ61 (stanovenie množstva častíc Ni-P v kúpeli – kal) a rovnako rôzne časy prípravy povlaku. Nakoniec však diskutuje, že lokálne chemické zloženie materiálu má vplyv na tvorbu povlaku, čo je síce naozaj pravda, lenže z uvedených údajov sa je v tom možné dosť ťažko orientovať. Ďalšou komplikáciou pre čitateľa je napríklad aj to, že hoci bol vplyv množstva stabilizátoru v kúpeli analyzovaný na zliatine AZ31, grafy na obr. 40-42 uvádzajú výsledky získané na zliatine AZ61. V kapitole popisujúcej vplyv povrchovo aktívnych látok na kúpeľ autor uvádza teoretické predpoklady odolnosti povlakov proti korózii v závislosti od ich hrúbky a v závislosti od obsahu P. Autor tu však neuvádza ani predpokladaný obsah P v pripravenom povlaku. Podobne aj informáciu o predpokladanej hrúbke povlaku je nutné dohľadať v predchádzajúcej časti práce. Autor vo výsledkoch rozdeľuje namerané dáta na tie, ktoré nedosiahli hodnoty podľa normy a na tie, u ktorých bola zistená zvýšená korózná odolnosť. Ani tieto výsledky však neodpovedajú výsledkom z literatúry, prípadne nejakej norme, čo však nijako nekomentuje. Ďalej sa venuje popisu životnosti kúpeľa a výslednej kompozícii kúpeľa, kde sa snaží popísať aj charakter a morfológiu vzniknutého povlaku. Použitie zväčšenie pri dokumentácii morfológie povrchu povlakovaných vzoriek však neposkytuje dostatočnú predstavu o charaktere povlaku a nie je jasné ako autor rozlíšil guľovitý-štvorcový-obdĺžnikovitý tvar zrn povlaku. Jednak si pletie 2D s 3D priestorom a okrem toho, bežný čitateľ na predloženej fotodokumentácii okrem obdĺžnikových tvarov fotografií nevidí nič, čo by mohlo aspoň čiastočne pripomínať obdĺžnikový alebo štvorcový tvar. Nezabudol náhodou priložiť obrázky, o ktorých v texte píše, že sa tam na povrchu zliatiny AZ61 vytvorili Ni-P častice s výrazne štvorcových charakterom? Rovnako tu chýba informácia o tom, ako dlho bol povlak tvorený a aká je jeho hrúbka. Táto informácia chýba aj pri hodnotení tvrdosti povlaku, kde rovnako nie je uvedené, či boli merania vykonávané rovnobežne alebo kolmo na smer rastu povlaku. Autor dosiahnuté výsledky nijako nekomentuje.

Následne sa autor venuje charakterizácii povahy vodíku v molekule H_2PO_2^- , kedy dokázal, že oxidačné číslo fosforu v molekule redukčného činidla je +V. Ďalej sa venuje vplyvu predúpravy povrchu horčičkových zliatin na vylúčený povlak, pričom tu používa vzorky liatej zliatiny AZ91. Táto časť obsahuje značné množstvo obrázkov povrchov vzoriek, pričom ale niekedy nie je jasné, čo má na nich čitateľ hľadať. Je tu popísaný stav povrchu vzoriek pred povlakovaním a následne aj charakterizovaný povlak pripravovaný 5 min, kedy autor pozoroval rozdiely v morfológii pripravených povlakov. Toto zistenie ďalej bližšie analyzoval prípravou povlaku na vzorkách s kompletnou predúpravou povrchu (brúsenie, alkalické čistenie a kyslé morenie) v dobách 3, 10, 30, 60 a 120 s. Pri experimentoch autor zistil, že prednostná nukleácia a rast povlaku je v oblastiach so zvýšeným obsahom Al v Mg matrici. Hoci na počiatku vznikali častice Ni-P s rozmerom v milimetroch, pri dobe povlakovania 60 s dochádzalo k nukleácii a rastu častíc s rozmermi v desiatkach nanometrov. V poslednej kapitole experimentálnej časti sa autor venuje stanoveniu pomeru $\text{Ni}^{2+}/\text{NaH}_2\text{PO}_2$ a navrhnutiu mechanizmu bezprúdovej depozície Ni-P povlaku.

Práca je vzhľadom na použité materiály, implementáciu metodiky a dosiahnuté výsledky **vysoko aktuálna**. Autor sa zameril na protikoróznou ochranu a tým pádom rozšírenie oblasti použitia Mg zliatin, ktoré sú materiálom žiadaným hlavne kvôli nízkej mernej hmotnosti

a dobrým mechanickým vlastnostiam, kedy poskytujú možnosti ekologickej a ekonomickej úspory v mnohých odvetviach, najmä v doprave. Autor v práci pre stanovenie sledovaných parametrov využíva adekvátne dostupné technológie a metódy, a teda je možné konštatovať, že zvolená **metodika** bola vzhľadom na ciele práce **zvolená vhodne**. Metodika experimentov je popísaná dostatočne a použitie jednotlivých metód je jasne popísané. V niektorých prípadoch by bolo možné analýzu povlakov ešte rozšíriť napríklad o scratch testy, prípadne tribologické skúšky, prípadne o ďalšie metódy hodnotenia koróznej odolnosti vytvorených povlakov.

Autor **naplnil stanovené ciele práce**, hoci by bola možná ich presnejšia a konkrétnejšia špecifikácia.

Formálna úprava práce je na dobrej úrovni. V práci je možné nájsť iba malé množstvo gramatických a štylistických chýb.

Dizertant spĺňa podmienky uvedené v § 47 odst. 4 zákona, t.j. preukázal schopnosť a pripravenosť k samostatnej činnosti v oblasti výskumu alebo vývoja, alebo k samostatnej teoretickej a tvorivej činnosti. Dizertačná práca obsahuje pôvodné výsledky.

Pripomienky k práci:

Práca obsahuje iba malý počet gramatických chýb a preklepov. Jazyková úroveň práce je dobrá, hoci v niektorých prípadoch by sa mal autor viac zamerať na technický jazyk a spresniť formulácie typu: „...byl ze základníchch plechů odříznut vždy kousek vzorku...“ (str. 57).

V texte častokrát chýbajú odvolávky na požité obrázky a tabuľky, z ktorých niektoré sú v práci len tak voľne pohodené a čitateľ potom veľmi ťažko hľadá súvislosti. Taktiež chýbajú odvolávky na prílohy. Štandardne sa zdroj cituje pred koncom vety, t.j. pred bodkou.

Autor by mal ešte prekontrolovať prácu z formálnej stránky so zameraním sa na obrázky a tabuľky; popisky by mali byť jednotne vždy pod obrázkom, a iné.

Nakoľko sa práca zaoberá chemicky deponovanými povlakmi na báze niklu a fosforu by v názve práce asi malo byť „i“ pri Ni-P malé, hoci je názov práce písaný veľkými písmenami, pretože označenie Ni vo svojej práci použil pre označenie chemického prvku niklu. S označením „NIP“ sa názov práce stal mätúci.

Ciele práce sú v podstate iba opísané zadanie práce a nie je v nich špecifikované čo, a ako by chcel autor dosiahnuť.

V prípade popisu mikroštruktúry povlakovných materiálov (kapitoly 5.1 - 5.5) by bolo vhodné uviesť smer odberu vzorky vzhľadom na smer výroby plechu (informácia je vhodná aj keď autor uvádza, že na túto skutočnosť nebol pri tvorbe povlakov braný ohľad a zohľadňovala sa iba lokálna štruktúrna heterogenita). Rovnako by bolo vhodné použiť pri SEM analýze väčšie zväčšenie, nakoľko publikované obrázky v podstate neposkytujú oproti obrázkom z LM žiadnu ďalšiu informáciu. Vzhľadom na snahu popísať mikroštruktúru materiálov by bolo rovnako vhodné používať odbornú terminológiu (tuhý roztok bol v prípade tvárnených materiálov vo forme polyedrických zrn, častice fázy $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$ sa nešpecifikujú ako zrná, atď.). Autor by mal dať rovnako pozor na charakterizáciu prítomných intermetalických fáz, nakoľko uvádza, že sú to precipitáty, „vměstky“ (str. 61) a zároveň aj že segregujú.

Pod obrázkami z mikroskopu nie je vhodné uvádzať zväčšenie (napr. obr. 27, 29, 31, 33 a 35), nakoľko obrázok už prešiel niekoľkými úpravami a určite nebol zachovaný jeho pôvodný rozmer a teda dané zväčšenie je neaktuálne. Na tento účel slúži v obrázku mierka, ktorá je ale v prípade niektorých obrázkov nečitateľná (napr. obr. 45).

Je mätúce, že v niektorých prípadoch sú rovnice uvádzané ako rovnice a niekedy ako obrázky.

Autor by sa mal vyhnúť tvrdeniam, že niektoré fázy spôsobujú koróziu zliatin, nakoľko korózný proces nie je spôsobený prítomnosťou daných fáz v štruktúre zliatiny, ale chemickými reakciami s prostredím (str. 17, 25).

Autor polemizuje v teoretickej časti o vysokej koróznej reaktivite horčíkových zliatin, avšak pri príprave vzoriek (brúsenie) používa ako zmáčadlo vodu. Nie je možné, že bol povrch vzoriek pred tvorbou povlaku kontaminovaný koróznymi splodinami?

Po prečítaní práce a jej zhodnotení **prácu odporúčam k obhajobe a po úspešnom obhájení práce odporúčam autorovi práce udeliť akademický titul Ph.D.**

Otázky na autora:

- 1) Akým spôsobom ste stanovoval zloženie niektorých zlúčenín, napr. zlúčeniny typu MgF_2 a Na_2SO_4 na povrchu povlakovaných vzoriek pri analýze vplyvu množstva stabilizátoru na niklovací kúpeľ (str. 71)? V texte je častokrát informácia iba o EDS analýze, ktorá nie je schopná dané informácie poskytnúť.
- 2) Aký je rozdiel medzi mechanizmami vzniku jednotlivých štruktúrnych zložiek (v autorovom ponímaní častíc) vzniknutých precipitáciou, segregáciou a vmestkami? V práci charakterizujete prítomné častice intermetalických fáz všetkými týmito pojmami. Viete povedať akým spôsobom vznikajú častice intermetalických fáz, ktoré ste pozorovali v štruktúre povlakovaných zliatin?
- 3) V úvode práce na strane 11 uvádzate, že hlavné požiadavky kladené na povrchové úpravy sú výborné mechanické vlastnosti a dobrá korózná odolnosť. Prečo ste sa v práci vôbec nezaoberali myšlienkou hodnotenia mechanických vlastností, ktoré podľa vás majú byť výborné, ale prekvapivo ste sa uspokojili len so štúdiom koróznej odolnosti, ktorá má byť iba dobrá? Myslíte si, že by bolo adekvátne použiť pri charakterizácii pripravených povlakov aj mechanické metódy hodnotenia povlakov ako sú napríklad scratch test, alebo tribologické hodnotenie odolnosti povlakov? Aké mechanické vlastnosti okrem tvrdosti, ktorú ste merali, by ste na daných povlakoch prípadne mohli hodnotiť?
- 4) Prečo ste pri stanovovaní koncentrácie nikelnatých kationtov i redukčného činidla dihydrido-dioxofosforečnanu sodného v niklovacom kúpeli nevyužil sofistikovanejšie analytické metódy, ako napr. ICP-OES?
- 5) Akým mechanizmom by prebiehala depozícia Ni-P povlaku na ostatných vami analyzovaných zliatinách okrem zliatiny AZ91 (v kontexte výskytu rôznych intermetalických fáz a chemického zloženia)?
- 6) Bolo dokázané, že všetky fluoridové anionty počas depozície Ni-P povlaku zreagovali na kyselinu HF. Nie je možné, že by zostali na povrchu povlakovaného materiálu napr. vo forme fluoridu horečnatého?



V Žiline, 29.10.2017

doc. Ing. František Nový, Ph.D.