

dr hab. inż. Jolanta Romanowska, prof. PRz
Katedra Nauki o Materiałach
Politechnika Rzeszowska
Al. Powstańców Warszawy 12
35-059 Rzeszów
Tel. 17 865 12 30
e-mail: jroman@prz.edu.pl

Rzeszów, 22 styczeń 2025

RECENZJA

Pracy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Dybeł "The Effect of Graphene on the Phenomena Occuring at the Interface Between Liquid SAC305 and Solid Cu Substrate"

Wykonana na zlecenie Dyrektora Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego PAN w Krakowie z dnia 11 listopada 2024 roku. Pismo nr DP.520.5.2024

Opiniowana rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandry Dybeł stanowi obszerne opracowanie charakterystyki procesu zwilżania ciekłymi lutowiami, stopami SAC305, podłoża miedzianego z powłoką grafenową i bez tej powłoki. Praca została wykonana w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego PAN w Krakowie. Promotorem był dr hab. inż. Janusz Pstruś, prof. PAN, a promotorem pomocniczym dr hab. Marcela Trybuła, prof. PAN. Badane stopy mają istotne znaczenie jako bezołowiowe materiały lutowicze, a ich oddziaływanie z podłożem, a w szczególności tworzenie cienkiej, jednolitej warstwy związków międzymetalicznych, decyduje o możliwości ich zastosowania w praktyce. Związki międzymetaliczne (Cu_3Sn , Cu_6Sn_5) powstają wskutek dyfuzji materiału podłoża (Cu) i materiału lutowia (Sn). Grubość ich warstwy można zmniejszyć hamując proces dyfuzji. W tym celu pokrywa się podłoże cienką powłoką jakiegoś innego materiału, która będzie hamowała dyfuzję miedzi i cyny. Badania realizowane w ramach opiniowanej pracy mają na celu sprawdzenie, czy powłoka grafenu ograniczy proces dyfuzji i tworzenia się warstwy międzymetalicznej pomiędzy podłożem Cu a lutowiem SAC 305.

Zaproponowanie tej tematyki w rozprawie doktorskiej uważam za w pełni uzasadnione i mieszczące się w obszarze dyscypliny inżynieria materiałowa.

Treść rozprawy podzielono na 7 rozdziałów w tym wykaz literatury. Praca zawiera 60 rysunków, 8 tablic, streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz symboli i oznaczeń, spis rysunków, który zawiera tylko 58 pozycji, oraz spis tabel. W sumie 129 stron. Praca jest napisana w języku angielskim. Zaprezentowany przegląd literatury obejmuje 216 pozycji.

Wprowadzenie zawiera informacje dotyczące lutowi bezołowiowych, tworzenia się warstwy związków międzymetalicznych na granicy lutowie-podłoże, metod ograniczania wzrostu tej warstwy i znaczenia zwilżania w tym procesie. Ponadto przedstawiono cel pracy: opis procesu zwilżania na drodze doświadczalnej oraz obliczeń metodą dynamiki molekularnej.

Pierwszy rozdział zawiera przegląd literatury związanej z tematyką pracy. Przedstawiono lutowia bezołowiowe, ze szczególnym uwzględnieniem stopów SAC (Sn-Ag-Cu), ich skład i właściwości użytkowe – temperaturę topnienia, napięcie powierzchniowe, gęstość, opór elektryczny. Omówiono pojęcie zwilżalności i metody jej wyznaczenia a także reakcje zachodzące w trakcie lutowania. Przedstawiono właściwości grafenu, metody jego wytwarzania i osadzania powłok grafenowych, w tym metodę CVD, oraz zastosowanie jako bariery dyfuzyjnej na granicy ciekłe lutowie – podłoże. Następnie opisano podstawy symulacji procesu zwilżalności metodą dynamiki molekularnej. Rozdział ten stanowi tło dla planowanych badań oraz początek dla przedstawienia własnych przemyśleń oraz rozwiązania postawionych problemów. Jednocześnie pozwala na określenie stopnia odniesienia stanowiącego uzasadnienie dla sformułowania hipotezy badawczej: „nieciągłości warstwy grafenowej osadzonej na podłożu miedzi umożliwiają zwilżanie reakcyjne ciekłym stopem SAC 305 oraz spowalniają wzrost fazy międzymetalicznej” oraz celu i zakresu rozprawy:

- analiza procesu zwilżania ciekłym stopem SAC podłoża miedzi z warstwą grafenu
- opracowanie modelu tego procesu na podstawie wyników badań własnych oraz symulacji metodą dynamiki molekularnej.

Hipotezę oraz cel prace przedstawiono w rozdziale drugim.

Niestety, nie wszystkie stosowane symbole zostały wyjaśnione, np: symbol W_a w równaniu nr 3 na stronie 13, symbole α , γ_L i γ_s na rysunku 2, strona 15, symbol H_{SR} w równaniu 6 strona 16.

W kolejnym, trzecim, rozdziale opisano materiały do badań oraz metody badawcze stosowane w realizacji badań doświadczalnych: metody pomiaru zwilżalności, metody analizy składu chemicznego i fazowego: SEM, TEM, AFM oraz spektroskopię Ramana. W opisie metody wyznaczania zwilżalności brakuje informacji jaką siłą wyznaczano i w jaki sposób (strona 45). Zastosowane metody badań są adekwatne do postawionych zadań.

Wyniki badań doświadczalnych i ich analizę przedstawiono w rozdziale czwartym. Jako pierwsze zostały omówione wyniki analizy powierzchni podłoża Cu z warstwą grafenu i bez tej warstwy. Stwierdzono obecność 2-3 warstw grafenu z wyraźnymi granicami ziaren, które uznano za główne źródło defektów strukturalnych. Symulacje wykonane metodą dynamiki molekularnej wykazały, że właśnie granice ziaren, które są nieciągłościami w warstwie grafenu, umożliwiają kontakt ciekłej cyny z podłożem Cu i powstanie warstwy międzymetalicznej. Atomy cyny są zbyt duże aby przejść przez ciągłą powłokę grafenu.

Ustalono kolejność tworzenia się związków międzymetalicznych: najpierw Cu_6Sn_5 na granicy Cu/SAC305, a później Cu_3Sn na granicy Cu/ Cu_6Sn_5 . Porównano grubość i strukturę warstw międzymetalicznych na podłożu miedzianym z powłoką grafenową i bez niej. Wykazano, że powłoka grafenowa stanowi barierę dyfuzyjną, zmniejsza grubość warstwy międzymetalicznej oraz zmienia jej morfologię. Energię aktywacji wzrostu warstwy międzymetalicznej wyznaczono metodą regresji na podstawie zależności Arrheniusa. Obecność warstwy grafenowej powoduje prawie 10-krotny wzrost wartości energii aktywacji, co prowadzi do spowolnienia wzrostu fazy międzymetalicznej. Wyniki podano w tabeli 6 i porównano je z danymi literaturowymi. Uważam, że dodatkowo można też przedstawić wyniki badań własnych na wykresie zależności grubości warstwy międzymetalicznej od $1/T$ i wyznaczyć współczynnik korelacji.

Analiza zwilżalności próbek miedzianych z powłoką grafenową i bez niej wykazała, że grafen pogarsza zwilżalność a także pozwoliła na opracowanie modeli zwilżania dla metody SD i meniskograficznej przedstawionych w rozdziale piątym. Granice ziaren, które są nieciągłościami warstwy grafenowej umożliwiają kontakt ciekłej cyny z podłożem miedzianym, dyfuzję atomów cyny pod powłokę grafenową i powstania cienkiej, regularnej warstwy międzymetalicznej pod grafenem oraz dyfuzję atomów miedzi do lutowia i tworzenie się nieregularnych kolumn fazy międzymetalicznej, co prowadzi do rozerwania powłoki grafenowej. Rozdział szósty zawiera podsumowanie, a siódmy spis literatury.

Wyniki badań eksperymentalnych przeprowadzonych różnymi metodami, zostały obszernie scharakteryzowane w bardzo przejrzysty sposób. Przeprowadzono dogłębną analizę uzyskanych wyników i porównano je z danymi literaturowymi. W przypadku rozbieżności, wyjaśniono ich przyczyny. Rozdziały te potwierdzają dobrą organizację zaplanowanych i prowadzonych badań oraz umiejętność systematyzowania działań prowadzonych do uzyskania zaplanowanego celu – zbadania zjawisk zachodzących w trakcie zwilżania ciekłym stopem SAC 305 podłoża miedzianego pokrytego grafenem oraz opracowania modelu zwilżania. Stwierdzam, że mgr inż. Aleksandra Dybeł w pełni i w szerokim zakresie zrealizowała zadania badawcze będące przedmiotem recenzowanej rozprawy. Przedstawione wnioski są w pełni udokumentowane. Wyniki uzyskane w trakcie realizacji pracy stanowią dobrą podstawę do dalszych badań nad zastosowaniem warstw grafenowych jako bariery dyfuzyjnej w procesie lutowania. Podsumowując, chciałam podkreślić szeroki zakres badań przeprowadzonych przez doktorantkę z zastosowaniem wielu technik badawczych i kompleksową analizę uzyskanych wyników.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi znaczące osiągnięcie o charakterze poznawczym. Trafnie postawione problemy naukowe zostały rozwiązane. Stąd w mojej opinii spełnia ona wszystkie warunki wymagane przez art. 187 ustawy „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”. Wnioskuje o dopuszczenie mgr inż. Aleksandry Dybeł do publicznej jej obrony przed Radą Naukową Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie.

Joanta Romanowska