

Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechnika Warszawska

OCENA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Martyny Strąg

pt. Orientation characteristics and mechanical properties of biocomposite mollusk shells

Ocena tematyki badawczej pracy i uzyskanych wyników

Opiniowana praca powstała pod opieką pana prof. Krzysztofa Sztwiertni oraz promotora pomocniczego pana dr Łukasza Maja z Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie. Praca napisana jest w języku angielskim, liczy 135 stron z klasycznym podziałem na przegląd literatury i badania własne. Badania objęte doktoratem realizowane były w ramach interdyscyplinarnych studiów doktoranckich współfinansowanych przez fundusze Unii Europejskiej, a także w ramach stypendium w Instytucie Fraunhofer w Niemczech (DAAD).

W doktoracie podjęto badania z zakresu biomimetyki czyli nauki wykorzystującej naturalne wzorce do rozwiązań inżynierskich. Biomimetyka nie jest nową dziedziną, prace prowadzone są z sukcesem w różnych ośrodkach naukowych na świecie od wielu lat. W ostatnich kilku latach można zaobserwować ożywienie w tej dziedzinie, należy jednak zaznaczyć, że opracowanych tematów dobrze udokumentowanych pozycjami literaturowymi jest już wiele, w tym nowe materiały oparte o wzorce naturalne jako i metody ich wytwarzania. Do takich należy również tematyka objęta doktoratem pani mgr. Martyny Strąg.

Przedmiotem badań pani mgr. Martyny Strąg są muszle małży, charakterystyka ich struktury i właściwości mechanicznych. W szczególności przedmiotem badań była jedna brzegowa warstwa pryzmatyczna. Za cel pracy autorka postawiła sobie wieloskalową charakterystykę mikrostruktury i orientacji pryzmatycznej warstwy zbudowanej z kalcytu i materiału organicznego w połączeniu z badaniami mechanicznymi tej warstwy. Cel pracy jest uzasadniony. W świetle dotychczasowych danych literaturowych badania skupiały się głównie na masie perłowej oraz skrzyżowanych płytkach muszli. W tym zakresie liczba prac jest znaczna jak również dobrze opisana budowa i właściwości, w szczególności reakcja na

obciążenie płytek muszli. W przenoszeniu obciążenia uczestniczą zarówno płytki aragonitu jak i organiczne warstwy oddzielające sąsiednie warstwy. W literaturze przedmiotu można znaleźć porównanie budowy muszli do cegiełek połączonych zaprawą murarską. Znany i opisany jest również mechanizm ślizganie się płytek wraz z jednoczesnym rozciąganie warstwy organicznej znajdującej się między płytkami co prowadzi do ich rozerwania, mikrowyginania płytek połączone z ich obrotem oraz efekt wyciągania płytek aragonitu i pękanie muszli po granicach międzyfazowych. Można tu zacytować szereg prac, przykładowo A. Lin, M.A. Meyers, „ Growth and structure in abalone shell”, *Materials Science and Engineering A* 390 (2005) 27–41, na które również powołuje się Autorka rozprawy doktorskiej. Wyniki tych prac są podstawą do opracowywania syntetycznych warstwowych materiałów kompozytowych. Można tu przytoczyć np. pracę B. Chena, X. Peng , J.G. Wang , X. Wua, „ Laminated microstructure of Bivalva shell and research of biomimetic ceramic/polymer composite”, *Ceramics International* 30 (2004) 2011–2014.

Po bardzo dobrze, z cytowaniem istotnych w zakresie tematu prac literaturowych, przygotowanym wprowadzeniu literaturowym zaproponowano główną hipotezę pracy oraz dwie dodatkowe. Im dłużej interesuję się wzorcami z natury tym bardziej mogę potwierdzić, że każdy żywy organizm jest doskonały i każdy element jego budowy ma swoje zadanie do spełnienia jednocześnie wszystkie elementy struktury wzajemnie się uzupełniają i współdziałają. Można tu przytoczyć stwierdzenie Leonarda da Vinci: „*Although human genius through various inventions makes instruments corresponding to the same end, it will never discover an invention more beautiful, nor more ready nor more economical than does nature, because in her inventions nothing is lacking and nothing is superfluous*” (*Manuskrypt Leonarda da Vinci oznaczony RL19115V,k/p 114rV, rok 1500, lokalizacja Królewska Biblioteka Zamku Windsor, Windsor, Anglia*).

Tak więc główna teza opiniowanej rozprawy doktorskiej również potwierdza, że zgodnie z przewidywaniami synergia budowy hierarchicznej muszli, w tym pierwsza warstwa- pryzmatycznych płytek krystalicznych, wraz z organicznymi warstwami pomiędzy nimi zapewnia wysoką wytrzymałość zewnętrznej warstwy muszli i ochronę dla małża żyjącego wewnątrz niej. Natomiast dwie dodatkowe tezy zawierają istotne element nowości, które w świetle dotychczasowych badań nie zostały wystarczająco udokumentowane. Ważnym zagadnieniem, na które zwróciła uwagę Autorka rozprawy w pierwszej z dodatkowych tez jest zależność dezorientacji pomiędzy sąsiednimi płytkami krystalicznymi muszli a warstwą organiczną. Również druga z dodatkowych tez zakładająca zależność pomiędzy anizotropią pryzmatycznych płytek kalcytu a wysoką wytrzymałością w kierunku

wzrostu płytek jest istotna. Autorka rozprawy doktorskiej zakłada, że zrealizowanie celu pracy wniesie wkład w zrozumienie zależności między budową pryzmatycznej warstwy zewnętrznej muszli a jej właściwościami mechanicznymi co z kolei pozwoli na przełożenie tej wiedzy na proces projektowania syntetycznych kompozytów o strukturze i właściwościach odpowiadających naturalnemu wzorcowi. W szczególności zaproponowanie wytycznych do projektowania syntetycznych kompozytów w oparciu o uzyskane wyniki badań będzie miało znaczenie aplikacyjne. Badania prowadzone były na muszlach trzech wybranych gatunków mięczaków.

Do realizacji celu pracy pani mgr. Martyna Strąg wykorzystuje adekwatne do potrzeb, jednocześnie wymagające dużego doświadczenia techniki badawcze. Zastosowane były badania z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej, techniki dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD), transmisyjnej mikroskopii elektronowej, mirotwardości, a także próba ściskania oraz badania in-situ obciążania próbek przy pomocy tomografii komputerowej z użyciem promieniowania rentgenowskiego. W szczególności ostatnią z wymienionych technik badawczych należy zaliczyć do nowatorskiego podejścia w badaniu struktury muszli.

Dobrze zaplanowane badania na próbkach wyciętych z muszli w odpowiedni, założony w metodyce badawczej sposób zostały udokumentowane w pracy w poszczególnych rozdziałach opisujących uzyskane wyniki i prezentując je w formie zdjęć, wykresów schematów i tabel. Wyniki zostały przedstawione czytelnie z zastosowaniem bardzo dobrej jakości zdjęć i rysunków. Wykonane badania wymagały dużo pracy i zaangażowania doktorantki, można przypuszczać, że niektóre z wybranych technik badawczych były dla nie nowe i wymagały poznania i zdobycia umiejętności posługiwania się nimi.

Efektom pracy doświadczalnej jest opisanie hierarchicznej budowy warstwy pryzmatycznej muszli złożonej z kolumnowych kryształów kalcytu - pryzm oddzielonych warstwami organicznymi. W szczególności dla muszli jednego z badanych gatunków stwierdzono obecność sub-domenowej podstruktury wynikającej z obecności wewnątrz pryzm organicznych membran. Stwierdzono zmianę morfologii pryzm dla różnych badanych gatunków mięczaków. Wyznaczone zostały grubości pryzmatycznych warstw oraz ich średnice, które są zmienne w zależności od rodzaju muszli. Dla charakterystyki budowy struktury muszli istotny wkład wniosły badania rekonstrukcji struktury 3D tomografią komputerową oraz badania z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Badania TEM potwierdziły, że pryzmy zbudowane są z kalcytu.

Badania SEM i EBSD pozwoliły na wyznaczenie kierunków wzrostu pryzm, a także w przypadku jednego z badanych gatunków odchylenia pryzm od osi c. Stwierdzono zależność grubości pryzm oraz warstwy organicznej od miejsca pobrania. Badania orientacji i dezorientacji poszczególnych pryzm wykazały w zależności od muszli dużą ich jednorodność jak również niejednorodność. W szczególności powiązано to z obecnością fazy organicznej, która może występować nie tylko na granicach między pryzmami ale także wewnątrz pryzmy, dzieląc je na mniejsze domeny. Wyznaczono uprzywilejowane kąty dezorientacji w szczególności prowadzące do tworzenia się nisko-energetycznych granic pomiędzy pryzmami. Badania właściwości mechanicznych, w tym próba ściskania wykazały, że wytrzymałość pryzm zależna jest od kierunku obciążenia i jest wyższa wzdłuż kierunku wydłużenia pryzm. Zaobserwowane były również mechanizmy deformacji wywołane obciążeniem. W szczególności stwierdzono udział warstw organicznych w przenoszeniu obciążenia. Odnotowano wzrost wytrzymałości na ściskanie, przy maksymalnej jej wartości dla struktury sub-domenowej. Badania właściwości mechanicznych wykonano zarówno dla muszli suchej jak i mokrej tj. po namoczeniu jej w słonej wodzie odpowiadającej naturalnemu środowisku życia mięczaka. Wkład w poznanie zachowania pod obciążeniem struktury warstwy zewnętrznej – układu pryzm wnieśli również badania in-situ z wykorzystaniem rentgenowskiej tomografii komputerowej. Pozwoliły one na prześledzenie propagacji wygenerowanych wgłębniemię pęknięć. Udokumentowano propagację pęknięć wzdłuż pryzm i ich zatrzymywanie na warstwie organicznej jak również proces pęknięcia pryzm na skutek braku warstw organicznych.

Podsumowując wyniki badań przedstawione w rozprawie doktorskiej pani mgr. Martynty Strąg pozwoliły one na opisanie struktury warstwy zewnętrznej- pryzmatycznej muszli małży wybranych gatunków. Warstwa ta jest naturalnym kompozytem złożonym z wydłużonych kryształów kalcytu o kształcie pryzmy oddzielonych i jednocześnie za sobą połączonych za pomocą materiału organicznego. Wykazano hierarchiczną budowę tej warstwy oraz anizotropię właściwości tj. zależność wytrzymałości badanej warstwy pryzmatycznej od kierunku obciążenia. Potwierdzono wyższą wytrzymałość w kierunku wydłużenia pryzm i udział materiału organicznego w przenoszeniu obciążeń. Opisano mechanizmy procesu rozpraszania energii pęknięcia i drogę propagacji pęknięć. Wyznaczono orientację i dezorientację pryzm oraz powiązanie z obecnością warstwy organicznej. Aktywny udział materiału organicznego wiąże się z jego właściwościami zapewniającymi elastyczność połączeń pomiędzy pryzmami, hamowaniem propagacji pęknięć, a tym samym zabezpieczając muszlę przed zniszczeniem na skutek uderzenia. Najkorzystniejsze połączeni

struktury z właściwościami mechanicznymi stwierdzono dla muszli mięczaków z gatunku *Pinctada margaritifera*. Należy więc stwierdzić, że osiągnięty został cel pracy oraz potwierdzone założenia hipotez badawczych.

Uwagi szczegółowe

1. Uwaga dotyczy wartości błędów pomiarowych. W tym dla wyznaczonych wartości wytrzymałości na ściskanie tabela 5.1 str. 94. Czy dla wartości średnich podane wartości \pm to wartość błędów pomiarowych? Jak zostały one wyznaczone? Brakuje wartości błędów dla poszczególnych danych podanych w tabeli. Wartości błędów pomiarowych są istotne w szczególności przy porównywaniu wartości dla różnych próbek. Powinny być one wyznaczone dla wszystkich podawanych wartości nie tylko wartości średniej. Dobrze jest również podać jak były wyznaczone wartości błędów. Przykładowo w pracy na str. 95 jest stwierdzenie, że wytrzymałość na ściskanie próbki mokrej jest niższa od wytrzymałości próbki suchej. Podane są wartości odpowiednio 295 ± 139 MPa i 353 ± 43 MPa. Jeśli są tu podane wartości błędów pomiarowych to wytrzymałości obu próbek mokrej i suchej się nie różnią ponieważ mieszczą się w zakresie błędów. Podobnie należałoby zweryfikować wniosek wyprowadzony z podanych wyników zebranych w tabeli 5.3 str. 98. Porównywane wartości modułu Younga zestawione w tabeli, przy podanych wartościach błędów nie różnią się.

2. Zarówno w rozdziale 3 gdzie przedstawiono cel badań, jak i na końcu pracy we wnioskach jest stwierdzenie, że wyniki badań pozwolą lepiej poznać budowę pryzmatycznej struktury muszli i w połączeniu z wynikami badań mechanicznych będą podstawą do projektowania biomimetycznego materiału kompozytowego. Niestety to stwierdzenie nie zostało rozwinięte w podsumowaniu pracy. We wnioskach wymieniono takie czynniki jak liczba warstw, ich grubość, morfologia, rozmiar, orientacja i wzajemne rozmieszczenie składowych kompozytu jako te, które decydują o budowie i właściwościach struktury pryzmatycznej muszli. W tekście doktoratu, w poszczególnych rozdziałach są oczywiście porównania dla poszczególnych badanych muszli, odniesienia do literatury i wskazania najkorzystniejszych uzyskanych wartości. Zrobienie więc jeszcze jednego kroku i zaproponowanie na podstawie wyników badań najlepszej przewidywanej budowy kompozytu syntetycznego wzorowanego na naturalnym wzorcu podkreśliło by aplikacyjne walory wyników pracy.

3. Praca napisana jest starannie pod względem redakcyjnym i językowym, trafiają się nieliczne błędy redakcyjne. Przykładowo w podpisie pod rysunkiem 5.40 str. 99 oznaczenie

zdjęć c-f jako zdjęcia przed wykonaniem odcisku i również zdjęcia c-f dla próbek po wykonaniu odcisku. Podobnie błędne oznaczenie w podpisie zdjęcia 5.41. Do innych tego typu błędów można zaliczyć niewłaściwie oznaczone osi kierunku ND na zdjęciu.

Powyższe uwagi nie zmniejszają wartości pracy, którą oceniam wysoko. Na podkreślenie zasługuje duży zakres pracy z wykorzystaniem zaawansowanych technik badawczych. Dodatkowo w pracy są wymienione 3 prace- artykuły z tematyki doktoratu z udziałem Autorki rozprawy doktorskiej. W jednej z tych prac jest ona pierwszym autorem, artykuł opublikowany w 2020 roku w czasopiśmie Nanomaterials. W drugim i trzecim artykule pani Martyna Strąg jest dalszym autorem. Jedna z tych prac jest opublikowana w Solmech w 2018 roku, natomiast praca oznaczona w referencjach pod pozycją 178 w 2020 roku ale nie podano w jakim czasopiśmie.

Podsumowanie i wnioski końcowe

Uważam, że rozprawa doktorska pani mgr. inż. Martyny Strąg zawiera szereg wartościowych i oryginalnych wyników zarówno o charakterze poznawczym jak i aplikacyjnym i stanowiąc one podstawę do publikacji w dobrych czasopismach naukowych, a także do dalszego rozwoju prac nad opracowaniem syntetycznych biomimetycznych kompozytów ceramicznych.

Autorka rozprawy zrealizowała zakres merytoryczny pracy wykazała się odpowiednim poziomem wiedzy z tej tematyki, wykorzystaniem technik badawczych i umiejętnością analizy uzyskanych wyników.

Stwierdzam, że recenzowana praca doktorska spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych i na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie Pani Martyny Strąg do publicznej obrony rozprawy doktorskiej przed Radą Naukową Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie.

I confirm that PHD thesis of Martyna Strąg fulfilled the proper regulations of scientific titles and degrees and I recommend this thesis into defence at Institute of Metallurgy and Materials Science Polish Academy of Science.

Profesor dr hab. inż. Katarzyna Konopka

