

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

KATEDRA CERAMIKI I MATERIAŁÓW OGNIOTRWAŁYCH

Kraków, dn. 19.03.2025r.

dr hab. inż. Magdalena Ziábka, prof. AGH
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Joanny Moniki Tańskiej** pt. „*Związki koordynacyjne niklu i molibdenu jako prekursorzy fazy metalicznej w formowaniu koloidalnym kompozytów o osnowie ceramicznej*”.

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. Tematyka rozprawy i określenie problematyki badawczej

Rozprawa doktorska poświęcona jest badaniom prowadzącym do opracowania kompozytów o osnowach ceramicznych modyfikowanych prekursorami fazy metalicznej w postaci niklu i molibdenu. W celu otrzymania kompozytów wykorzystane zostały między innymi: metoda odlewania z gęstwy, metoda odlewania żelowego oraz litograficzna metoda druku 3D z wykorzystaniem cyfrowego przetwarzania światła, a także metody spiekania bezciśnieniowego i spiekania wspomaganego polem elektrycznym.

Materiały ceramiczne, w tym w szczególności tlenek glinu, ze względu na wysoką twardość i odporność na ścieranie, są szeroko stosowane do produkcji ceramiki konstrukcyjnej, technicznej i specjalnej znajdującej zastosowanie między innymi w przemyśle energetycznym. Aspekt związany z podniesieniem odporności materiałów ceramicznych na kruche pękanie jest niewątpliwie kluczowy i stanowi główny czynnik determinujący



długotrwałe użytkowanie gotowych wyrobów. Poruszona przez Doktorantkę tematyka jest zatem aktualna i interesująca, szczególnie ze względu na poprawę właściwości mechanicznych opracowanych materiałów.

2. Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wydana w formie monografii liczącej 223 strony. Praca napisana została w typowym dla prac doktorskich układzie. Rozprawę rozpoczyna streszczenie w języku polskim i angielskim oraz krótkie wprowadzenie stanowiące zwięzły zarys przedmiotu rozprawy. Następnie, w rozdziale drugim opisany został przegląd literatury naukowej, w rozdziale trzecim teza i cel pracy, a w rozdziale czwartym wyniki i dyskusja. W rozdziałach piątym i szóstym zawarte zostało podsumowanie i wnioski. Praca zakończona jest spisem bibliografii oraz wykazem skrótów i symboli. W pracy znajduje się 105 rysunków i 20 tabel, numerowanych łącznie dla całej pracy.

W części pracy poświęconej przeglądowi literatury, Autorka opisuje najważniejsze aspekty związane z klasyfikacją kompozytów, koncentrując się przy tym na właściwościach kompozytów ceramiczno-metalicznych i wpływie dodatków metali między innymi na właściwości mechaniczne oraz elektryczne tychże materiałów, a także ich zastosowaniu w różnych gałęziach przemysłu. Doktorantka porusza problemy i ograniczenia towarzyszące procesowi otrzymywania kompozytów ceramika-metal, takie jak: sedymentacja cięższych cząstek metalicznych, ich tendencji do aglomeracji, zmianie składu fazowego, obecności pęknięć spowodowanych zróżnicowanymi współczynnikami rozszerzalności cieplnej, pojawiającej się porowatości i wielu innych. W kolejnych podrozdziałach pani mgr inż. Joanna Tańska opisuje rodzaje prekursorów metalicznych stosowanych w procesie otrzymywania kompozytów i przedstawia przykładowe metody formowania, w tym metodę impregnacji ceramicznej osnowy prekursorem metalu, odlewanie z gęstwy, odlewanie żelowe oraz druk 3D techniką przyrostową, wskazując przy tym zalety i wady wynikające z poszczególnych metod. W następnych rozdziałach pracy szczegółowo opisana została fotopolimeryzacja w kadzi, z uwzględnieniem wpływu czynników na głębokość zachodzenia procesu fotopolimeryzacji w dyspersjach ceramicznych. Omówione zostało także znaczenie dodatków takich jak: związki upłynniające, monomery i polimery, a także inicjatory i aktywatory polimeryzacji stosowane podczas przygotowywania dyspersji ceramicznych i gotowych wyrobów.

Przegląd literatury zakończony został zwięzłym i przejrzystym podsumowaniem, opracowanym w oparciu o 222 pozycje naukowe.

W rozdziale trzecim rozprawy Doktorantka formułuje tezę i określa główny cel pracy, który stanowi opracowanie wodnych i organicznych dyspersji tlenku glinu i tlenku cyrkonu o odpowiednich właściwościach reologicznych, z udziałem acetyloacetonianu niklu lub molibdenylu jako prekursorów fazy metalicznej, które w wyniku procesów formowania i spiekania umożliwiają uzyskanie kompozytów ceramika-metal o poprawionych parametrach użytkowych. Jako cel dodatkowy, Autorka przedstawia dobór parametrów druku 3D metodą litograficzną DLP.

W rozdziale czwartym pracy pani mgr inż. Joanna Tańska opisała metodologię badawczą. Rozdział ten rozpoczyna od charakterystyki użytych w badaniach proszków ceramicznych, metali i prekursorów fazy metalicznej, monomerów, fotoinicjatorów i innych odczynników, a także przedstawienia metodyki, w tym sposobów otrzymywania kompozytów metodą odlewania z gęstwy, odlewania żelowego i cyfrowego przetwarzania światła. Następnie Doktorantka opisuje przygotowanie zawiesin ceramicznych wraz z opisem ich właściwości reologicznych, potencjału zeta, głębokości sieciowania oraz metod formowania i spiekania. W pracy opisano takie badania jak: pomiary gęstości i skurczliwości, analizę termogravimetryczną zintegrowaną ze spektrometrią mas, twardość Vickers'a i odporność na kruche pękanie, badania dyfrakcji rentgenowskiej i analizę mikrostrukturalną.

W kolejnych podrozdziałach Autorka przedstawia zaproponowane składy chemiczne dla kompozytów ceramicznych na osnovach tlenku cyrkonu i tlenku glinu, zawierające odpowiednio 0,5 i 1% molibdenu i niklu w finalnych kompozytach, otrzymanych poprzez odlewanie z gęstwy i odlewanie żelowe, w których faza metaliczna wprowadzona była z prekursorów metalicznych (acetyloacetonianów). Na podstawie wyników badań właściwości reologicznych Autorka obserwuje, iż wszystkie badane układy posiadały cechy płynów rozrzedzanych ścinaniem z odpowiednio niską lepkością, co miało decydujący wpływ na proces formowania. W dalszych etapach prac Doktorantka podjęła się próby otrzymania kompozytów na osnowie tlenku glinu techniką DLP, zawierających 0,5% molibdenu i niklu, wprowadzanych w postaci prekursorów (acetyloacetonianu) i w postaci proszków metalicznych. Dobierając odpowiednio zawartość poszczególnych dodatków, a także analizując głębokość sieciowania Doktorantka dochodzi do cennych obserwacji, a mianowicie, że modyfikacja osnowy ceramicznej fazą metaliczną wprowadzaną z prekursorów zdecydowanie obniża efektywność fotopolimeryzacji.

W kolejnych etapach części eksperymentalnej pani mgr inż. Joanna Tańska formułuje cenne wnioski wynikające z pomiarów gęstości pozornej i względnej próbek w stanie surowym potwierdzające fakt, że metoda DLP umożliwia uzyskanie kompozytów

o najwyższej gęstości w porównaniu do pozostałych dwóch metod. Przeprowadzając obserwacje przy użyciu mikroskopii elektronowej, Doktorantka potwierdza uzyskanie kompozytów charakteryzujących się stosunkowo jednorodnym rozkładem niklu i molibdenu. Niestety nie bardzo rozumiem zamysł Doktorantki do zamieszczenia mapy rozkładu pierwiastków dla poszczególnych kompozytów (Rysunek 66) przy stosunkowo dużym powiększeniu, pokazującym jedną cząstkę molibdenu w osnowie ceramicznej. Mapy służą raczej do pokazania rozmieszczenia fazy modyfikującej względem osnowy i powiększenie powinno być tak dobrane by w obszarach była widoczna więcej niż jedna cząstka bądź aglomerat.

W przypadku potwierdzenia jedynie obecności danego pierwiastka wystarczy wykonanie analizy średniej z obszaru lub punktowej. Na kolejnych stronach dysertacji Autorka przeprowadza dogłębną analizę właściwości termicznych próbek w stanie surowym oraz prekursorów, co pozwoliło Jej na uzyskanie dokładnych warunków w jakich należy przeprowadzać proces spiekania. Zarówno próbki po spiekaniu bezciśnieniowym, jak i wspomaganym polem elektrycznym poddano ocenie gęstości, skurczliwości, twardości, odporności na kruche pękanie, ocenie strukturalnej XRD i mikrostrukturalnej SEM-EDS.

Na podstawie przeprowadzonych badań, Autorka dochodzi po raz kolejny do cennych spostrzeżeń, z których jednoznacznie wynika wniosek analogiczny, jak w przypadku próbek w stanie surowym, a mianowicie że zastosowanie metody odlewania żelowego prowadzi do wyższego zagęszczenia kompozytów, a także że wzrost zawartości fazy metalicznej wpływa na obniżenie ich gęstości. Stosując metodę SPS, Autorka uzyskała również wysoki stopień zagęszczenia, co było szczególnie widoczne dla kompozytów na osnowie tlenku glinu z 0,5% zawartością niklu, wprowadzoną z prekursora metalicznego. Co więcej, zastosowanie powyższego sposobu spiekania miało odzwierciedlenie w wartościach twardości dla tychże kompozytów.

W odniesieniu do badań odporności na kruche pękanie Doktorantka zaobserwowała, że dodatek prekursorów metalicznych zdecydowanie podnosi współczynnik K_{IC} kompozytów w stosunku do materiałów modyfikowanych proszkami metalicznymi, co świadczy o potwierdzeniu postawionej przez Doktorantkę tezy. Niewątpliwie jednak, jak sama Autorka podkreśla, warto byłoby popracować nad kompozytami otrzymanymi techniką DLP, spiekanymi przy pomocy SPS-u, dla których wartości odporności na kruche pękanie były niższe w porównaniu do tychże samych kompozytów spiekanych bezciśnieniowo. Zagadnienie to powinno być kontynuowane, gdyż stanowi ciekawy aspekt naukowo-badawczy.

W odniesieniu natomiast do badań XRD pani mgr inż. Joanna Tańska pominęła zamieszczenie w pracy analiz dla kompozytów zawierających 1% molibdenu i niklu, co nie jest do końca zrozumiałe, gdyż w przypadku analizy mikrostrukturalnej wyniki dla tych kompozytów zostały zamieszczone. Analiza wyników dla kompozytów z wyższą zawartością fazy metalicznej może bowiem stanowić kluczowy aspekt wyjaśnienia pewnych zjawisk.

Na szczególne podkreślenie zasługuje udana próba Doktorantki polegająca na wydruku elementu koła zębatego zarówno z tlenku glinu, jak i kompozytu zawierającego nikiel. Działaniem tym Doktorantka dowiodła, że cała Jej praca może w przyszłości mieć charakter aplikacyjny.

Szeroko zaprezentowane i omówione badania pani mgr inż. Joanny Moniki Tańskiej podsumowane są w rozdziałach piątym i szóstym rozprawy, które stanowią zwięzły opis najważniejszych wniosków, wynikających z realizacji badań. Pracę doktorską zamyka spis literatury naukowej, 254 pozycje, z których w czterech Doktorantka jest współautorką, a jedna stanowi prawo własności intelektualnej – patent, udzielony we wrześniu 2023 roku.

Rozprawę doktorską pani mgr inż. Joanny Moniki Tańskiej oceniam jako bardzo interesującą pracę naukową. Doktorantka wykazała się wiedzą teoretyczną oraz doświadczeniem badawczym.

3. Uwagi szczegółowe dotyczące edytorskiej i językowej strony rozprawy

Przedstawiona do oceny praca doktorska została przygotowana bardzo starannie i estetycznie, język jest poprawny, jego forma i stylistyka nie budzi zastrzeżeń, rysunki są bardzo czytelne i przejrzyste. Układ pracy jest uporządkowany. Na szczególne podkreślenie zasługuje dbałość Doktorantki o szczegóły edytorskie, zachowanie spójnej kolorystyki na wykresach do kolorystyki zastosowanej dla przedstawienia schematów otrzymywania poszczególnych kompozytów bardzo ułatwia analizę wyników.

4. Uwagi i pytania do Doktorantki

Recenzując rozprawę doktorską mgr inż. Joanny Moniki Tańskiej stwierdzam, że praca została zrealizowana bardzo dokładnie z wykorzystaniem metod badawczych pozwalających osiągnąć wyznaczony przez Doktorantkę cel i potwierdzić złożoną tezę.

W związku z wymogiem formalnym proszę Doktorantkę o odpowiedź na następujące pytania:

- 1) W części doświadczalnej pracy Doktorantka między innymi opisuje i analizuje wyniki przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej, analizy termicznej i dyfrakcji

rentgenowskiej dla wybranych kompozytów. Dlaczego w pracy w przypadku analizy mikrostrukturalnej dla kompozytów odlewanych z gęstwy nie zamieszczono wyników dla kompozytów zawierających 1% Mo i 1% Ni, podczas gdy dla kompozytów otrzymywanych metodą odlewania żelowego przedstawiono tego typu analizę? W przypadku kompozytów na osnowie ZrO_2 zamieszczono natomiast jedynie zdjęcia SEM dla materiałów otrzymywanych metodą odlewania żelowego z zawartością 1% dodatku. Czym podyktowany był wybór zdjęć i analiz?

- 2) Czy Doktorantka wykonała analizy XRD kompozytów ceramicznych zawierających 1% dodatków metalicznych? Wzrost zawartości metalu w osnowie ceramicznej może zdecydowanie wpłynąć na interpretację dyfraktogramów.
- 3) W odniesieniu do wyników DTA/TG/DTG zamieszczono jedynie wyniki dla kompozytów otrzymanych techniką DLP, czy Doktorantka analizowała ww. technikami pozostałe materiały, zwłaszcza te z wyższą zawartością Mo i Ni?
- 4) Dla ilu próbek były wykonane pomiary twardości i jaki rodzaj testu statystycznego zastosowano przy analizie wyników?
- 5) W pracy zdecydowanie brakuje określenia faktycznej zawartości fazy modyfikującej (molibdenu i niklu) w całej objętości kompozytów. Na jakiej podstawie Doktorantka twierdzi, że wprowadzając zakładaną zawartość prekursorów otrzymała oczekiwane udziały obydwu metali? Czy Doktorantka mogłaby zaproponować metodę weryfikacji objętościowej obydwu modyfikatorów?
- 6) Które właściwości materiałów kompozytowych wzięła pod uwagę Doktorantka wybierając kompozyt Al_2O_3 -Ni jako najlepszy materiał, z którego otrzymano prototyp koła zębatego? Czy Doktorantka podjęła próbę również dla innych materiałów?

5. Wnioski końcowe

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Joanny Moniki Tańskiej pt. *„Związki koordynacyjne niklu i molibdenu jako prekursorzy fazy metalicznej w formowaniu koloidalnym kompozytów o osnowie ceramicznej”* stwierdzam, że Doktorantka w toku prowadzonych badań zrealizowała wyznaczony cel potwierdzając tym samym zakładaną tezę.

Recenzowana dysertacja doktorska stanowi opis zwanego osiągnięcia naukowego, a przeprowadzone przez Doktorantkę badania poszerzają wiedzę w obszarze dyscypliny Inżynieria Chemiczna, w zakresie otrzymywania kompozytów ceramicznych o wyższej odporności na kruche pękanie. Doktorantka wykorzystując dostępne techniki badawcze, przeprowadziła szczegółowe badania i poprawnie zinterpretowała ich wyniki, co potwierdza

Jej umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Rozprawa doktorska dotyczy zastosowania nowego podejścia polegającego na wprowadzeniu prekursorów fazy metalicznej do dwóch typów osnów ceramicznych w zamian za wprowadzane tradycyjnie metale w formie proszków. Opracowany przez Doktorantkę sposób syntezy oraz zastosowanie odpowiednich warunków spiekania umożliwia uzyskanie nie tylko materiałów kompozytowych, ale przede wszystkim gotowych wyrobów o zaprojektowanej geometrii i kształcie.

W związku z powyższym stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska spełnia wymogi Ustawy z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2021, poz. 478 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr inż. Joanny Moniki Tańskiej do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.

Biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny, szeroki zakres prowadzonych dogłębnie badań, aktualność tematyki oraz spełnienie wymogu zawartego w punkcie 3.1 odnośnie rekomendacji dotyczących wyróżnienia rozpraw doktorskich w dyscyplinie Inżynieria Chemiczna, zgłaszam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Joanny Moniki Tańskiej.