

Warszawa, 24.04.2023

Prof. dr hab. inż. Waldemar Kaszuwara
Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechniki Warszawskiej
Ul. Wołoska 141
02-507 Warszawa

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Mieszka Kołodzieja pod tytułem:

„Termodynamiczne aspekty tworzenia faz magnetycznie twardych o strukturze tetragonalnej w wybranych stopach na bazie żelaza oraz charakteryzacja ich właściwości fizycznych

Recenzja została opracowana na podstawie pisma, przesłanego przez Dyrektora IFM PAN prof. dr hab. Zbigniewa Trybułę w imieniu Przewodniczącego Rady Naukowej IFM PAN prof. dr hab. Józefa Barnasia, z dnia 15 marca 2023 r. i Uchwały Rady Naukowej IFM PAN nr 27/2023 z dn. 28.02.2023 r.

Intensywny rozwój materiałów magnetycznie twardych, który miał miejsce w ostatnich dekadach XX wieku spowodował, że obecnie światowy rynek tych materiałów został zdominowany przez tanie magnesy ferrytowe o względnie słabych właściwościach magnetycznych oraz droższe materiały Nd-Fe-B o właściwościach znacznie lepszych. W zastosowaniach, w których podstawowym kryterium doboru materiałów magnetycznie twardych jest temperatura pracy, również dominują magnesy typu RE-M (Nd-Fe-B domieszkowane Dy, Co i Cu oraz Sm-Co). W wielu nowoczesnych urządzeniach wytwarzanych w masowej skali liczy się łatwość kształtowania materiału. W takich przypadkach stosowane są często tzw. magnesy wiązane, w których magnetycznie twardy proszek jest związany w polimerowej osnowie, wytwarzane metodami charakterystycznymi dla przetwórstwa polimerów. Z bardzo dobrym skutkiem znajdują tutaj zastosowanie proszki Nd-Fe-B, a zwłaszcza tzw. nanokompozyty magnetycznie twarde bazujące na tych materiałach. Zatem niezależnie od kryteriów doboru, właśnie w grupie materiałów typu RE-M konstruktorzy znajdują najczęściej magnesy zapewniające wysokie właściwości użytkowe urządzeń przy jednoczesnym ograniczaniu ich masy i ceny.

Popyt na metale ziem rzadkich rośnie nieprzerwanie od wielu lat. Jest generowany przez wiele gałęzi przemysłu, i wynika również z rosnącego zapotrzebowania na materiały magnetycznie twarde. Podstawowym problemem dotyczącym podaży metali RE jest wielkość zasobów, ale również skupienie największych złóż w granicach Chin, które realizując celową politykę, zdominowały rynek metali RE i magnesów RE-M. Negatywne skutki tego zjawiska

można było obserwować w roku 2010, kiedy to na skutek decyzji czysto politycznych, światowe ceny metali ziem rzadkich wzrosły o kilkadziesiąt procent w ciągu kilku miesięcy. Są również inne czynniki destabilizujące rynek metali ziem rzadkich takie, jak różny stosunek popytu do podaży dla poszczególnych metali z tej grupy, czy małe zasoby szczególnie ważnych pierwiastków np. dysprozu.

W tym kontekście poszukiwanie nowych materiałów magnetycznie twardych, najlepiej o ograniczonej zawartości metali ziem rzadkich, jest strategicznym kierunkiem badań naukowych. Pierwszym krokiem w takich badaniach jest wytypowanie i wytworzenie fazy ferromagnetycznej o odpowiednich właściwościach tj. o wysokich wartościach namagnesowania nasycenia, anizotropii magnetokrystalicznej i temperatury Curie. Wybór kierunku badań podjętych przez Doktoranta jest zatem całkowicie uzasadniony.

Rozprawa doktorska mgr Mieszka Kołodzieja zawiera prace obliczeniowe oraz badania eksperymentalne, których celem było określenie składu chemicznego i/lub procesu wytwarzania zapewniającego stabilność kilku, wytypowanych na podstawie doniesień literaturowych, faz magnetycznie twardych, a także zbadanie możliwości otrzymania ich w postaci objętościowej. Cel ten został zapisany w rozdziale 1.2, gdzie jednak Doktorant skupił się głównie na celach cząstkowych i zakresie prac przeprowadzonych w ramach poszczególnych publikacji. Ogólny cel łączący poszczególne publikacje jest widoczny w pracy, ale, zdaniem recenzenta, powinien być lepiej wyeksponowany.

Zasadniczą część rozprawy doktorskiej stanowi zbiór 5 współautorskich publikacji. W 4 z nich mgr Mieszko Kołodziej jest pierwszym autorem, a swój udział ocenił dwukrotnie na 50% (wśród 7 współautorów), a dwukrotnie na 70% (dwóch współautorów). W każdej z publikacji brał udział w formułowaniu koncepcji badań, w ich realizacji, opracowaniu wyników, a także był autorem manuskryptu. W trzech z tych publikacji był autorem korespondencyjnym. Publikacje oznaczone jako PUB-1 i PUB-2 pochodzą z cenionych czasopism wydawnictwa Elsevier: *Materials Letters* (*impact factor* 3,574) i *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (*impact factor* 3,097). Publikacje PUB-3 i PUB-4 zostały opublikowane przez wydawnictwo MDPI: *Applied Science* (*impact factor* 2,838) i *Materials* (*impact factor* 3,748). Piąta publikacja (PUB-5) została napisana przez 11 współautorów, a wkład Doktoranta wynosi 15% i polegał na udziale w analizie wyników badań rentgenowskich (obliczenia metodą Williamsona-Halla) i widm mossbauerowskich. Artykuł ukazał się w czasopiśmie *Journal of Alloys and Compounds* (Elsevier) o współczynniku *impact factor* 6,371.

Artykuły zgłaszane do wymienionych czasopism są bardzo wnikliwie recenzowane, a przynajmniej w przypadku wydawnictwa Elsevier, jest bardzo duży udział prac odrzuconych. Dopuszczenie tekstów do publikacji jest dowodem ich dużej wartości merytorycznej.

Mgr Mieszko Kołodziej w swojej rozprawie doktorskiej zbadał możliwość uzyskania trzech typów faz międzymetalicznych: FeNi o strukturze $L1_0$ (PUB-1 i PUB-2), faz typu $ThMn_{12}$ występujących w stopach (Zr, Nd, Ce)-Fe-Si (PUB-3 i PUB-4) oraz faz typu (Fe, Co)₂B domieszkowanych innymi metalami (PUB-5).

W celu otrzymania fazy FeNi $L1_0$ Autor zamierzał wytworzyć stop Fe-Ni zawierający fazę o małym uporządkowaniu tzn. w stanie, w który będzie możliwa intensywna dyfuzja w niskiej temperaturze. Mogłaby to być faza amorficzna, której jednak nie udało się uzyskać. Efekt zmniejszenia uporządkowania uzyskuje się również przy silnym odkształceniu plastycznym. Wprowadza ono do struktury materiału defekty, które przyczyniają się do znacznego zwiększenia szybkości dyfuzji. Uzyskanie stopu w postaci amorficznej nie miało szans powodzenia, czego dowiodły już obliczenia przedstawione w PUB-1. Należy jednak zaznaczyć, że zastosowanie w dalszych pracach metody melt spinning było jak najbardziej celowe, ponieważ pozwoliło na uzyskanie materiału drobnoziarnistego. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń stwierdzono również, że Cu w większym stopniu niż Co może stabilizować fazę amorficzną w stopie. Wnioski z PUB-1 nie zostały wykorzystane w kolejnej pracy. W PUB-2 Doktorant poddał badaniom fragment meteorytu Morasko, zwiększając w nim jedynie zawartość Ni. Za błąd w metodyce badań należy uznać brak dokładnego określenia składu chemicznego badanego stopu. Autor zaznaczył, że zapis $Fe_{51}Ni_{49}$ nie uwzględnia pierwiastków śladowych. Jednak w innych miejscach tekstu podkreśla i podaje przykład z literatury, że pierwiastki te mają decydujące znaczenie. Koncepcja ingerencji w mikrostrukturę materiału była bardzo interesująca. Z pewnością zastosowanie silnego odkształcenia plastycznego do nanokrystalicznego stopu FeNi doprowadziło do znacznego zwiększenia udziału elementów mikrostruktury będących drogami łatwej dyfuzji (dyslokacji i granic ziaren). Metoda HPT pozwala silnie ingerować w mikrostrukturę, jednak uzyskane odkształcenie jest niejednorodne (zmienia się wzdłuż promienia próbki). Należy zaznaczyć, że odkształcenie prowadzi w pierwszej kolejności do zdefektowania na poziomie mikrostruktury, a tylko pośrednio wpływa na strukturę krystaliczną fazy. Ten poziom nieporządku nie pozwolił na uzyskanie fazy FeNi $L1_0$ nawet po długotrwałym wygrzewaniu ($320^{\circ}C/720\text{ h}$).

Część badawcza dotycząca tego wątku pracy jest bardzo interesująca, ale uzyskany wynik jest negatywny. Stanowi wskazówkę dla innych badaczy, że do sukcesu może doprowadzić, zdaniem recenzenta, tylko znaczna ingerencja w skład chemiczny materiału.

W artykule PUB-3 Autorzy podjęli się scharakteryzowania stabilności faz z układu (Zr, Nd, Ce)-Fe-Si. Stosując półempiryczne zależności obliczono entalpie tworzenia fazy amorficznej, roztworów stałych i faz międzymetalicznych. Stwierdzono, że obecność Zr i Si w największym stopniu obniża entalpię tworzenia faz z Fe typu ThMn_{12} . Ce i Nd jako składniki stopu wpływają w podobny sposób na stabilność tych faz. Wyniki symulacji obliczeniowych zostały w pewnym stopniu wykorzystane do zaplanowania badań opisanych w kolejnej publikacji - PUB-4, która jednak nie stanowi weryfikacji badań modelowych, a raczej ich doświadczalną kontynuację. Zbadano wpływ zawartości Nd w stopie $\text{Zr}_{0,4-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0,6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ na jego skład fazowy. Autorzy wykazali, że wzrost zawartości Nd od 0 do 0,3% prowadzi do zmniejszenia udziału fazy magnetycznie twardej typu ThMn_{12} i wzrostu udziału magnetycznie miękkiego roztworu Fe-Si. Strukturę fazową scharakteryzowano bezpośrednio po topieniu składników oraz po ujednorodnieniu stopu w warunkach 1373K/72h. Dużą wartość posiadają wyniki spektroskopii mossbauerowskiej, a także określenie zmian parametrów sieci krystalicznej w zależności od zawartości Nd. Mniej informacji wnoszą natomiast wyniki badań elektronomikroskopowych. Duże znaczenie może mieć stwierdzenie, że zawartość Nd posiada wpływ na udział fazy magnetycznie miękkiej. Przy zastosowaniu badanych stopów jako kompozytów magnetycznie twardych istniałaby możliwość wpływania na udział tej fazy. Szkoda, że Autorzy zrezygnowali z otrzymywania stopów metodą melt spinning, nawet jeśli nie prowadziło to do uzyskania fazy amorficznej. Uzyskanie materiałów nanokrystalicznych, przy strukturze dwufazowej, być może doprowadziłoby do wystąpienia zjawiska podwyższenia remanencji. Kolejnym, kluczowym etapem badań powinno być określenie właściwości magnetycznych uzyskanej fazy typu ThMn_{12} w stopie wyjściowym oraz z dodatkiem Nd. Biorąc pod uwagę deklarację kontynuowania prac, można mieć nadzieję, że Doktorant zaprezentuje takie wyniki w czasie obrony rozprawy doktorskiej. Byłoby to potwierdzenie znaczenia przeprowadzonych prac dla rozwoju tego kierunku badań.

Publikacja PUB-5 dotyczy stopów $(\text{Fe}_{0,7-x}\text{Co}_{0,3-x}\text{M}_{2x})_2\text{B}$, w których stosowano podstawienia W i Re (0,025%). Jest to artykuł prezentujący kompleksowe badania od symulacji ab-initio przez charakterystykę składu fazowego i mikrostruktury próbek, aż po ich właściwości magnetyczne. Niestety wkład Doktoranta w tę publikację był stosunkowo mały, chociaż istotny. Określenie wielkości krystalitów rzeczywiście pozwala na wnioskowanie, że

przyczyną podwyższenia namagnesowania nasycenia może być mikrostruktura (z pewnością nie defekty strukturalne). Właściwości materiału nie wskazują na istnienie odpowiedniego poziomu anizotropii magnetokrystalicznej. Zdaniem recenzenta trudno liczyć na podwyższenie koercji materiału poprzez optymalizację jego mikrostruktury. Podstawowy parametr mikrostruktury wpływający na koercję – wielkość ziarna – jest na takim poziomie, że nie można liczyć na jego znaczące zmniejszenie.

Mgr Mieszko Kołodziej podjął próbę kompleksowego określenia możliwości wytworzenia trzech typów faz magnetycznie twardych, zaczynając od symulacji obliczeniowych aż do uzyskania i badań rzeczywistych stopów. Analiza rozprawy pod kątem jej osiągnięć, prowadzi do stwierdzenia, że potencjał aplikacyjny każdej z badanych faz jest inny. Nie udało się uzyskać fazy FeNi L1₀ – nie sprawdziła się koncepcja zwiększenia szybkości dyfuzji i doprowadzenia do przemiany typu nieporządek - porządek. W tym przypadku również podstawowe wyniki obliczeń nie zostały uwzględnione w pracach eksperymentalnych (Doktorant nie próbował zwiększyć np. zawartości Cu w stopie). Badania fazy typu ThMn₁₂ z układu (Zr, Nd, Ce)-Fe-Si doprowadziły do bardzo interesujących rezultatów i są z pewnością warte kontynuowania. Konieczne jest przeprowadzenie badań właściwości magnetycznych uzyskanych stopów, co powinno być podstawą do decyzji o podjęciu prac nad optymalizacją ich mikrostruktury. Jeszcze dalej zaawansowane zostały prace nad fazą (Fe, Co, M)₂B, gdzie określono właściwości magnetyczne uzyskanych stopów. Ostatecznie o możliwości wykorzystania tych faz do wytworzenia materiałów magnetycznie twardych zdecydują ich właściwości magnetyczne i możliwości ingerencji w mikrostrukturę.

Rozprawa doktorska mgr Mieszka Kołodzieja jest zakończona 12 wnioskami (po 4 wnioski dotyczące każdej z grupy badanych stopów). Wydaje się, że chęć podsumowania każdego z poruszanych tematów według jednego schematu sprawiła, że niektóre z wniosków nie prezentują osiągnięć pracy, a często opisują przeprowadzone eksperymenty lub przedstawiają propozycje dalszych badań. Zdaniem recenzenta zabrakło całościowego ustosunkowania się Autora do uzyskanych wyników. Bardzo formalnie sformułowane wnioski nie mogą zastąpić autorskiej oceny wyników, a zwłaszcza perspektyw ich wykorzystania. Interesująca byłaby również opinia o wartości rezultatów zastosowanych metod obliczeniowych (metody opartej na modelu Miedemy i metod ab-initio) w konfrontacji z rzeczywistymi stopami. Obrona rozprawy doktorskiej będzie okazją do przedstawienia takiej opinii.

Układ redakcyjny rozprawy doktorskiej pozwala w czytelny sposób uzupełnić informacje zawarte w jej podstawowej części – w wybranych publikacjach naukowych. Z

pewnością bardziej wyeksponowany powinien być główny cel badań, zwłaszcza w sytuacji gdy rozprawa nie zawiera tezy badawczej. Zabrakło również, jak już wspomniano, oceny perspektyw wykorzystania badanych materiałów.

Tematyka pracy lokuje się pomiędzy naukami fizycznymi a inżynierią materiałową, co sprzyja powstawaniu niejasności w terminologii. Przede wszystkim należy zakwestionować wymienne stosowanie pojęć „faza międzymetaliczna” i „związek międzymetaliczny”. Pierwszy z wymienionych terminów jest prawidłowy. Drugi jest zrozumiały, dopóki nie stosuje się formy skróconej „związek”. Słowo „związek” kojarzy się już jednoznacznie ze związkiem chemicznym, czyli przeciwieństwem fazy międzymetalicznej.

Tekst jest napisany poprawnym językiem i zawiera tylko pojedyncze błędy redakcyjne (np. stosowanie kropek na końcu podpisów rysunków i tabel - str. 11 i 24) lub błędne sformułowania (np.: „najbardziej optymalne” - str. 40). Nie można też zgodzić się ze stwierdzeniem, że wiązania jonowe są silniejsze od kowalencyjnych (strona 20, rozdział 2.2.3 wiersz 7). Na błędy te zwracam uwagę jedynie z poczucia obowiązku.

Generalnie można stwierdzić, że badania przeprowadzone przy znaczącym udziale mgr Mieszka Kołodzieja, opisane w przedstawionych publikacjach, stanowią Jego wkład w poszukiwanie nowych faz, które mogą stać się podstawą do opracowania nowych materiałów magnetycznie twardych. Uzyskane rezultaty są bardzo dobrze udokumentowane dzięki zastosowaniu zaawansowanych metod badawczych, jednak nie dają dużej nadziei na możliwość zastosowania badanych materiałów. Będą zapewne przydatne dla innych badaczy w dalszych pracach nad każdym z opisanych stopów. W czasie obrony rozprawy doktorskiej oczekiwałbym również pewnej syntezy wiedzy, o którą wzbogaciła się, dzięki tym publikacjom, literatura tematu. Uzyskane wyniki stanowią dobrą podstawę nie tylko do wnioskowania na temat potencjału badanych materiałów, ale również do oceny przydatności prac obliczeniowych przy planowaniu badań doświadczalnych.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Mieszka Kołodzieja spełnia wymagania określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.) i wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

/podpisał: prof. dr hab. Waldemar Kaszuwara