

Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach
Instytut Nauki o Materiałach
41-500 Chorzów, 75 Pułku Piechoty 1A,
tel. (+48) 32-3497-530, e-mail: grzegorz.haneczok@us.edu.pl

Recenzja pracy doktorskiej autorstwa pani mgr Anny Kupczyk
p.t. "Struktura i właściwości termomagnetyczne amorficznych i częściowo skryształizowanych
stopów $\text{Fe}_{70-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{10}\text{Mo}_5\text{B}_{15}$ ($0 \leq x \leq 0,5$)"

Przedstawiona do recenzji praca liczy 108 stron druku w tym 46 rysunków, niejednokrotnie podwójnych lub nawet wielokrotnych oraz 10 tabel zbiorczych, a lista cytowanych prac kończy się na pozycji 114. Formalnie rzecz biorąc to jest, powiedziałbym w normie. Od strony edytorskiej całość nie budzi żadnych zastrzeżeń – rysunki i tabele są czytelne i dobrze opisane. Cytowane prace są na ogół dobrze dobrane, choć osobiście trochę inaczej rozmieściłbym akcenty. Przykładowo, odczuwa się wyraźny brak cytatów prac odnoszących się do tzw. zrelaksowanej fazy amorficznej a tematyka ta wchodzi z zakres pracy. Rozumiem jednak, że z obszernej literatury przedmiotu zawsze trzeba dokonać mniej lub bardziej subiektywnego wyboru.

Temat pracy dotyczy związku pomiędzy mikrostrukturą amorficznych stopów $\text{Fe}_{70-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{10}\text{Mo}_5\text{B}_{15}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) z różnym stopniem zaawansowania relaksacji strukturalnej lub nawet częściowo skryształizowanych a właściwościami magnetycznymi tychże stopów. Tak sformułowana tematyka wpisuje się w szeroko zakreślony nurt badań prowadzonych w celu poszukiwania nowych materiałów magnetycznych miękkich spełniających wymogi stawiane przez współczesne technologie przemysłowe. W tym kontekście interesujące jest przebadanie wpływu podstawiania niewielkiej ilości atomów żelaza przez atomy Co, co powinno pozwolić na regulowanie temperatury Curie stopu wyjściowego ($x=0$) i dynamiki przejścia ferromagnetyk – paramagnetyk. Widać zatem, że celem aplikacyjnym pracy są materiały magnetokaloryczne mające zastosowania w chłodziarkach lub klimatyzatorach pracujących w temperaturze otoczenia. W tym zakresie istotne jest opracowanie materiału, stosunkowo taniego, niezawierającego metali ziem rzadkich (np. często jest tu stosowany gadolin) i wykazującego przejście ferromagnetyk – paramagnetyk w temperaturze otoczenia.

Wydaje się też, że podstawianie atomów Fe przez atomy Co powinno istotnie zmienić kinetykę procesów dyfuzyjnych, głównie dyfuzji żelaza w amorficznym stopie i tym samym wpływać na kinetykę tworzenia się faz krystalicznych lub nanokrystalicznych w procesie kontrolowanej krystalizacji amorficznego prekursora. A to z kolei powinno prowadzić do modyfikacji właściwości magnetycznych.

Całość pracy podzielona jest standardowo na, dwie części – aktualny stan badań (rozdziały numerowane 1.1 do 1.3; w sumie niewiele ponad 30 stron druku) i badania własne (rozdziały od 2.1 do 3.3; ponad 65 stron druku) gdzie Autorka przedstawia i dyskutuje na tle literatury wyniki własne. W części pierwszej Autorka, omawia podstawowe dane dotyczące stopów amorficznych (struktura, krystalizacja i właściwości magnetyczne), fizyczne podstawy zjawiska Mössbauera i właściwości termomagnetyczne stopów amorficznych i częściowo skrzystalizowanych (zjawisko inwarowe, efekt magnetokaloryczny). Całość jest dość dobrze napisana, choć znajduję tu fragmenty wyraźnie lepsze i gorsze. Argumentacja jest przejrzysta i poprawna. Razi jednak stałe używanie terminów względnych typu mała wartość, duża wartość itd. Przykładowo na str. 8 czytamy – „...mała wartość pola koercji....” lub „.....wysoki opór właściwy....” czy też „.....wysokie namagnesowanie.....”. Uważam, że podanie tu przykładowych wartości, choćby co do rzędu wielkości, dużo lepiej wyjaśniałoby intencje Autorki. Z innych zauważonych usterek wymienię następujące – na str. 11 czytamy – „Funkcję radialnego rozkładu można otrzymać z eksperymentów dyfrakcyjnych poprzez transformatę Fouriera”....– ale transformatę Fouriera czego ?. W przypadku rysunków ze skalą w jednostkach umownych Autorka konsekwentnie nie podaje tych jednostek, w związku z czym nie wiadomo czy dyskutowany efekt jest 1% czy powiedzmy 10 % (patrz rys. 2 i 3 na str. 14 lub rys. 15 str. 47 lub rys. 41 – 43 ze stron 87 – 89).

W części drugiej – eksperymentalnej Autorka przedstawia wyniki badań własnych, które są poprzedzone szczegółowym sformułowaniem celu a właściwie dwóch celów pracy: i) otrzymanie stopu $\text{Fe}_{70}\text{Mn}_{10}\text{Mo}_5\text{B}_{15}$ z temperaturą Curie w pobliżu temperatury otoczenia, i ii) zbadanie wpływu na właściwości magnetyczne (łącznie z efektem inwarowym) częściowego podstawienia atomów Fe atomami Co. I trzeba tu podkreślić, że oba wymienione cele zostały w pełni zrealizowane. Autorka przeprowadziła kompleksowe badania dla wyprodukowanych metodą melt spinning stopów amorficznych $\text{Fe}_{70-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{10}\text{Mo}_5\text{B}_{15}$ z $x=0$, 0.25 i 0.5. Termin kompleksowe badania oznacza tu badania strukturalne przy zastosowaniu technik dyfrakcji promieni X, mikroskopii elektronowej oraz efektu Mössbauera, badania cieplne (krzywe DSC) i właściwości magnetycznych – głównie pomiary namagnesowania w

funkcji temperatury. Czytając tekst odniosłem wrażenie, że Autorka dobrze porusza się w tematyce różnorodnych technik pomiarowych. W toku pracy procedury pomiarowe powtarzano dla próbek bezpośrednio po produkcji i po kilkustopniowych wygrzewaniach przez 0.5 godziny w temperaturach określonych z krzywych DSC wyznaczonych przy prędkości 10 K/min (patrz rys. 14, str. 40). Chciałbym tu zwrócić uwagę na fakt, że dla procesu aktywowanego termicznie (lub kontrolowanego przez dyfuzję), a takim jest krystalizacja, ustalanie temperatur wygrzewania z krzywych DSC przy określonej prędkości grzania i stosowanie ich do wygrzewania izotermicznego np. przez 0.5 godzin. może prowadzić do istotnych błędów ze względu na całkowicie odmienną procedurę grzania. Stosownego komentarza w pracy recenzowanej brak a wspomnianego błędu uniknięto przez zastosowanie dość dużych różnic w wybranych temperaturach – 723 K, 753 K, 853 K, 903 K. Pomijając ten aspekt Autorka stosuje dwa wygrzewania dla próbek w fazie amorficznej (tzn. z różnym stopniem zaawansowania relaksacji strukturalnej – temperatury 723 K i 753 K) oraz dwa wygrzewania w fazie krystalicznej (ewentualnie nanokrystalicznej) lub jak Autorka pisze częściowo skrystalizowanej (temperatury 853 K i 903 K).

Na stronach 47 i 48 pracy przedstawiono odpowiednio dyfraktogramy rentgenowskie i obrazy mikrostruktury otrzymane przy zastosowaniu mikroskopu elektronowego dla próbek bezpośrednio po produkcji. Wyniki te dowodzą jednoznacznie, że badane stopy, w stanie po produkcji są amorficzne tzn. nie wykazują uporządkowania dalekiego zasięgu. Nie bardzo rozumiem, na tym etapie badań, dyskusji o istnieniu obszarów uporządkowania średniego zasięgu. W moim przekonaniu z przedstawianych zdjęć, istnienia takich obszarów, nie sposób dowiedzieć a strzałki na rys. 16 ze str.48, mające wskazywać tego typu obszary, są dla mnie całkowicie tajemnicze. I to tym bardziej tajemnicze, że Autorka nie komentuje w jaki sposób ustalano ich położenia.

Istnienie obszarów porządku pośredniego zasięgu, w badanych stopach, Autorka dokumentuje dopiero na bazie wyników mössbauerowskich (patrz rys. 17, str. 49). Analiza widm, przy założeniu liniowej zależności przesunięcia izometrycznego od rozszczepienia kwadrupolowego jest poprawna. Argumentacja w ogólności przekonująca, szkoda tylko, że jakość przedstawianych dopasowań, ze względu na skalę, trudno ocenić. Tym niemniej, przypisanie linii singletowej odpowiadającej stosunkowo wysokiej symetrii najbliższego otoczenia atomów żelaza, obszarom pośredniego uporządkowania jest słuszne. W literaturze przedmiotu wspomina się też o istnieniu klastrów atomowych o różnym uporządkowaniu zarówno magnetycznym jak i atomowym ale innym niż amorficzne otoczenie. W pracy termin

klaster nie pada a wydaje się, że skomentowanie tego zagadnienia byłoby ciekawe – przykładowo, istotne jest pytanie jaką rolę odgrywają obszary pośredniego porządku we wczesnych stadiach krystalizacji lub nanokrystalizacji.

Za najciekawsze wyniki otrzymane w ramach pracy uważam, te przedstawione na rys. 32 na stronie 74. Pokazano tu, że namagnesowanie w funkcji temperatury w obszarze krytycznym, blisko punktu Curie, spełnia równanie 52 z wykładnikiem krytycznym $\beta=0.36$ (ferromagnetyk Heisenberga). W Tabeli 7 zebrano wyniki tej analizy i okazuje się, że w fazie amorficznej, w ramach relaksacji strukturalnej (próbki po wygrzewaniach zmieniających zaawansowanie tej relaksacji) obserwuje się istotne zmiany w uporządkowaniu magnetycznym monitorowane poprzez zmiany temperatury Curie. Obserwowane efekty Autorka dyskutuje z punktu widzenia tworzenia się tzw. zrelaksowanej fazy amorficznej, choć formalnie pojęcia tego nie używa. Przy tej okazji zwracam uwagę, że równanie 53 w oczywisty sposób jest błędne a sformułowanie ze str. 73 – „.....sprowadzając to równanie do zależności liniowej....” jest cokolwiek niefortunne.

Inny ciekawy wynik, otrzymany w ramach recenzowanej pracy, jest zaprezentowany na rys. 36-39 a dotyczy pomiarów efektu magnetokalorycznego. Uważam, że idea zastosowania materiału kompozytowego złożonego ze składników o niewiele różnej temperaturze Curie, jako materiału magnetokalorycznego, jest wysoce obiecująca. W tym zakresie bardzo istotne jest ustalenie optymalnej zawartości wagowej składników tak jak przedstawiono to w pracy np. na rys. 37 i 38 (nie wiedzieć dlaczego bez opisu skali osi rzędnych).

Wspomniałem już, że tabele w pracy – a jest ich 9 – są dobrze opisane, ale w niektórych miejscach, chyba rozłożonych przypadkowo po całym zbiorze danych, znajdujemy błędne zapisy niepewności pomiarowych. Jest to niezrozumiałe tym bardziej, że na ogół zapisy i zaokrąglenia są poprawne.

Wnioski z całości pracy przedstawione są na stronach 100 i 101 w odrębnym, nienumerowanym rozdziale, a jest ich aż 14. W moim przekonaniu wnioski te są zbyt szczegółowe i dość łatwo można by je zredukować do czterech, no może pięciu. I nie jest to bez znaczenia, ponieważ w pracy naukowej umiejętne, syntetyczne formułowanie wniosków końcowych jest bardzo ważne z tego względu, że czytanie prac niejednokrotnie zaczyna się właśnie od wniosków a ich analiza decyduje o tym czy praca w całości jest interesująca dla czytelnika czy też nie.

Chciałbym tu podkreślić, że uwagi krytyczne, przedstawione powyżej, w żadnej mierze nie umniejszają wartości naukowej recenzowanej pracy, którą oceniam bardzo wysoko. W tym zakresie, celem moim było zwrócenie uwagi Autorki na potrzebę pewnych przemyśleń i ewentualne wzięcie ich pod uwagę przy redagowaniu przyszłych opracowań.

Na zakończenie wypada jeszcze zauważyć, że znaczna część wyników prezentowanych w recenzowanej pracy doktorskiej została już opublikowana a pani mgr Anna Kupczyk jest współautorką 4 publikacji, z których 2 są wydrukowane w prestiżowych czasopismach – Journal of Magnetism and Magnetic Materials i Journal of Alloys and Compounds.

Reasumując stwierdzam, iż przedstawiana do recenzji praca odpowiada ustawowym wymaganiom stawianym pracom doktorskim. Pani mgr Anna Kupczyk przedstawiła monotematyczne opracowanie wybranego zagadnienia naukowego i wykazała, że posiada umiejętności do przyszłej pracy naukowej w zakresie postawienia problemu naukowego, realizacji eksperymentu i omówienia go w sposób przyjęty w publikacjach czy też stosownych sprawozdaniach. Biorąc pod uwagę powyższe, stawiam wniosek do Rady Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Łódzkiego o dopuszczenie pani mgr Anny Kupczyk do publicznej obrony.

