



Gliwice, 18 grudnia 2024 r.

dr hab. inż. Radosław Swadźba
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Górnośląski Instytut Technologiczny
ul. K. Miarki 12-14
44-100 Gliwice

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Marii Wiśniewskiej

pt. „Opracowanie technologii wytwarzania metodą FAST/SPS kompozytów ZrO_2 -CNTs przeznaczonych na osłony termiczne”

Niniejsza recenzja została opracowana w oparciu o pismo nr DF-63/102/2024 Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Poznańskiej, Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, dr hab. Mirosława Szybowicza, prof. PP, w związku z uchwałą z dnia 25 października 2024 r.

Wprowadzenie

Przedstawiona do recenzji praca doktorska złożona jest z 3 powiązanych tematycznie artykułów naukowych, które tworzą cykl pod tytułem: „Opracowanie technologii wytwarzania metodą FAST/SPS kompozytów ZrO_2 -CNTs przeznaczonych na osłony termiczne”, przedstawiający wyniki badań nad technologią wytwarzania kompozytów ZrO_2 -CNTs (carbon nanotubes) przeznaczonych na osłony termiczne z wykorzystaniem metody FAST/SPS (technologia spiekania wspomagana polem/spiekanie iskrowo-plazmowe, z ang. field assisted sintering technology/spark plasma sintering). Doktorantka przedstawiła obszerny autoreferat liczący 48 stron, zawierający 21 rysunków i 4 tabele. Przedstawiła w nim streszczenie dorobku naukowego oraz wyczerpującą analizę literatury źródłowej dotyczącej zagadnienia osłon termicznych, na podstawie, której przedstawiła dobrze uzasadnioną motywację do podjęcia badań będących przedmiotem rozprawy. Zawarto w nim również wyniki badań technologicznych i materiałowych oraz podsumowanie i bibliografię.

Załącznikiem do dokumentacji były oświadczenia współautorów o ich merytorycznym wkładzie powstanie publikacji wchodzących w cykl.

Rozprawę doktorską stanowił zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych:

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)
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.129>
2. **M. Wiśniewska**, A. M. Laptev, M. Marczewski, W. Krzyżaniak, V. Leshchynsky, L. Celotti, M. Szybowicz, D. Garbiec: Towards homogeneous spark plasma sintering of omplex shaped ceramic matrix composites, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 44, nr 12, 2024, s. 7139–7148 (MNiSW: 140, IF: 5,8)
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.065>
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 (MNiSW: 100, IF: 2,9)
<https://doi.org/10.3390/coatings14091186>

Celem **pierwszego artykułu** było wyjaśnienie różnicy we wpływie wypełniacza CNT na przewodnictwo cieplne i elektryczne kompozytów ZrO_2 -CNT. W pierwszej kolejności wykonano syntezę zestawu kompozytów ZrO_2 -MWCNT o różnych zawartościach nanorurek, wykorzystując technikę SPS. Następnie przeprowadzono badania mikrostruktury spiekanych kompozytów oraz ich przewodnictwa elektrycznego i cieplnego. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów oraz danych z literatury zaproponowano wyjaśnienie zasadniczo odmiennego wpływu CNT na przewodnictwo elektryczne i cieplne kompozytów

ZrO₂-MWCNT. **W drugim artykule** przedstawiono wyniki modelowania metodą elementów skończonych (MES) oraz spiekania demonstratora osłony termicznej z materiału 3YSZ-10MWCNT z wyznaczonymi właściwościami termicznymi, mechanicznymi oraz strukturą fazową, które wykazały jednorodność właściwości w przekroju demonstratora. **W trzecim artykule** przedstawiono koncepcję wytwarzania powłokowych barier cieplnych z tlenku cyrkonu stabilizowanego 8% mol. tlenku itru (8YSZ) z wykorzystaniem metody aerozolowej (aerosol deposition – AD) mających na celu obniżenie temperatury na powierzchni demonstratora a tym samym zapewnienie ochrony przed utlenianiem nanorurek CNT. **Artykuły opublikowane zostały w wysoko punktowanych, prestiżowych czasopismach naukowych, stanowią spójną całość i są powiązane tematycznie. Spełniają w tym zakresie wymagania ustawy.**

We wszystkich tych pracach doktorantka jest pierwszym autorem a jej wkład w ich powstanie to:

- opracowanie koncepcji naukowej, prowadzenie badań eksperymentalnych,
- opracowanie i wdrożenie metodologii badań,
- przygotowanie wizualizacji danych,
- tworzenie i redakcja oryginalnego tekstu,
- opracowanie koncepcji teoretycznych i założeń badawczych, oraz analiza i uporządkowanie danych.

Publikacje stanowią podsumowanie wspólnych prac i projektów badawczych prowadzonych we współpracy z Politechniką Poznańską i Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytutem Metali Nieżelaznych, a także z firmą Azimut Space GmbH z Niemiec. **Udział ważnego partnera z sektora kosmicznego potwierdza aktualność poruszanej tematyki i zasadność jej podjęcia, a także świadczy o zainteresowaniu przemysłu wynikami badań prowadzonych przez Doktorantkę w ramach doktoratu wdrożeniowego.**

Praca doktorska została zrealizowana pod opieką promotora dr hab. Mirosława Szybowicza, prof. PP oraz promotora pomocniczego dr hab. inż. Dariusza Garbca. Wyniki przeprowadzonych badań zostały przedstawione w czasopiśmie: *Ceramics International*

(100 punktów MNiSW, Impact Factor: 5,532), *Journal of the European Ceramic Society* (140 punktów MNiSW, Impact Factor: 5,8) oraz *Coatings* (100 punktów MNiSW, Impact Factor: 2,9).

Badania współfinansowane były ze środków programu ramowego Unii Europejskiej w zakresie badań naukowych i innowacji „Horyzont 2020”, na podstawie umowy o udzielenie dotacji nr 814632 oraz w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” Ministerstwa Edukacji i Nauki, realizowanego w latach 2020–2024: numer grantu DWD/4/23/2020.

Ocena merytoryczna pracy

We wprowadzeniu Doktorantka przedstawiła i w sposób zwięzły uzasadniła celowość podjęcia badań nad rozwojem materiałów stosowanych na osłony termiczne dla sektora kosmicznego. Osłony termiczne to kluczowe elementy systemów ochrony statków kosmicznych przed ekstremalnymi warunkami występującymi w przestrzeni kosmicznej oraz podczas wchodzenia w atmosferę ziemską. Ich zadaniem jest utrzymanie strukturalnej integralności pojazdu oraz zapewnienie bezpieczeństwa załódze, ładunkowi lub urządzeniom naukowym.

Doktorantka przedstawiła problem technologiczny jakim jest brak możliwości wytwarzania monolitycznych osłon termicznych, aby zastąpić te wykonane z szeregu połączonych ze sobą płytek. Na tej podstawie przedstawiła motywację do podjęcia badań nad opracowaniem technologii wytwarzania monolitycznych osłon termicznych. W ramach współpracy z partnerem z sektora kosmicznego – firmą Azimut Space GmbH, opracowano projekt tego rodzaju osłony termicznej. Jako metodę wytwarzania Doktorantka zaproponowała technikę FAST/SPS i przeprowadziła szczegółową jej charakterystykę, wskazując także na ograniczenia wymiarowe i geometryczne wytwarzanych komponentów. Ze względu na te ograniczenia w pracy podjęto się opracowania podstaw technologii wytworzenia demonstratora osłony termicznej o kształcie odpowiadającym wycinkowi całej osłony o średnicy 75 mm.

W dalszej części Doktorantka zaproponowała wykorzystanie tlenku cyrkonu jako materiału, z którego wytwarzane mogą być monolityczne osłony termiczne. Uzasadniła to

właściwościami tego materiału, takimi jak takich jak m.in. niska przewodność cieplna i wysoka odporność na kruche pękanie. **Nie scharakteryzowano jednak wymagań, jakie muszą spełniać materiały na osłony termiczne stosowane w przemyśle kosmicznym.** Doktorantka analizowała i opisała przemiany fazowe zachodzące podczas nagrzewania i chłodzenia tlenku cyrkonu ZrO_2 wskazując na wynikające z nich ograniczenia, zwłaszcza pękanie na skutek zmiany objętości towarzyszącej tym przemianom. Z tego względu wskazała na możliwość stabilizacji tlenku cyrkonu tlenkiem itru (Y_2O_3), która pozwala na uniknięcie niepożądanych przemian.

Podczas charakterystyki procesu FAST/SPS Doktorantka podkreśliła, że technika ta opiera się na przepływie prądu elektrycznego przez oprzyrządowanie oraz spiekany materiał. Stwierdziła, że w przypadku materiałów nieprzewodzących prądu elektrycznego możliwe jest stosowanie oprzyrządowania wykonanego z grafitu, które umożliwia przepływ prądu tylko przez oprzyrządowanie i transfer ciepła do konsolidowanego materiału. Wskazała jednak na ważny problem jakim jest spiekanie próbek o średnicy większej niż ok. 40 mm wynikający z występowania gradientu temperatury pomiędzy rdzeniem a krawędziami próbek, co prowadzi do niejednorodności we właściwościach w tych obszarach. W celu umożliwienia spiekania próbek o większych rozmiarach Doktorantka zaproponowała zastosowanie dodatku wielościennych nanorurek węglowych (multiwall carbon nanotubes – MWCNT), charakteryzujących się wysokim przewodnictwem elektrycznym i postawiła tezę, że umożliwi to na spiekanie zaproponowanego demonstratora osłony termicznej składającej się z tlenku cyrkonu lub tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru. **Tę koncepcję należy uznać za trafną, świadczącą o bardzo dobrym rozeznaniu Doktorantki w zakresie wpływu czynników technologicznych na proces spiekania.**

W celu opracowania podstaw technologii wytwarzania spieków metodą FAST/SPS Doktorantka założyła w kolejnych etapach badań: i) wybór ZrO_2 (w formie jednoskośnej bądź stabilizowany dodatkiem Y_2O_3) jako materiału na barierę termiczną, ii) wybór metody oraz opracowanie parametrów mieszania proszków iii) optymalizację parametrów procesu FAST/SPS.

W toku realizacji badań Doktorantka zaproponowała zastosowanie 5 materiałów wyjściowych, do których zaliczyła tlenek cyrkonu jednoskośny ($m\text{-ZrO}_2$) o czystości 99,9% i wielkości cząstek 50–100 nm w postaci aglomeratów o wielkości 1–2 μm , całkowicie stabilizowany proszek tlenku cyrkonu z 8 % mol. tlenku itru (8YSZ), częściowo stabilizowany proszek tlenku cyrkonu z 3 % mol. tlenku itru (3YSZ), wielościennie nanorurki węglowe (MWCNTs) i proszek tantalu (Ta). Pierwsze eksperymenty spiekania proszku cyrkonu $m\text{-ZrO}_2$ z dodatkiem nanorurek węglowych w ilościach 3, 5, 10 i 20% obj. MWCNT ujawniły, że niezależnie od zawartości MWCNT otrzymane próbki charakteryzowały się bardzo wysoką kruchością i powstawaniem pęknięć. Na tej podstawie podjęto pracę nad spiekaniem proszków 3YSZ i 8YSZ z dodatkiem 10 i 20% obj. MWCNT. W przypadku spieków z 8YSZ zaobserwowano pękanie jak w przypadku niemodyfikowanego tlenku cyrkonu i na podstawie uzyskanych wyników wybrano kompozyt o składzie chemicznym 3YSZ + 10% obj. MWCNT, w przypadku którego nie zaobserwowano pękania. **Oceniając tę część rozprawy należy podkreślić wytrwałość Doktorantki w realizacji prac eksperymentalnych i sformułowanie poprawnych założeń odnośnie do zakresu badanych materiałów wyjściowych, co ostatecznie umożliwiło dobór składu chemicznego spieku niewykazującego skłonności do pękania. W tej części pracy doktorantka wykazała się bogatym zasobem wiedzy w zakresie oddziaływania składu chemicznego materiałów ceramicznych na ich właściwości.**

Dalsza część prac technologicznych była związana z doбором metody i parametrów mieszania proszków z dwutlenku cyrkonu z nanorurkami węglowymi. Doktorantka wykazała, że wykorzystanie mieszalnika turbulentnego i kruszenie z użyciem ręcznego młoteczka agatowego jest skuteczne tylko dla niemodyfikowanego tlenku cyrkonu, jednak w przypadku materiałów 3YSZ i 8YSZ nie zapewnia jednorodności mieszaniny. Na tej podstawie zaproponowała wykorzystanie młyna kulowego oraz mieszalnika ultradźwiękowego. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazała, że jedynie zastosowanie drugiej z metod zapewnia uzyskanie ujednorodnienia składu chemicznego mieszaniny bez obecności aglomeratów węgla, co miało miejsce w przypadku pierwszej metody. **Stanowi to niewątpliwie osiągnięcie doktorantki w zakresie badań nad podstawami technologii**

przygotowania materiałów do badań o znacznie zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych.

Kolejnym etapem prac badawczych Doktorantki był dobór parametrów procesu FAST/SPS, takich jak temperatura spiekania, ciśnienie prasowania, szybkość nagrzewania oraz czas spiekania. W początkowym okresie realizacji tego etapu Doktorantka zwróciła uwagę na problemy związane z niepełnym zagęszczeniem próbek oraz ich pękaniem. Wyzwanie stanowiło również wykonanie spieków o geometrii niewymagającej późniejszej obróbki mechanicznej, co wiązało się z koniecznością zaprojektowania stempli pozwalających na uzyskanie powierzchni czotowej wklęsłej i wypukłej. W tym celu Doktorantka zaproponowała zastąpienie folii grafitowej, pokryciem z grafitu koloidalnego, zastosowaniem folii grafitowej między matrycą a stemplami oraz wykorzystanie przekładek z kompozytu CFRC (carbon fiber reinforced composite).

Podejście Doktorantki do analizy wyników badań świadczy o determinacji w dążeniu do zrozumienia wpływu parametrów technologicznych na właściwości spieków, takie jak mikrostruktura, gęstość, właściwości cieplne i skład fazowy. Takie podejście należy ocenić wysoko, bowiem nie byłoby to możliwe bez ugruntowanej wiedzy ogólnej i teoretycznej z zakresu inżynierii materiałowej. Charakterystyczne jest to, że doktorantka pokazała szereg wyników eksperymentów kończących się niepowodzeniem co pokazuje skalę trudności na jakie natrafiła w toku opracowania procesu technologicznego. Eksperymenty zakończone niepowodzeniem, przedstawione przez Doktorantkę, stanowią dla czytelnika równie ciekawy materiał do analizy, jak te, które zakończyły się pełnym powodzeniem.

Otrzymane próbki o kształcie cylindrycznym z kompozytu 3YSZ-10MWCNT Ø50x12 mm, poddano testowi w tunelu aerodynamicznym w Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) w Kolonii, gdzie symulowane były warunki występujące podczas ponownego wejścia w atmosferę ziemską. **W pracy nie przedstawiono parametrów testu takich jak temperatura, ciśnienie i atmosfera.** Podano jedynie czas trwania testu i moc strumienia ciepła. To za mało, aby ocenić jednoznacznie jego wyniki. Test ujawnił problem związany z utlenianiem się nanorurek wewnątrz kompozytu, co skutkowało jego

zniszczeniem. Na podstawie uzyskanych wyników i w celu zabezpieczenia nanorurek przed utlenianiem Doktorantka zaproponowała zastosowanie powłoki ochronnej na powierzchni kompozytu, która zabezpieczyłaby nanorurki przed utlenianiem wysokotemperaturowym. Zaproponowała wykorzystanie metody natryskiwania na zimno aerozolu zawierającego proszek 8YSZ oraz obróbkę cieplną powłok w temperaturze 1200°C. **Powstaje pytanie w jaki sposób dobrano metodę osadzania oraz skład chemiczny powłoki.** W przemyśle lotniczym na szeroką skalę stosowane są powłokowe bariery cieplne (Thermal Barrier Coatings – TBC) najczęściej wytwarzane z tlenku cyrkonu stabilizowanego 6-7 % mas. tlenku itru. W pracy Doktorantka zastosowała proszek o podwyższonej zawartości tlenku itru - 8 % mol. Y_2O_3 , co odpowiada ok. 13 % mas. Y_2O_3 . Ponadto powłoki te wytwarzane są najczęściej metodami Air Plasma Spraying (APS), Suspension Plasma Spraying (SPS) lub Electron Beam Physical Vapor Deposition (EB-PVD). Każda z tych metod umożliwia uzyskanie bardzo wysokiej temperatury pokrywania co pozwala na uplastycznienie ceramicznego proszku (APS, SPS) lub odparowanie materiału powłokotwórczego (EB-PVD). Metoda wykorzystana przez Doktorantkę (ACS) prowadzona jest w temperaturze pokojowej.

W celu weryfikacji właściwości ochronnych zaproponowanej przez Doktorantkę powłoki przeprowadzono ponowne testy odporności na szoki termiczne pokrytych próbek. Skonstruowano układ pomiarowy składający się z palnika butanowo-powietrznego i przez 15 minut poddawano próbki działaniu wysokiej temperatury. Wyniki badań ujawniły, że pomimo powstania uszkodzeń w powłoce nie nastąpiło utlenienie się nanorurek w materiale podłoża. **Należy podkreślić nowatorskie podejście do rozwiązania problemu badawczego polegające na skonstruowaniu własnego stanowiska do prowadzenia testu odporności na szoki termiczne.** Wyniki tych badań zostały opublikowane w pracy **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.**

Chociaż przedstawiono wykres zmiany temperatury na tylnej powierzchni próbki, brak jest informacji dotyczących temperatury powierzchni, na którą oddziaływał

strumień gorących gazów oraz czy jest ona zbliżona do wartości temperatury strumienia wykorzystywanego w teście w tunelu aerodynamicznym w DLR?

Uwagi zawarte w niniejszej recenzji nie obniżają wysokiej wartości merytorycznej pracy a na szczególnie podkreślenie zasługuje to, że jej wyniki opublikowane zostały w prestiżowych czasopismach z zakresu inżynierii materiałowej.

Podsumowanie

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa Doktorska Pani mgr inż. Marii Wiśniewskiej stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego a Doktorantka wykazuje się wiedzą teoretyczną w dyscyplinie inżynieria materiałowa i cechuje ją umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Spełnia zatem wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r., dlatego z przekonaniem **wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony.**

Dorobek publikacyjny Doktorantki znacząco przekracza wymagania stawiane kandydatom na stopień doktora. Mając na uwadze wartościowe wyniki uzyskane podczas realizacji pracy doktorskiej, a także całokształt działalności naukowej Doktorantki, w tym prezentowanie wyników badań na konferencjach krajowych i zagranicznych oraz publikowanie ich w renomowanych czasopismach naukowych **wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr inż. Marii Wiśniewskiej.**

Robert Świątek