

Prof. dr hab. inż. Ryszard B. Pęcherski
Instytut Podstawowych Problemów Techniki
Polskiej Akademii Nauk
ul. A. Pawińskiego 5B
02-106 Warszawa

Warszawa, 08.05.2021 r.

Akademia Górniczo-Hutnicza
Im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki
ul. A. Mickiewicza 30
30-059 Kraków

**Recenzja pracy doktorskiej
Pani mgr inż. Martynty Strąg**

pt.: *Orientation characteristics and mechanical properties of biocomposite mollusk shells*
(Charakterystyki orientacji oraz mechaniczne właściwości biokompozytów jakimi są muszle mięczaków)

Praca napisana jest w języku angielskim i składa się z sześciu rozdziałów poprzedzonych podziękowaniami, listą literowych skrótowców (akronimów) oraz spisem treści. Na zakończenie umieszczono wnioski, obszerną listę cytowanych prac zawierającą 200 pozycji, a także streszczenia w języku angielskim i polskim. Całość pracy zawarta jest na 135 stronach.

Przedmiotem badań są naturalne biokompozyty, a w szczególności Doktorantka skupiła uwagę na wszechstronnej analizie doświadczalnej hierarchicznej struktury i właściwościach mechanicznych wieloskalowego kompozytowego materiału muszli mięczaków, do których wybrano muszle następujących gatunków małż: *Pinna nobilis*, *Pinna nobilis „freak”* oraz *Pinctada margaritifera*. Po wprowadzeniu czytelnika do tematyki badań we wstępnym rozdziale I oraz po obszernym, liczącym 29 stron przeglądzie literatury przedmiotu i stanu badań w rozdziale II, Autorka przedstawiła w rozdziale III cel badań oraz sformułowała tezę pracy. Jako cel badań określono doświadczalną charakteryzację wieloskalowej, hierarchicznej, mikrostruktury i orientacji krystalicznych elementów składowych w połączeniu z badaniami właściwości mechanicznych pryzmatycznej warstwy tworzonej przez kalcyt. Tezę pracy określono następująco:

„The synergy between the hierarchical structure and the presence of the ductile organic part ensure the high strength of the outer calcitic prismatic layer of the bivalve shells constituting the first line of defense against predator attacks”.

Synergia między hierarchiczną strukturą i obecnością ciągłej organicznej części zapewniają wysoką wytrzymałość zewnętrznej pryzmatycznej warstwy wytworzonej z kalcytu muszli małży stanowiącej pierwszą linię obrony przed atakami drapieżnika.

Tak ukierunkowane badania mają służyć, w zamyśle Autorki, lepszemu zrozumieniu wspomnianej struktury pryzmatycznej i mogą być podstawą do określania metod wytwarzania syntetycznych kompozytów na wzór złożonej, wieloskalowej i hierarchicznej budowy muszli. Omówienie wspomnianych badań i procedur doświadczalnych przedstawiono w rozdziale IV, w którym omówiono i zilustrowano przedmiot badań – wspomniane rodzaje muszli, a następnie sposoby mikrostrukturalnej charakteryzacji z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD), która umożliwia określenie orientacji, poziomu jednorodności oraz uprzywilejowanych dezorientacji sąsiadujących pryzm. Z kolei wykorzystanie transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) pozwoliło na obserwacje wybranych obszarów pryzm oraz potwierdzenie występowania polimorficznej odmiany węglanu wapnia. Przeprowadzone obserwacje mikrostruktury odniesiono do właściwości mechanicznych. Badania mechaniczne sprowadziły się do mikro- i nanoindentacji oraz do próby ściskania. Należy podkreślić, że badania przeprowadzono dla dwóch kierunków: obciążenie przykładano równolegle i prostopadle do osi pryzm. Badania mechaniczne uzupełniono analizą *in-situ* w procesie indentacji, którą wykonano stosując tomografię komputerową z użyciem promieniowania rentgenowskiego (XCT), która umożliwiła obserwację reakcji kilku sąsiednich pryzm na przyłożone zewnętrzne obciążenie. Rozdział V poświęcony jest omówieniu oraz analizie wyników obserwacji doświadczalnych. Okazało się, że badania ujawniły hierarchiczną strukturę muszli, w której warstwę pryzmatyczną zidentyfikowano jako warstwę składającą się z naprzemiennie ułożonych kolumn kalcytu i membran organicznych. Stwierdzono przy tym, że pryzmy w muszlach poszczególnych gatunków wykazują różną morfologię, począwszy od prostych wielokątów typu plaster miodu, zorientowanych w kierunku powierzchni muszli (na przykład u *Pinna nobilis* i *Pinctada margaritifera*), aż po nieregularne wydłużone wielokąty, odchylające się od osi pionowej o około 45° (obserwowane u *Pinna nobilis* „freak”). Zauważono, że we wnętrzu pryzm należących do *Pinctada margaritifera* pojawiają się organiczne membrany dzielące pryzmy na podstruktury. Wykazano, że warstwy te zorientowane są w taki sposób aby tworzyć silne wiązania. Wyniki badań właściwości mechanicznych korespondują z obserwowaną mikrostrukturą i krystalograficzną orientacją pryzm. Zauważono, że warstwy pryzmatyczne w *Pinna nobilis* i *Pinctada margaritifera*, wykazują znacznie wyższą wytrzymałość, gdy obciążenie przyłożone jest do poziomego przekroju pryzm w porównaniu z obciążeniem poprzecznego przekroju pryzm. Odmianą sytuację zaobserwowano dla muszli *Pinna nobilis* „freak”. W tym wypadku wytrzymałość była pięciokrotnie niższa. Badania *in situ* pozwoliły zaobserwować tendencję do propagowania pęknięć wzdłuż pryzm. Zauważono, że pęknięcia następowały aż do osiągnięcia części organicznej powodującej ich zatrzymanie. W sytuacji, kiedy był brak części organicznej następowało katastrofalne kruche pęknięcie materiału. W rozdziale VI zawierającym dyskusję wyników i podsumowanie podkreślono, że wspomniane wyniki zaawansowanych obserwacji doświadczalnych potwierdzają pogląd o kluczowym znaczeniu silnej anizotropii oraz hierarchicznego charakteru struktury warstwy pryzmatycznej dla jej

wysokiej wytrzymałości i skutecznej ochrony przed uszkodzeniami. Najlepszą kombinację wymienionych cech zauważono dla muszli *Pinctada margaritifera*. Wykazano także, że układ mineralno-organiczny posiada zdolność zatrzymywania propagacji pęknięć. Autorka podsumowuje na zakończenie we Wnioskach w obszernej, zawartej na 3 stronach, dyskusji rezultatów badań stwierdzając, że omawiane w pracy wyniki mogą stanowić podstawę do opracowania nowych metod biomimetycznego wytwarzania syntetycznych materiałów kompozytowych o pożądanym właściwościach mechanicznych i funkcjonalnych.

Kiedy zastanawiam się nad zawartością przedstawionej do oceny pracy, bogatej w treści o wielodyscyplinarnym znaczeniu i pięknie ilustrowanej wynikami obserwacji, budzi się we mnie ciekawość, wynikająca z moich zainteresowań wytrzymałością i wytrzymałością nowych materiałów. Chodzi właśnie o biomimetykę – czy Autorka mogłaby puścić wodze fantazji i przedstawić przynajmniej zarys koncepcji rozwiązania technicznego zmiernego do syntetycznego materiału na podstawie Jej obserwacji biomateriałów? Następnym krokiem byłby odpowiedni model, ale to już pewno pozostaje na razie muzyką przyszłości. W każdym razie należy stwierdzić, że Doktorantka stworzyła w swojej pracy solidne podstawy doświadczalne do takich pytań.

Pracę oceniam wysoko, Autorka wykazała się bardzo dobrym przygotowaniem do badań doświadczalnych, systematycznością i talentem eksperymentatora. Na podkreślenie zasługuje także dobre opanowanie biologicznych podstaw przedmiotu badań – muszli mięczaków. Postawione cele badawcze zostały merytorycznie poprawnie określone i w pełni zrealizowane. Chcę także stwierdzić, że po starannym przestudiowaniu pracy nie znalazłem błędów merytorycznych. Według mnie, tekst jest zredagowany i napisany poprawnie po angielsku, o ile mogę to ocenić z perspektywy aktywnego użytkownika języka obcego.

W związku z tym stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Martyny Strąg spełnia wszystkie wymogi ustawy o stopniach i tytułach naukowych stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Ryszard Pęcherski

