

Prof. dr hab. inż. Jerzy J. Wysłocki

Katedra Fizyki

Wydział Inżynierii Produkcji
i Technologii Materiałów

Politechnika Częstochowska

Al. Armii Krajowej 19

42-200 Częstochowa

tel.: (34) 325-06-18; (34) 325-07-95

e-mail: wyslocki@wip.pcz.pl

R E C E N Z J A

pracy doktorskiej mgr inż. Andrzeja Musiała na temat:

„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”

Recenzja została opracowana na podstawie Umowy o Dzieło nr 46/ES/D/2019
z dnia 01.10.2019 r. pomiędzy Instytutem Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu
a prof. dr hab. inż. Jerzym J. Wysłockim

1. Tematyka pracy, jej cel oraz zakres

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Andrzeja Musiała tematycznie dotyczy wytwarzania i badań strukturalnych, magnetycznych, termomagnetycznych nowych materiałów na magnesy trwałe na bazie $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$ oraz $(\text{FeCo})_2\text{B}$. Wybór tej tematyki pracy doktorskiej należy uznać za właściwy, biorąc pod uwagę zarówno jej ważność jak i aktualność. Trzeba przyznać, że tematyka ta, ze względu na swą atrakcyjność realizowana jest w wielu światowych laboratoriach. W tej tematyce posiada także duże doświadczenie zespół pracowników Zakładu Stopów Magnetycznych Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, z promotorem tego przewodu prof. dr hab. Bogdanem Idzikowskim na czele, którego niepodważalny dorobek naukowy stał się podstawą uznania Jego autorytetu naukowego, przejawiającego się choćby powierzeniem funkcji współprzewodniczącego komitetu organizacyjnego 24th Soft Magnetic Materials Conference, która odbyła się we wrześniu br. w Poznaniu. Również promotor pomocniczy dr inż. Zbigniew Śniadecki jak i sam Doktorant są związani z Zakładem Stopów Magnetycznych IFM PAN.

Mgr inż. Andrzej Musiał nie wyodrębnił osobnego rozdziału, w którym definiowałby cel czy tezę pracy, jednakże we Wstępie (str. 18) pisze: „Celem podjętej pracy jest określenie

i analiza wpływu różnych czynników (m.in. składu, warunków syntezy, struktury krystalicznej, morfologii) na właściwości magnetyczne wybranych stopów bez pierwiastków ziem rzadkich o ogólnych wzorach $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$, $\text{Hf}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{11}\text{B}$ (gdzie $x = 0,2; 0,4$) oraz $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_2\text{B}$, $(\text{Fe}_{0,675}\text{Co}_{0,275}\text{X}_{0,05})_2\text{B}$ (gdzie $\text{X} = \text{W}, \text{Re}$)” i dalej: „Wiele uwagi poświęcono również optymalizacji parametrów pod kątem ewentualnych zastosowań jako magnesy trwałe”, co rozumiem, że także było celem pracy. Ponadto celem było, jak Doktorant pisze: „Analizowane wyniki dotyczą również wpływu podstawiania w tych związkach atomów z grupy 3d bądź 5d”. Realizacja tak założonego celu pracy wymagała od Autora zastosowania różnorodnych i uzupełniających się metod pomiarowych, takich jak: dyfrakcja rentgenowska, różnicowa kalorymetria skaningowa, magnetometria wibracyjna oraz transmisyjna mikroskopia elektronowa.

Takie ujęcie problematyki badań przez mgr inż. Andrzeja Musiała stawia bardzo wysokie wymagania przed Autorem i czyni tę pracę interdyscyplinarną, lokując ją oczywiście przede wszystkim w zakresie nauk fizycznych, ale także w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Układ pracy jest typowy dla monografii doktorskich, z wyraźnym podziałem na część literaturową, zawierającą w trzech rozdziałach (zatytułowanych: Wstęp, Aktualny stan wiedzy, Zagadnienia teoretyczne; łącznie 29 stron) informacje na temat dwóch grup materiałów, będących podstawą pracy, tj. dla których stopem wyjściowym jest $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$, oraz $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_2\text{B}$, a także zagadnienia dotyczące uporządkowania strukturalnego i magnetycznego oraz opisu procesu krystalizacji stopów metalicznych i część prezentującą badania własne. Ta część składa się z 3 rozdziałów (zatytułowanych: Eksperyment, Wyniki badań i Podsumowanie; łącznie 71 stron), przedstawiających otrzymywanie badanych materiałów, zastosowane metody badawcze, otrzymane wyniki oraz podsumowanie wraz z wnioskami. Pracę uzupełnia wykaz bibliografii, liczący 161 pozycji oraz streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz oznaczeń, a także spis rysunków i tabel.

Już z tego krótkiego przedstawienia pracy widać, że posiada ona właściwą strukturę, a poszczególne jej części napisane są w odpowiednich proporcjach (część badawcza, opisująca własne badania, ponad dwukrotnie dłuższa od literaturowej).

Należy podkreślić, że mgr inż. Andrzej Musiał w sposób przemyślany i bardzo spójny przedstawił część literaturową, która została napisana krótko (biorąc pod uwagę zakres omawianej tematyki) ale nie lapidarnie. Zwłaszcza opis zagadnień teoretycznych jest bardzo

precyzyjny, pozwalający na zapoznanie się tylko z niezbędnymi, tj. omawianymi w dalszych rozdziałach zagadnieniami. Takie podejście do realizowanej tematyki może tylko jednoznacznie świadczyć o bardzo dobrym przygotowaniu teoretycznym Doktoranta, dużej Jego wiedzy i nabytym doświadczeniu, mimo stosunkowo młodego wieku. Jest to też na pewno rezultat dobrej opieki promotorskiej. Pracę wyróżnia także poprawny styl pisanie i umiejętność precyzyjnego przekazu informacji.

2. Wyniki badań

Prawdopodobnie na podstawie danych literaturowych mgr inż. Andrzej Musiał do badań wytypował i wytworzył stopy bazujące na układzie:

1. Hf-Co o następującym składzie stechiometrycznym i postaci:
 - $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$ w postaci amorficznej oraz częściowo krystalicznej;
 - $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$ skrócony pod wysokim ciśnieniem (HPT);
 - $\text{Hf}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{11}\text{B}$ (gdzie $x=0,2; 0,4$) oraz
2. Fe-Co o następującym składzie chemicznym:
 - $(\text{Fe}_{0,7-Y}\text{Co}_{0,3-Y}\text{X}_{2Y})_2\text{B}$, (gdzie $X=W, \text{Re}$).

Piszę prawdopodobnie, bo z treści pracy nie wywnioskowałem dlaczego taki skład chemiczny został przebadany, tzn. np. dlaczego wybrano wartość $x=0,2$ i $0,4$.

Mówiąc o swoich wątpliwościach dotyczących przedstawiania składu chemicznego badanych materiałów także nie rozumiem zapisu, który przedstawiłem w podpunkcie b), a zacytowałem za Autorem ze stron 46, 47, 55. Nigdzie w pracy nie znalazłem wyjaśnienia co zostało oznaczone literą Y. Z treści odpowiednich rozdziałów (np. Wstęp str. 19; rozdział 5.5 str.107; tabela 5.5 str. 109) wynika, że badania dotyczyły trzech stopów: $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_2\text{B}$, $(\text{Fe}_{0,675}\text{Co}_{0,275}\text{W}_{0,05})_2\text{B}$ i $(\text{Fe}_{0,675}\text{Co}_{0,275}\text{Re}_{0,05})_2\text{B}$, a więc jak można wywnioskować $Y=0,025$.

Badany materiał wytworzono w atmosferze ochronnej Ar w piecu łukowym a następnie topiono indukcyjnie w komorze melt-spinnera i szybko chłodzono z fazy ciekłej na powierzchni obracającego się miedzianego walca, otrzymując metaliczne taśmy o strukturze amorficznej lub zawierające nanokrystality faz magnetycznych. Parametry całego procesu (prędkość obrotową walca, średnicę otworu w tyglu, odległość od walca, ciśnienie wypychające stop z tygla) zostało ustalone na podstawie wcześniejszych prób.

Dla uzyskania fazy magnetycznie twardej w taśmach amorficznych i częściowo krystalicznych wygrzewano je izotermicznie. Parametry wygrzewania ustalono na podstawie wcześniejszych badań metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej, z których wyznaczono temperatury krystalizacji.

Na podkreślenie zasługuje także fakt, że część badań została wykonana w czasie stażu Doktoranta w Instytucie Fizyki Eksperymentalnej Słowackiej Akademii Nauk w Koszycach (wygrzewanie w silnych polach magnetycznych do 14 T przyłożonych równolegle do kierunku wytwarzania taśmy) a także we współpracy z Karlsruhe Institute of Technology (modyfikacja struktury i morfologii próbek techniką skręcania pod wysokim ciśnieniem 6GPa).

Wyniki przeprowadzonych badań mgr inż. Andrzej Musiał przedstawił w kolejnych podrozdziałach, opisując poszczególne rodzaje badanego materiału (przedstawione przeze mnie na początku tego rozdziału), według następującego schematu: (i) struktura krystaliczna, (ii) kinetyka krystalizacji, (iii) właściwości magnetyczne.

Dla zrealizowania ustalonego celu pracy Doktorant zastosował następujące metody badawcze:

- dyfrakcja rentgenowska przy użyciu dyfraktometru TUR M-62 z goniometrem HZG 4 w geometrii Bragga-Brentano z lampą CoK_α , pozwalająca na wyznaczenie stopnia amorficzności i analizę strukturalną wytworzonych polikrystalicznych stopów (analizę fazową, stałe sieciowe), a dla stopów amorficznych najmniejsze odległości międzyatomowe i wielkości obszarów koherentnego rozpraszania;
- różnicowa kalorymetria skaningowa, stosując urządzenie DSC 404 firmy Netzsch umożliwiła wyznaczenie entalpii procesu krystalizacji, ciepło przemiany, temperatury przejść fazowych (np. temperaturę zeszklenia, krystalizacji, temperaturę Curie);
- transmisyjna mikroskopia elektronowa przy użyciu mikroskopu FEI Titan 80-300 w trybie wysokorozdzielczym HRTEM i dyfrakcyjnym dla określenia nanostruktury próbek na różnym etapie wytwarzania i obróbki cieplnej;
- magnetometria wibracyjna korzystając z magnetometru VSM firmy Quantum Design w polu magnetycznym do 80 kOe w celu określenia właściwości magnetycznych badanych stopów.

W mojej ocenie do ważnych i nowych wyników badań zawartych w pracy mgr inż. Andrzeja Musiała, mieszczącej się w ramach dyscypliny nauki fizyczne, należy zaliczyć przede wszystkim:

- wyznaczenie optymalnej temperatury i czasu izotermicznego wygrzewania stopu $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$, ponieważ zbyt długi czas wygrzewania doprowadza do procesu dekompozycji i w konsekwencji do pogorszenia magnetycznie twardych właściwości;
- szczegółowy opis procesu krystalizacji amorficznego stopu $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$ na podstawie odpowiednich teorii, a także wyznaczenie energii aktywacji procesów krystalizacji i innych parametrów, takich jak współczynnik częstotliwości czy stała szybkości reakcji;
- potwierdzenie silnej anizotropii magnetokrystalicznej stopów $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$ oraz określenie optymalnych warunków wygrzewania stopu dla otrzymania najlepszych właściwości magnetycznie twardych;
- stwierdzenie, że skręcenie pod wysokim ciśnieniem stopu poddanego wcześniej wygrzewaniu izotermicznemu prowadzi do jego częściowej amorfizacji
- pokazanie, że optymalizacja procesu skręcania pod wysokim ciśnieniem oraz warunków izotermicznego wygrzewania może służyć do poprawienia właściwości magnetycznie twardego nanokrystalicznego stopu $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$;
- wytworzenie po raz pierwszy polikrystalicznego związku międzymetalicznego zawierającego wyłącznie fazę $(\text{Fe},\text{Co})_2\text{B}$ o strukturze tetragonalnej poprzez wygrzewanie izotermiczne stopu $(\text{Fe}_{0,675}\text{Co}_{0,275}\text{W}_{0,05})_2\text{B}$ w stanie amorficznym.

Tak więc należy stwierdzić, że mgr inż. Andrzej Musiał osiągnął zamierzony cel i wykazał dojrzałość, dociekliwość i kompetencję przy jego realizacji i właściwej interpretacji otrzymanych wyników. Przedstawiona praca doktorska zawiera duży materiał eksperymentalny, rzetelnie i skrupulatnie zrealizowany. Ponadto praca napisana jest zwięźle, przy zachowaniu obiektywności w przedstawianiu wyników, poprawnym językiem, co ułatwia jej czytanie i zrozumienie. Korekta autorska została uważnie przeprowadzona, praktycznie nie dostrzegłem błędów redakcyjnych czy językowych, a szata graficzna jest staranna.

Dlatego moja ocena pracy jest bardzo pozytywna.

Nie mniej jednak, rolą recenzenta jest zwrócenie uwagi na każdy szczegół i aspekt pracy, który może budzić wątpliwości u czytelnika, dlatego proszę Doktoranta o ustosunkowanie się do moich spostrzeżeń, które przy zachowaniu wysokiej oceny pracy nie nazywam nawet uwagami.

Proszę o wyjaśnienie czym kierował się Autor wybierając do badań taki a nie inny skład chemiczny, tzn. np. dlaczego wybrano wartość $x=0,2$ i $0,4$ w stopie $\text{Hf}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{11}\text{B}$?

Brak wyjaśnienia w tekście znaczenia używanego symbolu Y. Czy moje określenie wydedukowane jako $Y=0,025$ jest prawidłowe?

W ostatnim zdaniu Wstępu (str. 19) Autor pisze o analizowanych wynikach dotyczących wpływu podstawiania innych pierwiastków: „Mają one charakter poznawczy i służą poszerzeniu wiedzy dotyczącej właściwości tych układów”. Czy badania mogą mieć inny charakter niż poznawczy i służyć czemuś innemu niż poszerzaniu wiedzy?

We Wstępie Autor pisze: „Wiele uwagi poświęcono również optymalizacji parametrów pod kątem ewentualnych zastosowań jako magnesy trwałe”. Proszę o rozwinięcie tej myśli, a także czy prowadzono próby zastosowania badanych materiałów?

3. Podsumowanie i wniosek końcowy

Stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Andrzeja Musiała stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie naukowej nauki fizyczne, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Cel pracy doktorskiej został osiągnięty, a do jego realizacji użyto właściwych metod badań doświadczalnych, co zostało odpowiednio przez Doktoranta udokumentowane.

Podsumowując stwierdzam, że opiniowana praca mgr inż. 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 wymogi stawiane pracom doktorskim określone w stosownych przepisach w dyscyplinie nauki fizyczne, wobec czego wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Andrzeja Musiała do publicznej dyskusji nad Jego rozprawą doktorską przed Radą Naukową Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu.

Dodatkowo, uwzględniając pozytywne prace doktorskie mgr inż. Andrzeja Musiała, które starałem się uwypuklić w swej recenzji, wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu o wyróżnienie pracy.

W szczególności uważam, że praca zasługuje na wyróżnienie ponieważ Doktorant w sposób kompletny podszedł do realizacji celu badań a także otrzymał szereg nowych i wartościowych rezultatów. Autor pracy podjął współczesny i aktualny temat badawczy oraz wykazał się dobrą orientacją w przedmiocie badań, a także dużym stopniem samodzielności naukowej i inwencji badawczej. Praca doktorska jest dowodem na to, że mgr inż. Andrzej Musiał potrafi zaplanować i zrealizować badania naukowe przy wykorzystaniu dobrze dobranych komplementarnych metod badawczych.

Nie bez znaczenia jest również jasność przekazu prezentowanych wyników, poprawny język i wzorowa szata graficzna pracy.



Częstochowa, dnia 23 grudnia 2019 r.