

dr hab. inż. Michał Basista, prof. IPPT PAN
Zakład Mechaniki Materiałów
Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Warszawa, 19.08.2018 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Mateusza Grybczuka

pt. „**Wieloskalowe modelowanie przewodnictwa cieplnego kompozytów metal-grafen**”

*Recenzję opracowano na zlecenie Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki
Warszawskiej z dnia 20 czerwca 2018 r.*

1. Ocena trafności wyboru tematu, ogólna charakterystyka i analiza pracy

Przedłożona rozprawa doktorska dotyczy modelowania i symulacji komputerowych przewodnictwa cieplnego kompozytów na osnowie miedzi wzmocnionej grafenem. Praca ma charakter obliczeniowy (nie zawiera wyników własnych badań doświadczalnych) i została wykonana w ramach projektu NCBiR pt. „Nowoczesne, zawierające grafen kompozyty na bazie miedzi i srebra przeznaczone dla przemysłu energetycznego i elektronicznego” (GRAMCOM) zrealizowanego przez konsorcjum naukowe w ramach programu GRAF-TECH.

Grafen z uwagi na swoje niezwykle właściwości mechaniczne i cieplne, które wynikają z unikatowej dwuwymiarowej struktury atomowej, jest potencjalnie atrakcyjnym wyborem jako materiał wypełniacza w kompozytach o różnych osnowach. Jednak przy projektowaniu i wytwarzaniu kompozytów z jego udziałem wskazana jest ostrożność, gdyż wyjątkowe właściwości grafenu mogą nie przełożyć się na makroskopowe właściwości kompozytu jeśli, np. ułożenie cząstek grafenowego wypełniacza w osnowie będzie inne niż płaszczyzna pojedynczej warstwy grafenu. Taka sytuacja ma miejsce na przykład przy losowym (izotropowym) rozkładzie grafenu w osnowie metalowej. W tym przypadku nawet przed wykonaniem eksperymentów fizycznych czy symulacji komputerowych można zaryzykować stwierdzenie, że przewodność cieplna kompozytu metal-grafen nie będzie wyższa niż przewodność osnowy.

Niemniej jednak szczegółowe badania i symulacje numeryczne wpływu cech mikrostruktury kompozytu, tj. zawartości i morfologii wypełniacza grafenowego, wielkości ziaren osnowy, a przede wszystkim wpływu granic międzyfazowych miedź-grafen na przewodność cieplną kompozytu są wartościowe, gdyż powiększają naszą ogólną wiedzę na temat materiałów kompozytowych miedź-grafen oraz dostarczają wskazówek przy projektowaniu tych materiałów i opracowywaniu technologii ich wytwarzania dla konkretnych zastosowań. Wybór tematyki rozprawy doktorskiej uważam za trafny, a jej tytuł za adekwatny do merytorycznej zawartości pracy i komunikatywny przy zachowaniu waloru zwięzłości.

Autor zastosował trzy rodzaje modelowania do wyznaczania przewodności cieplnej w zależności od przedmiotu analizy, skali wymiarowej i rodzaju kompozytu (warstwowy lub dyspersyjny). Do określenia przewodności cieplnej granic między fazami miedzi i grafenu na poziomie struktury atomowej wykorzystano metody dynamiki molekularnej (MD), natomiast do wyznaczania makroskopowej przewodności cieplnej kompozytu warstwowego zaproponowano oszacowania analityczne, a dla kompozytów objętościowych z rozproszonym wypełniaczem grafenowym metodę elementów skończonych (MES). Autor przedstawił racjonalne uzasadnienie tej metodyki wynikające z wieloskalowości problemu, mianowicie wyniki obliczeń przewodności cieplnej granic międzyfazowych metodą MD są następnie wykorzystywane jako parametry w modelach przewodności cieplnej w większej skali, tzn. w modelach analitycznych i MES. Z kolei zastosowanie innych modeli do wyznaczania przewodności cieplnej kompozytów warstwowych (modele analityczne), a innych do kompozytów dyspersyjnych (modele MES) można uzasadnić odmienną strukturą tych dwóch grup kompozytów.

Metodyka modelowania przyjęta w pracy doktorskiej nie budzi wątpliwości. Autor korzysta z istniejących metod i oprogramowania, zwłaszcza w obliczeniach metodą dynamiki molekularnej. Oryginalnym pomysłem Autora jest adaptacja dwuwymiarowych elementów typu *shell* w pakiecie ANSYS (MES) do modelowania grafenu w kompozytach dyspersyjnych, aby uniknąć problemów numerycznych związanych z dużą różnicą wymiarów geometrycznych ziaren osnowy i płatków wypełniacza. Spowodowało to jednak konieczność uwzględnienia poprawki dotyczącej grubości tych elementów w symulacjach przepływu ciepła (Załącznik E).

Część merytoryczna pracy obejmuje 7 rozdziałów, 5 załączników i spis literatury. Źródła literaturowe (102 pozycje, w dwóch z nich Doktorant jest współautorem) oddają aktualny stan wiedzy na temat badania i modelowania przewodnictwa cieplnego kompozytów o różnych osnowach i fazach wzmacniających w postaci form alotropowych węgla. Układ pracy jest prawidłowy i logiczny, choć Autor zrezygnował ze sformułowania tez (lub choćby wstępnych hipotez) rozprawy podając tylko cel badań i zakres przeprowadzonych symulacji (rozdział 4). Takie podejście, odbiegające od dość powszechnego zwyczaju formułowania tez pracy doktorskiej, pozwala uniknąć formułowania tez *ex post* (po rozwiązaniu postawionego problemu naukowego), bądź też takich, które mogą się wydać oczywiste.

W ogólnej charakterystyce rozprawy warto podkreślić obszerny zakres i szczegółowość wykonanych symulacji przy badaniu wpływu różnych cech mikrostruktury na przewodność cieplną kompozytów miedź-grafen, wśród których najważniejsza jest analiza wpływu granic międzyfazowych. Natomiast w Podsumowaniu i Wnioskach (rozdział 7) zabrakło stwierdzenia, co Autor zalicza do oryginalnych elementów swojej pracy oraz komentarza nt. ograniczeń trzech typów modeli zastosowanych do obliczeń. Wnioski są sformułowane w sposób syntetyczny, ze wskazaniem najważniejszych ustaleń i pominięciem zbędnych szczegółów. Pracę zamykają przemyślenia Autora co do kierunków dalszych badań na bazie wyników uzyskanych w pracy doktorskiej.

2. Ocena wyników pracy

Przedłożona do recenzji rozprawa jest interesującym studium obliczeniowym wpływu różnych parametrów mikrostruktur modelowych, wzorowanych na strukturach rzeczywistych, na przewodność cieplną kompozytów miedź-grafen.

Najbardziej wartościowe elementy pracy to:

1. Przeprowadzenie symulacji przewodności cieplnej poprzecznej idealnych granic miedź-grafen metodami dynamiki molekularnej (MD) z uwzględnieniem morfologii układów grafenu w osnowie; potwierdzenie istotnej roli granic międzyfazowych w makroskopowych (efektywnych) właściwościach cieplnych kompozytów; wykorzystanie wyników symulacji MD do parametryzacji modeli analitycznych i MES.
2. Kompleksowość i komplementarność przedstawionych modeli (MD, analityczne i MES), które potwierdziły intuicyjną hipotezę, że dodanie grafenu do metalowej osnowy w

sposób losowy nie spowoduje wzrostu jej przewodności cieplnej, natomiast dodanie go w sposób kontrolowany w oparciu o wyniki przedstawione w rozprawie może ją rzeczywiście podwyższyć.

3. Wskazanie, na podstawie przeprowadzonych symulacji, istotnych dla potencjalnych zastosowań inżynierskich, anizotropowych struktur kompozytów miedź-grafen i morfologii wypełniacza, dla których można oczekiwać poprawy przewodności cieplnej w porównaniu z przewodnością osnowy.

Uwagi krytyczne i dyskusyjne

Mimo ogólnej pozytywnej oceny pracy są w niej pewne niedociągnięcia i kwestie dyskusyjne, do których Autor powinien się odnieść. Poniżej podaję je w kolejności pojawiania się podczas analizy pracy.

1. Str. 29-39. Przegląd stanu wiedzy nt. metod modelowania przewodności cieplnej materiałów wielofazowych jest dość powierzchowny. Autor nie wspomina o modelowaniu przewodności cieplnej kompozytów w sytuacjach dość często spotykanych w praktyce, gdy granica międzyfazowa jest nieciągła (*imperfect interface*) np. wskutek pojawienia się defektów struktury wynikających z procesów technologicznych (lokalnych odspojień czy porów). Problem jest od dawna badany, są liczne doniesienia literaturowe na ten temat (np. prace Hasselmana i in.).
2. W podrozdziale 3.2 należałoby dodać, że modele mikromechaniki wykorzystujące tensor Eshelby'ego (np. modele ośrodków efektywnych) można stosować do oszacowań przewodności cieplnej materiałów niejednorodnych przy spełnieniu warunku statystycznej jednorodności materiału, co ma związek z istnieniem RVE. Przystają natomiast obowiązywać, gdy udział objętościowy (losowo dodawanej) fazy wypełniacza zbliża się do wartości krytycznej (odpowiadającej progowi perkolacji).
3. Str. 33. Sformułowanie „wykorzystanie teorii pola uśrednionego (ang. Effective Medium Theory – EMA)” jest nieprecyzyjne, gdyż nazwa angielska i skrót EMA nie odpowiadają użytej nazwie polskiej (effective medium \neq effective field). W mikromechanice ośrodków niejednorodnych występują zarówno effective medium

models (lub effective medium approximations, EMA), przykładowo model *self-consistent* należy do EMA, jak i mean-field models (np. model Mori-Tanaka).

4. Str. 48-49. Autor generuje struktury kompozytów dyspersyjnych metodą teselacji Woronoja wzorując się na rzeczywistych mikrostrukturach kompozytów Cu-grafen wytworzonych przez innych partnerów w projekcie GRAMCOM. Zakłada przy tym pewien zakres zmienności średnicy i współczynnika wydłużenia ziaren miedzi. Celem tych działań było uzyskanie struktur zbliżonych do obrazów SEM (Rys. 5.5) i porównanie wyników symulacji MES przewodności cieplnej kompozytów z wynikami pomiarów dla różnych udziałów objętościowych grafenu (Rys. 6.21). Komputerowe generowanie mikrostruktur i sterowanie różnymi zmiennymi charakteryzującymi te struktury pozwala na zbadanie ich wpływu na przewodność cieplną. Takie podejście jest racjonalne przy projektowaniu materiałów. Jednak w tym konkretnym przypadku, gdy materiały zostały wytworzone i ich przewodność cieplna została zmierzona eksperymentalnie, bardziej naturalne byłoby wprowadzenie cyfrowych reprezentacji rzeczywistych mikrostruktur do obliczeń MES i porównanie wyników modelowania przewodności cieplnej z eksperymentem. Czy Doktorant przewiduje opracowanie takiego modelu i porównanie wyników z modelem MES z pracy doktorskiej?
5. Str. 78-80. Oprócz oporu cieplnego na granicy rozdziału faz pewien wpływ na efektywną przewodność cieplną kompozytu ma porowatość warstwy przejściowej. Jeśli pory są wypełnione powietrzem, to ma to również negatywny wpływ na przewodność z powodu niskiej przewodności cieplnej powietrza. Brak próby uwzględnienia porowatości w przedstawionych modelach uważam za pewien mankament pracy. Jeśli tematyka pracy będzie przez Autora kontynuowana, sugerowałbym - jako jedno z pierwszych udoskonaleń zaproponowanych modeli - wprowadzenie porowatości, zwłaszcza dla kompozytów z „całkowitą orientacją płatków napełniacza”. Być może wtedy zaobserwowana rozbieżność między wynikami symulacji i pomiarami przewodności cieplnej (Rys. 6.27) będzie mniejsza.

Uwagi dotyczące redakcji pracy

Praca napisana jest w sposób rzeczowy i zwięzły, układ rozdziałów jest logiczny. Jednak nie dochowano pełnej staranności przy końcowej edycji tekstu. Poniżej przedstawiam zauważone usterki (indeksy oznaczają numery wierszy liczone od dołu lub od góry strony):

Str. 13₄ „... osiąga on przewodnością cieplną ...” - literówka

Str. 19² „Poruszane w drugiej części wprowadzenia ...” - literówka

Str. 22¹⁷ „... cienkich warst ...” - literówka

Str. 41₇₋₆ „... w ramach projektu GRAMCOM, w Instytucie Materiałów Elektronicznych (ITME)” – brakuje słowa Technologii w nazwie ITME. Ponadto należało podać pełny tytuł projektu GRAMCOM i instytucję finansującą badania (por. początek recenzji).

Str. 53⁹ „800 tyś.”, „20 tyś.” – nieprawidłowe skróty liczebnika. Skróty zachowują formę zgodną z pisownią, a nie z wymową pełnych słów. Poprawna pisownia to 800 tys., 20 tys.

Str. 61₆ „... założono na mniejszą niż ...” – wyrażenie niegrammatyczne.

Rysunek 6.8. Sprawdzić skale na osiach układu współrzędnych, opisy osi oraz legendę.

Rysunek 6.11. Sprawdzić skale na osiach i legendę.

Rysunek 6.14. Sprawdzić skale na osiach, etykiety przy punktach na krzywych i legendę w prawym górnym rogu.

Rysunek 6.22. W podpisie rysunku „mogły by” – ortografia (mogłyby).

Str. 75₁₂ „polikrystaliczna” – literówka.

Rysunek 6.26. Sprawdzić skale na osiach, legendę i etykiety przy punktach na wykresie.

Str. 79₁₅₋₁₄ „... udział objętościowy fazy węglowej była niewielka ...” – literówki.

Str. 79₇ „wytworzony na drodze elektroosadzania kompozyty warstwowe ...” – literówka.

Str. 89₄ „... kompozytu warstwowego” – literówka.

Str. 91₂ „nie osiągnięciu” – ortografia (prawidłowa pisownia - nieosiągnięciu).

Str. 104-114. Bibliografia. Brak jednolitej pisowni nazw czasopism – pełne nazwy występują na przemian ze skrótami. Literówki (małe litery) w symbolach chemicznych w tytułach artykułów, np. [16]: „cu-based”, [19]: „ni-plated”. Pozycja [32] – pełne imiona zamiast

inicjałów imion autorów, inny porządek (nazwisko przed imieniem). [37] - literówki w symbolu normy PN-EN ISO 6946:1999. [45] – literówka „k” w oznaczeniu stopnia Kelwina (K); [68] – literówki w nazwisku van der Waals; [80] – małe litery w skrócie „fem”.

Uwaga ogólna: Autor w całej pracy używa niegramatycznego sformułowania „ilość warstw” w odniesieniu do rzeczownika policzalnego. Powinno być „liczba warstw”.

3. Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska mgr. inż. Mateusza Grybczuka jest wartościowym studium dotyczącym wieloskalowego modelowania przewodności cieplnej kompozytów o osnowie metalowej i drugiej fazie w postaci grafenu. Autor wykazał się znajomością różnych metod modelowania i dużą sprawnością w ich implementacji w symulacjach przewodnictwa cieplnego kompozytów miedz-grafen. Uzyskane wyniki mają walory poznawcze i aplikacyjne.

Przedstawione uwagi krytyczne nie umniejszają mojej pozytywnej oceny merytorycznej przedłożonej rozprawy, a są raczej wskazówkami, które elementy pracy należałoby pogłębić w dalszych badaniach.

Uważam, że rozprawa doktorska mgr. inż. Mateusza Grybczuka pt. „Wieloskalowe modelowanie przewodnictwa cieplnego kompozytów metal-grafen” spełnia ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim i wnoszę o jej dopuszczenie do publicznej obrony.

