

### **Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Piotra Olesika**

pt: „The effect of addition of glassy carbon particles at different grain size on properties of heterophase HDPE matrix composites made by FDM 3D-printing” napisanej pod opieką Promotora Pana dr hab. inż. Mateusza Kozioła, prof. Śl. oraz jako Promotora pomocniczego dr inż. Tomasza Pawlika i zrealizowanej w ramach Szkoły Doktorskiej Politechniki Śląskiej w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa. Podstawą do wykonania recenzji było pismo Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Prof. dr hab. inż. Marii Sozańskiej z dnia 31 października 2023 r. (RDIMa.512.14.2023 RM). Podstawą prawną powołania recenzenta wg nowego trybu był art.190 ust 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.

#### **Ocena układu rozprawy doktorskiej**

Praca o objętości 99 stron, zgodnie ze spisem treści została podzielona na 15 stronicowy przegląd literatury, po którym następuje sformułowanie celu i zakresu pracy, a następnie 61 stronicowa część badawcza z przedstawioną metodyką prowadzonych badań oraz wynikami wraz z ich omówieniem i wnioskami. Ostatnią częścią pracy stanowi 11 stronicowy spis literatury oraz 18 stronicowy wykaz załączników. Spis literatury zawiera 93 pozycje, przeważają w niej pozycje angielskie i indeksowane z ostatnich 10 lat. Następnie przedstawiono spis rysunków i tabel oraz streszczenie w języku polskim.

#### **Określenie celu, zakresu i tezy pracy**

Zasadniczym celem pracy było zbadanie wpływu węgla szklстого na właściwości kompozytów na osnowie polietylenu wysokiej gęstości (HDPE), który może być stosowany jako materiał do zastosowań trybologicznych oraz mikroelektroniki. W pracy skupiono się przede wszystkim na wpływie wielkości ziaren na właściwości matrycy HDPE. Badano również wpływ mikrocząstek węgla szklстого na właściwości kompozytów heterofazowych wykazujących oczekiwane właściwości trybologiczne i piezoelektryczne. Dodatkowym celem w pracy było badanie próbek wykonanych metodą druku 3D (Fused Deposition Modeling – FDM), ze względu na rosnące zainteresowanie filamentami z poliolefin. Na podstawie powyższych założeń sformułowano tezę, że możliwe jest wykonanie filamentów kompozytowych HDPE/GC do druku 3D FDM oraz uzyskanie wydruków o specjalnych właściwościach trybologicznych i piezoelektrycznych. W pracy jako wzmocnienie kompozytów do zastosowań trybologicznych wybrano proszek nano  $Al_2O_3$  ze względu na szeroko przebadany potencjał zastosowania jako materiał biomedycznych na panewki stawu biodrowego. W przypadku kompozytów piezoelektrycznych jako wzmocnienie wybrano jodosiarczek antymonu (SbSI), ze względu na udokumentowane literaturowo dobre połączenia z osnową polimerową.

Z przedstawionego przeglądu literatury Autor wyciągnął kilka wniosków. Po pierwsze, uznał, że węgiel szklsty jest nadal materiałem, który cieszy się dużym zainteresowaniem wśród

naukowców i ma potencjał w zastosowaniach medycznych. Inne jego możliwości modyfikacji w kompozytach o osnowie polimerowej nie zostały jeszcze w pełni rozpoznane.

Z przedstawionego przeglądu literatury, dowiadujemy się, iż szklisty to niegrafityzująca postać węgla, która łączy w sobie właściwości szkła i ceramiki z właściwościami grafitu. Najważniejsze jego właściwości to odporność na wysokie temperatury, twardość (7 w skali Mohsa), niska gęstość, niska oporność elektryczna i termiczna oraz wysoka odporność chemiczna [1234]. Węgiel szklisty jest stosowany w przemyśle elektrochemicznym, jako materiał do elektrod, w przemyśle lotniczym, jako materiał do produkcji części samolotów, a także w przemyśle medycznym, jako materiał do produkcji implantów. Polietylen wysokiej gęstości HDPE posiada również szereg zastosowań medycznych i mikroelektronicznych może być dlatego interesującą osnową do wytwarzania kompozytów wypełnionych szklistym węglem. Ponadto, obserwujemy znaczący postęp i zainteresowanie drukiem 3D HDPE co pokazuje potencjał dla filamentów kompozytowych na bazie HDPE i GC. Opierając się na trendach i różnych publikacjach, dwa główne typy kompozytów Autor rozprawy uznał za lukę badawczą. Pierwszym z nich są odporne na zużycie części do druku 3D do zastosowań medycznych. Drugi obejmuje elementy drukowane 3D o zwiększonej przewodności i/lub specjalnych właściwościach fizycznych (np. właściwościach piezoelektrycznych). Takie kompozyty jak píše Autor często mają wzmocnienia heterofazowe (co najmniej dwa różne rodzaje wzmocnienia), aby uzyskać materiały o najbardziej odpowiednich właściwościach. Kombinacja faz wzmacniających wykazuje również duży potencjał naukowy.

**Celem pracy** było zbadanie wpływu węgla szklistego na właściwości kompozytów na osnowie polietylenu wysokiej gęstości, który może być stosowany jako materiał do zastosowań trybologicznych oraz mikroelektroniki. W pracy skupiono się na wpływie wielkości ziaren na właściwości osnowy HDPE. Badano również wpływ udziału węgla szklistego na właściwości kompozytów heterofazowych wykazujących pożądane właściwości trybologiczne i piezoelektryczne. Dodatkowym aspektem w pracy było badanie materiałów wykonanych metodą druku 3D (Fused Deposition Modeling – FDM), ze względu na rosnące zainteresowanie branży kompozytowej filamentami z HDPE. Na podstawie powyższych założeń sformułowano tezę, że możliwe jest wykonanie filamentów kompozytowych HDPE/GC do druku 3D FDM oraz uzyskanie wydruków o specjalnych właściwościach trybologicznych i piezoelektrycznych. W pracy jako wzmocnienie kompozytów do zastosowań trybologicznych wybrano proszek nano  $Al_2O_3$  ze względu na szeroko przebadany potencjał jego zastosowań jako materiału biomedycznych na panewki stawu biodrowego. W przypadku kompozytów piezoelektrycznych jako wzmocnienie wybrano jodosiarczek antymonu (SbSI), ze względu na udokumentowane dobre połączenia z osnową polimerową. Część badawcza obejmowała trzy główne elementy: opracowanie procedury wytworzenia węgla szklistego o dwóch różnych wielkościach ziarna, badania wpływu węgla szklistego na osnowę polimerową oraz badanie właściwości kompozytów trybologicznych i piezoelektrycznych z dodatkiem węgla szklistego.

**Aspektami praktycznymi** ocenianej rozprawy było: określenie warunków technologicznych: wytwarzania kompozytów HDPE/GC, wytwarzania heterofazowych kompozytów HDPE zawierających nano  $Al_2O_3$  i GC oraz ich odporności na zużycie oraz wytwarzania heterofazowych kompozytów HDPE zawierających nano SbSI i GC oraz ich właściwości piezoelektrycznych. Dla osiągnięcia powyższych celów opracowano precyzyjny plan badań przedstawiony na specjalnie w tym celu przygotowanym schemacie. Planowane badania mają na celu zbadanie wpływu wielkości i rozkładu ziaren GC na właściwości homogenicznych i heterogenicznych odmian HDPE oraz właściwości wytworzonych na ich osnowie kompozytów homogenicznych i heterofazowych. Zastosowano przy tym dwa różne rodzaje wielkości ziaren

GC (mikrometryczne i submikrometryczne) dla oceny możliwości wytworzenia kompozycji do zastosowań ściernych.

## Podsumowanie

Przeprowadzone badania nad kompozytami na osnowie z polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE) wypełnionej węglem szklistym (GC) określają ich właściwości mechaniczne, elektryczne i tribologiczne. Badania przedstawiają wpływ rozmiaru cząstek węgla szklistego na ogólną wydajność kompozytów i ocenia ich przydatność do różnych zastosowań.

Głównym celem prowadzonych badań jest poprawa wytrzymałości mechanicznej, przewodności elektrycznej i odporności na zużycie HDPE poprzez dodanie węgla szklistego. Wyniki wskazują, że węgiel szklisty, bez względu na rozmiar cząstek, znacząco poprawia te właściwości. Warto zauważyć, że wybór między mikrometrycznym węglem szklanym ( $\mu$ GC) a submikrometrycznym węglem szklanym ( $s\mu$ GC) zależy od konkretnych wymagań aplikacyjnych. Badanie podkreśla znaczenie dostosowania rozmiaru cząstek węgla szklistego do oczekiwanych cech aplikacyjnych. W zastosowaniach wymagających odporności na zużycie lub dobrych właściwości samosmarujących, zarówno  $\mu$ GC, jak i  $s\mu$ GC sprawdzają się równie dobrze, co czyni bardziej ekonomicznym zastosowanie  $\mu$ GC. W przypadku aplikacji wymagających wysokiej przewodności lub właściwości antystatycznych okazało się, że lepsze jest jednak zastosowanie drobniejszych cząstek  $\mu$ GC ze względu na jego zdolność do równomierniejszego rozprowadzania się w osnowie, co prowadzi do krótszych ścieżek perkolacyjnych i zwiększonej przewodności. Dodatkowo, pokazano w rozprawie rolę węgla szklistego jako wtórnego wzmocnienia w kompozytach hybrydowych. Włączenie węgla szklistego do kompozytów z nano-alumina i antimonowosiemiojodem (SbSI) przyniosło obiecujące rezultaty. W przypadku kompozytów z nano-alumina, węgiel szklisty stabilizuje współczynnik tarcia i zmniejsza masową szybkość zużycia, wykazując swoje właściwości samosmarujące. Dla kompozytów piezoelektrycznych z SbSI, użycie  $s\mu$ GC znacząco zwiększa odpowiedź piezoelektryczną, otwierając potencjalne zastosowania w pozyskiwaniu energii i czujnikach odkształceń. Główne wnioski wyprowadzone z badań podkreślają efektywność opracowanych parametrów technologicznych do wytwarzania kompozytowych nici HDPE/GC i elementów wykonanych drukiem 3D FDM. Ponadto omawiają wpływ węgla szklistego na krystalizację matrycy, wytrzymałość mechaniczną i przewodność elektryczną, podkreślając efekty zależne od rozmiaru cząstek. Kompozyty okazują się użyteczne w technologii druku 3D FDM, otwierając możliwości dla zastosowań biomedycznych, odpornych na zużycie elementów i czujników odkształceń.

**Rozprawa doktorska autorstwa mgr inż. Piotra Olesika, stanowi dogłębną analizę możliwości wytwarzania kompozycji metodami druku 3D z termoplastycznego polietylenu wysokiej gęstości modyfikowanego mikro proszkami węgla szklistego czy tritlenek diglinu.**

Tezy sformułowane przez Autora stanowią solidny punkt wyjścia dla opracowania prawidłowej metodyki badawczej. Przy wykorzystaniu różnych dostępnych technik badawczych udowodniono przedstawione tezy pracy, są klarowne i czytelne, co ułatwia zrozumienie celu i zakresu pracy.

W ciągu ostatnich lat addytywne metody wytwarzania i ich zastosowanie w medycynie, wytwarzaniu unikalnych części maszyn o specjalnych właściwościach czy elektronice stają się coraz bardziej popularne. Rozwój nowoczesnych technologii uwzględniający również koncepcje zrównoważonego rozwoju wytwarzania materiałów spowodował wzrost zainteresowania nowymi niskoprądowymi i dedykowanymi technikami wytwarzania.

Pytania dotyczące rozprawy:

1. Dlaczego nie zastosowano żadnego z dostępnych kompatybilizatorów np. polipropylenu szczepiony bezwodnikiem maleinowym?
2. W pracy nie przedstawiono, kierunku ewentualnych dalszych pracy badawczych, jakie metody badawcze czy kompozycje można by w przyszłości badać?
3. Jakie procesy i zjawiska wpływają na jakość wytworzonych próbek ?

Ogólna uwaga dotyczy dwóch aspektów związanych z edycją: lepsze były by trochę mniejsze rysunki czy fotografie, a większe i czytelniejsze podpisy oraz zasady zaokrąglania wartości liczbowych np. moduł sprężystości na stronie 41 wyznaczony z dwoma miejscami po przecinku przy rozrzucie ponad 40.


Podsumowując, badania te dostarczają cennych informacji na temat zastosowania węgla szklanego w kompozytach o osnowie z HDPE, oferując wszechstronne podejście do kształtowania kompozytów funkcjonalnych do różnych zastosowań. Dogłębne zbadanie efektów rozmiaru cząstek i zastosowań wtórnego wzmocnienia pozwala na lepsze zrozumienie mechanizmów wzmocnienia materiałów kompozytowych wytwarzanych metodami addytywnymi.

#### **Podsumowanie oceny rozprawy doktorskiej**

Biorąc pod uwagę przedstawione powyżej moje opinie stwierdzam, iż praca mgr inż. Piotra Olesika, pt. "The effect of addition of glassy carbon particles at different grain size on properties of heterophase HDPE matrix composites made by FDM 3D-printing" w pełni odpowiada wymogom i spełnia wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązującą Ustawę,

Wobec powyższego, po wnikliwej analizie wyników przeprowadzonej oceny, pragnę sformułować dwa wnioski:

- 1) opiniuję przedstawioną rozprawę pozytywnie i rekomenduję dopuszczenie jej do dalszego procedowania w przewodzie doktorskim, w dyscyplinie inżynieria materiałowa,
- 2) wnioskuję o wyróżnienie rozprawy przez Radę Naukową Wydziału.

  
Stanisław Kuciel