

prof. dr hab. Józef Krok-Kowalski
Uniwersytet Śląski
Instytut Fizyki
Zakład Fizyki Krysztalów
ul. Uniwersytecka 4
40-007 Katowice

Tel.: (32)3591551
Tlx.: 0315584, 315572
Fax.: (32)2588431
E-mail: Jozef.Krok-Kowalski@us.edu.pl

Katowice, 2014-05-06

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pani magister Małgorzaty Kazimierczak pod tytułem
**„Struktura i właściwości magnetyczne taśm Nd-Fe-B o budowie nanokrystalicznej
domieszkowanych Nb”**

Promotorzy pracy: prof. zw. dr hab. inż. Jerzy J. Wysłocki,
dr hab. Piotr Pawlik prof. PCz

Prowadzone od kilku dziesięcioleci badania materiałów zawierających połączenia pierwiastków metali ziem rzadkich z pierwiastkami metali przejściowych zaowocowały licznymi odkryciami do których należą między innymi nowoczesne magnesy trwałe na bazie stopów samaru z kobaltem oraz neodymu z żelazem, charakteryzujące się bardzo dużą wartością pozostałości magnetycznej i pola koercji. Pomimo bardzo dobrych parametrów jakimi charakteryzują się wspomniane magnesy, prace nad uzyskaniem jeszcze lepszych ich charakterystyk wciąż trwają. W zasygnalizowany wyżej kontekst wkomponowuje się tytuł: „*Struktura i właściwości magnetyczne taśm Nd-Fe-B o budowie nanokrystalicznej domieszkowanych Nb*”, przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej Pani magister Małgorzaty Kazimierczak. Rozprawa licząca 166 stron składa się z sześciu zasadniczych rozdziałów. Na początku zawiera wykaz najważniejszych oznaczeń używanych w tekście, streszczenie w języku polskim i angielskim, a zamyka ją podsumowanie zawierające końcowe wnioski z przeprowadzonych badań oraz obszerny i właściwie dobrany pod względem merytorycznym spis literatury. W rozdziale pierwszym przypomniane są „milowe kroki” na drodze rozwoju światowych badań i osiągnięć dotyczących magnesów trwałych, począwszy od poznania magnetytu, aż do chwili obecnej. W rozdziale tym pojawia się również pierwsza wzmianka o celu podjętych badań, którego czytający rozprawę mógł tylko domyślać się z jej tytułu. Dość obszerny rozdział drugi, daje dobrze skonstruowany w swej przejrzystości obraz procesów przemagnesowania materiałów magnetycznych, ukazujący istniejące modele i opisy matematyczne tych procesów. W jeszcze obszerniejszym rozdziale trzecim, autorka daje szczegółowy opis stanu dotychczasowych badań nad nanokrystalicznymi magnesami typu Nd-Fe-B. Dobrze, że opis ten jest szczegółowy i dający wieloaspektowe informacje o światowych dokonaniach w tej dziedzinie, gdyż stanowi swego rodzaju tło dla badań przeprowadzonych w tej rozprawie. Ze względu na to, że technologia otrzymywania magnesów Nd-Fe-B odgrywa zasadniczą rolę w produkcji dobrej jakości magnesów, autorka poświęca opisowi metod ich otrzymywania cały rozdział czwarty. Wreszcie, w rozdziale piątym autorka podaje motywację podjęcia swoich badań oraz bardzo przejrzysto i wyczerpująco formułuje cele oraz główne tezy tych badań. W tym także rozdziale znajdujemy opis materiału wykorzystanego do badań, który stanowiły taśmy o nominalnym składzie chemicznym: $(Nd_{10}Fe_{67}B_{23})_{100-x}Nb_x$ i zawartości niobu od 1% do 9% atomowych. Cały materiał badawczy i próbki użyte do badań zostały wykonane w Instytucie Fizyki Politechniki Częstochowskiej. Ponadto rozdział ten zawiera informacje dotyczące wykorzystanej do badań aparatury i ośrodków w których odpowiednie badania zostały

przeprowadzone. Wynika z nich, że jakościowa analiza materiału badawczego, przeprowadzona za pomocą spektrometru rentgenowskiego *D8 ADVANCE (Bruker)* oraz ilościowa analiza tego materiału, przeprowadzona za pomocą spektrometru mössbauerowskiego ze stałym przyśpieszeniem źródła radioaktywnego $50\text{mCi}^{57}\text{Co}$ w matrycy rodowej zostały wykonane w Instytucie Fizyki Politechniki Częstochowskiej. Natomiast, obserwacje mikrostruktury, za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej *TEM*, badanie stabilności cieplnej w pełni amorficznych taśm, za pomocą różnicowego skaningowego kalorymetru *DSC* i różnicowej analizy termicznej *DTA* wykonano na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Wreszcie, badania własności magnetycznych próbek stanowiących przedmiot badań przeprowadzono za pomocą magnetometru wibracyjnego *Lake Shore 7307* w Instytucie Fizyki Politechniki Częstochowskiej. Rozdział szósty zawierający dokonania autorki jest najważniejszym rozdziałem recenzowanej rozprawy. W rozdziale tym zebrane są imponujące wyniki doświadczalne uzyskane przez autorkę, przy wykorzystaniu właściwie dobranych technik pomiarowych. Najogólniej, można je podzielić na wyniki związane z technologią otrzymywania dobrej jakości taśm o strukturze nanokrystalicznej zawierających dodatek niobu oraz wyniki wskazujące jak dodatek niobu wpływa na najważniejsze parametry magnetyczne charakteryzujące takie taśmy, procesy przemagnesowania w nich zachodzące i oddziaływania wymienne występujące na granicach ziaren należących do różnych faz. Badania dotyczące aspektu technologicznego przeprowadzone zostały w sposób systematyczny, poczynając od zbadania jakości otrzymywanych amorficznych taśm $(\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{67}\text{B}_{23})_{100-x}\text{Nb}_x$ o zawartości niobu od 1% do 9% atomowych, ich składu fazowego oraz wpływu zawartości niobu na zdolność ich zeszklenia, a na zbadaniu wpływu obróbki termicznej na formowanie się faz krystalicznych, wpływu zawartości niobu na parametry nadsubtelne taśm w stanie po odlaniu i po obróbce cieplnej oraz mikrostruktury taśm dla zawartości niobu wynoszącej 8% atomowych, kończąc. Podobnie systematyczne badania zostały wykonane przez autorkę, jeśli chodzi o właściwości magnetyczne badanych próbek. Analizę prezentowanych wyników doświadczalnych autorka przeprowadza na bieżąco i tam gdzie jest to potrzebne, odpowiednie parametry wynikające z tej analizy zestawia w tabelach. Ułatwia to znakomicie rozeznanie się w tej dużej ilości informacji płynących z eksperymentu. Takiemu ułatwieniu służą też trójwymiarowe wykresy, między innymi np. wykres zależności koercji od zawartości niobu i temperatury wygrzewania taśm zamieszczony na stronie 113, czy podobny wykres dotyczący maksymalnej wartości gęstości energii magnetycznej zamieszczony na stronie 114. Należy mocno podkreślić dbałość autorki o solidne opracowanie materiału doświadczalnego, aby wnioski, które na jego podstawie wyciąga najlepiej odzwierciedlały rzeczywiste właściwości badanych próbek. Jako przykład głębokiej analizy materiału doświadczalnego dokonanej przez autorkę może posłużyć tabela 6.8 zamieszczona na stronie 147 rozprawy, zawierająca zarówno makroskopowe jak i mikroskopowe parametry magnetyczne dla taśm stopów $\text{Nd}_{9,2}\text{Fe}_{61,64}\text{B}_{21,16}\text{Nb}_8$. Jak to już wyżej zostało zasygnalizowane, podsumowanie rozprawy zawiera dyskusję otrzymanych wyników, zarówno doświadczalnych jak i numerycznych. Dyskusja ta przeprowadzona jest w sposób zwięzły i przejrzysty. Wynika z niej między innymi, że: i) badane taśmy po wytworzeniu są amorficzne lub częściowo amorficzne w zależności od składu chemicznego i są magnetycznie miękkie, ii) obróbka cieplna taśm prowadzi do rozrostu ziaren fazy magnetycznie twardej $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, fazy paramagnetycznej $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ oraz fazy metastabilnej miękkiej magnetycznie $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$, iii) odpowiednio dobrana temperatura wygrzewania, wynosząca tutaj 1003 K, przy odpowiedniej zawartości niobu w próbce pozwala otrzymać materiał magnetycznie twardy nadający się do produkcji magnesów stałych, iv) taśmy Nd-Fe-B z dodatkiem 7% atomowych niobu wygrzane w temperaturze 1003 K w czasie 5 minut charakteryzują się właściwościami magnetycznymi twardymi, porównywalnymi z magnesami

otrzymanymi na bazie Nd-Fe-B, iiii) dodatek niobu ma wpływ na proces przemagnesowania badanych próbek; przy czym, dla niskich zawartości niobu dominuje proces zarodkowania nowych domen, natomiast dla wyższych zawartości niobu proces przemagnesowania związany jest z kotwiczeniem ścian domenowych. Rozprawa napisana jest w sposób zwięzły, przejrzysty i poprawnym językiem polskim. Poza nielicznymi pomyłkami literowymi typu: - na stronie 60 wiersz drugi od dołu jest: "sili", a powinno być: „soli”, nie zauważyłem większych potknięć stylistycznych. Podsumowując pragnę stwierdzić, że przedłożona do recenzji rozprawa zawiera bardzo interesujący, obszerny i dobrze udokumentowany materiał doświadczalny oraz wnikliwą i przeprowadzoną na dobrym poziomie analizę. Można więc jednoznacznie stwierdzić, że wszystkie cele i tezy jakie doktorantka nakreśliła i sformułowała przystępując do badań zostały w stu procentach zrealizowane. Uważam, że do najważniejszych osiągnięć rozprawy należy zaliczyć: i) otrzymanie taśm o nanoziarnistej wewnętrznej strukturze zawierających do 9% atomowych niobu, 2) określenie warunków obróbki termicznej w których początkowo amorficzne, miękkie magnetycznie taśmy stają się materiałami twardymi magnetycznie, nadającymi się do produkcji magnesów trwałych o bardzo dobrych parametrach magnetycznych, iii) przeprowadzenie dogłębnej analizy wyników uzyskanych z doświadczenia. Ponadto uważam, że rozprawa ma godny podkreślenia walor dydaktyczny, ponieważ stanowi swoiste kompendium wiedzy dotyczącej poszukiwania i badania materiałów na magnesy trwałe o parametrach magnetycznych na najwyższym światowym poziomie. Drobne potknięcia natury redakcyjnej w niczym nie umniejszają jej wartości.

Biorąc pod uwagę wszystko co zostało wyżej powiedziane uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa w pełni spełnia wymagania odpowiednich przepisów o Stopniach i Tytule Naukowym i stawiam wniosek o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Józef Krok-Kowalski