

Rzeszów, dn. 19.08.2021

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. Anny Więclaw-Midor pt.: „Fotoutwardzalne masy ceramiczne do formowania metodami druku 3D”**

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej z dn. 22.06.2021, uchwała RNDICH.6a-5.2021.

#### **Przedmiot recenzji**

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska autorstwa mgr inż. Anny Marii Więclaw-Midor 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 229 stron, w tym 118 rysunków i 21 tabel. Liczba cytowanych pozycji bibliograficznych wynosi 155.

#### **1. Wybór tematu i określenie problematyki badawczej**

Typowy proces ceramiczny to wytworzenie proszku, uformowanie go w zaprojektowany kształt, a następnie w procesie spiekania uzyskanie polikrystalicznego wyrobu o zaplanowanej mikrostrukturze. W przypadku wytwarzania ceramiki specjalnej o złożonych kształtach bardzo istotny jest proces formowania. Powinien on zapewnić dużą gęstość i wytrzymałość mechaniczną w stanie surowym, a także jednorodność zagęszczenia, co umożliwi wytwarzanie elementów o skomplikowanej geometrii przy jednoczesnym zminimalizowaniu lub wyeliminowaniu drogiej obróbki końcowej narzędziami diamentowymi. Ponadto istotny jest szybki czas formowania oraz stosowanie przyjaznych środowisku związków wspomagających proces formowania. Związki organiczne wspomagające proces formowania powinny być nietoksyczne, a produkty wypalania nie

powinny być uciążliwe dla środowiska. W związku z tym w skali światowej opracowano wiele technik umożliwiających wykonanie kształtek ceramicznych o złożonej geometrii i jednocześnie o wysokiej gęstości oraz odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej w stanie surowym. Przykładem tradycyjnych metod formowania spełniających ten warunek są: formowanie przez prasowanie z użyciem spoiw organicznych umożliwiających przeprowadzenie ubytkowej obróbki mechanicznej w stanie surowym (cięcie, skrawanie, frezowanie, wiercenie) w celu uzyskania złożonego kształtu, a także odlewanie z zawiesiny żelującej i bezpośrednie odlewanie koagulacyjne.

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 (w odróżnieniu od technik ubytkowych np. obróbki skrawaniem) – możliwe jest wytwarzanie elementów niemożliwych do otrzymania tradycyjnymi metodami. Zastosowanie procesu drukowania 3D do wytwarzania ceramiki pozwala także na większą szybkość otrzymywania wyrobów, eliminuje ograniczenia narzędziowe, a także gwarantuje powtarzalność procesu produkcyjnego. W przeciwieństwie do tradycyjnych metod formowania, drukowanie 3D odtwarza kształt na podstawie zaprojektowanego w programie graficznym modelu i nie wymaga stosowania form o złożonym kształcie. Jest to szczególnie istotne np. w biomateriałach ceramicznych, gdzie trzeba dopasować kształt i rozmiar w odniesieniu do indywidualnego pacjenta. Dodatkową zaletą drukowania 3D jest fakt, że wspomniana technika nie pozostawia odpadów. Bardzo ważną rolę w drukowaniu 3D ceramiki pełnią dodatki organiczne, które muszą zapewnić odpowiednie warunki reologiczne drukowanej masie, a po procesie drukowania zapewnić utrzymanie zaprojektowanego kształtu. W związku z tym istotnym zagadnieniem jest opracowanie dodatków organicznych, które spełniają warunki dla danej metody formowania 3D, a jednocześnie są nietoksyczne w procesie przygotowania masy ceramicznej, a w procesie wysokotemperaturowym będą wypalać się przede wszystkim do dwutlenku węgla i pary wodnej. W tym właśnie obszarze wpisuje się recenzowana rozprawa, w której Doktorantka podjęła się trudnego tematu opracowania fotoutwardzalnych mas ceramicznych do formowania metodami druku 3D, które pozwoliłyby zminimalizować zużycie wysoce toksycznych rozpuszczalników organicznych i wysoce toksycznych monomerów. Ze względu na wagę omawianego zagadnienia, wybór tematu opiniowanej rozprawy doktorskiej należy więc uznać za w pełni prawidłowy. Nowatorski charakter rozprawy polega na opracowaniu

wodnych, fotoutwardzalnych mas ceramicznych, które mogą być konkurencyjne dla obecnie stosowanych dyspersji ceramicznych bazujących jedynie na organicznych dodatkach dyspergujących.

Celem badań opiniowanej rozprawy doktorskiej było opracowanie dwóch grup fotoutwardzalnych dyspersji dla potrzeb druku 3D tworzyw ceramicznych, które pozwoliłyby zminimalizować użycie rozpuszczalników organicznych i wysoce toksycznych monomerów. Pierwsza grupa dyspersji ceramicznych zawierała wodne roztwory monomerów akrylanowych i dimetakrylanowych sieciujących według mechanizmu rodnikowego. Druga grupa zawierała monomery oksetanowe, sieciujące według mechanizmu kationowego. Dotychczas zastosowanie ww. dyspersji dla potrzeb druku 3D tworzyw ceramicznych nie było opisane w literaturze. Szczegółowym celem badań było określenie wpływu poszczególnych komponentów ceramicznych ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , oraz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z naniesioną powłoką  $\text{SiO}_2$ ) dyspersji fotoutwardzalnych na właściwości reologiczne zawiesin, głębokość sieciowania oraz właściwości uformowanych próbek w stanie surowym i po procesie spiekania. Aplikacyjnym celem badań było otrzymanie z fotoutwardzalnych dyspersji obiektów ceramicznych o złożonej geometrii dwiema technikami druku 3D – stereolitografii i drukowania ekstruzyjnego (ang. *robocasting*). Zdaniem recenzenta problematyka badawcza pracy jest niezwykle ważna ze względu na poruszone w niej nowe aspekty poznawcze i aplikacyjne.

## **2. Ocena merytoryczna rozprawy**

Rozprawa tradycyjnie podzielona została na część literaturową oraz część eksperymentalną. Udział części eksperymentalnej stanowi około 65% 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 155 pozycji literaturowych, z których dużą część stanowi literatura związana z szeroko rozumianą tematyką formowania metodą stereolitografii i drukowania ekstruzyjnego 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.

Na początku części literaturowej Autorka przedstawiła rolę związków organicznych w technologii ceramiki. Następnie opisała ceramiczne układy koloidalne oraz struktury typu rdzeń–powłoka. Kolejne podrozdziały to opis metod formowania kształtek ceramicznych o złożonej geometrii oraz główne problemy związane z wytwarzaniem tych elementów. Następnie przedstawione są przyrostowe techniki formowania ze szczególnym uwzględnieniem metod stosowanych w części doświadczalnej rozprawy – stereolitografii i drukowania ekstruzyjnego (ang. *robocasting*). W kolejnych podrozdziałach Doktorantka przedstawiła opis polimeryzacji rodnikowej oraz polimeryzacji kationowej inicjowanej światłem, a następnie opisała rolę poszczególnych składników w fotoutwardzalnych masach ceramicznych. Fotoutwardzalna masa ceramiczna zawiera dużą ilość fazy organicznej, która musi zostać usunięta w procesie wypalania, stąd kolejny podrozdział - rozkład termiczny fazy organicznej. 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.

Część doświadczalna rozprawy zawiera bardzo obszerne wyniki badań własnych Autorki nad opracowaniem wodnych, fotoutwardzalnych mas ceramicznych do formowania ceramiki zaawansowanej metodami stereolitografii oraz drukowania ekstruzyjnego. Autorka zastosowała dwa proszki ceramiczne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$ , a także wytworzyła proszki typu rdzeń-powłoka ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ), co było konieczne dla utwardzenia warstw ceramicznych metodą polimeryzacji kationowej. Do sporządzenia fotoutwardzalnych mas ceramicznych Doktorantka zastosowała szereg monomerów organicznych polimeryzujących według mechanizmu rodnikowego: akrylan 2-hydroksyetylu (HEA), akrylan 2-karboksyetylu (CEA), dimetakrylan glikolu trietylenowego (TEGDMA), dimetakrylan glikolu poli(propylenowego) (PPGDMA). Zastosowała także monomery oksetanowe o nazwie handlowej Curalite Ox i Curalite Ox Plus polimeryzujące według mechanizmu kationowego. Autorka określiła właściwości reologiczne ww. monomerów oraz wyznaczyła temperatury zeszklenia odpowiadającym im polimerom. W kolejnym, bardzo obszernym, etapie badań Doktorantka dokonała oceny wpływu poszczególnych komponentów na właściwości reologiczne mas ceramicznych oraz na głębokość sieciowania. Wyniki tych badań pozwoliły wytypować najbardziej korzystne składy mas ceramicznych do odlewania folii oraz druku 3D. W celu

zasymulowania druku 3D Doktorantka wykonała czterowarstwowe folie z wykorzystaniem reakcji fotopolimeryzacji, a następnie scharakteryzowała skurcz polimeryzacyjny, skurcz objętościowy, gęstość oraz wytrzymałość na zginanie w stanie surowym, a także oceniła mikrostrukturę w stanie surowym. Kolejny etap badań obejmował analizę termiczną sprzężoną ze spektrometrią mas, co pozwoliło dobrać właściwy program nagrzewania próbek do temperatury spiekania, a także, co najważniejsze, wyniki tych badań wykazały, że głównymi produktami rozkładu fazy organicznej są dwutlenek węgla i para wodna, co z ekologicznego punktu widzenia jest bardzo pozytywnym i korzystnym zjawiskiem. Po procesie spiekania próbki korundowe charakteryzowano pod względem wytrzymałości na zginanie, gęstości i twardości Vickers'a. Na podstawie tych badań Doktorantka wytypowała wodne dyspersje ceramiczne zawierające w swoim składzie monomery akrylanowe i dimetakrylanowe, z których możliwe jest uzyskanie spieków o gęstości względnej powyżej 95%, które charakteryzują się dobrymi parametrami mechanicznymi. Część eksperymentalną kończy wykonanie wydruków 3D metodą stereolitografii i drukowania ekstruzyjnego z wybranych wodnych dyspersji korundowych zawierających monomery akrylanowe i dimetakrylanowe. Uzyskane wydruki 3D dobrze odzwierciedlały założony kształt i były pozbawione pęknięć i rozwarstwień. Po obszernym, bo liczącym 6 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.

Do głównych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Marii Więclaw-Midor należy zaliczyć:

2.1. Opracowanie wodnych, fotoutwardzalnych dyspersji ceramicznych na bazie submikronowego korundu oraz monomerów akrylanowych i dimetakrylanowych. Tego typu dyspersje mogą być konkurencyjne dla obecnie stosowanych mas ceramicznych bazujących jedynie na organicznych środkach dyspergujących.

- 2.2. Opracowanie warunków reakcji fotopolimeryzacji kationowej w utwardzaniu mas ceramicznych przeznaczonych do druku 3D na bazie monomerów oksetanowych oraz proszków  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  o strukturze rdzeń-powłoka.
- 2.3. Aplikacyjny charakter pracy.
- 2.4. Zrealizowanie trudnego, czasochłonnego i interdyscyplinarnego celu pracy.
- 2.5. Bardzo dobrze udokumentowana część doświadczalna.

### 3. Uwagi i pytania do Doktorantki

Autorka rozprawy nie ustrzegła się jednak kilku drobnych nieścisłości lub pomyłek, które zostały wypunktowane poniżej:

- 3.1. W tekście pracy pojawiają się pewne sformułowania dotyczące spiekania, których raczej należy unikać w rozprawie doktorskiej (str. 5, 79, 109). „W etapie spiekania tworzyw ceramicznych faza organiczna ulega całkowitemu rozkładowi termicznemu”. Faza organiczna ulega rozkładowi termicznemu w znacznie niższym zakresie temperatury, podczas ogrzewania kształtek do temperatury spiekania. Co innego jest ogrzewanie kształtek do temperatury spiekania, a co innego spiekanie. Spiekanie w przypadku materiałów jednofazowych zachodzi w zakresie 0,5 – 0,9 temperatury topnienia w skali bezwzględnej, a więc w wyższej temperaturze niż zakres temperatury rozkładu dodatków organicznych.
- 3.2. Drobne błędy językowe, np. reakcja „biegnie”, a powinno być „przebiega” (str. 167).
- 3.3. W całej pracy używany jest termin „wytrzymałość mechaniczna na zginanie”, zdaniem recenzenta wystarczy „wytrzymałość na zginanie”.
- 3.4. W tabelach 19 i 20 (str. 176-177) zamiast „gęstość względna” powinno być „gęstość względna kompozytu”. Chociaż objaśnienie odnośnie kompozytu ceramiczno-polimerowego jest umieszczone w tekście, to taki zapis powinien być umieszczony także w tabeli. Gęstość względna w stanie surowym dotyczy upakowania cząstek ceramicznych i teoretycznie nie powinna przekraczać 74%.
- 3.5. Podpis pod rysunkiem nr 109 (str. 198) „Wykres zależności siły nacisku od odkształcenia dla próbek z układów rodnikowych otrzymany z badania wytrzymałości na zginanie”. Znając siłę nacisku podczas niszczenia próbki obliczamy wytrzymałość na zginanie, a nie odwrotnie.

3.6. Dlaczego wartości siły nacisku w badaniach wytrzymałościowych dla próbek w stanie surowym (rys. 95, str. 178) są dużo większe niż dla próbek po spiekaniu (rys. 109, str. 198)?

Powyższe uwagi 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, fotoutwardzalnych dyspersji ceramicznych zawierających wodę jako rozpuszczalnik, przeznaczonych do formowania metodami druku 3D. Tego typu dyspersje mogą być konkurencyjne dla obecnie stosowanych mas ceramicznych bazujących jedynie na organicznych środkach dyspergujących. W związku z tym przedstawione wyniki badań mają także duże znaczenie aplikacyjne. Reasumując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa Pani mgr inż. Anny Marii Więclaw-Midor pt.: „Fotoutwardzalne masy ceramiczne do formowania metodami druku 3D” spełnia wszystkie warunki stawiane przez art.13-ty ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dziennik Ustaw z dn. 14.03.2003 wraz z późniejszymi zmianami) oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. - Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1669, z późn. zm.), wnoszę więc do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr inż. Anny Marii Więclaw-Midor do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

