

prof. dr hab. Grażyna Chełkowska  
Instytut Fizyki *im. Augusta Chełkowskiego*  
ul. 75 Pułku Piechoty 1A  
41-500 Chorzów  
Uniwersytet Śląski  
w Katowicach

Katowice 06.05. 2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Mieszka Kołodzieja zatytułowana:

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

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska, której autorem jest mgr Mieszko Kołodziej została wykonana w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu pod kierunkiem dra hab. inż. Zbigniewa Śniadeckiego i dotyczy określenia stabilności oraz możliwości wytworzenia wybranych faz magnetycznie twardych na bazie żelaza o strukturze tetragonalnej, wyznaczenia warunków ich stabilności oraz charakteryzacji ich właściwości fizycznych. Rozprawę doktorską stanowi cykl pięciu publikacji, do których dołączony jest przewodnik z pięciopunktowym *Komentarzem*, przedstawiającym: motywację i cel badań oraz aktualny stan wiedzy na temat badanych materiałów (punkt pierwszy), wybrane zagadnienia teoretyczne (punkt drugi), metody obliczeniowe stosowane w badaniach oraz sposób wytwarzania stopów i metody pomiarowe (punkt trzeci i czwarty), wyniki badań zawarte w poszczególnych publikacjach z cyklu (punkt piąty) oraz najważniejsze wnioski z nich wynikające (punkt szósty). Przewodnik opatrzony jest streszczeniem w języku polskim i angielskim, zawiera bibliografię z dziewięćdziesięcioma pozycjami literaturowymi oraz dołączone publikacje z cyklu.

Prace będące podstawą rozprawy doktorskiej mgra Mieszka Kołodzieja opublikowane były w latach 2020 – 2023, są one wieloautorskie, w czterech z nich Doktorant jest pierwszym autorem, a w jednej ostatnim. Z załączonego do dokumentacji oświadczenia wynika, że w pracach, w których jest pierwszym autorem jego rola w badaniach, analizie wyników i edycji pracy była wiodąca, a udział szacowany jest na 50 – 70%.

Prace wchodzące w cykl publikacji stanowiących podstawę pracy doktorskiej wpisują się w obserwowany w ostatnich latach trend w poszukiwaniu materiałów magnetycznie

twardych bez pierwiastków ziem rzadkich, lub z ich ograniczoną zawartością. Należy podkreślić, że Doktorant podjął się nietłatwego zadania jakim jest uzyskanie tetragonalnej fazy  $L1_0$  w materiałach objętościowych na drodze wprowadzania domieszek, które stabilizując strukturę nie pogarszałyby właściwości magnetycznych tych materiałów.

Wyniki prezentowane w publikacjach zawierają dane eksperymentalne oraz obliczenia teoretyczne entalpii tworzenia poszczególnych faz konkurujących ze sobą podczas syntezy materiałów, które Doktorant wybrał do badań. Obliczenia miały na celu optymalizację składu chemicznego oraz dobór metod wytwarzania pod kątem poprawy stabilności oraz możliwości wytworzenia pożądaných faz.

Doktorant wykonał obliczenia bazujące na półempirycznym modelu Miedemy oraz wykorzystał metodę Williamsona-Halla do oszacowania rozmiarów krystalitów oraz wielkości naprężeń występujących w stopach, co pozwoliło w szczególności na obserwację zmian wywołanych skręcaniem próbek pod wysokim ciśnieniem. Zasadę i sposób tych obliczeń przedstawiony został w paragrafach 3.1 oraz 3.2 Komentarza. W pierwszym z nich, Doktorant opisał sposób obliczania entalpii tworzenia faz w stopach dwu oraz trójskładnikowych w ramach modelu Midemy, a w kolejnym, przybliżył metodę Williamsona-Halla. W piątej publikacji cyklu zastosowano też obliczenia *ab initio*, te jednak wykonane były przez innych autorów.

W związku z obliczeniami entalpii w stopach dwu i trójskładnikowych, będę miała w czasie obrony pytanie do Doktoranta, w jaki sposób uwzględniał nieporządek strukturalny w tych obliczeniach.

Prace wchodzące w skład cyklu przeprowadzono dla trzech grup stopów o strukturze tetragonalnej  $L1_0$ :

- (1) Fe-Ni z dodatkami innych pierwiastków, w tym Co i Cu;
- (2)  $Zr_{0,4-x}Nd_xCe_{0,6}Fe_{10}Si_2$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) oraz
- (3)  $(Fe_{0,7-x}Co_{0,3-x}M_{2x})_2B$  ( $M = W, Re; x = 0; 0,025$ ).

Stopy wymienione w punkcie pierwszym (Fe – Ni) reprezentowane są w dwóch pierwszych publikacjach cyklu i opublikowane w *Materials Letters* oraz *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* w 2022 r. Grupa stopów wymienionych w punkcie drugim stanowiła podstawę dwóch kolejnych publikacji z cyklu, opublikowanych w 2023 r w *Applied Sciences* oraz *Materials*. Wymienione w punkcie trzecim układy z borem stały się podstawą piątej publikacji, opublikowanej w 2022 r w *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.

Sposób wytwarzania materiałów do badań był kluczowy, z punktu widzenia ich dalszych właściwości. Podstawową metodą wykorzystywaną do tego celu była synteza w piecu łukowym w atmosferze ochronnej argonu. Stopy metaliczne  $Zr_{0,4-x}Nd_xCe_{0,6}Fe_{10}Si_2$  i  $(Fe_{0,7-x}Co_{0,3-x}M_{2x})_2B$ , bezpośrednio po topieniu próbki ulegały powolnemu schładzaniu do temperatury pokojowej. W przypadku stopów na bazie Fe i Ni, prekursor stanowiły metaliczne fragmenty meteorytu Morasko. W przypadku stopów wytworzonych na jego bazie oraz związków  $(Fe_{0,7-x}Co_{0,3-x}M_{2x})_2B$ , otrzymane poprzez topienie łukowe polikrystaliczne próbki były następnie topione indukcyjnie, po czym gwałtownie schładzane na powierzchni wirującego miedzianego walca. Tą metodą uzyskano taśmy Fe-Ni o strukturze krystalicznej charakteryzującej się większym nieporządkiem topologicznym i chemicznym niż w stopach wyjściowych, a w przypadku niektórych składów stopów  $(Fe_{0,7-x}Co_{0,3-x}M_{2x})_2B$ , otrzymano strukturę amorficzną. W kolejnym etapie procesu technologicznego próbki dodatkowo wygrzewano. Taśmy metaliczne Fe-Ni poddano również skręcaniu pod wysokim ciśnieniem, co wykonane zostało w Karlsruhe Institute of Technology w Niemczech. Zabieg ten miał na celu wprowadzenie defektów strukturalnych, a co za tym idzie przyspieszenia procesu dyfuzji w przeprowadzanym na kolejnym etapie procesie wygrzewania izotermicznego.

W celu określenia struktury krystalicznej oraz charakteryzacji podstawowych właściwości wytworzonych materiałów, Doktorant wykorzystał szereg technik makroskopowych i mikroskopowych, takich jak dyfrakcja rentgenowska, magnetometria wibracyjna, spektroskopia Mössbauera, różnicowa kalorymetria skaningowa oraz transmisyjna mikroskopia elektronowa. Typy urządzeń na których przeprowadzone były badania oraz warunki pomiarów Doktorant szczegółowo opisuje w kolejnych podpunktach czwartego punktu Komentarza.

W pierwszej z wymienionych w cyklu publikacji przeprowadzono obliczenia wartości entalpii tworzenia faz krystalicznych i amorficznych w stopach Fe-Ni metodą bazującą na modelu Miedemy. Określono także wpływ podstawienia Cu i Co na możliwość tworzenia tych faz oraz wprowadzenia nieporządku strukturalnego (w celu przyspieszenia procesu dyfuzji Fe i Ni w rzeczywistych stopach). Z obliczeń wynikało, że dla podstawień Co w pełnym zakresie składów preferowane będzie tworzenie się roztworu stałego. Odmienne wyniki otrzymano dla układów Ni-Fe-Cu. Na bazie wyników obliczeń zaplanowano procedurę syntezy stopów Fe-Ni pod kątem zwiększenia w nich stopnia nieuporządkowania strukturalnego.

W drugiej publikacji cyklu omówiono wyniki badań strukturalnych i magnetycznych dla stopu FeNi zawierającego niewielkie ilości pierwiastków występujących naturalnie w metalicznej części meteorytu Morasko (zawierającej poszukiwaną twardą magnetycznie fazę L1<sub>0</sub>). Poddanie próbek tego stopu różnym zabiegom technologicznym, włącznie ze skręcaniem pod dużym ciśnieniem, nie dały oczekiwanego rezultatu, pożądana faza tetragonalna była nieobecna w syntezowanych próbkach, a przynajmniej na tym etapie badań i przy zastosowanych technikach pomiarowych nie udało się jej zarejestrować.

W trzeciej publikacji cyklu przeprowadzono analizę wyników obliczeń wielkości termodynamicznych m.in. entalpii tworzenia, która pozwoliła na scharakteryzowanie stabilności faz występujących w stopach o różnej zawartości żelaza, zawierających takie pierwiastki jak Si, Zr, Nd, Ce, pod kątem możliwości poprawy stabilności faz krystalizujących w strukturze typu ThMn<sub>12</sub>. Porównano i poddano dyskusji obszary stabilności fazy amorficznej oraz możliwe sposoby jej stabilizacji, a następnie tej samej analizie poddano roztwory stałe i związki międzymetaliczne. Na podstawie otrzymanych danych stwierdzono, że znaczna różnica promieni atomowych zastosowanych podstawników ma decydujące znaczenie w procesie krystalizacji i stabilizacji badanych stopów. Zauważono też, że podstawienie Ce i Nd ma podobny wpływ na wartości entalpii tworzenia. Stąd podjęto decyzję o próbie podstawienia Nd w stopie Zr<sub>0,4</sub>Ce<sub>0,6</sub>Fe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub>.

W czwartej publikacji cyklu określono wpływ podstawienia Nd w miejsce Zr na stabilność fazy typu 1:12 oraz na skład fazowy i strukturę krystaliczną poszczególnych faz. Przeanalizowano właściwości stopów bezpośrednio po topieniu w piecu łukowym oraz po izotermicznym wygrzewaniu. Badania wykazały, że im większa zawartość Nd, tym struktura ThMn<sub>12</sub> staje się mniej stabilna, lecz przy obranej procedurze możliwe jest zachowanie znacznego udziału tej fazy nawet w przypadku zastąpienia 75% cyrkonu neodymem. Stwierdzono ponadto, że zarówno Zr jak i Si stabilizują strukturę ThMn<sub>12</sub> w związkach na bazie żelaza umożliwiając podstawienie niewielkimi ilościami atomów neodymu. Uzyskane wyniki zainspirowały autorów do wytworzenia w przyszłości kompozytu typu *exchange-spring*, z zastrzeżeniem konieczności optymalizacji mikrostruktury w celu otrzymania odpowiedniego stosunku zawartości fazy magnetycznie twardej, typu ThMn<sub>12</sub>, i miękkiej  $\alpha$ -(Fe,Si).

W związku z powyższą sugestią będę miała pytanie do Doktoranta w czasie obrony, które z nabytych przez niego doświadczeń, podczas dotychczasowych badań, chciałby wykorzystać

podczas poszukiwania właściwej metody uzyskania odpowiedniego stosunku faz magnetycznie twardej i miękkiej.

W piątej publikacji cyklu Doktorant brał udział w analizie danych dyfrakcyjnych (wykorzystując metodę Williamsona-Halla) oraz spektroskopowych dla związków  $(\text{Fe}_{0,7-x}\text{Co}_{0,3-x}\text{M}_{2x})_2\text{B}$ , gdzie za Fe i Co podstawiono niewielką ilość W i Re ( $x = 0,025$ ). Przeprowadzone obliczenia *ab-initio* przewidywały, że dla podstawienia Re można spodziewać się znacznego wzrostu anizotropii magnetokrystalicznej w tych związkach. Badania eksperymentalne, nie potwierdziły jednak tych oczekiwań, nie jest wykluczone, że po ewentualnej optymalizacji mikrostruktury nastąpi poprawa właściwości magnetycznie twardych.

Przedstawioną mi do recenzji pracę doktorską mgra Mieszka Kołodzieja oceniam bardzo wysoko. Prezentowana w niej tematyka jest bardzo ważna i aktualna. Prace stanowiące podstawę doktoratu opublikowane zostały w wysoko punktowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, w czterech z nich rola Doktoranta była wiodąca. Sekwencja prezentowanych publikacji była przemyślana, kolejne prace bazowały na wcześniejszych doświadczeniach i wysnutych z nich wnioskach. Co więcej, badania eksperymentalne były wspierane, jak również motywowane obliczeniami teoretycznymi, które w większości Doktorant przeprowadził osobiście.

Wobec powyższych argumentów, stwierdzam, że praca doktorska pana mgra Mieszka Kołodzieja spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w *Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora i wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Wnioskuję również o wyróżnienie Jego pracy doktorskiej.*

*/podpisała: prof. dr hab. Grażyna Chelkowska*