

Prof. dr hab. inż. Jerzy Wysocki

Katedra Fizyki

Wydział Inżynierii Produkcji
i Technologii Materiałów

Politechnika Częstochowska

Al. Armii Krajowej 19

42-200 Częstochowa

tel.: (34) 325-06-18; (34) 325-07-95

e-mail: jerzy.wyslocki@pcz.pl

R E C E N Z J A

pracy doktorskiej mgr Mieszko Kołodzieja na temat:

**„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 Umowy o dzieło nr 10/ES/D/2023
z dnia 16.03.2023 r. pomiędzy Instytutem Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu
a prof. dr hab. inż. Jerzym Wysockim

1. Wybór tematyki pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Mieszko Kołodzieja zatytułowana:
„Termodynamiczne aspekty tworzenia faz magnetycznie twardych o strukturze tetragonalnej
w wybranych stopach na bazie żelaza oraz charakteryzacja ich właściwości fizycznych”
została wykonana w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu pod promotorską
opieką Pana dr hab. inż. Zbigniewa Śniadeckiego oraz Pani dr hab. inż. Agnieszki Grabias,
profesor instytutu, jako promotor pomocniczy.

Rozprawa doktorska dotyczy określenia możliwości wytworzenia wybranych faz
magnetycznie twardych na bazie żelaza o strukturze tetragonalnej a także wyznaczenia
warunków ich stabilności oraz charakteryzacji ich właściwości fizycznych.

Zakres pracy doktorskiej mgr Mieszko Kołodzieja, nawet przy tak ogólnym
sformułowaniu, doskonale wpisuje się w obszar badań eksperymentalnych z uwzględnieniem
interpretacji teoretycznej, w szczególności procesów krystalizacji zachodzących w stopach
metastabilnych strukturalnie a także poszukiwań nowych materiałów magnetycznych
realizowanych w Zakładzie Stopów Magnetycznych oraz jest integralnie związany
z tematyką badań, uprawianą z powodzeniem przez Pana dr hab. inż. Zbigniewa
Śniadeckiego.

Zakres pracy doktorskiej także doskonale wpisuje się w obserwowane w ostatnich latach kierunki badań światowych, zmierzające do poszukiwań nowych materiałów magnetycznie twardych z ograniczoną zawartością pierwiastków ziem rzadkich lub wręcz nie posiadających ich w swym składzie. Dlatego wybór tej tematyki pracy doktorskiej należy uznać za właściwy, zarówno ze względu na jej ważność jak i aktualność. Zgodnie z literaturą przedmiotu recenzowana praca doktorska zawiera nie tylko elementy nowości naukowej ale i oryginalności. W pracy przeprowadzono również obliczenia wielkości termodynamicznych, jak np. entalpii tworzenia poszczególnych faz podczas procesu syntezy materiałów metalicznych. Takie podejście do zagadnienia pozwoliło na optymalizację składu chemicznego a także odpowiedni dobór metod wytwarzania mając na względzie poprawę stabilności i możliwość wytworzenia poszukiwanych faz.

2. Opinia merytoryczna

Recenzowana rozprawa doktorska mgr Mieszko Kołodzieja ma formę zbioru powiązanych tematycznie artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych. Składa się na nią pięć oryginalnych prac [PUB-1 - PUB-5], które ukazały się w następujących czasopismach: [PUB-1]: Materials Letters (IF=3,574, lista ministerialna 70 pkt.); [PUB-2]: Journal of Magnetism and Magnetic Materials (IF=3,097, lista ministerialna 100 pkt.); [PUB-3]: Applied Sciences (IF=2,838, lista ministerialna 70 pkt.); [PUB-4]: Materials (IF=3,748, lista ministerialna 140 pkt.); [PUB-5]: Applied Sciences (IF=6,371, lista ministerialna 100 pkt.). Celowo przytoczyłem wartości współczynników oddziaływania (Impact Factor, IF) i punktację ministerialną tych publikacji aby pokazać, że choć może nie należą one do rekordowo wysokich, jednakże świadczą o ich akceptowalnej renomie w międzynarodowym środowisku naukowym. Opublikowanie tych artykułów w podanych czasopismach oznacza, że zostały one poddane ocenie eksperckiej przez recenzentów i uzyskały pozytywną ocenę oraz spełniły wymagania stawiane przez edytorów tych wydawnictw. Sumaryczny Impact Factor tych publikacji wynosi 19,628, co daje średni IF przypadający na jedną pracę równy 3,926. Wartość tego współczynnika dodatkowo potwierdza wysoką wartość tych prac.

Kopie pięciu artykułów (łącznie 44 strony), stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej, zostały zamieszczone w osobnym opracowaniu, na które składają się następujące części: Streszczenie (w języku polskim i angielskim), Lista publikacji stanowiących treść rozprawy doktorskiej (w kolejności omawiania), Komentarz, Omówienie publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, Wnioski, a także Bibliografia (podano 90

pozycji). Łącznie wymienione przez mnie rozdziały (oprócz kopii artykułów) stanowią 51 stron. Opracowanie uzupełniają Oświadczenia (zarówno autora rozprawy jak i 17 współautorów publikacji) dotyczące wkładu pracy w badania, opracowanie wyników i przygotowanie publikacji).

Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej są wieloautorskie (dwie prace z 2 współautorami, dwie prace z 7 współautorami i jedna z 11 współautorami). W czterech pracach mgr inż. Mieszko Kołodziej jest pierwszym autorem, co potwierdza istotny wkład pracy zarówno w formułowanie koncepcji pracy, prowadzenie badań, analizę wyników jak i przygotowywanie rękopisu. Niezwykle trudne jest procentowe określenie własnego wkładu pracy w powstanie danego artykułu. Doktorant wysoko określa swój wkład pracy ale nie mam podstaw do zakwestionowania tego. Może bardziej obiektywnym byłoby gdyby wszyscy współautorzy określali swój udział procentowo, dbając o to aby finalnie zmieścić się w 100%. Mgr inż. Mieszko Kołodziej w 4 pracach określa siebie jako autora wiodącego, a swój wkład ocenia odpowiednio na: 50% (przy 7 autorach), 70% (przy 2 autorach), 70% (przy 2 autorach), 50% (przy 7 autorach), natomiast w jednej pracy swój udział określa na 15% (przy 11 autorach). Dodatkowym faktem potwierdzającym dla mnie dominujący wkład Doktoranta w powstanie publikacji jest to, że w 3 publikacjach jest autorem korespondencyjnym.

W pierwszej części Komentarza, po wprowadzeniu w tematykę swych badań, mgr inż. Mieszko Kołodziej określił w sposób zwięzły ale klarowny motywację i cel badań. Dla pierwszego etapu badań, który stanowiły obliczenia, głównym celem było określenie i porównanie entalpii tworzenia poszczególnych faz w szerokim zakresie składów dla zoptymalizowania składów wyjściowych pod względem poprawy stabilności wybranych faz i możliwości ich wytworzenia. W dalszych badaniach Autor eksperymentalnie weryfikował wyniki obliczeń i określał wybrane właściwości otrzymanych stopów. Badania przeprowadzono na trzech grupach stopów: (i) Fe-Ni z dodatkami innych pierwiastków, w tym Co i Cu; (ii) $Zr_{0,4-x}Nd_xCe_{0,6}Fe_{10}Si_2$ ($0 \leq x \leq 0,3$) oraz (iii) $(Fe_{0,7-x}Co_{0,3-x}M_{2x})_2B$ ($M=W, Re; x=0; 0,025$). Na podkreślenie zasługuje jasne i precyzyjne określenie celów pracy doktorskiej poprzez wyznaczenie celów badań dla poszczególnych analizowanych materiałów oraz określenie aktualnego stanu wiedzy dla półempirycznych metod obliczeniowych. Ta część, jak również następna, tj. Wybrane zagadnienia teoretyczne, stanowi mocną stronę pracy, ponieważ napisana jest w sposób zwarty, syntetyczny, w niezbędnej objętości dla zrozumienia wyników przedstawionych w publikacjach doktorskiego cyklu. Zostały tu omówione zagadnienia dotyczące termodynamiki a dokładniej funkcje stanu reprezentatywne

dla danego układu i warunków a także rodzaje faz charakterystyczne dla stopów metali: roztwór stały, faza amorficzna, faza międzymetaliczna. Autor omawia także podstawowe pojęcia dotyczące uporządkowania magnetycznego czyli ferromagnetyzmu, anizotropii magnetycznej i faz magnetycznie twardych. Opis jest prawidłowy, stosowane jest poprawne słownictwo a użyty język powoduje, że tekst jest zrozumiały mimo swej skrótowości, co zaliczam Autorowi na plus. **Dlatego uważam, że przedstawiona rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną mgr Mieszka Kołodzieja, wykraczającą poza dyscyplinę w której ubiega się o nadanie stopnia, tj. nauki fizyczne.**

Kolejny rozdział Komentarza przynosi przedstawienie metod obliczeniowych stosowanych w poszczególnych publikacjach. Są tu omówione: półempiryczny model Miedemy, pozwalający wyznaczyć entalpię tworzenia stopów oraz inne wielkości termodynamiczne charakteryzujące stabilność faz i możliwość ich formowania a także metoda Williamsona-Halla służąca do oszacowania rozmiarów krystalitów oraz wielkości naprężeń występujących w stopach.

Autor omówił również sposób wytwarzania stopów, który przede wszystkim polegał na syntezie w piecu łukowym i późniejszym, w zależności od przyjętego celu, gwałtownemu schładzaniu metodą jednego walca (melt-spinning), skręcaniu pod wysokim ciśnieniem HPT (high pressure torsion) i/lub wygrzewaniu izotermicznemu. Rozdział ten świadczy o tym, że mgr Mieszko Kołodziej dobrze opanował metody wytwarzania stopów.

Na podkreślenie również zasługuje stosowanie przez Doktoranta wzajemnie uzupełniających się różnorodnych metod i technik pomiarowych, zarówno makroskopowych jak i mikroskopowych, takich jak dyfrakcja rentgenowska, spektroskopia mössbauerowska, transmisyjna mikroskopia elektronowa, różnicowa kalorymetria skaningowa czy magnetometria wibracyjna. To stosowanie komplementarnych metod badawczych świadczy o dużej sprawności eksperymentatorskiej mgr Mieszko Kołodzieja i właściwym przygotowaniu do prowadzenia badań. **Dlatego uważam, że mgr Mieszko Kołodziej wykazał w rozprawie doktorskiej posiadaną umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.**

Kolejny rozdział przynosi omówienie głównych założeń, przedstawienie otrzymanych wyników i wyciągnięte z nich wnioski zawarte w cyklu 5 publikacji składających się na recenzowaną rozprawę doktorską. Ta część pracy odpowiada części doświadczałnej, tzw. badaniom własnym, zawartym w klasycznych, tj. pisanych w formie monografii rozpraw doktorskich.

Według mojej opinii, zakres badań zrealizowany w ramach recenzowanej pracy doktorskiej jest bardzo obszerny i przeprowadzony zgodnie z założonymi planami badawczymi. Świadczy on o bardzo dobrym połączeniu posiadanej ogromnej wiedzy Doktoranta z zakresu tworzenia faz magnetycznie twardych w wybranych stopach na bazie żelaza ze zdolnościami eksperymentatora.

W mojej ocenie do ważnych i nowych wyników badań zawartych w pracy mgr Mieszko Kołodzieja, mieszczącej się w ramach dyscypliny nauki fizyczne, należy zaliczyć przede wszystkim:

(i) dla stopów na bazie Fe-Ni

- stwierdzenie, że wyniki obliczeń półempirycznych wskazują na stabilność roztworu stałego w całym zakresie składów dla stopów dwuskładnikowych;
- określenie roli Co i Cu w procesie tworzenia poszczególnych faz w tetrataenicie i poprawę zdolności do zeszklenia dla stopów bogatych w Cu iubożonych w Fe;
- badania synchrotronowe oraz wyznaczenie pola anizotropii z pomiarów magnetycznych może być przydatne w określaniu źródła zmian właściwości magnetycznych.

(ii) dla stopów $Zr_{0,4-x}Nd_xCe_{0,6}Fe_{10}Si_2$ ($0 \leq x \leq 0,3$)

- potwierdzenie w obliczeniach półempirycznych wpływu Zr i Si na znaczne obniżenie entalpii tworzenia fazy typu $ThMn_{12}$ i następnie jej wytworzenie w znacznej objętości;
- wykazanie, że obecność Zr i Si równoważy negatywny wpływ podstawienia Nd na stabilność struktury typu $ThMn_{12}$; możliwe jest jednak zachowanie znacznego udziału tej fazy w przypadku zastąpienia 75% cyrkonu neodymem;
- potwierdzenie, że atomy Si dyfundują także do struktury fazy α -Fe a nie tylko wbudowują się w strukturę fazy typu $ThMn_{12}$;

(iii) dla związków $(Fe_{0,7-x}Co_{0,3-x}M_{2x})_2B$ ($M=W, Re; x=0; 0,025$)

- zastosowana metoda syntezy - krystalizacja amorficznych prekursorów, umożliwia otrzymanie jednofazowych związków o strukturze typu Fe_2B , co jest nowym wynikiem, ponieważ dotychczas w literaturze podawano tworzenie wielofazowego stopu w przypadku podstawienia W;

- stwierdzono, stosując różnicową kalorymetrię skaningową, że najbardziej stabilna spośród badanych stopów jest faza amorficzna z Re, co zostało potwierdzone poprzez pomiary mössbauerowskie w funkcji natężenia pola wysokiej częstotliwości, w których próbki mniej stabilne ulegały procesowi krystalizacji.

Dlatego uważam, że wyniki otrzymane przez mgr Mieszko Kołodzieja i zaprezentowane w recenzowanej pracy doktorskiej sprawiają, że rozprawa ta stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Tak więc z całym przekonaniem mogę stwierdzić, że mgr Mieszko Kołodziej osiągnął zamierzony cel pracy doktorskiej i wykazał dojrzałość, dociekliwość i kompetencję przy jego realizacji i właściwej interpretacji otrzymanych wyników.

3. Uwagi do pracy

Jeszcze raz pragnę podkreślić, że moja ogólna ocena recenzowanej pracy doktorskiej mgr Mieszko Kołodzieja jest bardzo pozytywna, co sędzę powinno być widoczne w tym co dotychczas napisałem. W pracy nie znalazłam zdań, które budziłyby moje jakiegokolwiek merytoryczne wątpliwości. Jednakże z obowiązku recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na pewne zagadnienia i prosić Doktoranta o ustosunkowanie się do nich w dyskusji w trakcie obrony, traktując je bardziej jako element nawiązania dysputy naukowej, a nie formułowania zastrzeżeń:

1. Czym kierował się Doktorant wybierając takie a nie inne składniki chemiczne badanych materiałów?
2. Na stronie 10 Doktorant pisze: „Pomysł na prace badawcze opisane w pracy doktorskiej ściśle wiąże się z ostatnimi trendami w rozwoju materiałów magnetycznie twardych bez pierwiastków ziem rzadkich lub z ich ograniczoną zawartością”. Proszę o podanie przykładów takich materiałów magnetycznie twardych (oprócz badanych w pracy), najlepiej nie tylko bez pierwiastków ziem rzadkich ale również bez pierwiastków ferromagnetycznych.
3. Czy możliwe jest wytworzenie fazy $L1_0$ w wyniku mechanicznej syntezy i obróbki cieplnej w polu magnetycznym?
4. Kilkakrotnie podkreślałem w recenzji, że praca doktorska została przygotowana bardzo starannie, z właściwą korektą i poprawnym językiem. Tym bardziej dziwi pisanie na str. 9, że stale są związkami czy też „związki AlNiCo”.

4. Podsumowanie i wniosek końcowy

Podsumowując, stwierdzam, że praca doktorska mgr Mieszko Kołodzieja stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie nauki fizyczne, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Opiniowaną rozprawę doktorską oceniam bardzo pozytywnie. Autor pracy podjął współczesny i aktualny temat badawczy oraz wykazał się dobrą orientacją w przedmiocie badań, a także dużym stopniem samodzielności naukowej i inwencji badawczej. Praca doktorska jest dowodem na to, że mgr Mieszko Kołodziej potrafi zaplanować i zrealizować badania naukowe przy wykorzystaniu dobrze dobranych metod badawczych. Praca ta przedstawia odpowiedni poziom naukowy i zawiera szereg nowych wartościowych rezultatów. Stwierdzam przy tym, że cel pracy doktorskiej mgr Mieszko Kołodzieja został osiągnięty, a do jego realizacji użyto właściwych metod badań doświadczalnych, co zostało odpowiednio udokumentowane.

Podsumowując stwierdzam, że opiniowana praca mgr Mieszko Kołodzieja zatytułowana: „Termodynamiczne aspekty tworzenia faz magnetycznie twardych o strukturze tetragonalnej w wybranych stopach na bazie żelaza oraz charakteryzacja ich właściwości fizycznych” spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim określone w stosownych przepisach w dyscyplinie nauki fizyczne, wobec czego wnoszę o dopuszczenie mgr Mieszko Kołodzieja do publicznej dyskusji nad Jego rozprawą doktorską przed Radą Naukową Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu.

/podpisał: prof. dr hab. Jerzy Wysocki

Częstochowa, dnia 10 maja 2023 r.