

Warszawa, 11.08.2023

Prof. dr hab. inż. Tomasz Wiśniewski
Instytut Techniki Ciepłej
Politechnika Warszawska
ul. Nowowiejska 21/25
00-665 Warszawa
e-mail: tomasz.wisniewski@pw.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Bartłomieja Pawłowskiego

1. Podstawa i przedmiot recenzji

Pierwsza recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Bartłomieja Pawłowskiego pt. „Opracowanie nowej generacji konkurencyjnych produktów termoprzewodzących” została sporządzona na podstawie uchwały Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej z dnia 20.10.2022 oraz pisma Przewodniczącego RD IŚGiE PŚ prof. dr hab. inż. Andrzeja Rusina z dnia 15.11.2022 i umowy o dzieło UMC/3633/2022 na wykonanie recenzji z Dziekanem Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej prof. dr hab. inż. Mariuszem Dudziakiem z dnia 16.11.2022.

Jeden z recenzentów rozprawy doktorskiej mgr inż. Bartłomieja Pawłowskiego, prof. dr hab. inż. Janusz Zmywaczyk, zażądał poprawy i ponownej recenzji ww. pracy. Rada Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej wyraziła zgodę na poprawienie rozprawy przez doktoranta. Poprawioną rozprawę wraz z pismem Przewodniczącego RD IŚGiE PŚ prof. dr hab. inż. Andrzeja Rusina z dnia 17.07.2023 otrzymałem 25.07.2023.

Recenzja ma na celu m.in. ocenę, czy ww. rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2020 r. z późn. zm.).

2. Układ i zawartość rozprawy

Poprawiona rozprawa doktorska mgr inż. Bartłomieja Pawłowskiego pt. „Opracowanie nowej generacji konkurencyjnych produktów termoprzewodzących” liczy 209 stron i zawiera kolejno następujące części składowe: streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń, spis treści, wprowadzenie, cel i zakres pracy, 13 rozdziałów zawierających wyniki badań, podsumowanie, wykaz literatury oraz załączniki. Każdy ze wspomnianych 13 rozdziałów kończy się osobnym podsumowaniem. Załączniki zawierają wyniki pomiarów dla poszczególnych próbek, które miały na celu wyznaczenie lepkości, rozkładu cząstek srebra, ciepła właściwego, dyfuzyjności oraz zależności do obliczeń niepewności pomiarowych. Układ pracy należy uznać za prawidłowy. Zamieszczenie wykresów dla wszystkich próbek w załącznikach nie było konieczne.

Zmiany wprowadzone w rozprawie po pierwszych recenzjach

Doktorant wprowadził w rozprawie zmiany żądane przez recenzenta – prof. Janusza Zmywaczyka, tj. przeprowadził i opisał wyniki walidacji metod pomiaru ciepła właściwego i dyfuzyjności cieplnej, podał niepewności pomiaru wszystkich mierzonych wielkości, uzupełnił nieznacznie bibliografię i dodał załącznik ze wzorami na niepewności pomiarów poszczególnych wielkości.

Zdumiewa fakt, iż Doktorant w ciągu pół roku od pierwszych recenzji, mając możliwość poprawienia pracy, nie uwzględnił innych uwag recenzentów, zarówno merytorycznych, jak i edytorskich. Szereg wątpliwości nie zostało wyjaśnionych. Co więcej, pojawiły się nowe (głównie związane z niepewnościami pomiarów), stawiające pod znakiem zapytania wartość naukową rozprawy.

Terminologia

Zastosowana w pracy terminologia budzi w niektórych przypadkach zastrzeżenia; odbiega bowiem od powszechnie przyjętego nazewnictwa. Ponadto, nie ma w rozprawie konsekwencji w zastosowaniu terminologii. Osnowa nazywana jest macierzą, matrycą, tłem lub nośnikiem. Napełniacz nazywany jest dopantem, wypełniaczem, wkładem materiałowym lub substancją aktywną. Współczynnik przewodzenia ciepła przeważnie nazywany jest przewodnością cieplną. Kompozyt nazywany jest najczęściej kompozycją. W pracy zamiennie używane są terminy: kontaktowy opór termiczny, kontaktowy opór cieplny, kontaktowy opór przepływu ciepła i termiczny opór kontaktowy.

3. Przegląd stanu wiedzy i wykorzystana literatura

Spis literatury w ocenianej rozprawie liczy 76 pozycji, jednakże kilka z cytowanych źródeł to dostępne na stronach internetowych producentów instrukcje wykorzystanych w badaniach urządzeń. Autor dokonał przeglądu stanu wiedzy na podstawie dość szerokiego zbioru publikacji, aczkolwiek były to głównie czasopisma, monografie i rozprawy doktorskie poświęcone elektronice i inżynierii materiałowej. Razi niestaranny opis danych bibliograficznych cytowanych publikacji.

Aktualny stan wiedzy Autor przedstawił w rozdziale nr 1, tj. wprowadzeniu. Uzasadnił konieczność minimalizacji termicznego oporu kontaktowego oraz opisał prowadzone ostatnio badania nad udoskonaleniem materiałów stosowanych do wypełnienia strefy kontaktu, czyli kontaktowych materiałów termoprzewodzących (Thermal Interface Materials). Autor przedstawił aktualne osiągnięcia i kierunki badań, zwłaszcza w zakresie doboru i modyfikacji napełniaczy materiałów termoprzewodzących.

Wprowadzenie do rozprawy pozostawia jednak pewien niedosyt, ponieważ nie zdefiniowano termicznego oporu kontaktowego, nie omówiono wpływu różnych czynników na ten opór oraz nie omówiono szerzej cech, jakimi powinny charakteryzować się materiały zmniejszające termiczny opór kontaktowy, czyli kontaktowe materiały termoprzewodzące np. pasty termoprzewodzące.

4. Cel, teza oraz zakres pracy

Recenzowana rozprawa jest tzw. doktoratem wdrożeniowym, a zatem jej tematyka wynika z konkretnych problemów wskazanych przez partnera przemysłowego, w tym przypadku konieczności opracowania nowego, konkurencyjnego kontaktowego materiału termoprzewodzącego na bazie komponentów, którymi dysponuje partner przemysłowy, a produkcja będzie możliwa przy wykorzystaniu jego urządzeń.

Autor przedstawił 5 tez rozprawy, które są de facto celami tej pracy, a nie tezami. Są one następujące; opracowany materiał termoprzewodzący ma mieć satysfakcjonujące właściwości termiczne, mechaniczne i elektryczne, ma być odpornym na działanie rozpuszczalników oraz niskich i podwyższonych temperatur, ma być wykonany z materiałów, które partner przemysłowy posiada w nadmiarze i nie wykorzystuje w innych produktach, ma być wykonany z wykorzystaniem infrastruktury partnera oraz ma być wskazana przykładowa aplikacja opracowanego materiału.

W trakcie prowadzonych prac dokonano wyboru składników potencjalnych materiałów termoprzewodzących, zbadano różne sposoby homogenizacji kompozytów, badano różne właściwości wyselekcjonowanych kompozytów: właściwości reologiczne, rozkład cząstek napełniacza, właściwości wytrzymałościowe, gęstość, ciepło właściwe, dyfuzyjność cieplną, współczynnik przewodzenia ciepła, termiczny opór kontaktowy, odporność na przebicie elektryczne. Ostatecznie przeprowadzono wstępne badania modułu termoelektrycznego, w którym zastosowano jeden z opracowanych materiałów termoprzewodzących w postaci cienkiego kompozytu z kauczukiem silikonowym jako osnową i napełniacza w postaci proszku srebra o zróżnicowanej frakcji (50% wag.).

5. Ocena metod badawczych

Autor starannie wyselekcjonował zarówno osnowę (kauczuk silikonowy) spośród trzech substancji jak i 5 napełniaczy (grafen, tlenek grafenu, proszki srebra) spośród ośmiu substancji jako materiały do dalszych badań. Zastosował tu m.in. analizę mikroskopową SEM napełniaczy.

W trakcie dalszych badań Autor dokonywał prób homogenizacji mieszaniny osnowy i napełniaczy, stosując metody mechaniczne i ultradźwiękowe. Najlepsze efekty uzyskano dla homogenizacji dwuetapowej; automatycznego ucierania w moździerz i walcowania wąskoszczelinowego.

Przeprowadzono badania reologiczne nieutwardzonych kompozytów z różnym udziałem wagowym napełniaczy. Wyznaczano współczynnik lepkości dynamicznej. Pomiary te pozwalały również na ocenę stopnia homogenizacji. Wykonano także pomiary pozwalające na wyznaczenie modułu Younga dla utwardzonych kompozytów. Zastosowanie napełniaczy węglowych skutkowało uzyskaniem 3-4 razy wyższych wartości tego modułu w porównaniu z napełniaczami srebrowymi. Autor jednak nie wskazał pożądaných wartości modułu Younga w przewidywanych aplikacjach.

Autor przeprowadził analizę mikroskopową kompozytów w stanie nieutwardzonym i utwardzonym, stosując mikroskopię cyfrową. Pozwoliło to na analizę jakościową i ilościową rozkładu cząstek napełniacza w kompozycie.

Gęstość kompozytów była określana dwiema metodami, tj. na podstawie danych o gęstościach i udziale składników oraz na podstawie pomiaru masy i objętości. Bardziej wiarygodne wartości gęstości wyznaczone drugą metodą wykorzystano do obliczeń

współczynnika przewodzenia ciepła. Należy zauważyć, że niepewność pomiaru wynosiła od 11,2 do 22,6%!

Kolejne badania przeprowadzone przez Autora polegały na sprawdzeniu odporności kompozytów na działanie wysokich (250°C) temperatur, starzenie oraz działanie różnych rozpuszczalników. Próbkę kompozytów poddano badaniom termogravimetrycznym (TGA) w zakresie 50 - 250°C. Ubytek masy nie przekroczył 2%. Ponadto, poddawano próbki gotowych kompozytów oraz ich składników wygrzewaniu przez 20 godzin w temperaturze 200°C. Proces ten powtarzano czterokrotnie. Ubytki masy sięgały 11%. Badania starzeniowe przeprowadzono w komorze klimatycznej, zmieniając temperaturę w zakresie -40 - 100°C (56 cykli). Ubytki masy próbek sięgały 10%.

Wyznaczenie współczynnika przewodzenia ciepła metodą pośrednią wymagało wyznaczenia (oprócz gęstości) ciepła właściwego i dyfuzyjności cieplnej. Ciepło właściwe zostało wyznaczone metodą kalorymetryczną. Zastosowanie kalorymetru DSC wykluczono, ponieważ pomiarowi w nim podlegają próbki miligramowe, które mogły nie gwarantować reprezentatywności właściwości próbki wyjściowej, o znacznie większych rozmiarach.

Dyfuzyjność cieplna próbek była początkowo badana za pomocą metody LFA w urządzeniu LFA 457 Netzsch. Ze względu na degradację próbek w wyniku impulsu laserowego, zrezygnowano z użycia tego urządzenia. Warto zauważyć, że zastosowanie LFA 447 Netzsch z wymuszeniem termicznym z lampy ksenonowej nie powodowałoby uszkodzeń próbek. Badania dyfuzyjności termicznej przeprowadzono z pomocą zmodyfikowanej metody Parkera na oryginalnym stanowisku zbudowanym w Politechnice Śląskiej.

W rezultacie wyznaczono współczynniki przewodzenia ciepła dla kompozytów przed i po starzeniu.

Termiczny opór kontaktowy pomiędzy blokami aluminiowymi oddzielonymi badanymi kompozytami wyznaczano w wyniku pomiarów na urządzeniu TIMMETER. Próbkę kompozytów miały grubości od 1,5 do 2,81 mm, a obciążenie mechaniczne próbek o wymiarach 40 x 40 mm wynosiło 100 N. Wartości termicznego oporu kontaktowego mieściły się w zakresie 0,002 do 0,02 m²K/W. Pożądana byłaby pogłębiona analiza uzyskanych wyników.

Autor przeprowadził badania odporności na przebicie elektryczne kompozytów. Wynikało to z ich potencjalnego zastosowania. Pozytywny wynik dały kompozyty z cząstkami srebra (nAg i nAgtoSF) o udziale wagowym napełniacza nie większym niż 60%.

W rezultacie powyższych badań Autor wytypował jeden z kompozytów, tj. kauczuk silikonowy RTV2 jako osnowę i nAgtoSF z udziałem 50% wagowo jako napełniacz. Kompozyt ten charakteryzuje się ok. dwukrotnie większym współczynnikiem przewodzenia ciepła i ok. dwukrotnie mniejszym termicznym oporem kontaktowym w porównaniu z czystą osnową. Ponadto, jest odporny na działanie różnych rozpuszczalników, działanie niskich i podwyższonych temperatur oraz ma dobre właściwości mechaniczne. Wybrany kompozyt zastosowano w konstrukcji modułu termoelektrycznego. Przeprowadzone badania wykazały ponad dwukrotny wzrost SEM generowanej w takim module. Wartościowym uzupełnieniem tych badań byłoby wyjaśnienie mechanizmu wzrostu SEM.

6. Ocena wyników badań i ich zastosowania praktycznego

Badaniom podlegało 16 kompozytów z różnymi napełniaczami i różną ich zawartością wagową, jak też czysta osnowa. Autor przeprowadził wszechstronne badania właściwości

tych materiałów, mając na uwadze kluczowe cechy, które warunkowały ich wytworzenie i praktyczne zastosowania. Zostały zastosowane odpowiednie metody badawcze, aczkolwiek w niektórych przypadkach (wyznaczenie współczynnika przewodzenia ciepła) można było rozważyć metody alternatywne (np. aparat Poensgena). Duże niepewności pomiaru w części badań powinny skutkować wyborem innych metod lub pogłębioną analizą przyczyn takich rezultatów. Autor wykazał, iż zastosowanie wyselekcjonowanego w wyniku badań kompozytu w module termoelektrycznym znacząco zwiększyło generowane napięcie. Należy jednak zauważyć, że sprawność generatora termoelektrycznego zależy m.in. od różnicy temperatur strony gorącej i zimnej, zatem celowe jest doprowadzanie ciepła do generatora przy możliwie wysokiej temperaturze. Z uzyskanych w pracy wyników można wnioskować, iż maksymalna temperatura pracy rekomendowanego kompozytu nie powinna przekraczać 200°C. Wyselekcjonowany kompozyt charakteryzuje się bardzo dużym termicznym oporem kontaktowym. Nie przeprowadzono pomiarów tego oporu dla cieńszych warstw tego kompozytu.

7. Uwagi krytyczne

- Autor we wprowadzeniu wskazuje na „efektywne odprowadzenie nadmiernego ciepła z elementów zagrożonych” (str. 12) lub „intensyfikację procesu przewodzenia ciepła z elementu nadmiernie zagrożonego” (str. 14) jako cel zastosowania kontaktowych materiałów termoprzewodzących. Należy jedna zaznaczyć, że dla danej gęstości strumienia ciepła wzrost termicznego oporu kontaktowego powoduje wzrost uskoju temperatury na powierzchni kontaktu i wzrost maksymalnej temperatury, co jest przyczyną wielu awarii (co zauważa Autor na str. 11).
- W pracy badano kompozyty z dużą zawartością napełniaczy, tj. od 40 do 70% (wag.). Być może mniejsza zawartość napełniaczy dałaby w rezultacie zadawalające wyniki, zarówno w kompozytach, które odrzucono, jak i wybrano do praktycznego zastosowania.
- W pracy nie ma informacji o ilości badanych próbek dla danej wersji kompozytu (czy badano tylko pojedyncze próbki?) lub ilości pomiarów wykonanych dla jednej próbki. Uwaga ta odnosi się praktycznie do wszystkich prezentowanych wyników badań. Jedynie pokazowe badania modułu termoelektrycznego powtórzono 10-krotnie.
- Na stronie nr 132 Autor pisze: „Dodatkowo, dla dodatku nAgtoSF stężenia powyżej 50% wt. wykazują się brakiem stabilności oraz zaburzonymi wartościami pomiaru kontaktowego oporu cieplnego. W przypadku tego dodatku nie wykazano jednoznacznej tendencji wzrostowej lub spadkowej, zarówno w kwestii kontaktowego oporu cieplnego, jak i przewodności cieplnej próbek.” W pierwszym zdaniu można się jedynie domyślać o co chodzi Autorowi. Drugie zdanie potwierdza, że konieczne było wykonanie większej ilości badań dla tego kompozytu (więcej próbek i więcej powtórzeń), zwłaszcza, że został on ostatecznie wybrany do praktycznych aplikacji.
- Współczynnik przewodzenia ciepła mógł zostać wyznaczony bezpośrednio w urządzeniu TIMMETER, które wykorzystano tylko do wyznaczenia termicznego oporu kontaktowego lub w aparacie Poensgena. Należy oczekiwać mniejszego błędu z jakim wyznaczony byłby ten współczynnik niż w przypadku metody pośredniej.

Zastosowanie metod bezpośrednich pozwoliłoby na sprawdzenie wpływu grubości kompozytów na ich współczynnik przewodzenia ciepła.

- Opis badań termicznego oporu kontaktowego jest niewystarczający, a rys. 64 nic nie wnosi. Przywołany patent nr 238631 nie opisuje sposobu wyznaczenia termicznego oporu kontaktowego. Nie podano parametrów chropowatości (ewentualnie faliści i błędu kształtu) powierzchni kontaktu bloków aluminiowych, ani nie zmierzono termicznego oporu kontaktowego w funkcji nacisków. Czy naciski 0,0625 MPa, jakie zastosowano podczas pomiarów, są typową wartością w zastosowaniach w elektronice?
- Nie przeprowadzono badań termicznego oporu dla różnych temperatur w strefie kontaktu. Z opisu pomiarów można wnioskować, że badania przeprowadzono tylko dla średniej temperatury 50°C.
- Odporność na przebicia elektryczne badano tylko dla jednej grubości danego kompozytu. Z czego wynikała ta grubość? Skoro to badanie wykluczyło zastosowanie większości kompozytów, to czy nie należało wykonać je na wcześniejszym etapie badań lub zastosować mniejsze udziały wagowe napełniaczy?
- Układ pomiarowy do badań modułu termoelektrycznego miał radiator umieszczony od strony spodniej. Jaki był zatem sens zastosowania radiatora, jeżeli konwekcyjny odbiór ciepła z jego powierzchni był znacząco utrudniony? Budowa tego układu nie zapewnia powtarzalności warunków pomiarów, tj. temperatur strony gorącej i zimnej modułu (generatora) termoelektrycznego. Prezentowane badanie miało cechy pokazu popularnonaukowego.
- W tabelach 28 i 32 uwzględniono tylko jedną moją uwagę, dotyczącą jednoznacznej terminologii; użyto terminu „kontaktowy opór cieplny” zamiast „opór cieplny”. Nie podano jednak dla jakiej temperatury wyznaczono właściwości wybranego kompozytu podane w tabeli 32. Nie poprawiono miana gęstości. Gęstość powinna mieć miano kg/m^3 .
- Autor nie uzasadnia, dlaczego opracowany kompozyt jest „konkurencyjny”, nie porównuje tego materiału z dostępnymi produktami komercyjnymi. Należy zwrócić uwagę na bardzo dużą wartość zmierzonego termicznego oporu kontaktowego, tj. $7,98 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$.
- Wyjaśnienia wymaga niepewność pomiaru modułu Younga, która wynosi od 9,3 do 160% (dla G 40% $E = 28,036 \text{ MPa}$, a niepewność wynosi 34 MPa; dla RGO 60% $E = 39,875 \text{ MPa}$, a niepewność 64 MPa). Jaka jest przyczyna tak dużych różnic? Jaką wartość mają wyniki uzyskane z tak dużą niepewnością?
- Z czego wynika duża niepewność pomiaru gęstości? Wynosiła ona od 11,2 do 22,6%!
- Niepewności pomiaru ciepła właściwego wynosiły od 8,6 do 21,4%, a niepewności wyznaczenia dyfuzyjności cieplnej od 0,7 do 1,2%. Niepewność pomiaru współczynnika przewodzenia ciepła (jako iloczynu gęstości, ciepła właściwego i dyfuzyjności cieplnej) wynosiła od 15,4 do 30,6%. Czy nie należało wyznaczyć ten współczynnik inną metodą?
- Poważne wątpliwości budzi wyznaczenie niepewności pomiaru kontaktowego oporu cieplnego (podany jest tylko ogólny wzór w załączniku; str. 208) oraz podane w tabeli nr 28 wartości. Dla przykładu: dla nAg 40% opór kontaktowy to $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$, niepewność pomiaru to $1,9 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$, dla nAg 50% opór kontaktowy to $1,05 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$, niepewność pomiaru to $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$, dla nAg 60% opór kontaktowy to

$7,15 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$, niepewność pomiaru to $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$. Różnice w niepewności pomiaru sięgają 5 rzędów wielkości!!!

- W przypadku cytowań Autor często podaje nazwisko autora publikacji, bez podania numeru w spisie literatury, co utrudnia odszukanie danej pozycji. W wielu przypadkach brakuje pełnych danych bibliograficznych.

8. Ocena rozprawy i wnioski końcowe

Recenzowana rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Autora w dyscyplinie Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka, a także w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa. Mgr inż. Bartłomiej Pawłowski opracował i wytworzył nowy, oryginalny materiał termoprzewodzący, spełniający określone wymagania użytkowe. Wymagało to jednocześnie rozwiązywania szeregu problemów dotyczących inżynierii materiałowej. Autor recenzowanej rozprawy wykazał umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, rozwiązywania problemów związanych z badaniami eksperymentalnymi i interpretacji wyników. Należy podkreślić, że przedmiotem recenzowanej rozprawy doktorskiej są badania mające na celu opracowanie nowego materiału termoprzewodzącego na potrzeby partnera przemysłowego, co odpowiada jednemu z zapisów art. 187 Ustawy „Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej lub społecznej albo oryginalne dokonanie artystyczne.”

Biorąc pod uwagę powyższe wnioski, rozprawa doktorska mgr inż. Bartłomieja Pawłowskiego pt. „Opracowanie nowej generacji konkurencyjnych produktów termoprzewodzących” spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2020 r. z późn. zm.). Wnoszę zatem o dopuszczenie recenzowanej rozprawy do publicznej obrony.

