

Rzeszów, dn. 9.04.2025

Dr hab. inż. Marek Potoczek, prof. uczelni
Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego
Wydział Chemiczny
Politechnika Rzeszowska
Al. Powstańców Warszawy 12
35-959 Rzeszów

RECENZJA

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

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej z dn. 18 lutego 2025 r., uchwała RNDICH 2-33.2025.

Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska autorstwa mgr inż. Joanny Moniki Tańskiej, która była realizowana na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Promotorem rozprawy doktorskiej jest: dr hab. inż. Paulina Wiecińska, prof. uczelni, a promotorem pomocniczym dr inż. Paweł Falkowski. Rozprawa liczy 223 strony, w tym 105 rysunków i 20 tabel. Liczba cytowanych pozycji bibliograficznych wynosi 254.

1. Wybór tematu i określenie problematyki badawczej

Kompozyty ceramika-metal charakteryzują się unikatowymi cechami mechanicznymi, cieplnymi, elektrycznymi i innymi przez połączenie właściwości twardych, lecz kruchych materiałów ceramicznych oraz właściwości plastycznych metali, a także połączenie dużej odporności na działanie wysokiej temperatury i agresywnego środowiska charakterystycznej dla ceramiki, z lepszą wytrzymałością na obciążenia mechaniczne cechującą metale.

Podstawowym problemem wytwarzania takich kompozytów jest zapewnienie jednorodnej mikrostruktury zapewniającej równomierne rozmieszczenie cząstek wzmacniających w osnowie. Najczęstszym sposobem wytwarzania tego typu kompozytów jest prasowanie kształtek, a następnie spiekanie. Wadą tego procesu jest konieczność kosztownej obróbki mechanicznej w celu nadania kształtów o złożonej geometrii. Inne metody bazują na koloidalnych technikach formowania, np.: odlewanie z gęstwy lub odlewanie żelowe.

Ograniczeniem odlewania z gęstwy jest długi czas trwania procesu, szczególnie przy formowaniu wyrobów pełnych, a także niejednorodny rozkład gęstości, który może prowadzić do powstania pęknięć. Z kolei ograniczeniem metody odlewania żelowego są trudności w prowadzeniu procesu suszenia elementów o dużych wymiarach, wynikające z faktu, że zawartość wody w zżelowanych kształtkach może wynosić ok. 50% obj. Ponadto, problemem jest także występowanie niekorzystnego efektu inhibicji tlenowej, która blokuje prawidłowe zachodzenie procesu polimeryzacji rodnikowej.

W ostatnich latach bardzo szybko rozwija się drukowanie 3D, czyli metoda formowania addytywnego. polegająca na tym, że kształtkę ceramiczną tworzy się przez dodawanie materiału. Drukowane 3D stanowi alternatywę dla tradycyjnych metod formowania materiałów o złożonych kształtach. Ze względu na fakt, iż jest to technika addytywna – tzn. taka, w której materiał jest nadbudowywany warstwa po warstwie – możliwe jest wytwarzanie elementów niemożliwych do otrzymania tradycyjnymi metodami. Zastosowanie procesu drukowania 3D do wytwarzania ceramiki i kompozytów na osnowie ceramicznej pozwala także na większą szybkość otrzymywania wyrobów, eliminuje ograniczenia narzędziowe, a także gwarantuje powtarzalność procesu produkcyjnego. Dodatkową zaletą drukowania 3D jest fakt, że wspomniana technika nie pozostawia odpadów.

W literaturze naukowej przedmiotu wciąż brakuje satysfakcjonujących rozwiązań dotyczących wytwarzania nanokompozytów ceramika-metal. Jest to technologicznie bardzo trudny problem ze względu na silną aglomerację nanocząstek i wynikającą stąd niejednorodność ich rozmieszczenia w finalnym wyrobie. W tym właśnie obszarze wpisuje się recenzowana rozprawa, w której Doktorantka podjęła się trudnego tematu opracowania wodnych i organicznych dyspersji z tlenku glinu i tlenku cyrkonu z udziałem acetyloacetonianów niklu lub molibdenylu jako prekursorów fazy metalicznej, które w wyniku procesów formowania i spiekania umożliwiają uzyskanie nanokompozytów ceramika-metal o poprawionych parametrach użytkowych. Pani mgr. inż. Joanna Tańska zastosowała trzy niezależne techniki formowania bazujące na układach koloidalnych takie jak: odlewanie z gęstwy, odlewanie żelowe i druk 3D z przeprowadzeniem utwardzania za pomocą reakcji fotopolimeryzacji. Należy zaznaczyć, że użycie prekursorów fazy metalicznej do druku 3D jest nowatorskim rozwiązaniem i sposób przedstawiony przez Doktorantkę nie był wcześniej opisywany w literaturze.

Autorka przedstawiła ambitną tezę, która wpisuje się zarazem w główny cel pracy, a mianowicie przyjęła założenie, iż *w procesach otrzymywania kompozytów ceramika-metal zastąpienie proszków metalicznych odpowiednimi prekursorami, które podczas procesu*

spiekania ulegają rozkładowi termicznemu z utworzeniem nanocząstek metalu, może prowadzić do uzyskania materiału o zbliżonych lub lepszych właściwościach użytkowych przy znacząco mniejszym udziale fazy wzmacniającej. Celem badań przeprowadzonych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej było 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. Celem komplementarnym badań był dobór parametrów druku 3D metodą litograficzną DLP (ang. *digital light processing*), pozwalających na uzyskanie dobrej jakości tworzyw kompozytowych o zaprojektowanej geometrii. Zdaniem recenzenta problematyka badawcza pracy jest niezwykle ważna ze względu na poruszone w niej nowe aspekty poznawcze i aplikacyjne, a na podkreślenie zasługuje fakt nowatorskiego zastosowania prekursorów fazy metalicznej, zamiast cząstek metali oraz zastosowanie druku 3D.

2. Ocena merytoryczna rozprawy

Rozprawa tradycyjnie podzielona została na część literaturową oraz część eksperymentalną. Udział części eksperymentalnej stanowi około 70% rozprawy. Część literaturowa poprzedzona jest streszczeniem w języku polskim i angielskim, wstępem po którym Doktorantka przedstawia stan wiedzy i dokonuje jego podsumowania, z którego wynika cel i teza pracy.

W części eksperymentalnej Doktorantka szczegółowo opisała materiały i zastosowaną metodykę badań oraz wyniki badań własnych wraz z ich dyskusją, podsumowaniem i wnioskami. Spis literatury zawiera 254 pozycje literaturowe, z których dużą część stanowi literatura związana z szeroko rozumianą tematyką formowania metodą druku 3D oraz dodatkami organicznymi stosowanymi w tych metodach. Zdecydowaną większość stanowią najnowsze anglojęzyczne pozycje literaturowe związane z przedmiotem rozprawy, co świadczy o aktualności podjętej tematyki w skali światowej.

Pierwsze dwa rozdziały **części literaturowej** dotyczą ogólnego wprowadzenia do materiałów kompozytowych i kompozytów ceramiczno-metalicznych. Następnie Autorka przedstawia przykładowe koloidalne metody formowania materiałów kompozytowych, w tym odlewanie z gęstwy i odlewanie żelujące. Kolejny podrozdział to technologie druku 3D ze szczególnym uwzględnieniem fotopolimeryzacji w kadzi. Następnie Autorka opisuje zjawisko

fotopolimeryzacji oraz wpływ wybranych czynników na głębokość zachodzenia procesu fotopolimeryzacji w dyspersjach ceramicznych. Przedostatni podrozdział dotyczy dodatków stosowanych podczas przygotowywania dyspersji ceramicznych. Pod koniec części literaturowej Doktorantka dokonała krytycznego podsumowania stanu wiedzy, z którego wynika cel i teza pracy. Oceniając całokształt części literaturowej rozprawy z całym przekonaniem stwierdzam, że dobór materiału w tej części pracy został przeprowadzony właściwie, a sposób jej przedstawienia oceniam jako klarowny i jasny. Opracowanie literaturowe zawiera najistotniejsze informacje, które pozwalają umieścić tematykę pracy na tle aktualnego stanu wiedzy. Uważam, że część literaturowa napisana jest w sposób wzorowy gdyż omawia najistotniejsze problemy w odpowiednich proporcjach.

W skład **części doświadczalnej** wchodzi trzy główne rozdziały: *materiały stosowane w badaniach*, *metodyka badań* oraz *wyniki i dyskusja*.

Część doświadczalna rozprawy zawiera bardzo obszerne wyniki badań własnych Autorki nad formowaniem metodami koloidalnymi oraz określeniem właściwości kompozytów ceramiczno-metalicznych. Jako fazy ceramiczne zastosowano Al_2O_3 i ZrO_2 , natomiast jako fazę metaliczną lub prekursorzy fazy metalicznej Doktorantka zastosowała proszki molibdenu i niklu oraz acetyloacetonian molibdenylu, i acetyloacetonian niklu również w postaci stałej. Pierwszym etapem badań była bardzo starannie przeprowadzona charakterystyka reologiczna zawiesin ceramicznych obejmująca pomiary potencjału zeta, testy oscylacyjne oraz pomiar lepkości w funkcji szybkości ścinania. Na tej podstawie Doktorantka zaproponowała najbardziej korzystne składy mas przeznaczonych do formowania kształtek. Kolejnym osiągnięciem Pani mgr inż. Joanny Tańskiej był dobór parametrów drukowania metodą DLP. Optymalizacji dokonano w oparciu o metodę Taguchi'ego. W ten sposób udało się Doktorantce uzyskać dobrą adhezję pomiędzy warstwami drukowanych elementów. W kolejnym podrozdziale Doktorantka przedstawiła charakterystykę kształtek w stanie surowym. Tutaj dużym osiągnięciem Pani mgr inż. Joanny Tańskiej było uzyskanie bardzo dobrych wyników gęstości względnej – około 58, 59 i 61% odpowiednio dla próbek formowanych metodą odlewania z gęstwy, odlewania żelowego i formowania przyrostowego metodą DLP. Obserwacje mikrostruktury próbek w stanie surowym potwierdziły równomierne rozmieszczenie cząstek metalicznych w osnowie ceramicznej. W oparciu o metody analizy termicznej sprzężonych ze spektrometrią mas (TG/DTG/DTA/MS) Doktorantka ustaliła program obróbki cieplnej kompozytów, tzn. wypalanie w atmosferze utleniającej do 400°C, a następnie spiekanie w atmosferze redukcyjnej w temperaturze 1550°C – w przypadku spiekania swobodnego, oraz spiekanie w temperaturze 1150°C pod

ciśnieniem 60 MPa w atmosferze Ar – w przypadku spiekania iskrowo-plazmowego (SPS). Kolejnym osiągnięciem Doktorantki było bardzo staranne przeprowadzenie analizy mikrostruktury, składu fazowego oraz wybranych właściwości mechanicznych (twardość i odporność na kruche pękanie) wytworzonych kompozytów.

Część eksperymentalną kończy wykonanie wydruków metodą DLP elementów o złożonej geometrii (kół zębatych). Uzyskane wydruki dobrze odzwierciedlały założony kształt i były pozbawione pęknięć i rozwarstwień. Po obszernym, bo liczącym 7 stron, podsumowaniu wyników badań Autorka sformułowała wnioski. Zdaniem Recenzenta są one sformułowane prawidłowo. Wyniki zawarte w rozprawie są dobrze opracowane i udokumentowane, zawierają szereg interesujących i ważnych informacji, zarówno z naukowego, jak i technologiczno-aplikacyjnego punktu widzenia. Oceniając część doświadczalną rozprawy z całym przekonaniem stwierdzam, że wykonane zostały badania, które pozwalają na wyciągnięcie głównych i dobrze udokumentowanych wniosków. Wszystkie eksperymenty zostały przeprowadzone bardzo starannie i prawidłowo, a interpretacja wyników nie budzi wątpliwości recenzenta. Ponadto, zarówno tekst, jak i grafika pracy zostały doskonale dopracowane pod względem edytorskim.

Do **głównych osiągnięć** recenzowanej pracy doktorskiej Pani mgr inż. Joanny Tańskiej recenzent zalicza:

- a) Opracowanie nowych, wodnych oraz organicznych zawiesin, w których faza metaliczna była wprowadzana w postaci soli – acetylacetonianów niklu i molibdenylu. Tego typu układy nie były wcześniej stosowane w wytwarzaniu nanokompozytów ceramiczno-metalicznych metodami formowania w oparciu o druk 3D.
- b) Wytworzenie technikami koloidalnymi kształtek ceramiczno-metalicznych o dobrych właściwościach zarówno w stanie surowym, jak i po procesie spiekania.
- c) Wytworzenie kompozytów ceramika-metal z fotoutwardzalnych dyspersji zawierających jednocześnie cząstki ceramiczne i metaliczne lub prekursory fazy metalicznej.
- d) Aplikacyjny charakter pracy.
- e) Zrealizowanie trudnego, czasochłonnego i interdyscyplinarnego celu pracy.
- f) Dobrze udokumentowana część doświadczalna obejmująca wiele zagadnień.

3. Uwagi i pytania do Doktorantki

- a) Autorka rozprawy zrealizowała bardzo obszerną część doświadczalną obejmującą wytworzenie kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo}$, w skali mikrometrów (proszki Ni i Mo) oraz w skali nanometrów (prekursory fazy metalicznej) oraz kompozyty oparte na ZrO_2 , a także stosowała trzy różne techniki formowania z układów koloidalnych: odlewanie z gęstwy, odlewanie żelowe, druk 3D połączony z fotopolimeryzacją. Dodatkowo zastosowała dwie różne techniki spiekania: spiekanie swobodne i spiekanie iskrowo-plazmowe. Zdaniem recenzenta na końcu rozdziału „Wyniki i dyskusja” zabrakło wykresu lub tabeli ilustrującej uogólnienie wyników badań. Który z otrzymanych kompozytów Doktorantka uważa za najlepszy ?
- b) Autorka słusznie stwierdziła, że wyniki badań gęstości względnej w stanie surowym są obarczone pewnym błędem wynikającym z obecności dodatków w próbce, które w procesie wysokotemperaturowym ulegają rozkładowi. Czy na obecnym etapie badań można oszacować wartości gęstości względnej skorygowanej o wspomniane dodatki ?
- c) Doktorantka tłumaczy nazwę anglojęzyczną SPS (*ang. Spark Plasma Sintering*) – jako *spiekanie wspomagane polem elektrycznym*, w literaturze polskojęzycznej raczej używa się terminu *spiekanie iskrowo-plazmowe*.

Powyższe uwagi lub pytania mają charakter polemiczny i nie wpływają na wysoką ocenę pracy.

4. Wniosek końcowy

Recenzent pragnie z naciskiem podkreślić, że bardzo wysoko ocenia omawianą rozprawę doktorską. Zawiera ona cenne informacje na temat nowych, wodnych i organicznych zawiesin, z których mogą być formowane nanokompozyty o małej zawartości fazy metalicznej i jednocześnie o dużo lepszych właściwościach użytkowych od klasycznych mikrokompozytów z dużą zawartością fazy metalicznej. W połączeniu z drukiem 3D pojawiła się więc możliwość opracowania nowej generacji nanokompozytów o złożonej geometrii. W związku z tym przedstawione wyniki badań mają także duże znaczenie aplikacyjne. Reasumując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa Pani mgr inż. Joanny Moniki Tańskiej pt.: „Związki koordynacyjne niklu i molibdenu jako prekursory fazy metalicznej w formowaniu koloidalnym kompozytów o osnowie ceramicznej” spełnia wszystkie warunki stawiane przez ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 r., wnosząc więc do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o przyjęcie

rozprawy i dopuszczenie Pani mgr inż. Joanny Moniki Tańskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie pracy:

W ocenie recenzenta praca doktorska Pani mgr inż. Joanny Moniki Tańskiej prezentuje bardzo wysoki poziom merytoryczny, a przedstawione wyniki badań niosą w sobie ogromny potencjał aplikacyjny. Na podkreślenie zasługuje także strona metodologiczna pracy, albowiem w trakcie jej realizacji dołożono wszelkich starań, aby uzyskać najwyższej jakości wyniki eksperymentalne na każdym etapie procesu technologicznego. Praca obejmuje bardzo rozległą tematykę badawczą z uwagi na różne techniki formowania, ze szczególnym uwzględnieniem druku 3D oraz różne układy kompozytów. W pracy zastosowano także wiele technik badawczych niezbędnych do prawidłowej oceny procesu wytwarzania oraz oceny właściwości finalnych nanokompozytów.

Większość wyników badań związanych bezpośrednio z rozprawą doktorską zostało rozpowszechnione w czterech publikacjach naukowych, z czego dwie znajdują się w czasopismach z listy JCR, w których Doktorantka jest pierwszym współautorem (odpowiednio za 200 i 140 pkt. MNiSW). Ponadto Doktorantka jest pierwszym współautorem jednego patentu oraz współautorem dwóch zgłoszeń patentowych. Brała też udział w siedmiu projektach badawczych. Mając na uwadze wszystkie ww. fakty, wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Inżyniera Chemiczna Politechniki Warszawskiej o wyróżnienie rozprawy.

