

Doc. Ing. Branislav Hadzima, PhD.
Výskumné centrum Žilinskej univerzity v Žiline
Univerzitná 1, 010 26 Žilina
Tel.: ++421 41 513 7600 Fax.: ++421 41 565 2940
e-mail: branislav.hadzima@rc.uniza.sk

OPONENTSKÝ POSUDOK DOKTORSKEJ DIZERTAČNEJ PRÁCE

Názov práce: Příprava a charakterizace konverzních fluoridových povlaků na biodegradabilních hořčíkových slitinách

Autor: Ing. Juliána Drábiková

Školiteľ: doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

Školiace pracovisko: Fakulta chemická Vysoké učení technické v Brne

Študijný program Chemie, technologie a vlastnosti materiálů

Študijný odbor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů

Predložená dizertačná práca vznikla v uplynulých rokoch na Ústave chémie materiálov Chemickej fakulty Vysokého učení technického v Brne. Práca je zameraná na povrchové úpravy horčíkových zliatin na báze Mg-Al-Zn a Mg-Zn-KVZ pre aplikácie v biomedicíne. V práci sa dizertantka zamerala na štúdium mechanizmu tvorby fluoridového konverzného povlaku na povrchu horčíkových zliatin a následne na hodnotenie elektrochemických charakteristík v simulovaných telesných tekutinách. Ide o vysokoaktuálnu tému v danom vednom odbore. Práca obsahuje originálne výsledky v danej oblasti, pričom rozširuje poznatky v danom odbore dôležité pre základný ako aj aplikovaný výskum.

Rozsah predloženej práce zodpovedá štandardu dizertačných prác, má 114 strán (bez príloh). Práca je členená neštandardne, čo však neznižuje jej výbornú vedeckú úroveň. Neštandardne je členená v jej experimentálnej časti, kde sú oddelené dve hlavné výskumné oblasti vo výsledkovej a diskusnej časti. Je teda členená do úvodu, jednej rozsiahlej teoreticky zameranej kapitoly 5 kapitol experimentálnej časti a záveru. Zoznam literatúry zodpovedá podrobnému literárному prehľadu v danej problematike, obsahuje 156 položiek, pričom väčšina prác pochádza z posledných 10 rokov, ale samozrejme aj z už klasických literárnych prameňov staršieho dátia. Grafická úprava práce je veľmi dobrá, jazyková úroveň je tiež na veľmi dobrej úrovni. Pomer teoretickej časti a kapitol obsahujúcich vlastné výsledky práce je adekvátny a je v prospech nových originálnych výsledkov.

V úvodnej časti sú popísané dôvody a motivácie zamerania dizertačnej práce, t.j. význam použitia zliatin horčíka ako biodegradovateľného materiálo pre biomedicínske aplikácie, problémy ktoré prinášajú takého aplikácie a ich doterajšie riešenia. Jediná, ale rozsiahla teoreticky zameraná kapitola je ďalej logicky členená do podkapitol, ktoré sú potrebné pre samotné riešenie dizertačnej práce. Po úvodnom popise využitia a štúdia biodegradovateľných materiálov a schématickému popisu ovplyvnenia vlastností horčíkových zliatin nasleduje podkapitola zameraná na charakterizovanie zliatin Mg-Al-Zn a Mg-Zn-(Zr)-KVZ vrátane ich využitia v biomedicínskych aplikáciách. Nasleduje veľmi krátka a stručná podkapitola o elektrochemickej korózii kovov vo vodnom prostredí. Z môjho pohľadu mohla byť táto podkapitola úplne vylúčená, pretože neobsahuje dôležité aspekty popisu elektrochemickej korózie, ktoré sú však popísané v iných prácach resp. v knihách a sú všeobecne známe. V tejto podobe podkapitola však pôsobí stroho a neprikadá požadovaný význam popisovanej problematike. Vplyv na kvalitu ostatných častí práce však nemá. Podkapitola zameraná na popis korózie horčíka vo vodnom prostredí je však na požadovanej úrovni s uvedením kvalitných výsledkov literárneho prehľadu. V závere teoretickej kapitoly zameranej na koróziu kovov autorka krátko popisuje vybrané metódy hodnotenia koróznej odolnosti. Samostnatná podkapitola je venovaná konverzným povlakom na horčíkových zliatinách so zameraním na vlastnosti fluoridových konverzných povlakov. Zo spôsobu podania textu vyplýva, že autorka má v danej problematike nielen prehľad, ale jej aj veľmi dobre rozumie. V závere teoretickej časti práce autorka prehľadne uvádza ciele dizertačnej práce, ktoré vyplývajú aj z predchádzajúceho literárneho prieskumu. Ciele dizertačnej práce tvoria jej 3 kapitolu. V rámci diskusie by som chcel dizertantku vyzvať, aby definovala jeden, hlavný dizertabilný zámer predloženej práce (predpokladaný hlavný prínos práce).

Experimentálna časť práce začína kapitolou č. 4 zameranou na popis experimentálneho materiálu a popis metód hodnotenia vlastností experimentálnych materiálov. Popis experimentálneho materiálu je však veľmi strohý, autorka iba vymenovala komerčné názvy použitých materiálov, avšak spôsob ich výroby poprípade popis ich tepelného spracovania absentuje. Taktiež autorka neuvádza chemické zloženie použitých zliatin. Popis jednotlivých experimentálnych metód je na dostatočnej úrovni. Autorka uvádza jednotlivé parametre a postupy tak, aby bola čitateľovi jasná realizácia jednotlivých experimentov. Podrobnejšie je popísaná metodika analýzy mikroštruktúry a zloženia fluoridového povlaku, pričom sa dizertantka zamerala konkrétnie na povlak vytvorený na povrchu zliatiny AZ61. *Prečo bola analýza povlaku vykonaná práve na tejto zliatine resp. prečo iba na tejto zliatine?*

Piata kapitola práce začína popisom mikroštruktúry resp. mikroštruktúrnou analýzou experimentálnych materiálov (podkapitola 5.1.). Táto časť výsledkov by podľa môjho názoru patrila do predchádzajúcej kapitoly k popisu experimentálneho materiálu, keďže ide o jeho základnú analýzu a ako taká neprináša nové poznatky, iba popisuje experimentálny materiál. Výnimkou je podkapitola 5.1.5, kde autorka uvádza prvé výsledky vplyvu teploty spracovania na mikroštruktúrne zmeny v experimentálnych materiáloch. Nasleduje detailný popis vplyvu podmienok prípravy povlaku na jeho morfológiu a hrúbku vhodne doplnenú o analýzy realizované na skenovacom elektrónovom mikroskope s využitím EDS analýz. Hlavná časť výsledkov tejto časti práce je popísaná v kapitole 5.4, kde autorka prezentuje výsledky hodnotenia vplyvu doby expozície pri tvorbe fluoridového povlaku na elektrochemické charakteristiky povrchov v prostredí simulovaných telesných tekutín. Elektrochemické charakteristiky dizertantka stanovila pomocou Tafelových analýz potenciodynamických kriviek jednotlivých zliatin po rôznych dobách expozície pri tvorbe fluoridového povlaku. V tejto kapitole (kap. 5.4) by som chcel upozorniť na jeden formálny nedostatok. Aj keď je v predchádzajúcich statiach uvádzané, že elektrochemické charakteristiky boli hodnotené v prostredí SBF, v tejto kapitole to autorka neuvádza ani raz, a to ani v texte, ale najmä tento údaj chýba pri obrázkoch a tabuľkách, ktoré by mali aj samostatne jednoznačne prezentovať výsledky. Ide však iba o formálny nedostatok, ktorý nemá vplyv na kvalitu výsledkov. V ďalšej kapitole (5.5) uvádza Ing. Drábiková výsledky strednodobých EIS skúšok jednotlivých zliatin bez aj s povlakmi v prostredí SBF. Zároveň vysvetľuje použitie metódy ekvivalentných obvodov pre analýzu nameraných Nyquistových diagramov. K tejto časti mám dve otázky:

- 1) Prečo bol pre analýzu vzoriek s povrhom pokrytým koróznymi splodinami použitý ekvivalentný obvod $Rs+(CPE1/(R1+(CPE2/R2)))$ a nie obvod $Rs+(CPE1/R1)+(CPE2/R2)$?
- 2) Ako si vysvetľujete zmenu mechanizmov korózie na rozhraní povlak/elektrolyt na povrchu AZ61 po 0,5 hod expozícií v tavenine s teplotou 430°C, ktoré sú charakterizované viacerými zmenami medzi ekvivalentnými obvodmi „C“ a „D“ (konkrétnie ide o použitie ekv. obvodu „D“ po 8 hodinách v SBF).

Prezentácia a samotný popis postupu korózneho napadnutia pri ponorových skúškach jednotlivých zliatin v prostredí SBF v kapitole 5.6 je na vynikajúcej úrovni, výborne doplnený o analýzy na priečnych rezoch vzoriek. Chcel by som poprosiť dizertantku aby vysvetlila pojem „nitková korózia“.

Autorka v 6. kapitole diskutuje výsledky prvej časti experimentov dizertačnej práce. Diskusia je vedená na veľmi dobrej úrovni, je vhodne podporená grafmi a v mnohých prípadoch aj

odkazmi na literárne zdroje, ktoré podporujú diskusiu dizertantky. Chcel by som vyzdvihnúť prepracovanosť diskusie, ktorá hovorí o autorkinom poznaní problematiky a veľkom záujme na vedeckej práci tohto typu.

Výsledky druhej časti dizertačnej práce prezentované v kapitole 7 a ich diskusia v kapitole 8 majú taktiež veľmi dobrú úroveň. Ing. Drábiková predstavuje analýzu konverzného fluoridového povlaku rôznymi metódami. Autorka realizovala hĺbkovú analýzu ako z morfologického hľadiska, tak aj z hľadiska kinetiky a rastu vrstvy konverzného povlaku vrátane stanovenia riadiaceho mechanizmu rastu a aktivačnej energie vzniku vrstvy MgF₂.

V záverečnej časti autor zhŕňa dosiahnuté výsledky a poukazuje na ich možný aplikačný význam. V tejto časti mi chýba načrtnutie perspektívy ďalšieho výskumu a preto chcem poprosiť dizertantku, aby sa k možným perspektívam výskumu stručne vyjadrila.

Záverom konštatujem, že predložená práca dielo svojim rozsahom, výsledkami a kvalitou spracovania splňuje požiadavky kladené na doktorskú dizertačnú prácu. Autorka jednoznačne preukázal schopnosť samostatnej a tvorivej vedeckej práce. Prácu odporúčam k obhajobe.

Navrhujem, aby bol Ing. Juliáne Drábikovej po úspešnej obhajobe a v zmysle platných predpisov udelený titul Philosophiae Doctor (Ph.D.).

V Žiline, 23.11.2018

