Wrocław, 31.12.2023 r.

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Naplocha
Katedra Inżynierii Elementów Lekkich, Odlewnictwa i Automatyki
Wydział Mechaniczny
Politechnika Wrocławska
ul. Łukasiewicza 7-9,
50-371 Wrocław

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".

Promotorem Doktoranta jest dr hab. inż. Mateusz Kozioł, prof. Politechniki Śląskiej, a promotorem pomocniczym dr inż. Tomasz Pawlik z Politechniki Śląskiej.

1. Podstawa opracowania recenzji

Recenzja została opracowana na podstawie pisma RDIMa.0211.142.2023 prof. dr hab. inż. Marii Sozańskiej Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej oraz uchwały z dnia 24 października 2023 r. o numerze 142/2023 podjętej przez Radę Dyscypliny Inżynieria Materiałowa.

2. Tematyka pracy i jej cel

Przedłożona do recenzji praca doktorska Pana mgr inż. Piotra Olesika zawiera oryginalne wyniki badań efektu umocnienia wysokiej gęstości polietylenu HDPE (ang. high density polyethylene) węglem szklistym o różnej granulacji. Opracowana technologia obejmuje szereg procesów, w tym rozdrabnianie umocnienia węglowego, ultradźwiękową deaglomerację, mieszanie proszków z granulatem osnowy, wyciskanie filamentu i ostatecznie wydruk 3D próbek kompozytowych. Zastosowanie węgla szklistego (ang. glassy carbon GC) o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych i elektrycznych wymaga szczególnego podejścia w procesie łączenia składników kompozytowych. We wprowadzeniu Doktorant w zwięzły sposób przedstawia charakterystykę węgla szklistego, jego budowę strukturalną oraz opisuje sposoby jego wytwarzania, a także szereg zastosowań w przemyśle biomedycznym, farmaceutycznym, elektronicznym czy energetyce. Następnie przedstawia liczne przykłady kompozytów umacnianych węglem szklistym zarówno na osnowie metalowej jak i polimerowej. Podkreśla jego pozytywny wpływ na właściwości tribologiczne, zmniejszenie współczynnika tarcia, a także wzrost twardości i wytrzymałości. Przedstawia również krótką charakterystykę polimeru HDPE,

wspominając o jego doskonałej odporności chemicznej, dobrej odporności na uderzenia i pochłanianie wilgoci. Choć jest szeroko stosowany w przemyśle, to ze względu na mniejszą wytrzymałość i sztywność jego potencjał aplikacyjny jest ograniczony. Stąd podstawowym celem badań jest dobranie właściwego umocnienia, tak aby osiągnąć odpowiedni wzrost, na przykład wytrzymałości czy właściwości piezoelektrycznych. Z szerokiej gamy faz umacniających Doktorant wymienił komponenty węglowe, takie jak nanorurki, grafit, grafen, tlenki grafenu. W połączeniu z osnową HDPE nadają one materiałom kompozytowym wyjątkowe właściwości. Przytoczył przykłady badań, w których określono niezbędną zawartość umocnienia w celu ustabilizowania współczynnika tarcia czy też utworzenia ścieżek przewodzenia prądu. Można przypuszczać, że zagadnienia te są słabo rozpoznane, wykonano jedynie wstępne badania, a ich potencjalne aplikacje w medycynie czy też przemyśle elektronicznym są bardzo oczekiwane. Szczególnie, że Doktorant zamierza wykorzystać uniwersalny pod względem doboru kształtu i struktury druk 3D. Swoją analizę skupił na jednej z jego odmian – FDM (ang. Fused Deposition Modeling), która umożliwia domieszkowanie cząstek umacniających podczas przygotowywania filamentu. Przedstawił najważniejsze trudności przy wytwarzaniu druków na osnowie HDPE, do których zaliczył niedostateczna adhezję do podłoża, deformację w wyniku naprężeń termicznych oraz rozdzielanie poszczególnych warstw druku. Doktorant przytacza szereg pozycji literaturowych i osobiście posiada duże doświadczenie i praktyczną wiedzę w zakresie rozpoznania wad materiałowych i doboru odpowiednich parametrów druku FDM. Stąd, opracowywanie skutecznej metody scalania składników kompozytów, z wiedzą wyniesioną z wytwarzania struktur monolitycznych, ma duże szanse powodzenia i pozwoli uzyskać zaplanowane właściwości. Zaproponowane w pracy rozwiązanie będzie polegało na zastosowaniu kilku następujących po sobie procesów, wzajemnie się uzupełniających, które w konsekwencji doprowadzą do wytworzenia poprawnej struktury i odpowiednich właściwości fizycznych. Można stwierdzić, że Doktorant w zwięzły sposób przeprowadził rozpoznanie literaturowe, omówił najważniejsze dla jego pracy techniki wytwarzania oraz zdefiniował ich podstawowe ograniczenia.

Uwzględniając powyższe konkluzje Doktorant sformułował następującą tezę, zgodnie z którą:

"It is possible to make HDPE/GC composite filaments for FDM 3D printing and to obtain printouts with special tribological and piezoelectric properties."

W celu przyjęcia tak postawionej tezy zaplanował następujące prace badawcze:

-analizę wpływu wielkości i rozkładu cząstek węgla szklistego na właściwości kompozytu wyprodukowanego metodą druku FDM,

-analizę roli węgla szklistego w kompozytach heterofazowych z dodatkiem nanocząstek Al_2O_3 i nano jodku siarczku antymonu (SbSI),

-opracowanie warunków technologicznych wytwarzania kompozytów HDPE/GC oraz kompozytów heterofazowych,

-określenie korzystnych parametrów technologicznych pod względem właściwości trybologicznych i piezoelektrycznych.

Tak sformułowana teza o charakterze naukowym i utylitarnym, jak również określenie zadań i celu pracy, w moim przekonaniu zawiera pierwiastek nowości i będzie stanowić oryginalny wkład do inżynierii materiałowej kompozytów polimerowych. Zakres prac obejmuje trzy zasadnicze obszary: opracowanie metod konsolidacji składników kompozytów, badania strukturalne na każdym etapie preparatyki i transformacji materiałów oraz testy właściwości mechanicznych połączone z analizą funkcji poszczególnych składników kompozytów. Program pracy został bardzo przejrzyście przedstawiony na rysunku 5 w formie schematu blokowego.

3. Ocena redakcyjnej formy rozprawy

Przedłożona do oceny praca doktorska liczy 95 stron, z klasyczna sekwencją rozdziałów, obejmującą studium literaturowe, podstawy teoretyczne oraz badania własne. Studium wraz ze spisem treści, wykazem oznaczeń, rysunków i tablic oraz wprowadzeniem przedstawiono na ok 30 stronach. Zawiera ono 2 zasadnicze podrozdziały. W pierwszym przedstawiono charakterystyką węgla szklistego, obszary zastosowań i liczne przykłady wytwarzanych kompozytów. W kolejnym rozdziale omówiono kompozyty na osnowie polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE) wyróżniając grupy materiałowe umacniane komponentami ceramicznymi lub węglowymi. Nadaje to pracy dużą przejrzystość, pozwala zrozumieć problem badawczy, a także poznać sposób jego rozwiązania. W posumowaniu części teoretycznej postawiono jednoznaczne wnioski, podkreślając, że HDPE może być bardzo dobra osnową kompozytów do zastosowań w medycynie lub elektronice. Ponadto podkreślono, że filamenty z umocnieniem z węgla szklistego bądź heterofazym mają wiele zalet w coraz szerzej stosowanej technice druku 3D. Wnioski te niejako uzasadniają podjęcie tematu pracy.

Badania własne, które stanowią ok. 80% całości, są opisane w kilku rozdziałach, logicznie ze sobą powiązanych, z wiodącym wątkiem i celem badań. Czytelnik bez trudu może wyodrębnić kolejne etapy prac, zapoznać się z ich wynikami i interpretacją. Każdy etap prac jest częścią spójnej całości dającej pogląd na temat właściwości materiałów kompozytowych, ich cech i przemian pod względem budowy strukturalnej i stanu umocnienia. Większość badań jest udokumentowanych graficznie, a ich wyniki uporządkowane w tabelach, dając możliwość szybkiego wglądu w uzyskane efekty. Całość dysertacji jest starannie opracowana i napisana z użyciem właściwej terminologii. Należy podkreślić, że Doktorant kładzie nacisk na istotne zagadnienia badawcze, wykazując się dojrzałością i doświadczeniem w prowadzeniu pracy naukowej. Jakość fotografii jest bardzo dobra, choć ich duży format utrudnia porównanie i analizę uzyskanych efektów. Praca sprawia wrażenie rzetelnej dokumentacji badawczej, bez zbędnych ozdobników i nieprzydatnych odniesień. Jedyna uwaga natury redakcyjny dotyczy niezrozumiałego opisu legendy pod tablicą 4 (*Selected GC powders parameters).*

4. Wyniki badań oraz wnioski

Wyniki badań własnych można podzieli na trzy kluczowe obszary: rozdrabnianie i charakterystykę węgla szklistego, wytwarzanie filamentu z mieszanin komponentów dedykowanych do wydruku oraz badania trybologiczne i piezoelektryczne wytworzonych kompozytów. W pierwszej części Doktorant użył trzy różne urządzenia do rozdrabniania pian wykonanych przez prof. Jerzego Myalskiego. Zadanie ambitne i bardzo wartościowe pod względem praktycznym. Zastosował różne parametry mielenia, rodzaje kul, środowisko suche lub płynne etc., starając się osiągnąć dwa stopnie rozdrobnienia, które sklasyfikował jako proszek mikrometryczny (1-10 μm) oraz drobniejszy proszek sub-mikrometryczny (0.1-1.0 μm). Pomimo tak zróżnicowanych parametrów procesu, różnych urządzeń, Doktorantowi udało się uzyskać jednoznaczne i praktyczne wnioski. Wytworzenie mikrometrycznych cząstek węgla szklistego jest możliwe przy użyciu kilku różnych typów młynków. Zwracając uwagę na efektywność i opłacalność zaleca zastosowanie mielenia przez 8h w atritorze Szegvari. W mojej opinii, taki praktyczny wniosek jest zgodny z obecnymi trendami w pracach badawczych, kiedy uwzględnia się szereg aspektów również ekonomicznych i dąży się wdrożenia uzyskanych rozwiązań. Z kolei otrzymanie proszku sub-mikrometrycznego możliwe jest tylko w układzie z urządzeniem Pulverisette Premium 7. Niestety brak jest głębszej analizy przyczyn tego zjawiska, jak również stwierdzenia w jakim stopniu opisane spostrzeżenia będą dotyczyły innych materiałów poddawanych takiemu rozdrabnianiu. W kolejnym kroku przeprowadzono obserwacje mikroskopowe otrzymanych proszków, analizując ich kształt, stopień rozdrobnienia, morfologię. Badania mogłyby być jeszcze ciekawsze, gdyby pobierano próbki po różnym czasie mielenia i obserwowano zachodzące zmiany.

Otrzymane materiały wykorzystano do wykonania próbek, mieszając proszki według opracowanej procedury z granulatem osnowy HDPE oraz dla niektórych próbek z nano-proszkiem Al_2O_3. Brakuje tutaj wyjaśnienia, dlaczego zastosowano akurat taką granulację osnowy wynoszącą 3 mm, choć należy również przyznać, że opis całego procesu jest bardzo obszerny i wyczerpujący. Syntetyczny opis problemów i sposobów ich rozwiązania zawarty w tabeli 7 – *"Challenges during printing HDPE and HDPE composites"* można uznać za znaczące osiągniecie Doktoranta, świadczące o dużym zrozumieniu zachodzących zjawisk, swobodnym poruszaniu się w warsztacie laboratoryjnym i właściwym podejściu do zagadnień badawczych. Przygotowano łącznie 6 rodzajów zestawów komponentów, które dodatkowo konsolidowano dwoma metodami – prasowaniem na gorąco oraz drukowaniem FDM. Mikroskopowe obserwacje mieszanin, szczególnie powierzchni granulatu HDPE, wykazały częściową aglomerację proszków, co trudno odnieść do ich końcowego rozmieszczenia w strukturze kompozytu. Przedstawiane w dalszej części np. przełomy kompozytów po testach rozciągania zawierają ładnie rozmieszczone pojedyncze cząstki umocnienia. Uzyskane wzrosty wytrzymałości w stosunku do nieumocnionej osnowy są satysfakcjonujące, zwłaszcza moduł Younga. Interesujące byłoby jednak odniesienie tych wyników do badań wykonanych w innych ośrodkach naukowych. Wykonane obserwacje przełomów wraz z analizą roli cząstek umacniających, sposobu ich wyciągania z osnowy, przenoszenia obciążeń, są intersujące, choć byłby jeszcze bardziej wartościowsze, gdyby wykonano badania mikroskopowe struktury przed rozciąganiem,

zwłaszcza połączenia osnowy z cząstkami, co oczywiście nie jest proste ze względu na węglowy skład kompozytu.

Przedstawione w kolejnej części pracy badania wielkości krystalitów na podstawie pomiarów XRD, a także badania termiczne DSC stanowią doskonałe uzupełnienie i mogą być podstawą do ogólniejszych wniosków. Doktorant zauważa, że wprowadzone cząstki węgla szklistego mogą działać jako zarodki heterofazowe dla kryształów HDPE. Jednocześnie stwierdza, że wielkości krystalitów obliczone na podstawie wyników DSC nie odpowiadają wartościom obliczonym na podstawie badań XRD, co uznaję za dużą dojrzałość naukową Pana mgr inż. Piotra Olesika. Stawianie trudnych pytań i ciągłe dociekanie do precyzyjnych odpowiedzi jest cechą dojrzałego badacza. Ponieważ są to materiały kompozytowe, złożone w swojej naturze, można przypuszczać, że szereg czynników wpływa na efekt umocnienia i trudno w wielu przypadkach ocenić parametr dominujący, zwłaszcza dla tak nowej grupy materiałów.

W kolejnej części pracy przedstawiono badania tribologiczne, dla licznej grupy materiałów kompozytowych, tj. dla 12 różnych typów próbek. Wykonano pomiary współczynnika tarcia na dystansie drogi wynoszącej 1000 m oraz zużycie liczone jako ubytek masy próbki do masy początkowej. Niestety trudno taki wynik odnieść do wartości uzyskanych przez innych badaczy. Ponadto, przy dużej masie próbki bezwzględne zużycie może być mylnie znikome. Dobrze, że w opisanej grupie materiałów można przeprowadzić analizą porównawczą i Doktorant stwierdza, że prasowanie na gorąco zapewnia większa odporność na zużycie w stosunku do materiałów drukowanych. Ponadto zauważa, że dla wszystkich materiałów kompozytowych współczynnik tarcia jest nieco większy niż dla czystego HDPE, a węgiel szklisty stabilizuje współczynnik na całej drodze tarcia. Choć wyniki nie są w pełni zadowalające, to można stwierdzić że są dobrym punktem wyjścia do dalszych badań trybologicznych. Z pewnością należałoby zmienić ilość fazy umacniającej oraz parametry tarcia, niejako odszukać warunki, w których zastosowanie opracowanego materiału kompozytowego byłoby celowe. Również rozszerzyć analizę powierzchni tarcia, którą w pracy wykonano dla różnych próbek, ale niemal dla tych samych warunków tarcia. Zaprezentowany na rys. 47 model jest wartościowym dokonaniem Doktoranta, który po wykonaniu analizy produktów zużycia po ścieraniu z kulka stalową lub ceramiczną, bądź wykonaniu obserwacji mikroskopowych warstwy wierzchniej, może być z powodzeniem rozwijany.

W ostatniej części pracy przedstawiono badania przewodności elektrycznej oraz badania piezoelektryczne materiałów domieszkowanych również jodkiem siarczku antymonu (SbSI). Dodatek sub-mikronowych cząstek węgla szklistego w ilości przekraczającej 10% obj. znacząco poprawia przewodność elektryczną. Doktorant wskazuje, że bardziej zagęszczone cząstki, tworzą swego rodzaju ścieżki przewodzenia. Badania mikroskopowe pokazały rozmieszczenie cząstek bez wyraźnej orientacji, z nielicznymi konglomeratami cząstek SbSI. Zastanawiające są powstałe pustki, na które Doktorant słusznie zwrócił uwagę, że mogą być śladami po wyrwanych, większych cząstkach węgla szklistego. Podobnie korzystny efekt cząstek submikronowych zaobserwowano przy badaniach piezoelektrycznych. Węgiel szklisty poprawiając przewodność elektryczną, zarazem zwiększa odpowiedź materiału na działania większego ciśnienia. Podobnie jak we wcześniejszych etapach prac Pan mgr inż. Piotr Olesik konsekwentnie analizuje kolejne

wyniki eksperymentu, wykorzystując różne metody obserwacji i pomiarów, tworzy spójny, wzajemnie się uzupełniający zestaw dociekań naukowych. Niemal na wszystkich etapach prowadzi obserwacje mikroskopowe, starając się uzasadnić ilościowe pomiary i zmiany właściwości fizycznych. Należy podkreślić, że przeprowadzone badania oraz opracowane metody wytwarzania materiałów z umocnieniem węgla szklistego posiadają bardzo duży potencjał użytkowy.

Podsumowując, na podstawie analizy przedstawionej rozprawy doktorskiej, do najważniejszych osiągnięć naukowych Doktoranta zaliczam:

- opracowanie opartej na druku FDM metody wytwarzania elementów kompozytowych na osnowie HDPE umacnianych węglem szklistym,
-wskazanie najkorzystniejszego sposobu rozdrabniania węgla szklistego z wykorzystaniem bardzo zróżnicowanego warsztatu laboratoryjnego,
-zdefiniowanie najważniejszych ograniczeń druku na bazie tworzyw HDPE i wskazanie sposobów ich przezwyciężenia,
-wykonanie wnikliwej analizy procesu krystalizacji kompozytów umacnianych węglem szklistym na bazie badań dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC),
-wykonanie badań trybologicznych na dużej grupie materiałów kompozytowych i wykazanie, że dodatek węgla szklistego stabilizuje współczynnik tarcia.

Należy podkreślić, że wymienione osiągniecia naukowe są wynikiem trafnie dobranej ścieżki badawczej, precyzyjnych analiz i pomiarów. Doktorant wykorzystał nowoczesne metody badawcze, w tym skaningową mikroskopię elektronową, dyfrakcję rentgenowską (XRD), a także skaningową kalorymetrię różnicową (DSC). Wykonał kompleksowe badania strukturalne oraz testy właściwości mechanicznych i elektrycznych. Użycie tych wszystkich narzędzi jest dowodem bogatego warsztatu badawczego jaki zdobył Doktorant, a umiejętność kompleksowej analizy otrzymanych wyników badań świadczy o jego dużej wiedzy i dojrzałości naukowej.

Zapoznając się z przedłożoną pracą, która jest bardzo wartościowym studium nad fundamentalnymi zjawiskami towarzyszącymi scalaniu komponentów materiałów kompozytowych, zauważyłem pewne zagadnienia, które moim zdaniem powinny być poszerzone lub doprecyzowane. Uwagi te nie podważają merytorycznej wartości pracy, mam nadzieję przysłużą się dalszemu pogłębianiu prowadzonych analiz, a zostały sformułowane następująco:

-analiza przełomów próbek jest bardzo interesująca, w tym ocena roli cząstek, sposobu ich wyciągania z osnowy, przenoszenia obciążeń. Jednak obraz byłby pełniejszy, gdyby przeprowadzono analizę mikrostruktury przed testami mechanicznym, zwłaszcza stopnia jednorodności oraz zdefektowania struktury. Może udałoby się w pełni opisać sposób utraty ciągłości materiału podczas próby rozciągania.

-Doktorant porównuje wyniki badań właściwości mechanicznych dla wszystkich wytworzonych materiałów, wspominając jedynie, że osnowa HDPE posiada mniejszą wytrzymałość na rozciąganie niż wartość podawana przez producenta. Dobrze byłoby wyjaśnić przyczynę

zmniejszenia się tej wartości, a także przytoczyć wartości uzyskiwane przy innych technikach wytwarzania, wyznaczone przez innych badaczy.
-badania trybologiczne można uzupełnić o analizę chemiczną produktów zużycia, określić wzajemny transfer składników w parze trącej i tym samym doprecyzować model mechanizmu zużycia,
-brak jest próby wyjaśnienia, dlaczego węgiel szklisty stabilizuje współczynnik tarcia. Wydaje się że w przypadku próbek bez umocnienia jest on również stabilny.
-jak należy rozumieć prędkość tarcia wynoszącą 0.1 m/s przy ruchu posuwisto-zwrotnym?

5. Wniosek końcowy

W oparciu o analizę przedłożonej rozprawy doktorskiej należy stwierdzić, że Pan mgr inż. Piotr Olesik po przedstawieniu tezy i celu pracy, konsekwentnie realizował przyjęty program badań materiałowych. Posługując się nowoczesnym warsztatem laboratoryjnym przeprowadził wnikliwą i obszerną analizę wytworzonych materiałów kompozytowych stawiając zrozumiałe i jednoznaczne wnioski. Doktorant osiągnął postawione cele pracy i potwierdził słuszność sformułowanej tezy. Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska 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" spełnia wymagania Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2022 r. poz. 574 z późn. zm.). Praca stanowi nowatorskie rozwiązanie problemu naukowego i potwierdza gruntowną wiedzę teoretyczną Doktoranta w zakresie materiałów kompozytowych i inżynierii materiałowej. Wnioskuję zatem o dopuszczenie Pana mgr inż. Piotra Olesika do publicznej obrony rozprawy doktorskiej przed Radą Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej.

Krzysztof Naplocha