

Prof. dr hab. inż. Wojciech Kacalak
Politechnika Koszalińska

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Piotra Grubera

OPRACOWANIE TECHNOLOGII WYTWARZANIA PRZYROSTOWEGO KOMPOZYTU O WŁAŚCIWOŚCIACH PRZECIWDROBNOUSTROJOWYCH

Promotor: **prof. dr hab. inż. Edward Chlebus**
Promotor pomocniczy: **dr inż. Patrycja Szymczyk-Ziółkowska**

Koszalin, maj 2023

Prof. dr hab. inż. Wojciech Kacalak
Politechnika Koszalińska

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Piotra Grubera

OPRACOWANIE TECHNOLOGII WYTWARZANIA PRZYROSTOWEGO KOMPOZYTU O WŁAŚCIWOŚCIACH PRZECIWDROBNOUSTROJOWYCH

Promotor: **prof. dr hab. inż. Edward Chlebus**

Promotor pomocniczy: **dr inż. Patrycja Szymczyk-Ziółkowska**

1. Ocena tematu, koncepcji oraz zakresu pracy

Celem badań realizowanych przez Autora było opracowanie podstaw naukowych metody przyrostowego wytwarzania kompozytu o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych, w tym kompozycji materiału wsadowego na bazie poliamidu PA 12 oraz napelnaczy metalicznych.

Dla realizacji tego celu doktorant przeprowadził analizę stanu wiedzy w zakresie technologii przyrostowej polimerowego laserowego spiekania. Autor przedstawił charakterystykę opisywanej metody wytwarzania, opisał budowę urządzeń oraz zjawiska fizyczne w analizowanym procesie. Opisał trendy w rozwoju technologii przyrostowych. Szczególnie dokładnie opisał technologię polimerowego spiekania laserowego, czyli termicznego łączenia proszkowego materiału umieszczonego w łożu proszku.

Autor zwrócił uwagę na degradację termiczną proszku, który nie podlegał spiekaniu. Jeżeli proszek ten jest poddawany regeneracji, to problemem pozostaje kumulowanie się efektów starzenia w kolejnych procesach.

Doktorant opisał rozwiązania dotyczące cech układów jednostki laserowej, typu źródła światła, liczby źródeł światła, budowy toru optycznego, dozowania materiału proszkowego, budowy i działania układów grzewczych.

Bardzo starannie zostały opisane zjawiska fizyczne w procesie polimerowego spiekania laserowego. Wszystkie rysunki w tym rozdziale są własnymi opracowaniami Autora, a przedstawione analizy zawierają szczegółowe oceny dozowania materiałów sypkich, dyfuzji termicznej w łożu proszkowym. Dalej opisane zostały zależności opisujące procesy cieplne, procesy łączenia materiału na przetopionej powierzchni oraz procesy krzepnięcia i krystalizacji.

Bardzo pozytywnie oceniam poziom analiz dotyczących doboru materiałów oraz metod wytwarzania i właściwości proszków. Autor zwrócił uwagę na znaczenie miar rozproszenia i postaci rozkładu wymiarów cząstek, na właściwości reologiczne proszku, właściwości termiczne, rozkład temperatury w strefie przetopu, a także na znaczenie refleksyjności oraz transmisyjności proszku dla promieniowania laserowego.

Ukierunkowanie pracy na opracowanie podstaw procesu wytwarzania przyrostowego, z wykorzystaniem materiałów kompozytowych, oceniam jako wybór uzasadniony wysokim znaczeniem poznawczym i aplikacyjnym. Zastosowanie dodatków lub napełniaczy pozwala eksplorować obszar badawczy o wielkiej różnorodności procedur oraz cech obiektów i podobnie wielkiej przydatności wyników.

Można wymienić wiele grup napełniaczy, takich jak napełniacze ceramiczne i mineralne, aluminiowe, węglowe, substancje zmniejszające współczynnik tarcia, rozpraszające fale elektromagnetyczne, zwiększające odporność na drobnoustroje, izolację cieplną i akustyczną. Do tego można dodać wielką różnorodność cech elementów zaliczanych do wymienionych grup.

Autor ukierunkował badania na tworzenie nowej wiedzy w zakresie technologii laserowego spiekania materiałów kompozytowych z poliamidu z napełniaczami metalicznymi o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych. Pozytywnie oceniam ten wybór kierunku badawczego, gdyż może on początkować kolejne prace naukowe.

Praca doktorska reprezentuje dyscyplinę budowa i eksploatacja maszyn (inżynieria mechaniczna), gdyż tworzy podstawy procesów wytwarzania materiałów kompozytowych z napełniaczami metalicznymi, z zastosowaniem laserowego spiekania.

Znaczenie naukowe i cywilizacyjne wyników ocenianej pracy jest znaczne. Procesy technologiczne rozpatrywane w pracy należą do bardzo skomplikowanych procesów wytwarzania. Drugi cel, jakim jest ograniczenie transmisji mikroorganizmów, jest ważnym elementem podwyższania bezpieczeństwa w zakresie ochrony zdrowia, w warunkach dużej liczby przedmiotów w otoczeniu człowieka.

Zakres pracy został poprawnie dobrany i obejmował: badania wpływu rodzaju i zawartości napełniacza metalicznego na materiał wsadowy do procesu laserowego spiekania, badania wpływu rodzaju i zawartości napełniacza metalicznego na wyniki procesu, badania wpływu rodzaju i zawartości napełniacza metalicznego na odpowiedź biologiczną materiału oraz określenie potencjału aplikacyjnego opracowanych rozwiązań.

Rozprawa jest kompletna, zawiera poprawne podsumowanie stanu wiedzy i jasne przedstawienie osiągnięć Autora. Praca charakteryzuje się bardzo dobrym poziomem, dobrze opracowaną metodyką, wykorzystaniem zaawansowanego stanowiska badawczego, bardzo dobrze zaprezentowanymi wynikami badań oraz cennymi przykładami wykorzystania efektów badań.

2. Ocena poziomu naukowego i osiągnięć rozprawy

Do najważniejszych osiągnięć naukowych ocenianej pracy doktorskiej zaliczam:

- Opracowanie warunków zapewniających kompleksową ocenę wyników procesu laserowego spiekania materiałów kompozytowych z metalicznymi mikro napełniaczami, dotyczących metod oceny materiału wsadowego oraz wytwarzanych elementów, w tym: jego struktury wewnętrznej, właściwości mechanicznych, termicznych oraz odchyłek wymiarów i kształtu.
- Określenie wpływu cech napełniacza oraz jego udziału wagowego na właściwości materiału wsadowego do procesu spiekania laserowego, a w szczególności analizy dotyczące morfologii oraz rozkładu wielkości cząstek materiału w mieszaninach o różnej zawartości składników, o zróżnicowanych właściwościach termicznych oraz sypkości.
- Modyfikację stanowiska badawczego, umożliwiającą prowadzenie procesu w pomniejszonej przestrzeni roboczej i zredukowanie objętości wsadów procesowych o 90%.
- Określenie rozkładu przestrzennego napełniaczy i struktury wewnętrznej wytworzonych elementów i wpływu tych cech na właściwości mechaniczne i termiczne oraz odpowiedź biologiczną i bezpieczeństwo stosowania.
- Opracowanie kompozytu o zwiększonych właściwościach przeciwdrobnoustrojowych w wyniku zastosowania 0,5% wagowo srebra na zdolność hamowania rozrostu kolonii drobnoustrojów, z potwierdzeniem bezpieczeństwa stosowania elementów z tego kompozytu.
- Ocenę przydatności wyników pracy do zastosowań opracowanego kompozytu o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych oraz opracowanie zastosowań przykładowych produktów.

Należy przy tym podkreślić, że kompozyt składający się z matrycy polimerowej PA12 oraz mikro napełniacza Ag w ilości 0,5% wagowo, przygotowany za pomocą mieszania mechanicznego, jest możliwy do zastosowania w procesie spiekania laserowego. Wykazano, że dodatek napełniacza nie ogranicza przydatności proszku polimerowego do procesu i nie wywiera negatywnego wpływu na właściwości reologiczne oraz termiczne. Dodatek ten

nie wpływa negatywnie na strukturę wewnętrzną matrycy polimerowej, na właściwości mechaniczne oraz termiczne elementów i co ważne nie wymaga modyfikacji parametrów procesu wytwarzania.

Doktorant wykazał, że zwiększa się zdolność powierzchni elementów do hamowania rozrostu kolonii drobnoustrojów, przede wszystkim względem kolonii bakteryjnych, zarówno typu Gram-dodatni jak i Gram-ujemny, a bezpieczeństwo stosowania opracowanego materiału potwierdzają badania cytotoksyczności.

Do ważnych korzyści w zastosowaniach wyników badań należy zaliczyć wnioski z badania modeli wzorcowych przy użyciu tomografii komputerowej. Wykazano, że dodatek 0,5% wagowo napełniacza Ag nie wpływa negatywnie na dokładność geometryczną i nie występuje potrzeba modyfikacji założeń konstrukcyjnych.

Autor wykazał, że w doborze właściwości proszków napełniaczy metalicznych, należy uwzględnić wpływ występowania cząstek poniżej 30 μm , co powoduje spadek właściwości reologicznych proszku. Następuje wzrost współczynnika kohezji, a wzrost histerezy może być skutkiem aglomeracji bądź segregacji frakcji.

Doktorant sprawdził, że w wyniku zastosowanie napełniaczy metalicznych, które są dodatkami nie ulegającym przetopieniu w matrycy polimerowej, dla zawartości wagowej napełniacza Ag wynoszącej nawet 5%, nie wystąpiło pogorszenie właściwości mechanicznych, np. bez napełniacza $R_m = 48,84 \pm 1,24$ MPa, a dla dodatku 5% wagowo srebra $R_m = 50,80 \pm 1,09$ MPa. Stwierdzono, że porowatość elementów również nie ulega zmianie.

W pracy wskazano na problemy z określaniem cech kompozytów z napełniaczem Cu, gdy cząstki poniżej 20 μm stanowią 61,5% całego dodatku, polegające na utracie w procesie znacznej części napełniacza i zmniejszeniu jego zawartości w wytworzonym elemencie. Przypuszczam, że dodanie przed procesem obok napełniacza Cu innych napełniaczy, mogłoby prowadzić do ograniczenia tego zjawiska.

Doktorant wykazał, że zastosowanie napełniaczy metalicznych we wszystkich rozważanych udziałach wagowych wpływa korzystnie na wzrost zdolności hamowania rozrostu kolonii bakteryjnych. Nie jest przy tym uzasadnione zwiększanie zawartości napełniacza powyżej 0,5% wagowo (na przykład do 5%), bo to w niewielkim stopniu modyfikuje właściwości przeciwdrobnoustrojowe. Ponadto zastosowanie napełniaczy Ag, Cu w ilości do 0,5% pozwala na zachowanie bezpieczeństwa stosowania kompozytów w kontakcie ze skórą.

W kierunkach dalszych prac Autor wskazuje zadania dotyczące rozszerzenia zdolności kompozytów do hamowania rozrostu drobnoustrojów, z uwzględnieniem innych szczepów bakterii, grzybów oraz wirusów. Są to zadania ważne z uwagi na zastosowania biomedyczne.

Moim zdaniem celowe byłoby również dążenie do gradientowego rozmieszczenia napełniaczy, z uwzględnieniem ich przydatności na powierzchni wytwarzanych przedmiotów. Innym ważnym zadaniem byłoby zastosowanie napełniaczy w warstwach wierzchnich elementów o zamkniętych zewnętrznie funkcjonalnych strukturach wewnętrznych, z pustymi przestrzeniami między ściankami o określonym kształcie.

Do ważniejszych uwag dotyczących pracy zaliczam:

- Powiązanie analizy dotyczącej postaci rozkładu wielkości cząstek proszków, stosowanych jako napełniacze, głównie z metodą pomiaru na przykład (str. 73) z wykorzystaniem dyfrakcji laserowej oraz analizy obrazów z mikroskopii elektronowej. Autor bardzo wnikliwie porównał cechy różnych metod detekcji i poprawnie podkreślił zalety optycznej koherentnej tomografii w zakresie rentgenowskim (XCT).

Moim zdaniem postać rozkładu cząstek jest w znacznym stopniu zależna od technologii wytwarzania proszków oraz podziału na frakcje, a później jeszcze od procesów agregowania cząstek podczas ich stosowania i pomiarów. Metodyka pomiarów ma oczywiście znaczenie, ale nie wyjaśnia przyczyn asymetrii rozkładu oraz różnic między postaciami rozkładów średnic ziaren proszku Ag i Cu.

W opisie wyników badań rozkładu średnicy cząstek sferycznego Cu (str. 70) zauważyłem usterkę techniczną – we fragmencie „Krzywa rozkładu średnicy cząstek ma kształt asymetryczny, o rozpiętości powyżej 1 ...”, powinno być „powyżej 100 μm ...”.

- Rozkłady wymiarów cząstek dla dendrytycznej postaci Cu, typowej dla pozyskiwanych poprzez elektrolizę wodnych roztworów soli (rys.35 c), w zestawieniu z obrazami SEM tych cząstek (rys.33), wskazują na potrzebę dodatkowej interpretacji wyników. Przypuszczam, że w tym przypadku (a w pewnym stopniu i w poprzednich), przydatne byłyby analizy odnoszące się do objętości cząstek, co jednak może nie być efektem przetwarzania danych realizowanym w sposób zautomatyzowany przez urządzenia pomiarowe.
- W opisie losowości rozmieszczenia cząstek dodatków w przestrzeni elementów kompozytowych Autor wykorzystał metodykę opisaną w literaturze (poz. 318). Nowsze metody wykorzystują podział przestrzeni na komórki Voronoi, ale wykorzystane zależności w rozpatrywanych przypadkach, można uznać za wystarczająco dokładne.

4. Wniosek końcowy

W wyniku analizy rozprawy mgr inż. Piotra Grubera nt.: OPRACOWANIE TECHNOLOGII WYTWARZANIA PRZYROSTOWEGO KOMPOZYTU O WŁAŚCIWOŚCIACH PRZECIWDROBNOUSTROJOWYCH, której promotorem jest prof. dr hab. inż. Edward Chlebus, mogę stwierdzić, iż Autor:

- Przedstawił pracę doktorską, która reprezentuje dyscyplinę budowa i eksploatacja maszyn (inżynieria mechaniczna) i tworzy podstawy procesów wytwarzania materiałów kompozytowych z napełniaczami metalicznymi, z zastosowaniem laserowego spiekania.
- Przeprowadził bardzo obszerną i wnikliwą analizę literatury (347 źródeł wiedzy) oraz właściwie określił cele pracy. Wybrał temat i zakres pracy doktorskiej bardzo ważny dla rozwoju wiedzy i zastosowań metod przyrostowego wytwarzania elementów kompozytowych o dedykowanych właściwościach.
- Opracował i zastosował metodykę pracy naukowej, w której wykorzystał wiele zaawansowanych metod badania właściwości proszkowych dodatków do kompozytów oraz procedur badawczych i analiz właściwości elementów wytwarzanych z zastosowaniem technologii spiekania laserowego.
- Przyjął szeroki zakres problemów rozpatrywanych w rozprawie. Przeprowadził wiele szczegółowych rozważań i uzyskał cenne osiągnięcia poznawcze oraz aplikacyjne, stanowiące podstawy projektowania procesów laserowego spiekania materiałów kompozytowych z metalicznymi mikro napełniaczami, w tym o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych.
- Wykazał aplikacyjne znaczenie pracy i przedstawił przykłady zastosowań jej wyników.
- Na wysoką ocenę zasługuje to, że oceniana praca doktorska może być podstawą do badań nad procesami wytwarzania przyrostowego elementów z kompozytów o cechach dedykowanych do różnorodnych zastosowań.

Stwierdzenia powyższe uzasadniają opinię, iż rozprawa spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim. Wnoszę o jej przyjęcie i dopuszczenie do publicznej obrony. Poziom naukowy pracy, staranność analiz oraz zakres badań i znaczenie aplikacyjne pracy składają się na ocenę wyróżniającą.

Wojciech Kacalak