

dr hab. Małgorzata Adamczyk-Habrajska, prof. UŚ  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych  
Uniwersytet Śląski

Katowice, 04.06.2024

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Adriana Nowaka

pt.:

### **"Struktura i właściwości glinokrzemianowych materiałów ceramicznych modyfikowanych kineskopową stłuczką szklaną"**

opracowana na zlecenie Rady Dyscypliny Naukowej *Inżynieria Materiałowa* Politechniki Częstochowskiej

#### **1. Podstawa wykonania recenzji**

Podstawą do wykonania recenzji rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Adriana Nowaka było pismo Pana dr. hab. inż. Rafała Prusaka, prof. PCz, Kierownika Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Częstochowskiej z dnia 03.04.2024.

Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.).

#### **2. Charakterystyka pracy**

Tematyka pracy doktorskiej Pana mgr. inż. Adriana Nowaka jest związana z wytworzeniem nowych glinokrzemianowych materiałów ceramicznych modyfikowanych kineskopową stłuczką szklaną i badaniem ich struktury i właściwości. Odpady elektroniczne, w skład których wchodzi między innymi lampy kineskopowe, stanowią niebagatelny problem współczesnego świata, a ich utylizacja jest poważnym i niełatwym wyzwaniem. Tematyka recenzowanej pracy doktorskiej doskonale wpasowuje się w nurt zagadnień związanych z recyklingiem tzw. elektrośmieci. Stanowi ona doskonałe połączenie aspektów materiałoznawczych, kwestii związanych z technologią otrzymywania szkielek i zagadnień proekologicznych. Warty podkreślenia jest, że materiały i badania opisane w niniejszej dysertacji wpisują się w jeden z obszarów Krajowej Inteligentnej Specjalizacji, mianowicie w KIS 5- Inteligentne Budownictwo Zeroemisyjne – Materiały i Technologie, co niewątpliwie przekłada się na potencjalne wykorzystanie wyników w przemyśle.

Promotorem przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej Pana mgr. inż. Adriana Nowaka jest dr hab. inż. Józef Iwaszko, a rolę promotora pomocniczego pełni Pani dr inż. Małgorzata Lubas. Praca obejmuje 176 stron i ma klasyczną strukturę, na którą składają się Podziękowania, Streszczenie, Wprowadzenie, Przegląd literaturowy, Badania własne, Analiza i podsumowanie wyników badań, Stwierdzenia i wnioski, Bibliografia oraz Spis tabel i rysunków. Należy podkreślić bogatą bibliografię pracy liczącą 216 pozycji, spośród których Doktorant jest współautorem 5 prac. Ponadto praca zawiera 30 tabel oraz 91 rysunków.

### 3. Ocena części literaturowej pracy

Po krótkim wprowadzeniu Autor w sposób zwięzły przedstawia wyniki swoich studiów literaturowych dotyczących podstawowej charakterystyki szkła oraz faz krystalicznych otrzymanych w procesie kierowanej krystalizacji szkieł krzemianowych i glinokrzemianowych. Ponadto Doktorant dokonuje podstawowej klasyfikacji szkieł używanych w przemyśle ceramicznym. Literaturową część pracy kończą informacje dotyczące szkieł budujących główne części kineskopu. Autor przybliży również czytelnikowi problemy związane z utylizacją i recyklingiem kineskopowej stłuczki szklanej. Mimo, że ta część pracy jest bardzo spójna i przemyślana, nie zawiera zbędnych informacji, to Autor nie ustrzegł się pewnych nieścisłości. Mianowicie omawiając modele szkieł zaproponowane przez Lebediewa (w roku 1921) oraz Zachariasena (w roku 1932) Autor pisze: „...*Powyższe teorie zostały opracowane na podstawie badań dyfrakcyjnych, w tym dyfrakcji elektronowej, rentgenowskiej oraz neutronowej...*” O ile mogę się zgodzić z dyfrakcją rentgenowską, to dyfrakcja elektronowa i neutronowa budzą moje poważne wątpliwości. Pan Wojciech Szuszkiewicz z Instytutu Polskiej Akademii Nauk w artykule zamieszczonym w czasopiśmie *Synchrotron Radiation in Natural Science* Vol.6 No.1-2 (2007) podał następującą informację:

*„Zjawisko dyfrakcji neutronów przewidziano zarówno teoretycznie, jak i zaobserwowano eksperymentalnie w 1936 r. Neutronografię strukturalną stworzył Clifford Glenwood Shull, który jako pierwszy już od końca lat 40-tych ubiegłego stulecia stosował elastyczne rozpraszanie neutronów do badania struktury kryształów. Nieelastyczne rozpraszanie neutronów do badania dynamiki ciała stałego jako pierwszy zastosował na początku lat 50-tych (a później opracował jego technikę) Bertram Neville Brockhouse. Shull oraz Brockhouse za opracowanie metod badania ciała stałego opartych na rozpraszaniu neutronów otrzymali w 1994 r. nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki”.*

Podobnie rzecz się ma z dyfrakcją elektronów, która została odkryta przez Clinton Joseph Davisson w 1927 roku, a więc nie mogła posłużyć Lebediewowi do opracowania modelu szkieł. Przypuszczam, że jest to niefortunne sformułowanie Autora pracy, który miał na myśli potwierdzenie, przy pomocy obu zjawisk dyfrakcyjnych, słuszności diskutowanych modeli. Przeprowadzony przegląd literatury pozwolił Autorowi w sposób klarowny i nie pozostawiający wątpliwości uzasadnić wybór tematyki pracy.

#### 4. Ocena części doświadczalnej

Główną część pracy stanowią badania własne Doktoranta. Rozpoczyna się ona od prezentacji tezy pracy oraz jej celów. W swoim dotychczasowym życiu zawodowym spotkałam się z formułowaniem jednej, często obszernej tezy pracy. Toteż z niemałym zaskoczeniem przyjąłam dwie tezy, tym bardziej, że można je było bezproblemowo połączyć w jedną. W mojej opinii nie jest to błąd, ale pewne, nie do końca słuszne, nowum, które jednak nie umniejsza jakości przedstawionych wyników badań i wniosków. Następnie Autor przedstawił metodykę pracy. Należy podkreślić, że Doktorant postanowił wykorzystać w swoich badaniach szerokie spektrum metod począwszy od spektroskopii XRF i FTIR, badań dylatometrycznych, poprzez analizę termiczną DSC/TG, badania twardości, a kończąc na mikroskopii skaningowej i wysokotemperaturowej. Opanowanie tych wszystkich metod badawczych świadczy o dużym zaangażowaniu Doktoranta w pracę w celu przeprowadzenia pełnej charakterystyki surowców mineralnych oraz stłuczki szklanej. Kolejne stosowane metody zostały bardzo krótko scharakteryzowane, przybliżona została również metodyka pomiarów. Następnie Doktorant przeszedł do opisu wyników badań własnych, które rozpoczął od analizy składu chemicznego metodą XRF bazaltów z kopalni Wilków i Zalas, melafirów z kopalni Czarny Bór oraz amfiboli z kopalni Piława Górna. Wyniki przedstawił w formie składu tlenkowego. W kolejnym kroku, posługując się skaningowym mikroskopem elektronowym z przystawką EDS, Autor obserwował mikrostrukturę surowców mineralnych i wykonał analizę składu chemicznego w badanych mikroobszarach. Obie zastosowane metody pozwoliły mu na przewidzenie składu fazowego, który następnie potwierdził w badaniach dyfrakcji rentgenowskiej. Tę część badań kończą wnioski z obserwacji zmian kształtu próbki w mikroskopie wysokotemperaturowym, na podstawie których Autor wyznacza temperatury charakterystyczne tj. spiekania, mięknięcia, półkuli, płynięcia. Analogiczny zestaw badań Autor przeprowadził dla kineskopowej stłuczki szklanej, dodatkowo rozszerzając go o badania spektroskopii FTIR, co było podyktowane amorficznym charakterem materiału. Zebrane dane doświadczalne, w szczególności wyznaczone temperatury charakterystyczne były niezwykle

użyteczne w planowaniu warunków technologicznych wytopu szkieł. Autor zaplanował wytworzenie 4 bazowych zestawów szklarskich zawierających bazalt, diabaz, melafir oraz amfibolit. W kolejnym kroku zestawy te modyfikował domieszką sproszkowanej kineskopowej stłuczki szklanej w ilości 10, 30 i 50 % masowych. W sumie w pracy została przebadana i opisana niebagatelna liczba 16 składów. Otrzymane szkła poddano analizie składu chemicznego. Na jego podstawie Doktorant wnioskuje „...że w trakcie witrifikacji następuje zamknięcie jonów metali ciężkich pochodzących z kineskopowej stłuczki szklanej w strukturze szkła, co stanowi skuteczną formę utylizacji tego odpadu...”. W mojej opinii jest to zbyt daleko idący wniosek. W związku z tym nasuwa się pytanie czy nie trzeba byłoby przeprowadzić dalszych badań, aby urealnić wysnute przez Autora domniemanie? Należy również zapytać jakie to mogłyby być badania? – ten problem zostawiam do dyskusji podczas publicznej obrony niniejszej dysertacji.

W kolejnym kroku badań otrzymanych stopów szklarskich Autor, bazując na wynikach analizy XRD i obserwacjach przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego, potwierdził amorficzny charakter uzyskanych materiałów. Dodatkowo amorficzną naturę potwierdziły również kształty widm uzyskanych w spektroskopii w zakresie środkowej podczerwieni (FTIR). Widma te charakteryzowały się szerokimi pasmami charakterystycznymi dla materiałów amorficznych. Właściwości termiczne szkieł Doktorant określił stosując analizę DSC oraz badania dylatometryczne. Wyznaczył między innymi temperaturę transformacji ( $T_g$ ), dylatometrycznego mięknięcia ( $T_d$ ) oraz w wybranych przypadkach określił temperatury krystalizacji. Zauważył, że wprowadzanie stłuczki szklanej obniża temperatury charakterystyczne, co wiąże się z wprowadzeniem wraz z nią do zestawów alkaliów. W dalszej kolejności powinno to wypłynąć na obniżenie lepkości masy szklanej i łatwiejsze topienie zestawu. Bazując na wynikach analizy termicznej Pan mgr inż. Adrian Nowak określił zależność współczynnika lepkości od temperatury. Ponadto Doktorant dowiódł, że w przypadku szkieł bazaltowych, diabazowych oraz amfibolitowych dodatek kineskopowej stłuczki szklanej wpływa na obniżenie temperatury zeszklenia.

Kolejny etap prac opisanych w dysertacji dotyczy badań właściwości szkieł po procesie kierowanej krystalizacji. Obejmowały one badania mikrostrukturalne prowadzone przy pomocy mikroskopu optycznego, jak również skaningowego mikroskopu elektronowego, mikroanalizę rentgenowską, badania rentgenograficzne oraz badania spektroskopowe. Ponadto Doktorant zbadał właściwości funkcjonalne omawianych materiałów szklanych, a więc moduł kwasowości, parametr istotny przy wytwarzaniu włóknistych materiałów izolacyjnych, a także

ich twardość. Najwyższymi wartościami modułu kwasowości charakteryzowały się szkła melafirowe z 30% oraz 50% kineskopowej stłuczki szklanej, natomiast największa twardość cechowała szkła bazaltowe i amfibolitowe, a więc te spośród badanych które przejawiały największą zdolność do krystalizacji.

Przedstawioną do recenzji pracę kończą dwa rozdziały „Analiza i podsumowanie wyników” oraz „Stwierdzenia i wnioski”, w których, na podstawie zaprezentowanych wcześniej wyników, Autor stwierdził, że przy odpowiednio dobranym składzie chemicznym zestawu surowcowego dodatek kineskopowej stłuczki szklanej CRT wpływa korzystanie na właściwości technologiczne i użytkowe wytwarzanego wyrobu. Zaprezentowane wyniki badań wskazują iż wprowadzenie omawianej domieszki wpływa na obniżenie temperatury transformacji tym samym redukując koszty produkcji materiału. Niezwykle wartościowa dla całej pracy jest Tabela 30, w której Autor przedstawił propozycje wykorzystania opracowanych materiałów, tym samym pokazując, że uzyskane wyniki mają duży potencjał aplikacyjny, a przedstawiona koncepcja zastosowania krajowych surowców mineralnych oraz kineskopowej stłuczki szklanej może przyczynić się do zmniejszenia ilości składowanych odpadów.

Podsumowując można stwierdzić, że postawiona na początku pracy teza została wykazana, a założone cele w pełni zrealizowane. Układ pracy jest dobrze przemyślany i zaplanowany, a poszczególnej jej części są spójne. Język jest poprawny i zrozumiały dla czytelnika. Doktorant zachował dużą staranność edytorską – w pracy występują tylko nieliczne, drobne potknięcia stylistyczne i interpunkcyjne.

Dorobek naukowy Pana mgr. inż. Adriana Nowaka obejmuje również pięć oryginalnych publikacji tematycznie związanych z zagadnieniami prezentowanymi w dysertacji. Trzy z nich ukazały się w uznanych czasopismach naukowych posiadających współczynnik wpływu IF.

## **5. Podsumowanie**

Oceniając całość pracy stwierdzam, że sposób przedstawienia i opracowania wyników oraz sformułowania wniosków wskazuje, że Autor rozprawy w stopniu zaawansowanym opanował warsztat technologiczny i badawczy, niezbędny do realizacji procesu badawczego i wykazał się szeroką wiedzą zarówno w zakresie metodologii i technologii otrzymywania glinokrzemianowych materiałów ceramicznych, jak również planowania badań, formułowania problemu badawczego, analizy wyników oraz ich interpretacji.

Reasumując, stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Adriana Nowaka jest wartościowym opracowaniem spełniającym warunki stawiane rozprawom doktorskim, określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz.U z 2020 roku poz. 85, z późn.zm.), i wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Częstochowskiej o dopuszczenie mgr inż. Adriana Nowaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Małgorzata Adamczyk-Habrajska, prof. UŚ