

Dr hab. inż. Robert Filipek, prof. AGH
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Marcina Grobelnego
pt. „Wpływ dodatków stopowych na właściwości korozyjne
bezołowiowych stopów lutowniczych na osnowie Sn-Zn”

Lutowanie stanowi najważniejszą technikę łączenia materiałów stosowanych w elektronice. Stosowne dyrektywy Unii Europejskiej, mając na względzie szkodliwość ołowiu dla organizmów żywych i człowieka, wymusiły zastąpienie klasycznych lutów cyna-ołowiu za pomocą odpowiedników nie zawierających ołowiu. Przykładem takich stopów mogą być Sn-Ag, Sn-Ag-Cu, które zawierają metal szlachetny przez co ich koszt jest wysoki. Dlatego opracowano także inne stopy na bazie Sn-Zn które cechują się znacznie niższą ceną. Istnieją jednak podzielone opinie dotyczące odporności korozyjnej stopów lutowniczych na bazie Sn-Zn. Praca doktorska mgr Marcina Grobelnego dotyczy badań korozji lutów bezołowiowych na bazie Sn-Zn.

Autor rozprawy doktorskiej formułuje następującą tezę: „Zastąpienie srebra cynkiem w lutowniach na bazie cyny nie powoduje drastycznego pogorszenia ich odporności korozyjnej”. Celem pracy jest „eksperymentalne określenie właściwości elektrochemicznych, w tym korozyjnych, bezołowiowych stopów lutowniczych o osnowie cyny Sn-Zn oraz Sn-Zn-Cu.”

Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedstawiona rozprawa doktorska obejmuje 101 stron, w tym rysunki i fotografie (34), tabele (15) i wzory (49) oraz pozycje literaturowe (100). Rozprawa została zredagowana w tradycyjnej formie. Zawiera, poprzedzoną wstępem, część literaturową, sformułowanie celu pracy, część doświadczalną, rozdział opisujący wyniki badań, dyskusję wyników oraz wnioski i cytowaną literaturę.

Układ pracy jest typowy dla prac doktorskich z zakresu nauk technicznych, zwłaszcza w obszarze inżynierii materiałowej. Temat pracy „Wpływ dodatków stopowych na właściwości korozyjne bezołowiowych stopów lutowniczych na osnowie Sn-Zn” niezbyt dobrze koresponduje z celem i treścią pracy. Autor bada bowiem różne stopy lutownicze na bazie

Sn-Zn oraz Sn-Zn-Cu. Mowa jest raczej o jednym dodatku – miedzi. Stop Sn-3Ag-0,5Cu należy traktować jako materiał porównawczy.

Merytoryczna charakterystyka i ocena pracy

W części literaturowej Autor omawia kolejno proces lutowania oraz stosowane stopy lutownicze. Zdaniem recenzenta, Autor pracy poświęca zbyt wiele uwagi na zagadnienie szkodliwości ołowiu dla organizmów żywych. Jest to szczególnie rażące na tle lapidarnego opisu stosowanych technik badawczych – istotnych dla pracy. Dalej mgr Grobelny omawia zamienniki stopów cynowo-ołowiowych. W tej części pracy poświęca znów wiele czasu aspektom ekonomicznym i dostępności poszczególnych surowców. Można również zauważyć powtórzenia dotyczące dyrektyw Unii Europejskiej dotyczących lutowi bezołowiowych (str. 6, 15 i 24). Następny rozdział ma na celu omówienie procesu korozji, jej rodzajów. Cytowane pozycje literaturowe są jednak bardzo wybiórcze, z pominięciem najnowszych pozycji, np. E. McCafferty „Introduction to Corrosion Science” Springer 2010; N. Perez „Electrochemistry and Corrosion Science” Springer 2016. W podrozdziale 4.1 Autor omawia właściwości korozyjne stopów lutowniczych. Wyniki te przedstawione są czytelnie w postaci zestawień w tabelach wraz z podaniem odnośników literaturowych.

Teza i cel pracy. Przegląd literatury i wynikające z niego wnioski pozwalają sprecyzować tezę pracy: „Zastąpienie srebra cynkiem w lutowniach na bazie cyny nie powoduje drastycznego pogorszenia ich odporności korozyjnej”. Celem pracy jest, jak pisze Autor, „eksperymentalne określenie właściwości elektrochemicznych, w tym korozyjnych, bezołowiowych stopów lutowniczych o osnowie cyny Sn-Zn oraz Sn-Zn-Cu. Zastanawiające jest, że cel pracy oprócz zasadniczego (w rozdziale 5) został już sformułowany wcześniej we wstępie (rozdział 1).

Metodyka badań. W tym rozdziale Autor scharakteryzował materiały użyte do badań, opisał (choć właściwszym tutaj słowem byłoby „wymienił”) metody badań korozji lutowi oraz połączeń lutowanych, metody badań strukturalnych i badania korozji w atmosferze mgły solnej. Opisy zastosowanych metod badawczych są bardzo powierzchowne, cytowania literatury wybiórcze. Brak też opisu zastosowanych naczynek pomiarowych do badań elektrochemicznych. Patrz także uwagi szczegółowe. Takie potraktowanie metod badawczych – warsztatu badawczego Autora doktoratu – jest szczególnie rażące wobec wcześniejszego rozwodzenia się na temat szkodliwości ołowiu i dostępności surowców.

Wyniki badań zostały omówione w rozdziale nr 7. W pierwszym podrozdziale Autor stara się uzasadnić wybór stosowanego elektrolitu do badań korozji. Trudno jednak porównywać wyniki z wynikami innych autorów, bowiem używa innego medium korozyjnego. Ta kwestia wymaga wyjaśnień Autora.

W rozdziale 7.2 Autor zestawiał wyniki badań korozji dla stopów Sn-Zn oraz Sn-Zn-Cu. Badania te obejmują różne media korozyjne na bazie 0,5 M Na₂SO₄ o różnym pH. Badania te

obejmują pomiary polaryzacji liniowej, potencjału korozyjnego i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Autor powiązał wyniki badań korozyjnych z wynikami badań mikrostrukturalnych. Wyniki analiz w postaci potencjału i prądu korozyjnego zostały przedstawione w Tabeli 8. W rozdziale brak jest jednak analizy, na podstawie której je obliczono. Autor wspomina o analizie tafelowskiej. Nie jest to jednak jedyna możliwa analiza, dlatego nie wykonano dopasowania za pomocą równania Butlera-Volmera? Analiza wyników pomiarów elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej jest bardzo skromna – brak jakiegokolwiek próby analizy za pomocą obwodów zastępczych i porównania uzyskanych wyników z innymi metodami. W swoim nader krótkim opisie metody EIS, przykład takiej analizy Autor zamieszcza na str. 45. Patrz także inne uwagi szczegółowe.

W rozdziale 7.3 Autor przedstawia wyniki dla modelowych połączeń lutowanych. Recenzent nie doczytał się jednak, co Autor rozumie przez owe „modelowe połączenia”. W pracy brak jest informacji nt. powtarzalności badań. Jest to szczególnie istotne dla układów tak złożonych jak połączenie lutowane. Proszę o ustosunkowanie się Autora do kwestii powtarzalności wyników.

W rozdziale 7.4 Autor zestawiał wyniki w komorze solnej. Czy podobne badania były realizowane przez innych autorów? Brak jest porównania wyników badań Doktoranta z rezultatami innych autorów.

Poważnym mankamentem pracy jest brak analizy błędów. Czy prezentowane wyniki pomiarowe są rezultatem pojedynczego eksperymentu? Czy przeprowadzono analizę błędów mierzonych i obliczonych wielkości: prądu korozyjnego, potencjału korozyjnego, prądu galwanicznego, ubytków masy, itp. Z punktu widzenia naukowego i inżynierskiego, wyniki bez podania błędu z jakim zostały zmierzone/obliczone przedstawiają małą wartość. Konsekwencją braku analizy błędów jest także spekulatywna wtedy interpretacja wyników, jak możemy porównywać np. potencjały korozyjne, czy ubytki masy dla różnych stopów / mediów korozyjnych nie wiedząc jakim błędem są obarczone.

Rozdział 8 stanowi dyskusję otrzymanych wyników. Znaczną jej część stanowi omówienie mechanizmów korozji. Analiza ta wykonana jest na podstawie danych literaturowych, a nie badań własnych Autora. Dlatego jej miejsce powinno być w części literaturowej. Rozdział ten jest raczej podsumowaniem wyników. Wiele sformułowań jest mało precyzyjnych – patrz uwagi szczegółowe.

W rozdziale 9 Autor formułuje wnioski dotyczące wpływu zawartości cynku w stopach Sn-Zn na ich odporność korozyjną. Na podstawie przeprowadzonych badań poprawnie koreluje wyniki badań korozyjnych ze zmianami mikrostruktury stopów na bazie Sn-Zn z dodatkiem miedzi, której to dodatek wpływa na zmniejszenie ilości wydzielenia Zn w stopach Sn-Zn-Cu, co jest czynnikiem wpływającym na szybkość korozji tych stopów. Zastanawiające jest stwierdzenie: „Należy zaznaczyć, iż badania prowadzono w środowisku niezmiernie agresywnym korozyjnie w stosunku do lutów na bazie układu Sn-Zn. Można, zatem

wnioskować, iż w innym środowisku, o mniejszej agresywności korozyjnej, różnice we właściwościach korozyjnych pomiędzy stopem SAC305 a stopami Sn-Zn ulegną zmniejszeniu.” Można się spodziewać, ale nie wnioskować. Dlaczego więc Autor badał stopy w środowisku tak agresywnym, w którym mechanizm korozji może być inny niż w środowisku pracy połączeń lutowanych?

Uwagi szczegółowe do pracy.

1. We wstępie na str. 7 Autor pisze „... w literaturze zauważalne są opinie ...” przy czym brak jest cytowań stosownej literatury. Jest to o tyle zaskakujące, że te obserwacje stały się podstawą do badań w doktoracie.
2. Numeracja pozycji literaturowych nie odpowiada kolejności ich pojawiania się w tekście.
3. Str. 20 „...wzajemna dyfuzja składników reakcji chemicznych”. Co autor rozumie przez to stwierdzenie?
4. Na str. 21 autor posługuje się pojęciami lutowania rozpliwowego, lutowania na fali, których nie objaśnia.
5. Na stronach 6, 15 oraz 24 znajdują się powtórzenia dyrektyw UE dotyczące stopów ołowiwych.
6. Cytowanie [60] na str. 25 nie jest zbyt trafne, nie odnosi się bowiem do pierwotnych źródeł cytowań, a do pracy podsumowującej Autora.
7. „W literaturze przekazywany jest pogląd ...” tylko jedno cytowanie [70], to trochę mało, aby na podstawie jednej pozycji literaturowej twierdzić „W literaturze”.
8. Literatura dotycząca korozji, którą posiłkował się doktorant jest bardzo wąską pozycją [17-19,21].
9. Brak także cytowań tak klasycznych pozycji z obszaru elektrochemii jak A. J. Bard i L. R. Faulkner „Electrochemical Methods Fundamental and Applications” oraz polskiej literatury A. Kisza „Jonika” oraz „Elektrodyka”.
10. Na str 32 „Dlatego kształtowanie ciągłej i trwałej warstwy produktów korozji uniemożliwia powstawanie procesów korozyjnych”. Co to znaczy powstawanie procesów korozyjnych?
11. Str. 34. „Dane literaturowe na temat właściwości korozyjnych bezołowiwych stopów lutowanych są niejednokrotnie rozbieżne i niewystarczające dla wyjaśnienia wpływu składu chemicznego lutowia jak również do sformułowania rekomendacji o charakterze praktycznym (Tabela 6) [7].” Wpływy składu chemicznego lutowia no co?
12. Str. 35 „W związku z tym analiza porównawcza danych literaturowych jest niemożliwa.” Może trochę bardziej ostrożnie, „utrudniona”? Zresztą Doktorant zaprzecza „niemożliwości” w następnym zdaniu: „Przy tych niedogodnościach, na podstawie danych literaturowych daje się wskazać następujące fakty”.
13. Str. 38 „Panuje jednak opinia, iż stopy Sn-Zn charakteryzują się niewystarczającą odpornością korozyjną. Opinia ta oparta jest na nielicznych badaniach korozyjnych.” Podczas gdy na stronie 36 doktorant cytuje prace [43-48] dotyczące badań korozji w stopach Sn-Zn. Czy są to tak nieliczne prace?
14. W opisie materiałów do badań (na str. 39) nie podano źródła czystych metali oraz przynajmniej głównych zanieczyszczeń. Nie podano czy próbki po odlaniu były homogenizowane.

15. Czy skład stopów w tabeli 7 to skład nominalny? Czy dokonano analizy składu chemicznego wytworzonych stopów, aby porównać je ze składem nominalnym?
16. Na str. 39 Doktorant stwierdza, że szczegółowa analiza strukturalna wytworzonych stopów znajduje się w rozdziale 7.2. Rozdział poświęcony materiałom do badań wydaje się być odpowiednim miejscem do jej przedstawienia, zwłaszcza, że mikrostruktura materiału ma istotny wpływ na właściwości korozyjne badanych stopów.
17. Metodyka badań została potraktowana przez Doktoranta bardzo pobieżnie. Jest to ważny element doktoratu, który świadczy o Jego warsztacie badawczym.
18. W rozdziale 6.2 Doktorant wspomina o równaniu Butlera-Volmera, jednakowoż nie ma tam informacji o założeniach, kiedy ten wzór można stosować. Doktorant nie wspomina o teorii potencjałów mieszanych Wagnera i Traudego.
19. Doktorant dokonuje obliczeń prądu korozyjnego oraz potencjału korozyjnego na podstawie analizy Tafela. Można także dokonać dopasowania równania Butlera-Volmera.
20. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna została potraktowana również po macoszemu. Recenzent powątpiewa, czy Doktorantowi znane są takie klasyczne pozycje literaturowe jak:
 - a. E. Barsoukov, J. R. Macdonald "Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications", Wiley 2015.
 - b. A. Lasia "Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications", Springer 2014
 - c. M. E. Orazem, B. Tribollet "Electrochemical Impedance Spectroscopy", Wiley 2017.
21. Badania strukturalne (rozdział 6.3) oraz badania w atmosferze mgły solnej (6.4) zostały przedstawione na dwóch oddzielnych stronach, chociaż zawartość tych rozdziałów mieści się na połowie strony.
22. Co to jest cykliczna komora solna? Cykliczne mogą być np. pomiary, ale komora?
23. Zastanawiający jest dobór elektrolitu do badań korozji. Zdecydowana większość cytowanej literatury wykorzystuje w tym celu roztwory NaCl o różnym stężeniu. Doktorant wybrał roztwór Na_2SO_4 o różnym pH. Autor uzasadnia swój wybór niemożliwością wyznaczenia parametrów korozji metodą analizy tafelowskiej. Autorzy cytowanych prac taką analizę przeprowadzili. Proszę o ustosunkowanie się Doktoranta do tej kwestii.
24. Rozdział wyniki badań jest mało czytelny. Rozdział 7.2 jest dość obszerny, można było w nim wyszczególnić podrozdziały przedstawiające wyniki dla poszczególnych metod eksperymentalnych. W jednym rozdziale znajdują się wyniki badań polaryzacji liniowej, badania mikrostrukturalne, itd. W tym jednym rozdziale przedstawiono także wyniki dla badanych stopów Sn-Zn, Sn-Zn-Cu oraz dla czystych składników.
25. W tym samym rozdziale znajdują się także wyniki pomiarów impedancyjnych, jednakowoż nie dla wszystkich stopów – dlaczego? Skąd wynika taka asymetria badań?
26. W pracy brakuje wykresów z analizą Tafela – doktorant przedstawia jedynie tabele z wynikami.
27. Analiza danych impedancyjnych jest bardzo skromna. Nie ma nawet próby dopasowania obwodu zastępczego i np. wyliczenia oporu polaryzacji i porównania go z wartością obliczoną na podstawie analizy pomiarów polaryzacji liniowej.
28. Jako parametr charakteryzujący właściwości korozyjne doktorant podaje całkowity moduł impedancji przy częstotliwości 0,001 Hz – brak wyjaśnienia dlaczego.

29. Na wykresach impedancji Nyquista brak jest zaznaczonych częstotliwości. Bez nich trudno analizować te wykresy. Doktorant przedstawia także wykres Bodego – moduł z impedancji – dlaczego nie zamieszcza jeszcze wykresu kąta fazowego od częstotliwości?
30. Krzywe impedancyjne Rys. 26 zawierają pętle. Czy doktorant wykonał pomiar potencjału obwodu otwartego także po pomiarze impedancyjnym? Czy pomiar impedancyjny był powtarzalny?
31. W pracy brak opisu celki pomiarowej, schematu, zdjęcia. Czy jest to naczynko standardowe, czy też opracowane przez doktoranta?
32. Na str. 85 „Uzyskane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi [61], które potwierdzają, iż mimo wysokiej aktywności Zn, odporność korozyjna stopów Sn-Zn jest wystarczająca do zastosowań w przemyśle elektronicznym, szczególnie do produkcji elektroniki użytkowej.” Co to znaczy jest wystarczająca? Jakie jest kryterium tej wystarczalności?
33. Na str. 89 „Cyna w środowisku alkalicznym, ulega reakcją korozyjnym zgodnie z reakcjami...”. Co to są reakcje korozyjne? Należałoby raczej użyć określenia mechanizm korozji cyny można opisać za pomocą reakcji.
34. Praca sformatowana jest starannie., chociaż znajduje się w niej znaczna ilość literówek oraz błędów językowych np. „z pośród” na str. 89. Zdaniem recenzenta praca doktorska powinna zostać poddana korekcie językowej przed wydrukiem.
35. „zmniejszenie wartości gęstości prądu korozyjnego” na str. 87. Wystarczy „zmniejszenie gęstości prądu korozyjnego”
36. Na stronach 85 - 88 doktorant przedstawia mechanizm korozji stopów SAC, Sn-Zn i Sn-Sn-Cu na podstawie danych literaturowych. Ten opis powinien się znajdować znacznie wcześniej, co ułatwiłoby analizę wyników pomiarowych.
37. Na str. 87 „...przy niskim pH, które w warunkach naturalnych nie występuje”. Co to są warunki naturalne?
38. Autor używa raz „na osnowie”, innym razem „o osnowie”.

Podsumowanie i uwagi końcowe

Podsumowując, praca doktorska mgr Macieja Grobelnego dotyczy istotnego i aktualnego problemu korozji lutowi bezołowiowych. Wnioskuje do Komisji Rady Naukowej IMIM PAN w Krakowie o dopuszczenie Pana Macieja Grobelnego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

