

Kraków, 14 listopada, 2018 r.

Prof. dr hab. inż. Natalia Sobczak
Instytut Odlewnictwa
ul. Zakopiańska 73
Kraków 30-418
www.iod.krakow.pl
natalia.sobczak@iod.krakow.pl

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Joanny Lipieckiej

pt. „*Phenomenon of melting point depression in Al-Si/AlN nanomultilayer system and its application in joining of ultrafine grained aluminium alloys*”

opracowanej pod kierownictwem naukowym prof. dr hab. inż. Małgorzaty Lewandowskiej

Recenzję wykonano na podstawie uchwały Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej z dn. 22.06.2018 r., zgodnie z art. 14, ust.2 i art. 20, ust. 5 Dz. U. Nr 65, poz. 595 z dn. 16.04.2003 r. (z późniejszymi zmianami) oraz pisma Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej prof. dr hab. inż. Jarosława Mizery z dn. 12.10.2018 r., do którego dołączono rozprawę doktorską w postaci wydania książkowego.

1. Ogólna charakterystyka rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska została napisana w języku angielskim, liczy 110 stron i zawiera 10 rozdziałów obejmujących wprowadzenie (1 strona), analizę aktualnego stanu zagadnienia (39 stron), uzasadnienie podjęcia tematu i cel pracy (2 strony), opis materiałów i zastosowanych metod badawczych (7 stron), wyniki badań własnych (39 stron), dyskusję (11 stron), wnioski (2 strony) oraz spis cytowanej literatury (11 stron), obejmujący 137 pozycji, z których ponad 50% stanowią publikacje z ostatnich 10 lat.

2. Podjęta problematyka naukowo-badawcza: cele, tezy i hipotezy badawcze

Praca doktorska mgr inż. Joanny Lipieckiej jest poświęcona ważnemu zagadnieniu opracowania nowego rozwiązania materiałowego do wytwarzania nowej generacji połączeń różnorodnych materiałów dla elektroniki, z uwzględnieniem uwarunkowań legislacyjnych, zakazujących w wielu krajach stosowania ołowiu w elektronice użytkowej.

Jednym z najważniejszych problemów technologicznych w analizowanym obszarze jest ciągła miniaturyzacja komponentów i podzespołów, która stwarza nowe wyzwania dla naukowców i technologów, albowiem do ich łączenia najczęściej stosuje się lutowanie. Jest to proces

ciekło-fazowy, którego temperatura ma istotny wpływ nie tylko na jakość wytwarzanego połączenia lutowanego, ale również może skutkować negatywnymi zmianami struktury i właściwości sąsiadujących z nim innych materiałów. Dlatego celowym jest dążenie do obniżenia temperatury procesu lutowania bez utraty użytkowych charakterystyk samych połączeń lutowanych.

Do osiągnięcia zamierzonego celu Doktorantka wykorzystwała najnowsze osiągnięcia w zakresie nanomateriałów i nanotechnologii, pozwalające na wytwarzanie układów składających się z przemiennych nanowarstw Al i tlenku glinu (AlN) oraz ich zastosowanie w procesie lutowania, wykorzystując zjawisko obniżenia temperatury topnienia (MPD – *Melting Point Depression*) nanomateriałów. Pomimo, że zjawisko znane jest już ponad sto lat, kiedy to P. Pawlow na podstawie rozważań termodynamicznych przewidział go teoretycznie (*Zeitschrift fur Physikalische Chemie, 1909*) a następnie zademonstrował eksperymentalnie (*Physical Chemistry, 1910*), wykorzystanie tego fenomenu w technologiach łączenia materiałów jest nadal obszarem pionierskim, zwłaszcza w odniesieniu do niskotemperaturowego procesu spajania nanokrystalicznego stopu aluminium. Dlatego tematyka pracy rozprawy doktorskiej mgr inż. Joanny Lipieckiej znakomicie wpisuje się w problematykę badawczą w zakresie dyscypliny inżynieria materiałowa, zarówno na poziomie krajowym jak i światowym.

3. Ocena merytoryczna rozprawy

Sformułowanie celu pracy Doktorantka poprzedziła krytyczną oceną aktualnego stanu wybranego zagadnienia (Rozdziały 1-4), a w szczególności charakterystyki nanokrystalicznych stopów aluminium, technologii ich wytwarzania i łączenia oraz problemów towarzyszących, takich jak niska stabilność strukturalna w podwyższonej temperaturze, skutkująca możliwością utraty cennych właściwości użytkowych w przypadku narażenia na działanie wysokiej temperatury. Następnie przedstawiła krytyczną analizę możliwych sposobów łączenia różnorodnych materiałów, zarówno ciekło-fazowych jak i procesów bez udziału fazy ciekłej. Uwzględniając specyfikę materiałów nanokrystalicznych, Doktorantka wskazała lutowanie wysokotemperaturowe (*brazing*) jako najbardziej pożądanego procesu, uzasadniając przy tym konieczność obniżenia temperatury procesu poprzez możliwość wykorzystania zjawiska MPD, występującego w wielu nanomateriałach. W kolejnym rozdziale Doktorantka szczegółowo omówiła naukowe aspekty tego zjawiska i przedstawiła krytyczną analizę teoretycznych i eksperymentalnych danych literaturowych w zakresie efektu wymiarowego nanocząsteczek metali i stopów na ich temperaturę topnienia wraz z analizą czynników/mechanizmów decydujących o występowaniu zjawiska MPD w przypadku pojedynczych nanowarstw oraz układów nanowarstwowych. W swojej analizie Doktorantka udzieliła również należytej uwagi analizie roli defektów strukturalnych w występowaniu zjawiska topnienia, w tym zjawisku przegrzania (*superheating/overheating*), które może występować w określonych warunkach w przypadku nanocząstek niektórych metali. W ostatnim rozdziale analizy literaturowej Doktorantka szczegółowo omówiła sposoby i specyfikę wytwarzania cienkich warstw i struktur wielowarstwowych pod kątem ich projektowania oraz wykorzystania w procesach łączenia różnorodnych materiałów.

Na podstawie wnikliwej i krytycznej analizy stanu zagadnienia w Rozdziale 5 Doktorantka przedstawiła uzasadnienie podjęcia tematu i poprawnie formułowała następujące cele naukowe rozprawy doktorskiej:

- (1) Zrozumienie efektu obniżenia temperatury topnienia w układach nanowarstw Al-Si/AlN,
- (2) Określenie mechanizmu topnienia nanowarstw Al-Si w obniżonej temperaturze, z uwzględnieniem wpływu grubości warstw, ich krystaliczności i składu chemicznego,
- (3) Aplikacja układu nanowarstw jako lutowia w niskotemperaturowym procesie spajania nanokrystalicznego stopu aluminium serii 7XXX.

W kolejnym Rozdziale 6 Doktorantka przedstawiła charakterystykę wybranych do badań materiałów oraz układów wielowarstwowych, sposób ich wytwarzania (rozpylanie magnetronowe), obróbki cieplnej oraz opisała metodologię realizacji zaplanowanego programu badań, których odpowiedni dobór pozwolił Doktorantce na osiągnięcie celu naukowego rozprawy doktorskiej.

W Rozdziale 7 Doktorantka zgromadziła wyniki systemowych i szczegółowych badań strukturalnych wytworzonych materiałów poszczególnych układów w stanie wyjściowym, po ich wygrzewaniu oraz po próbach wytwarzania połączeń. Badania porównawcze zostały wykonane zarówno na powierzchni próbek jak i w ich przekroju, z wykorzystaniem nowoczesnych technik badań materiałowych metodami spektroskopii elektronów Augera, skaningowej mikroskopii elektronowej oraz wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

W Rozdziale 8 Doktorantka przedstawiła krytyczną analizę wyników badań własnych i ich interpretację w świetle aktualnego stanu wiedzy w zakresie wpływu różnych czynników na zjawisko topnienia materiałów, zwłaszcza wpływ defektów strukturalnych na temperaturę topnienia. Biorąc pod uwagę czynnik wymiarowy, Doktorantka szczegółowo omówiła dwa warianty struktury nanomateriałów (w postaci nanocząsteczek oraz nanowarstw) oraz wskazała czynniki mikrostrukturalne, które mają istotny wpływ na występowanie i intensywność zjawiska obniżenia temperatury topnienia, uwzględniając przy tym skład chemiczny warstwy metalicznej. Pozwoliło to w dalszej części pracy na sformułowanie mechanizmu obniżenia temperatury topnienia nanowarstwy Al-Si_{12at%}, a w konsekwencji, na skuteczne wykorzystanie tego zjawiska do lutowania nanokrystalicznego stopu aluminium stosując wielowarstwowy układ Al-Si_{12at%}/AlN.

W Rozdziale 9 Doktorantka na podstawie uzyskanych wyników badań własnych oraz ich analizy sformułowała wnioski końcowe, które przedstawiła w sposób jasny i adekwatny do celów rozprawy doktorskiej, potwierdzając ich osiągnięcie.

4. Ocena rozprawy

Za szczególne osiągnięcia pracy o charakterze poznawczym i metodycznym uważam:

- 1) Zaprojektowanie i wytworzenie nanowarstw o zadanym składzie chemicznym.
- 2) Uzyskanie cennych danych wyników badań nowej grupy materiałów, wytworzonych za pomocą zaawansowanych i różnorodnych technik badań strukturalnych. Na szczególną uwagę zasługują starannie opracowane wyniki badań porównawczych wybranych materiałów metodami spektroskopii Augera, skaningowej mikroskopii elektronowej oraz wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej.
- 3) Sformułowanie mechanizmu obniżenia temperatury topnienia nanowarstwy Al-Si_{12at%}.

- 4) Wykorzystanie praktyczne zjawiska obniżenia temperatury topnienia nanowarstwy Al-Si_{12at%} do lutowania nanokrystalicznego topu aluminium, stosując wielowarstwowy układ Al-Si_{12at%}.

Pod względem edytorskim praca została wydana starannie; jest przedstawiona systematycznie i logicznie.

5. Uwagi krytyczne

4.1. Analiza literaturowa (Rozdział 2)

Biorąc pod uwagę fakt, że rozprawa doktorska dotyczy wytwarzania połączeń różnorodnych materiałów, w analizie aktualnego stanu wybranego zagadnienia nie udzielono należytej uwagi analizie mechanizmów powstawania połączenia pomiędzy materiałami o odmiennej strukturze i właściwościach, jak również czynników odpowiedzialnych za kształtowanie trwałego połączenia. Jest to szczególnie ważne w odniesieniu do wybranego sposobu łączenia – lutowania wysokotemperaturowego (*brazing*), albowiem jest to proces ciekło-fazowy, dla którego najważniejszą technologiczną charakterystyką pary różnorodnych materiałów jest lutowność, często ocenianą na podstawie badań zwilżalności (*wettability*) poprzez pomiar wielkości kąta θ (*contact angle*), powstałego na styku trzech faz - ciekłej, stałej i gazowej. Dlatego w odniesieniu do wartości kąta θ , wskazanym byłoby wyjaśnienie w tym rozdziale definicji takich jak *dewetting*, *pore wetting*, *strong dewetting*, *good wetting*, które Doktorantka używa później w interpretacji wyników badań własnych. Zabrakło również krytycznej analizy czynników wpływających na zjawisko zwilżania, w tym nanomateriałów (*nanowetting*), oraz metodologicznych aspektów wiarygodnego eksperymentalnego wyznaczania kąta θ , którego wartość, wzięta z literatury, była wykorzystana przez Doktorantkę do analizy wyników badań rozprawy doktorskiej.

4.2. Materiały i metody badań (Rozdział 6)

- 1) Z punktu widzenia analizowanych zjawisk wysokotemperaturowych oraz kształtowania trwałego połączenia różnorodnych materiałów, określenie warunków procesu osadzania nanowarstw Al i AlN jako „*base pressure >1×10⁻⁸ bar*” jest nieprecyzyjne, albowiem oznacza każde ciśnienie powyżej 1×10^{-8} bar.
- 2) Nie podano czystości gazów stosowanych do wytwarzania nanowarstw oraz cząstkowego ciśnienia tlenu w komorze; informacja ta może być istotna dla interpretacji uzyskanych wyników, zwłaszcza wyjaśnienia możliwości utleniania Al w procesie osadzania.

4.3. Wyniki badań (Rozdział 7)

- 1) Nie podano wyników badań metodą spektroskopii Augera dla nanowarstw układu Al/AlN w stanie wyjściowym, które mogą być istotne przy wyjaśnieniu specyfiki oddziaływania wysokotemperaturowego pomiędzy Al i AlN w zastosowanych warunkach wytwarzania nanowarstw, jak również w procesie ich następnego wyżarzania lub lutowania wysokotemperaturowego. Dla porównania taką analizę wykonano dla układu Al-Si/AlN (s. 51), która wykazała obecność 1-2 %at. tlenu. Wymaga to komentarza, albowiem te wyniki Doktorantki mogą sugerować, że atmosfera stosowana przy osadzaniu warstw nie była obojętna (nawiązanie do uwagi powyżej). Natomiast liczne dane eksperymentalne dowodzą, że obecność nawet bardzo cienkiej powłoki tlenkowej na Al (ok. 2 nm) może zmieniać układ zwilżalny na niezwilżany oraz osłabiać połączenie typu Al/ceramika.

- 2) Na stronie 50 jako uzasadnienie występowania pionowych nieciągłości strukturalnych w układzie Al_{11nm}/AlN polegających na niezachowaniu ciągłości warstwy Al podano słabe zwilżanie (*poor wetting*) AlN przez Al. Podobna uwaga znajduje się na stronie 59 ze znacznym akcentem na brak zwilżalności (*strong dewetting*), odpowiedzialnego za „wysypkowy” mechanizm wzrostu warstwy Al (*layer-by-island growth*). Wymaga to komentarza, albowiem omawiana próbka była w stanie wyjściowym (*initial state*), tj. po procesie PVD, który przebiega bez udziału fazy ciekłej.

4.4. Dyskusja (Rozdział 8)

Z punktu widzenia kreatywnego podejścia Doktorantki do obniżenia temperatury topnienia lutowia poprzez zastosowanie nanomateriałów wydaje się celowym również omówienie możliwych zjawisk towarzyszących (np. *solid state wetting*, *wetting-dewetting transition*, *wetting transparency/translucency*), które z kolei pozwalają sformułować odpowiedź na podstawowe pytanie: dlaczego i w jakich okolicznościach obecność fazy ciekłej odgrywa ważną rolę w kształtowaniu trwałego połączenia?

Wymienione powyżej uwagi krytyczne mają charakter doradczy i nie obniżają naukowej wartości opiniowanej rozprawy doktorskiej.

6. Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska mgr inż. Joanny Lipieckiej pt. „*Phenomenon of melting point depression in Al-Si/AlN nanomultilayer system and its application in joining of ultrafine grained aluminium alloys*”, opracowanej pod kierownictwem naukowym prof. dr hab. inż. Małgorzaty Lewandowskiej, dotyczy ważnego i aktualnego zagadnienia nowych rozwiązań technologiczno-materiałowych łączenia różnorodnych materiałów.

Zakres rozprawy doktorskiej odpowiada dziedzinie nauk technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Rozprawa spełnia ustawowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim, określone w Ustawie z dn. 14.03. 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r., poz. 1789). Wnioskuje zatem o przyjęcie i dopuszczenie rozprawy doktorskiej do publicznej obrony.

