

Streszczenie

„Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza”

mgr inż. Tymon Warski

Promotor: dr hab. Łukasz Hawełek

Opiekun pomocniczy: dr inż. Marcin Polak

Przedmiotem badań niniejszej dysertacji są wysokoindukcyjne ($>1,5$ T) amorficzne i nanokrystaliczne stopy magnetycznie miękkie Fe-M-B (gdzie M = Cu, Co, Mo, Nb, Cr), otrzymywane w postaci taśm metodą szybkiego schładzania ciekłego stopu na wirującym bębnie. Wysokoindukcyjne amorficzne i nanokrystaliczne materiały magnetycznie miękkie na bazie żelaza znajdują zastosowanie w szeroko pojętej energoelektronice jako materiały na rdzenie transformatorów mocy, statory silników elektrycznych czy elementy magnetyczne w magazynach energii. Ich główne zalety to wysoka indukcja nasycenia, niskie natężenie pola koercji i niewielkie straty energii w zmiennym polu magnetycznym. Właściwości te wynikają z odpowiedniego doboru składu chemicznego stopu oraz warunków obróbki cieplnej, które kontrolują mikrostrukturę materiału. Nawet niewielkie zmiany w składzie stopów mogą istotnie wpływać na wymianę magnetyczną między atomami, zdolność do otrzymania fazy amorficznej w trakcie procesu odlewania taśmy oraz przebieg procesu nukleacji oraz wzrostu krystalitów α -Fe, a także ich rozmiarów oraz rozłożenia w matrycy amorficznej. Dodatkowo skład chemiczny i struktura krystaliczna materiału wpływają na potencjał elektrochemiczny i podatność na utlenianie warstwy zewnętrznej, czy aktywność katalityczną materiału w zaawansowanych procesach utleniania.

Przegląd literatury tematu oraz badania własne wskazują, że skład chemiczny oraz struktura krystaliczna (wynikająca ze składu chemicznego i obróbki cieplnej) odgrywają kluczową rolę w kształtowaniu właściwości fizykochemicznych amorficznych i nanokrystalicznych stopów magnetycznie miękkich na bazie żelaza. W związku z powyższym **głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie technologii wytwarzania wysokoindukcyjnych ($> 1,5$ T) amorficznych i nanokrystalicznych materiałów magnetycznie miękkich z grupy Fe-M-B w postaci taśm metalicznych oraz wyznaczenie korelacji pomiędzy wpływem wybranych dodatków stopowych (M = Cu, Co, Mo, Nb, Cr) i obróbki cieplnej, a parametrami termodynamicznymi, procesem krystalizacji, strukturą krystaliczną oraz wybranymi właściwościami magnetycznymi, elektrochemicznymi oraz katalitycznymi.**

Aby osiągnąć ten cel zdefiniowano cele szczegółowe:

- opracowanie składów chemicznych stopów z wykorzystaniem obliczeń termodynamicznych poprzez zmodyfikowanie binarnego stopu Fe-B ($\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ oraz $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$) o dodatki stopowe takie jak Cu, Co, Mo, Nb oraz Cr, zastępując atomy Fe;
- opracowanie metody wytwarzania taśm amorficznych przy wykorzystaniu metody szybkiego schładzania ciekłego stopu na wirującym bębnie (tzw. „melt-spinning”);
- wyznaczenie korelacji pomiędzy składem chemicznym, a procesem i kinetyką krystalizacji amorficznych taśm;
- opracowanie technologii obróbki cieplnej (w próżni oraz powietrzu) amorficznych taśm w oparciu o proces krystalizacji materiału;
- wyznaczenie korelacji pomiędzy procentowym udziałem dodatków stopowych i temperaturą obróbki cieplnej, a strukturą krystaliczną oraz właściwościami magnetycznymi (dodatkowo dla wybranych stopów także z właściwościami elektrochemicznymi i katalitycznymi) materiałów.

Na podstawie przeglądu literatury tematu oraz wyników prac własnych sformułowano następującą tezę badawczą: **Właściwości fizykochemiczne (stabilność termiczna, indukcja nasycenia, koercja, straty mocy w rdzeniu, wartość zespolonej przenikalności magnetycznej, odporność korozyjna, aktywność katalityczna) stopów na bazie Fe-B w postaci taśm zależą głównie od ich składu chemicznego oraz struktury krystalicznej. Obecność dodatków stopowych (Cu, Co, Nb, Mo, Cr) oraz proces obróbki cieplnej umożliwia sterowanie tymi właściwościami pod określoną aplikację.**

W celu potwierdzenia tej tezy, sformułowano pytania badawcze:

1. Czy i jak optymalizacja składu chemicznego w oparciu o obliczenia parametrów termodynamicznych może wpłynąć na końcowe właściwości materiału?
2. Jak podstawienie za Fe małej ilości dodatków stopowych (Cu, Co, Nb, Mo, Cr) wpływa na proces krystalizacji stopów z grupy Fe-B?
3. Jak parametry obróbki cieplnej wpływają na strukturę krystaliczną, a tym samym na właściwości magnetyczne taśm metalicznych?
4. Czy i jak proces obróbki cieplnej w powietrzu wpływa na strukturę krystaliczną oraz właściwości fizykochemiczne materiałów?
5. Czy poprzez modyfikację składu chemicznego oraz kontrolowaną obróbkę cieplną możliwe jest uzyskanie rdzeni magnetycznych o indukcji nasycenia powyżej 1,5 T przy zachowaniu niskich strat mocy w rdzeniu?
6. Czy wytworzone materiały na bazie Fe mogą być użyte jak katalizatory w zaawansowanych procesach utleniania?
7. Jak dodatek Cr wpływa na właściwości antykorozyjne materiału oraz czy jego obecność umożliwia bardziej kontrolowany sposób prowadzenia procesu degradacji zanieczyszczeń organicznych?

W celu odpowiedzi na postawione pytania badawcze, przeprowadzono obliczenia parametrów termodynamicznych, otrzymano szereg materiałów i przeprowadzono pomiary z wykorzystaniem odpowiednio dobranych metod badawczych. **Wyniki tych badań, wraz z ich szczegółową analizą i interpretacją, zostały przedstawione w formie cyklu ośmiu publikacji naukowych opublikowanych w recenzowanych czasopismach z dziedziny Inżynierii Materiałowej o sumarycznym współczynniku Impact Factor (IF) za rok 2024 wynoszącym 28,5, Cite Score za rok 2024 wynoszącym 53,6 oraz liczbie punktów MNiSW równą 1110.** Zebrane prace przedstawiają wyniki badań podstawowych i przemysłowych, które pozwalają zidentyfikować ich potencjalne zastosowanie w energoelektronice oraz w procesach katalitycznych. Obecnym efektem tych prac są cztery patenty bazujące na rezultatach otrzymanych w trakcie realizacji doktoratu wdrożeniowego. Uzupełnieniem części doświadczalnej jest obszerna analiza literatury. Jej celem jest pokazanie zależności między

obecnością dodatków stopowych, strukturą krystaliczną a właściwościami fizykochemicznymi (w tym zwłaszcza magnetycznymi) materiałów magnetycznie miękkich na bazie Fe.

Metodyka oraz zakres prac zostały dobrane tak, aby otrzymane materiały i wyniki badań mogły zostać skorelowane między sobą oraz z innymi materiałami obecnie stosowanymi w energoelektronice. W tym celu opracowano 7 grup materiałów (31 składów chemicznych). Zawartość Cu została wyznaczona w oparciu o obliczenia parametrów termodynamicznych, takich jak: entropia konfiguracyjna (ΔS^{conf}), swobodna energia Gibbsa mieszania (ΔG^{mix}) oraz swobodna energia Gibbsa tworzenia się fazy amorficznej (ΔG^{amorph}). Stopy wstępne zostały przygotowane przy użyciu indukcyjnego pieca próżniowego wykorzystując czyste pierwiastki (Cu, Co, Cr, Mo) oraz zaprawy stopowe (Fe-B, Fe-Nb). Za pomocą różnicowej analizy termicznej DTA (z ang. Differential Thermal Analysis) określono temperatury solidus-likwidus, na podstawie których wyznaczona została temperatura procesu odlewania taśm metodą szybkiego schładzania ciekłego stopu na wirującym bębnie (tzw. metoda „melt-spinning”). Parametry procesu odlewania taśmy (ciśnienie wypychające, temperatura odlewania, wysokość tygla nad bębniem, długość szczeliny tygla, prędkość liniowa bębna) zostały dobrane w celu uzyskania taśm o strukturze amorficznej i grubości w zakresie 15 – 30 μm . Amorficzność taśm po odlaniu została potwierdzona z wykorzystaniem szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (promieniowania X) XRD (z ang. X-Ray Diffraction). Przy zastosowaniu skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC (z ang. Differential Scanning Calorimetry) określono charakterystyczne temperatury krystalizacji (temperaturę początku krystalizacji T_x oraz temperaturę odpowiadającą maksymalnej szybkości tego procesu T_p) fazy α -Fe oraz faz Fe-B w celu określenia stabilności termicznej fazy amorficznej (maksymalnej temperatury w jakiej w materiał zachowuje strukturę w pełni amorficzną) oraz fazy α -Fe (ΔT_x - różnice pomiędzy temperaturą początku krystalizacji faz Fe-B oraz fazy α -Fe). Następnie wyznaczono parametry kinetyki procesu krystalizacji fazy α -Fe z zastosowaniem różnych modeli teoretycznych (m.in. energię aktywacji obliczoną metodą Kissingera czy Ozawa-Flynna-Walla, a także współczynnik Avramiego). Dodatkowo przy wykorzystaniu dynamicznej analizy mechanicznej DMA (z ang. Dynamic Mechanical Analysis) dla części amorficznych materiałów określono dynamiczno-mechaniczne właściwości materiału w funkcji temperatury (moduł magazynowania (E') moduł strat (E'') oraz współczynnik strat ($\tan\delta$)).

Dla każdej z 7 grup materiałów przeprowadzono serie obróbek cieplnych rdzeni toroidalnych uformowanych uprzednio z odlanych taśm. Proces obróbki cieplnej przebiegał w próżni lub w powietrzu od temperatury pokojowej do zadanej temperatury z prędkością grzania $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ oraz czasem izotermicznego wygrzewania równym 20 minut w temperaturach wynikających z pomiarów DSC. Dodatkowo, dla wybranego materiału czas izotermicznego wygrzewania został wydłużony. Dla każdego rdzenia po obróbce cieplnej przeprowadzono pomiar pętli histerezy (przy częstotliwości prądu $f = 50\text{ Hz}$ oraz wartości pola magnetycznego H umożliwiającego nasycenie próbki) oraz wartości P_s przy $f = 50\text{ Hz}$ oraz indukcji $B = 1\text{ T} - P_{10/50}$. Dla części materiałów wyznaczono także zależność P_s w funkcji f oraz B . Struktura krystaliczna materiału po obróbce cieplnej została określona za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej oraz neutronowej, transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM (z ang. Transmission Electron Microscopy) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej SEM (z ang. Scanning Electron Microscope). Na podstawie tych badań określona została zależność między H_c , B_s , P_s oraz strukturą krystaliczną i temperaturą obróbki cieplnej.

W celu pełniejszego opisanie zmian wynikających z modyfikacji składu chemicznego oraz obróbki cieplnej przeprowadzono dodatkowe badania dla wybranych materiałów: wyznaczono wartość magnetyzacji taśmy amorficznej w funkcji temperatury przy wykorzystaniu magnetometru wibracyjnego VSM (z ang. Vibrating Sample Magnetometer) w celu określenia temperatury Curie; wyznaczono rzeczywistą μ' oraz urojoną μ'' składową przenikalności magnetycznej rdzeni toroidalnych przy wykorzystaniu analizatora impedancji w celu opisanie zmian właściwości magnetycznie miękkich w funkcji częstotliwości; wyznaczono wartość magnetostrykcji w funkcji pola magnetycznego przy wykorzystaniu tensometrów; wykonano badania przy wykorzystaniu spektroskopii Mössbauera w celu określenia lokalnego pola magnetycznego przy jądrze atomu Fe, a także wykonano pomiary potencjału obwodu otwartego OCP (z ang. Open Circuit Potential) oraz testy dynamiczne w celu określenia właściwości elektrochemicznych (przy wykorzystaniu roztworu 3,5% NaCl). Potencjał katalityczny materiałów w zaawansowanych procesach utleniania AOP został określony w procesie foto-Fentona degradacji barwników organicznych (błękitu metylenowego oraz rodaminy B), którego rozkład był rejestrowany przy wykorzystaniu spektroskopii w ultrafiolecie i świetle widzialnym UV-VIS (z ang. Ultraviolet-Visible spectroscopy).

Rezultaty badań przedstawiono w formie cyklu ośmiu publikacji naukowych opublikowanych w recenzowanych czasopismach z dziedziny Inżynierii Materiałowej. Przewodnik zawiera następujące publikacje naukowe:

- [1] **Warski T.**, Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Szlezynger M., Kolano-Burian A., Hawełek Ł.; Influence of Cu Content on Structure and Magnetic Properties in Fe_{86-x}Cu_xB₁₄ Alloys; Materials 2020; 13(6):1451; DOI:10.3390/ma13061451,
- [2] Hawełek Ł., **Warski T.**, Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Kolano-Burian A.; Effect of Co Substitution on Crystallization and Magnetic Behavior of Fe_{85.45}Co_xCu_{0.55}B₁₄ Metallic Glass; Materials 2020; 13(4):919; DOI: 10.3390/ma13040919,
- [3] Hawełek Ł., Zackiewicz P., Kądziołka-Gaweł M., Wójcik A., Maziarz W., Chulist R., Fábíán M., **Warski T.**; Structure and magnetic properties of vacuum- and air-annealed rapidly quenched Mo- and Co-modified Fe_{85.3}Cu_{0.7}B₁₄ alloy; Archives of Civil and Mechanical Engineering 2025, 25: 188. DOI: 10.1007/s43452-025-01238-y,
- [4] Hawełek Ł., **Warski T.**, Zackiewicz P., Hudecki J., Kolano-Burian A.; Magnetic properties evolution and crystallization behaviour of vacuum- and air-long-term-annealed rapidly quenched Fe_{80.3}Co₅Cu_{0.7}B₁₄ alloy; Scientific Report 2022; 12, 21387; DOI:10.1038/s41598-022-25925-5,
- [5] **Warski T.**, Gutiérrez J., Orue I., Zackiewicz P., Łoński W., Babilas R., Kolano-Burian A., Hawełek Ł.; Effect of minor Cr addition on the crystallisation process, magnetic, electrochemical and catalytical properties of high induction Fe₈₆B₁₄ alloy; Journal of Physics and Chemistry of Solids 2025; 202, 112687; DOI: 10.1016/j.jpcs.2025.112687,
- [6] Hawełek L., **Warski T.**, Radon A., Pilsniak A., Maziarz W., Szlezynger M., Kadziolka-Gaweł M., Kolano-Burian A.; Structure and Magnetic Properties of Thermodynamically Predicted Rapidly Quenched Fe_{85-x}Cu_xB₁₅ Alloys; Materials 2021; 14(24):7807; DOI: 10.3390/ma14247807,
- [7] **Warski T.**, Piłśniak A., Wójcik A., Szlezynger M., Dadiel J.L., Kolano-Burian A., Hawełek Ł.; Annealing Optimization of High Induction (> 1.7 T) Fe_{85-(x+y)}CoxCuyB₁₅ Alloys With Enhanced Magnetic Properties; Metallurgical and Materials Transactions A 2024; 55, 1174–1182. DOI: 10.1007/s11661-024-07313-y,

- [8] Hawełek Ł., Zackiewicz P., Wójcik A., Hudecki J., **Warski T.**; Influence of Nb and Mo Substitution on the Structure and Magnetic Properties of a Rapidly Quenched Fe79.4Co5Cu0.6B15 Alloy; Materials 2023; 16(18):6288. DOI: 10.3390/ma16186288.

W omawianym cyklu prac opublikowanych w ramach doktoratu przygotowano w sumie 31 materiałów amorficznych w postaci taśm, które w celu optymalizacji właściwości magnetycznych poprzez kontrolowaną krystalizację, zostały poddane obróbce cieplnej. Główne fizykochemiczne właściwości tych materiałów, mianowicie: temperaturę początku krystalizacji fazy α -Fe (T_{x1}) oraz różnice temperatur początku krystalizacji fazy α -Fe i faz Fe-B (ΔT_x) (określone przy użyciu DSC przy szybkości grzania 10°C/min), energię aktywacji procesy krystalizacji fazy α -Fe obliczoną metodą Kissingera ($E_{\alpha-Fe}$), optymalną wartość temperatury obróbki cieplnej (T_{opt}) dla której zarejestrowano minimum wartości strat mocy w rdzeniu (P_s) oraz parametry magnetyczne: indukcję nasycenia (B_s), natężenie pola koercji (H_c) i straty mocy w rdzeniu (zmierzonej w częstotliwości 50 Hz oraz indukcji magnetycznej 1 T - $P_{10/50}$) dla próbek po obróbce cieplnej w T_{opt} , zostały zestawione w tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie materiałów i ich wybranych właściwości fizykochemicznych przedstawionych w cyklu publikacji.

Skład chemiczny	T_{x1} [°C]	ΔT_x [°C]	$E_{\alpha-Fe}$ [kJ/mol]	T_{opt} [°C]	Właściwości magnetyczne			Publikacja
					B_s [T]	H_c [A/m]	$P_{10/50}$ [W/kg]	
Fe ₈₆ B ₁₄	369,8	106,5	201,8	290	1,51	12,4	0,19	[1]
Fe _{85,6} Cu _{0,4} B ₁₄	380	103,2	211,6	280	1,47	13,1	0,25	
Fe _{85,45} Cu _{0,55} B ₁₄	369,8	79,8	202,56	280	1,5	13,1	0,21	
Fe _{85,3} Cu _{0,7} B ₁₄	377,6	97,9	219,15	290	1,53	9,71	0,13	
Fe ₈₅ Cu ₁ B ₁₄	378,9	97,1	228,74	300	1,6	9,91	0,14	
Fe _{82,95} Co _{2,5} Cu _{0,55} B ₁₄	382,9	97,2	187	310	1,6	16,2	0,34	[2]
Fe _{80,45} Co ₅ Cu _{0,55} B ₁₄	363,7	115,2	177	310	1,73	55,8	1,1	
Fe _{77,95} Co _{7,5} Cu _{0,55} B ₁₄	368,7	113,4	197	310	1,77	26,3	0,43	
Fe _{75,45} Co ₁₀ Cu _{0,55} B ₁₄	374,6	109,5	195	310	1,78	23,8	0,37	
Fe _{80,3} Co ₅ Cu _{0,7} B ₁₄	371,2	101,2	188,7	310/air	1,75	18,9	0,28	
Fe _{80,3} Mo ₅ Cu _{0,7} B ₁₄	419,1	135,6	245,7	330/air	0,76	5,79	-	[3]
Fe _{75,3} Co ₅ Mo ₅ Cu _{0,7} B ₁₄	419	124,3	247,8	330/air	1,13	6,84	0,11	
Fe _{80,3} Co ₅ Cu _{0,7} B ₁₄	-	-	-	260/5h	1,77	20	0,34	[4]
Fe _{80,3} Co ₅ Cu _{0,7} B ₁₄	-	-	-	210/20h	1,71	23,5	0,43	
Fe ₈₅ Cr ₁ B ₁₄	387,8	65,5	190,5	320	1,41	12,5	0,21	[5]
Fe ₈₃ Cr ₃ B ₁₄	403,3	60,3	213,9	320	1,26	8,14	0,14	
Fe ₈₁ Cr ₅ B ₁₄	421,6	45,9	225,9	320	1,03	6,51	0,13	

Fe ₈₅ B ₁₅	410	41,3	199	300	1,59	9,53	0,15	[6]
Fe _{84,4} Cu _{0,6} B ₁₅	409	34,2	223	330	1,61	10,5	0,17	
Fe _{83,8} Cu _{1,2} B ₁₅	395,9	54,8	215	320	1,62	9,2	0,14	
Fe _{83,5} Cu _{1,5} B ₁₅	-	-	-	Materiał zbyt kruchy				
Fe _{81,9} Co _{2,5} Cu _{0,6} B ₁₅	405,4	41,5	216,1	330	1,69	16	0,21	[7]
Fe _{79,4} Co ₅ Cu _{0,6} B ₁₅	388,6	89,9	189,7	330	1,74	15,1	0,24	
Fe _{76,9} Co _{7,5} Cu _{0,6} B ₁₅	376,3	102,4	168,6	300	1,75	26,4	0,39	
Fe _{81,3} Co _{2,5} Cu _{1,2} B ₁₅	349,5	122,3	157	310	1,67	14,7	0,24	
Fe _{78,8} Co ₅ Cu _{1,2} B ₁₅	357,9	117,4	184,2	300	1,73	18,5	0,3	
Fe _{76,3} Co _{7,5} Cu _{1,2} B ₁₅	370,9	106,3	208,4	310	1,78	23,9	0,31	
Fe _{78,4} Co ₅ Cu _{0,6} Nb ₁ B ₁₅	398,4	114,6	203,4	340	1,62	16,7	0,25	[8]
Fe _{77,4} Co ₅ Cu _{0,6} Nb ₂ B ₁₅	417,4	129	230,9	340	1,53	11,5	0,18	
Fe _{76,4} Co ₅ Cu _{0,6} Nb ₃ B ₁₅	426,9	154,7	231,5	360	1,43	9,9	0,15	
Fe _{78,4} Co ₅ Cu _{0,6} Mo ₁ B ₁₅	409,5	90,8	219,8	340	1,6	13,4	0,18	
Fe _{77,4} Co ₅ Cu _{0,6} Mo ₂ B ₁₅	416,6	104,4	229,4	360	1,51	10,5	0,15	
Fe _{76,4} Co ₅ Cu _{0,6} Mo ₃ B ₁₅	425,3	100,2	236,3	360	1,53	9,3	0,14	

Wytworzenie materiałów poprzedzone zostało przeprowadzeniem obliczeń parametrów termodynamicznych w funkcji zawartości Cu dla składów chemicznych Fe_{86-x}Cu_xB₁₄ [1] oraz Fe_{85-x}Cu_xB₁₅ [6]. Obliczenia te wykazały nieliniową zależność ΔG^{amorph} od zawartości Cu, przyjmującą kształt zbliżony do paraboli z minimum swojej wartości dla stopów Fe_{85,45}Cu_{0,55}B₁₄ oraz Fe_{84,4}Cu_{0,6}B₁₅. Dla tych zawartości Cu w materiałach zaobserwowane zostały wartości graniczne (lokalne minima lub maksima) charakterystycznych temperatur procesu krystalizacji oraz właściwości magnetycznych.

Powiązanie zmiany składu chemicznego poprzez podstawienie za Fe dodatków stopowych (M = Cu, Co, Nb, Mo, Cr) z procesem krystalizacji i właściwościami fizykochemicznymi materiałów z grupy Fe-B zostało przedstawione dla dwóch składów bazowych Fe_{86-x}M_xB₁₄ oraz Fe_{85-x}M_xB₁₅. W ramach przeprowadzonych prac określono wpływ dodatku stopowego dla następujących grup materiałów: Cu dla Fe_{86-x}Cu_xB₁₄ (x = 0, 0,4, 0,55, 0,7, 1) [1] oraz Fe_{85-x}Cu_xB₁₅ (x = 0, 0,6, 1,2, 1,5) [6], Co dla Fe_{85,45}Co_xCu_{0,55}B₁₄ (x = 2,5, 5, 7,5, 10) [2] oraz Fe_{84,4}Co_xCu_{0,6}B₁₅ i Fe_{83,8}Co_xCu_{1,2}B₁₅ (x = 2,5, 5, 7,5) [7], Co i Mo dla Fe_{85,3-(x+y)}Co_xMo_yCu_{0,7}B₁₄ (x = 0, 5; y = 0, 5) [3], Cr dla Fe_{86-x}Cr_xB₁₄ (x = 1, 3, 5) [5], Mo dla Fe_{78,4}Co₅Cu_{0,6}Mo_xB₁₅ oraz Nb dla Fe_{78,4}Co₅Cu_{0,6}Nb_xB₁₅ (x = 1, 2, 3) [8] (tabela 1).

Dla 30 stopów w stanie amorficznym przeprowadzono 20 minutową obróbkę cieplną w różnych temperaturach. Określono wpływ tej obróbki na strukturę krystaliczną i skorelowano z nią właściwości magnetyczne. Chociaż temperatury przemian są ściśle zależne od składu chemicznego, sam przebieg procesu krystalizacji jest zbliżony dla wszystkich

badanych materiałów. W niskich temperaturach izotermicznej obróbki cieplnej (poniżej T_{x1}) zaobserwowano relaksację naprężeń materiału. Skutkowało to obniżeniem wartości H_c i P_s oraz wzrostem B_s . Wraz ze wzrostem temperatury obróbki cieplnej dochodziło do reorganizacji struktury atomowej i ich korelacji bliskiego zasięgu oraz formowania się nanokrystalitów fazy α -Fe w amorficznej matrycy. W tym zakresie temperatur obróbki materiał posiada mikrostrukturę zapewniającą najniższą wartość strat mocy w rdzeniu $P_{10/50}$. Dalszy wzrost temperatury prowadził do zwiększenia średniego rozmiaru krystalitów, co skutkowało pogorszeniem właściwości magnetycznie miękkich. W zależności od stabilności termicznej stopu (ΔT_x), procesowi temu może towarzyszyć równoczesna krystalizacja magnetycznie twardych faz Fe–B. W przypadku materiałów z dodatkiem Mo oraz Nb, dla których wartość ΔT_x jest wystarczająco wysoka, zaobserwowano dwa minima wartości $P_{10/50}$. Zbadano również wpływ długoterminowej, niskotemperaturowej obróbki cieplnej stopu $\text{Fe}_{80,3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$ [4] na proces relaksacji, strukturę krystaliczną i właściwości magnetyczne. Wyniki wskazują, że obróbka ta jest energetycznie niewystarczająca, aby doprowadzić materiał do tak niskiego poziomu strat mocy w rdzeniu, jaki uzyskuje się po 20 minutowej obróbce cieplnej w wyższej temperaturze. Dodatkowo przeprowadzono szereg obróbek cieplnych w powietrzu, przedstawionych w publikacjach [3 - 8]. Wyniki wskazują, że proces ten nie wpływa istotnie na wartości H_c , B_s oraz $P_{10/50}$.

Badania właściwości katalitycznych w zaawansowanych procesach utleniania zostały przeprowadzone dla wybranych taśm amorficznych. Wyniki potwierdziły, że wszystkie badane materiały wykazują aktywność katalityczną w procesie foto-Fentona. Rozszerzona analiza właściwości elektrochemicznych i katalitycznych została przeprowadzona dla serii $\text{Fe}_{86-x}\text{Cr}_x\text{B}_{14}$ ($x = 1, 3, 5$) [5]. Wykazała ona, że omawiane materiały mogą być z powodzeniem stosowane jako katalizatory w procesach foto-Fentona, osiągając wydajność procesu odbarwiania błękitu metylenowego po 60 minutach na poziomie 75-62% dla materiałów w stanie po odlaniu i 79-60% dla materiałów po obróbce cieplnej. Wskazuje to na możliwe podwójne zastosowanie (magnetyczno-katalityczne) opracowanych materiałów.

Podsumowując, zebrane prace przedstawiają wyniki badań podstawowych i przemysłowych, które pozwalają zidentyfikować ich potencjalne zastosowanie w energoelektronice oraz w procesach katalitycznych. Aplikacyjnym efektem tych prac są cztery uzyskane patenty bazujące na rezultatach otrzymanych w trakcie realizacji niniejszego doktoratu wdrożeniowego:

- **Pat.246117** pt. *„Sposób wytwarzania materiału kompozytowego warstwowego magnetycznie miękkiego o osnowie izolacyjnej”*;
- **Pat.245562** pt. *„Kompozyt magnetycznie miękki do zastosowań na dławiki kompensacyjne”*;
- **Pat.245484** pt. *„Sposób wytwarzania wysokoindukcyjnego metalicznego kompozytu magnetycznie miękkiego o podwyższonej odporności na utlenianie”*;
- **Pat.242686** pt. *„Sposób wytwarzania kompozytu do druku 3D o wypełnieniu z proszku magnetycznie miękkiego i osnowie mieszaniny polimerów termoplastycznych”*.

Podsumowując wkład własny doktoranta, jego udział polegał na: współudziale w opracowaniu planu badań, współudziale w wytwarzaniu materiałów w postaci taśm oraz przeprowadzeniu ich obróbki cieplnej, przeprowadzeniu badań procesu krystalizacji, wyznaczeniu parametrów kinetyki krystalizacji, przeprowadzeniu badań właściwości magnetycznych (magnetostrykcja, temperatura Curie), przeprowadzeniu badań właściwości katalitycznych, analizie i dyskusji wyników badań (analiza termiczna, XRD, TEM, właściwości magnetyczne, właściwości elektrochemiczne, właściwości katalityczne), napisaniu pierwotnej wersji oraz późniejszej korekty manuskryptów. Brał udział również w pracach wdrożeniowych i przygotowaniu zgłoszeń patentowych.