



Kraków, dn. 25.04.2018

Dr hab. inż. Wojciech Maziarz, prof. PAN

Recenzja pracy doktorskiej Pana mgr inż. Mateusza Szymańskiego,  
pt. „Zastosowanie procesów wodorowania w recyklingu magnezów Nd-Fe-B”  
(wykonana na zlecenie Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki  
Warszawskiej, z dnia 27.03.2018)

### Informacja ogólna

Praca doktorska Pana mgr inż. Mateusza Szymańskiego dotyczy stopów z układu Nd-Fe-B szeroko stosowanych na magnesy o wysokiej energii magnetycznej. W chwili obecnej magnesy Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (2-14-1) ze względu na silny rozwój energetyki proekologicznej są niezbędne do rozwoju energooszczędnych silników elektrycznych i generatorów w pojazdach hybrydowych i turbinach wiatrowych. Co więcej, ich wysoka energii magnetyczna (BH)<sub>max</sub> czyni je praktycznie niezastąpionymi w sprzęcie elektronicznym, w szczególności w dyskach komputerowych, urządzeniach komunikacyjnych, medycznych, chłodniczych itp. Jednakże okazuje się, że stosowanie tych magnezów ma znaczący wpływ na środowisko naturalne, ze względu na zawartość metali ziem rzadkich typu Nd, Pr, Dy, Tb, które wydobywa się i odseparowuje w warunkach szkodliwych zarówno dla środowiska naturalnego jak również silnego konfliktu społecznego. Dlatego też, ze względu na szybki rozwój nowoczesnych gałęzi przemysłu, w których stosowane są wysoko wydajne magnesy stale rośnie zapotrzebowanie na metale ziem rzadkich. Magnesy Nd-Fe-B z produktów wycofanych z eksploatacji nie są obecnie poddawane recyklingowi na skalę przemysłową, mimo że mogłyby stanowić główne źródło wysoko skoncentrowanych, ważnych technologicznie i ekonomicznie metali ziem rzadkich. Dlatego też, recykling magnezów zawierających ziemie rzadkie z tzw. złomu elektronicznego jest bardzo obiecującą technologią przyjazną dla środowiska naturalnego i opłacalną ekonomicznie. Znana jest złożona metoda recyklingu magnezów 2-14-1 oparta na procesie kruszenia wodorowego (HD) oraz reakcji rozpadu i rekombinacji wodorowej (HDDR) pozwalająca na kształtowanie pożądanych właściwości magnetycznych przetwarzanych materiałów. Istnieje szereg prac w literaturze światowej na ten temat, jednakże ze względu na

skomplikowany charakter tych procesów, dużą ilość zmiennych parametrów materiałowych i technologicznych wciąż jest intensywnie badana i nie do końca poznana. *Tego typu nowoczesna tematyka jest właśnie przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej, co wpisują ją w najnowsze trendy inżynierii materiałowej, w szczególności powiązanej z problemami ochrony środowiska i należy uznać, że jest trafnie wybrana.*

### Ocena merytoryczna pracy i uwagi krytyczne

Praca została napisana w układzie klasycznym i podzielona na 8 rozdziałów. W części teoretycznej (cztery pierwsze rozdziały) autor przedstawił w sposób bardzo przystępny dla czytelnika zagadnienia związane z wykorzystaniem metali ziem rzadkich w technice, kryzysu surowcowego oraz metod recyklingu metali ze złomu elektronicznego ze szczególnym uwzględnieniem metod wodorowych w recyklingu magnezów. *Należy nadmienić, że część ta jest przemyślana i napisana bardzo przejrzyście, ujmująca szereg wątków zarówno ekonomicznych, społecznych jak i oczywiście związanych z inżynierią materiałową bazując na szerokiej, starannie dobranej literaturze.* Zwieńczeniem przemysłów w części teoretycznej jest rozdział 5, w którym autor przedstawił cel i zakres pracy. Zostały wskazane dwa cele: naukowy polegający na maksymalizacji iloczynu energii magnetycznej dla stopów z układu Nd-Fe-B poprzez optymalizację wybranych parametrów wodorownia oraz technologiczny, czyli zastosowanie procesów HD i HDDR w recyklingu spiekanych magnezów Nd-Fe-B. *Po lekturze rozprawy można stwierdzić, że trudno rozdzielać aspekty naukowe i technologiczne w tego typu badaniach, ponieważ praktycznie na każdym ich etapie przewijają się zarówno wątki związane z badaniami podstawowymi jak i natury technologicznej, również wnioski końcowe nie informują jednoznacznie o konkretnym zrealizowaniu postawianych celów.* Dlatego też, moim zdaniem należało postawić jeden cel związany z oceną możliwości recyklingu magnezów 2-14-1 w kierunku uzyskania żądanych właściwości magnetycznych. *Jednakże uwagę tą należy traktować jako dyskusyjną.* W celu zrealizowania zamierzonych celów zastał zaplanowany cykl badań z wykorzystaniem szeregu prawidłowo dobranych metod badawczych.

Badania zostały przeprowadzone na trzech typach materiałów: odlewanym stopie modelowym Nd<sub>32.5</sub>Fe<sub>66.5</sub>B po wyżarzaniu, magnezie spiekany wymontowanym z urządzenia medycznego oraz magnezach spiekanych wymontowanych z dysków twardych, które w kompleksowy sposób przebadano w stanie wyjściowym (skład chemiczny, strukturę krystaliczną, mikrostrukturę i właściwości magnetyczne), co stanowiło dobrą bazę do opisu zjawisk w nich zachodzących podczas procesów wodorownia oraz wytłumaczenia występujących pomiędzy nimi różnic. Dla stopu modelowego przeprowadzono dodatkowo

symulację procesu krzepnięcia oraz zamodelowano układ równowagi fazowej w programie ThermoCalc. Dodatkowym wyzwaniem technologicznym było oddzielenie powłoki antykorozyjnej Ni-Cu z magnesów z dysków twardej. Zastosowano dwie metody chemiczną i elektrochemiczną, jednakże każda z nich dawała mało zadowalające wyniki, dlatego też podjęto próbę odseparowania powłoki od magnesu metodą kruszenia wodorowego połączonego z przesiewaniem produktów wodorownia. Zabiegi te dostarczyły materiały z ziarnami rzadkim w postaci proszkowej praktycznie niezawierające materiału powłoki. *W tym miejscu autor podał praktyczny czteropunktowy przepis technologiczny skutecznego usuwania powłoki niklowej z magnesów z dysków twardej.* Zaawansowane technologicznie badania wymagające odpowiednio zaprojektowanego stanowiska badawczego przeprowadzono w aspekcie pomiaru metodą emisji akustycznej intensywności kruszenia podczas wodorownia. Pozwoliło to na korelację szybkości kruszenia z mikrostrukturą i stanem naprężeń własnych badanych magnesów. *Również badania te pozwoliły na określenie tzw. okresu inkubacji procesu kruszenia, które to jak dotychczas nie były prezentowane w literaturze i stanowią ważne osiągnięcie tej rozprawy.* Opis zjawisk zachodzących podczas kruszenia HD zakończono etapem polegającym na określeniu wpływu ciśnienia i temperatury na stopień rozdrobnienia materiału, w którym również uzyskano cenne wyniki głównie natury technologicznej.

Rozdział 7.8 stanowi ciekawe autorskie opracowanie dotyczące już procesu HDDR zwięźczone między innymi sporządzeniem unikalnych układów równowagi fazowej reakcji rozpadu wodorowego dla wszystkich badanych materiałów. Wskazują one progowe wartości temperatury i ciśnienia, przy których rozpoczyna się reakcja rozpadu wodorowego. Wykresy te przypominające wykresy CTP (kształt litery C) jednakże w układzie współrzędnych temperatura-ciśnienie w jednoznaczny sposób wskazują na zakres stabilności faz  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  w zakresie niskich i wysokich temperatur oraz mieszaniny faz  $\text{NdH}_2 + \text{Fe}_2\text{B} + \text{Fe}$  w funkcji ciśnienia wodoru i temperatury prowadzenia procesu HDDR. Charakter krzywych pozwala również wyznaczyć obszar o maksymalnej szybkości rozpadu dla danego ciśnienia wodorowania. *Połączenie powyższego wykresu z wykresem dotyczącym kinetyki reakcji rozpadu wodorowego (szybkość spadku ciśnienia kPa/s) stanowi cenne opracowanie zarówno w aspekcie badań podstawowych jak i aplikacyjnych dla konkretnych typów magnesów.* Praca zawiera również analizę zmian mikrostruktury i struktury krystalicznej przeprowadzoną dla stopu modelowego i magnesu medycznego z wykorzystaniem obserwacji w mikroskopach elektronowych skaningowym i transmisyjnym (SEM i TEM) oraz dyfrakcji promieni rentgenowskich. Autor prawidłowo przeprowadził analizę sekwencji zmian mikrostruktury w trakcie procesu wodorowania stopu modelowego wskazując granice ziaren jako miejsca

inkubacji tego procesu, który postępuje w głąb ziarna prowadząc do powstania charakterystycznej pasmowej mikrostruktury składającej się z trzech faz  $\text{NdH}_{2-3}$ , niezwiązanego żelaza (Fe) oraz borku żelaza ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) potwierdzonych badaniami dyfrakcji rentgenowskiej. Również podjęto próbę szczegółowej analizy mikrostruktury stopu modelowego po etapie rozpadu ( $850^\circ\text{C}/150\text{kPa}$ ) z wykorzystaniem TEM. Jedną z głównych obserwacji w tych badaniach było określenie ziaren posiadających domeny antyfazowe, co świadczy o zachodzeniu przemiany porządek-nieporządek. Autor już na początku rozważań na ten temat stwierdza, że **„domeny antyfazowe są w rzeczywistości błędami ułożenia, ale przez to że są widoczne wskazują, że ich otoczenie może być uporządkowane”**. Myślę, że jest to stwierdzenie nieprawdziwe lub mało precyzyjne. Ogólnie przyjmuje się, że domeny antyfazowe reprezentują obszar uporządkowany, a granice domen antyfazowych rozdzielające je są zazwyczaj błędami ułożenia. We wszystkich typach uporządkowania w obserwacjach w TEM, przy odpowiedniej orientacji osi pasa na dyfrakcji elektronowej można wyróżnić refleksy pochodzące od nadstruktury (super sieci) zawartej w uporządkowanej strukturze krystalicznej. Wykonując ciemne pole z tego typu refleksów uzyskuje się obraz domen antyfazowych często rozdzielonych granicami. Analizując wielkość domen i ich kształt (które determinują granice domen antyfazowych) można mówić o stopniu uporządkowania danego materiału wpływającego silnie na jego właściwości. W recenzowanej pracy zabrakło informacji jakiego typu uporządkowania można spodziewać się w badanych materiałach o strukturze regularnej oraz odpowiednich obrazów dyfrakcji elektronowych (jakkolwiek autor wspomina w tekście, że takowe zostały wykonane). Również rozważania dotyczące określenia parametrów sieci oraz doboru istniejących faz na podstawie obrazów dyfrakcji elektronowej wystarczyło uzupełnić o wyniki punktowej analizy chemicznej (EDS), które standardowo wykonuje się w tego typu badaniach i są bardzo przydatne we wstępnym określeniu badanych faz. *Dlatego też uważam, że podrozdział ten wymaga dodatkowej dyskusji z doktorantem, o co wnioskuję.* W dalszych etapach badań mikrostrukturalnych autor przedstawił wyniki dla magnezu medycznego, które zostały prawidłowo zinterpretowane. Ostatnim etapem tych badań była analiza mikrostruktury stopu modelowego po rekombinacji. Uzyskane obrazy potwierdziły występowanie mikrostruktury w stanie po rekombinacji podobnej jak w przypadku po wyżarzaniu, jednakże z pięćdziesięciokrotnie mniejszym ziarnem. Uzyskano ponownie fazę macierzystą 2-14-1 o strukturze potwierdzonej badaniami dyfrakcji rentgenowskiej, charakteryzującą się lepszymi właściwościami magnetycznymi.

Podrozdział 7.8.3 stanowi jakby podsumowanie wszystkich badań i zawiera praktyczne informacje dotyczące procesu HDDR prowadzonego przy różnych parametrach w aspekcie

uzyskania maksymalnej energii magnetycznej  $(BH)_{\max}$ . Analizie poddano cztery parametry procesu HDDR: czas rekombinacji, wielkość cząstek, temperatura rozpadu wodorowego oraz ciśnienie rozpadu wodorowego. W przypadku czasu procesu rekombinacji określono, że czas 9 min jest najlepszy, zapewniający optymalne właściwości magnetyczne dla temperatury 740°C, ciśnienia rozpadu 30 kPa i frakcji proszków <100  $\mu\text{m}$ . Określono wpływ wielkości cząstek na właściwości magnetyczne stopu modelowego. Spośród cząstek z trzech zakresów wielkości stwierdzono, że frakcja <100  $\mu\text{m}$  jest najbardziej odpowiednia. Dla spójności całego cyklu badań przeprowadzonych w tym rozdziale wpływ temperatury rozpadu wodorowego przeanalizowano dla frakcji 100-160  $\mu\text{m}$  przy ciśnieniu 30 kPa i określono, że temperatura 800°C zapewnia najlepsze właściwości magnetyczne. W przypadku ciśnienia procesu ustalono, że jego wzrost do 100 kPa również polepsza właściwości. Powyższe rozważania dotyczyły stopu modelowego, które nie koniecznie można przenosić wprost na magnesy z dysków twardej i medyczne, ze względu na odmienny skład chemiczny i mikrostrukturę. Dla proszków uzyskanych po procesie recyklingu złomowanych magnesów uzyskano właściwości magnetyczne mieszczące się w środku zakresu prezentowanych w literaturze, co jest wynikiem dobrym i daje realne szanse zastosowania tej technologii, przynajmniej jako napełniacz w niektórych typach magnesów (np. 25% proszku z recykling + 75% pierwotnego proszku NdFeB). Pracę kończy próba wytworzenia dwoma metodami magnesów z proszków po recyklingu zakończona powodzeniem w postaci wyprasek o odpowiedniej mikrostrukturze i porowatości. *Podsumowując można stwierdzić, że przeprowadzone badania z wykorzystaniem szeregu technik badawczych i zmiennych parametrach technologicznych pozwoliły na osiągnięcie postawionych celów. Należy podkreślić, że autor przeprowadził dogłębną, prawidłową dyskusję uzyskanych wyników opierając się na stosowanej literaturze, co bardzo często pomogło w poprawnej ich interpretacji.*

### Ocena edytorska pracy

Rozprawa napisana jest bardzo przystępnym językiem, szata graficzna nie budzi zastrzeżeń, zamieszczone fotografie, rysunki i wykresy są czytelne i mają prawidłowe odnośniki w tekście. Podsumowując stronę redakcyjną pracy oceniam ją na bardzo dobrym poziomie. Jednakże autor nie ustrzegł się niewielkich błędów redakcyjnych, które przedstawiam poniżej:

1. Str. 38 akapit 2 jednodomenowe ziarna fazy Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mają wielkość 200-240 μm a poziom rozdrobnienia HDDR około 300 nm (czy w pierwszym przypadku nie powinny być również nm)
2. Str. 38-39 powinno być na Rys. 4.4
3. Str. 65, Tabela 6.1 Parametry procesu N2 i N3 są identyczne, czy jest to świadomy wybór autora, jeśli tak to jaki był powód przeprowadzenia tych eksperymentów, czy też błąd w opisie
4. Str. 101 powinno być „obszar o maksymalnej...”, jest „obszar **omaksymalnej**...”
5. Str. 114 powinno być „...remanencja zależy bardziej od składu chemicznego...”, jest „...remanencja zależy bardziej od **składem** chemicznego...”
6. Str. 115 powinno być „...chodzi o rzeczywisty stan mikrostruktury...” jest „...chodzi o rzeczywisty **stanu** mikrostruktury...”
7. Str. 123 powinno być „...służyć jako napełniacz...”, jest „...służyć jako **napełniać**...”
8. Str. 133 przypis literaturowy [90] zamieszczony w spisie literatury posiada błędny opis. ponieważ nie posiada wyszczególnionego czasopisma, w którym opublikowano tą pracę.

#### Wniosek końcowy

W podsumowaniu należy stwierdzić, że Pan mgr inż. Mateusz Szymański przedłożył bardzo wartościową pracę doktorską zarówno w aspekcie poznawczym badań podstawowych jak i aplikacyjnym. Wykazał bardzo duże umiejętności planowania i prowadzenia badań naukowych w dziedzinie inżynierii materiałowej. Na szczególną uwagę zasługuje systematyka prowadzenia trudnych wieloparametrowych badań, bardzo dobra interpretacja wyników i wyciąganie trafnych wniosków prowadzące do osiągnięcia postawionego celu. Oprócz ciekawej dyskusji na temat zagadnień podstawowych związanych z procesem HDDR, praca posiada również bardzo duży potencjał aplikacyjny związany bezpośrednio z ochroną środowiska naturalnego co stawia ją w grupie prac wyróżniających się, o co wnioskuję.

Mając na względzie powyższe stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone Ustawą o stopniach i tytułach naukowych i wnioskuję o dopuszczenie Pana mag inż. Mateusza Szymańskiego do publicznej obrony przed Radą Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.



Dr hab. inż. Wojciech Maziarz, prof. PAN