



Prof. dr hab. inż. Zbigniew Pędzich  
AGH w Krakowie  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
Katedra Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych  
pedzich@agh.edu.pl tel. 693 772 169

Kraków, 11 sierpnia 2021r.

## RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Więclaw-Midor

pt. „Fotoutwardzalne masy ceramiczne do formowania metodami druku 3D”

Recenzję sporządzono na podstawie pisma Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej, prof. dr hab. inż. Tomasza Sosnowskiego z 24 czerwca 2021r.

Przedstawiona do recenzji praca liczy łącznie 229 stron. W pracy znajduje się łącznie 118 rysunków i 21 tabel, numerowanych łącznie dla całej pracy. Cytowana literatura to 155 pozycji. Praca zakończona jest podsumowaniem oraz listą ośmiu wniosków szczegółowych wynikających z badań Doktorantki.

Rozprawa zredagowana jest w sposób tradycyjny, w którym na początku umieszcza się tzw. część literaturową, czyli przegląd stanu wiedzy w obszarach dotyczących problematyki rozprawy doktorskiej, potem następuje sformułowanie tezy rozprawy i celu pracy, a główną treść rozprawy stanowi opis przeprowadzonych eksperymentów, przedstawienie ich wyników, dyskusja nad nimi oraz podsumowanie wraz z wnioskami wpływającymi z wykonanej pracy. Recenzent osobiście jest bardzo przychylny temu podejściu, bo pozwala ono na stosunkowo łatwe uporządkowanie i klarowne przedstawienie tego co Doktoranci chcą przekazać w rozprawie. W tym konkretnym przypadku, jest to szczególnie ważne, gdyż praca jest bardzo obszerna, obejmuje kilka zagadnień szczegółowych i zapanowanie nad klarownym przekazem idei i omówienie uzyskanych rezultatów, nie było zadaniem banalnym.

Tytuł rozprawy „Fotoutwardzalne masy ceramiczne do formowania metodami druku 3D” precyzyjnie lokuje temat badawczy w jednym z najważniejszych obszarów zainteresowań współczesnej technologii ceramiki spiekanej, może nawet najważniejszym. Jak trafnie opisała Doktorantka we wprowadzeniu, problematyka formowania skomplikowanych kształtów jest kluczowa dla nowoczesnej, spiekanej ceramiki funkcjonalnej i konstrukcyjnej. Dotyczy to zarówno wyrobów w skali makro jak i mikro. W tym drugim przypadku problemy technologiczne zdają się być nawet poważniejsze. W obecnych czasach przyjmuje się, że najlepszym rozwiązaniem kłopotów z formowaniem skomplikowanych kształtów mogą być techniki przyrostowe (ang. *additive manufacturing*) stąd ogromna ilość prac w tej tematyce, rosnąca z roku na rok oraz rosnące znaczenie zagadnienia na konferencjach ceramicznych, gdzie formowanie przyrostowe jest tematem samodzielnych sesji. Dla efektywnego i zadawalającego jakościowo procesu formowania kluczowe jest użycie takich czynników polimeryzujących, które zapewnią najlepszą jakość i akceptowalną ekonomicznie wydajność procesu. Nie można również pomijać aspektów ekologicznych i ekonomicznych używanych substancji. Wybór tematyki rozprawy oceniam jako szczególnie aktualny z punktu widzenia zainteresowania badaczy i technologów w kategoriach światowych.

Oceniając poszczególne części rozprawy stwierdzam, że część literaturowa jest napisana w sposób wzorcowy. Omawia ona wszystkie tematy istotne dla pracy w odpowiednich proporcjach. Pokrótce omówione zostały zagadnienia związane z zawiesinami koloidalnymi i technikami formowania wyrobów o skomplikowanych kształtach, z kolei główny nacisk położony został na omówienie fotopolimeryzacji, jej rodzajów oraz roli poszczególnych składników fotoutwardzalnych mas ceramicznych z uwzględnieniem rozkładu fazy organicznej jako ważnego etapu technologicznego w badanych procesach. Część dotyczącą fotopolimeryzacji uważam za opracowaną wręcz podręcznikowo i mogę polecić wszystkim w celach edukacyjnych i jako użyteczną wskazówkę dla własnych badań.

Po podsumowaniu części literaturowej Doktorantka przechodzi do sformułowania celu badań i tezy pracy, w tej właśnie kolejności. Wydaje mi się, że logika przedstawienia powinna być odwrotna, tzn. najpierw powinna być sformułowana teza, a potem postawione cele badawcze, jako z niej wynikające. Tym niemniej nie mam zbyt wielkiego problemu z taką kolejnością bo teza jest postawiona poprawnie - „w technologii druku 3D materiałów

ceramicznych możliwe jest zastąpienie układów organicznych układami wodnymi o zbliżonych głębokościach sieciowania i przy zachowaniu dobrych właściwości wydrukowanych obiektów ceramicznych”. Na podstawie obecnego stanu wiedzy, tak postawiona teza nie jest trywialna. O ile jej pierwsza część „w technologii druku 3D materiałów ceramicznych możliwe jest zastąpienie układów organicznych układami wodnymi ..” jest w dokonaniach światowych faktem, o tyle druga część „...o zbliżonych głębokościach sieciowania i przy zachowaniu dobrych właściwości wydrukowanych obiektów ceramicznych” nie jest już taka oczywista. I ta część tezy jest podstawą do określenia celów, które Doktorantka postawiła przed sobą: „opracowanie fotoutwardzalnych dyspersji ceramicznych dla potrzeb druku 3D tworzyw ceramicznych, które pozwoliłyby zminimalizować użycie rozpuszczalników organicznych i wysoce toksycznych monomerów”. Rozumiem, że chodzi o dyspersje spełniające wymienione w tezie warunki dotyczące głębokości sieciowania i końcowe właściwości wyrobów. Uważam, że trafne jest również rozwinięcie celów pracy poprzez sprecyzowanie celów szczegółowych oraz wyodrębnienie celów aplikacyjnych.

Część eksperymentalna rozpoczyna się od precyzyjnego zdefiniowania użytych w pracy substancji, proszków ceramicznych, monomerów, fotoinicjatorów i in., po czym następuje krótki opis metodyki badawczej oraz stosowanych technik badawczych. Ponieważ Doktorantka badania prowadziła dość obszernie, to ten krótki opis zajmuje 20 stron co jest w pełni usprawiedliwione.

Kluczową częścią rozprawy jest część przedstawiająca wyniki przeprowadzonych badań i ich dyskusję. Ta część dominuje w monografii nie tylko ilościowo, ale przede wszystkim jakościowo. Ponieważ cele pracy zostały określone całościowo, tzn. zadanie do wykonania polegało na przygotowaniu proszku ceramicznego (modyfikacja powierzchni), przygotowaniu masy fotoutwardzalnej, przeprowadzeniu procesu formowania, usunięciu polimeru oraz finalnie spieczeniu wyrobu, to realizacja celu wymagała użycia wielu metod eksperymentalnych dla charakterystyki wyrobów w poszczególnych etapach realizowanej technologii.

Nie dziwi zatem, że wybór „tylko” dwu rodzajów fotopolimeryzacji (rodnikowej i kationowej) oraz dwu technik formowania (stereolitografii i tzw. robocastingu) zaowocował powstaniem sporej ilości danych eksperymentalnych, którą określam jako ponadstandardową dla rozprawy doktorskiej.

Eksperyment realizowany w pracy w zasadzie polega na opracowaniu całego ciągu technologicznego, ważne jest zatem precyzyjne, krok po kroku definiowanie stanu materiału i opisywanie parametrów technologicznych w poszczególnych etapach całego procesu. Pod tym względem praca Pani Więclaw-Midor należy do wzorcowych. Od samego początku precyzyjnie ustalane są parametry modyfikacji powierzchni proszków, opis stanu powierzchni (FTIR, potencjał zeta, SEM) i stosowanych polimerów (temperatura zeszklenia, skurcz polimeryzacyjny). Bardzo szczegółowo kontrolowana jest reologia stosowanych monomerów, zestawionych mas lejnych oraz głębokość ich sieciowania.

Konsekwentnie po uzyskaniu wyrobów w stanie surowym scharakteryzowana została ich wytrzymałość i odkształcenie, jako istotne parametry technologiczne. Sporą pomocą w ocenie jakości mikrostruktury są mikroskopowe obserwacje przełamów ukazujące stopień jednorodności wyrobów na tym etapie. Zauważone znaczne przestrzenie międzywarstwowe połączone mostkami polimerowymi lub ich brak, w zależności od rodzaju polimeryzacji stanowią cenną pomoc dla oceny przebiegu procesów polimeryzacji, jest również wskazówką technologiczną. Za bardzo wartościowe ustalenie uważam potwierdzenie, że polimeryzacja rodnikowa i kationowa prowadzą do podobnego stopnia zagęszczenia wyrobu surowego (86-87% gęstości teoretycznej). Zupełnie inne są jednak ich mikrostruktury i właściwości mechaniczne. Próbkę z monomerami oksetanowymi są zdecydowanie sztywniejsze, bardziej kruche, mają również mniejsze niejednorodności międzywarstwowe.

Z kolei Doktorantka stwierdziła, że dyspersje polimeryzowane kationowo mają potencjał do lepszego stopnia upakowania (do 94%), jednak udało się je zrealizować jedynie dla układów z  $\text{SiO}_2$ . Ze względu na różnicę w wielkości ziaren  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$  nie można wykluczyć, że to lepsze upakowanie, było również spowodowane większym rozmiarem ziaren  $\text{SiO}_2$ , nie tylko samym przebiegiem polimeryzacji (proszę o odniesienie się do tej uwagi w czasie dyskusji podczas obrony). Lepsze upakowanie na tym etapie stanowi spore udogodnienie dla procesu spiekania, umożliwiając lepsze zagęszczenie materiału i lepszą adhezję warstw. Obszar połączenia poszczególnych warstw jest miejscem, decydującym o wielkości wad w spieczonym materiale i z tego tytułu decyduje o jego parametrach mechanicznych. Przeprowadzone badania termogravimetryczne pozwalają na ocenę warunków odprowadzania polimerów z surowego wyrobu i pokazują, że jest możliwe stosunkowo „łagodne” wyprowadzenie fazy organicznej do temperatur 400-500 °C.

Spiekanie uformowanych kształtek ceramicznych pokazało, że jest możliwe ich zagęszczenie na poziomie przekraczającym 95% gęstości teoretycznej. Jest to rezultat odpowiadający najlepszym osiągnięciom w tej technologii w laboratoriach światowych. Pokazuje to jednocześnie aktualny stan techniki i potrzebę dalszego rozwoju badanej technologii.

Generalnie uważam, że praca napisana jest bardzo ładną polszczyzną, dobrze skonstruowanymi zadaniami, poprawnymi gramatycznie. Nie jest to standardem w pracach opisujących technologię i dotyczących nomenklatury chemicznej, zatem zasługuje na podkreślenie. Chociaż muszę zauważyć, że gdy przeczytałem pierwsze zdanie wprowadzenia: „Głównym kierunkiem rozwoju we współczesnym przemyśle jest poszukiwanie materiałów o unikalnych właściwościach i skomplikowanym kształcie”, pojawił się niepokój, bo nie znam „materiału o skomplikowanym kształcie”. Ale okazało się to jedyną wpadką stylistyczną (powtórzoną niestety w podsumowaniu). Wiadomo jednak, że zawsze najtrudniej jest zacząć.

Sugerowałbym również wcześniejsze niż na stronie 79 wyjaśnienie sformułowania „żyjąca polimeryzacja”, używanego kilkakrotnie w poprzedzającym tekście, a niekoniecznie intuicyjnie zrozumiałego.

Jeśli praca dotyczy jednocześnie chemii oraz materiału polikrystalicznego, to oczywiście musi pojawić się kłopot nomenklaturowy: kiedy mówimy o strukturze, a kiedy o mikrostrukturze? Generalnie Doktorantka poradziła sobie z tym labiryntem nieźle, jedynie na stronach 193, 194, a przede wszystkim 202 zamiast „struktura” proponowałbym użycie słowa „mikrostruktura”.

Po obszernym podsumowaniu pracy, które w zwięzły sposób porządkuje całość przeprowadzonych prac, Doktorantka wymienia osiem wniosków szczegółowych, które są według niej najistotniejszymi rezultatami przeprowadzonych eksperymentów. Przedstawione wnioski wypływają bezpośrednio z badań Doktorantki. Pierwszy wniosek potwierdza udowodnienie założonej tezy. Pozostałe dotyczą realizacji założonych celów pracy oraz zaobserwowanych faktów eksperymentalnych będących cennymi wskazówkami co do kierunków dalszych prac aplikacyjnych.

Podsumowując swoją ocenę rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Więclaw-Midor pt. „Fotoutwardzalne masy ceramiczne do formowania metodami druku 3D” stwierdzam, że Doktorantka w pełni zrealizowała postawione zadanie badawcze i udowodniła postawioną

tezę. Postawione cele rozprawy w zostały osiągnięte w oparciu o kompetentnie przeprowadzone studium literaturowe, przeprowadzone eksperymenty oraz interpretację wyników badań. Zawarte w rozprawie wnioski są znakomicie udokumentowane.

Doktorantka wykazała swoimi pracami dużą kompetencję i inwencję w realizacji zadania badawczego o istotnym poziomie trudności. Potrafiła odpowiednio dobrać metody badań dla właściwego doboru parametrów procesów technologicznych o wysokim stopniu skomplikowania. We właściwy sposób używała metod charakteryzujących właściwości uzyskanych materiałów. Uzyskane przez Doktorantkę w toku realizacji prac eksperymentalnych wyniki stanowią nowatorski wkład w dziedzinę technologii spiekanych materiałów ceramicznych, a niektóre z nich są nowością w skali światowej (np. wpływ polimeryzacji kationowej w zestawionych w masach na formowanie się ostatecznej mikrostruktury spieków).

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Anny Więclaw-Midor pt. „Fotoutwardzalne masy ceramiczne do formowania metodami druku 3D” z nadmiarem spełnia wymogi przedstawione w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym (...) (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.), a w szczególności zawarty w Art. 13 ust. 1 wymóg, że rozprawa doktorska powinna „stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego (...) oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej (...) oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej (...)”. W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Anny Więclaw-Midor do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.

Biorąc pod uwagę znakomity warsztat badawczy Pani mgr. inż. Anny Więclaw-Midor, istotne naukowo rezultaty Jej badań, które mają również duży potencjał aplikacyjny, wnoszę o wyróżnienie Jej rozprawy doktorskiej.



