

Imię i nazwisko recenzenta:

dr hab. inż. Rafał Zybala

Dane adresowe:

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

Al. Lotników 32/46,

02-668 Warszawa,

21.01.2025 r., Warszawa

(data i miejsce)

POLITECHNIKA POZNAŃSKA WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ		
DNIA	23 -01- 2025	DNIA
WPŁYNĘŁO		

DF-63/20/2025

Recenzja pracy doktorskiej

Pani mgr inż. Marii Wiśniewskiej

(imię i nazwisko doktoranta / doktorantki)

pod tytułem „Opracowanie technologii wytwarzania metodą FAST/SPS kompozytów ZrO_2 -CNTs przeznaczonych na osłony termiczne” przygotowanej pod kierunkiem:

Pana dr. hab. Mirosława Szybowicza, prof. PP
(promotora)

Pana dr. hab. inż. Dariusza Garbca
(promotora pomocniczego)

1. Podstawa opracowania

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Poznańskiej.

Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.)

Opinia dotycząca przedmiotowej rozprawy doktorskiej zawiera trzy elementy:

- 1) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dyscyplinie inżynieria materiałowa;
- 2) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę ubiegającej się o nadanie stopnia doktora;
- 3) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

2. Charakterystyka i opis rozprawy

2.1 Tytuł rozprawy doktorskiej aktualność podjętego tematu

Potrzeba zastosowania osłony termicznej jest jednym z kluczowych elementów dla pojazdów poruszających się poza atmosferą ziemską i wymagane jest, by zastosowane w niej materiały zaawansowane spełniały szereg wymagań technologicznych, w szczególności związanych z właściwościami termicznymi. Wykorzystana technologia FAST/SPS należy do niekonwencjonalnych technologii spiekania materiałów proszkowych i pozwala wytwarzać materiały o unikatowych właściwościach.

Z tego punktu widzenia podjęte przez Autorkę ocenianej rozprawy badania i przedstawiona metodyka, są w pełni uzasadnione zarówno z naukowego jak i wdrożeniowego punktu widzenia. Tematykę rozprawy, która dotyczy monolitycznej osłony termicznej wytworzonej za pomocą technologii FAST/SPS, należy ocenić jako aktualną, a przedstawione wyniki stanowią unikatowe rozwiązanie na skalę światową.

2.2 Charakterystyka i ocena rozprawy - ocena metodyczna (ocena układu rozprawy doktorskiej, ocena zastosowanego piśmiennictwa)

W swojej rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Maria Wiśniewska podjęła próbę opracowania technologii wytwarzania metodą FAST/SPS kompozytów ceramika – włókna węglowe (ZrO_2 -CNTs) przeznaczonych na monolityczne osłony termiczne, do zastosowań w sektorze kosmicznym.

Przewód doktorski został otwarty w dyscyplinie „Inżynieria Materiałowa” a recenzowana rozprawa doskonale mieści się w tej dyscyplinie. Układ rozprawy doktorskiej ma prawidłową budowę, biorąc pod uwagę przedstawienie obszernego wstępu obejmującego 47 stron i 3 trzech publikacji, które stanowią spójny tematycznie cykl artykułów opublikowanych w recenzowanych czasopismach naukowych, znajdujących się w aktualnym wykazie czasopism naukowych.

Rozprawa podzielona jest na 8 części, w których przedstawione zostały: dorobek naukowy Autorki, opis opracowanej technologii, wyniki badań, podsumowanie, literatura, wykaz prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej oraz oświadczenia współautorów.

We wstępie i w opisie opracowanej technologii Autorka w przejrzysty i metodyczny sposób przedstawia kluczowe zagadnienia związane z podjętym problemem badawczym. Opisuje bieżące możliwości i potrzeby technologiczne w odniesieniu do materiałów stosowanych na osłony termiczne oraz do technologii wytwarzania materiałów spiekanych techniką FAST/SPS. Autorka słusznie zauważa, że pomimo wielu zalet technologii FAST/SPS istnieje kilka ograniczeń, wśród których kluczowym jest ograniczenie wymiarowe

i geometryczne. Obecnie większość jednostek naukowo-badawczych posiada urządzenie mogące spiekać próbki o maksymalnej średnicy od kilkudziesięciu do 250 mm, a największe urządzenie FAST/SPS umożliwia wytwarzanie spieków o średnicy 560 mm. Jednak, aby możliwe było wykonanie osłony termicznej odpowiadającej wymiarom wskazanym przez partnera przemysłowego, firmę Azimut Space, to jest średnicy 830 mm, wymagane było opracowanie technologii pozwalającej na wykonanie demonstratora osłony termicznej, o kształcie odpowiadającym wycinkowi całej osłony o średnicy 75mm. Na materiały przeznaczone do badań wybrano jednoskośny proszek cyrkonu $m\text{-ZrO}_2$ z dodatkiem nanorurek węglowych MWCNT w ilościach 3%, 5%, 10% i 20% objętościowo. Jednak przeprowadzone testy wykazały, iż niezależnie od zawartości MWCNT, próbki charakteryzowały się bardzo wysoką kruchością, dlatego Autorka zdecydowała o rozpoczęciu badań z dwoma innymi proszkami, w pełni i częściowo stabilizowanymi tlenkiem cyrkonu, o handlowych nazwach odpowiednio 8YSZ i 3YSZ. Szczegółowo opisano trzy zastosowane metodyki homogenizacji kompozytu oraz cały proces optymalizacji spiekania techniką FAST/SPS próbek wstępnych (o średnicy 20mm) oraz demonstratora o specjalnym kształcie i średnicy 75mm.

W rozdziale dotyczącym wyników badań, przedstawiono w sposób esencjonalny najważniejsze metodyki badawcze poczynwszy od projektowania i modelowania narzędzi do spiekania z wykorzystaniem metody elementów skończonych. Przedstawiane zostały wybrane wyniki badań dotyczących mikrostruktury, struktury, właściwości elektrycznych i cieplnych oraz wybranych właściwości mechanicznych wytworzonych materiałów kompozytowych $\text{ZrO}_2\text{-MWCNT}$.

W dalszej części Doktorantka podsumowała najważniejsze w Jej ocenie osiągnięcia. W Autorki zrealizowane badania pozwoliły na opracowanie technologii wytwarzania metodą FAST/SPS kompozytów na bazie tlenku cyrkonu przeznaczonych na osłony termiczne, których porowatość 3YSZ-10MWCNT prezentuje się na poziomie 3–4%. Jednocześnie udowodnione zostało, że przewodność cieplna kompozytu maleje wraz ze wzrostem temperatury i w zakresie $25^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$ osiąga wartości od 2,5 do $2,1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, co jest wynikiem dwukrotnie mniejszym od założonej na początku prac projektowych wartości docelowej $<5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Ambitnym, a jednocześnie moim zdaniem bardzo trafnym, jest stwierdzenie przez Doktorantkę, że dynamiczny rozwój urządzeń FAST/SPS, pozwala przypuszczać, że opracowana technologia będzie mogła zostać przeskalowana, a tym samym możliwe będzie utworzenie monolitycznej osłony termicznej wykonanej na bazie ceramiki ZrO_2 . Literatura podsumowująca zawierała 29 pozycji, w tym 4 Autorki, które są dobrane trafnie i starannie, aktualne i obejmują artykuły z czasopism naukowych, materiały konferencyjne, strony internetowe i opracowania książkowe.

Najważniejszym rozdziałem a jednocześnie składową rozprawy doktorskiej jest przedstawiony wykaz trzech publikacji naukowych, których Pani Maria Wiśniewska jest pierwszą autorką.

1. **M. Wiśniewska**, A. M. Laptev, M. Marczewski, V. Leshchynsky, G. Lota, I. Acznik, L. Celotti, A. Sullivan, M. Szybowicz, D. Garbiec: Influence of carbon nanotubes on thermal and electrical conductivity of zirconia-based composite, *Ceramics International*, vol 49, nr 10, 2023, s. 15442–15450 (MNiSW: 100, IF: 5,532)

Pierwszy artykuł z cyklu dotyczył wpływu dodatku nanorurek węglowych na przewodność cieplną i elektryczną kompozytu na bazie tlenku cyrkonu. W artykule tym przedstawiono wyniki badań omawiające sprzeczny wpływ dla kompozytów ZrO₂-CNT z wielościennymi nanorurkami węglowymi (MWCNT) o objętościach 3%, 5%, 10% i 20%. Ich dyfuzyjność cieplną zbadano z wykorzystaniem metody impulsu laserowego LFA a przewodność elektryczną z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Wykonana analiza wykazała, że wpływ MWCNT na przewodność cieplną kompozytów jest umiarkowany. Jednak z drugiej strony, znaczna różnica w przewodnictwie elektrycznym pomiędzy nanorurkami węglowymi MWCNT a tlenkiem cyrkonu prowadzi do wykładniczego wzrostu przewodnictwa elektrycznego kompozytu ZrO₂-CNTs nawet przy niewielkich dodatkach nanorurek.

2. **M. Wiśniewska**, A. M. Laptev, M. Marczewski, W. Krzyżaniak, V. Leshchynsky, L. Celotti, M. Szybowicz, D. Garbiec: Towards homogeneous spark plasma sintering of complexshaped ceramic matrix composites, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 44, nr 12, 2024, s. 7139–7148 (MNiSW: 140, IF: 5,800)

Drugi artykuł z cyklu opisuje optymalizację konstrukcji narzędzi i zaawansowaną technikę izolacji termicznych, które umożliwiły jednorodne spiekanie próbki kompozytowej 3YSZ-10MWCNT o średnicy 75 mm. Laboratoria badawcze na całym świecie wykorzystują technikę spiekania iskrowo-plazmową (SPS) do spiekania kompozytów o osnowie metalicznej i ceramicznej. Zazwyczaj spiekane techniką SPS próbki są niskimi okrągłymi cylindrami. W przedstawionym artykule rozważono spiekanie próbki o niestandardowo zakrzywionych powierzchniach czołowych i średnicy 75 mm. Zastosowano analiza metodą elementów skończonych, która wykazała, że jednoosiowe spiekanie kompozytu wymaga specjalnej izolacji termicznej całego układu. Przeprowadzono i opisano badania jednorodności fazowej, mikrostruktury, gęstości, mikrotwardości i odporności na pękanie w spiekany kompozycie 3YSZ-10MWCNT, które potwierdziły jednorodną strukturę i jednolite właściwości w całej objętości próbki.

3. **M. Wiśniewska**, G. Kubicki, M. Marczewski, V. Leshchynsky, L. Celotti, M. Szybowicz, D. Garbiec: Aerosol-deposited 8YSZ coating for thermal shielding of 3YSZ/CNT composites, Coatings, vol. 14, 2024, 1186 (MNIŚW: 100, IF: 2,900,)

W trzecim artykule z cyklu przedstawiono opracowaną powłokę 8YSZ do ekranowania termicznego kompozytów 3YSZ/CNT, która została naniesiona z wykorzystaniem technologii natryskiwania na zimno aerozolu (ACS – Aerosol Cold Spray). Warunki wysokotemperaturowe są szkodliwe dla kompozytów opartych na nanorurkach węglowych, ponieważ CNT są podatne na utlenianie. Aby zapobiec utlenianiu CNT, zastosowano system powłok ekranujących termicznie ze stabilizowanego tlenku cyrkonu (8YSZ). Wpływ procesu wygrzewania na właściwości mechaniczne i mikrostrukturę kompozytu oceniono za pomocą nanoindentacji, testów zarysowania, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), testów płomieniowych i mikroskopii świetlnej. Osadzona powłoka 8YSZ zwiększyła odporność termiczną kompozytu poprzez zmniejszenie szybkości nagrzewania podłoża i zapobieganie utlenianiu CNT.

Ostatnią część rozprawy stanowią oświadczenia wszystkich współautorów publikacji z monotematycznego cyklu, które przedstawiają wkład poszczególnych autorów w zakres badawczy i merytoryczny i jednocześnie potwierdzają wiodący wkład Doktorantki w ich powstanie.

2.3 Najważniejsze uwagi ogólne i szczegółowe

Przedstawiona zarówno w opisowym wstępie jak i w cyklu publikacji koncepcja badań doświadczalnych została sformułowana przez Doktorantkę poprawnie. Realizację obszernego zakresu badań oceniam bardzo pozytywnie. Eksperymentalna część rozprawy jest klarowna i zawiera szereg wartościowych wyników i informacji. Doceniam celnie przyjęty zakres eksperymentu oraz dużą liczbę przeprowadzonych badań, także na etapie przygotowywania homogenicznej mieszaniny jak i optymalizacji procesów spiekania. Sposób zaprezentowania wyników, profesjonalny publikacyjny styl ich analizy oraz przedstawione wnioski świadczą o dojrzałości badawczej Doktorantki.

Reasumując, pomimo niestandardowego charakteru, rozprawa napisana jest dobrze z zastosowaniem właściwej terminologii a przedstawione publikacje ukazały się w wiodących czasopismach z zakresu inżynierii materiałów ceramicznych. Jednocześnie Autorce nie udało się uniknąć zarówno błędów redakcyjnych, językowych oraz merytorycznych, a w części opisowej sprawiających nawet wrażenie pośpiechu i czasami braku należytej staranności np.:

1. W streszczeniu na stronie 9 Doktorantka zauważa, że „ZrO₂ i CNT charakteryzują się zbliżoną wartością przewodności cieplnej, natomiast przewodność elektryczna MWCNT jest wielokrotnie większa niż ZrO₂” co niestety znacząco mija się z rzeczywistością. Wg autorów obeszernego przeglądu Kumanek, B., Janas, D. *Thermal conductivity of carbon nanotube networks: a review. J Mater Sci* 54, 7397–7427 (2019), przewodnictwo cieplne nanorurek węglowych mieści się w zakresie od 0,1 W/mK do tak wysokich wartości jak 6600 W/mK podobnie z przewodnictwem elektrycznym, gdy ZrO₂ uważany jest powszechnie za izolator elektryczny a CNT uważane są za materiał o wysokiej przewodności elektrycznej właściwej. Autorka sama odnosi się do tych własności na str. 13 opisując właściwości materiałowe ZrO₂ i na str. 14 opisując właściwości CNT.
2. Niezrozumiałym jest opis na str. 22, że etap z użyciem mózdzierza był bardzo czasochłonny – suszenie mieszaniny po procesie homogenizacji z użyciem sonotrody (str. 23) był bardziej czasochłonny?
3. W tabeli 1 oraz jej opisie na str. 25 nie wskazano precyzyjnie, jakie ciśnienie prasowania jest optymalne 1 czy 60 oraz jaka szybkość nagrzewania jest optymalna 50 czy 25?
4. Na rysunku 5 str. 26 Autorka przedstawiła jeden z ważniejszych wykresów dotyczących optymalizacji procesu spiekania techniką SPS, dlaczego na wykresie (a) przesuw stempla w momencie chłodzenia układu się zwiększa a w procesie (b) zmniejsza? Brak jest też klarownego opisu, że proces (b) dotyczy próbki o średnicy 57mm.
5. Na stronach 27 i 28 Autorka podaje, że niestabilność mocy grzania spowodowana była przeprowadzeniem procesu w dużo większej skali (przejście ze średnicy 20 na 75 mm) oraz ze względu na spiekanie niestandardowego kształtu (powierzchnie czołowe wklęsłe oraz wypukłe zamiast płaskich). Z pierwszym argumentem dotyczącym skali się zgadzam z drugim dotyczącym powierzchni stempli zupełnie nie – proszę o wyjaśnienie.
6. Strona 30 powinno być zbliżone a nie zbizone.
7. Podawanie wartości właściwości cieplnych (m.in. rys. 15 na str. 36) np. przewodnictwa cieplnego z jednostką opisaną jako Wm⁻¹°C⁻¹ jest błędem i zgodnie z powszechnie obowiązującymi standardami i tego typu jednostki powinny być opisane za pomocą standardowej jednostki temperatury z układu SI, oznaczana symbolem K czyli w tym przypadku Wm⁻¹K⁻¹. (zdziwienie większe wywołuje fakt, że błąd ten pojawia się również w publikacjach).
8. Na stronie 38 przy opisie wyników analizy fazowej mamy doczynienia z obrazami dyfrakcyjnymi i liniami dyfrakcyjnymi a nie widmami rentgenowskim i pikami.
9. Brak numeracji stron od strony 47 do strony 97.
10. Stosowanie skrótów bez ich wcześniejszego rozwinięcia, np. SEM/EDS str. 24 i 42.

3. Wniosek końcowy

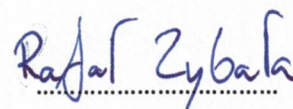
Recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Marii Wiśniewskiej dotyczy opracowania technologii, która pozwala na wytworzenie monolitycznej osłony termicznej, co jest innowacyjnym osiągnięciem na skalę światową. Przedstawiony cykl publikacji jest bardzo interesujący o aktualnej tematyce. Praca doktorska reprezentuje dyscyplinę naukową „Inżynieria materiałowa”.

Niepodważalnym walorem i oryginalnym osiągnięciem Doktorantki jest opracowanie warunków technologicznych procesu spiekania FAST/SPS, homogenizacji kompozytów oraz doboru składów nowych materiałów ceramicznych dla przemysłu z sektora kosmicznego, co stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Podjęty w rozprawie temat jest ważny i wnosi duży wkład w rozwój dyscypliny naukowej inżynieria materiałowa. Doktorantka wykonała badania w wielu krajowych laboratoriach, a także z powodzeniem w laboratorium DLR należącym do Niemieckiej Agencji Kosmicznej. Doktorantka wykazała się umiejętnością planowania i wykonywania badań oraz analizy merytorycznej uzyskanych wyników. Uważam, że recenzowana rozprawa prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną doktorantki w dyscyplinie inżynieria materiałowa, ponieważ zawiera element nowości polegający na twórczym zastosowaniu procesu SPS i wnosi wkład do dyskusji nad rozwojem techniki wytwarzania kompozytowych materiałów ceramicznych. Uzyskane przez Doktorantkę wyniki badań są nowe i oryginalne. Chciałbym jednoznacznie stwierdzić, że wszystkie wskazane przeze mnie w niniejszej recenzji błędy, uwagi czy niedociągnięcia nie zmieniają mojego bardzo pozytywnego odbioru pracy, a mają na celu poprawę warsztatu naukowego Doktorantki.

Wniosek o wyróżnienie

Po wnikliwej analizie rozprawy doktorskiej oraz ogólnego dorobku naukowego doktorantki wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Marii Wiśniewskiej. Przedstawiona rozprawa doktorska niewątpliwie posiada nowatorski charakter, szczególnie interesującą zawartość naukową, eksperymentalną i technologiczną oraz duży potencjał wdrożeniowy otrzymanych wyników w sektorze kosmicznym. Zaprezentowany w rozprawie cykl publikacji znajduje się w bardzo wysoko ocenianych czasopismach branżowych, które zostały sklasyfikowane w swoich obszarach wg kodów ASJC (All Science Journal Classification) odpowiednio w górnym decylnie *Ceramics International* oraz *Journal of the European Ceramic Society* i górnym kwartyle *Coatings* (obowiązujące na dzień wydania publikacji). Wyróżniający się wkład w powstanie publikacji ma zarówno występowanie autorki rozprawy jako pierwszej w kolejności oraz oświadczenia wszystkich współautorów publikacji, potwierdzające kluczowy i wiodący udział w powstaniu artykułów. Przedstawiony w pracy doktorskiej dorobek naukowy w postaci 15 publikacji, stażu naukowego w Stanach Zjednoczonych, udziale w 2 projektach międzynarodowych i 3 krajowych, uczestnictwie w 14 konferencjach (w tym 6 prelekcji na konferencjach międzynarodowych) również potwierdza wybitne osiągnięcia naukowe doktorantki, związane bezpośrednio z realizowaną rozprawą.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki określonej w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn.zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.


.....
(podpis recenzenta)