

prof. dr hab. inż. Zbigniew Mirski  
Politechnika Wroclawska  
Wydział Mechaniczny  
Katedra Obróbki Plastycznej, Spawalnictwa i Metrologii  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław  
e-mail: [zbigniew.mirski@pwr.edu.pl](mailto:zbigniew.mirski@pwr.edu.pl)

Wrocław, dn. 15.01.2025 r.

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Dybeł

pt.: *"The Effect of Graphene on the Phenomena Occurring at the Interface between Liquid SAC305 and Solid Cu Substrate"* („Wpływ grafenu na zjawiska zachodzące na granicy rozdziału faz między ciekłym SAC305 i stałym podłożem Cu”), której promotorem jest dr hab. inż. Janusz Pstruś, prof. Instytutu z Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie, wykonana na podstawie uchwały Rady Naukowej IMIM PAN w dn. 17 października 2024 r., pismem nr DP.520.5.2024 z dn. 18 listopada 2024 r.

### 1. Ocena tematu i celów pracy

Wprowadzenie do lutowania nowych, bezołowiowych spoiw lutowniczych spowodowało wiele problemów technologicznych w lutowaniu miękkim, mającym największe zastosowanie w elektronice. Nowe luty, a wśród nich badany SAC305 na osnowie cyny z niewielkimi dodatkami srebra i miedzi, spowodowały podwyższenie temperatury topnienia tych lutów, a tym samym temperatury lutowania. Nastąpiło również pogorszenie lutowności, w tym zmniejszenie zwilżalności w porównaniu z eutektycznym lutem Sn63Pb37. Nowe luty bezołowiowe charakteryzują się znacznie większą reaktywnością, w porównaniu z wcześniej stosowanymi lutami na osnowie Sn-Pb, co w wyniku zjawisk dyfuzyjnych prowadzi do powstawania stref reakcyjnych na granicy połączenia, zawierających fazy międzymetaliczne. Są one zwykle twarde i kruche, co w przypadku grubszych warstw prowadzi do ich pęknięć poprzecznych. O dużej reaktywności lutów bezołowiowych na osnowie cyny, świadczy fakt, że w maszynie lutowniczej z kąpielą lutu Sn97Cu3 zanurzona rurka miedziana, o grubości ścianki 1,0 mm, potrafi się rozpuścić w ciągu 20 min.

Doktorantka przedstawiła tezę pracy, cele naukowe, zakres pracy oraz program badań jasno i przejrzysto.

Jako cel poznawczy pracy Doktorantka wyznaczyła sobie zbadanie i analizę efektów zwilżania stopem bezołowiowym SAC305 podłoża miedzianego, bez i z naniesioną warstwą grafenu. Naniesiona warstwa grafenu, jako bariera dyfuzyjna, miała za zadanie ograniczenie wzrostu twardych i kruchych faz międzymetalicznych, powstających w strefie reakcyjnej w wyniku dyfuzji reaktywnej. Doktorantka wskazała w części teoretycznej rozprawy na zagadnienia dyskusyjne lub ich brak w rozważanej tematyce badawczej, korzystając z bogato cytowanej literatury.

Koncepcję rozprawy oraz cele badawcze w niej nakreślone przez mgr inż. Aleksandrę Dybel oceniam wysoko, głównie w zakresie poznawczym. Tematyka pracy jest bardzo aktualna.

## **2. Układ pracy, ocena ogólna rozprawy**

Rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandry Dybel ma charakter pracy eksperymentalnej, stanowiącej dobre połączenie koncepcji naukowych, zweryfikowanych poprzez badania i ich analizę. Układ rozprawy, podzielony na część teoretyczną i eksperymentalną, jest całkowicie poprawny dla tego rodzaju prac.

Rozprawę doktorską, napisaną w języku angielskim, Autorka podzieliła na 7 zasadniczych rozdziałów wraz z wykazem literatury, przy czym zawiera ona jeszcze obszernie podziękowania, wstęp i streszczenie w języku angielskim i polskim. Rozprawa doktorska została częściowo zrealizowana w ramach projektu nr 2017/25/B/ST8/02228, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Część teoretyczna pracy zawiera 37 stron, co stanowi ok. 1/3 całości. Objętość rozprawy wynosi 129 stron tekstu wraz z 60 rysunkami i 17 tabelami.

Na początku rozprawy Doktorantka zamieściła wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń, występujących w pracy. Zestawienie literatury zawiera 216 pozycji, z obszaru rozważanych zagadnień, wszystkie w języku angielskim, poza jedną pozycją w j. polskim. W wykazie literatury znajduje się 1 publikacja Doktorantki w cenionym czasopiśmie *Nanomaterials*, Juni/2021, jeszcze pod panięńskim nazwiskiem Drewienkiewicz, poz. [133]. W rozprawie doktorskiej kolejność przedstawienia poszczególnych rozdziałów i zagadnień jest poprawna.

W wstępie Doktorantka przedstawia istotę wdrożenia unijnej dyrektywy RoHS (Restriction of Hazardous Substances), która weszła w życie dn. 1 lipca 2006 roku, dotyczącej ograniczenia ilości niebezpiecznych substancji przenikających do środowiska. Wskazuje na zjawisko zwilżalności, które jest podstawowe w procesie lutowania i stanowi początkowe jego stadium. Mając na uwadze dużą reaktywność wybranego stopu lutowniczego Autorka rozprawy podkreśla znaczenie i skutki powstawania faz międzymetalicznych oraz konieczność ograniczenia wzrostu kryształów w strefie reakcyjnej. Dużą rolę w tym odgrywają powłoki, stanowiące bariery dyfuzyjne, nakładane na powierzchnię zwilżanej miedzi. Jedną z możliwych barier do osadzenia jest powłoka z grafenu, którą Doktorantka wybrała do badań.

W rozdziale 1 mgr inż. Aleksandra Dybeł przedstawia i charakteryzuje stopy bezołowiowe, na osnowie cyny, do lutowania miękkiego. Następnie przedstawia spoiwa na osnowie cyny, z niewielką zawartością srebra i miedzi. W tej grupie znajduje się spoiwo eutektyczne SAC305, którego temperatura topnienia wynosi ok. 217 °C. Jest to trafny wybór, spoiwa eutektyczne wykazują ściśle określoną temperaturę topnienia w jednym punkcie, co jest zaletą tego rodzaju spoiw, umożliwiając np. precyzyjne ustawienie określonej temperatury lutowania. Właściwości lutu SAC305 porównano z lutem Sn63Pb37, wcześniej szeroko stosowanym w lutowaniu miękkim, w elektronice. Omówiono wpływ mikrododatków na poprawę właściwości tej grupy stopów.

Doktorantka przedstawia zwilżalność, związaną z ich zdolnością do rozprzestrzeniania się lutu na powierzchni lutowanych materiałów. Następnie opisuje metody oceny zwilżalności poprzez pomiary kąta zwilżania ciekłego lutu na powierzchni materiału. Spośród wielu metod badawczych, Doktorantka wybrała i scharakteryzowała 2 metody najczęściej stosowane, tj. metodę leżącej kropli i metodę meniskograficzną.

W przypadku reaktywnego zwilżania, występuje zmiana granicy rozdziału faz a także powstawanie i rozrost kryształów faz międzymetalicznych. Doktorantka przedstawia dwie podstawowe fazy międzymetaliczne  $Cu_3Sn$  oraz  $Cu_6Sn_5$ . Występują one podczas lutowania miedzi spoiwem CAS305. Słusznie Autorka rozprawy podkreśla, że grubość strefy reakcyjnej, ma tu olbrzymie znaczenie, im cieńsza warstwa z wydzieleniami międzymetalicznymi, tym lepiej dla niezawodności i funkcjonalności połączenia lutowanego. Autorka charakteryzuje grafen i jego właściwości a także opisuje rodzaje defektów powstających w warstwach nanoszonego grafenu. Właśnie defekty te stają się miejscem przepływu lutu do powierzchni lutowanego materiału, umożliwiając w ten sposób łatwe zwilżenie lutem powierzchni lutowanych elementów. Podane są metody wytwarzania

powłoki grafenowej, jak również identyfikacja grafenu. Do najczęściej stosowanych metod syntezy grafenu należy metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD, którą Doktorantka zastosowała w swoich badaniach. Ważnym problemem, w przypadku wybranego grafenu, jest konieczność zwilżenia go ciekłym lutem w temperaturze lutowania miękkiego, co jest szczególnie trudne dla materiałów stanowiących odmiany alotropowe węgla.

Badanie zwilżalności grafenu można przedstawić za pomocą obliczeń w skali atomowej, np. poprzez symulację z użyciem dynamiki molekularnej. Doktorantka stwierdziła, że najczęściej mierzone wielkości w symulacji z użyciem dynamiki molekularnej to wielkości termodynamiczne (potencjał, temperatura, ciśnienie, energia kinetyczna) oraz wielkości związane z transportem masy, jak np. współczynnik dyfuzji.

W rozdziale 2 Doktorantka formułuje tezę i cele pracy. Postawiona teza: „*Obecność nieciągłości w warstwie grafenu osadzonego na powierzchni miedzi, umożliwi reaktywne zwilżanie ciekłym stopem SAC305 (Sn-Ag-Cu), a także zapobiega nadmiernemu wzrostowi warstwy IMC na granicy faz*” jest sformułowana poprawnie. Dla jej udowodnienia Doktorantka wyznaczyła 2 podstawowe cele badawcze. Pierwszy z nich dotyczył przeprowadzenia badań zwilżalności podłoża miedzianego pokrytego warstwą grafenu i ocenę efektów zjawisk zachodzących na granicy ciecz - ciało stałe. Dla porównania, badania przeprowadziła również dla podłoża Cu, bez naniesionej powłoki. Drugim celem było opracowanie modelu zwilżania przez połączenie symulacji z użyciem dynamiki molekularnej (MD) i badań eksperymentalnych, w tym spektroskopii Ramana.

Rozdział 3, zatytułowany *Materiały i metody*, rozpoczyna część eksperymentalną rozprawy. Mgr inż. Aleksandra Dybeł przedstawia metodykę prowadzenia eksperymentów, prezentując ją na schemacie blokowym. Oceniała jakość naniesionego grafenu przy użyciu spektroskopii Ramana. Jak wspomniano wcześniej, ocenę zwilżalności przeprowadzono dwoma metodami, których wyniki porównano ze sobą. Metodą dynamiki molekularnej przeprowadzono symulacje numeryczne w celu oceny wpływu nieciągłości struktury grafenu na efekty zwilżalności. Określiła zachowanie kąta zwilżania w funkcji czasu zwilżania i temperatury. Grafen osadzano chemicznie metodą CVD, w temperaturze ok. 980-1010 °C, na stanowisku zaprojektowanym i wykonanym w IMIM PAN.

Badania zwilżalności rozpoczęła od metody kropli leżącej. Kapilarą dostarczano ciekłą kroplę lutu na stałe podłoże, pod osłoną bardzo czystego argonu. Temperatura procesu wynosiła 250 °C, a czas zwilżania zmieniano w zakresie 5 - 480 s. Kąt zwilżania mierzono na przekrojach poprzecznych próbek za pomocą mikroskopu skaningowego. Zmierzone kąty zwilżania porównywano z kątami, rejestrowanymi szybko kamerą. Następne pomiary zwilżalności

dotyczyły metody meniskograficznej. Temperatura eksperymentu wynosiła od 250 do 300 °C. Zwilżanie odbywało się na podłożu niezwilżalnym PTFE oraz na podłożach miedzianym i miedzianym z naniesioną warstwą grafenu, zarówno pod osłoną argonu, jak i w powietrzu pod osłoną topnika. Badane próbki zanurzano w ciekłym lucie przez 10 s. Zmierzone wartości siły, po 3 s zanurzenia, posłużyły do wyznaczenia kątów zwilżania.

Do analizy powierzchni próbek, tj. topografii i chropowatości Doktorantka posłużyła się techniką mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz spektroskopią Ramana (RS). Analizę składu chemicznego, mikrostruktury oraz badania granicy rozdziału faz dokonała za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Doktorantka przeprowadziła pomiary grubości warstw z wydzieleniami faz międzymetalicznych w zmiennej temperaturze i czasie, określając tym samym kinetykę wzrostu faz. Do obserwacji struktury i składu fazowego, a także obserwacji in-situ specjalnie przygotowanych folii użyto transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM).

Przygotowanie do symulacji, z użyciem techniki molekularnej, przeprowadzono przy użyciu kodu LAMPS, przy wprowadzeniu metody hybrydowego potencjału. Temperaturę symulacji ustawiono na 250 °C, a czas zwilżania na 10 nanosekund. Kąty zwilżania obliczono przy użyciu algorytmu Quickhalla, na podstawie geometrii otrzymanej z symulacji dynamiki molekularnej.

Rozdział 4 jest najbardziej obszernym rozdziałem rozprawy, dotyczy wyników i dyskusji przeprowadzonych badań. Rozpoczyna go analiza chropowatości powierzchni podłoża miedzianego, cecha bardzo ważna z punktu widzenia osadzania grafenu. Doktorantka wskazuje tu na znaczenie falistości powierzchni, bardziej istotne aniżeli jej chropowatość. Chropowatość powierzchni podłoża miedzianego została określona parametrem RMS (średnia kwadratowa) i wynosi średnio 12,3 nm, zarówno przed jak i po procesie CVD. Zmienia się natomiast topografia powierzchni. Na podstawie badania AFM nie można było oszacować liczby warstw grafenu w naniesionej powłoce. W związku z tym Doktorantka posłużyła się tu spektroskopią Ramana (RS). Pozwoliło to na stwierdzenie, że grafen został osadzony prawidłowo na podłożu, na podstawie dwóch rodzajów pokryć: z idealną strukturą oraz strukturą z nieciągłościami. W symulacjach dynamiki molekularnej zastosowano kroplę czystej cyny. Stwierdzono oddziaływanie cyny z podłożem miedzianym poprzez nieciągłości w strukturze grafenu. Nie zaobserwowano oddziaływania spoiwa lutowniczego z podłożem, w przypadku gdy strefa grafenu jest ciągła. Próby zwilżania przyniosły dla obydwu podłoży miedzianych bez grafenu i grafenem wyniki zgodnie z oczekiwaniami. Zwilżanie czysto miedzianego podłoża jest wyraźnie lepsze aniżeli podłoża Cu z naniesionym grafitem.

Pomiary kąta zwilżania lutem SAC305 podłoża miedzianego pokrytego grafenem, przedstawione na rys. 33, pokazują stosunkowo duże wartości, sięgające w najbardziej korzystnym przypadku (czas, temperatura) ok.  $100^\circ$ . Eksperymenty zwilżania podłoży metodą kropli leżącej wykazały wzrost faz międzymetalicznych wraz z czasem oddziaływania, co jest zjawiskiem oczekiwanym. Ocenę składu chemicznego faz przeprowadzono na podstawie analizy EDS, a poprzez to zidentyfikowano fazy międzymetaliczne typu  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  i  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . W fazach typu Cu-Sn zidentyfikowano pęknięcia, co potwierdza kruchość tych faz. Obserwacje i analizy za pomocą SEM wykazują, że w niektórych miejscach na granicy faz nie powstają fazy międzymetaliczne. Wskazuje to na obecność grafenu, jednakże metodą SEM nie udało się tego udowodnić. Obserwacje przeprowadzono również dla podwójnego cyklu nagrzewania, stanowiącego proces starzenia. Doktorantka obliczyła średnią grubość warstw z fazami międzymetalicznymi, dla różnych wariantów przeprowadzonych eksperymentów, podając odchylenie standardowe. Potwierdziła, że zwiększenie czasu oddziaływania kropli lutu z podłożem, a także wzrost temperatury wyraźnie wpływają na zwiększenie grubości warstwy z fazami międzymetalicznymi. Dalszym krokiem było obliczenie energii aktywacji i porównanie jej z danymi literaturowymi. Na tej podstawie stwierdzono 10 - krotnie większą energię aktywacji dla podłoża Cu pokrytego grafenem w porównaniu z czystym podłożem miedzianym i stąd można wnioskować o dużym wpływie grafenu na ograniczenie wzrostu faz międzymetalicznych.

Badania za pomocą techniki transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) przeprowadzono dla identyfikacji obecności grafenu na granicy rozdziału faz. Doktorantka stwierdziła dwa typy morfologii powstałej fazy  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  w początkowym stadium oddziaływania spoiwa cynowego na podłożu miedzianym. Ciekawe były badania in-situ, podczas podgrzewania próbki do temperatury  $210^\circ\text{C}$ . Zaobserwowano zmiany mikrostruktury strefy granicznej (rys. 50), świadczące o reaktywnej dyfuzji lutu. Badania dyfraktogramu potwierdziły obecność fazy  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

Badanie zwilżalności metodą meniskograficzną, przeprowadzone w różnych warunkach osłonowych, wykazały znaczący wpływ osłony topnikowej na efekty zwilżania (tab. 7). Uzyskano kąty zwilżania ok.  $50^\circ$  dla podłoża Cu z naniesioną warstwą grafenu, malejące wraz ze wzrostem temperatury, wyraźnie mniejsze w porównaniu z osłoną argonową (powyżej  $110^\circ$ ). Jest to zrozumiałe, gdyż topnik zachowuje się aktywnie, w porównaniu z obojętnym argonem, rozpuszczając zanieczyszczenia tlenkowe na powierzchni podłoża Cu i lutu cynowego.

Rozdział 5 przedstawia dwa modele zwilżania, w postaci graficznej, opracowane przez Doktorantkę, oddzielnie dla zwilżania rozplywowego metodą kropli leżącej SD (rys. 59) i dla metody meniskograficznej WBT (rys. 60). Obecność granic ziaren 2D, stanowiących nieciągłości w strukturze grafenu umożliwiła kontakt ciekłego lutu z podłożem miedzianym. Opracowane modele były efektem połączenia symulacji numerycznych z wynikami badań eksperymentalnych. Uważam to za szczególnie znaczące osiągnięcie Doktorantki, podsumowujące jej eksperymenty badawcze. Należy podkreślić, że wyniki eksperymentów zostały dobrze użyte do wyjaśnienia poszczególnych etapów procesu zwilżania.

Rozdział 6 stanowi podsumowanie pracy i wyciągnięcie wniosków poznawczych. Doktorantka jednak nie zdecydowała się na sformułowanie wniosków utylitarnych a także na sformułowanie dalszych celów badawczych, co jest ważne szczególnie dla dalszej oceny jakości i funkcjonalności połączeń lutowanych z naniesioną warstwą grafenu na podłoże miedziane.

Rozprawa kończy się zestawieniem cytowanej literatury (rozdz. 7), a także wykazem rysunków i tabel oraz streszczeniami w języku angielskim i polskim.

Doktorantka osiągnęła zadowalające wyniki badań, zgodnie z postawionym celami badawczymi. Wykazała, że naniesiony grafen skutecznie ogranicza wzrost faz międzymetalicznych, spełniając funkcję bariery dyfuzyjnej. Pomogło jej tu bardzo dobre przygotowanie teoretyczne oraz praktyczne wykorzystanie teorii w trudnych, badawczych technikach pomiarowych.

Doktorantka udowodniła, poprzez liczne badania eksperymentalne i umiejętność formułowania właściwych wniosków, że doskonale opanowała ocenę zjawisk fizykochemicznych, zachodzących w zwilżaniu bezołowiowym lutem cynowym podłoża miedzianego, z pokryciem grafenowym, w procesie lutowania miękkiego.

### **3. Uwagi ogólne i szczegółowe dotyczące rozprawy**

W rozprawie doktorskiej mgr inż. Aleksandry Dybeł pojawiło się wiele ciekawych wyników badawczych, z punktu widzenia naukowego. Chciałbym również zwrócić uwagę na niektóre zagadnienia, niektóre o charakterze dyskusyjnym, a także na drobne uchybienia i usterki zauważone w rozprawie.

**1.** Doktorantka podaje, że kąt mniejszy niż  $90^\circ$  określa dobrą zwilżalność, a jedynie powyżej  $90^\circ$  mówi się o słabym zwilżaniu. Na podstawie stwierdzeń wielu autorów publikacji

(Senkara J., Schwartz M.M., Winiowski A., Pilarczyk J., Radomski T., Ciszewski A.) ocena kąta zwilżania  $\theta$  jest zupełnie inna i przedstawia się następująco:

$0^\circ \leq \theta < 20^\circ$  zwilżalność doskonała,

$20^\circ \leq \theta < 30^\circ$  zwilżalność bardzo dobra,

$30^\circ \leq \theta < 40^\circ$  zwilżalność dobra,

$40^\circ \leq \theta < 55^\circ$  zwilżalność dostateczna,

$55^\circ \leq \theta < 90^\circ$  zwilżalność słaba i bardzo słaba.

Mniejsza rozplýwność (zwilżalność) lutów bezołowiowych w porównaniu z wcześniej stosowanymi lutami na osnowie Sn-Pb jest jednakże zaletą tych lutów w lutowaniu płytek drukowanych i w lutowaniu reflow.

2. Doktorantka nie podaje sposobu przygotowania zglądów poprzecznych do badań metalograficznych. Jest to bardzo istotne, zwłaszcza w przypadku naniesienia cienkiej powłoki grafenowej na podłoże miedziane. Z uwagi na jej kruchość i budowę będzie ona miała duże prawdopodobieństwo uszkodzenia podczas preparacji próbek.

3. Termin mikroskopia optyczna (OM) jest dzisiaj zwykle definiowany jako mikroskopia świetlna (LM). Mikroskopy świetlne stanowią mikroskopy ze sztucznym źródłem światła, natomiast mikroskopy optyczne zwykle wykorzystują światło naturalne, dostarczane do układu optycznego lub światło sztuczne, które jest wysyłane zwykle pod analizowaną próbkę.

4. Do osłony ciekłego lutu i podłoża Cu w eksperymentach zwilżania wybrano topnik ALU33, który jest zwykle stosowany do lutowania miękkiego aluminium i jego stopów lutami cynowymi. Jego temperatura pracy leży w zakresie 400 – 600 °C, a więc powyżej zakresu temperatury, który Doktorantka stosuje w badaniach. Jest to stosunkowo wysoka temperatura, wskazująca na podwyższoną temperaturę aktywności topnika. Topnik powinien wcześniej rozpoczynać swoją pracę, przed stopieniem lutu (jego temperaturą topnienia) aby stworzyć osłonę obszaru lutowania, przed utlenianiem. Tu sytuacja jest odwrotna. W przypadku spoiwa SA305, topnik zaczyna działać z opóźnieniem, wskutek czego jego rola nie do końca jest kompletna. Nie jest też podana postać topnika, a ma to niebagatelne znaczenie w procesie lutowania. Zwykle do lutowania miękkiego miedzi są stosowane mało- lub średnioaktywne topniki na bazie kalafonii. Są to topniki bezhalogenowe, bez toksycznych związków chloru i fluoru. Trzeba jednak stwierdzić że topnik ALU33 jest bardziej aktywny w porównaniu z topnikami do lutowania miedzi. W badaniach eksperymentalnych użyty topnik ALU33 wyraźnie wspomógł zwilżanie lutem badanych podłoży w porównaniu z obojętnym argonem.



5. Naniesienie warstwy grafenu na podłoże miedziane jest dość kłopotliwe, wymagające zastosowania specjalnej aparatury i kontroli, podrażających koszty procesu. Można zadać pytanie, czy jest to proces ekonomicznie uzasadniony w porównaniu z innymi sposobami naniesienia warstw, spełniających rolę bariery dyfuzyjnej, np. powłoki niklowej w procesie galwanotechnicznym.

Strona redakcyjna rozprawy została przygotowana dość starannie, jednakże w kilku przypadkach Doktorantka nie ustrzegła się drobnych błędów. Dotyczy to np. przesunięć tekstu, m.in. podpisu tabeli na s. 80, a sama tabela na s. 81, następnie rys. 49 na s. 88, a podpis na s. 89, dalej rys. 50 na s. 91, a podpis na s. 92.

Niektóre podziałki na rysunkach są słabo widoczne na szarym lub kolorowym tle, dotyczy to np. rys. 22, 25, 38, 39.

W pracy znalazły się ponadto usterki redakcyjne i inne nieścisłości, takie jak:

- s. 7, jest informacja o wdrożeniu dyrektywy RoHS w 2009 roku, jednakże weszła ona w życie już 1 lipca 2006 roku na terenie UE, później nastąpiły jej wielokrotne zmiany i nowelizacje,
- s. 9, w rozdz. 1.1.1 podawanie symboli, obok nazw składników lutu SAC, takich jak cyna, srebro i miedź jest zbędne, są one powszechnie znane,
- s. 10, 20, gęstość podano w jednostce poza układem SI, tj. w  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,
- s. 10, w tabeli 2 wskazane jest również podanie przewodności cieplnej lutu SAC305 i Sn63Pb37,
- s. 14, 15, jest podawana temperatura zwilżania lutu w kelwinach, natomiast w całej pracy temperatura jest określana w  $^{\circ}\text{C}$ , należałoby to ujednoczyć do  $^{\circ}\text{C}$ ,
- s. 42, brakuje jednostki temperatury w nawiasie ( $T = 980 - 1010$ ),
- s. 44, w tabeli 3, trzy wiersze dla eksperymentów zwilżania kroplą leżącą, dla najdłuższych czasów zwilżania, nie zostały wypełnione, w związku z tym nie powinny one znaleźć się w tabeli,
- s. 59, w rozdz. 4.2.1 skład chemiczny lutu SAC305 jest błędnie podany w % at., powinien być w % wag., tak jak na s. 9, w rozdziale 1.1.1,
- s. 124, w zestawieniu rysunków brak jest ostatnich dwóch rysunków.

Trzeba jednak podkreślić, że są to drobne, niezbyt liczne usterki, nie wpływające na jakość rozprawy.

Mimo przedstawionych uwag, w pewnej mierze o charakterze dyskusyjnym, chciałbym podkreślić nowatorski charakter pracy a zauważone usterki w żadnym przypadku nie wpłynęły na zrealizowane eksperymenty badawcze i nie umniejszają wartości

merytorycznych i poznawczych recenzowanej rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Dybeł.

#### 4. Wniosek końcowy

Po zapoznaniu się z recenzowaną rozprawą doktorską stwierdzam, że mgr inż. Aleksandra Dybeł wykazała się dużymi umiejętnościami samodzielnego rozwiązywania nietrywialnych problemów badawczych. W części poprzedzającej badania eksperymentalne, przedstawiła kompleksową wiedzę w zakresie zwilżania, stanowiącego podstawowe stadium procesu lutowania. Zwróciła uwagę na zjawiska fizykochemiczne, występujące podczas zwilżania lutem cynowym czystego podłoża miedzianego pokrytego grafenem, zajęła się badaniem efektów tych zjawisk. Uważam, że niniejsza rozprawa doktorska stanowi oryginalny i ważny wkład w rozwój inżynierii materiałowej w badaniach na granicy rozdziału faz. Doktorantka zrealizowała postawione cele badawcze na podstawie obszernego cyklu badań. Tematyka ocenianej rozprawy mieści się w obszarze dyscypliny *inżynieria materiałowa*, a osiągnięte wyniki są zadowalające, o dużym znaczeniu naukowym.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandry Dybeł pt.: *"The Effect of Graphene on the Phenomena Occurring at the Interface between Liquid SAC305 and Solid Cu Substrate"* („Wpływ grafenu na zjawiska zachodzące na granicy rozdziału faz między ciekłym SAC305 i stałym podłożem Cu”) spełnia wymagania Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (t.j. Dz.U. 2023 poz.742 z późn. zm.) i stawiam wniosek o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Mirski