

Politechnika Krakowska
Wydział Inżynierii
Materiałowej i Fizyki



Prof. dr hab. inż. Agnieszka Sobczak-Kupiec
Katedra Inżynierii Materiałowej
Politechnika Krakowska
Al. Jana Pawła II 37
agnieszka.sobczak-kupiec@pk.edu.pl
tel. 12 628 34 48

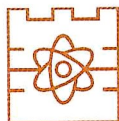
Kraków, dn. 07.09.2022

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr inż. Sylwii Cukrowicz
pt. „Organobentonity z udziałem polimerów akrylowych do zastosowania
w technologii mas formierskich”

Recenzja została wykonana na podstawie pisma Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Akademii Górniczo-Hutniczej im. S. Staszica w Krakowie, prof. dr hab. inż. Agnieszki Kopii z dnia 18.07.2022 r.

Rozprawa doktorska mgr inż. Sylwii Cukrowicz została zrealizowana w Katedrze Inżynierii Procesów Odlewniczych na Wydziale Odlewnictwa AGH pod kierunkiem prof. dr hab. Beaty Grabowskiej oraz promotora pomocniczego dr hab. inż. Artura Bobrowskiego, prof. AGH. Zakres pracy wpisuje się w nowoczesną tematykę badań, realizowanych w wiodących ośrodkach naukowych zarówno polskich jak i zagranicznych z zakresu technologii mas formierskich. Syntetyczne masy formierskie ze względu na niski koszt i możliwość wielokrotnego użycia stanowią podstawowe tworzywo na formy odlewnicze, jednakże zastosowanie nośników węglowych zapobiegających powstawaniu wad odlewniczych przyczynia się do powstawania zanieczyszczeń w odlewni. Ponadto zmiany, jakie zachodzą w składnikach tych mas pod wpływem wysokiej temperatury ciekłego stopu powodują istotne zmiany ich właściwości technologicznych. Skuteczną odpowiedzią na wyzwania technologiczne może okazać się proponowane przez Doktorantkę rozwiązanie tj. zastosowanie montmorylonitu strukturalnie modyfikowanego związkami wielkocząsteczkowymi jako nowego prekursora pożądanej struktury węgla. Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Sylwii Cukrowicz wpisuje się w tę bardzo aktualną tematykę. Celem badań Doktorantki była redukcja śladu środowiskowego w technologii mas formierskich wiązanych bentonitem poprzez zastosowanie modyfikacji MMT zawartego w bentonicie, związkami wielkocząsteczkowymi takimi jak poli(kwas akrylowy) czy poli(akrylan

Agm



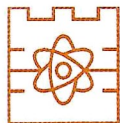
sodu), poli(tlenek etylenu), w celu opracowania nowego materiału wiążącego ziarna osnowy mineralnej.

Rozprawa doktorska mgr inż. Sylwii Cukrowicz została przygotowana, w układzie standardowym, typowym dla prac doktorskich. Po krótkim wprowadzeniu znajduje się część przedstawiająca stan wiedzy w przedmiocie badań, po której następuje prezentacja celu i zakresu badań, opis materiałów i metod badawczych, prezentacja i analiza uzyskanych wyników, a także rozdział zawierający podsumowanie i wnioski.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska liczy 137 stron i podzielona jest na sześć głównych części obejmujących: przegląd stanu wiedzy i techniki (38 strony), założenia i cel pracy (3 strony), metodykę badawczą (14 stron), badania własne z analizą wyników (54 stron), wnioski końcowe (3 strony) oraz spisy: rysunków, tabel oraz cytowanej literatury (13 stron). Spis cytowanej literatury obejmuje 206 pozycji i uwzględnia aktualne publikacje naukowe związane z obszarem tematycznym rozprawy.

Cześć teoretyczna dysertacji obejmuje przegląd stanu wiedzy na temat bentonitu w tym jego głównego składnika tj. montmorylonitu MMT. Przetawiono szczegółowe informacje w zakresie struktury krystalicznej, właściwości fizykochemicznych oraz zastosowania w różnych gałęziach przemysłu. Doktorantka szeroko opisała modyfikację składu chemicznego oraz struktury krystalicznej montmorylonitu, które prowadzą do otrzymania bentonitu o nowej charakterystyce fizykochemicznej. Istotną część dysertacji w kontekście celu i zakresu pracy poświęcono temu zagadnieniu, w szczególności opisano niezwykle istotną modyfikację kwasami oraz związkami organicznymi. Doktorantka również szeroko omówiła zagadnienia technologiczne z zakresu syntetycznych mas formierskich opartych o bentonit oraz scharakteryzowała dodatki węglowe stosowane w przemyśle. Przegląd literaturowy zwięźsza wskazanie tezy pracy oraz opis motywacji i ogólnych celów dysertacji. Jako cel pracy wskazano opracowanie nowego materiału wiążącego ziarna osnowy mineralnej w syntetycznej masie formierskiej o charakterze organiczno-nieorganicznym cechującego się lepszymi/zbliżonymi parametrami wytrzymałościowymi i zmniejszonym śladem środowiskowym masy z udziałem wytworzonego kompozytu w porównaniu do standardowej technologii mas wiązanych bentonitem (z dodatkiem pyłu węglowego). Jako cele szczegółowe realizowanej pracy Doktorantka wskazała: 1. opracowanie metodyki otrzymywania organobentonitów w wyniku modyfikacji montmorylonitu w bentonicie wybranymi polimerami hydrofilowymi z grupy polimerów akrylowych; 2. określenie wybranych właściwości



fizykochemicznych otrzymanych materiałów kompozytowych ważnych zarówno z punktu widzenia technologii odlewniczej, jak również samego rozpoznania sposobu interakcji materiałów składowych; 3. określenie wpływu organicznej modyfikacji minerału na wybrane właściwości technologiczne syntetycznych mas formierskich. Natomiast główną tezą pracy było stwierdzenie, że *„W procesie modyfikacji montmorylonitu w bentonicie z udziałem wybranego polimeru hydrofilowego z grupy poliakrylanów można otrzymać przyjazny środowisku materiał wiążący zdolny do zastosowania w syntetycznych masach formierskich.”*

Uważam, że przedstawiona w pierwszej części rozprawy analiza stanu techniki stanowiła dobrą podstawę do rozpoczęcia badań. Mimo nielicznych skrótów myślowych przyjętych przez Autorkę można stwierdzić, że wywiązała się z tego zadania z powodzeniem. W opinii recenzenta przegląd literatury byłby pełniejszy przy szerszym uwzględnieniu aktualnego stanu wiedzy w zakresie aspektów środowiskowych w procesach odlewniczych. Ponadto, Doktorantka na str. 41 odnosi się do normy na pył węglowy nr PN-91/H-11008 „Odlewnicze materiały formierskie - Pył węglowy”, która jest nieaktualna i została wycofana przez Polski Komitet Normalizacyjny w 2006 r. Wskazane mankamenty mają jedynie charakter redakcyjny i nie wpływają negatywnie na ogólny odbiór pracy.

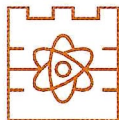
Ocena merytoryczna

Przedstawiona praca doktorska mgr inż. Sylwii Cukrowicz obejmuje trzy etapy prac badawczych: Otrzymywanie organobentonitów, badania strukturalne i termiczne organobentonitów oraz badania mas formierskich wiązanych organobentonitami.

W pierwszym etapie Doktorantka dokonała modyfikacji chemicznej MMT w bentonicie stosując związki organiczne wielkocząsteczkowe: poli(kwas akrylowy), oraz sól sodową tego kwasu, poli(tlenek etylenu), eter bis(2-aminopropylowy) glikolu polipropylenowego. Drugi etap prac polegał na ocenie wpływu modyfikacji na strukturę minerału oraz określeniu wzajemnego oddziaływania składowych modyfikatorów. Natomiast ostatni etap prac obejmował wytworzenie mas formierskich z wytypowanymi organobentonitami i ocenę możliwości zastosowania ich jako materiału wiążącego.

Do charakterystyki otrzymanych materiałów wykorzystano szereg metod instrumentalnych takich jak m.in. spektroskopia w podczerwieni FTIR, skaningowa mikroskopia elektronowa SEM z analizatorem EDS, dyfrakcja rentgenowska XRD, analiza powierzchni właściwej BET, różnicowa kalorymetria skaningowa DSC, termograwimetria TA, chromatografia gazowa GC. Przeprowadzono również symulacje dynamiki molekularnej LAMMPS. Metody badawcze zostały odpowiednio dobrane do celu i zakresu pracy doktorskiej.

ASu



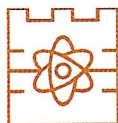
Dyskusja wyników badań własnych została podzielona na trzy obszary, gdzie przedstawiono szczegółowy w zakresie prowadzonych prac eksperymentalnych, a każdy z obszarów badawczych został zwieńczony podsumowaniem, wnioskami oraz planami przyszłych prac badawczych. Doktorantka w ramach pierwszego z obszarów przeprowadziła badania spektralne oraz dyfrakcyjne organobentonitów, które wykazały powstanie interkalowanych struktur montmorylonitu oraz określiła sposób oddziaływania związku organicznego z minerałem. Opracowała również metodykę modyfikacji bentonitu polimerami na bazie akrylanów, tworząc trzy serie materiałów: SN/PAA bentonit wapniowy modyfikowany poli(kwasem akrylowym), SN/PAA/Na bentonit wapniowy modyfikowany solą sodową poli(kwasu akrylowego), SN-Na/PAA bentonit sodowy modyfikowany poli(kwasem akrylowym). W drugim etapie Doktorantka przeprowadziła szeroką analizę fizykochemiczną układów otrzymanych we wcześniejszym etapie prac. Ponadto wykonała symulacje komputerowe na modelowym układzie z uwzględnieniem fizykochemii oddziałujących ze sobą charakterystycznych grup funkcyjnych i środowiska reakcji. Ostatni etap prac obejmował badania mas formierskich wiązanych organobentonitem i ocenę przydatności w jako materiału wiążącego.

Ogólnie praca została przygotowana w sposób jasny i czytelny. Nie mam zastrzeżeń co do sposobu opracowania i przygotowania dysertacji. Strona graficzna jest poprawna. Przedstawione rysunki, wykresy i tabele są czytelne, również strona językowa dysertacji jest poprawna. Po wnikliwym zapoznaniu się z rozprawą doktorską stwierdzam, że przedstawiony materiał jest wartościowy i wnosi wiele istotnych informacji w zakresie modyfikacji syntetycznych mas formierskich. Ogólnie, nie mam zastrzeżeń odnośnie przyjętych metodyk badawczych, sposobu wykonania eksperymentów, przedstawienia i dyskusji uzyskanych wyników. Uważam także, że przedstawiony w pracy problem badawczy został sformułowany poprawnie, a postawione cele zostały w większości osiągnięte. Materiał przedstawiony w poszczególnych rozdziałach stanowi spójne i ciekawe opracowanie.

Wyniki badań stanowią dosyć obszerny materiał o charakterze aplikacyjnym i dobrze korelują z założonym celem i koncepcją pracy. Doktorantka pomimo dużej staranności nie uniknęła w swojej pracy merytorycznych mankamentów wymagających zwrócenia uwagi recenzenta, które jednak mają charakter dyskusyjny i nie umniejszają wartości naukowej dysertacji. Chciałabym, aby Doktorantka odniosła się do następujących kwestii:

1. Czy Doktorantka stosowała w swoich badaniach metody planowania eksperymentu oraz metody statystyczne?

Handwritten signature

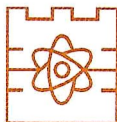


2. Na jakiej podstawie wytypowano do badań poszczególne zawartości modyfikatorów?
Jakie zastosowano stężenia roztworów polimerów w układach opisanych na stronie 54? Czy określono wydajność reakcji modyfikacji i ilość nieprzereagowanego polimeru o której mowa na str. 55?
3. Proszę o wyjaśnienie stwierdzenia ze str. 78. dotyczącego wpływu ilości PEG na krotność ilości tworzonych warstw, w jaki sposób potwierdzono wskazaną tezę w sposób ilościowy.
4. Doktorantka określiła powierzchnię właściwą metodą BET, dlaczego zrezygnowano z charakterystyki materiału w zakresie porowatości (mikro i mezo porów)?
5. Proszę o wyjaśnienie dlaczego analizę termiczną TG i DSC przeprowadzono jedynie do temperatury 800°C (str. 100-103) biorąc pod uwagę możliwości aplikacyjne organobentonitów w procesie odlewu żeliwa.
6. Doktoranta na str. 108 wskazuje, że „duża lepkość układu w kontakcie z wodą utrudniała dokładne ujednorodnienie wszystkich składników”, proszę o wyjaśnienie czy przeprowadzano badania reologiczne, jak określono lepkość układu?
7. W jakim celu w składzie mas formierskich oprócz organobentonitów wprowadzano pył węglowy oraz żywicę HCR w kontekście motywacji Doktorantki wskazanej na str. 7 - gdzie wskazuje, że stanowią istotny problem środowiskowy – zanieczyszczenia na odlewni oraz niekorzystne produkty termicznego rozkładu.
8. Doktorantka przeprowadziła badania produktów termicznego rozkładu dla pyłu węglowego, szungitu oraz żywicy HCR w zakresie temperatur od 250-1100°C, dlaczego doktorantka zrezygnowała z tego badania dla modyfikatorów bentonitu?
9. Na stronie 56 zawarto informacje, że przeprowadzono badania zdolności wymiany jonowej metodą UV-Vis, jednakże w części eksperymentalnej nie przedstawiono tych wyników w sposób jednoznaczny. Na str. 52 zawarto tabelę 4.1 opisującą skład chemiczny oraz podstawowe parametry fizykochemiczne bentonitu (skład tlenkowy i ich udział, wilgotność, pH (10%r-r), pojemność wymiany kationowej CEC mmol/100g, Zawartość MMT, wskaźnik pęcznienia Wp, zawartość węglanów. Jednakże nie wyjaśniono skąd pochodzą dane w tej tabeli, czy są to dane eksperymentalne czy dane pozyskane od producenta zakładów ZGM „Zębica” S.A.

Ocena końcowa

Podjęty w rozprawie problem badawczy jest w pełni trafny i oryginalny, ma znaczenie przede wszystkim praktyczne. Przyjęte przez Doktorantkę cele cząstkowe zostały

AS



zrealizowane w sposób poprawny. Przyjęte metody badawcze oraz forma przedstawienia wyników badań były poprawne. Doktorantka wykazała się bardzo dobrą znajomością wiedzy teoretycznej, metodologii badań oraz metod badawczych a także bardzo dobrym wykorzystaniem źródeł literaturowych. W podsumowaniu charakterystyki ogólnej pracy mgr inż. Sylwii Cukrowicz należy stwierdzić, iż mimo uwag recenzenta posiada ona niezbędne elementy wymagane w rozprawach doktorskich. Reasumując, przedstawione wyżej uwagi i zapytania należy traktować raczej jako łatwe do usunięcia usterki, które nie obniżają wartości merytorycznej pracy. W podsumowaniu pragnę podkreślić, że sposób zaplanowania badań, forma przedstawienia wyników oraz ich analiza świadczą o wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Doktorantki oraz o właściwym przygotowaniu Jej do pracy naukowej. Prezentowana praca wnosi istotny wkład w badania nad modyfikacją syntetycznych mas formierskich.

Praca spełnia wymagania ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” oraz „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2014 r. wraz z późniejszymi zmianami i zwracam się do Rady Dyscypliny „Inżynieria Materiałowa” na Akademii Górniczo-Hutniczej z prośbą o dopuszczenie pani mgr inż. Sylwii Cukrowicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę aktywność naukową Doktorantki, na którą składa się znaczącą liczbą publikacji z listy JCR o znaczącym współczynniku oddziaływania oraz dojrzałość naukową o czym świadczy sposób napisania rozprawy doktorskiej, zwracam się do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa AGH z wnioskiem o wyróżnienie.

Z poważaniem,