
Prof. dr hab. inż. Maria Gazda
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechnika Gdańska

Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. Macieja Mrówki

pt. „Charakterystyka właściwości fizykochemicznych oraz technologicznych symulantów regolitu”

1. Informacje ogólne

Rozprawa doktorska pt. „Charakterystyka właściwości fizykochemicznych oraz technologicznych symulantów regolitu” została przygotowana pod opieką promotora dr. hab. inż. Grzegorza Moskała, prof. PŚI. i promotora pomocniczego dr. inż. Tomasz Burego. Praca została wykonana na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Cyfryzacji Przemysłu, w Laboratorium Innowacji Materiałowych, Politechniki Śląskiej. Tematyka rozprawy znakomicie pasuje do nazwy laboratorium (Laboratorium Innowacji Materiałowych), ponieważ dotyczy ona bardzo ciekawych zagadnień związanych, najogólniej mówiąc, z przygotowaniami do kolonizacji Księżyca. Konkretniej, mgr inż. Maciej Mrówka pracował nad opracowaniem i zbadaniem materiału podobnego do gleby pokrywającej powierzchnię Księżyca, tak aby mógł on służyć innym naukowcom do eksperymentów przygotowujących przyszłe wykorzystanie zasobów księżycowych. Jako surowiec poddawany modyfikacjom i badaniom Autor wykorzystał popioły pochodzące z polskich elektrowni spalających węgiel kamienny, co oznacza, że Jego badania mogą przyczynić się do ponownego wykorzystania tych przeważnie marnowanych odpadów.

2. Ocena układu pracy

Praca ma typowy układ i składa się z części literaturowej, części badawczej i bibliografii. Ponadto, praca zawiera streszczenie w języku polskim oraz angielskim, spis rysunków i tabel oraz spis skrótów. Części literaturowa i badawcza są podzielone na rozdziały (odpowiednio 9 i 6) a niektóre z rozdziałów na podrozdziały. Podział jest spójny i logiczny, trochę mnie zdziwiło, że numeracja rozdziałów nie pojawia się w spisie treści, ale to nieistotny drobiazg.

3. Ocena zawartości merytorycznej pracy

3.1 Ocena opracowania literaturowego

Przegląd literaturowy opracowany przez Macieja Mrówkę jest wszechstronny. Został on opracowany na podstawie 230-tu pozycji literaturowych, które są dobrze dobrane i uwzględniają także najnowszą literaturę. Współautorem jednej z prac jest M. Mrówka. Opracowanie literaturowe krótko wprowadza zagadnienia związane ze znaczeniem przyszłej eksploracji i/lub kolonizacji Księżyca oraz przedstawia koncepcję wykorzystania zasobów księżycowych na miejscu. W drugim rozdziale opisane są zasoby naturalne Księżyca i możliwości ich przetwarzania. W rozdziale trzecim został scharakteryzowany regolit księżycowy, w czwartym jego symulanty opracowane w różnych ośrodkach zagranicznych, a w piątym symulanty regolitu opracowane w ośrodkach polskich. Kolejny rozdział wstępnie opisuje popioły elektrowniane i ich różne zastosowania. Opracowanie literaturowe pokazuje dobrą znajomość mgr. inż. Macieja Mrówki tematyki związanej z opracowaniem symulantów regolitu księżycowego. Opracowanie to pozwoliło na określenie luki badawczej oraz sformułowanie celu i tezy pracy.

3.2 Cel pracy

Główny cel pracy doktorskiej Autor sformułował jako analizę morfologii oraz wybranych właściwości fizykochemicznych i biologicznych popiołów pochodzących z polskich elektrowni, oraz opracowanie na tej podstawie optymalnego składu chemicznego symulanta regolitu. Dodatkowo został sformułowany cel aplikacyjny jako odpowiedź na pytanie, czy popioły te mogą być rozpatrywane jako tanie, wysokotonażowe oraz łatwo dostępne symulanty regolitu księżycowego.

Jako tezę pracy, M. Mrówka zaproponował, że popioły z zasilanych węglem kamiennym polskich elektrowni, mogą, po zastosowaniu odpowiednich procesów przetwórczych, być bazą do wytwarzania taniego, łatwo dostępnego i przetwarzalnego oraz wysokotonażowego zamiennika regolitu księżycowego oraz otworzy drogę do projektowania kompozycji i wytwarzania regolitów typowych dla innych planet np. Marsa.

Cel i tezy pracy zostały postawione prawidłowo chociaż ostatni fragment tezy wydaje się chwilowo nieweryfikowalny. Realizacja celu pracy, poza znaczeniem poznawczym, może mieć także w dość dalekiej przyszłości znaczenie praktyczne.

3.3 Zastosowane metody badawcze

W celu realizacji celów pracy Autor zastosował następujące techniki doświadczalne:

1. Modyfikacja oraz zagęszczenie popiołów poprzez ich spiekanie iskrowo-plazmowe w różnych temperaturach;
2. Charakteryzacja popiołów oraz spieczonych popiołów:
 - o Dyfraktometria rentgenowska;

- Skaningowa mikroskopia elektronowa z możliwością analizy składu atomowego za pomocą detektora EDS;
- Badania morfologii proszków za pomocą analizatora adsorpcji (BET), analizatora optycznego wielkości i rozkładu wielkości ziaren
- Analiza termiczna TGA/DTG i dylatometria;
- Analiza przewodnictwa cieplnego spieczonych popiołów za pomocą metody impulsowo – laserowej;
- Analiza właściwości biologicznych popiołów sypkich i spieczonych;
- Analiza porównawcza absorpcji promieniowania jonizującego przez spieczone próbki.

Stwierdzam, że metody zastosowane do selekcji i scharakteryzowania otrzymanych próbek w pełni pozwoliły na realizację celów pracy doktorskiej Macieja Mrówki, tzn. zostały wybrane oraz zastosowane prawidłowo.

3.4 Omówienie i ocena wyników badań

Pomysł tematu badań, pomysł jakie materiały wykorzystać jako surowce do przygotowania symulanta regolitu księżycowego, wybranie metod badawczych oraz przeprowadzenie wielu pracochłonnych badań pozwoliły Panu mgr. inż. Maciejowi Mrówce na otrzymanie i opisanie bardzo ciekawych wyników. Część z nich została już opublikowana, z czego jedna praca prawdopodobnie pojawiła się po złożeniu pracy doktorskiej, gdyż w rozprawie nie znalazłam żadnego jej cytowania.

Literatura dotycząca tematyki właściwości symulantów regolitu jest bardzo uboga, praktycznie w ogóle nie zawiera badań właściwości biologicznych i niewiele pozostałych. W tym kontekście, wyniki dotyczące oddziaływania opracowanego symulanta regolitu z różnymi szczepami bakterii i tkanek stanowi znaczący element nowości rozprawy. To samo dotyczy badań ekranowania promieniowania β i γ . Recenzowana praca, dzięki systematycznym badaniom przeprowadzonym przez M. Mrówkę, przyczyni się do częściowego wypełnienia tej luki a także do poszerzenia wiedzy w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Za najciekawszy wynik, a jednocześnie ukoronowanie pracy uważam zaproponowanie i scharakteryzowanie mieszaniny dwóch popiołów poddanych obróbce termicznej jako kandydata na tzw. Górnośląski Symulant Regolitu. Materiał ten charakteryzuje się składem fazowym zbliżonym do próbki księżycowego regolitu górskiego. Ma też zbliżoną gęstość oraz podobny rozkład wielkości ziaren. Warto podkreślić, że symulant regolitu opracowany w ramach recenzowanej pracy już jest wykorzystywany przez firmy zajmujące się materiałami stosowanymi do druku 3D, przy czym jedna z nich współpracuje z Europejską Agencją Kosmiczną. W inżynierii materiałowej możliwość osiągnięcia celu aplikacyjnego jest bardzo ważna, chociaż nie zawsze możliwa. Ponadto, ciekawym, a nawet zaskakującym wynikiem jest to, że

popioły zarówno w formie proszków, jak i skonsolidowanych materiałów, także GSR, nie wykazują efektu toksycznego wobec ludzkiego organizmu.

Zaproponowanie Górnośląskiego Symulanta Regolitu nie byłoby możliwe bez systematycznych, czaso- i pracochłonnych badań, co obejmowało wstępne zbadanie dziewięciu popiołów; wybranie czterech z nich do dalszych badań oraz wszechstronną charakteryzację tych czterech popiołów przed i po modyfikacji poprzez obróbkę cieplną. Otrzymany zbiór wyników stanowi ilościowy wkład do szeroko rozumianej nauki o materiałach.

Praca zawiera wiele ciekawych wyników, przy czym, jako element dyskusji naukowej, proszę mgr. inż. Macieja Mrówkę o wyjaśnienie kilku wątpliwości.

1. Dlaczego wybrał Pan spiekanie iskrowo-plazmowe jako metodę modyfikacji i konsolidacji popiołów?
2. Rozdział 4.5 zawiera analizę składu fazowego i chemicznego spiekanych popiołów. Uważam ten rozdział za ważny i wartościowy, ale mam też następującą wątpliwość: spiekanie popiołów przebiegało w próżni. Spodziewałabym się bardziej zauważalnej redukcji, szczególnie w przypadku redukcji Fe_2O_3 . Czy nie obserwował Pan metalicznego żelaza? Wymagałoby to pomiarów dyfrakcyjnych w szerszym zakresie kątów, ale może takie badania były prowadzone? Co oznacza wspomniana na stronie 83 „obecność ziaren tytanu” ?
3. Temperatura spiekania popiołów we wszystkich przypadkach podobnie wpłynęła na dyfuzyjność cieplną, tzn. spiekanie w 1100°C prowadziło do znacznego obniżenia dyfuzyjności. Najwyraźniej to było widać w PE4. Autor, prawdopodobnie słusznie, postawił hipotezę, że spowodowały to zmiany mikrostruktury, w szczególności mikropręknienia. Jednak, zazwyczaj wyższa temperatura spiekania zmniejsza porowatość. Czy Autor może czymś uzasadnić tę hipotezę, np. czy ma zdjęcie SEM przełamu spieków otrzymanych w różnych temperaturach lub ich gęstości?

Poproszę także, o wyjaśnienie kilku nieścisłości. Na przykład, w pracy zostały szczegółowo opisane metody badań biologicznych oraz sposób pomiaru lub porównywania tłumienia promieniowania γ i β przez poszczególne materiały, natomiast raczej skrótowo potraktowano pozostałe metody.

4. Nie znalazłam żadnego opisu analizy Rietvelda, która jest jedynie wzmiankowana na str. 46 jako metoda „obliczeń procentowych udziałów faz”. To jest trochę zaskakujące, ponieważ przedstawione w pracy dyfraktogramy obejmowały bardzo mały zakres kątów (2θ od 15 do 45°), były wykonane przy niskim prądzie lampy i z szybkim przemieszczaniem (szybkim nawet jak dla detektora prawdopodobnie typu PIXcel). Co więcej, w pracy analizowane były

materiały wielofazowe, zawierające też fazę amorficzną. W takim przypadku, aby określić skład fazowy metodą Rietvelda uwzględniający także udział fazy amorficznej, konieczne są pomiary z wzorcem wewnętrznym. Nie kwestionuję wyników, ponieważ domyślam się, że analizy fazowe zostały wykonane przez jakieś laboratorium wykonujące rutynowo takie badania, ale poproszę o wyjaśnienia. Druga sprawa, niezależnie od metody analizy, na podstawie dyfraktometrii rentgenowskiej nie można określić składu fazowego z dokładnością do 0,01% masowego, jak to sugerują dane w tabelach (oprócz tab. 9). Przykładowo, zamiast 19,22 napisałabym 19, zamiast 0,74 – poniżej 1, zamiast 5,40 – pomiędzy 5 i 6 itd. Ostatnia, drobna uwaga – dyfraktogram nie powinien być nazywany „widmem rentgenowskim”, co zdarzyło się chyba trzykrotnie. O widmach mówimy wtedy, gdy zmienną niezależną jest długość fali, częstotliwość lub energia.

5. W opisie warunków analizy TG i DTA, Autor napisał, że analizy wykonano „w atmosferze ochronnej”. Nie oczekuję odpowiedzi, jaka to atmosfera, gdyż znalazłam tę informację w publikacji, natomiast poproszę o odpowiedź dlaczego wybrano powietrze jako atmosferę ochronną i czy było to powietrze syntetyczne.
6. Czy gdyby badania termiczne prowadzone były w atmosferze azotu, to czy nie byłyby one bardziej pomocne w analizie procesu spiekania, które przebiegało w próżni?
7. W wielu miejscach (nie wszędzie), Autor pisze o „różniczkowej analizie termograwimetrycznej”, przy czym traktuje tę nazwę jako synonim określenia „różnicowa analiza termiczna”. To nie są synonimy. Pierwsze pojęcie to pierwsza pochodna krzywej TG po temperaturze lub czasie, nawiasem mówiąc, szkoda, że Autor tego nie zrobił. To, co jest przedstawione na rysunkach to wynik różnicowej analizy termicznej, tzn. różnica temperatur wyrażona poprzez napięcie mierzone przez termoparę (μV). Symbole opisujące krzywe, (np. B_DTG na rys. 4), w legendach są, w związku z tym, nieco mylące. Dodatkowym utrudnieniem jest podpis pod niektórymi rysunkami, np. rys. 10, 11 i 35, „Krzywe DTG oraz DTA ...”. Tutaj już nie jest łatwo zgadnąć, czy symbol w legendzie PE3_DTG oznacza TGA, czy DTA.
8. Na rysunkach pokazujących analizę termograwimetryczną, oś pionowa to nie „spadek masy [%]”. Gdyby tak było, wartość 100% oznaczałaby, że próbka zniknęła całkowicie. Tutaj, 100% oznacza początek pomiaru, co oznacza, że oś powinna mieć nazwę „względna masa [%]”. Jest to bardzo często spotykany błąd i można się domyślić, co Autor chciał napisać, ale naukowiec powinien dbać o precyzję opisu i prezentacji wyników. Również osie temperatury mogłyby być lepiej opisane – na większości brakuje znaczników temperatury a na rys. 10, skala jest w ogóle niewłaściwa, prawdopodobnie jest to skala czasu.
9. W rozdziale 4.6, Autor używa dwóch różnych pojęć, mających nawet zupełnie inne jednostki, jako synonimów. Tutaj chodzi o przewodnictwo cieplne i dyfuzyjność cieplną.

W pracy można zauważyć też inne drobne błędy, głównie niezgrabne sformułowania, np. „dyfuzyjność malała wprost proporcjonalnie do wzrostu temperatury” zamiast dyfuzyjność malała wraz ze wzrostem temperatury; „elementy metalowe w księżycowym regolicie..” zamiast zapewne pierwiastki metali; „pierwiastki krzemu zostaną otrzymane w postaci czterofluorku krzemu..”; „wydobywanie metali (m.in. krzemu)”; „zależność ta rośnie liniowo” i inne. Nie mają one wpływu na zawartość merytoryczną.

Podsumowując, rozprawa doktorska mgr. inż. Macieja Mrówki pt. „Charakterystyka właściwości fizykochemicznych oraz technologicznych symulantów regolitu” zawiera ciekawe i nowe wyniki. Doktorant wykazał się merytoryczną wiedzą oraz umiejętnością prowadzenia badań naukowych. Praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego należącego do dyscypliny Inżynieria Materiałowa. Wymienione w recenzji niedociągnięcia nie zmniejszają wartości naukowej wyników osiągniętych i opisanych w rozprawie. Warto podkreślić, że część tych wyników zostało opublikowanych w dwóch artykułach w Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, tzn. w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym.

4. Wniosek końcowy

Stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania 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.

Podpisała: prof. dr hab. inż. Maria Gazda