

Recenzja
pracy doktorskiej mgr. inż. Bartosza Płoszaja
p.t. „Wytwarzanie, badania struktury, wpływ obróbki cieplnej na
właściwości szybkochłodzonych stopów na bazie żelaza” wykonana na
zlecenie Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki
Częstochowskiej

Charakterystyka zagadnienia

Praca doktorska mgr. inż. Bartosza Płoszaja dotyczy wytwarzania oraz optymalizacji właściwości magnetycznych amorficznych i nanokrystalicznych stopów na bazie żelaza, otrzymywanych metodą szybkiego chłodzenia z fazy ciekłej (odlewania na wirujący walec miedziany). Amorficzne i nanokrystaliczne stopy magnetyczne na bazie żelaza charakteryzują się bardzo niską koercją, wysoką przenikalnością magnetyczną oraz małymi stratami energii, wynikającymi z braku lub silnego ograniczenia struktury krystalicznej. Dzięki tym właściwościom przewyższają klasyczne materiały magnetyczne, szczególnie w zastosowaniach o podwyższonej częstotliwości. Stopy amorficzne znajdują zastosowanie głównie w energooszczędnych transformatorach, silnikach i generatorach, a stopy nanokrystaliczne – w precyzyjnych elementach elektroniki mocy i filtrach EMC (Electromagnetic Compatibility), służących do ograniczania zakłóceń elektromagnetycznych. Ich wykorzystanie ma istotne znaczenie technologiczne i ekologiczne, przyczyniając się do poprawy sprawności urządzeń i redukcji strat energetycznych. Podjęta przez Doktoranta tematyka wpisuje się w strategię badań i innowacji Unii Europejskiej, zielonej transformacji energetycznej i cyfrowej oraz konkurencyjności przemysłowej i autonomii technologicznej.

Doktorant postawił sobie ambitne zadanie poprawy właściwości technologicznych oraz właściwości magnetycznych stopów FeCoZrHfBSi

poprzez wprowadzenie dodatku Si oraz specjalną obróbkę cieplną gotowych taśm. Dodatek Si w tych stopach jest kluczowy dla uzyskania stabilnej struktury amorficznej lub nanokrystalicznej oraz dla optymalizacji miękkich właściwości magnetycznych, zwłaszcza niskiej koercji, małych strat i wydajnej pracy w wysokich częstotliwościach. Izotermiczne wygrzewanie poniżej temperatury krystalizacji prowadzi do redukcji naprężeń wewnętrznych, umożliwia wydzielenie drobnych, jednorodnych ziaren nanokrystalicznych w amorficznej osnowie oraz zwiększa stabilność struktury i właściwości wyrobu w czasie eksploatacji. Przeprowadził wieloetapowe badania, które obejmowały, obok wytworzenia stopów oraz taśm, ocenę mikrostruktury metodami XRD, SEM i EDS, pomiary temperatury Curie oraz analizę przebiegu magnetyzacji taśm surowych i po obróbce termicznej.

Charakterystyka pracy

Rozprawa doktorska mgr. inż. Bartosza Płoszaja zawiera 138 stron, w tym 26 stron obejmują spis treści, streszczenia w języku polskim i angielskim, wykazy symboli i skrótów oraz zestawienie 215 pozycji literatury. Zasadnicza część rozprawy została podzielona na dwa działy: studia literaturowe (39 str.) i badania własne (73 str.).

Studia literaturowe przedstawione w 8 rozdziałach obejmują rys historyczny rozwoju oraz charakterystykę stopów amorficznych i nanokrystalicznych, metody ich wytwarzania, opis procesów krystalizacji, wpływ defektów strukturalnych na przebieg magnetyzacji, charakterystykę materiałów magnetycznie miękkich i twardych oraz proces ich magnesowania, a także wpływ pierwiastków stopowych Fe, Co i B oraz dodatków Zr, Hf i Si na właściwości technologiczne i magnetyczne stopów szybkochłodzonych. W przeglądzie literatury Autor szczególną uwagę poświęcił analizie metod wytwarzania stopów amorficznych i nanokrystalicznych, ich krystalizacji i wygrzewania izotermicznego, a także korelacji właściwości magnetycznych i struktury oraz procesom magnetyzacji.



Przegląd literaturowy zamyka ocena wpływu dodatków stopowych na właściwości technologiczne, proces krystalizacji i właściwości magnetyczne.

Dział badań własnych zawiera tezę i cel pracy, charakterystykę materiału i zastosowanych metod badań oraz obszerny rozdział (68 str.) obejmujący opis przeprowadzonych badań, ich wyniki i dyskusję oraz krótkie podsumowania i wnioski. Dział badania własne Autor rozpoczął od zdefiniowania tezy i celu pracy. Jako tezę doktoratu przyjął stwierdzenie, że wprowadzenie dodatku krzemu oraz zastosowanie wygrzewania izotermicznego stopów amorficznych, wytworzonych metodą szybkiego chłodzenia, spowoduje poprawę ich właściwości magnetycznie miękkich.

Dla weryfikacji przyjętej tezy Doktorant określił zakres badań własnych, który obejmował wytworzenie stopów o zmodyfikowanym składzie, zaprojektowanie i wykonanie ich obróbki wygrzewania izotermicznego oraz wykonanie oceny uzyskanych właściwości magnetycznych i struktury. Materiał badań stanowił zestaw próbek stopów $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{11-x}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_x$ ze wzrastającą o 0,25% zawartością krzemu w przedziale x od 0 do 1,5%, wykonanych poprzez przetopienie wysokiej czystości pierwiastków w piecu łukowym. W następnej kolejności polikrystaliczne wlewki topiono w piecu indukcyjnym i odlewano na wirujący miedziany walec, uzyskując taśmy o grubości 30 μm i szerokości 3 mm.

Badania wytworzonych próbek Doktorant rozpoczął od analizy ich struktury metodą dyfrakcji rentgenowskiej, uzyskując dyfraktogramy w postaci rozmytego maksimum (amorficznego hallo), co świadczy o ich postaci amorficznej lub nanokrystalicznej, przy czym po wygrzewaniu próbek o zawartości 1,25% i 1,5%Si na dyfraktogramach pojawiły się dodatkowe refleksy, wskazujące na wydzielanie się faz krystalicznych. Doktorant stwierdził ponadto, że postać dyfraktogramów, wykonanych po obu stronach taśm: matowej kontaktującej się z bębniem (szybciej chłodzonej) i błyszczącej, zewnętrznej (wolniej chłodzonej), wykazuje zróżnicowanie. Dyfraktogramy wykonane od strony matowej charakteryzowały się mniejszą szerokością amorficznego hallo oraz większą



wartością kąta 2 theta położenia maksimum, w porównaniu do strony błyszczącej, tak w stanie surowym, jak i po obróbce wygrzewania.

Doktorant przeanalizował również wpływ zawartości krzemu na parametry amorficznego hallo, nie stwierdził jednak jednoznacznych zależności korelacyjnych. Słusznie podsumował te badania stwierdzając, że dodatek krzemu do poziomu 1% prowadzi do odprężenia i wzrostu stabilności struktury amorficznej stopów, bez wzrostu stopnia uporządkowania dalekiego zasięgu, natomiast przekroczenie tej granicy powoduje zarodkowanie faz krystalicznych, czego objawem jest pojawienie się dodatkowych refleksów na dyfraktogramach rentgenowskich próbek po obróbce cieplnej.

W kolejnych podrozdziałach pracy Doktorant przedstawił wyniki badań struktury taśm z wykorzystaniem elektronowej mikroskopii skaningowej i mikroanalizy rentgenowskiej składu chemicznego. Analizując mapy powierzchniowego rozkładu pierwiastków stwierdził, że „próbki były dobrze wymieszane w procesie przygotowania wlewków oraz że uzyskana jednorodność została utrzymana w procesie odlewania, niezależnie od zawartości dodatku Si”. Jego zdaniem dodatkowo o uzyskaniu stanu amorficznego świadczą krzywe spektrum charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (nazwane przez doktoranta elektronogramami EDS), ponieważ można na nich wyróżnić jedynie linie pierwiastków wchodzących w skład stopu.

Pomiary natężenia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego z powierzchni kwadratu o boku ok. 500 μm Doktorant wykorzystał do oszacowania średniego składu chemicznego próbek i określenia korelacji pomiędzy zawartością Fe+Co a Si, stwierdzając spadek zawartości Fe+Co ze wzrostem zawartości Si. Do tej części pracy recenzent odniósł się szerzej w podrozdziale *Ocena rozprawy doktorskiej*.

W podrozdziałach 10.2-10.11 Doktorant zawarł wyniki badań właściwości magnetycznych swoich stopów. W dwóch pierwszych określił przebieg magnetycznej polaryzacji nasycenia próbek w funkcji temperatury oraz wykonał



pomiary temperatury Curie. Stwierdził, że podczas nagrzewania magnetyczna polaryzacja nasycenia J_s maleje w sposób zróżnicowany w zależności od zawartości Si, osiągając wartości minimalne w zakresie temperatur od 600 do 1000K, a następnie rośnie, jako efekt przemiany ze stanu ferromagnetycznego w paramagnetyczny. W wyniku następnego chłodzenia polaryzacja rośnie domykając pętlę histerezy.

Wyznaczone przez Doktoranta wartości I temperatury Curie mieszczą się w przedziale od 636K do 688K, a wartości II temperatury Curie odpowiednio w przedziale od 830K do 890K. Pomiaru te wskazują, że wprowadzenie do stopu Si kosztem Co powoduje wzrost temperatur Curie: w szczególności przy dodatku 1,5% Si wzrost I temperatury Curie o 28K oraz wzrost II temperatury Curie o 43K. Jest to sprzeczne z aktualnym stanem wiedzy, ponieważ obniżenie zawartości Co (który posiada wyższą temperaturę Curie niż Fe) powinno spowodować nie wzrost, tylko spadek temperatury Curie stopów. Zastanawiający jest również najwyższy poziom I i II temperatury Curie dla stopu z najniższym dodatkiem 0,25% Si. Doktorant przeanalizował różne możliwe hipotezy wyjaśnienia tych sprzeczności.

W kolejnych podrozdziałach Doktorant wykonał pomiary magnetyzacji stopów amorficznych w funkcji natężenia pola magnetycznego (w zakresie od -2T do +2T) w stanie surowym oraz po procesie izotermicznego wygrzewania (720K/30minut). Stwierdził, że badane próbki posiadają właściwości magnetycznie miękkie, uzyskując nasycenie magnetyzacji i rozmagnesowanie przy minimalnych wartościach zewnętrznego pola magnetycznego. Posiadają względnie wysokie nasycenie magnetyzacji 1,19-1,30T w stanie surowym i 1,0-1,45T w stanie po wygrzewaniu. Wykonane pomiary pola koercji wykazały, że jest ono na poziomie kilkunastu A/m w stanie surowym i poniżej 10 A/m w stanie po wygrzewaniu, przy czym dla stopu o zawartości 0,75% Si zaobserwowano nietypowy skok koercji do poziomu 42,97A/m (na rys.40 podano błędną wartość 84,35A/m) dla stanu surowego oraz do ponad 24 A/m dla stanu po wygrzewaniu.



Wykonane badania wykazały, że wskazanie zawartości Si, zapewniającej uzyskanie optymalnych właściwości magnetycznych (maksymalnej wartości magnetyzacji nasycenia i minimalnej wartości pola koercji), jest utrudnione. W stanie surowym wymagania te spełnia próbka z dodatkiem 1% Si, dla której uzyskano maksymalną wartość magnetyzacji nasycenia 1,3T oraz najniższą wartość pola koercji 9,55A/m. Natomiast po wygrzewaniu uzyskano dla wszystkich próbek obniżenie wartości pola koercji, przy czym dla próbki z zawartością 1,25%Si uzyskano najniższą wartość pola koercji 2,29A/m, ale jednocześnie najniższą wartość magnetyzacji nasycenia poniżej 1T. Z kolei najwyższą wartość magnetyzacji nasycenia 1,452T uzyskano przy zawartości 0,75%Si, ale jednocześnie przy rekordowo wysokiej wartości pola koercji 24,69A/m.

W kolejnych podrozdziałach Doktorant przeprowadził szczegółowe badania magnetyzacji nasycenia w silnych polach magnetycznych. Oceniał wpływ defektów punktowych i liniowych na porządkowanie dipoli magnetycznych. Stwierdził, że dla wszystkich stopów poddanych obróbce cieplnej na proces przemagnesowania dominujący wpływ mają dipole pseudodyslokacyjne i fale spinowe oraz że obróbka cieplna prowadzi do zwiększenia gęstości upakowania atomów.

Kontynuując badania właściwości magnetycznych stopów amorficznych Doktorant określił stan ich anizotropii wykonując pomiary namagnesowania w trzech kierunkach przyłożonego pola magnetycznego 0° , 45° i 90° , przy czym dane dla kierunku 0° przedstawił we wcześniejszych podrozdziałach. Należy się domyślać, że kierunek 0° jest kierunkiem prostopadłym do powierzchni folii (Autor nie zamieścił takiej informacji).

Wykonane pomiary wykazały spadek magnetyzacji nasycenia i wzrost wartości pola koercji wszystkich stopów ze wzrostem kąta magnesowania od 0° do 90° , dla obu stanów surowego i po wygrzewaniu. Natomiast oceniając udział dodatku Si, można stwierdzić, że jego wzrost w stopie powoduje zwiększenie kątowej



anizotropii magnetycznej, w szczególności duże w zakresie wartości pola koercji w stanie po wygrzewaniu, dla najwyższych zawartości krzemu (1,25% i 1,5%), dla których pole koercji dla kierunku 90° było wyższe 10-cio i 5-cio krotnie w stosunku do kierunku 0° .

W podsumowaniu Doktorant odniósł się do wpływu dodatku Si na właściwości magnetyczne stwierdzając, że w stanie surowym najniższą anizotropię właściwości magnetycznych wykazuje próbka o zawartości 0,25%Si, jednak najlepsze właściwości magnetyczne (najwyższą magnetyzację 1,23-130T i najniższe pole koercji 9,55-18,30A/m) - próbka o zawartości 1%Si. Natomiast po procesie izotermicznego wygrzewania najlepsze właściwości magnetyczne (magnetyzację 1,29-1,34T i koercję 4,3-23,7 A/m) posiada próbka o zawartości 1,5%Si, wskazując tę zawartość jako optymalną dla badanych stopów magnetycznie miękkich.

Ustalenia te Doktorant zawarł we wnioskach, stwierdzając że wytworzone stopy z dodatkiem Si po zastosowaniu obróbki izotermicznego wygrzewania uzyskały korzystniejsze właściwości magnetycznie miękkie, niż stopy surowe bez Si, co wskazuje, że założony cel doktoratu został osiągnięty.

Ocena rozprawy doktorskiej

Podjęta przez Doktoranta tematyka badawcza wpisuje się w dziedzinę inżynierii materiałowej w zakresie amorficznych i nanokrystalicznych stopów magnetycznie miękkich. Poprawa ich właściwości użytkowych, poprzez zwiększanie natężenia magnetyzacji i obniżanie pola koercji, służy poprawie wydajności energetycznej urządzeń elektronicznych i elektrycznych oraz systemów mocy, a w praktyce wspiera transformację energetyczną i cyfrową.

Z uznaniem należy odnotować opanowanie przez Doktoranta metody wytwarzania amorficznych taśm, poprzez odlewanie ciekłego metalu na wirujący bęben. Metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego potwierdził ich stan

zeszklenia. Jednocześnie uchwycił zróżnicowanie szybkości chłodzenia obu stron taśmy, poprzez zarejestrowanie różnicy parametrów amorficznego halo.

Potwierdził, że w stopach $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{11-x}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_x$ szybsze chłodzenie, prowadzące do wyższego stopnia amorficzności, może skutkować przesunięciem maksimum halo amorficznego ku wyższym kątom 2θ oraz zmniejszeniem jego szerokości, co jest związane z większym zagęszczeniem struktury i redukcją wolnej objętości. Stwierdził, że wygrzewanie stopów w temperaturze 720 K przez 30 min prowadzi do relaksacji strukturalnej amorficznej osnowy oraz wzrostu uporządkowania krótkiego i średniego zasięgu, co przejawia się wyżej określonymi zmianami parametrów halo amorficznego. Nie do końca udało się Doktorantowi skorelować zmiany parametrów amorficznego halo z liniowym wzrostem zawartości Si w stopach, w szczególności **zaskakują ich skokowe zmiany przy dodatku 0,25%Si w stosunku do stopu bez Si** (rys.11, 12, 15). Doktorant nie podał metody pomiaru i wartości błędu oznaczenia wartości kątowych dla parametrów amorficznego halo, w tym jego szerokości. Również zawartość Si przyjął jako jednoznaczną z udziałem tego pierwiastka w wyjściowej mieszance proszków. **Wskazana byłaby precyzyjna analiza składu chemicznego gotowych próbek, w szczególności oznaczenie zawartości Si i B.** Pierwiastki te wymagają specjalnego wprowadzania do kąpielii metalowej, np. w postaci żelazostopów: ferrokrzemu, ferrobory lub łącznie Fe-Si-B.

Wątpliwości te pogłębia analiza obrazów mikrostruktury oraz obrazów powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków. Zamieszczone w pracy mapy rozmieszczenia pierwiastków przy niewielkim powiększeniu około 100x uwidaczniają segregację składników. Zarejestrowane obrazy spektrum charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego badanych stopów (nazwane błędnie przez Doktoranta elektronogramami) potwierdzają jedynie obecność pierwiastków stopowych oprócz boru. Wyznaczona na podstawie mikroanalizy z obszaru zawartość poszczególnych pierwiastków ma charakter zgrubnego oszacowania składu. **Dla oceny jednorodności próbki wymagane**



jest przeprowadzenie mikroanalizy liniowej lub wykonanie większej liczby pomiarów powierzchniowych w różnych miejscach próbki. Przedstawione w tablicy 3 na str.71 wyniki mikroanalizy wykazują rozrzut zawartości Fe, Zr i Hf odpowiednio na poziomie 5%, 58% i 25%. Oszacowanie zawartości Co wykazało w stosunku do zakładanego składu stopu rozbieżność w zakresie od -22% do +9%, natomiast oszacowanie zawartości Si - rozbieżność w zakresie od -12% do +70%. Oszacowane w próbkach zawartości Co nie wykazują trendu malejącego, zgodnego z trendem rosnącym zawartości Si. Doktorant uzyskał oczekiwaną korelację zależności, zastępując zawartość Co sumaryczną zawartością Fe i Co. Przy zwiększonej ilości wydzielonych cząstek Si (rys.22) maleje udział pozostałych składników stopu w analizowanym obszarze.

Obszerny zakres swojej rozprawy Doktorant poświęcił badaniom właściwości magnetycznych wytworzonych taśm, które ukierunkował na potwierdzenie przyjętej tezy, że dodatek Si oraz obróbka wygrzewania mogą poprawić miękkie właściwości magnetyczne.

Wyznaczył wartości I oraz II temperatury Curie zróżnicowane dla poszczególnych stopów odpowiednio w przedziale 636K - 688K oraz 830K - 890K. Uzyskane wartości pokazują, że **wprowadzenie do stopu Si kosztem Co powoduje wzrost temperatur Curie, co jest sprzeczne z aktualnym stanem wiedzy, ponieważ obniżenie zawartości Co powinno spowodować nie wzrost ale spadek temperatury Curie.** Doktorant przeanalizował różne możliwe hipotezy dla wyjaśnienia tych sprzeczności, ale bez jednoznacznego udokumentowania.

Na podstawie badań magnetyzacji w funkcji natężenia pola magnetycznego stopów amorficznych w stanie surowym oraz po procesie izotermicznego wygrzewania (720K/30minut) Doktorant stwierdził, że badane próbki posiadają właściwości magnetycznie miękkie i uzyskują skokowo nasycenie magnetyzacji



i rozmagnesowanie przy minimalnych wartościach zewnętrznego pola magnetycznego. Posiadają względnie wysokie nasycenie magnetyzacji, które wynosi około 1,3T w stanie surowym i 1,34T w stanie po wygrzewaniu oraz niski poziom pola koercji o wartości kilkunastu A/m w stanie surowym i poniżej 10 A/m w stanie po wygrzewaniu. **Wyjaśnienia wymaga zaobserwowany dla stopu o zawartości 0,75% Si nietypowy skok wartości koercji do 42,97 A/m (rys.40) dla stanu surowego oraz do 24,69 A/m (rys.43) dla stanu po wygrzewaniu.**

Wykonane badania nie pozwoliły jednoznacznie stwierdzić, jaka zawartość Si jest optymalna dla uzyskania najlepszych właściwości magnetycznych, tj. maksymalnej wartości magnetyzacji nasycenia, minimalnej wartości pola koercji oraz minimalnej anizotropii magnetycznej, jednocześnie w stanie surowym i po obróbce cieplnej.

W podsumowaniu Doktorant stwierdził, że w stanie surowym najniższą anizotropię właściwości magnetycznych wykazuje stop o zawartości 0,25%Si, a najlepsze właściwości magnetyczne stop o zawartości 1%Si, natomiast po procesie izotermicznego wygrzewania najlepsze uśrednione parametry posiada stop o zawartości 1,5%Si, skłaniając się do uznania tego dodatku jako optymalnego.

Zdaniem recenzenta stopy po obróbce cieplnej wykazują zwiększoną anizotropię magnetyzacji nasycenia i pola koercji, szczególnie przy zawartości krzemu od 1 do 1,5%. Dla tego zakresu zawartości krzemu wskazane byłoby przeprowadzenie badań struktury osnowy i wydzieleni przy wysokich powiększeniach metodami elektronowej mikroskopii skaningowej i transmisyjnej.

Jeżeli chodzi o ocenę jakości opracowania rozprawy doktorskiej należy przyznać, że praca została napisana jasnym i poprawnym językiem, a omawiane zagadnienia zostały zobrazowane w postaci 75 poglądowych schematów, wykresów, zdjęć i tablic.

Praca zyskałaby dodatkowo na jakości po dokładnej korekcie drobnych pomyłek, błędów i „literówek” (str. 43, 58, 71, 78, 79, 81,84, 92, 96, 99, 108, 111, 121) oraz po uzupełnieniu opisów i korekcie wykresów i tablic (str. 71, 76, 82, 85, 86, 91, 109, 110, 112, 114, 117). Propozycje wspomnianych poprawek naniesiono w tekście recenzowanej rozprawy i omówiono z Autorem, celem skorygowania przy opracowaniu przyszłych publikacji.

Reasumując należy stwierdzić, że mimo wskazanych powyżej zastrzeżeń o charakterze dyskusyjnym Autor osiągnął założony cel pracy, realizując zaplanowany program badań i analiz. Na uznanie zasługuje Jego dobra znajomość metod otrzymywania amorficznych stopów magnetycznych, jak również metod wyznaczania temperatur Curie, pomiaru natężenia magnetyzacji i pola koercji w funkcji temperatury i zewnętrznego pola magnetycznego.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr. inż. Bartosza Płoszaja stanowi wykonane na wymaganym poziomie naukowym opracowanie zagadnienia, określonego tezą i celem pracy. Spełnia wymogi doktoratu wykorzystując metodologię badań z obszaru dyscypliny inżynierii materiałowej do oceny struktury i właściwości magnetycznych stopów amorficznych i nanokrystalicznych. Łączy elementy teorii projektowania składu i struktury stopów w celu kształtowania użytkowych właściwości magnetycznych materiałów do zastosowań elektronicznych.

Spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim określone w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20.07.2018 r. (Dz.U. z 2024 r. poz.1571. Art.187) . Stawiam więc wniosek o dopuszczenie pracy doktorskiej mgr. inż. Bartosza Płoszaja do publicznej obrony.

