
Warszawa 28.04.2025

Dr hab. inż. Julita Smalc-Koziorowska, Profesor IWC PAN

Instytut Wysokich Ciśnień
Polska Akademia Nauk
Sokołowska 29/37
01-142 Warszawa

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Joanny Moniki Tańskiej pt. „Związki koordynacyjne niklu i molibdenu jako prekursory fazy metalicznej w formowaniu koloidalnym kompozytów o osnowie ceramicznej” opracowana na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej.

Recenzja została przygotowana w odpowiedzi na pismo prof. dra hab. Tomasza Sosnowskiego, przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej, z dnia 21 lutego 2025 roku.

1. Ogólna charakterystyka pracy

Rozprawa doktorska mgr inż. Joanny Tańskiej dotyczy opracowania składu i warunków formowania kompozytów ceramika – metal, przy wykorzystaniu organicznych prekursorów metali. Teza rozprawy zakłada, że wykorzystanie prekursorów metali w odróżnieniu do proszków metalicznych powinno doprowadzić do mniejszego udziału nanocząstek metalicznych w końcowym spieku przy zachowaniu lepszych lub zbliżonych właściwościach użytkowych.

Praca składa się z sześciu rozdziałów. Część literaturowa wprowadza do tematyki kompozytów ceramika-metal oraz zawiera opis stosowanych metod ich wytwarzania. Dokładniej zostały opisane metody wykorzystane do przygotowania próbek badanych w tej pracy, takie jak: odlewanie z gęstwy, odlewanie żelowe czy nowatorska technologia druku 3D bazująca na reakcji fotopolimeryzacji. Opisy materiałów kompozytowych oraz ich kwalifikacji jak i opisy metod wytwarzania kompozytów ceramika-metal są napisane w jasny sposób i prezentują aktualną wiedzę na ten temat z licznymi i odpowiednimi referencjami do literatury. W części doświadczalnej Autorka opisała stosowane metody badawcze wykorzystane zarówno do charakterystyki materiałów w stanie surowym jak i po uformowaniu kształtek i ich

spiekaniu. W przypadku zawiesin o różnych składzie w stanie surowym Doktorantka zbadała ich właściwości reologiczne, przeprowadziła badania potencjału zeta oraz badania głębokości sieciowania fotoutwardzalnych dyspersji. Następnie Autorka scharakteryzowała przygotowane kształtki z kompozytów przed spiekaniem. Wyzaczyła ich gęstość metodą hydrostatyczną oraz przeprowadziła analizę mikrostruktury przy pomocy mikroskopii elektronowej w celu wyznaczenia porowatości i potwierdzenia obecności i wymiarów cząstek metalicznych w badanych kompozytach. Do zbadania składu chemicznego Doktorantka wykorzystała dyfrakcję rentgenowską. Autorka przeprowadziła analizę termogravimetryczną zintegrowaną ze spektroskopią mas, aby wyznaczyć optymalne warunki spiekania jak również uzyskać informację o przemianach zachodzących w trakcie ogrzewania przygotowanych kompozytów. Spiekanie kształtek Autorka przeprowadziła metodą bezciśnieniową, jak również wybrane próbki były spiekane w procesie wspomaganym polem elektrycznym. Spieki zostały scharakteryzowane przy pomocy mikroskopii elektronowej i dyfrakcji rentgenowskiej, jak i analizie poddano również ich twardość, gęstość i skurczliwość. Wykorzystane metody badawcze są odpowiednie do zastosowanych materiałów i przynoszą pełne spektrum informacji o ich właściwościach.

Praca została bardzo starannie przygotowana. Jest napisana przystępnym językiem, w sposób umożliwiający zrozumienie opisanych wyników nie tylko specjalistom zajmującym się ceramiką na co dzień. Na podkreślenie zasługuje też czytelna prezentacja wyników oraz bardzo ułatwiające czytanie i orientację w badanych materiałach kolorystyczne rozróżnienie pomiędzy materiałami przygotowanymi różnymi technologiami.

Praca jest właściwie wolna od błędów językowych czy edytorskich. W bibliografii powtórzona jest referencja do pracy M. Kukielski et al. (pozycje nr 43 oraz 100), co raczej na pewno jest przeoczeniem.

2. Ocena merytoryczna pracy

Celem badań rozprawy mgr inż. Joanny Tańskiej było opracowanie wodnych i organicznych dyspersji z tlenku glinu i tlenku cyrkonu z udziałem acetyloacetonianu niklu lub molibdenu jako prekursorów fazy metalicznej, które w wyniku procesów formowania i spiekania umożliwiają uzyskanie kompozytów ceramika - metal o poprawionych parametrach

użytkowych. Celem komplementarnym badań był dobór parametrów druku 3D metodą litograficzną DLP, pozwalających na uzyskanie dobrej jakości tworzyw kompozytowych o zaprojektowanej geometrii. W mojej ocenie cel rozprawy został osiągnięty. Doktorantka opracowała optymalny skład wodnych i organicznych zawiesin z tlenku glinu i tlenku cyrkonu z prekursorami cząstek fazy metalicznej, na podstawie oceny ich właściwości reologicznych. Przygotowane zawiesiny posiadały cechy płynów rozrzedzanych ścinaniem, co jest ważne ze względu na sposób formowania kształtek metodami odlewania z gęstwy i odlewania żelowego. Następnie przygotowała kształtki, które scharakteryzowała przed i po procesie spiekania.

Szczególnie ciekawa, jak i obecnie szeroko rozwijana jest metoda wytwarzania elementów ceramicznych metodą druku 3D. Autorka wykonała badanie porównawcze kompozytów z proszkami metalicznymi oraz z prekursorami metali przygotowanych metodą druku 3D z fotopolimeryzacją, co nie było wcześniej raportowane w literaturze. Metoda ta umożliwia wytwarzanie elementów ceramicznych o skomplikowanych kształtach bez konieczności stosowania form odlewniczych. Jest to bardzo perspektywiczny kierunek w technologii wytwarzania kompozytów ceramicznych. Badania wykonane przez mgr inż. Joannę Tańską z pewnością przyczynią się do dalszego rozwoju tej metody.

Autorka wykazała, że nawet niewielki udział fazy metalicznej (0,5%obj.) powoduje wzrost odporności na kruche pękanie sięgający nawet do ok. 50% w stosunku do ceramiki monolitycznej. W próbkach wytworzonych metodą druku DLP, zaobserwowano większy wzrost współczynnika K_{IC} dla kompozytów otrzymanych przy użyciu prekursorów niż proszków metalicznych, co może wynikać z bardziej jednorodnego rozkładu fazy metalicznej w objętości tych materiałów, czego dowiodła analiza mikrostruktury spieków. Stosowanie prekursorów metali prowadzi do bardziej jednorodnego rozmieszczenia cząstek metalicznych w osnowie i o mniejszych rozmiarach w porównaniu do próbek otrzymanych z użyciem proszków metalicznych.

Jest kilka kwestii merytorycznych, do których w mojej ocenie należałoby się odnieść:

- 1) w Tabeli 6 podano parametry dotyczące charakterystyki proszków metalicznych stosowanych w badanych kompozytach. Z czego wynika duża różnica w średniej wielkości cząstek dla obu proszków mierzonych metodą SLS i BET?

- 2) W przypadku badania głębokości sieciowania fotoutwardzalnych dyspersji, czy grubości poszczególnych warstw w badanych próbkach były jednorodne?
- 3) W opisie zdjęć z SEM napisane jest, że w próbkach ZrO_2 obserwowane są transkrystaliczne pęknięcia, natomiast w próbkach z Al_2O_3 występują pęknięcia międzykrystaliczne. Dobrze byłoby podać odnośniki do zdjęć, na których te cechy są widoczne, lub zaznaczyć to w jakiś sposób na tych zdjęciach.
- 4) Czy obecność widocznych rozwarstwień pomiędzy kolejnymi warstwami w kształtkach wykonanych metodą druku DLP będzie wpływać na finalne cechy produktu? Co można zrobić, żeby zapobiec powstawaniu takim rozwarstwieniom?

3. Ocena końcowa pracy doktorskiej

W przedstawionej rozprawie doktorskiej Autorka podjęła się tematyki wytwarzania kompozytów ceramika - metal z układów koloidalnych z udziałem soli jako prekursorów fazy metalicznej. Zakres przeprowadzonych prac oraz sposób ich realizacji pozwala stwierdzić, że Autorka wykazała się dobrym opanowaniem metod wytwarzania takich materiałów oraz metod badawczych stosowanych do określenia ich właściwości. Pozwoliło to autorce w prawidłowy sposób zrealizować zaplanowane zadania, uzyskać wartościowe wyniki i na ich podstawie sformułować właściwe wnioski, co doprowadziło do zrealizowania celu pracy. Zaproponowane składy i metody formowania kompozytów ceramika - metal stanowią oryginalne podejście w technologii wytwarzania takich materiałów.

Wyrażam opinię, że rozprawa doktorska mgr inż. Joanny Moniki Tańskiej pt. „Związki koordynacyjne niklu i molibdenu jako prekursory fazy metalicznej w formowaniu koloidalnym kompozytów o osnowie ceramicznej” spełnia wszystkie wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Wnoszę o dopuszczenie jej autorki do publicznej obrony przed Radą Naukową Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej.

Wyniki bezpośrednio związane z badaniami realizowanymi w ramach przygotowywanej rozprawy doktorskiej są opublikowane w artykułach o punktacji przewyższającej 150 pkt z listy czasopism MNiSW. Na szczególną uwagę zasługuje praca z 2025 roku opublikowana w International Journal of Precision Engineering and Manufacturing - Green Technology oraz praca z 2023 roku opublikowana w Journal of the European Ceramic

Society. Doktorantka jest współautorką 1 patentu i dwóch zgłoszeń patentowych, również związanych z tematyką rozprawy doktorskiej.

W mojej ocenie jakość rozprawy, przeprowadzone badania, analiza oraz wnioski są na bardzo wysokim poziomie oraz publikacje związane z rozprawą zostały opublikowane w czasopismach o wysokiej punktacji z listy czasopism MNiSW, dlatego też wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Joanny Moniki Tańskiej pt. „Związki koordynacyjne niklu i molibdenu jako prekursorzy fazy metalicznej w formowaniu koloidalnym kompozytów o osnowie ceramicznej”.

J. Smalc-Koziorowska

Dr hab. inż. Julita Smalc-Koziorowska