

## Oponentský posudok dizertačnej práce

Oponentský posudok práce s názvom „*Chování rozhraní materiálů s nízkou houževnatostí*“

**Autorka práce:** Ing. Martina Halasová.

**Školitel:** Ing. Zdeněk Chlup, Ph.D.

**Vypracovala:** Ing. Stanislava Fintová, Ph.D.

**Cieľom práce** je popis efektu parametrov výroby na výsledné správanie rozhrania vlákno-matrica a na globálne vlastnosti kompozitov spevnených vláknami. Práca je členená na 6 kapitol obsahujúcich teoretický základ danej problematiky, popis analyzovaných materiálov a experimentov, výsledky, diskusiu výsledkov a závery. Práca je písaná v angličtine.

### **Zhrnutie obsahu práce:**

Kapitola „*State of the art*“ obsahuje definíciu a rozdelenie kompozitných materiálov. Popisuje typy a základné vlastnosti výstuží, ako aj materiálov používaných ako matrice, so zameraním sa na vlastnosti a správanie polymérov a keramiky. Kapitola ďalej obsahuje rôzne spôsoby výroby kompozitov s polymérnou a keramickou matricou. Detailnejšie je tu rozobratá metóda sol-gel, ktorou bol pripravovaný aj experimentálny materiál študovaný v práci. Autorka sa následne venuje popisu mechanických vlastností kompozitov spevnených vláknami a vplyvu rozhrania na materiálové vlastnosti. V podkapitolách sú popísané rôzne typy rozhraní, ich pevnostné charakteristiky a možnosť vzniku medzifázy na materiálovom rozhraní. Kapitola ďalej obsahuje popis mechanizmov porušovania kompozitov s polymérnou a keramickou matricou s ohľadom na charakteristické vlastnosti materiálov použitých ako matrica. Autorka sa na záver kapitoly venuje materiálom na báze SiOC so zameraním sa na ich štruktúru, výrobu, štruktúrne zmeny v závislosti od teploty pyrolýzy, vlastnosti SiOC skla, použitiu a výskumu daného materiálu, ako aj odvodeným materiálom a venuje sa aj rozhraniám v SiOC kompozitoch. Tejto podkapitole venovala autorka značnú pozornosť, a teda poskytuje dostupné informácie o danom type materiálu, ktorý aj sama využila ako materiál pre matrice kompozitu pre analýzu rozhrania. Jednotlivé podkapitoly v kapitole „*State of the art*“ sú radené v logickom slede a je relatívne dobre čitateľná.

Kapitola „*Experiment*“ obsahuje popis experimentálnych materiálov, kde autorka definuje postup prípravy a spracovania materiálov použitých na matrice kompozitov, ako aj materiálov použitých na výstuž kompozitov a postup výroby a spracovania samotných kompozitov. Následne sú v kapitole popísané metódy hodnotenia materiálových vlastností a vlastností rozhraní. Ako materiály pre matrice autorka použila komerčné živice (alkylsiloxanové polyméry) označené v práci ako MS a MPS a laboratórne pripravené polyméry s rôznym pomerom T a D jednotiek (T – methyltriethoxysilan, D – dimethyldiethoxysilan) a prídavkom modifikujúcich prvkov označených ako T19D1, T4D1-B (s prídavkom bóru) a T4D1-Fe (s prídavkom železa), ako aj SiOCN materiál obsahujúci vinyl funkčné monoméry, silazan, silan a siloxan. Pre výstuž kompozitov boli použité dva typy vlákien a to čadičové vlákna (vo forme vlákien aj tkaniny) a vlákna korundové typu Nextel™ 720. Čadičové vlákna boli použité pre výrobu nízko nákladových kompozitov s matricami z komerčných živíc a vlákna Nextel™ 720 boli použité pre kompozity využívajúce matrice z laboratórne pripravených polymérnych materiálov určené pre vysokoteplotné aplikácie. Autorka tu názorne v tabuľke ukazuje postup prípravy materiálov využitých ako matrice v kompozitoch a jednotlivých kompozitných materiálov, konkrétne použité teploty a časy, ako aj definuje charakterizované vlastnosti analyzovaných materiálov, čo výrazne zvýšilo prehľadnosť všetkých použitých postupov a vyrobených typov materiálov. Ďalej tu autorka popisuje jednotlivé metódy použité na analýzu pripravených materiálov, ako aj vhodnú prípravu vzoriek. Kapitola obsahuje iba

zopár formálnych nedostatkov. Vzhľadom na zameranie práce na hodnotenie správania rozhraní materiálov s nízkou húževnatosťou by mohla autorka v kapitole viac poukázať na význam jednotlivých použitých metód vo vzťahu práve k charakterizácii rozhraní skúmaných materiálov. Napríklad analýzam pomocou TEM sú venované iba tri riadky a vôbec nie je spomenuté, že bolo využité aj EDS a boli analyzované difrakčné obrazy a hodnotené fázy vzniknuté v materiáli počas teplotnej expozície.

Kapitola „**Results**“ obsahuje veľké množstvo výsledkov. Autorka počas svojho štúdia charakterizovala ako vlastnosti materiálov z komerčných živíc, tak aj materiálov z laboratórne pripravených polymérov v čiastočne pyrolyzovanom stave a v plne pyrolyzovanom stave, prípadne aj v stave po tepelnom spracovaní. Autorka sa zamerala na analýzu mikroštruktúry a stanovenie zmeny materiálov MS a MPS z polyméru na SiOC sklo. Ďalej skúmala hustotu týchto materiálov a jej zmenu v závislosti na teplote prípravy (čiastočná alebo úplná pyrolýza, 400-1000 °C), výdrže na teplote (650 a 520 °C po dobu 5 min, 1, 2, 5 a 10 h), ako aj rýchlosti ohrevu na teplotu (1000 °C rýchlosťou 0.5, 1, 2, 4, 6.4 a 10 °C/min). Následne sa zamerala na vplyv týchto parametrov na tvrdosť (podľa Vickersa a Martensa) a vplyv teploty prípravy na relaxáciu materiálu. V prípade materiálov pripravených z laboratórne pripravených polymérov sa autorka rovnako venovala mikroštruktúrnej analýze, tvrdosti a indentačnému elastickému modulu. V tomto prípade boli analyzované materiály po úplnej pyrolýze pri teplote 1000 °C a po následnom tepelnom spracovaní na teplotách 1300 a 1500 °C. Následne sa táto kapitola venuje charakterizácii kompozitov, pričom tieto boli pripravené z materiálov MS s výstužou dlhých čadičových vlákien a čadičovej tkaniny. V prípade kompozitu s matricou z MS vystuženého dlhými čadičovými vláknami autorka analyzuje vplyv teploty prípravy kompozitu (650 a 750 °C s následným tepelným spracovaním na teplote 550 °C/3 h). Následne sa autorka venovala popisu vplyvu teploty prípravy a spracovania kompozitov na ich hustotu a elastické vlastnosti. Autorka následne porovnáva vplyv orientácie vlákien horizontálne/vertikálne na lomovú húževnatosť kompozitu pripraveného čiastočnou pyrolýzou materiálu matrice pri teplote 650 °C. Pevnosť kompozitu bola analyzovaná pomocou Charpyho skúšky, kedy boli kompozity skúšané v smere naplocho a z boku vzhľadom na smer vlákien, pričom podkapitola neobsahuje informáciu o podmienkach prípravy vzoriek (teplota pyrolýzy, prípadne tepelné spracovanie). Nasleduje podkapitola zaoberajúca sa charakterizáciou kompozitov s MS a MPS matricou s výstužou z čadičovej tkaniny. Autorka rovnako ako v predchádzajúcej kapitole popisuje vplyv teploty prípravy (čiastočná alebo úplná pyrolýza, 600-800 °C) na mikroštruktúru kompozitov, ich hustotu, modul pružnosti, pevnosť v ohybe, čo je doplnené aj fraktografickou analýzou lomových plôch. Nárazová pevnosť kompozitov bola hodnotená v smere in-plane a out-of-plane, pričom autorka venovala pozornosť aj nárazovej práci a výsledky sú doplnené o fraktografickú analýzu lomových plôch (MPS kompozity) a sekvenčnou dokumentáciou skúšky rázom v ohybe z videozáznamu pre kompozity s matricou MS kedy nedošlo k úplnému porušeniu vzoriek, čo autorka použila na objasnenie mechanizmov a rozdielov v porušovaní kompozitov s rôznou orientáciou výstuže. Poslednou podkapitolou kapitoly obsahujúcej výsledky je časť venujúca sa analýze rozhraní kompozitu s MS matricou vystuženou čadičovými vláknami a kompozitu s SiOC matricou z materiálu T3D1 vystuženou vláknami Nextel<sup>TM</sup> 720. Kapitola obsahuje výsledky EDS chemickej analýzy FIBom pripravených lamiel zo skúmaných kompozitov vykonanej na TEM, pričom každá lamela obsahovala matricu obklopenú z oboch strán vláknami. Autorka sa zamerala na definíciu štruktúry a chemického zloženia jednotlivých súčastí kompozitu, ako aj rozhrania matrica-vlákn. V prípade kompozitu s MS matricou a čadičovými vláknami analyzovala kompozity pripravené pri teplote pyrolýzy 650 °C a 750 °C a kompozity po následnom tepelnom spracovaní na teplote 550 °C/30 min. V prípade kompozitu z laboratórne pripraveného polyméru T3D1 s výstužou vlákien Nextel<sup>TM</sup> 720 autorka analyzovala štruktúru a chemické

zloženie kompozitu pripraveného pri teplote pyrolýzy 1100 °C a po tepelnom spracovaní na teplote 1500 °C/3 h.

Kapitola je relatívne čitateľná aj na veľké množstvo výsledkov.

Kapitola „**Discussion**“ zhrňuje namerané výsledky a autorka sa tieto výsledky snaží konfrontovať s dostupnou literatúrou, prípadne sa ich snaží vysvetliť na základe pozorovaní pri vykonávaní experimentov. Autorka v diskusii využíva dostupné literárne zdroje, avšak takmer nevyužíva zdroje, ktoré využila pri písaní teoretickej časti práce, hoci teoretická časť práce obsahuje aj popis použitých materiálov. Bolo by vhodné zvážiť, či by literárne zdroje využité v diskusii neposkytli vhodný podklad pre teoretickú časť práce, prípadne, či by nebolo vhodné dosiahnuté výsledky porovnať aj s výsledkami dostupnými v literatúre použitej v teoretickej časti práce.

V časti „**Conclusions**“ autorka zhrnula dosiahnuté výsledky a naplnenie cieľov práce. Možno by bolo vhodné výsledky členiť podľa zoradených cieľov práce.

Práca je vzhľadom na použité materiály, implementáciu metodiky (napríklad poukázanie na nevhodnosť hodnotenia tvrdosti iba čiastočne pyrolyzovaných materiálov matríc; využitie FIB na prípravu lamiel rozhraní pre pozorovanie pomocou TEM) a dosiahnuté výsledky **vysoko aktuálna**.

Autorka **naplnila ciele práce**, ktoré boli stanovené. Práca poskytuje rozsiahlu štúdiu vývoja štruktúry a vlastností materiálov použitých na matrice kompozitov, na výstuž, ako aj kompozitov ako takých, pričom porovnáva odozvu kompozitov na statické a dynamické namáhanie a rovnako zahŕňa vplyv usmernenia výstuže kompozitov na materiálové vlastnosti. V práci bol následne analyzovaný vývoj mikroštruktúry rozhraní matrica-vlákno v kompozitoch v dôsledku teplotnej expozície a tento vývoj bol daný do vzťahu s dosiahnutými výsledkami mechanických skúšok charakterizujúcich správanie kompozitov.

Použitá **metodika bola vhodne zvolená** a v priebehu riešenia práce autorka vykonala značné množstvo experimentov. Autorka postupovala v logickom slede, kedy najprv charakterizovala jednotlivé komponenty použité pre výrobu kompozitov, následne materiálové vlastnosti pripravených kompozitov a nakoniec sa zamerala na relevantné kompozity, u ktorých využitím pokročilých metód FIB a TEM vykonala analýzu rozhraní matrica-vlákno s ohľadom na všetky faktory sledované v práci.

Pre použitie skúmaných materiálov v praxi je dôležité poznať vývoj ich vnútornej štruktúry a odpovedajúce vlastnosti, ako aj vzájomný vzťah jednotlivých súčastí kompozitov a ich dopad na správanie sa materiálu ako celku. Rozhranie je citlivou súčasťou kompozitov, výrazne vplývajúcou na odozvu materiálu na namáhanie, či už teplotné alebo silové. Poznanie správania sa rozhraní kompozitných materiálov pomôže pri predikcii ich vlastností pri ich použití, prípadne pri vývoji nových materiálov so špecifickými vlastnosťami rozhraní. Práca poskytla informácie o vývoji štruktúry čadičových vlákien a vlákien Nextel™ 720 v dôsledku teplotnej expozície a lokálnej zmeny chemického zloženia, čo má vplyv na vlastnosti rozhrania a následne aj kompozitu.

**Formálna úprava práce je na dobrej úrovni.** V práci je možné nájsť gramatické a štylistické chyby, ktoré však súvisia s jazykom práce (práca je písaná v angličtine).

#### ***Pripomienky k práci:***

Práca obsahuje malý počet gramatických chýb a preklepov. Jazyková úroveň práce je dobrá, avšak v niektorých častiach cítiť vplyv češtiny na vyjadrovanie myšlienok a taktiež je otázne dostatočné použitie členov.

Str. 6 – v texte sa píše, že obr. 1.4 ukazuje vplyv objemu výstuže na elastický modul pružnosti kompozitu. Pod obrázkom je však uvedený vplyv tvaru výstuže.

Str. 11 – v texte chýba odvolávka na obr. 1.10b  
 Str. 14 – v texte chýba odvolávka na rovnice (1.4)-(1.6), to ale platí aj pre iné rovnice, napr. (2.1)  
 Str. 15 – v texte sa píše, že obr. 1.13 ukazuje trhliny a pod obrázkom sa píše o porozite  
 Str. 27 – názov kapitoly má byť s malým „i“ (SiOC)  
 Str. 45 – citácie [96] a [163] je potrebné upraviť  
 Str. 48 – v texte je uvedené, že údaje v Tabuľke 3.7 sú zo zdroja [162] a nad Tabuľkou je uvedený zdroj [168]; rovnako nie je uvedené akým spôsobom boli namerané údaje v Tabuľke 3.5  
 Str. 61 – nerozumiem odvolávke na rovnicu (2.14) nad obrázkom 3.14  
 Str. 63 – na obrázku 4.1 asi nie je uvedená schéma, sú tam dokumentované vzorky materiálov kompozitov  
 Str. 65 – v texte je uvedené, že vyššia teplota (viac ako 500 °C) pyrolýzy viedla k tvorbe trhlín v materiáli, avšak pod obrázkom štruktúr vyrobených materiálov sa píše, že trhliny, ktoré obsahujú vznikli pri príprave keramografických vzoriek. Ako je možné rozoznať trhliny vzniknuté pri výrobe a pri príprave?  
 Str. 77 – v časti T4D1-Fe je písané, že vonkajšia oblasť vzorky dosahuje niekoľko milimetrov, avšak priemer vzorky je cca 9×4 mm, ako je to teda myslené?  
 Str. 85 – text skôr pripomína diskusiu ako popis výsledkov

Predložená **skrátaná verzia Ph.D.** práce poskytuje iba veľmi stručný úvod a chýba tam pasáž objasňujúca potrebnosť štúdia rozhrania materiálov s nízkou húževnatosťou a predpokladaný prínos práce. Ciele práce sú tu jasne stanovené. Popis experimentálneho materiálu a spracovania kompozitov je dostatočný pre pochopenie. V metodike experimentov sú popísané metódy hodnotenia štruktúry a vlastností materiálov použitých na matrice, ako aj kompozitov. V podstate však nie je popísaná metodika hodnotenia rozhraní. Rovnako aj metódy mechanických skúšok kompozitov sú definované kvôli vlastnostiam kompozitov a nie je tam zameranie na hodnotenie vlastností rozhraní. Výsledky zahŕňajú charakterizáciu materiálov na matrice, kompozitov s čadičovými vláknami a tkaninou a charakterizáciu rozhraní. Závery zhrnuly dosiahnuté výsledky, avšak nie je z nich jednoznačný prínos práce pre vedu a pre prax.

Jazyková úroveň skrátenej verzie Ph.D. práce je priemerná a bola by vhodná formálna a jazyková korektúra.

Po prečítaní práce a jej zhodnotení **prácu odporúčam k obhajobe a po úspešnom obhájení práce odporúčam udelenie akademického titulu Ph.D. autorke práce.**

#### **Otázky na autorku:**

- 1) Čo bol očakávaný vedecký prínos práce?
- 2) Mohla by ste v niekoľkých bodoch zhrnúť hlavné zistenia práce a jej prínos pre prax?
- 3) Dokázala by ste sformulovať ďalší postup analýzy skúmaných rozhraní? Čo by bolo ešte vhodné zistiť pre ucelenú charakterizáciu materiálov