

**Recenzja rozprawy doktorskiej
mgra Marcina Grobelnego**

pod tytułem

Wpływ dodatków stopowych na właściwości korozyjne bezołowiowych stopów lutowniczych na osnowie Sn-Zn

Przedmiotem badań recenzowanej rozprawy doktorskiej są właściwości korozyjne stopów typu Sn-Zn oraz Sn-Zn-Cu stosowanych do lutowania jako zamiennik szkodliwych stopów ołowiowych Sn-Pb oraz drogich bezołowiowych stopów Sn-Ag-Cu. Tematyka rozprawy jest aktualna i ważna o czym świadczą doniesienia literaturowe o realizowanych badaniach w tym zakresie w licznych laboratoriach na świecie.

Recenzowana rozprawa zawiera 97 stron wraz z rysunkami i tablicami w tym 9 stron, stanowi spis 100 pozycji literaturowych.

Pierwsza część rozprawy (32 stronicie) obejmująca 4 rozdziały zawiera wstęp oraz omówienie procesów lutowania, stopów stosowanych do lutowania i charakterystykę procesów korozyjnych. We wstępie Doktorant przedstawił historię stosowania techniki lutowania, szkodliwe działanie ołowiu na organizm ludzki, dyrektywy Unii Europejskiej dotyczące zakazu stosowania ołowiu, krótką charakterystykę stosowanych stopów bezołowiowych typu Sn-Cu, Sn-Ag, Sn-Ag-Cu oraz cel badań zrealizowanych w ramach rozprawy i projekty badawcze, w ramach których realizowane były badania. W następnym rozdziale Doktorant wyjaśnił na czym polega proces lutowania, jakie warunki w procesie lutowania muszą być spełnione, aby uzyskać prawidłowe połączenie, przedstawił rodzaje lutowania w zależności od temperatury, omówił czynniki decydujące o jakości połączenia oraz etapy procesu lutowania. W rozdziale zatytułowanym „Stopy lutownicze” Doktorant przedstawił charakterystykę stopów typu Sn-Pb, budowę i właściwości ołowiu oraz jego toksyczne działanie na środowisko i żywe organizmy. Szeroko omówił dyrektywy Unii Europejskiej dotyczące szkodliwych substancji. W tym rozdziale Doktorant, w oparciu o literaturę, przedstawił zestaw badanych stopów bezołowiowych, które mogłyby stanowić zamienniki stopów Sn-Pb stosowanych do lutowania oraz wymagania jakie muszą spełnić

takie stopy. Dokonał również charakterystyki najpowszechniej stosowanego stopu bezołowiowego typu Sn-Ag-Cu oraz kształtowanie się cen składników tego stopu. W rozdziale „Procesy korozyjne” Doktorant przedstawił podstawową wiedzę na temat korozji, mechanizmów procesu korozji, rodzaju zniszczeń korozyjnych materiałów. W oparciu o doniesienia literaturowe Doktorant przedstawił właściwości korozyjne stosowanych stopów lutowniczych oraz odporność korozyjną stopów Sn-Pb wynikającą ze skłonności składników stopu do pasywacji w kontakcie z powietrzem. Scharakteryzował również procesy korozyjne stopów bezołowiowych typu Sn-Ag-Cu w roztworze elektrolitu i ich wpływ na trwałość połączenia w wyniku lutowania tego typu stopem. Na podstawie literatury dokonał zestawienia parametrów korozyjnych bezołowiowych stopów do lutowania wyznaczonych w środowisku roztworu NaCl o różnym stężeniu i w roztworach 0,1 % $C_6H_{10}O_4$ i 0,1M KOH oraz omówił wpływ rodzaju i zawartości składników stopu na jego odporność korozyjną.

Podsumowując tę część rozprawy należy zaznaczyć, że przedmiotem badań w niej przedstawionych są właściwości korozyjne bezołowiowych stopów lutowniczych typu Sn-Zn oraz Sn-Zn-Cu. Toteż w tej części rozprawy stanowiącej jej część literaturową zbyt wiele miejsca poświęca Doktorant na szczegółowy opis ołowiu i jego szkodliwego działania na organizm ludzki, a także na przepisy i dyrektywy Unii Europejskiej dotyczące zakazu stosowania szkodliwych substancji omawiając je dwukrotnie, najpierw we wstępie a drugi raz w rozdziale „Stopy lutownicze”. Ponadto wydaje się, że nie jest potrzebne zbyt szerokie przedstawianie podstawowej wiedzy dotyczącej procesów korozyjnych, jak również kształtowania się cen składników stopów na rynkach światowych na przestrzeni wielu lat.

Po pierwszej ogólnej części pracy Doktorant sformułował jej tezę i cel. W oparciu o analizę literatury Doktorant postawił następującą tezę: „zastąpienie srebra cynkiem w lutowniach na bazie cyny nie powoduje drastycznego pogorszenia ich odporności korozyjnej”. Mgr Marcin Grobelny w swojej pracy doktorskiej podjął badania, których celem było: „eksperymentalne określenie właściwości elektrochemicznych, w tym korozyjnych, bezołowiowych stopów lutowniczych o osnowie cyny Sn-Zn, Sn-Zn-Cu”.

Do realizacji tak postawionego celu Doktorant zastosował następujące techniki badawcze:

- badania korozyjne metodami elektrochemicznymi: potencjodynamiczną i spektroskopii impedancyjnej oraz badania w komorze solnej,
- badania materiałowe za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej oraz mikroskopii świetlnej.

Materiały do badań stanowiły bezołowiowe stopy dwuskładnikowe Sn-Zn o różnej zawartości cynku, wynoszącej 4,5, 9 i 13,5% wag. Zn oraz stopy trójskładnikowe Sn-Zn-Cu o zawartości cynku 9 i 13,5% wag. i 1% wag. Cu. Jako materiał odniesienia stosowany był stop Sn-3Ag-0,5Cu (SAC305). W celach porównawczych badane były również właściwości korozyjne czystych metali Sn, Zn i Cu stanowiących składniki tych stopów.

Badania właściwości korozyjnych stopów Sn-Zn metodami elektrochemicznymi Doktorant rozpoczął w środowisku roztworu 0,5 M NaCl. Ze względu na przebieg krzywych polaryzacji badanych stopów w tym środowisku korozyjnym utrudniającym wyznaczenie parametrów korozyjnych, co wynika z korozji wżerowej materiału Sn-Zn, Doktorant jako środowisko korozyjne w dalszych badaniach elektrochemicznych stosował 0,5M roztwór Na_2SO_4 o różnym pH wynoszącym 2, 6 oraz 12. Natomiast badania korozyjne w komorze solnej prowadzone były w środowisku mgły wodnego roztworu 5 % NaCl.

Pewną niekonsekwencją w zrealizowanych badaniach jest prowadzenie badań właściwości korozyjnych różnymi metodami, które obejmowały różne grupy materiałów. Uniemożliwia to dokonanie pełnego porównania odporności korozyjnej charakteryzującej badane stopy lutownicze.

Metodą potencjodynamiczną Doktorant badał właściwości korozyjne w środowisku 0,5M roztwór Na_2SO_4 o różnym pH wynoszącym 2, 6 oraz 12 czystych metali (Sn, Zn, Cu), stopów (Sn-9Zn, Sn13,5Zn, Sn-9Zn-1Cu, Sn-13,5Zn-1Cu), połączeń stop/miedź (Sn-4,5Zn/Cu, Sn-9Zn/Cu, Sn13,5Zn/Cu) oraz stopu Sn-4,5Zn w 0,5M roztworze Na_2SO_4 o pH=6.

Natomiast badania metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej obejmowały stopy Sn-4,5Zn, Sn13,5Zn, Sn-3Ag-0,5Cu w środowisku 0,5M roztwór Na_2SO_4 o pH=2 po różnych czasach ekspozycji (24, 48 oraz 120 godz.).

Badania korozyjne w komorze solnej realizowane były w środowisku mgły wodnego roztworu 5 % NaCl i obejmowały następujące stopy lutownicze Sn-4,5Zn, Sn-9Zn, Sn13,5Zn, Sn-4,5Zn-1Cu, Sn-9Zn-1Cu, Sn-13,5Zn-1Cu, Sn-3Ag-0,5Cu.

Wyniki zrealizowanych badań właściwości korozyjnych wytypowanych materiałów różnymi metodami i w różnych środowiskach korozyjnych zostały przedstawione w postaci wykresów, tablic oraz obrazów struktury badanych materiałów.

Po analizie wyników zrealizowanych przez Doktoranta badań nasuwają się następujące uwagi i wątpliwości:

- jakie były przesłanki wyboru 0,5M roztwór Na_2SO_4 jako środowisko korozyjne w zrealizowanych badaniach, gdyż w przedstawionym przeglądzie literatury Doktorant

- podaje, że w badaniach właściwości korozyjnych tego typu materiałów stosowano roztwory NaCl o różnych stężeniach oraz roztwory KOH i $C_6H_{10}O_4$.
- brakuje badań polaryzacyjnych jednego z podstawowych stopów o składzie Sn-4,5Zn w stosowanym środowisku korozyjnym 0,5M roztwór Na_2SO_4 o pH = 12,
 - w badaniach porównawczych właściwości korozyjnych stopów Sn-Zn ze stopami Sn-Zn-Cu porównywane są stopy Sn-9Zn i Sn-13,5Zn, natomiast w przypadku porównywania ze stopem Sn-3Ag-0,5Cu stopy Sn-4,5Zn i Sn-13,5Zn,
 - brakuje obrazów zniszczeń korozyjnych po badaniach w komorze solnej,
 - dlaczego badania właściwości korozyjnych metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej obejmowały tylko trzy stopy i co zadecydowało o ich wyborze,
 - co należy rozumieć pod tym określeniem „modelowe połączenia lutowane”,
 - jak należy rozumieć zdanie „ Wyniki badań, obejmujące przebieg potencjału korozyjnego oraz krzywe polaryzacji, przedstawione na rysunku 12.”, str.50 ostatnie zdanie,
 - wyjaśnienia wymaga układ krzywych polaryzacji na rys. 29 w porównaniu z rys. 30 i 31,
 - „Potencjał korozyjny dla stopu Sn-13,5Zn ma charakter anodowy.....” str73,

Końcowa część rozprawy zawiera dyskusję i wnioski. W rozdziale „Dyskusja” Doktorant przedstawił podsumowanie uzyskanych wyników badań oraz omówił, w oparciu o literaturę, mechanizmy korozji stopów typu Sn-Zn i Sn-Zn-Cu.

Przedstawienie, na podstawie literatury, mechanizmów korozji stopów typu Sn-Zn i Sn-Zn-Cu powinno znaleźć się w pierwszej części rozprawy, które powinny stanowić uzasadnienie podjętej tematyki badawczej, wyboru środowiska korozyjnego do badań oraz podstawę do omówienia przebiegu procesów korozyjnych poszczególnych materiałów w stosowanych środowiskach korozyjnych.

W badaniach polaryzacyjnych podstawowym kryterium oceny odporności korozyjnej materiału w danym środowisku korozyjnym stanowi potencjał korozyjny a następnie gęstość prądu korozyjnego. Natomiast Doktorant w niektórych fragmentach swojej pracy jako kryterium oceny odporności korozyjnej przyjmuje tylko gęstość prądu korozyjnego bez uwzględniania potencjału korozyjnego, co prowadzi do niepoprawnej oceny właściwości korozyjnych lutowia (np. str. 81 drugi i trzeci akapit, str. 83 drugi akapit od góry, str.91 pierwszy wniosek).

Metoda elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej daje duże możliwości badawcze procesów i zjawisk występujących w obszarach przy granicy faz metal-roztwór elektrolitu. Doktorant w swojej pracy badania tą metodą zastosował tylko do trzech stopów i

jednego środowiska korozyjnego wyznaczając charakterystyki częstotliwościowe badanych układów w postaci wykresów amplitudowych Nyquista i Bodego oraz modułu impedancji ale bez analizy wyników tych badań.

Celem jaki postawił w swojej pracy Doktorant było „eksperymentalne określenie właściwości elektrochemicznych, w tym korozyjnych, bezołowiowych stopów lutowanych o podstawie cyny Sn-Zn, Sn-Zn-Cu”, natomiast zrealizowane badania ograniczyły się tylko do badań korozyjnych.

W pracy występują pewne usterki redakcyjne, niepoprawne sformułowania i błędy językowe, jak np.:

- jest siarczan (VI) sodu, powinno być siarczan(VI) sodu,
- „, metale występują w postaci związków chemicznych”, str. 26,
- „,wskazują na istotny odczyn elektrolitu”, str.54.
- „,drobnych wydzieleni roztworu”, str.55,
- „,najbardziej anodową wartość potencjału korozyjnego..”
- „,szybkość procesy korozyjne zachodzące ...”, str. 82,
- „,można przestawić je w następujących etapach...”, str.85

Przedstawione uwagi są dyskusyjne i mogą być wyjaśnione w dalszych etapach przewodu oraz mogą posłużyć jako wskazówki dla mgra Marcina Grobelnego w dalszych przedmiotowych badaniach.

W podsumowaniu stwierdzam, że mgr Marcin Grobelny w rozprawie doktorskiej podjął ważny i aktualny problem badawczy zarówno z naukowego punktu widzenia, jak i znaczenia praktycznego. Wnioskuje do Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk w Krakowie o dopuszczenie mgra Marcina Grobelnego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

