

prof. dr hab. inż. Mariola Saternus
Katedra Metalurgii i Recyklingu
Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechnika Śląska
ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice

Katowice, dnia 11.09.2023

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Tytuł rozprawy: Właściwości termodynamiczne ciekłych stopów Ga-Sn-Zn oraz Ga-In-Zn

Autor rozprawy: mgr inż. Sebastian Kulawik

Przewód doktorski: w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa

Promotor rozprawy: dr hab. inż. Adam Dębski, prof. instytutu

Promotor pomocniczy: dr inż. Andrzej Zajączkowski

Recenzja rozprawy doktorskiej wykonana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego PAN w Krakowie – uchwała z 29.06.2023.

Informacje o pracy i ocena strony formalnej

Przekazana do recenzji rozprawa doktorska składa się z 115 stron, na których zawarto 10 głównych rozdziałów włącznie z literaturą, spisem tabel, spisem rysunków oraz zestawieniem czterech prac Autora powstałych w ramach realizacji rozprawy doktorskiej. Praca została napisana poprawnym językiem technicznym, brak jakichkolwiek zastrzeżeń do sposobu przedstawienia rozprawy. Praca ma typowy układ, jest podzielona na dwie części: teoretyczną z przeglądem literatury dotyczącym badanych kombinacji stopów oraz część doświadczalną zawierającą metodykę badawczą, wyniki badań eksperymentalnych, modelowanie termodynamiczne badanych układów oraz dyskusję uzyskanych wyników i podsumowanie. Autor zamieścił 137 pozycji literaturowych, których zakres tematyczny można uznać za właściwy do realizacji tematu pracy. Mankamentem jednakże jest brak tytułów publikacji, co powszechnie stosuje się jako standard w rozprawach doktorskich. Autor pokusił się także o zestawienie oznaczeń i symboli, co jest bardzo pomocne w analizowaniu 29 zamieszczonych w pracy równań. Zamieszczone streszczenie w pełni oddaje zakres analizowanej rozprawy doktorskiej. W pracy pojawiają się drobne błędy edycyjne, np. stylistyczne, interpunkcyjne; nie mają one jednakże większego wpływu na całokształt rozprawy.

Wartość naukowa i merytoryczna pracy

Tematyka przedstawiona w rozprawie doktorskiej dotyczy właściwości termodynamicznych ciekłych stopów Ga-Sn-Zn oraz Ga-In-Zn. Wspomniane stopy mają duże szanse zastąpić luty cynowo-ołowiowe stosowane przez lata w przemyśle elektrycznym i elektronicznym. Wobec wycofywania ołowiu z wielu gałęzi przemysłu, stopy na bazie Sn-Zn stają się interesującą alternatywą, a ich niewątpliwą przewagą w stosunku do wspomnianego ołowiu jest fakt, że są nietoksyczne, niereaktywne i znacznie bardziej przyjazne dla środowiska. Zaproponowane w pracy stopy z dodatkiem galu mogą rozwiązać problem niedostatecznego zwilżania podłoża lutowniczych przez stop cyna-cynk. Doktorant skoncentrował się na określeniu właściwości termodynamicznych tych stopów dwoma metodami, czyli badania aktywności cynku z użyciem efuzyjnej metody Knudsenowa pomiaru prężności par oraz badania kalorymetryczne zmiany entalpii mieszania. Zastosowane metody powinny dostarczyć danych eksperymentalnych, które w konsekwencji umożliwią scharakteryzowanie właściwości termodynamicznych fazy ciekłej i gazowej układów trójskładnikowych Ga-Sn-Zn oraz Ga-In-Zn. Wybór tematu jest zatem w pełni uzasadniony.

W rozdziale 1 zatytułowanym: Wprowadzenie Autor krótko scharakteryzował sytuację na rynku stopów stosowanych w przemyśle elektrycznym i elektronicznym jako materiałów lutowniczych. Autor wskazuje, że dodatek galu do układu Sn-Zn spowoduje obniżenie temperatury topnienia i polepszy zdolności zwilżające takich stopów. Brakuje mi tutaj jednakże wzmianki o indzie, który jest składnikiem drugiego stopu Ga-In-Zn rozpatrywanego przez Autora. Wskazaniem byłoby uzasadnienie wyboru tego metalu jak zamiennika cyny. W rozdziale 2 Autor przedstawił krótko metody badawcze takie jak metody kalorymetryczne, metodę pomiaru sił elektromotorycznych, metody wyznaczania gazowych równowag fazowych stosowane do wyznaczenia właściwości termodynamicznych takich jak m.in. entalpia czy entalpia tworzenia lub entalpia mieszania. W rozdziale 3 przybliżono termodynamiczne modelowanie metodą CALPHAD. Wszystkie te trzy rozdziały zawierają się na około czterech i pół stronnicach rozprawy doktorskiej. Bardziej jednakże racjonalnym rozwiązaniem byłoby połączenie tych małych rozdziałów jako jeden wspólny rozdział wprowadzający do tematyki pracy.

Rozdział 4 to przegląd literaturowy prac dotyczących układów dwuskładnikowych Sn-Zn, Ga-Sn, Ga-Zn, Ga-In, In-Zn oraz trójskładnikowych Ga-Sn-Zn oraz Ga-In-Zn. Autor na jedenastu stronnicach pracy przeanalizował wnikliwie charakterystykę układów dwuskładnikowych z podaniem ich właściwości termodynamicznych oraz sposobem ich pomiaru. Dla każdego z układów podano także diagram fazowy. Generalnie dobór i analizę

źródeł można uznać za prawidłową i wystarczająco obszerną. W przypadku układu gal-cynk Autor przedstawił badania prowadzone w sześciu publikacjach oraz zaprezentował wyznaczoną powierzchnię likwidus tego układu. Autor wskazał, że dla tego układu konieczne wydaje się przeprowadzenie pomiarów w szerszym zakresie temperatur niż 723-823K (jak miało to miejsce w literaturze) oraz zastosowanie innej metody badawczej od pomiaru sił elektromotorycznych do wyznaczenia aktywności cynku. Ostatecznie zdecydował się na metodę efuzyjną Knudseną do określenia aktywności cynku w ciekłych stopach Ga-Sn-Zn dla kilku przekrojów i w szerokim zakresie temperatur (605-846K). Dla układu gal-ind-cynk, podobnie jak poprzednio, Autor zaprezentował wyznaczoną powierzchnię likwidus, bazując na dwóch publikacjach. Wskazał jednakże, że dane zawarte w tych publikacjach są rozbieżne, zatem istnieje konieczność zastosowania metody Knudseną w celu określenia aktywności Zn w ciekłych stopach Ga-In-Zn dla kilku przekrojów i w szerokim zakresie temperatur (618-818K).

W rozdziale 5 przedstawiono cel i zakres pracy. Celem pracy było wyznaczenie danych termodynamicznych wspomnianych układów, a dodatkowo opracowanie opisu termodynamicznego faz występujących w nich i obliczenie wykresów fazowych. Cel pracy został osiągnięty w wyniku przeprowadzonych badań, których wyniki zostały opisane w kolejnych rozdziałach rozprawy.

Rozdział 6 to opis materiałów stosowanych do badań oraz zastosowana metodyka pomiarowa – opis badań metodą Knudseną oraz metodą kalorymetryczną. Brak większych zastrzeżeń do tak przedstawionych zagadnień, chociaż brakuje tutaj schematu badań, które planowano przeprowadzić i opisać w dalszej części rozprawy oraz informacji na jakiej podstawie przyjęto do badań dane warianty stopów.

Kluczowym elementem pracy jest rozdział 7 przedstawiający wyniki badań eksperymentalnych. Wyniki badań zaprezentowano głównie tabelarycznie na 37 stronach pracy. W rozdziale 7.1 przedstawiono pomiary aktywności cynku metodą prężności par Knudseną ciekłych stopów Ga-Sn-Zn (21 wariantów) oraz Ga-In-Zn (19 wariantów). Rozdział 7.2 przedstawia wyniki pomiarów zmian entalpii mieszania ciekłych stopów z analizowanych układów. Przeprowadzenie badań eksperymentalnych w celu wyznaczenia danych termodynamicznych trójskładnikowych układów Ga-Sn-Zn oraz Ga-In-Zn jest niewątpliwie oryginalnym osiągnięciem rozprawy doktorskiej. Pozwoliło to na poszerzenie bazy danych termodynamicznych dla wspomnianych wyżej układów.

W rozdziale 8 opracowano, bazując na podstawie rezultatów termodynamicznych pomiarów i danych literaturowych, model matematyczny do optymalizacji termodynamicznej.

Przedstawiony w pracy opis termodynamiczny dla studiowanych układów jest oryginalnym osiągnięciem Autora, ponadto na podkreślenie zasługuje fakt, że może on zostać w przyszłości zastosowany do określenia właściwości termodynamicznych trójskładnikowych stopów lub obliczania równowag fazowych stopów wyższego rzędu. Rozdział 9 zawiera 26 stron dyskusji i omówienia otrzymanych wyników badań. Autor ustosunkował się w nim do wyników badań prężności par metodą Knudsen, omówił równowagi fazowe układu Ga-Sn-Zn oraz układu Ga-In-Zn. Autor uzyskał dobrą zgodność danych obliczeniowych i doświadczalnych tak w przypadku funkcji termodynamicznych, jak i badań równowagowych stopów. Można zatem stwierdzić, że Autor zrealizował założone przez siebie cele.

Na podstawie analizy przedstawionej do oceny pracy należy stwierdzić, że Autor rozwiązał postawiony przed nim problem naukowy i użył do tego właściwych metod poznawczych. W trakcie czytania pracy nasunęło mi się kilka uwag lub pytań.

Uwagi krytyczne, pytania lub wątpliwości:

- str. 8 – 10, w wykazie symboli i oznaczeń brak jednostek przy niektórych wielkościach (np. wartość powierzchni efektywnej otworu efuzyjnego, entalpia rozpuszczania metalu, uniwersalna stała gazowa), brak tutaj konsekwencji Autora, gdyż część oznaczeń takowe jednostki posiada (np. temperatura bezwzględna wyrażona w Kelvinach, temperatura otoczenia wyrażona w Kelvinach),
- str. 11 zdanie drugie – pojawia się tutaj określenie „...w światowym przemyśle dokonała się krytyczna zmiana” – zdanie to wymaga doprecyzowania, wskazania kontekstu, rozszerzenia,
- str. 11 – dlaczego Autor we wprowadzeniu nie wspomina o indzie, który w dalszej części pracy był rozpatrywany w układzie Ga-In-Zn,
- str. 11 – jak dodatek galu wpłynie na właściwości mechaniczne tego stopu (Ga-Sn-Zn) i co bardziej interesujące z punktu ekonomicznego na jego cenę, podobne pytanie można zastosować do drugiego analizowanego stopu gal-ind-cynk,
- już wcześniej w treści recenzji o tym wspomniano – brak w pracy schematu badań – mapy/diagramu, opis zakresu badań i wariantów analizowanych stopów pojawia się przy wynikach badań i analizie otrzymanych wyników, ogólny plan badawczy zaprezentowany w rozdziale przedstawiającym metodykę badawczą pozwoliłby na większą przejrzystość pracy, a przede wszystkim przedstawił obszerność przeprowadzonych badań, ponadto brak informacji w metodyce badawczej na jakiej podstawie przyjęto do badań analizowane stopy: gal-ind-cynk (19 wariantów) i gal-cyna-cynk (21 wariantów),

- rys. 8 – na rysunku wskazane byłoby zaznaczyć podstawowe elementy urządzenia, a nie tylko zdjęcie urządzenia, tym bardziej, że opis przycisków jest nieczytelny,
- str. 59 – w tekście stwierdzono, że dla serii B i C rozszerzono zakres pomiarowy, który oznaczono jako B' oraz C', zaś na rys. 10 jest rozszerzenie zakresu pomiarowego dla A i B oznaczonych jako A' i B', podobnie oznaczono to w Tabeli 7, gdzie zatem wkraść się błąd?
- str. 65 – co oznaczają punkty 1, 2 i 3 na rys. 11 – brak takich informacji w opisie rysunku, wyjaśnienie pojawia się dopiero kilka stron dalej,
- str. 68 – wyniki badań, a nie badania wykazują bardzo dobrą zgodność.

Wskazane uwagi nie wpływają jednakże na zasadniczą wartość pracy.

Ocena końcowa

Uwzględniając powyższe stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska stanowi oryginalne osiągnięcie naukowe Pana mgr inż. Sebastiana Kulawika. Praca stanowi obszerny i ciekawy materiał badawczy, należy także podkreślić możliwości aplikacyjne otrzymanych wyników badań. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują bez wątpienia, że Autor wykazał się dobrą umiejętnością w prowadzeniu trudnych badań eksperymentalnych prezentując jednocześnie dobrą znajomość zagadnień związanych z właściwościami termodynamicznymi układów ciekłych stopów. Autor wykazał się także wnikliwością analityczną, co świadczy o umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy badawczej. Uwagi krytyczne przedstawione w recenzji nie umniejszają wartości pracy, powinny stanowić podstawę doskonalenia warsztatu badawczego Doktoranta.

Reasumując, stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska Pana mgr inż. Sebastiana Kulawika spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595 ze zm.) i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego PAN w Krakowie o jej przyjęcie i dopuszczenie mgr inż. Sebastiana Kulawika do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa.

Sate