

### **Recenzja rozprawy doktorskiej.**

Rozprawa doktorska pana mgr Andrzeja Musiała zatytułowana „Właściwości magnetyczne anizotropowych stopów na bazie  $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$  oraz  $(\text{FeCo})_2\text{B}$  otrzymywanych z faz metastabilnych strukturalnie” dotyczy problemu nowych materiałów magnetycznych o tzw. twardych właściwościach magnetycznych nie zawierających pierwiastków ziem rzadkich. Podjęta tematyka jest niezwykle istotna zważywszy na fakt ograniczonego dostępu do tych pierwiastków oraz stale rosnące zapotrzebowanie na efektywne magnesy stałe. Jak wiadomo, obecnie magnesy neodymowe ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) uważane są za „najlepsze” tj, charakteryzują się największą uzyskaną wartością parametru  $|\text{BH}|_{\text{max}}$  około  $400 \text{ kJ/m}^3$ . Dla porównania, konwencjonalne magnesy (np.  $\text{AlNiCo}$ ) osiągają wartości  $|\text{BH}|_{\text{max}}$  około  $30 \text{ kJ/m}^3$ . Celem wielu grup badawczych jest odkrycie związku, stopu, układu o zmniejszonej lub w ogóle nie zawierającego ziem rzadkich lecz o wartości  $|\text{BH}|_{\text{max}}$  rzędu stu lub kilkuset  $\text{kJ/m}^3$ . Zatem tematyka podjęta w pracy doktorskiej dobrze wpisuje się w główny nurt badań prowadzonych na świecie w obszarze twardych magnetyków.

W szczególności, autor pracy zbadał serię stopów amorficznych i nanokrystalicznych typu  $\text{Hf}-(\text{Co,Fe})-\text{B}$  oraz  $\text{Fe-Co}-(\text{W/Re})-\text{B}$  otrzymanych metodą szybkiego chłodzenia z fazy ciekłej. Niemal wszystkie stopy (poza jednym przypadkiem, zgodnie z intencją autora) w stanie po produkcji były amorficzne, a modyfikację mikrostruktury przeprowadzono poprzez wygrzewanie w różnych warunkach w tym, w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Występowanie w w/w stopach związków o strukturze nieregularnej jest źródłem anizotropii magnetokrystalicznej, co stwarza potencjalne możliwości poprawy twardych właściwości magnetycznych tego typu układów.

Przedstawiona do recenzji rozprawa składa się z rozdziałów zawierających krótkie wprowadzenie, zagadnienia teoretyczne dotyczące podstaw magnetyzmu, procesów krystalizacji oraz technik eksperymentalnych wykorzystywanych w przeprowadzonych badaniach. W dalszej części rozprawy, autor przedstawia wyniki badań dla każdej grupy stopów osobno w układzie właściwości strukturalne, procesy krystalizacji oraz właściwości magnetyczne wraz z analizami i dyskusją.

Najciekawsze, moim zdaniem, wyniki otrzymano dla stopów o składzie  $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$ . Jako materiał wyjściowy otrzymano stopy w postaci amorficznej oraz częściowo skryształizowanej. Stopy te poddano izotermicznemu, jednogodzinnemu wygrzewaniu w temperaturach 570, 595 i 650 °C oraz w temperaturze 650 °C przez czas 30, 60 i 120 minut (dla stopu amorficznego), a w przypadku stopu częściowo skryształizowanego, w temperaturze 570 °C przez czas 15,30,60,120 i 390 minut. W obu przypadkach zbadano strukturę krystaliczną, kinetykę i ścieżki krystalizacji oraz właściwości magnetyczne określone z pętli histerez mierzonych w temperaturze pokojowej. Jak pokazano, krystalizacja przebiega wieloetapowo z tworzeniem twardych magnetycznie faz  $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}$  w strukturze rombowej i romboedrycznej oraz faz magnetycznie miękkich takich jak  $\alpha\text{-Co}$ ,  $\text{HfCo}_2$  oraz  $\text{Co}_{23}\text{B}_6$ . W końcowym (trzecim) etapie krystalizuje faza  $\text{HfCo}_3\text{B}_2$ . W stopie częściowo skryształizowanym, w stanie wyjściowym, zaobserwowano obecność faz magnetycznie twardych, a dalsze wygrzewanie powodowało krystalizację zgodną z trzecim etapem krystalizacji stopu amorficznego. Dużym wkładem autora w poszerzenie wiedzy jest określenie w/w ścieżek krystalizacji oraz innych ważnych parametrów takich jak temperatury krystalizacji, energie aktywacji, współczynniki częstotliwości oraz stałe szybkości reakcji.

Właściwości magnetyczne zostały określone z pętli histerez magnetycznych mierzonych w temperaturze pokojowej. Jak wykazano, krystalizacja w/w stopu prowadząca do formowania się faz magnetycznie twardych i miękkich skutkuje pojawianiem się remanencji magnetycznej oraz niezerowego pola koercji o wartości do 2.5 kOe. W przypadku stopu częściowo skryształizowanego wartość ta była wyższa i wynosiła około 3 kOe. Ciekawe analizy przeprowadzono bazując na pochodnej magnetyzacji względem przyłożonego pola. Wykreślone krzywe pokazują pewnego rodzaju dystrybucję obiektów magnetycznych w funkcji ich efektywnego pola koercji. Wykazano współistnienie faz magnetycznie miękkich i twardych oraz ich wzajemne sprzężenie. Szkoda, że autor pracy nie przeprowadził bardziej szczegółowej analizy wyznaczając podobne krzywe w różnych temperaturach.

Ciekawe efekty zaobserwowano stosując mechaniczne skręcanie próbek pod wysokim ciśnieniem. Zbadano próbki w stanie amorficznym oraz nanokrystalicznym (po wygrzewaniu). Okazało się, że w przypadku stopu w stanie po wygrzewaniu doszło do ponownej amorfizacji w sensie detekcji metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Pomiar magnetyczne wykazały jednak istnienie małych krystalitów fazy twardej. Ponowne zastosowanie identycznej procedury wygrzewania spowodowało uprzywilejowany wzrost fazy twardej oraz znaczącą poprawę wartości pola koercji. Ta część pracy jest ważna w

dziedzinie technologii twardych magnetyków i pokazuje możliwość kontroli krystalizacji stopów amorficznych w kierunku wzmocnienia ich twardych właściwości magnetycznych.

W przypadku pozostałych stopów z dodatkiem Fe zaobserwowano tworzenie się magnetycznie miękkich faz (z udziałem Fe) i w konsekwencji pogorszenie twardych właściwości magnetycznych. Niemniej, przeprowadzone badania stanowią wartościowe uzupełnienie wiedzy w zakresie amorficznych i nanokrystalicznych materiałów magnetycznych.

Z formalnego punktu widzenia rozprawa nie budzi zastrzeżeń. Praca napisana jest jasnym językiem (pomimo kilku ewidentnych błędów edycyjnych), jej układ jest prawidłowy, otrzymane wyniki dobrze udokumentowane, a podjęta tematyka dobrze uzasadniona.

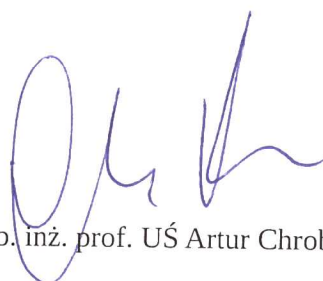
Nie umniejszając wartości przedstawionej pracy, w trakcie lektury rozprawy pojawiły się pytania, które powinny znaleźć odpowiedzi podczas publicznej obrony:

1. Jednostki magnetyzacji wydają się być dość trudne do określenia w praktyce pomiarowej. Autor zdecydował się na jednostkę  $\text{emu}/\text{cm}^3$ . W praktyce, określa się namagnesowanie na łatwą do określenia jednostkę masy. W jaki sposób i z jakim błędem określono objętość mierzonych próbek lub ich gęstość?
2. Na rys. 5.13 przedstawiono krzywe  $dM/dH$ . W przypadku próbki wygrzewanej przez czas 30 min. w temperaturze  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  można wyraźnie zauważyć „komponent ” o średnim polu koercji około 6 kOe. Nie jest on dominujący, jednak pojawienie się obiektów o koercji znacząco większej jest efektem dość ciekawym. Czy efekt ten był bardziej szczegółowo badany? Jakże może być jego pochodzenie?
3. Czy wykonano pomiary magnetyczne w niższych temperaturach? Czy model służący do wyznaczenia stałych anizotropii uwzględnia temperaturę?
4. Dlaczego nie we wszystkich przypadkach określono parametr  $|BH|_{\text{max}}$  ?

Podsumowując, rezultatem przedstawionej pracy doktorskiej są wartościowe wyniki, a autor rozprawy wykazał się dobrym opanowaniem warsztatu badawczego uwzględniającego zarówno prace o charakterze eksperymentalnym, analizy wyników oraz ich prezentacji. Ważniejsze wyniki zostały opublikowane we wiodących czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz były prezentowane na tematycznych konferencjach, co świadczy o wysokim poziomie naukowym przeprowadzonych badań.



Stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska pana mgr Andrzeja Musiała zatytułowana „Właściwości magnetyczne anizotropowych stopów na bazie  $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$  oraz  $(\text{FeCo})_2\text{B}$  otrzymywanych z faz metastabilnych strukturalnie” spełnia wszystkie wymogi formalne i merytoryczne stawiane rozprawom doktorskim. **Zwracam się zatem do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Molekularnej PAN o dopuszczenie pana Andrzeja Musiała do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz wyróżnienia pracy, zgodnie ze stosownymi przepisami.**



dr hab. inż. prof. UŚ Artur Chrobak

