

Prof. dr hab. Lidia J. Maksymowicz

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Anny Kupczyk pt.

Struktura i właściwości termomagnetyczne amorficznych i częściowo skryształizowanych stopów $\text{Fe}_{70-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{10}\text{Mo}_5\text{B}_{15}$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

Wykonana na zlecenie Rady Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Łódzkiego.

Badania zostały wykonane w Zakładzie Fizyki Magnetyków Instytutu Fizyki Politechniki Częstochowskiej. Promotorem jest dr hab. inż. Jan Świerczek, promotor pomocniczy dr inż. Piotr Gębala.

Tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy amorficznych taśm magnetycznych na bazie stopów metali przejściowych z metaloidami o parametrach, które pozwalają na aplikację tych materiałów w urządzeniach chłodniczych w szerokich zastosowaniach.. Materiały te po odpowiedniej obróbce i składzie umożliwiają uzyskanie dwuwarstwowego kompozytu, który można stosować w urządzeniach pracujących w cyklu Ericssona.

Tak więc materiał i tematyka ukierunkowana na aplikacje stanowi istotny element wykorzystania w praktyce, co jest znaczącą wartością. Należy zaznaczyć, że materiały te badane są od kilku dziesięcioleci i nadal ujawniają się ich specyficzne własności co umożliwia szeroki zakres zastosowań.

Charakterystyka pracy – metody badawcze

Badaniom podlegały próbki w postaci taśm o szerokości 2mm i grubości około $20\mu\text{m}$ o składzie $\text{Fe}_{70}\text{Mn}_{10}\text{Mo}_5\text{B}_{15}$ oraz $\text{Fe}_{70-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{10}\text{Mo}_5\text{B}_{15}$ dla $x=0,25$ lub $0,5$. Finalny materiał badawczy uzyskano przez topienie składników o wysokiej czystości w łuku elektrycznym w atmosferze argonu, taśmy uzyskano techniką szybkiego chłodzenia roztopionych stopów na wirującym walcu miedzianym, proces odbywał się w atmosferze argonu.

Taśmy były badane po zestaleniu po każdym etapie wielostopniowej obróbki cieplnej: 723K, 753K, 853K, 903K. Temperatuty obróbki zostały określone w oparciu o dane z skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), uzyskane dla próbek po zestaleniu z użyciem układu NETZSCH STA 449F1. Szybkość grzania wynosiła 10K/min. Uzyskano więc dane o pierwotnej i wtórnej krystalizacji. Opracowana została metoda uniknięcia wpływu fluktuacji składu wzdłuż taśmy na własności stopów.

Z użyciem dyfraktometru rentgenowskiego badana była struktura stopów po zestaleniu i obróbkach cieplnych. Ponadto dla próbek po zestaleniu badano strukturę za pomocą wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego JEOL JEN 3010. Badanie były prowadzone na Wydziale Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach we współpracy z dr Krystianem Prusikiem.

Strukturę i uprządkowanie magnetyczne stopów badano za pomocą efektu Mossbauera do analizy danych wykorzystany został program NORMOS.

Magnetyzacja właściwa została zmierzona za pomocą magnetometru wibracyjnego w systemie VersaLab (Quantum Design). Badania prowadzono w zakresie temperatur 50-400K i indukcji pola magnesującego 0-2T. Maksymalna indukcja pola magnetycznego wynosiła 2.5mT, 5mT, 25mT. Pomiary prowadzono w systemie FC i ZFC. Badania te wykonano w Instytucie Nauki o materiałach i Mechaniki Stosowanej w Politechnice Wrocławskiej we współpracy z dr Mariuszem Hasiakiem.

Temperatura Curie stopów amorficznych, w stanie po zestaleniu i obróbce cieplnej poniżej temperatury krytycznej, wyznaczono z krzywych termomagnetycznych.

Wyniki badań.

Badania prowadzono po zestaleniu i obróbce termicznej oraz po częściowej krystalizacji. Obrazy dyfrakcyjne mikrostruktury stopów, udokumentowane dyfraktogramami, potwierdziły stan amorficzny z występującymi, w niewielkiej objętości, obszarów pośredniego uporządkowania. Informacje o mikrostrukturze oraz stanie uporządkowania magnetycznego uzyskane w badaniach mossbaerowskich, wskazują, w zależności od składu i temperatury występuje stan paramagnetyczny oraz cząstki ferromagnetyczne, które powyżej punktu Curie osnowy amorficznej stanowią superparamagnetyzm. Uzyskuje się również typowe widma dla amorficznego ferromagnetyka. Wyniki badań wskazują, że otrzymane stopy w stanie amorficznym są dwufazowe ze względu na klasę uporządkowania magnetycznego: paramagnetyczne lub ferromagnetyczne z występującymi obszarami pośredniego uporządkowania topograficznego.

Badania magnetyzacji w funkcji temperatury w odpowiednio dobranych polach zewnętrznych metodą FZ oraz ZFC wykazały, że występuje nieodwracalna magnetyzacja, co potwierdza obecność obszarów typu szkło spinowe. Dla próbek z Co stwierdzono występowanie oddziaływania antyferromagnetycznego.

Wyznaczone zostały również temperatury Curie badanych stopów oraz jej zależność od składu dla próbek zawierających Co.

Z kolei w badaniach entropii magnetycznej wykazano, że faza amorficzna wnosi decydujący wkład w zmianę tej entropii. Dla fazy amorficznej maksymalna zmiana entropii magnetycznej jest osiągana dla temperatur bliskich temperatury Curie. Dla zastosowań interesujący jest kompozyt $\text{Fe}_{70}\text{Mn}_{10}\text{Mo}_5\text{B}_{15}$ w stanie po zestaleniu i obróbce cieplnej w temperaturze 723K

Widać więc, że badania były prowadzone kompleksowo, są dobrze udokumentowane oraz wyjaśnione w oparciu o stosowane techniki eksperymentalne.

Najważniejsze osiągnięcia

Należy szczególnie podkreślić opracowanie kontrolowanej technologii wytwarzania taśm o tak kompleksowym składzie.

Wykazanie, że stop $\text{Fe}_{70-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{10}\text{Mo}_5\text{B}_{15}$ dla $x=0$ w temperaturze pokojowej jest paramagnetykiem, można go otrzymać w stanie amorficznym, natomiast dla $x=0,25$ lub $0,50$ stop ten jest w temperaturze pokojowej ferromagnetykiem.

Uzyskanie zależności temperatury Curie od obróbki termicznej, składu, co jest szczegółowo udokumentowane.

Wykazanie, że taśmy $\text{Fe}_{70}\text{Mn}_{10}\text{Mo}_5\text{B}_{15}$ po zestaleniu i wygrzaniu w temperaturze 723K stają się dwuwarstwowym kompozytem o stałej wartości maksymalnej zmiany entropii magnetycznej w zakresie zmian temperatury 267-307K. Jest to istotne dla zastosowań w urządzeniach chłodniczych.

Uwagi krytyczne

Nie mam jakiś znaczących uwag merytorycznych, tym niemniej jest ich trochę.

Str.17- wiersz 2-gi od góry:.....wynika z nierozróżnialności fermionów.

Wystarczy napisać, że elektrony są fermionami, gdyż każde statystyki, w tym kwantowe w założeniach mają nierozróżnialność cząstek.

Str. 15, Rys.12:Składowa $S_M(H,T)$ entropii silnie zależna od pola, pokazane są dwie krzywe dla $H_0=0$ oraz dla $H_1>0$, może powinno się podać jak duże jest H_1 , by stwierdzić, że zależność od pola jest silnie znacząca.

Str.14 rys.40: Dla krzywych DSC dla stopu $Fe_{70}Mn_{10}Mo_5B_{15}$ autorka wskazuje na dwa minima (drugie bardzo słabe) jako efekt szczególny dla tego stopu, ale podobne bardzo słabe drugie minimum zaznacza się dla stopów $Fe_{70-x}Co_xMn_{10}Mo_5B_{15}$ dla $x=0,25$ oraz $x=0,5$, czy można je zignorować, czy to może efekt eksperymentu.

Str. 85 rys.40:symbole dla $\alpha=0,5$ i dla kompozytu w stanie po zestaleniu są zaznaczone tymi samymi kolorami, oczywiście można je rozróżnić korzystając z rys.39 dla krzywej $\alpha=0,5$

Jak widać uwagi te nie są szczególnie krytyczne i na pewno nie umniejszają wartości pracy

Wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa doktorska mgr Anny Kupczyk jest edytorsko dobrze przygotowana, tekst jest napisany jasno i poprawnym językiem dla tej dziedziny badań. Wstęp literaturowy zresztą bardzo obszerny wystarczająco przygotowuje do dalszej analizy pracy. Bogaty materiał eksperymentalny jest dobrze udokumentowany i zachowuje ciągłość logiczną ułatwiającą zrozumienie kolejnych etapów. Końcowy wniosek potwierdza możliwość aplikacji kompozytów w postaci taśm, co jest ważne dla finału badań tego typu.

Uważam więc, że spełnione są, wymagane z odpowiednią ustawą, warunki do dalszego procedowania przewodu doktorskiego i dopuszczenie mgr Anny Kupczyk do publicznej obrony .

W osobnym piśmie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.

Kraków 08.12.2017

