



Gliwice, 26.04.2018

dr hab. Aleksandra Kolano-Burian, prof. IMN

Instytut Metali Nieżelaznych

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Mateusza Szymańskiego na temat: „Zastosowanie procesów wodorowania w recyklingu magnezów Nd-Fe-B”

Recenzja została opracowana na podstawie pisma Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej prof. dr hab. inż. Jarosława Mizery, z dnia 27 marca 2018.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Mateusza Szymańskiego tematycznie dotyczy zastosowania procesów wodorowania (HD i HDDR) w recyklingu spiekanych magnezów neodymowych w celu uzyskania użytecznego technicznie proszku oraz zbadania wpływu wybranych parametrów procesów na właściwości magnetyczne w szczególności na maksymalną energię magnetyczną $(BH)_{max}$. Wybór tematyki pracy doktorskiej jest jak najbardziej właściwy i wpisuje się w ogólnoswiatowy trend związany z gospodarką surowcami krytycznymi oraz problem zagospodarowania zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego, którego ilość gwałtownie rośnie. Aktualnie istnieje coraz większa potrzeba uniezależnienia się od Chin, głównego światowego dostawcy pierwiastków krytycznych tj.: Nd czy Dy, który ostatnimi laty ograniczył eksport o ok. 40% co spowodowało gwałtowny wzrost cen materiałów krytycznych. Magnesy neodymowe są głównie wykorzystywane w obszarze elektroniki między innymi w dyskach twardych jak również w sprzęcie medycznym, silnikach z magnesami trwałymi (np. w samochodach elektrycznych) czy też w obszarze energetyki odnawialnej.

Prawdziwym wyzwaniem ostatnimi laty jest opracowanie i wdrożenie metod recyklingu metali ze złomu elektronicznego. Jeszcze trudniejsza sytuacja rysuje się dla samochodów hybrydowych i elektrycznych. Grupa pierwiastków określana jako metale ziem rzadkich stała się bardzo poszukiwana w związku z rozwojem nowoczesnych technologii oraz koniecznością redukcji emisji związków węgla. Nowe technologie zagospodarowania odpadów, przyczyniają się do zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych oraz zanieczyszczenia środowiska. Pozyskanie surowców wtórnych z odpadów (odzysk materiałowy) pozwala na zmniejszenie zapotrzebowania i wydobycia surowców naturalnych, co powinno przyczynić się do zmniejszenia degradacji środowiska.

Magnesy neodymowe bardzo ciężko się przetwarza. W produkcji spiekane są one z proszku, a ponownie rozbite do takiej formy tracą swoje właściwości magnetyczne. Jednakże zastosowanie metod wodorowych może spowodować, że uzyskany proszek będzie charakteryzował się parametrami, które będą go predestynowały do powtórnego użycia. I właśnie w tym nurcie prowadzone były badania przez doktoranta. Śmiało można stwierdzić,

że jest to temat bardzo ważny z punktu widzenia zarówno rozwijających się technologii, w których wykorzystywane są magnesy neodymowe jak również z punktu widzenia ochrony środowiska naturalnego i gospodarki krajowej. Ponadto za podjęciem takiej tematyki przemawia również bardzo duże doświadczenie badawcze w tym zakresie ośrodka, w którym w głównej mierze realizowana była praca, a w szczególności promotora pracy prof. dr hab. inż. Marcina Leonowicza. Na podkreślenie zasługuje również fakt, że praca była realizowana we współpracy z przemysłem w ramach projektu INNOTECH-K2/IN2/18/181960/NCBR/13 pt.: *Opracowanie metod odzysku metali ze złomu elektronicznego*.

Przedstawiona rozprawa ma klasyczny układ zawierający analizę obecnego stanu wiedzy związaną z podejściem do recyklingu złomu elektronicznego oraz omówieniem metod wodorowych w obróbce stopów Nd-Fe-B, umotywowane cele pracy oraz jej zakres, opis metod badawczych, które zostały wykorzystane do osiągnięcia postawionych celów, przedstawienie wyników badań oraz ich analizę, podsumowanie, wnioski końcowe oraz spis literatury. Układ ten jest przejrzysty i spójny dla osoby czytającej rozprawę.

Wstęp rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Mateusza Szymańskiego zawiera wprowadzenie dotyczące wykorzystania metali ziem rzadkich w technice, kryzysu surowcowego oraz metod recyklingu metali ze złomu elektronicznego ze szczególnym uwzględnieniem stanu wiedzy w zakresie wykorzystania metod wodorowych w recyklingu magnezów.

W Rozdział 2, opisane zostały bardzo szeroko metale ziem rzadkich oraz ich potencjalne zastosowania w różnych obszarach przemysłu. Rozważania teoretyczne przedstawione w Rozdziale 3 dotyczące recyklingu złomu elektronicznego podzielone zostały na dwie części. Przedstawiono informacje na temat eksponowanego w ostatnich latach pojęcia rud miejskich, czyli mieszaniny cennych surowców zakumulowanych w złomie ZSEE (Zużyty Sprzęt Elektryczny i Elektroniczny) oraz omówiono metody odzysku metali ziem rzadkich z magnezów. W Rozdziale 4 w sposób wyczerpujący przedstawiono metody wodorowe w obróbce stopów Nd-Fe-B. Procesy HD (*Hydrogen Decrepitation*), czyli kruszenie wodorowe i HDDR (*Hydrogenation, Disproportionation, Desorption and Recombination*), czyli reakcja rozpadu i rekombinacji wodorowej scharakteryzowano rozdzielnie w kolejnych Podrozdziałach (4.1 i 4.2) z uwagi na ich odmienny efekt technologiczny: rozkruszanie litego stopu do postaci proszku w przypadku HD oraz rozdrobnienie wielkości ziarna w przypadku HDDR. Ze względu na wpływ dużej liczby zmiennych na przebieg procesu HDDR, w rozdziale tym omówiono również wpływ temperatury i ciśnienia na szybkość reakcji rozpadu oraz wpływ temperatury i ciśnienia na szybkość rekombinacji. Na podstawie pracy V.A. Goltsova (poz. 71 w rozprawie doktorskiej) wymieniono również sposoby wyznaczania granicy przemiany rozpadu wodorowego i badania jej postępu. W kolejnym Podrozdziale 4.3, Doktorant przedstawił informacje dotyczące możliwości wykorzystania metod wodorowych w recyklingu magnezów według koncepcji pokazującej, że uzyskiwany w wyniku wodorowania, złomowanych magnezów proszek Nd-Fe-B może posłużyć jako bezpośredni substrat do produkcji nowych magnezów spiekanych, jak i wiązanych tworzywem sztucznym. Autor zwrócił uwagę, że dostępna literatura dotycząca wpływu różnych czynników na proces HDDR jest bardzo niejednoznaczna i trudno porównywać procesy między sobą. Co za tym idzie, Autor przyjął, że z uwagi na wielość aspektów związanych z procesem HDDR, zdecydowana większość badań prowadzonych w tym obszarze stanowi nowość. Poszczególne procesy stają się oryginalne z uwagi na unikalne warunki eksperymentalne panujące podczas poszczególnych doświadczeń.

W Podrozdziale 4.4 opisano sposoby konsolidacji materiału uzyskanego ze złomowanych magnesów po procesach wodorowania.

Na podstawie rozważań teoretycznych, w Rozdziale 5, zostały poprawnie sformułowane cele pracy, których brzmienie jest następujące:

- **Celem naukowym pracy** jest maksymalizacja iloczynu energii magnetycznej $(BH)_{max}$ dla stopów z układu Nd-Fe-B poprzez optymalizację wybranych parametrów procesów wodorowania. Motywacją do realizacji tego celu jest poszerzenie wiedzy z zakresu oddziaływania wodoru na stopy z układu Nd-Fe-B w trakcie procesów HD i HDDR.
- **Celem technologicznym** jest zastosowanie procesów wodorowania (HD i HDDR) w recyklingu spiekanych magnesów Nd-Fe-B. Motywacją do realizacji tego celu jest praktyczne wykorzystanie metod wodorowych w aspekcie przerabiania złomowanych magnesów na użyteczny technicznie proszek.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska charakteryzuje się zarówno aspektem poznawczym jak i technologicznym, co również opisano w Rozdziale 5:

- **Wymiar poznawczy** rozprawy związany jest ze zbadaniem oddziaływania wodoru na badane materiały w procesie HD; eksperymentalnym wyznaczeniem układów równowagi fazowej (temperatura-ciśnienie-przemiana) określających granicę początku reakcji rozpadu wodorowego w procesie HDDR dla wszystkich badanych materiałów; zbadaniem oddziaływania wodoru na mikrostrukturę i budowę fazową stopu modelowego w procesie HDDR, a w szczególności zbadanie przemian strukturalnych zachodzących po poszczególnych etapach procesu oraz wpływ wybranych parametrów procesu HDDR na właściwości magnetyczne.
- **Wymiar technologiczny** rozprawy związany jest ze zbadaniem możliwości zastosowania procesów wodorowania HD i HDDR w recyklingu złomowanych magnesów Nd-Fe-B.

Rozdział 6 zawiera dane dotyczące metod wykorzystanych do badań spiekanych magnesów neodymowych wymontowanych z dysków twardech złomowanych komputerów oraz spiekane magnez neodymowy wymontowanego ze złomowanego urządzenia medycznego. Dodatkowo, aby wyeliminować różnice w składzie chemicznym, charakterystyczne dla złomowanych magnesów, wybrano także stop, zwany „modelowym”, o składzie: neodym 32,5% wag., żelazo 66,5% wag. i bor 1% wag. Podrozdział 6.1 zawiera dane dotyczące zastosowanych metod badawczych do charakteryzacji wytypowanych materiałów począwszy od metody fluorescencji rentgenowskiej (XRF), mikroanalizy rentgenowskiej (EDS), spektrometrii mas w plazmie indukcyjnie sprzężonej po ablacji laserowej (LA-ICP-MS), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) i transmisyjnej (TEM), a skończywszy na badaniach właściwości magnetycznych z wykorzystaniem magnetometru z wibrującą próbką VSM. W Podrozdziale 6.2 opisano stanowisko badawcze, które zbudowano w ramach realizacji pracy doktorskiej, a które pozwoliło na kontrolowane prowadzenie procesów wodorowania (HD i HDDR).

Wyniki badań własnych oraz ich dyskusja przedstawione zostały w Rozdziale 7 niniejszej rozprawy. Jako punkt wyjścia, przedstawiono jakiego rodzaju materiały były przedmiotem badań: stop „modelowy” $Nd_{32,5}Fe_{66,5}B$ w stanie po odlaniu; magnez spiekany wymontowany ze złomowanego urządzenia medycznego oraz magnesy spiekane wymontowane z dysków twardech. Skład chemiczny materiałów wyjściowych przedstawiony został w Tabeli 7.1. Dla wszystkich próbek zawartość żelaza (Fe) znajduje się na bardzo podobnym poziomie – ok. 65% wag., a neodymu (Nd) waha się w zakresie ok. 31-35% wag. Jedynie w przypadku magnez z dysku twardego zawartość neodymu jest niższa (wynosi 27%), ale w magnezie tym zidentyfikowano 5% praeodymu (Pr). Dodatkowo, dla magnesów

z dysków, na Rys. 7.6 pokazano mapy składu chemicznego ukazujące podobieństwo chemiczne. Następnie określony został skład fazowy dla stopu „modelowego” po odlaniu oraz po wyżarzeniu; magnezu z dysku w formie litej i proszkowej; magnezu medycznego w formie litej i proszkowej. Obserwacje mikrostruktury, które wykonane zostały z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego w trybie elektronów wstecznie rozproszonych pozostają w zgodzie z uzyskanymi wynikami budowy fazowej. Dodatkowo, za pomocą programu ThermoCalc, wykonano symulację procesu krzepnięcia stopu modelowego oraz zamodelowano jego budowę fazową. Pomiary właściwości magnetycznych, w szczególności maksymalnej energii magnetycznej $(BH)_{max}$ wykonane zostały dla próbek litych i proszkowych (po rozkruszeniu). Jak można było oczekiwać w przypadku próbek litych mamy do czynienia ze znacznie wyższymi wartościami maksymalnej energii magnetycznej. Wynika to z tego, że ziarna w spieku są trwale zorientowane i zabezpieczone przed zmianą swojego położenia. Ponadto, ziarna fazy $Nd_2Fe_{14}B$ są magnetycznie izolowane przez fazę graniczną, co przeciwdziała ich przemagnesowaniu. W dalszej części Rozdziału 7 opisano sposoby oddzielenia powłoki od magnezu z dysków twardych z wykorzystaniem metody chemicznej i elektrochemicznej. Ze względu na pojawiające się trudności i konieczność każdorazowego doboru parametrów roztwarzania zrezygnowano z wykorzystania metod rozpuszczania powłoki na rzecz zastosowania procesu kruszenia wodorowego HD. Po przeprowadzeniu badań z wykorzystaniem metody HD, ustalono schemat postępowania w celu prawidłowego oddzielenia powłoki niklowej od magnezu z dysku twardego.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską, na uwagę zasługuje fakt, dużej umiejętności Doktoranta w prowadzeniu eksperymentów. Niewątpliwie docenić należy zaprojektowanie stanowisk badawczych, które Doktorant zbudował w trakcie realizacji pracy oraz umiejętność sterowania parametrami procesu w celu przeprowadzenia prób z wykorzystaniem metod wodorowych. Przykładem może być wykorzystanie metody emisji akustycznej towarzyszącej procesowi HD do oszacowania „okresu inkubacji” tego procesu. O oryginalności tych świadczą dwie rzeczy:

- przebieg i intensywność procesu HD jest rejestrowana za pomocą emisji akustycznej (dotychczas pisano tylko o efekcie dźwiękowym towarzyszącym procesowi kruszenia),
- pomiar sygnałów emisji akustycznej odbywa się „za pośrednictwem” elementów stanowiska badawczego, które pełnią rolę falowodów (podczas gdy klasycznie czujniki piezoelektryczne przyczepia się bezpośrednio do badanego materiału).

Przeprowadzono badania nad procesem HDDR. Przedstawiono unikalne diagramy równowagi fazowej reakcji rozpadu wodorowego dla wszystkich badanych materiałów. Wykresy te, wskazują progowe wartości temperatury i ciśnienia, przy których rozpoczyna się reakcja rozpadu wodorowego. Badanie reakcji rozpadu było poprzedzone kruszeniem materiałów badawczych w procesie HD. Temperatura procesu HDDR i panujące ciśnienie wodoru wyznaczają przestrzeń możliwych do stosowania wartości parametrów.

Podsumowanie wyników badań i ich dyskusji oraz wnioski wynikające z przeprowadzonych badań opisane zostały w Rozdziale 8.

UWAGI DO PRACY:

Na wstępie tej części mojej recenzji, chciałabym podkreślić, że ogólna ocena przedłożonej mi do recenzji rozprawy doktorskiej jest pozytywna, a przedstawione poniżej uwagi mają charakter dyskusyjny i w żaden sposób nie umniejszają wykonanej przez doktoranta pracy:

- Wprowadzenie (str.13). Autor powołuje się na nieaktualny dokument Komisji Europejskiej, dopiero na str. 21 przytoczony został obowiązujący dokument, który wydany został w 2017 roku i zawiera aktualną listę pierwiastków krytycznych.
- Wprowadzenie (str.14). Autor stosuje skróty myślowe np. „Badane w pracy metody wodorowe...”. Badany był wpływ parametrów procesu wodorowania w recyklingu spiekanych magnezów neodymowych na właściwości magnetyczne otrzymanego produktu, a nie badana była metoda.
- Rozdział 2 (str. 16). Zdaniem recenzenta rozdział dotyczący metali ziem rzadkich jako surowców krytycznych jest nadmiernie rozbudowany i niewiele wnosi do rozprawy doktorskiej, w szczególności zdjęcia metali ziem rzadkich pokazane na Rys. 2.1 czy też ich symbole i położenie w układzie okresowym (Rys. 2.2).
- Rozdział 2 (str. 23). Autor wymienia metody jakie są wykorzystywane do odzysku metali. W przypadku nietypowych metod tj. bioługowanie za pomocą alg, czy wykorzystanie ikry łososia podane zostały odnośniki literaturowe, tak w przypadku wymienionych metod pirometalurgicznych czy hydrometalurgicznych, Doktorant nie podał żadnych odnośników literaturowych, a literatura w tym zakresie jest bogata.
- Rozdział 4 (str. 38). W kilku miejscach, Autor używa sformułowania „reakcja desorpcji”. Jest to błędne ponieważ desorpcja to nie jest reakcja.
- Rozdział 6 (str. 56). Zdaniem recenzenta, w rozprawie doktorskiej powinno używać się nazw: kwas etanowy, a nie octowy; kwas chlorowodorowy, a nie solny.
- Rozdział 6 (str. 56). Zdaniem recenzenta, doktorant powinien szerzej wyjaśnić dodatek gliceryny do elektrolitu przy oddzieleniu powłoki niklowej pokrywającej magnesy z dysków twardych. Zdanie „Roztwory zostały wzbogacone solą NaCl w celu poprawy przewodności oraz ok. 2-3% dodatkiem gliceryny w celu uspokojenia reakcji i wyrównania jej przebiegu” nie jest do końca zrozumiałe. Gliceryna jest najczęściej dodatkiem w procesach elektropolerowania. W przypadku elektro-roztwarzania metalu lub warstewki metalu na powierzchni elektrody można to tłumaczyć następująco: Dodatek gliceryny do elektrolitu tworzy warstewkę dyfuzyjną (lepką warstewkę bezwodną) w strefie anody, która stabilizuje anodową gęstość prądu, chroni przed nadmiernym trawieniem i tym samym wyrównuje szybkość roztwarzania się składników na powierzchni roztwarzanej elektrody.
- Rozdział 6 (str. 56) oraz Rozdział 7 (str. 68). Autor, jako główną metodę badania składu chemicznego wykorzystał metodę fluorescencji rentgenowskiej (XRF). Generalnie, żeby uznać wyniki za miarodajne, powinny zostać podane szczegóły takich analiz, w tym przede wszystkim informacja czy były to analizy w pełni ilościowe. Z XRF-em jest problem w zakresie analiz ilościowych materiałów stałych, gdyż taka analiza wymaga utworzenia kalibracji z zastosowaniem materiałów odniesienia o takiej samej matrycy, jak analizowane próbki. Nie jest to niemożliwe, ale w tym przypadku dość trudne (musiałyby zostać wytworzone materiały o znanej i zróżnicowanej zawartości Nd i takiej samej matrycy, jak w magnezach). Brak takiego opisu może sugerować wykorzystanie tzw. metody bezwzorcowej, której wyniki należy traktować jako półilościowe z nieznaną wartością niepewności.
- Rozdział 7 (uwaga ogólna). Proszę o wyjaśnienie jaka była idea porównywania stopu modelowego z magnezami z dysków twardych oraz z magnezem z urządzenia medycznego przeznaczonych do recyklingu w kontekście metod wodorowych?
- Rozdział 7 (str. 74). Proszę o wyjaśnienie jaki był cel wykonania symulacji procesu krzepnięcia z wykorzystaniem programu ThermoCalc dla stopu modelowego w odniesieniu do postawionych celów rozprawy doktorskiej?

- Rozdział 7 (str. 90). Proszę o wyjaśnienie czy zarejestrowano przebieg i intensywność procesu HD z wykorzystaniem emisji akustycznej dla magnezu medycznego, którego skład chemiczny jest zbliżony do stopu modelowego? Rys. 7.24 przedstawia zestawienie amplitudy piku i siły sygnału emisji akustycznej procesu kruszenia wodorowego jedynie dla stopu modelowego i magnezu z dysku twardego.
- Rozdział 8 (str. 125). Przy formułowaniu wniosków, Doktorant powinien odnieść się do postawionych celów pracy. W jednym z wniosków, Autor podaje konkretne właściwości magnetyczne uzyskanego ze złomowanych magnezów NdFeB, proszku. Należałoby dodać jak te wartości mają się do wartości uzyskanych przez innych naukowców.
- Rozdział 8 (uwaga ogólna). Mając na uwadze temat niniejszej rozprawy należałoby również w jednym z wniosków pokazać jakie cechy przemawiają na korzyść wykorzystania metod wodorowania w recyklingu magnezów Nd-Fe-B w stosunku do metod pirometalurgicznych czy hydrometalurgicznych.

Ponadto, chciałabym podkreślić, że szata graficzna pracy jest staranna, a język poprawny.

Podsumowując, stwierdzam, jak już wcześniej napisałam, że przedstawione przeze mnie komentarze i uwagi mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na pozytywną ocenę merytoryczną pracy mgr inż. Mateusza Szymańskiego. Uważam, że Doktorant wykazał się dużą wiedzą teoretyczną, umiejętnością zaplanowania eksperymentów i prowadzenia pracy naukowej. Uzyskane rezultaty, z pewnością wnoszą istotny wkład w rozwój inżynierii materiałowej. Cel pracy został osiągnięty przy wykorzystaniu właściwych metod badawczych.

Stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska mgr inż. Mateusza Szymańskiego pt.: „Zastosowanie procesów wodorowania w recyklingu magnezów Nd-Fe-B” spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim, określone w Ustawie o stopniach i tytułach naukowych i wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Mateusza Szymańskiego do publicznej obrony przed Radą Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

dr hab. Aleksandra Kolano-Burian, prof. IMN

