

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Pawła NOWICKIEGO

pt.: „**Wpływ nanocząstek tlenków metali w rozpuszczalnikach organicznych na stan powierzchni modelu woskowego w technologii wytapianych modeli**”,
której promotorem jest **dr hab. Barbara HUTERA, prof. AGH**, wykonanej na zlecenie **Dziekana Wydziału Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie, dr. hab. inż. Rafała DAŃKO, prof. AGH**, z dnia 07 czerwca 2019 roku

1. Ocena tematu i celu pracy

Rozwój współczesnego przemysłu wymaga zwrócenia szczególnej uwagi tak na aspekty ekonomiczne, jak również ekologiczne procesów wytwarzania. Związany jest z powszechnie wprowadzanymi nowatorskimi rozwiązaniami, które wymagają nie tylko korekty parametrów realizowanych dotychczas technologii, ale także nowego spojrzenia na stosowane w nich materiały. Obserwuje się rosnącą potrzebę wzrostu wydajności produkcji oraz nieustanne dążenie do polepszenia jakości wyrobów i zmniejszanie ilości braków. Prowadzone są prace nad rozwojem nowych lub ulepszaniem istniejących materiałów i opracowywaniem nowych procedur, zapewniających kontrolę procesów wytwarzania, tak ze punktu widzenia kosztów, ochrony środowiska, jak również poprawności i jakości wykonania wyrobu.

Podjęta w przedłożonej rozprawie problematyka wykonywania, w formach jednorazowego użytku metodą wytapianych modeli, dobrych jakościowo odlewów, związana jest ze wzajemnym oddziaływaniem materiału woskowego modelu i masy formierskiej. Jego wpływ na przebieg procesów kształtowania wnętrza formy, jak również krzepnięcia oraz wybijania odlewu, stanowi ważny kierunek badań i rozwoju. Rosnące wymagania dotyczące jakości oraz efektywności produkcji sprawiają, że problematyka wzajemnego oddziaływania materiału formierskiego i hydrofobowej powierzchni modelu woskowego, już na etapie przygotowania formy, stanowią bardzo aktualne zagadnienie.

Spośród wielu, opisywanych w literaturze metod poprawy zwilżalności powierzchni wosku przez masę ceramiczną, wymienia się między innymi nanoszenie powłok: rozpuszczonego w gorącej wodzie alkoholu polivinylowego, rozpuszczonego w etanolu polivinylobutyralu, rozpuszczonej w wodzie karboksymetylocelulozy sodowej czy dodatek do masy ceramicznej substancji powierzchniowo aktywnej – surfaktantów o różnym charakterze grupy polarnej. Ich dodatek jako modyfikatorów ciekłych mas ceramicznych wykazuje pewne niedogodności, specyficznie oddziałując na ich właściwości, zwłaszcza zdolność do zwilżania modelu woskowego.

W technologii wytapianych modeli uwzględnić należy zatem tak właściwości fizykochemiczne stosowanych materiałów jak również zjawiska występujące na granicy wosk - ciekła masa ceramiczna, które decydują o końcowym efekcie procesu wytwarzania i jakości odlewów.

Doktorant podjął próbę opracowania modyfikatora nadającego powierzchni modeli woskowych właściwości hydrofilowych. Wyniki badań przeprowadzonych w recenzowanej pracy dowodzą, że koloidalne roztwory nanocząstek w rozpuszczalnikach organicznych, wybranych tlenków metali, korzystnie wpływają na poprawę zwilżalności w układzie model – ciekła masa ceramiczna i mogą z powodzeniem znaleźć zastosowanie w technologii wytapianego wosku.

Przeprowadzone przez mgr. inż. Pawła NOWICKIEGO badania zwilżalności przez ciekłą masę ceramiczną powierzchni modeli woskowych, przygotowanej za pomocą koloidalnych roztworów nanocząstek tlenków metali (ZnO, Al₂O₃, MgO) w rozpuszczalnikach organicznych mogą być podstawą do wytypowania efektywnego modyfikatora do zastosowania przemysłowego.

Brak jednoznacznych wytycznych oraz szczegółowych doniesień literaturowych, dotyczących takich specyficznych badań oraz związanych z nimi zjawisk, wymagających wyjaśnienia i uporządkowania, zadecydowały o podjęciu przez mgr. inż. Pawła NOWICKIEGO powyższej problematyki w przedłożonej rozprawie doktorskiej.

Pozytywnie oceniam temat, koncepcję, cele pracy, wykonany przez Doktoranta zakres badań oraz dobór metod i technik pomiarowych.

2. Układ pracy, ocena ogólna rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Pawła Nowickiego o charakterze eksperymentalnym oraz pomiarowym i poprawnie dobranymi: zakresie i metodyce badań, zakończona została interpretacją wyników, wnioskami i zwięzłym omówieniem mechanizmu zjawisk zachodzących w układzie wosk - roztwór koloidalny – masa ceramiczna. Układ rozprawy jest zatem poprawny dla tego typu prac naukowych.

Przedłożona do recenzji praca doktorska została podzielona na część wprowadzającą omawiającą stan zagadnienia, zakończoną tezami oraz jej celami, a dalej część badawczą, zamkniętą weryfikacją i podsumowaniem wyników oraz wnioskami i zestawieniem literatury. Jej objętość wynosi 91 stron z 47 rysunkami i 2 tabelami. Na początku rozprawy Autor zamieścił „Spis treści”, a następnie prawie kompletny „Wykaz ważniejszych symboli”.

Rozpoczął krótkim wprowadzeniem, w którym podkreśla istotność zwilżalności hydrofobowej powierzchni wosku przez ciekłe masy samoutwardzalne w technologii odlewania precyzyjnego, która powinna zapewnić wyrobom dużą dokładność wymiarową oraz gładką i czystą powierzchnię, zależną również od jakości powierzchni wnęki formy.

Poprawy zwilżalności woskowego modelu przez masę upatruje w zastosowaniu koloidalnych roztworów nanocząstek tlenków metali (ZnO, Al₂O₃, MgO) w rozpuszczalnikach organicznych, jako modyfikatorów jego powierzchni nadających jej właściwości hydrofilowych.

Zaplanował zatem przeprowadzenie odpowiednio dobranego cyklu badań, które powinny pozwolić na wytypowanie najbardziej efektywnego modyfikatora powierzchni modelu woskowego, zapewniającego najlepszą jakość powierzchni wnęki formy i finalnie otrzymanym odlewom.

Po przedstawieniu stanu zagadnienia (ok. 40 stron), Autor w rozdziale 3 zaprezentował tezy, a w rozdziale 4 cele pracy. W kolejnej części badawczej, na 38 stronach, zamieścił szczegóły dotyczące zastosowanych materiałów i urządzeń oraz przedstawił metodykę badań, omówił wyniki i przeprowadził ich szczegółową analizę. Na zakończenie, w rozdziale 6 mgr inż. Paweł Nowicki dokonał bardzo istotnej weryfikacji zastosowanej metody modyfikacji powierzchni modeli woskowych, kończąc rozprawę całościowym podsumowaniem wyników badań i wnioskami, stanowiącymi odpowiedź na postawione tezy i realizację celów pracy, eksponując efekty badań strukturalnych stanowiących jedno z naukowych osiągnięć rozprawy.

W zakończeniu Autor zamieścił spis ilustracji i tabel oraz wykaz literatury, z adresami internetowymi i prospektami, który liczy 88 pozycji, w tym około 45 w języku angielskim, potwierdzających znaczenie i aktualność podjętej tematyki realizowanej w macierzystym ośrodku naukowym (25% prac z krakowskich placówek naukowo-badawczych) i kompletność jej rozpoznania (cytował 8 prac z lat 1960-1990). Warto podkreślić, że mgr inż. Paweł Nowicki w „Spisie literatury” występuje jako Autor na pierwszym miejscu w angielskojęzycznej artykule zamieszczonym w czasopiśmie z byłej Listy ministerialnej grupy A: Archives of Metallurgy and Materials (30 pkt.) oraz jest współautorem patentu PL, P 398187.

Problematykę, bliską tematycznie do podjętej w rozprawie, Autor przedstawiał również w niezamieszczonych w spisie literatury publikacjach w: Przeglądzie Odlewnictwa (Odporność termiczna szkła wodnego i krzemianu etylu i zdolność tych spoiw do zwilżania ziaren osnowy - 2009), Archiwum Technologii Maszyn i Automatyzacji z Poznania (Wpływ chemicznej struktury spoiwa na procesy powierzchniowe - 2009), Archives of Foundry Engineering (Modification of water glass with colloidal slurries of metal oxides - 2011), na International PhD Foundry Conference w Brnie (Modification of water glass with colloidal slurries of metal oxides – 2011), na Krakowskiej Konferencji Młodych Uczonych (Wpływ dodatku roztworu koloidalnego SiO₂ na lepkość szkła wodnego i wytrzymałość masy formierskiej - 2011) czy w Zeszyty Studenckich Prac Naukowych „SFEROID” (Wpływ wodnych zawiesin krzemionki lub wodnych roztworów bemitu na wybrane właściwości fizykochemiczne szkła wodnego oraz Znaczenie modyfikacji powierzchni wosku w technologii modeli wytapianych – 2012).

Autor rozprawy podaje wykaz literatury nie zachowując porządku alfabetycznego. Ogólnie przyjęte jest jednak uporządkowane cytowanie literatury, które gwarantuje uniknięcie między innymi powtórzeń, czy cytowania w tekście niewłaściwych pozycji (szczególnie podczas cytowania bloków „od – do” ze spisu literatury, co występuje w przedłożonej rozprawie). Wskazane byłoby również zestawienie w odrębnym bloku norm (pominiętych w opracowaniu), czy licznie cytowanych stron internetowych i patentów.

Rozdział 1 rozprawy pt. „Wprowadzenie”, poświęcony został krótkiemu omówieniu problematyki związanej z tematyką pracy. Autor podkreśla w nim, że stosowane w technologiach odlewania precyzyjnego ciekłej masy samoutwardzalnej powinny zapewnić wyrobom tak dużą dokładność wymiarową, jak również gładką i czystą powierzchnię, zależną głównie od jakości powierzchni masy ceramicznej otaczającej model woskowy.

Poprawę zwilżalności hydrofobowej powierzchni wosku można osiągnąć pokrywając ją: powłoką alkoholu polivinylowego rozpuszczonego w gorącej wodzie, polivinylbutyralem rozpuszczonym w etanolu lub karboksymetylocelulozą sodową rozpuszczoną w wodzie, informuje. Zwilżalność modelu woskowego przez ciekłe masy ceramiczne poprawia również dodatek do nich substancji powierzchniowo aktywnych – surfaktantów jako modyfikatorów oddziałujących na ich właściwości, zwłaszcza zdolność do zwilżania przez nie modelu woskowego, a przez to zmniejszenie ilości niezgodności odlewniczych.

Z danych literaturowych i wyników badań własnych Autora wiadomo, że koloidalne roztwory nanocząstek tlenków metali w rozpuszczalnikach organicznych bardzo dobrze zwilżają powierzchnię modelu woskowego i można je zastosować w technologii wytapianych modeli. Podjął więc próbę opracowania modyfikatora powierzchni modelu woskowego, nadającego jej właściwości hydrofilowych, decydujących o zjawiskach na granicy wosk - ciekła masa ceramiczna oraz o jakości powierzchni odlewu.

Doktorant zaplanował zatem przeprowadzenie badań wpływu, na zwilżalność modelu woskowego przez ciekłą masę ceramiczną, koloidalnych roztworów w rozpuszczalnikach organicznych nanocząstek tlenków metali (ZnO, Al₂O₃ i MgO) i wytypowanie najbardziej efektywnego i praktycznego rozwiązania, zapewniającego najlepszą jakość powierzchni, tak wewnątrz formy, jak również wykonanym odlewom.

Rozdział 2 pt. „Stan zagadnienia” Autor poświęcił ogólnej charakterystyce technologii odlewania precyzyjnego i omówieniu materiałów stosowanych do wytwarzania modeli i form ceramicznych. Zwraca uwagę na aspekt ekologiczny, eliminujący niektóre ze stosowanych dotychczas spoiw, eksponując spoiwa wodne, oraz na wymagania technologiczne stawiane ciekłym masom ceramicznym i woskom odlewniczym. Porusza problematykę ich lepkości i możliwości sterowania nią poprzez wprowadzenie surfaktantów, które wpływają także na skuteczność zwilżania masą powierzchni woskowego modelu, czy jej regulację np. poprzez zmianę pH.

W kolejnym podrozdziale pt. „Zjawiska powierzchniowe” przedstawił podstawowe zagadnienia dotyczące napięcia powierzchniowego, głównej problematyki pracy związanej ze zwilżalnością w układzie wosk - masa ceramiczna, a w następnym pt. „Zarys nanotechnologii” szeroko omawia techniki otrzymywania nanomateriałów (ogólnie fizyczne i chemiczne) oraz właściwości nanocząstek, podkreślając możliwe niebezpieczeństwa ich stosowania, zwracając szczególną uwagę na zaplanowane do użycia w badaniach tlenki metali ZnO, Al₂O₃ oraz MgO. Wykazano, pisze, że właściwości nanocząstek tlenków metali zależą od: metody ich syntezy, pierwotnych i aktualnych rozmiarów, kształtu i morfologii nanocząstek oraz ich rodzaju, dodając, że znany jest także związek pomiędzy strukturą i morfologią nanocząstek a ich właściwościami.

W podsumowaniu wskazuje ogólnie obszary i możliwości zastosowania nanocząstek w przemyśle, w tym odlewniczym, między innymi w masach formierskich (jako modyfikatory spoiw organicznych i nieorganicznych np. „LUDOX SK”, „LUDOX AM”), przy modyfikacji szkła wodnego (np. dla poprawy wybijalności mas) oraz przy wytwarzaniu nanokompozytów polimerowych, w metalurgii ciekłofazowej (wytwarzanie materiałów nanokrystalicznych) czy w będącej tematyką pracy technologii wytapianych modeli - do modyfikacji powierzchni wosku.

Zakończenie tego rozdziału stanowi „Modyfikacja technologii wytapianych modeli”, którą Doktorant poświęca omówieniu problematyki związanej z tematem pracy, pisząc m.in. o wpływie surfaktantów na zwilżalność przez masę formierską modeli z wosku. Przedstawiając w zakończeniu informacje literaturowe o strukturze wosków pisze, powołując się na źródło [23] A. J. Matas, M. J. Sanz, A. Heredia: *Studia on the structure of the plant wax nonacosan-10-ol, the main component of epicuticular wax conifers*; *International Journal of Biological Macromolecules* 33, 2003, 31-35 (Studia na temat struktury wosku roślinnego nonacosan-10-ol, głównego składnika iglastych woskowatych - wg. Google), cyt. „Przedstawione w pracy [23] wyniki badań XRD potwierdziły skład chemiczny wosku, jak również jego strukturę warstwową o dużym stopniu nieuporządkowania” - nie podając, czy dotyczy to wosku użytego w badaniach.

Podsumowując ten podrozdział, mgr inż. Paweł Nowicki nie finalizuje części literaturowej jej skondensowanym omówieniem, ukierunkowanym i doprecyzowanym do tematyki rozprawy, problematyki wyboru materiałów, doboru metod badawczych i przewidywanego osiągnięcia w doktoracie, będących podstawą do sformułowania tez naukowych i celów, które mają je udowodnić.

Rozdziały 3 i 4 zawierają sformułowane przez Autora tezy pracy, które mają charakter wniosków, ale z merytorycznego punktu widzenia, przedstawiają właściwie przewidywane osiągnięcie, szczególnie po doprecyzowaniu celami pracy planowanego zakresu badań, przedstawionymi w następnym rozdziale 4.

1. Poprzez modyfikację powierzchni modelu woskowego koloidalnym roztworem nanocząstek tlenków metali (ZnO, MgO, Al₂O₃) w rozpuszczalnikach organicznych uzyskuje się zdolności do zwilżania powierzchni wosku przez ciekłą masę ceramiczną.

2. Zakres i kierunek wpływu modyfikacji na poprawę zwilżalności wosku uwarunkowany jest rodzajem modyfikatora, to jest: rodzajem i wielkością nanocząstek, rodzajem organicznego rozpuszczalnika oraz jego stężeniem.

3. Zwilżalność powierzchni wosku uwarunkowana jest obecnością grup funkcyjnych na jego powierzchni, niezbędnych do tworzenia trwałego połączenia ze składnikami masy ceramicznej (a w konsekwencji do uzyskania lepszej odtwarzalności powierzchni wnęki formy ceramicznej).

Celem prezentowanej pracy jest przedstawienie mechanizmu modyfikacji powierzchni wosku przez koloidalne zawiesiny nanocząstek tlenków metali.

Celem naukowym było badanie reakcji fizykochemicznej, przebiegającej na granicy faz: wosk – ceramika.

Celem metodologicznym było opracowanie metodyki pozwalającej na modyfikację technologii modeli wytapianych poprzez poprawę zwilżalności powierzchni modelu woskowego.

Celem utylitarnym było wyeliminowanie w procesie technologicznym szkodliwych dla środowiska naturalnego rozpuszczalników alkoholowych, które są stosowane do usuwania zanieczyszczeń z powierzchni modeli i resztek oddzielaczy z matryc do ich wykonywania.

Rozdział 5: pt. „Część badawcza” zawiera informacje o zastosowanych w pracy materiałach, urządzeniach, metodyce pomiarowej i wynikach przeprowadzonych badań.

(Doktorant nie podaje planu i zakresu badań, które powinny pozwolić zrealizować postawione w poprzednim rozdziale cele i potwierdzić tezy pracy).

Rozpoczynając część badawczą rozprawy, Autor informuje, że badania zwilżalności wosku przez koloidalne zawiesiny nanotlenków metali i masę ceramiczną przeprowadzono stosując wosk "czerwony", typ-405 firmy REMET z Wielkiej Brytanii *(nie przedstawia atestu, karty charakterystyki materiału lub właściwości fizykochemicznych, nie podaje sposobu wykonania, niewielkich płytek woskowych 8×10 mm, ani przygotowania ich powierzchni).*

Modyfikatorami powierzchni wosku są, podaje, koloidalne roztwory nanocząstek ZnO *(brak danych o materiale poza informacją że, otrzymano je cyt.: „na drodze anodowego roztwarzania odpowiednich metali metodą opracowaną przez prof. Barbarę Stypułę i zespół w Katedrze Chemii i Korozji Metali Wydziału Odlewnictwa AGH”...)* w: metanolu (M), etanolu (E), propanolu (P), octanie butylu (OB) lub octanie heptylu (OH) o stężeniu C = 0.3 M.

Brak informacji o ZnO i pozostałych, opisywanych w badaniach nanotlenkach, ich właściwościach związanych z zastosowaną, opatentowaną metodą wytwarzania i wpływie rozpuszczalnika, kart charakterystyki, ani sposobie przygotowania roztworów koloidalnych.

Wprowadzenie, bazującego na powyższych danych, oznaczeń literowo-cyfrowych roztworów uporządkowałoby omawianie i analizę wyników badań.

W skład masy ceramicznej, informuje, wchodziły tlenek glinu *(o frakcji głównej 24 μm?)*, 30%-owy roztwór krzemionki koloidalnej SiO₂ *(o nazwie handlowej Ludox-30)* łączone w proporcji 1:1.

Autor nie podaje dostawców, atestów, ani zaleceń odnośnie metodyki jej przygotowania.

Strukturę syntetyzowanych nanocząstek określano, podaje, za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM. Ich charakterystykę (strukturę, morfologię i wielkość) przedstawił na rysunkach.

Kolejny podrozdział pt. „Metodyka pomiarowa i urządzenia” Doktorant rozpoczął od informacji, że modyfikacja modelu woskowego polegała na nanoszeniu na jego powierzchnię wybranej zawiesiny i pozostawieniu jej w warunkach otoczenia przez jedną dobę.

(Nie podaje konsystencji, sposobu nanoszenia, grubości warstwy, z czego wynika czas pozostawienia – jakie procesy miały mieć miejsce - suszenie, odparowanie, jakie reakcje? - jakie warunki otoczenia – komora klimatyczna?)

Informuje dalej, że cyt.: ...Formę ceramiczną (?) otrzymywano nanosząc (sposób – zanurzenie?) kolejne warstwy masy ceramicznej na zmodyfikowaną powierzchnię modelu i pozostawiano ją do wysuszenia w warunkach otoczenia przez jedną dobę. Kolejne warstwy masy ceramicznej nakładano w ten sam sposób i suszono je w tych samych warunkach przez następną dobę”.

(Jak z użytecznego punktu widzenia przedstawiałby się czasowo taki proces technologiczny?)

Autor podaje, że cyt.: „Celem oceny zwilżalności wosku przez modyfikator, po zmodyfikowaniu jego powierzchni (?) oraz jego zwilżalności (?) przez masę ceramiczną przeprowadzano pomiar kąta zwilżania za pomocą prototypowego aparatu (*informacja o nie ujętych normą niestandardowych urządzeniach powinna zostać podana*) na specjalnie odlewanych (?) płytkach woskowych o wymiarze 8 x 10 mm (*Dlaczego nie zastosowano woskownika i wypełniania matrycy pod ciśnieniem – patrz porowatość*). Badania te polegały na rejestrowaniu zmian wielkości kąta przez ok. 300 s. Przyjęty czas pomiaru podyktowany był szybkim odparowaniem rozpuszczalnika organicznego. Dla każdego układu przeprowadzano od 3 - 7 serii pomiarowych. Do analizy przyjmowano średnią arytmetyczną trzech początkowych kątów zwilżania” (?).

Badania morfologii zmodyfikowanej powierzchni wosku oraz układu: wosk po modyfikacji powierzchni - masa ceramiczna, przeprowadzono, pisze Doktorant, z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego Philips XL30 z mikroanalizatorem EDS.

Celem obserwacji mikroskopowych SEM, pisze dalej, było przedstawienie morfologii: powierzchni czystego wosku (*surowego, wyjściowego? – jak czyszczono?*) oraz koloidalnego roztworu nanocząstek w rozpuszczalnikach organicznych. Obserwacje te miały również na celu uwidocznienie przełomu wosku po naniesieniu modyfikatora jak również przełomu wosku o zmodyfikowanej powierzchni po naniesieniu ciekłej masy ceramicznej (*jej grubość i stan finalny?*). Uzupełnieniem badań SEM były badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej EDS, które miały za cel potwierdzenie występowania wybranych pierwiastków, podaje Doktorant.

Celem wyjaśnienia rodzaju oddziaływań pomiędzy powierzchnią wosku, a koloidalną zawiesiną nanocząstek ZnO, przeprowadzono badania powierzchni czystego i pokrytego zawiesiną ZnO w octanie butylu wosku techniką FTIR, pisze Autor.

(Dane spektrometru, detektora, rozdzielczości, warunków rejestracji, przygotowanie próbek, technika transmisji?; Dlaczego pominięto pozostałe, typowane zawiesiny?)

Kolejny duży podrozdział pt. „Wyniki badań i dyskusja” Autor rozpoczął omówieniem wpływu parametrów modyfikatora na zwilżalność w układzie: wosk – modyfikator stwierdzając, że cyt.: „Zdolność do zwilżania form woskowych (!) przez ciekłe masy ceramiczne poprzez fizykochemiczną modyfikację jego (?) powierzchni uwarunkowana jest parametrami fizykochemicznymi użytego modyfikatora (tj. koloidalnego roztworu nanocząstek w rozpuszczalniku organicznym) takimi jak: wielkość nanocząstki, rodzaj nanocząstki i rozpuszczalnika organicznego oraz jego stężenia”.

(Przedstawiając rezultaty badań pomija często lub podaje niekompletne, powyższe dane.

Brak na wstępie rozdziału szczegółowego zestawienia i oznaczenia odpowiadających próbkom podanych powyżej parametrów wprowadza trudności oceny przedstawianej analizy wyników).

Omawiając wpływ wielkości nanocząstek na zwilżalność Doktorant zamieścił w tabeli 1 zbiorcze zestawienie wartości kąta θ dla układu: wosk – zawiesina, wybranych do badań tlenków metali w różnych organicznych fazach rozpraszających.

(Nie podaje żadnych danych o metodzie i parametrach ich „wyprodukowania”, wielkości cząstek, fazach rozpraszających itd.).

Na wykresach natomiast, przedstawił czasowy przebieg zmiany kąta wyłącznie dla zawiesiny ZnO w propanolu dla cząstek „wyprodukowanych” w procesie anodowego roztwarzania w propanolu ($d \approx 10$ nm) lub w metanolu ($d \approx 50$ nm). (*Czy faza rozpraszająca nie ma znaczenia?*)

Jak wynika z analizy wyników przeprowadzonych badań, podaje, zdolność do zwilżania wosku zależy od wielkości nanocząstek ZnO modyfikatora, przy czym najmniejszą wartość kąta zwilżania wykazuje modyfikator z cząstkami o wymiarze $d \approx 10$ nm w propanolu – cząstki wytworzone również w propanolu - (17 deg), największą dla $d \approx 50$ nm w propanolu - cząstki wytworzone w metanolu (27 deg). *(Powołuje się na wykresy – nie komentując dlaczego wraz z odparowaniem rozpuszczalnika w czasie pomiaru – zwiększaniem się stężenia roztworu – zmniejsza się kąt, a zatem poprawia zwilżalność? – kiedy układ się ustabilizuje?).*

Przy zachowaniu stałego rodzaju nanocząstek i rozpuszczalnika, wartość kąta zwilżania wosku przez modyfikator zawierający ZnO o wielkości: $d \approx 10, 30$ i 50 nm wynosiła odpowiednio: 16, 18 i 25 deg. *(Skąd te dane? – patrz powyżej, jak je określono dla $t = 0$ s – rys. 21 i 22).*

(Autor nie analizuje wpływu zmiany warunków wytwarzania nanocząstek – patrz podpisy pod rysunkami 21 i 22 oraz wpływu czasu na zmniejszanie się kąta zwilżania - wykresy, ani nie podaje informacji o warunkach i parametrach tak otrzymywania nanocząstek czy rodzaju rozpuszczalnika, jak również jego stężenia dla podanych w końcowym akapicie wartości kąta zwilżania. Co z innymi tlenkami?)

Wpływ rodzaju nanocząstek na zwilżalność w układzie: wosk – modyfikator, Doktorant przedstawia na graficznym zestawieniu dla koloidalnych zawiesin ZnO, Al₂O₃ i MgO w propanolu i informuje, że najlepszą zwilżalność wosku uzyskano stosując zawiesiny nanocząstek ZnO w propanolu.

(Autor nie podaje warunków wytwarzania nanocząstek, rodzaju rozpuszczalnika i wielkości, jak również stężenia modyfikatora. Czy różnica 3 deg pomiędzy podanymi wartościami (17 - 20 deg) rzeczywiście ma istotne znaczenie?)

Kończąc podrozdział o wpływie wielkości i rodzaju nanocząstek na zdolność do zwilżania powierzchni wosku Autor stwierdza, cyt.: „...wyniki badań wskazują na reakcję fizykochemiczną nanocząstek z powierzchnią wosku, której efektem jest adsorpcja modyfikatora zawierającego te nanocząstki”.

(Jaka konkretnie reakcja i który ze składników, tlenek czy rozpuszczalnik - czy sprawdzano oddziaływanie wyłącznie tego ostatniego? – skąd zmiana kąta w czasie - rys. 21 i 22, jak określano średnią wartość z 3 pomiarów przy widocznej zmianie wartości podczas pomiaru?)

Powyzszą wątpliwość próbuje wyjaśnić Autor w kolejnym podrozdziale pt. „Wpływ rodzaju organicznego rozpuszczalnika na zwilżalność w układzie: wosk – modyfikator”. Przedstawia zestawienie, które ilustruje wpływ modyfikatora na zwilżalność wosku – wyłącznie koloidalnej zawiesiny ZnO w organicznych fazach rozpraszających: alkoholowych (metanol, etanol, propanol) oraz estrach (octan butylu i octan heptylu) – rys. 24.

Przy zachowaniu, pisze, stałej wielkości nanocząstek ZnO *(jaka faza rozpraszająca w procesie wytwarzania?)* ($d \approx 10$ nm) i stałego stężenia modyfikatora $C = 0,3$ M, najmniejszy kąt zwilżania θ otrzymano stosując jako fazę rozpraszającą estry lub propanol, dla których jego wartość wynosi: 4 deg (octan heptylu) i mniej korzystna dla octanu butylu i propanolu, odpowiednio 16 i 17 deg odwołując się do tabeli 1. Doktorant informuje dalej, że cyt. „Zwilżalność wosku przez zawiesiny ZnO w metanolu lub propanolu (powt. – patrz powyżej) uległa pogorszeniu.”

Odnosząc się do wyników zamieszczonych w tabeli 1 nie podaje, że dla roztworów ZnO w etanolu i metanolu kąt zwilżania θ wynosi odpowiednio ≈ 29 i 39 deg, a na omawianym rysunku 24 podano wartości kąta dla tych faz rozpraszających ≈ 20 deg – skąd te dane?

Podsumowując stwierdza, że ta zróżnicowana zwilżalność powierzchni wosku wynika z różnego oddziaływania na granicy faz: wosk - modyfikator. Podaje, zgodnie z informacją z przeglądu literatury, że im dłuższy węglowodorowy łańcuch fazy rozpraszającej w modyfikatorze, tym silniejsze jest jego oddziaływanie międzyfazowe i tym lepsza zwilżalność wosku (tj. najmniejsza wartość kąta θ).

Stwierdza zatem, że nie jest to reakcja fizykochemiczna nanocząstek z powierzchnią wosku, o której pisał poprzednio, a oddziaływanie fazy rozpraszającej modyfikatora.

(Co z pozostałymi tlenkami, czy na tym etapie wyeliminowano wszystkie pozostałe i dlaczego?, Ich kąt zwilżania waha się około wartości 20 deg.)

W kolejnym podrozdziale pt. „Wpływ rodzaju modyfikatora na zwilżalność w układzie: wosk – ciekła masa ceramiczna” Autor podejmuje, bardziej doprecyzowaną, niż podaje w tytule, problematykę zwilżalności wosku (o zmodyfikowanej zawieszynie nanocząstek ZnO różnej wielkości i w różnych fazach rozpraszających) przez masę ceramiczną, zamieszczając wyniki

w tabeli oraz ilustrując je na wykresach. Do zestawienia tabelarycznego dołączył poza modyfikatorem z tlenkiem ZnO, wyniki pomiarów dla zawiesin z Al_2O_3 i MgO .

(Nie podaje warunków w jakich przeprowadzono oznaczenia, ani stężenia modyfikatorów - patrz następny podrozdział - zestawia trudne do porównywania wyniki dla roztworów o różnej wielkości cząstek (ZnO , $d \approx 50, 30$ i 10 nm, Al_2O_3 oraz MgO , $d \approx 20, 10$ i 5 nm – jakie rozpuszczalniki podczas ich wytwarzania - i różnych fazach rozpraszających).

Jak wynika z przedstawionych badań, podaje Doktorant omawiając zebrane w tabeli wyniki pomiarów, modyfikacja powierzchni wosku zawiesiną nanocząstek ZnO poprawia jego zwilżalność przez masę ceramiczną, miarą której jest znaczny spadek wartości kąta zwilżania. Spadek ten, uwarunkowany jest wielkością nanocząstek i rodzajem rozpuszczalnika.

(Analizując wyłącznie rodzaj tlenku, dla stałej wielkości cząstki $d \approx 10$ nm i rodzaj fazy rozpraszającej ten kąt wynosi 44 i 55 deg (propanol) 46 deg (etanol) odpowiednio dla MgO , i ZnO oraz Al_2O_3 ?!. W przypadku nanotlenku ZnO w propanolu, w zależności od jego wielkości, kąt zwilżania zmienia się od 35,5 przez 35 do 55 deg odpowiednio dla ziarna 50, 30 i 10 nm - patrz tab. 2).

Doktorant zamieszcza ponadto wynik oznaczeń zmiany w czasie kąta zwilżania modyfikowanej, powierzchni wosku przez masę ceramiczną, wyłącznie dla zawiesiny w propanolu nanocząstek ZnO o zmiennej średnicy, jak również o stałej wielkości cząstek w roztworze octanu butylu i octanu heptylu *(nie podaje szczegółów pomiarów)*.

Wpływ modyfikacji wosku, przez koloidalne zawiesiny w propanolu nanotlenku ZnO o różnej wielkości nanocząstek (10 i 50 nm), na jego zdolność do zwilżania przez ciekłą masę ceramiczną przedstawił na wykresie, dołączając dla porównania wyniki dla wosku o surowej powierzchni, która wynosi ≈ 86 deg. Autor podaje, niezgodnie z danymi przedstawionymi w tabeli 2!!, że w przypadku nanocząstek, o wielkości $d \approx 10$ nm, kąt zwilżania θ wynosi ≈ 35 deg, podczas gdy w tabeli wartość ta podana jest dla nanocząstek o wielkości $d \approx 50$ nm?!

(Która wartość jest właściwa, w dalszych badaniach stosuje modyfikator z cząstkami $d \approx 10$ nm)

Widoczne jest ponadto, że zdolność zwilżania modyfikowanej powierzchni wosku przez masę ceramiczną nie ulega istotnym zmianom w czasie co jest korzystną informacją z aplikacyjnego punktu widzenia.

Na uwagę zasługują, podaje Autor, modyfikatory zawierające jako rozpuszczalnik ester butylu lub heptylu. Korzystną zwilżalność modyfikowanego wosku przez ciekłą masę ceramiczną zaobserwowano stosując koloidalne zawiesiny nanocząstek ZnO o średnicy $d \approx 10$ nm w octanie butylu (≈ 38 deg), co przedstawił na wykresie, na którym widoczny jest praktycznie brak zmian kąta zwilżania w czasie. W przypadku zawiesiny ZnO w octanie heptylu (OH) stwierdził prawie całkowity brak zwilżalności ($\theta \approx 86$ deg) powierzchni modyfikowanego wosku przez ciekłą masę ceramiczną.

Również w tym przypadku stwierdza, że tą szczególną różnicę zwilżalności wosku dla tych rozpuszczalników można wytłumaczyć różną długością ich łańcuchów węglowodorowych. Długi łańcuch węglowodorowy octanu heptylu ($C=9$), powoduje wprawdzie silne oddziaływanie międzyfazowe wosk – ester, ale równocześnie blokuje aktywne centra znajdujące się na powierzchni wosku. Objawia się to brakiem zwilżania wosku przez masę ceramiczną na co wskazują duże wartości kąta zwilżania.

Reasumując, podaje, że przeprowadzone badania wpływu wielkości nanocząstek ZnO i rodzaju organicznego rozpuszczalnika, jako modyfikatora powierzchni wosku, na jego zwilżalność przez ciekłą masę ceramiczną wykazały, że najlepszy efekt osiągnięto stosując zawiesiny ZnO w octanie butylu.

(Co zatem z propanolem, kąt θ dla $d \approx 10$ nm wynosi ≈ 35 deg – rys. 25?!)

Wyniki pomiarów wpływu stężenia modyfikatora na zwilżalność w układzie: wosk modyfikowany – ciekła masa ceramiczna, Autor przedstawił na zestawieniu, z którego wynika, że najmniejszy kąt zwilżania (≈ 38 deg) zmierzono przy stężeniu modyfikatora 0,3 M.

(Brak podstawowych informacji o warunkach pomiaru i rodzaju modyfikatora! Jak wytłumaczyć fakt, że modyfikator o mniejszym stężeniu $C = 0,2$ M – więcej rozpuszczalnika - nie gwarantował korzystniejszej zwilżalności – patrz rys. 21 i 22, skoro z jego zmianą od 0,3 M, kąt θ bardzo szybko wzrastał, a zatem zmniejszała się zwilżalność modyfikowanej powierzchni – mniej rozpuszczalnika?)

Badania morfologii użytych materiałów oraz układu: wosk - koloidalna zawiesina oraz wosk modyfikowany - masa ceramiczna, mgr inż. Paweł Nowicki przeprowadził za pomocą mikroskopu skaningowego z przystawką EDS.

Na fotografiach przedstawił widok koloidalnej zawiesiny ZnO w octanie butylu o grubości ok. 400 nm (*brak informacji o wielkości nanocząstek, stężeniu roztworu i sposobu jej zestalenia*), obraz wyschniętej masy ceramicznej (*stan próbki, podłoże, warunki suszenia?*), powierzchnię próbek wosku - niemodyfikowanej i zmodyfikowanej zawiesiną ZnO w octanie butylu (*wielkość nanocząstek, stężenie roztworu?*) oraz przełomu próbek: wosk o niemodyfikowanej powierzchni – ceramika oraz wosk o zmodyfikowanej powierzchni – ceramika.

Na powierzchni wosku bez pokrycia widoczne są wyjątkowo pęcherze gazowe o średnicy ok. 75 μm , natomiast na zmodyfikowanej powierzchni można zaobserwować powłokę zestalonej zawiesiny z niewielkimi, niepokrytymi obszarami (*brak pełnej zwilżalności?*) i porami o wielkości ok. 250 μm . (*Dlaczego wielkość porów jest inna? Jak przygotowano podkład woskowy (próbki) do badań, jego powierzchnię?*)

Na przełomach, granica pomiędzy niemodyfikowaną powierzchnią wosku, a ceramiką jest „ostra, płaska”, wskazująca na jej dobre przyleganie (*mała chropowatość?!).* Przeciwnie, „rozbudowaną” granicę obserwuje się po modyfikacji powierzchni wosku. (*Dlaczego przełom wosku w obu przypadkach jest różny – patrz też rys. 30, 31 i 35 oraz uwagi do rozkładu pierwiastków w badaniach EDS – Si, Al i O – patrz poniżej.*)

Kolejne badania, metodą dyfrakcji rentgenowskiej (EDS), obszaru przełomu próbki wosku ze zmodyfikowaną powierzchnią i masy ceramicznej, wykazały na obrazach rozkładu pierwiastków obecność C (składnik wosku) oraz Al, Si i O (składniki masy ceramicznej). Na granicy rozdziału wosk – ceramika Zn (*dlaczego w tym obszarze nie występuje zwarte pasmo tlenu związanego z Zn, dlaczego w głębi próbki wosku - o porowatości zamkniętej - poza granicą przełomu – patrz rys. 30 i 31, występuje Al, Si i O?*)

Przeprowadzone dotychczas badania potwierdziły pozytywny wpływ modyfikacji powierzchni wosku przez zawiesinę nanocząstek ZnO w octanie butylu, na zdolność do jej zwilżania przez ceramiczną masę formierską.

Przy zachowaniu, pisze podsumowując Autor, stałej wielkości nanocząstek ZnO ($d \approx 10 \text{ nm}$) skuteczność modyfikacji (zwilżania wosku) zależy od rodzaju rozpuszczalnika (obecności grup funkcyjnych i długości łańcucha węglowego). Dla roztworów octanu heptylu - kąt $\theta \approx 4 \text{ deg}$ (ester o C = 9), a dla octanu butylu - kąt $\theta \approx 16 \text{ deg}$ (ester o C = 4). Od jego rodzaju (grup funkcyjnych i długości łańcucha), zależy także zwilżalność zmodyfikowanej powierzchni wosku przez masę ceramiczną, pisze dalej Doktorant, niezbędnych do tworzenia mostków wodorowych z jej składnikami. Nanocząstki ZnO uczestniczą, podaje powołując się na literaturę, w oddziaływaniu kwasowo-zasadowym (kwasy Lewisa) oraz w tworzeniu mostków wodorowych poprawiając zwilżalność wosków.

Bardzo dobra zwilżalność wosku przez koloidalną zawiesinę ZnO - octan heptylu, przy praktycznie braku jego zwilżalności przez masę ceramiczną, po modyfikacji tą zawiesiną, najprawdopodobniej jest związana z płaskim ułożeniem łańcucha węglowego na powierzchni wosku (czy nie poddano szczegółowym badaniom próbek wosku?). Takie ułożenie estru blokuje miejsca aktywne w procesie oddziaływania z masą ceramiczną i obniża tym samym jej zdolność do zwilżania tak zmodyfikowanej powierzchni wosku ($\theta \approx 84 \text{ deg}$). Natomiast octan butylu przy krótszym łańcuchu węglowodorowym (C = 4) i innej orientacji pozostawia wolne aktywne centra adsorpcji, umożliwiając tym samym dobre zwilżanie wosku przez masę ceramiczną ($\theta \approx 38 \text{ deg}$). (*A propanol i cząstki 30 oraz 50 nm, dla których kąt $\theta \approx 35 \text{ deg}$ – tab. 2*)

W uzupełnieniu tych rozważań mgr inż. Paweł Nowicki przedstawia wyniki badań strukturalnych w podczerwieni FTIR wosku w stanie wyjściowym (czystego), wosku pokrytego octanem butylu, wosku pokrytego koloidalną zawiesiną nanocząstek ZnO w octanie butylu oraz masy ceramicznej, jako zawiesiny – tlenków SiO_2 i Al_2O_3 w H_2O .

Analizując bardzo szczegółowo, powołując się na dane literaturowe, widmo badanego wosku w stanie wyjściowym (czystego) stwierdza, że widoczne są na nim typowe dla wosku mineralnego pasma zawierające węglowodory nasycone z wiązaniami C-C i C-H oraz odpowiadające drganiom symetrycznym i asymetrycznym wiązań C-H, $-\text{CH}_2$ i $-\text{CH}_3$ występujące w łańcuchach alifatycznych składników wosku, a także znacznie mniej intensywne, które odpowiadają drganiom deformującym wiązań $-\text{CH}_3$ i $-\text{CH}$. Ponadto, dodaje, występują pasma odpowiadające drganiom deformacyjnym (kołysającym) grupy $-\text{CH}_2$, asymetrycznym (V_{as})

i symetrycznym (V_s) CH_2 drganiom rozrywającym i drganiom (rocking) $V_{(\text{CH}_2)}$ oraz bardzo słabo zarysowane pasmo odpowiadające grupie karbonylowej $\text{C}=\text{O}$ w kwasach karboksylowych i estrach, a także przypisywane drganiom w wiązaniu $-\text{O}-\text{C}-\text{O}$ w grupie karboksylowej HO .

Pokrycie wosku octanem butylu w nieznacznym stopniu wpływa na charakter widma, pisze Autor, informując, że powoduje ono zintensyfikowanie wcześniej obecnych i pojawienie się nowych pasm absorpcyjnych charakterystycznych dla tego estru. Widoczne jest bardziej ostro zarysowane pasma związane z grupą karbonylową w estrach oraz z grupą metylową $-\text{CH}_3$ (w estrze), a także odpowiadające grupie karboksylowej $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ oraz grupie $-\text{C}-\text{C}-\text{O}$ w octanie.

Widmo FTIR powierzchni wosku pokrytego koloidalną zawiesiną nanocząstek ZnO w octanie butylu, zmienia istotnie kształt widma, podaje Doktorant. Pojawia się szerokie bardzo intensywne pasmo absorpcyjne odpowiadające drganiom wiązania tlen - wodór w mostkach wodorowych. Obecność grup OH i tworzenie się wiązań wodorowych wynika ze sposobu otrzymywania nanocząstek i ich właściwości informuje (*nie podaje ich w odsyłanym rozdziale?*).

Porównując wszystkie dotychczas omówione widma Autor stwierdza, że w przypadku kontaktu koloidalnej zawiesiny ZnO z woskiem ilość wiązań wodorowych zdecydowanie rośnie. Świadczy to o chemicznym oddziaływaniu nanocząstek ZnO , poprzez atom tlenu, zarówno z octanem butylu jak i powierzchnią wosku. Potwierdzają to: przesunięcia i spadek intensywności pasm z grupami węglowodorowymi $\text{C}-\text{H}$, $-\text{CH}_2$ i $-\text{CH}_3$ występujących w wosku, zanik podwójnego pasma odpowiadającego grupie karbonylowej $\text{C}=\text{O}$ w estrach i pojawienie się szerokiego pasma poniżej 1700 cm^{-1} z trzema pasmami poniżej 1636 cm^{-1} , przypisanych drganiom deformacyjnym grup OH w cząsteczce wody (zaadsorbowanej) $V_{(\text{OH})}$ oraz 1550 cm^{-1} i 1420 cm^{-1} , charakterystycznych dla estrów z kationem metalicznym. Występują również intensywne pasma, które odpowiadają drganiom rozciągającym i deformacyjnym w wiązaniach $\text{Zn}-\text{O}$, $\text{Zn}-\text{O}-\text{Zn}$.

Wszystkie te zmiany, podsumowuje Autor, świadczą o chemicznym oddziaływaniu nanocząstek ZnO nie tylko z rozpuszczalnikiem, ale również z powierzchnią wosku.

Badania spektroskopowe FTIR zawiesiny – tlenków $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ w H_2O wykazały, że na widmie występują zasadniczo trzy intensywne pasma absorpcyjne, informuje Autor.

Pierwsze w obszarze długości fali większych od 3000 cm^{-1} odpowiadające drganiom wiązania tlen-wodór. W tym obszarze natomiast pierwsze przypisuje się drganiom wiązania OH w cząsteczce wody. Bardzo szerokie i rozmyte pasmo w tym obszarze wskazuje na interakcję grup funkcyjnych tworzących wiązania wodorowe. Występują w nim widma, pochodzące od wiązania $\text{O}-\text{H}$ w mostkach wodorowych występujących pomiędzy cząsteczkami wody, nakładają się z drganiami $\text{SiO}-\text{H}$ silanolowych grup związanych mostkami wodorowymi z cząstkami wody $\text{Si}-\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$. Obserwuje się ponadto pasma drgań rozciągających $\text{Si}-\text{OH}$.

Drugi obszar z podwójnym pasmem, może być związany z CO_2 zabsorbowanym z powietrza i rozpuszczonym w zawieszynie, odpowiadającym antysymetrycznym drganiom rozciągającym CO_2 rozpuszczonego w roztworze. Występujące w kolejnym obszarze pasma przypisane są wiązaniom $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, a kolejne odpowiadają drganiom rozciągającym, asymetrycznym w wiązaniu kowalentnym $\text{Si}-\text{O}$ i dalsze symetryczne pasma odpowiadające drganiom deformacyjnym.

Drganiom rozciągającym w wiązaniu $\text{SiO}(\text{OH})_3$ przypisywane są kolejne pasma, a następne odpowiada asymetrycznym rozciągającym drganiom w wiązaniu $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$. Wiązaniu $\text{Al}-\text{O}$ (w oktaedrycznej konfiguracji) odpowiada kolejne pasmo podczas, gdy następne przypisywane jest wiązaniu $\text{Al}-\text{O}$ w koordynacji AlO_4 .

Pokrycie masy ceramicznej $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ w H_2O nanocząstkami ZnO w octanie butylu także zdecydowanie zmienia kształt widma, podaje Autor. Pod wpływem obecności koloidalnego ZnO zmienia się kształt szerokiego pasma w obszarze leżącym powyżej 3000 cm^{-1} odpowiadającego wiązaniom wodorowym z udziałem cząsteczek wody. Widoczne jest przesunięcie głównego pasma w kierunku wyższych liczb falowych z wyraźnym maksimum absorpcyjnym. Występuje również szerokie pasmo pochodzące od grup charakterystycznych dla estru. Zamiast pasm odpowiedzialnych za wiązania $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ i $\text{Si}-\text{OH}$ występują pasma przy liczbie falowej 1042 cm^{-1} . Kolejne pasma odpowiadają wiązaniu $\text{Al}-\text{O}$ i $\text{Zn}-\text{O}$, co wskazuje na oddziaływania chemiczne pomiędzy składnikami masy: SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , H_2O i tworzeniem się nowej skondensowanej struktury, w której istotną rolę odgrywają wiązania wodorowe.

Wiązania występujące w poszczególnych badanych układach: powierzchnia wosku – koloidalny roztwór nanocząstek ZnO w octanie butylu oraz masa ceramiczna pokryta koloidalnym roztworem ZnO wskazują na chemiczne oddziaływanie koloidalnego roztworu nanocząstek ZnO

zarówno z powierzchnią wosku (głównie poprzez wiązania wodorowe), jak również z naniesioną ceramiką poprzez wiązania wodorowe i tworzenie nowych struktur Si-O-M, gdzie M może stanowić atom glinu lub cynku.

Rozdział 6 pt. „Weryfikacja zastosowanej modyfikacji metody wytapianych modeli”, Autor poświęcił omówieniu wyników badań porównawczych chropowatości masy ceramicznej, replik powierzchni zdjętych z modelu woskowego o niemodyfikowanej i modyfikowanej powierzchni (zawiesina nanocząstek ZnO w octanie butylu, $d \approx 10$ nm). Badania przeprowadzono, informuje, opisaną w literaturze ([88]. J. Zych: Analiza wad odlewów wybrane zagadnienia. Laboratorium) metodą, za pomocą gładkościomierza: typ SL-2 (?).

Z porównania profilografów wynika, podaje Autor, że średnia wartość Ra (średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej) masy ceramicznej, repliki zmodyfikowanej powierzchni modelu, ma mniejszą wartość ($Ra = 5,212 \mu\text{m}$) niż z niemodyfikowanej ($Ra = 9,401 \mu\text{m}$), co potwierdza dokumentacją fotograficzną próbek 1-4 (??) oraz dołączając ponadto widok strefy na granicy pomiędzy wolnym i pokrytym modyfikatorem obszarem próbek 1 i 2 (??).

(Szkoda, że nie wykonano odlewów kontrolnych, wówczas widocznym byłoby jak dany stop odlewniczy o określonych: stanie fizykochemicznym i w rzeczywistych warunkach zalewania odtwarzałby powierzchnię wnęki formy. Patrz widok porowatości na zdjęciach)

Rozdział 7 pt. „Podsumowanie”, w swoim pierwszym podrozdziale jest po części analizą danych literaturowych, która zgodnie z chronologią powinna zamykać omówienie rozdziału pt. „Stan zagadnienia” (rozdz. 2) i stanowić bazę do sprecyzowania tez i/lub celów rozprawy.

Autor omawia klasyczną technologię wytapianych modeli z zhydrolizowanym krzemianem etylu i jej modyfikacje, wymuszane przez przepisy ochrony środowiska (spoiwo jest źródłem emisji związków organicznych takich jak alkohol etylowy, amoniak), w których stosowane są spoiwa wodne zawierające krzemionkę koloidalną SiO_2 , stabilizowaną jonami sodu Na^+ . Ich wadą jest głównie gorsza zwilżalność przez masę modelu woskowego. Kończy omówieniem powszechnie stosowanej metody ze spoiwem krzemionkowym z dodatkiem surfaktantów poprawiających zwilżalność modelu woskowego przez ciekłe masy ceramiczne (istotny wpływ na przebieg zjawisk na granicy: wosk – ciekła masa ceramiczna i jej zwilżalność ma rodzaj, charakter jonowy i stężenie surfaktanta oraz pH roztworu).

W nowszych metodach pisze Autor, nawiązując do problematyki przedstawianej w rozprawie doktorskiej, poprawę zwilżalności modelu woskowego przez ciekłą masę ceramiczną osiągnięto wprowadzając koloidalne zawiesiny tlenków metali. Liczne badania podstawowe, dotyczące możliwości zastosowania nanocząstek tlenków metali w rozpuszczalnikach organicznych do modyfikowania powierzchni wosku (wykazane w próbach technologicznych) pozwalają, pisze Doktorant, zaproponować prawdopodobny mechanizm procesu wiązania (?) powierzchni wosku z ciekłą masą ceramiczną obejmujący następujące etapy:

- chemisorpcja nanocząstek ZnO w modyfikatorze,
- chemisorpcja nanocząstek tlenków metali na powierzchni wosku,
- oddziaływanie nanocząstek tlenków metali ze składnikami ciekłej masy ceramicznej.

O zwilżalności hydrofobowej powierzchni wosku przez ciekłą masę ceramiczną decydują, pisze Autor, parametry fizykochemiczne modyfikatora, to jest: rodzaj i wielkość nanocząstek, rodzaj organicznego rozpuszczalnika oraz stężenie modyfikatora.

Najskuteczniejsze wiązanie (zwilżanie?) wosku z (przez?) ciekłą masą ceramiczną występuje, jak wykazał, po zmodyfikowaniu jego powierzchni koloidalnym roztworem ZnO w octanie butylu o stężeniu 0,3 M i wielkości nanocząstek $d \approx 10$ nm.

Wprowadzenie do octanu butylu nanocząstek ZnO skutkuje wytworzeniem wiązań wodorowych, co wynika z metody otrzymywania nanocząstek i ich właściwości (?). Potwierdza to wykazane w badaniach FTIR występowanie pasma absorpcyjnego w obszarze $3000\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ z pasmem przy liczbie falowej 3477 cm^{-1} , które odpowiada drganiom wiązania: tlen – wodór w mostkach wodorowych. Wyniki tych badań wskazują również, podaje Autor, że aplikacja koloidalnego roztworu nanocząstek ZnO w octanie butylu zwiększa liczbę wiązań wodorowych co świadczy o chemicznym ich oddziaływaniu, poprzez atom tlenu, tak z octanem butylu, jak również z powierzchnią wosku.

W kolejnym etapie, pisze, pokrycie zmodyfikowanej powierzchni wosku przez ciekłą masę ceramiczną prowadzi do absorpcji CO₂ z powietrza, rozpuszczonego w zawiesinie (wskazują na to odpowiednio pasma absorpcyjne przy liczbach falowych 2360 cm⁻¹, 2340 cm⁻¹).

Pod wpływem obecnego na powierzchni wosku koloidalnego ZnO przebiega chemiczna reakcja ze składnikami ceramiki z wytworzeniem wiązania: Al-O i Zn-O (pasma przy liczbach falowych 902 cm⁻¹, 713 cm⁻¹) i utworzeniem się nowej, skondensowanej struktury, w której ważną rolę odgrywają wiązania wodorowe. *(Czy określano przyczepność warstwy do powierzchni modelu? - zagadnienie adhezyjno-kohezyjnych właściwości spoiwa?; Jakie pośrednie procesy mogą mieć miejsce: oczyszczanie, trawienie, pasywacja, aktywacja, nanoszenie powłok pośrednich?)* Średnia wartość parametru chropowatości (Ra) masy ceramicznej (repliki powierzchni modelu woskowego o zmodyfikowanej (nanocząstkami ZnO w octanie butylu – d ≈ 10 nm) wyniosła 5,212 μm i była mniejsza niż w przypadku odtwarzającej niezmodyfikowaną powierzchnię modelu, dla której wartość Ra była równa 9,401 μm. *(Jak wpływają fizykochemiczne właściwości ciekłej masy ceramicznej na jakość odwzorowania topografii powierzchni?)*

W zakończeniu, nie zaznaczając zgodnie ze spisem treści kolejnego numeru rozdziału, Doktorant przedstawia dwa zgrupowane problemowo wnioski dotyczące procesu modyfikacji i badań strukturalnych, informując na wstępie, że cyt.: "przeprowadzono badania modyfikacji powierzchni wosku koloidalnymi zawiesinami nanocząstek tlenków metali typu: ZnO, Al₂O₃, MgO (?) w rozpuszczalnikach organicznych" *(nieścisłe stwierdzenie)*.

W pierwszym wniosku informuje, że modyfikacja umożliwia *(poprawia?)* zwilżalność wosku przez ciekłą masę ceramiczną, a efekt uwarunkowany jest stężeniem i parametrami fizykochemicznymi modyfikatora tj. wielkością i rodzajem nanocząstek i rodzajem organicznego rozpuszczalnika. Jest ona wynikiem reakcji chemicznej tlenków z powierzchnią wosku oraz ze składnikami ciekłej masy ceramicznej. Następnie Autor, odnosząc się do analizy wyników badań stwierdza, że najbardziej efektywne zwilżanie powierzchni wosku przez ciekłą masę ceramiczną uzyskał stosując koloidalną zawiesinę nanocząstek ZnO o wielkości d ≈ 10 nm w octanie butylu przy stężeniu roztworu 0,3 M, osiągając ok. 50%-owy wzrost zwilżalności mierzony spadkiem kąta zwilżania od wartości ok. 85 deg do ok. 38 deg.

(Brak jest nawet szczytkowych danych i komentarza o pozostałych zawiesinach – to też są istotne informacje dla nauki i odbiorców przemysłowych.)

W drugiej grupie wniosków przedstawia wyniki badań SEM i EDS, stwierdzając, że zwilżalność modyfikowanej powierzchni wosku uwarunkowana jest obecnością grup funkcyjnych rozpuszczalnika C=O i O-C= oraz długością jego łańcucha węglowodorowego niezbędnych do tworzenia wiązań wodorowych.

(Czy można zatem przypuszczać, że wszystkie rozpuszczalniki spełniające te wymagania mogą znaleźć zastosowanie? Co z ochroną środowiska, ekologią i warunkami BHP?)

Badania strukturalne w podczerwieni FTIR wykazały, że zwilżalność zmodyfikowanej powierzchni wosku przez ciekłą masę ceramiczną jest efektem obecności grup funkcyjnych niezbędnych do tworzenia mostków wodorowych ze składnikami masy ceramicznej – nanocząstki ZnO wchodzi w reakcje chemiczne tak z powierzchnią wosku, jak również z masą ceramiczną poprzez wiązania wodorowe i wytworzenie nowych struktur typu: Si-O-M, gdzie M może być atomem glinu lub cynku.

Doktorant nie porządkuje wniosków na poznawcze, użytkowe i wskazujące ewentualną problematykę do kontynuacji badań, jednak zawierają one treści wypełniające te segmenty.

3. Uwagi do metodyki badań stosowanych w przedłożonej pracy.

Wszelkie badania wymagają szczególnego doprecyzowania tak parametrów przygotowania materiałów wyjściowych i próbek do badań oraz zastosowanych metod i warunków pomiaru, ponieważ takie postępowanie zapewnia powtarzalność i wiarygodność ich wyników.

Część badawczą powinien poprzedzać szczegółowy plan badań, zestawienie materiałów z pełną informacją o ich właściwościach potwierdzoną atestami, metodyką przygotowania próbek do badań i ich oznaczaniem, opisem, szczególnie specyficznych metod pomiarów itd.

Procesy wiązania występujące w masach formierskich są skomplikowane, a ich końcowe właściwości ściśle zależne od wielu czynników takich np. odpowiednie proporcje składników, kolejność ich dozowania, sposób przygotowania, parametry i warunki otoczenia temperatura i wilgotność itd.

W analizie wyników badań należy zwracać uwagę na odbiegające od logicznego trendu wyniki, które mogą być dziełem przypadku, albo zakładając ich poprawność, stanowią doskonały materiał do dalszych badań i/lub uzupełnień.

Poniżej zestawiono uwagi dotyczące głównie braku pełnej informacji o parametrach i metodyce realizacji części badawczej, których doprecyzowanie może być pomocne w uporządkowaniu tych szczególnych wyników pomiaru.

Prowadząc badania i analizując ich wyniki Doktorant:

- nie informuje każdorazowo ile wykonano pomiarów danego parametru, a posługując się przy omawianiu i porównywaniu wyników, zwrotem „wielkość średnia”, nie zamieszcza statystyki,
- prowadzi szczegółową analizę wyników pomiarów, nie rozważając, jaka zmiana parametru jest istotna przy określonej dokładności pomiaru lub jak wpływa na nią parametr czasu,
- nie stosuje określenia różnicy np. procentowej zmiany wartości mierzonych parametrów,
- nie podejmuje prób wyjaśnienia przyczyn wystąpienia wyników pomiarów odbiegających od pozostałych lub logicznego trendu,
- nie podaje ile czasu upływa do chwili przeprowadzenia pomiaru, ile to jest 0 s na wykresach?,
- nie podaje jak ustalano i stabilizowano najkorzystniejsze parametry przygotowania materiałów do badań oraz wielu szczegółów metodyki prowadzenia badań.

Brak danych na temat zastosowanej metodyki przygotowania próbek do pomiaru może utrudnić analizę i ocenę oraz poprawną interpretację wyników badań, szczególnie, że można przewidywać możliwość zastosowania tych rozwiązań również w warunkach przemysłowych.

W naukowo-eksperymentalnej rozprawie doktorskiej, dotyczącej technologii wytwarzania form metodą wytapianych modeli woskowych, nie przedstawiono wyników praktycznych prób i efektów zastosowania pozyskanej wiedzy i doświadczeń, szczególnie istotnych podczas ich zalewania w kontakcie z ciekłym metalem, ale przekazanie jej producentom odlewów na pewno spotka się z dużym zainteresowaniem.

4. Uwagi ogólne i szczegółowe dotyczące rozprawy

W rozprawie doktorskiej mgr inż. Paweł Nowicki przedstawił wiele osiągnięć naukowych oraz wiedzy o charakterze praktycznym, jednak chciałbym zwrócić uwagę na niektóre dyskusyjne zagadnienia oraz drobne uchybienia i usterki zauważone w opracowaniu. W rozprawie znalazły się szczególnie usterki dotyczące strony redakcyjnej, błędy składniowe oraz tzw. „literówki”, brak czytelnego planu, opisu warunków pomiarów i przygotowania próbek, nie zamieszczano w opisie tablic i rysunków kompletnych informacji. Inne wybrane, drobne uwagi przedstawiono w poniższej tabeli, a pozostałe zaznaczone w tekście, przekazano Doktorantowi.

L.p.	Str.	Uwagi
1	2	„Spis treści”:... tlenków metali <u>typu</u> : tlenek cynku... - <i>to nie jest typ tlenku lecz konkretny tlenek; patrz też np. str. 30, str. 79, Brak podrozdziałów – ze str. 63 i 67</i>
2	5	<i>Brak wszystkich użytych w rozprawie symboli</i>
3	6	21 w. od d.: Każda z warstw jest <u>całkowicie</u> utwardzona... - <i>co to znaczy, jak stwierdzono?</i> 6 w od d.:... a także <u>wzrost (?) wad</u> odlewniczych... - <i>powinno być niezgodności odlewniczych, w obszarze których występują konkretne wady</i>
4	8	3, 5, 6 w. od d.: <i>Dlaczego nie powoływano się na wersje źródłowe literatury, dotyczy to również innych cytowań przedstawionych w pracy</i>
5	10	15 w. od d.: ... modeli (woskowych lub polimerycznych)... - <i>polimerycznych?</i> , 11 w. od d.: ... i brak odporności na deformację,... - <i>sens, patrz też str. 17, 6 w. od g. i str. 18, 4 w. od d. ?</i>
6	11	2 w. od d.: ... dodatek <u>surfaktanów</u> w spoiwie...., 1 w. od d.: ... i stężenie surfaktanta (<i>może surfaktantu?</i> – <i>patrz rys. 5 i 6</i>),... - <i>a zatem jak?? (w tekście występuje częściej zamiennie patrz np. str. 12)</i>
7	12	4 w. od g.: - <i>amfoliczne, ... - czy amfoteryczne?</i> , 3 w. od d.: ... (bromek cetylotrójmetyloamoniowy CTAB)...? – <i>patrz str. 5, który zatem?</i>
8	13	<i>W opisie osi rys. 3: ... s, mNm...?;</i> 3 w. od d.: ... (do ok 0,1% mas)... <i>na przywoływanym rys. 4 i kolejnych % wag.?</i> 1 w. od d.: ... (siarczan dodecylobenzenosulfonowy)... - <i>patrz str. 5, który zatem?</i>
9	20	11 w od g.: ... - <i>temperatura topienia... - powinno być topnienia</i>

10	21	11 w od g.: - stopień gładkości ?
11	25	Od podrozdziału 2.4 do końca Rozdziału 2 w różnych modyfikacjach ok. 25 krotnie użyto określenia „wykorzystano” – patrz synonimy
12	42	Niejednoznaczne określanie w tekście wielkości cząstek np.: (o frakcji głównej 24 μm), Rys.: 18 – 20 : ~, \leq , $\sim >$, $<$, $>$, brak wskaźnika powiększenia, W tekście i opisach rysunków i tabel: $d \approx \text{nm}$, ok. nm , $d = \text{nm}$ itp.
13	49	Rysunki 21 i 22 opis: czas [sek.] (podobnie rys. 25 i 26)?, jak zrealizowano pomiar po 0 s?, brak wpływu zmiennych warunków pomiaru na przedział ufności?
14	51	Rysunek 24 i tabela 1 <u>ilustruje...</u> , - brak zgodności wartości kąta zwilżania z danymi w tabeli dla metanolu i etanolu
15	54	Rysunek 25 i tabela 2 - ewidentny brak zgodności z danymi w tabeli wartości kąta zwilżania opisywanego w tekście i przedstawionymi na rysunku,
16	56	Rys. 27 do rys. 47 brak podstawowych informacji o badanych materiałach, średnica nanocząstek lub stężenie zawiesiny, przygotowanie próbek do badań itd.,
17	57	Rysunek 28 – jaka wielkość cząstek ZnO i jaka konsystencja zawiesiny?, Rysunek 29 – jakie stężenie i jaki stan masy (suszona - parametry)?
18	58	Rysunki 30 i 31 - jaka wielkość cząstek ZnO, czy to są prawidłowe fotografie – patrz powiększenie $\times 35$ i $\times 100$? (np. średnica pęcherzy)
19	59	Rysunki 32 i 33 - jaka wielkość cząstek ZnO i jaka konsystencja zawiesiny modyfikatora, jakie stężenie i jaki stan masy (suszona - parametry)?
20	60	Rysunek 34 – brak informacji co reprezentuje największy „pik” oraz o układzie analizowanej powierzchni – czy to jest obszar przełomu jak na rysunku 35?
21	61	Rys. 36 – dlaczego w obszarze wosku występuje Al, Si i O?
22	70	7 w od g.: ... cyt.: „Badania przeprowadzono za pomocą gładkościomierza: typ SL-2. Metodą przedstawioną w pracy [88]” – co to za urządzenie i jaka metoda?
23	73	Rys. 45 i 46 co to za próbki 1 – 4 w podpisie rysunku?; Dlaczego w podpisach rysunków jako a) opisano powierzchnie zmodyfikowane, a jako b) niezmodyfikowane – porównaj rys. 30 i 31! oraz zapis pomiaru chropowatości – rys. 43 i 44!

Mimo przedstawionych uwag, często o charakterze dyskusyjnym, pragnę podkreślić, że nie umniejszają one osiągnięć i wartości merytorycznych recenzowanej rozprawy doktorskiej mgr inż. Pawła Nowickiego.

5. Wniosek końcowy

Po dokładnym zapoznaniu się z przekazaną do oceny rozprawą doktorską stwierdzam, że mgr inż. Paweł Nowicki wykazał umiejętność samodzielnego rozwiązywania problemów badawczych. Potrafi, zaczerpniętą z literatury wiedzę łączyć z analizą wyników badań eksperymentalnych oraz posługiwać się specjalistycznymi technikami pomiarowymi. Treścią rozprawy uzupełniła wiedzę o nowych możliwościach racjonalizacji skierowanej na poprawę jakości w technologii wytapianych modeli woskowych, stosowanej w procesach wytwarzania precyzyjnych odlewów. Poza istotnym aspektem naukowym, praca z utilitarnego punktu widzenia przedstawia dane o możliwości, już w początkowym etapie produkcji odlewów, podczas wytwarzania form, osiągania wyższej jakości wyrobów i eliminowania niezgodności odlewniczych poprzez nowelizację procesu i poprawę właściwości materiałów tworzących technologiczny, zmodyfikowany układ: model woskowy – roztwór koloidalny nanocząstek tlenków – ciekła masa ceramiczna. Uważam, że recenzowana rozprawa stanowi oryginalny wkład w rozwój technologii odlewniczych, szczególnie w zakresie rozwijania ekonomicznych, nowoczesnych technologii wytwarzania form odlewniczych i mieści się w obszarze dyscypliny „Inżynieria materiałowa”, a przedstawione w niej wyniki stanowią zarówno osiągnięcie naukowe, jak również bogaty materiał do praktycznego zastosowania w branży odlewniczej. Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Pawła Nowickiego pt.: „Wpływ nanocząstek tlenków metali w rozpuszczalnikach organicznych na stan powierzchni modelu woskowego w technologii wytapianych modeli” spełnia ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim (art. 16 i 17 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym, Dz. U. z 2003 r. nr 65 poz. 595 i stawiam wniosek o dopuszczenie jej do publicznej obrony.


/Kazimierz GRANAT/

