

*Prof. dr hab. Andrzej Szytuła*  
*Emerytowany profesor*  
*Uniwersytet Jagielloński*  
*Instytut Fizyki*

Kraków, dnia 18.08.2015 r.

### **Opinia**

*o pracy doktorskiej p. mgr Dariusza Rusinka pt. „Właściwości fizyczne stopów Ti-Zr-X (X = Mn, Co, Ni, Cu)”.*

Praca o tytule podanym powyżej została wykonana w ramach Studiów Doktoranckich na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie pod kierunkiem p. dr hab. Łukasza Gondka.

Celem pracy było opracowanie syntezy (określenie warunków termodynamicznych) amorficznych stopów  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17-x}M_x$  ( $M = Mn, Fe, Co, Cu$ ) oraz określenie przemian fazowych w funkcji temperatury w związkach wyjściowych i po przeprowadzeniu deuteryzacji. Inspiracją do podjęcia badań był fakt zaobserwowania dużej absorpcji wodoru w układzie Ti-Zr-Ni. Otrzymane związki były przedmiotem obszernych badań, które omówię w dalszej części recenzji.

Autor w pracy omawia kolejno informacje:

- o syntezie materiałów poprzez stapianie mechaniczne,
- opis aparatury i stosowanych technik badawczych,
- uzyskane wyniki
- podsumowanie wyników badań z podkreśleniem najważniejszych osiągnięć pracy.

W uzupełnieniu Autor podaje spis publikacji i wystąpień konferencyjnych. Pan mgr inż. D. Rusinek jest współautorem 4 publikacji i 1 komunikatu w materiałach konferencyjnych. Wyniki swoich badań ściśle związanych z tematyką pracy prezentował na 4 międzynarodowych konferencjach (4 postery, w tym 1 nagrodzony jako najlepszy).

Recenzowana praca zawiera 103 strony maszynopisu (w tym 7 to czyste kartki między poszczególnymi rozdziałami pracy). Tekst uzupełnia 60 rysunków i 1 tabela. Bibliografia zawiera 43 pozycje.

W rozdziale trzecim Autor podaje przegląd danych literaturowych o materiałach (głównie związkach międzymetalicznych) otrzymanych metodą stapiania mechanicznego.

W wyniku takiego procesu możemy uzyskać związki różniące się uporządkowaniem atomowym: amorficznym, kwazikrystalicznym, krystalicznym oraz właściwościami fizycznymi.

Opracowanie jest wprowadzeniem do tematyki pracy i daje czytelnikowi możliwość zapoznania się ze stanem (częściowym) badań nad tymi układami.

W następnym czwartym rozdziale podany został opis aparatury i technik badawczych.

Syntezę próbek wykonał Autor przy użyciu laboratoryjnego młynka planetarnego firmy Fritsch. Otrzymany materiał był przedmiotem badań przy zastosowaniu różnych technik badawczych: dyfrakcji rentgenowskiej, neutronowej, mikroskopii elektronowej oraz pomiarów magnetycznych. O powyższych metodach podane są w pracy krótkie informacje.

Jednym z celów pracy było zbadanie wpływu wodorowania (deuterowania) na własności układu. Badanie absorpcji wodorem było prowadzone przy pomocy aparatu Sievertsa.

W części doświadczalnej Autor zbadał własności związków  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17-x}M_x$  ( $M = Mn, Fe, Co, Cu$ ) oraz ich odpowiedników po deuteryzacji.

Synteza związków oraz proces ich deuteryzacji zostały przeprowadzone przez Doktoranta w Krakowie. Tam również przeprowadzono wstępne pomiary rentgenograficzne, które wykazały, że wszystkie badane związki w temperaturze pokojowej są amorficzne, a proces deuteryzacji powoduje tylko nieznaną zmianę odległości międzyatomowych.

Najważniejszym wynikiem pracy są dane o zmianie uporządkowania atomowego uzyskane w oparciu o pomiar metodą dyfrakcji neutronów w szerokim przedziale temperatur. Ich wynik sumaryczny Autor prezentuje na Rys. 60 (str. 92). Wszystkie badane układy wyjątkiem  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17-x}M_x$  w niskich temperaturach są amorficzne. Ze wzrostem temperatury następuje zmiana uporządkowania, przy czym proces deuterowania obniża temperaturę przejścia. Niedeuterowane próbki z wyjątkiem składu  $M = Fe_8$  przechodzą do fazy kwazikrystalicznej, a następnie do krystalicznej. Związki deuterowane ze wzrostem temperatury przechodzą w fazę szklistą-kwazi.

Za osiągnięcie pracy należy uznać uzyskanie kwazikryształu  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ , dla którego przeprowadzono szczegółowe badania strukturalne metodą dyfrakcji neutronów w szerokim zakresie temperatur 20 – 900 °C. Określono stabilność tego uporządkowania do 650 °C oraz wyznaczono zmianę odległości między atomami w funkcji temperatury do 900 K. Zmiana ta nie jest monotoniczna. Wynik ten jest zgodny z obliczonymi gęstościami stanów fononowych. Przeprowadzone badania własności magnetycznych wykazały, że związek jest paramagnetykiem Pauliego z zerowym momentem magnetycznym niklu.

Druga część wyników pracy dotyczyła procesu absorpcji deuteru. Uzyskane wyniki wskazują, że wszystkie badane związki pochłaniają znaczną ilość wodoru (2.1 – 2.52 % masowego). Maksymalną absorpcję obserwuje się dla stopu podstawianego miedzią, co jest zaskakującym wynikiem. Proces deuteryzacji powoduje również wzrost nieporządku atomowego, co przejawia się poszerzeniem refleksów.

Z zależności od temperaturowej wynika, że deuter jest w równoprawnym składniku stopu i na równym stopniu bierze udział w dyfuzji i uporządkowaniu stopu.

Prowadzone badania są na pograniczu fizyki ciała stałego i inżynierii materiałowej. Prezentowane w pracy wyniki obejmujące badania 8-miu stopów są wartościowe, gdyż dają ich charakterystykę. Niektóre wyniki są również ważne z punktu widzenia ewentualnych zastosowań. Do takich należy zaliczyć uzyskanie nawodorowanych amorficznych stopów metalicznych zawierających wodór, co jest niezwykle rzadko obserwowane.

Czytelnik odczuwa pewien niedosyt związany z brakiem uzupełniających pomiarów termodynamicznych, co uniemożliwia pełniejszą interpretację zmian strukturalnych układu. Nie znalazłem w podsumowaniu próby porównania uzyskanych w pracy wyników z danymi z doniesienia literaturowego (J. Nano- Crystalline Solids 353 (2007) 3429-3433).

Praca nie budzi większych zastrzeżeń pod względem redakcyjnym. Stwierdziłem tylko następujące usterki:

- str. 30 – redukcja części urojonej jest wtedy, gdy w strukturze występuje środek symetrii,
- str. 31 – uproszczony opis metody Rietveld,
- str. 48, Rys. 17 i kilka następnych – bardziej precyzyjne dane można uzyskać po przeprowadzeniu analizy numerycznej maksimów,
- str. 53, Rys. 22 – brak jednostek na osi y inseratu,
- str. 57, Rys. 25 – opis w języku angielskim.

Powyższe uwagi nie umniejszają pozytywnej oceny. Autor pracy p. mgr inż. Dariusz Rusinek wykazał dobre opanowanie metod otrzymywania amorficznych stopów, ich deuterowania oraz pomiarów metodami dyfrakcji, promieniowania X oraz neutronów termicznych. Przeprowadził właściwą interpretacją uzyskanych wyników, które przyniosły szereg cennych informacji o badanych materiałach. Założony cel badań został w pełni zrealizowany. Dowodzi to dobrego przygotowania do dalszej pracy naukowej.

Prezentowana praca spełnia wymogi ustawowe stawiane pracom doktorskim. Wnioskuje o dopuszczenie p. mgr inż. Dariusza Rusinka do publicznej obrony w celu otrzymania stopnia naukowego doktora nauk fizycznych.

