

**Recenzja rozprawy doktorskiej**  
**Mgr inż. Bartłomiej Pawłowski**  
**" Opracowanie nowej generacji konkurencyjnych produktów**  
**termoprzewodzących "**

**Promotor rozprawy: dr hab. inż. Zbigniew Buliński, Prof. Pol. Śl.**

**Promotor pomocniczy: mgr inż. Olgierd Jeremiasz, MBA**

Podstawą formalną opracowania recenzji jest prośba o wykonanie recenzji w postępowaniu o nadanie stopnia doktora nauk inżynieryjno-technicznych mgr inż. Bartłomiejowi Pawłowskiemu w piśmie z dnia 15.11.2022 r.

#### **A. OCENA TEMATYKI PODJĘTYCH BADAŃ**

Miniaturyzacja oraz zwiększanie parametrów pracy urządzeń elektronicznych stawia nowe wyzwania inżynierom. Wzrost temperatury pracy elementów elektronicznych powyżej maksymalnych dopuszczalnych wartości jest powodem wielu awarii. Jednym ze sposobów poprawy odprowadzania ciepła z zagrożonych części do elementów rozpraszających jest stosowanie pomiędzy nimi kontaktowych materiałów termoprzewodzących (ang. Thermal Interface Materials — TIM). Materiały te mają za zadanie wypełnić szczeliny pomiędzy dwoma rozpatrywanymi ciałami obniżając opór kontaktowy. Powinny też wykazywać satysfakcjonujące właściwości cieplne, przyczyniając się tym samym do lepszego odprowadzania ciepła z zagrożonego elementu. Ważna jest też ich rezystywność, odporność chemiczna, wytrzymałość na niskie i wysokie temperatury oraz rozsądna cena. Poszukiwanie materiałów na nośniki (macierze) oraz wypełniacze stanowi przedmiot wielu prac badawczych. Nośniki mogą być wykonywane z żywicy epoksydowej, kopolimerów podczas gdy na nośniki stosować można ceramiki (azotek glinu), metale (srebro, miedź) oraz formy węgla (grafen). Oprócz stosowania wypełniaczy w ich podstawowej formie modyfikuje się kształt oraz ułożenie przestrzenne cząstek. Proponowane jest też łączenie dwóch lub większej liczby substancji aktywnej w pojedynczej matrycy. Wiele problemów nie jest jeszcze rozwiązanych. Brakuje modeli fizycznych dla procesu degradacji TIM w wysokich temperaturach. Właściwości mechaniczne TIM pogarszają się wraz ze zwiększeniem udziału nieorganicznych wypełniaczy. Brakuje modeli fizycznych opisujących interakcję między nanocząsteczkami wypełniaczy i matrycy polimerowej. W roku 2022 opublikowano ponad 355 prac opisujących badania nad materiałami termoprzewodzącymi. Podjęty temat badań należy więc uznać za ambitny i uzasadniony.

## B. CHARAKTERYSTYKA PRACY

Recenzowana praca doktorska jest napisana w języku polskim, liczy 202 strony i została podzielona na 15 rozdziałów. Rozpoczyna się od podziękowań, streszczeń w języku polskim i angielskim, wykazu ważniejszych oznaczeń oraz spisu treści. Praca kończy się spisem literatury i załącznikami.

W rozdziale pierwszym zamieszczono wprowadzenie, w którym przedstawiono aktualny przegląd literatury łącznie z wybranymi pozycjami z roku 2022. Cytowane prace opisują znaczenie kontaktowych materiałów termo-przewodzących oraz zawierają przykłady opracowanych rozwiązań. Niestety cytowane prace nie mają większego związku z podjętymi w pracy doktorskiej badaniami.

W rozdziale drugim zdefiniowano główne cele pracy oraz najważniejsze zadania do wykonania.

Rozdział trzeci zawiera opis przeprowadzonej analizy możliwych do wykorzystania materiałów. Na macierz kompozycji termoprzewodzącej rozważono kopolimer etylenu i octanu winylu, żywicę fenolowo-formaldehydową oraz kauczuk silikonowy. Wybrano kauczuk silikonowy RTV-2 ze względu na dobrą stabilność w czasie homogenizacji również przy wyższych stężeniach dodatków. Na substancję aktywną rozważono zastosowanie tlenku grafenu, nanoproszku srebra w otocze z polimeru naturalnego oraz mikrometryczny proszek srebra o ziarnach kulistych. Niestety takie kompozycje degradowały się lub pojawił się brak odporności na wodę. Pozytywne wyniki uzyskano dla grafenu klasy technicznej, zredukowanego tlenku grafenu, nanoproszku srebra w otocze z reszty kwasu tłuszczonego, mikrometrycznego proszku srebra o budowie płatkowej oraz kompozytu srebrowego.

Na uwagę zasługuje rozdział czwarty. Opisano w nim prowadzone badania nad różnymi metodami homogenizacji. Na podstawie przeprowadzonych testów wybrano homogenizację mechaniczną dwuetapową z wykorzystaniem automatycznego ucieraka oraz walcowania wąskoszczelinowego. Proces prowadzono tak aby utworzyć aglomeraty cząsteczkowe do średnicy zastępczej 10 mikrometrów. Niestety brakuje w tym rozdziale nawiązania do metod opisanych w literaturze.

W kolejnych 12 rozdziałach przedstawiono badania właściwości utworzonych kompozytów. Opis badań reologicznych zamieszczono w rozdziale 5-tym. Wyniki analizy mikroskopowej w rozdziale 6-tym. Sprawozdanie z wyznaczania gęstości przy wykorzystaniu dwóch metod zamieszczono w rozdziale 7-ym. Badania odporności na rozpuszczalnik toulen oraz obniżone i podwyższone temperatury opisano w rozdziale 8-ym. Kompozyty poddano działaniu temperatury 200 °C w seriach pomiarowych po 20 godzin każda. Wszystkie stworzone materiały termoprzewodzące uzyskały stabilność termiczną po 80 godzinnym wygrzewaniu w 200 °C. Ciepło właściwe wyznaczone metodą kalorymetryczną dla proponowanych kompozycji przedstawiono w rozdziale 9-tym. Dyfuzyjność cieplną proponowanych kompozytów określono zmodyfikowaną metodą Parkera a wyniki badań zamieszczono w rozdziale 10-tym. Wyznaczanie przewodności cieplnej oraz kontaktowego oporu cieplnego przedstawiono w rozdziale 11-tym. Rozdział 12-ty zawiera opis badań odporności na przebicia elektryczne.

Za najlepszy z opracowanych kontaktowych materiałów termoprzewodzących uznano kompozyt srebrowy, który tworzy stabilną kompozycję z macierzą kauczuku silikonowego (RTV2). Homogenizowany kompozyt srebrowy składa się nanoproszku z redukcji termicznej (nAg), mikroprosunku płatkowego (SF) oraz śladowej ilości prekursora srebrowego (Pal\_Ag). W rozdziale 13-tym opisano zbudowany moduł termoelektryczny przy wykorzystaniu wytypowanego materiału termoprzewodzącego. Efektem zastosowania kompozytu srebrowego na macierzy z kauczuku silikonowego było podniesienie napięcia z 90 mV do 208 mV.

Podsumowanie wyników badań, a także wnioski końcowe zawiera rozdział czternasty. Główny cel doktoratu, którym było opracowanie konkurencyjnego materiału termoprzewodzącego, który w swoim składzie wykorzystuje materiały dostarczone przez partnera przemysłowego został zrealizowany. Dodatkowo przedstawiono przykładowe zastosowanie opracowanego materiału jako części modułu termoelektrycznego.

### C. UWAGI DYSKUSYJNE

Pytania do pracy

- a) W rozdziałach 5-ym do 13-ego należałoby podać parametry stosowanych urządzeń pomiarowych, ich zakres stosowalności, dokładność oraz zamieścić cytowania do dokumentacji lub strony producenta, str. 65, str. 76, str. 90, str. 97, str. 106, str. 117, str. 127, str. 133, str. 145.
- b) Komentarz „odchylenie wartości dla najmniejszej wartości prędkości (1RPM) wynika ze specyfikacji urządzenia i nie wskazuje na utratę stabilności przez kompozycję” na stronie 67 jest mało zrozumiały. Może analiza zakresu pomiarowego i dokładności urządzenia pozwoli na wyjaśnienie tego problemu?
- c) Czy powtarzano pomiary? str. 73, tab. 3.
- d) Aby mówić o zakresie liniowo-sprężystym należałoby wykonać pomiary dla kilku naprężeń, str. 75, wiersz 10.
- e) Błędne równanie (8), str. 88.
- f) Na rys. 55 oraz na rysunkach w załączniku nie można znaleźć różnicy temperatury próbki przekraczającej 60 K. Jak powiązać prezentowane rysunki z tabelami 20 i 21? str. 110.
- g) Parametry opracowanego materiału porównano tylko w zakresie rezystancji ze źródłem internetowym [71]. Brakuje porównania pozostałych zmierzonych wielkości (współczynnika lepkości, gęstości, ciepła właściwego, dyfuzyjności, przewodności) do podobnych materiałów, które opisano w dostępnej literaturze, str. 138.
- h) Opis uzyskanych wyników z przykładowego zastosowania wytypowanego kompozytu jest mało dokładny. Pojawiają się pytania: Jak rozgrzano płyty do temperatury 100°C? Jak szybko chłodziły się płyty? Czy rejestrowano napięcie w czasie? Jak duże były rozrzuty mierzonych wartości w czasie?
- i) Dlaczego w pracy nie próbowano oszacować niepewności pomiarowych?

Uwagi redakcyjne

- a) W pracy powinna obowiązywać forma bezosobowa, str. 20, str. 24, str. 76.

- b) Legenda na rysunkach 36 i 37 jest nieczytelna.
- c) Jest „Największą” powinno być „Największe”, str. 75, wiersz 8.
- d) Jest „mają charakter dwuwymiarowy” powinno być „są dwuwymiarowe”, str. 78, wiersz 6.
- e) „Częstość” jest raczej nazywana „gęstością rozkładu”, str. 79, rys. 41.
- f) Udziały masowe i objętościowe oznaczono nietypowo jako %(m/m) oraz %(V/V), zwykle stosuje się oznaczenia literowe, str. 88.
- g) Nieczytelne oznaczenie osi rzędnych, minimalny czas 10 min nie zgadza się ze skalą na osi odciętych, str. 100, rys. 52.
- h) Oznaczenia osi na rysunkach nie są czytelne, str. 116, rys. 57.
- i) Jest „rejestracji narostu temperatury” powinno być „rejestracji wzrostu temperatury”, str. 117, wiersz 12, podobnie na stronie 119.
- j) Przydałby się schemat stanowiska, str. 117.
- k) Błędne powołanie na rysunek 4, str. 118, wiersz 7.
- l), Brak pełnej informacji o pozycji [20], str. 151.
- m) Pozycja [26] jest wieloautorska i wydana w 2007 roku, str. 152.
- n) Brak daty wydania dla pozycji [42] i [43], str. 153.
- o) Brak daty dostępu do pozycji [46], str. 154.

#### D. OCENA KOŃCOWA

W recenzowanej rozprawie Doktorant podejmuje ambitny temat opracowania konkurencyjnego materiału termoprzewodzącego, który w swoim składzie wykorzysta materiały dostarczone przez partnera przemysłowego. W tym celu przeprowadził On szerokie badania eksperymentalne obejmujące analizy reologiczne, mikroskopowe, wyznaczanie gęstości, ciepła właściwego, dyfuzyjności cieplnej, testy odporności na rozpuszczalnik toluen, na obniżone i podwyższone temperatury oraz na przebicia elektryczne dla kilku wytypowanych materiałów. Przeprowadzone badania pozwoliły wybrać najlepszy materiał oraz wykazały jego dobre właściwości i spełnienie wszystkich założonych wymagań w zakresie odporności na czynniki zewnętrzne.

Pomimo zamieszczonych uwag merytorycznych Doktorantowi udało się wyciągnąć z wykonanych badań wnioski pozwalające na zaproponowanie konkurencyjnego materiału termoprzewodzącego. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że w wyniku ocenianej pracy doktorskiej firma Helioenergia Sp. z o.o. przygotowuje ten materiał do produkcji. Wdrożony kompozyt będzie stanowił osobny produkt handlowy firmy oraz zostanie wykorzystany do produkcji modułów termoelektrycznych.

Mgr inż. Bartłomiej Pawłowski w ocenianej rozprawie wykazał się szeroką wiedzą w zakresie badań eksperymentalnych.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że przedstawiona praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim w Ustawie o stopniach i tytule naukowym i wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

**Ponowna recenzja rozprawy doktorskiej  
Mgr inż. Bartłomieja Pawłowskiego  
" Opracowanie nowej generacji konkurencyjnych produktów  
termoprzewodzących "**

**Promotor rozprawy: dr hab. inż. Zbigniew Buliński, Prof. Pol. Śl.  
Promotor pomocniczy: mgr inż. Olgierd Jeremiasz, MBA**

Podstawą formalną opracowania ponownej recenzji w postępowaniu o nadanie stopnia doktora nauk inżynieryjno-technicznych mgr inż. Bartłomiejowi Pawłowskiemu jest pismo RIE-BD.512.52.2023 z dnia 17.07.2023 r.

**A. OCENA ZMIAN DOKONANYCH W PRACY OD POPRZEDNIEJ RECENZJI**

Na dziewięć moich uwag merytorycznych oraz dziesięć redakcyjnych w poprawionej rozprawie uwzględniono częściowo tylko dwie:

g) Parametry opracowanego materiału porównano tylko w zakresie rezystancji ze źródłem internetowym [71]. Brakuje porównania pozostałych zmierzonych wielkości (współczynnika lepkości, gęstości, ciepła właściwego, dyfuzyjności, przewodności) do podobnych materiałów, które opisano w dostępnej literaturze, str. 138.

i) Dlaczego w pracy nie próbowano oszacować niepewności pomiarowych?

Aktualizację bibliografii o pozycje [62-65] opisujące zmierzone wartości dyfuzyjności cieplnej polimetakrylanu metylu (PMMA) oceniam pozytywnie. Na rysunku 63 w poprawionej pracy przedstawiono porównanie zmierzonej dyfuzyjności cieplnej dla różnych grubości próbek z wartościami przedstawionymi w literaturze. Niestety nie podano zmierzonej wartości z jej niepewnością pomiarową i nie wytłumaczono na jakiej podstawie oszacowano różnicę pomiędzy zmierzonymi przez Autora i prezentowanymi w literaturze wartościami na 10%.

Poprawę pracy związaną z wprowadzeniem oszacowania niepewności pomiarowych uważam za dobry kierunek postępowania. Niestety w zmodyfikowanych fragmentach pracy pojawia się wiele niejasności. Dlaczego przy opracowaniu niepewności pomiarowych nie powołano się na dostępną literaturę lub obowiązujące przepisy dostępne na stronie internetowej Międzynarodowego Biura Miar? Przepisy te są też przetłumaczone na język polski i przy ich wykorzystaniu w poprawionej wersji pracy nie byłoby tylu błędów. Wspomnę tylko o kilku błędach na stronie 204.

1) Niepewność rozszerzoną uzyskujemy poprzez pomnożenie niepewności standardowej złożonej przez współczynnik rozszerzenia.

- 2) Nie zdefiniowano wielkości  $x$ , jeżeli to jest pojedynczy pomiar to powinien występować z indeksem „i”.
- 3) W liczniku powinna raczej pojawić się suma kwadratów różnic pomiędzy wielkością obserwowaną i średnią.
- 4) Nie wiadomo jak wyznaczono niepewność typu B, powinna ona uwzględniać nie tylko dokładność urządzenia ale też niepewność eksperymentatora.
- 5) Oszacowanie niepewności przy wykorzystaniu równocześnie metody typu A (statystycznej) i typu B może to prowadzić do zawyżenia oszacowanych niepewności.

Dodatkowo zamieszczenie tabel z przedstawionymi niepewnościami pomiaru na stronach 71, 92, 113 bez dodatkowych informacji między innymi o dokładności urządzeń, licznosciach przeprowadzonych prób budzi wątpliwości.

## B. OCENA KOŃCOWA

Przeprowadzona poprawa pracy doktorskiej uwzględniła zaledwie dwie z dziewiętnastu moich uwag. Pomimo przedstawionych powyżej uwag z zakresie poczynionych zmian podtrzymuję moją wcześniejszą opinię. Stwierdzam, że przedstawiona praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim w Ustawie o stopniach i tytule naukowym i wnoskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej o dopuszczenie jej do publicznej obrony.