

Załącznik nr 2

AUTOREFERAT

1. Imię i nazwisko:

JAN STANISŁAW WRÓBEL

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe:

DOKTOR NAUK
TECHNICZNYCH

2012 r., Wydział Inżynierii Materiałowej,
Politechnika Warszawska

*„Modelowanie ab initio właściwości faz
międzymetalicznych La-X (X = Mg, Al).”*

Promotor:

Prof. dr hab. inż. Krzysztof J. Kurzydłowski

MAGISTER INŻYNIER

2007 r., Wydział Fizyki, Politechnika Warszawska

*„Modelowanie własności strukturalnych ZnO z
pierwszych zasad.”*

Promotorzy:

Prof. dr hab. Bogdan Lesyng

Dr Jacek Piechota

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

04.2007 – 10.2007

programista, Interdyscyplinarne Centrum
Modelowania Komputerowego i Matematycznego,
Uniwersytet Warszawski

01.2013 – 06.2015

pracownik naukowy, Culham Centre for Fusion
Energy, Anglia

07.2015 – 08.2020

specjalista naukowo-badawczy, Wydział Inżynierii
Materiałowej, Politechnika Warszawska

01.2020 – 08.2020

adiunkt badawczy, Centrum Cyfrowej Nauki i
Technologii, Uniwersytet Kardynała Stefana
Wyszyńskiego w Warszawie

Od 09.2020

adiunkt badawczy, Wydział Inżynierii Materiałowej,
Politechnika Warszawska

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).

Osiągnięciem naukowym o którym mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.) jest cykl publikacji naukowych powiązanych tematycznie pt.

BADANIE PRZY UŻYCIU METOD *AB INITIO* STABILNOŚCI FAZOWEJ ORAZ WŁAŚCIWOŚCI WIELOSKŁADNIKOWYCH STOPÓW METALI DO ZASTOSOWAŃ W REAKTORACH SYNTEZY TERMOJĄDROWEJ.

4.1 Spis publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

H1 J.S. Wróbel, D. Nguyen-Manh, M.Yu. Lavrentiev, M. Muzyk. S. L. Dudarev: “*Phase stability of ternary fcc and bcc Fe-Cr-Ni alloys*”, Physical Review B 91, 024108 (2015). (IF₂₀₁₅ = 3,736; Liczba cytowań = 93)

Mój udział w pracy polegał na stworzeniu modeli rozwinięcia klastrowego (CE – z ang. Cluster Expansion) dla układów regularnych ściennie centrowanych (fcc – z ang. face-centred cubic) i regularnych przestrzennie centrowanych (bcc – z ang. body-centred cubic) Fe-Cr-Ni, wymagających przeprowadzenia serii obliczeń przy użyciu teorii funkcjonału gęstości (DFT – z ang. density functional theory). Byłem odpowiedzialny za przeprowadzenie symulacji Monte Carlo (MC), umożliwiających zbadanie stabilności fazowej stopów w podwyższonych temperaturach, jak również za analizę i dyskusję otrzymanych wyników. Do moich zadań należało stworzenie rysunków obrazujących analizowane zjawiska oraz napisanie większości publikacji. Mój udział w pracy szacuję na 50%.

H2 I. Toda-Caraballo, J.S. Wróbel, S.L. Dudarev, D. Nguyen-Manh, P.E.J. Rivera-Díaz-del-Castillo: “*Interatomic spacing distribution in multicomponent alloys*”, Acta Materialia 97, 156 (2015). (IF₂₀₁₅ = 5,058; Liczba cytowań = 65)

Mój udział w pracy polegał zarówno na przeprowadzeniu serii obliczeń DFT, stworzeniu modelu CE dla układu bcc W-Ta-V-Mo-Nb, przeprowadzeniu symulacji MC, stworzeniu odpowiednich rysunków jak również na analizie i dyskusji otrzymanych wyników. Byłem odpowiedzialny za napisanie kilku rozdziałów oraz uczestniczyłem w redagowaniu całości artykułu. Mój udział w pracy szacuję na 25%.

H3 J.S. Wróbel, D. Nguyen-Manh, S.L. Dudarev, K.J. Kurzydłowski: “*Point defect properties of ternary fcc Fe-Cr-Ni alloys*”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 393, 126 (2017). (IF₂₀₁₇ = 1,323; Liczba cytowań = 4)

Mój udział w publikacji polegał na przeprowadzeniu obliczeń DFT dla defektów w strukturach stopów fcc Fe-Cr-Ni, analizie i dyskusji wyników. Byłem również osobą odpowiedzialną za stworzenie rysunków oraz napisanie pracy. Mój udział w pracy szacuję na 55%.

H4 J.S. Wróbel, D. Nguyen-Manh, K.J. Kurzydłowski, S.L. Dudarev: “*A first-principles model for anomalous segregation in ternary tungsten-rhenium-vacancy alloys*”, Journal of Physics: Condensed Matter 29, 145403 (2017). (IF₂₀₁₇ = 2,617; Liczba cytowań = 42)

Byłem pomysłodawcą zastosowania modelu CE z wakansami, traktowanymi jako osobny, trzeci rodzaj „pierwiastka”, w celu zrozumienia powstawania wydzieleń o zwiększonej zawartości Re w stopach W-Re poddanych napromieniowaniu. Był to pierwszy tego typu model, opisany w literaturze, umożliwiający badanie wpływu zwiększonego stężenia wakansów na stabilność fazową stopów do zastosowań w reaktorach syntezy termojądrowej. Odpowiedzialny byłem za obliczenia DFT, stworzenie modelu W-Re-wakansy, stworzenie rysunków oraz analizę i dyskusję wyników. Razem z prof. Duc’em Nguyen-Manh’em byłem również odpowiedzialny za napisanie pracy. Mój udział w pracy oceniam na 50%.

H5 A. Fernández-Caballero, J.S. Wróbel, P.M. Mummery, D. Nguyen-Manh: “*Short-range order in high entropy alloys: theoretical formulation and application to Mo-Nb-Ta-V-W system*”, Journal of Phase Equilibria and Diffusion 38, 391 (2017). (IF₂₀₁₇ = 1,315; Liczba cytowań = 54)

Mój udział w pracy polegał na przeprowadzeniu serii obliczeń DFT, stworzeniu modelu CE dla układu bcc W-Ta-V-Mo-Nb oraz przeprowadzeniu symulacji MC. Brałem również udział w stworzeniu procedury umożliwiającej wyznaczenie parametrów uporządkowania bliskiego zasięgu dla stopów 5-składnikowych na podstawie symulacji MC oraz w analizie i dyskusji wyników. Mój udział w pracy szacuję na 25%.

H6 Z. Leong, J.S. Wróbel, S.L. Dudarev, R. Goodall, I. Todd, D. Nguyen-Manh: “*The effect of electronic structure on the phases present in high entropy alloys*”, Scientific Reports 7, 39803 (2017). (IF₂₀₁₇ = 4,122; Liczba cytowań = 42)

Mój udział w pracy polegał na stworzeniu modelu Stonera, który umożliwił wyznaczenie stężeń stopów o wysokiej entropii dla których możliwa jest obserwacja. Odpowiedzialny byłem za obliczenia *ab initio* rozkładu gęstości elektronowej dla serii stopów o wysokiej entropii, niezbędnych do stworzenia modelu, jak również za analizę i dyskusję wyników teoretycznych oraz napisanie rozdziałów związanych z modelowaniem. Mój udział w pracy oceniam na 25%.

H7 O. El-Atwani, N. Li, M. Li, A. Devaraj, J. K. S. Baldwin, M. M. Schneider, D. Sobieraj, J. S. Wróbel, D. Nguyen-Manh, S. A. Maloy, E. Martinez: “*Outstanding radiation resistance of tungsten-based high-entropy alloys*”, Science Advances 5, eaav2002 (2019). (IF₂₀₁₉ = 13,116; Liczba cytowań = 176)

Razem doktorantem Damianem Sobierajem oraz prof. Duc'em Nguyen-Manh'em byłem współodpowiedzialny za stworzenie modelu CE dla stopów z układu Cr-Ta-V-W, który umożliwił wytłumaczenie występowania wydzielen o zwiększonej zawartości Cr i V, obserwowanych eksperymentalnie w stopie Cr-Ta-V-W poddanemu naświetlaniu jonami. Brałem udział przy dyskusji wyników teoretycznych i eksperymentalnych oraz przy pisaniu rozdziałów związanych z modelowaniem. Byłem również kierownikiem projektu, z którego finansowane były prace związane z modelowaniem tych stopów. Mój udział w pracy oceniam na 9%.

H8 D. Sobieraj, **J.S. Wróbel***, T. Rygier, K.J. Kurzydłowski, O. El Atwani, A. Devaraj, E. Martinez Saez, D. Nguyen-Manh: „*Chemical short-range order in derivative Cr-Ta-Ti-V-W high entropy alloys from the first-principles thermodynamic study*”, *Physical Chemistry Chemical Physics* 22, 23929 (2020). (IF₂₀₂₀ = 3,430; Liczba cytowań = 22)

Byłem pomysłodawcą badania przy użyciu połączenia metod DFT, CE i symulacji MC dla stopów o wysokiej entropii z układu Cr-Ta-Ti-V-W, jako potencjalnych materiałów do zastosowania w reaktorach syntezy termojądrowej. Byłem również kierownikiem projektu, z którego prace były finansowane. Razem z doktorantem Damianem Sobierajem oraz prof. Duc'em Nguyen-Manh'em byłem współodpowiedzialny za stworzenie modelu CE dla stopów z układu Cr-Ta-Ti-V-W, który umożliwił badanie stabilności fazowej stopów w funkcji stężenia poszczególnych pierwiastków oraz temperatury. Brałem udział przy analizie i dyskusji wyników jak również przy pisaniu artykułu. Mój udział w pracy oceniam na 30%.

H9 M. Fedorov, **J.S. Wróbel***, A. Fernández-Caballero, K.J. Kurzydłowski, D. Nguyen-Manh: „*Phase stability and magnetic properties in fcc Fe-Cr-Mn-Ni alloys from first-principles*”, *Physical Review B* 101, 174416 (2020). (IF₂₀₂₀ = 3,575; Liczba cytowań = 19)

Byłem pomysłodawcą badania przy użyciu połączenia metod DFT, CE i symulacji MC stopów o wysokiej entropii z układu Fe-Cr-Mn-Ni, jako potencjalnych materiałów do zastosowania w reaktorach syntezy termojądrowej. Byłem również kierownikiem projektu, z którego prace były finansowane. Razem z doktorantem Markiem Fedorov'em oraz prof. Duc Nguyen-Manh'em byłem współodpowiedzialny za stworzenie modelu CE dla stopów z układu Fe-Cr-Mn-Ni, który umożliwił badanie stabilności fazowej stopów w funkcji stężenia poszczególnych pierwiastków oraz temperatury. Brałem udział przy analizie i dyskusji wyników jak również przy pisaniu artykułu. Mój udział w pracy oceniam na 30%.

H10 D. Nguyen-Manh, **J.S. Wróbel**, M. Klimenkov, M.J. Lloyd, L. Messina, S.L. Dudarev: „*First-principles model for voids decorated by transmutation solutes: Short-range order effects and application to neutron irradiated tungsten*”, *Physical Review Materials* 5, 065401 (2021). (IF₂₀₂₁ = 3,337; Liczba cytowań = 4)

Razem z prof. Duc'em Nguyen-Manh'em byłem odpowiedzialny za stworzenie modelu CE dla stopów z układu W-Re-Os-wakanse, który umożliwił zrozumienie powstawania wydzielen o zwiększonej zawartości Re i Os w stopach W-Re-Os poddanych napromieniowaniu. Byłem

odpowiedzialny za stworzenie rysunków oraz analizę i dyskusję wyników związanych z modelowaniem. Mój udział w pracy oceniam na 30%.

H11 **J.S. Wróbel***, M.R. Zemła, D. Nguyen-Manh, P. Olsson, L. Messina, Ch. Domain, T. Wejrzanowski, S.L. Dudarev; “*Elastic dipole tensors and relaxation volumes of point defects in concentrated random magnetic Fe-Cr alloys*”, Computational Materials Science 194, 110435 (2021). (IF₂₀₂₁ = 2,863; Liczba cytowań = 14)

Jako kierownik zadania w projekcie EUROfusion, byłem odpowiedzialny za wykonanie części obliczeń *ab initio* oraz za analizę i dyskusję wyników związanych z właściwościami defektów punktowych w stopach Fe-Cr. Byłem odpowiedzialny również za napisanie artykułu. Mój udział w pracy oceniam na 50%.

*** corresponding author**

Zamieszczono impact factor (IF) czasopisma zgodnie z rokiem publikowania, liczbę cytowań według Web of Science (stan 29.09.2022) oraz przedstawiono wkład habilitanta w planowanie, przygotowanie, wykonanie i interpretacje badań oraz przygotowanie publikacji, w tym także szacunkowy procentowy udział. Oświadczenia współautorów o udziale w realizacji badań opisanych w/w publikacjach przedstawiono w Załączniku nr 4 do Wniosku.

Sumaryczne i średnie zestawienie IF i liczby cytowań dla prac **[H1-H11]**:

	Suma	Średnia
Impact Factor	44,492	4,045
Liczba cytowań	535	48,636

4.2 Wprowadzenie

Systematyczne badanie stabilności fazowej stopów oraz ich właściwości w funkcji stężenia poszczególnych pierwiastków oraz temperatury jest zadaniem trudnym ze względu na mnogość parametrów. Dokładne diagramy fazowe są dostępne dla większości stopów dwuskładnikowych, dla których przeprowadzono systematyczne badania eksperymentalne stabilności fazowej i podstawowych właściwości [1]. Jednakże w przypadku stopów wieloskładnikowych, ze względu na olbrzymią liczbę kombinacji zarówno doboru pierwiastków jak również ich stężeń, eksperymentalne przebadanie wszystkich stopów jest niemożliwe z technicznego punktu widzenia. Większość diagramów fazowych dla układów wieloskładnikowych powstało na podstawie danych eksperymentalnych dla wybranych stężeń przy użyciu empirycznych metod typu CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) [2]. Jeszcze bardziej skomplikowana sytuacja jest w przypadku stopów do zastosowania w reaktorach jądrowych i syntezy termojądrowej, w których mogą pojawiać się fazy i wydzielania nie występujące w diagramach fazowych, które mogą w znacznym stopniu zmieniać właściwości stopu. Dlatego też wskazane jest teoretyczne zrozumienie wpływu pierwiastków i defektów punktowych oraz ich stężenia w stopie na stabilność fazową oraz podstawowe właściwości tego stopu. Najwłaściwszą metodą teoretyczną do badania nowych materiałów jest

metoda *ab initio* a dokładniej metoda oparta na teorii funkcyjności gęstości (DFT – z ang. density functional theory) [3][4].

W początkowym etapie badania stopów wieloskładnikowych, obliczenia DFT były wykonywane w większości dla w pełni nieuporządkowanych roztworów stałych modelowanych przy użyciu tzw. struktur quasi-losowych [5] lub metody Coherent Potential Approximation (CPA) [6], która zakłada, że potencjał pochodzący od wszystkich atomów w stopie jest taki sam i jest wyznaczony na podstawie uśrednienia potencjałów pierwiastków wchodzących w skład stopu.

Głównym ograniczeniem struktur quasi-losowych oraz metody CPA jest to, że umożliwiają tylko obliczenia dla struktur w pełni nieuporządkowanych, które występują w stosunkowo niewielkiej liczbie stopów wieloskładnikowych w wysokich temperaturach. W większości przypadków mikrostruktura badanych stopów jest niejednorodna, co jest spowodowane preferencyjnymi oddziaływaniami pomiędzy atomami różnych pierwiastków. Niejednorodność oraz uporządkowanie atomowe mogą być badane przy użyciu metody rozwinięcia klastrowego (CE – z ang. cluster expansion) [6], w której oddziaływania pomiędzy poszczególnymi atomami są wyznaczone na podstawie serii obliczeń *ab initio*, połączonej z symulacjami Monte Carlo (MC).

Badania przedstawione w jednotematycznym cyklu publikacji dotyczą opartego na metodzie DFT modelowania stabilności fazowej oraz właściwości wieloskładnikowych stopów metali do zastosowań w nowoczesnych konstrukcjach, w tym przede wszystkim w reaktorach syntezy termojądrowej.

Jednymi z głównych wyzwań w technologii reaktorów syntezy termojądrowej jest dobór odpowiednich materiałów konstrukcyjnych, które byłyby odporne na wysokie temperatury oraz przede wszystkim na promieniowanie. Obecnie głównymi kandydatami do zastosowania w kluczowych elementach konstrukcyjnych reaktorów są stopy metali – stale austenityczne takie jak 304 i 316 oparte na regularnych ściennie centrowanych (fcc – z ang. face-centred cubic) stopach Fe-Cr-Ni oraz stale ferrytyczno-martenzytyczne jak EUROFER oparte na regularnych przestrzennie centrowanych (bcc – z ang. body-centred cubic) stopach Fe-Cr.

Stal EUROFER posiada zarówno stosunkowo dobre właściwości mechaniczne oraz odporność na korozję i pęcznienie [7]. Jej główną wadą jest kruchość w niskich temperaturach w warunkach radiacyjnych. Ten problem nie występuje w austenitycznych stalach, np. w stali 316L, która jest również jednym z kandydatów do zastosowań w reaktorach termofuzyjnych [7]. Główną wadą stali 316L jest z kolei niedopuszczalne pęcznienie dla dawek napromieniowania większych niż 20 dpa w temperaturach 400 – 500 °C. Badania naukowe pokazują jednak, że właściwości radiacyjne stali austenitycznych zależą silnie od ich składu [8].

Głównym kandydatem do zastosowania w najbardziej wymagającym elemencie konstrukcyjnym reaktorów syntezy termojądrowej, czyli w diwertorze [7], jest czysty wolfram. Związane jest to m.in. z wysoką temperaturą topnienia, wysoką przewodnością cieplną i małą

retencją trytu w wolframie. Jak pokazują badania, pod wpływem radiacji atomy wolframu ulegają reakcji transmutacji i po 5 latach działania reaktora termofuzyjnego w materiale może pojawić się odpowiednio 3,8% zawartości atomów Re i 1,8% zawartości atomów Os [9]. Dlatego bardzo ważne jest poznanie stabilności fazowej i właściwości stopów wieloskładnikowych na bazie W.

Ciekawą alternatywę do powyżej wspomnianych materiałów stanowią stopy o wysokiej entropii, zdefiniowane jako roztwory stałe zawierające cztery lub więcej głównych pierwiastków o stężeniach równowagowych lub bliskich równowagowym. Struktury nieuporządkowane tych stopów posiadają wyraźnie większą entropię konfiguracyjną w porównaniu z konwencjonalnymi stopami. Wysoka entropia utrudnia formowanie się kruchych faz międzymetalicznych, wskutek czego stop posiada formę jednofazowego roztworu stałego o bardzo unikalnych właściwościach. W szczególności, właściwości radiacyjne HEA są wyraźnie lepsze w porównaniu z właściwościami czystych pierwiastków oraz konwencjonalnych stopów [10][11][H7]. Jak wykazano w pracy [10], stop fcc Fe-Cr-Co-Mn-Ni posiada ponad 40-krotnie większą odporność na puchnięcie spowodowane promieniowaniem niż czysty Ni. Jak pokazano w pracy, której jestem współautorem [H7], w stopie o wysokiej entropii bcc W-Ta-V-Cr poddanym naświetlaniu 8 dpa jonami Kr^{2+} w temperaturze 1050 K nie zaobserwowano oznak żadnych defektów radiacyjnych (pustek i pętli dyslokacyjnych) przy jednoczesnym zachowaniu znakomitych właściwości mechanicznych materiału. Ze względu na bardzo dobrą odporność na promieniowanie i znakomite właściwości mechaniczne, stopy te coraz częściej wymieniane są jako atrakcyjni kandydaci do zastosowania w diwertorze (głównie trudnotopliwe stopy bcc oparte na W takie jak m.in. W-Ta-V-Cr) lub w ścianie reaktora (ang. blanket) (głównie stopy fcc oparte na Fe takie jak m.in. Fe-Cr-Mn-Ni).

Badania prowadzone przeze mnie dotyczyły wszystkich powyższych grup materiałów. Główną metodą badawczą zastosowaną przeze mnie była metoda obliczeniową DFT, pozwalająca na wykonywanie symulacji w skali atomowej. Jej najważniejszą zaletą jest to, że w celu wyznaczenia podstawowych właściwości materiału nie są wymagane dane eksperymentalne. Dlatego też, ich zastosowanie obejmuje głównie badanie nowych materiałów, poznanych do tej pory eksperymentalnie w niewielkim stopniu. Dotyczy to zarówno wieloskładnikowych stopów metali, dla których przebadanie eksperymentalne całego zakresu stężeń poszczególnych pierwiastków jest kosztowne, jak również materiałów do zastosowań w ekstremalnych warunkach jak m.in. w reaktorach syntezy termojądrowej, których przebadanie stabilności pod wpływem napromieniowania jest bardzo utrudnione.

Do wstępnego oszacowania wzajemnej stabilności faz fcc, bcc, sigma, C14 oraz B2 w funkcji średniej liczby elektronów walencyjnych w stopie, zaproponowałem razem ze współpracownikami zastosowanie modelu ciasnego wiązania razem z modelem Stonera dla materiałów magnetycznych. W celu badania stabilności fazowej wieloskładnikowych stopów w funkcji stężenia poszczególnych pierwiastków oraz temperatury stosowałem połączenie metody DFT, CE i symulacji Monte Carlo, które wykorzystywane były wcześniej przede wszystkim do stopów dwuskładnikowych. Wyznaczenie parametrów uporządkowania bliskiego zasięgu oraz entropii konfiguracyjnej dla badanych przeze mnie stopów wymagało

opracowania metod i algorytmów komputerowych. Stworzone przeze mnie i moich współpracowników modele dla stopów Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Mn-Ni, Cr-Ta-Ti-V-W i Mn-Nb-Ta-V-W umożliwiły zrozumienie uporządkowania chemicznego tych stopów oraz wytworzenie reprezentatywnych struktur do badania ich właściwości. W opisywanym cyklu publikacji skupiłem się głównie na badaniu właściwości defektów punktowych w funkcji stężenia poszczególnych pierwiastków, uporządkowania bliskiego zasięgu stopów jak również lokalnego otoczenia defektów. Szczególnie stworzenie modeli DFT+CE dla stopów W-Re-wakanse oraz W-Re-Os-wakanse, w których wakanse traktowane były jako specyficzny typ „pierwiastka”, umożliwiło wytłumaczenie zjawiska występowania wydzieleni o zwiększonej zawartości Re i Os w stopach W-Re i W-Re-Os poddanych napromieniowaniu. Zagadnienia te przedstawione zostaną jako moje osiągnięcie naukowe zgodnie z art. 16 ust. 2 Ustawy.

4.3 Najważniejsze wyniki prac składających się na osiągnięcie naukowe

4.3.1 Stabilność fazowa stopów Fe-Cr-Ni o strukturze regularnej przestrzennie i ściennie centrowanej

Jedną z pierwszych i najważniejszych prac składających się na osiągnięcie naukowe jest praca [H1], która powstała podczas mojego pobytu w Culham Centre for Fusion Energy w Anglii w grupie prof. Sergei'a Dudarev'a pod opieką prof. Duc'a Nguyen-Manh'a (praca [H1] ma obecnie ponad 80 cytowań). Stworzony przeze mnie model oparty na metodzie DFT umożliwił badanie stabilności fazowej i właściwości stopów Fe-Cr-Ni o strukturze fcc i bcc oraz generowanie reprezentatywnych struktur tych stopów do dalszych badań obliczeniowych. Układ Fe-Cr-Ni został wybrany z kilku powodów. Po pierwsze, jest on podstawą najważniejszych stopów austenitycznych i ferrytyczno-martenzytycznych stosowanych w konstrukcji reaktorów jądrowych i syntezy termojądrowej. Po drugie, Fe-Cr-Ni jest jednym z układów najlepiej poznanych eksperymentalnie, co oznacza, że istnieje spora liczba danych eksperymentalnych do walidacji modelu teoretycznego. Po trzecie, modelowanie układu Fe-Cr-Ni jest bardzo ambitnym zadaniem. W zależności od stężenia poszczególnych pierwiastków oraz temperatury stopy Fe-Cr-Ni mogą posiadać strukturę fcc lub bcc. Dodatkowo, ze względu na magnetyzm, znalezienie najstabilniejszych konfiguracji magnetycznych poszczególnych struktur atomowych wymaga systematycznych i uważnych obliczeń DFT. Wreszcie, do badania stabilności fazowej zastosowałem połączenie metod DFT, CE oraz symulacji MC, które wcześniej były przede wszystkim do modelowania stopów dwuskładnikowych.

W metodzie CE, entalpia mieszania stopu jest funkcją konfiguracji atomów w stopie i przybliżona jest przy użyciu modelu rozwinięcia klastrów, przypominającego uogólniony model Isinga [6][H1]:

$$\Delta H_{CE}(\vec{\sigma}) = \sum_{\omega} m_{\omega} J_{\omega} \langle \Gamma_{\omega'}(\vec{\sigma}) \rangle_{\omega} \quad (1)$$

gdzie konfiguracja atomowa opisana jest przy użyciu wektora zmiennych konfiguracyjnych $\vec{\sigma}$. Sumowanie jest przeprowadzone po wszystkich klastrach ω odmiennych pod względem kształtu i grupy symetrii, m_{ω} jest krotnością opisującą liczbę klastrów w danej sieci

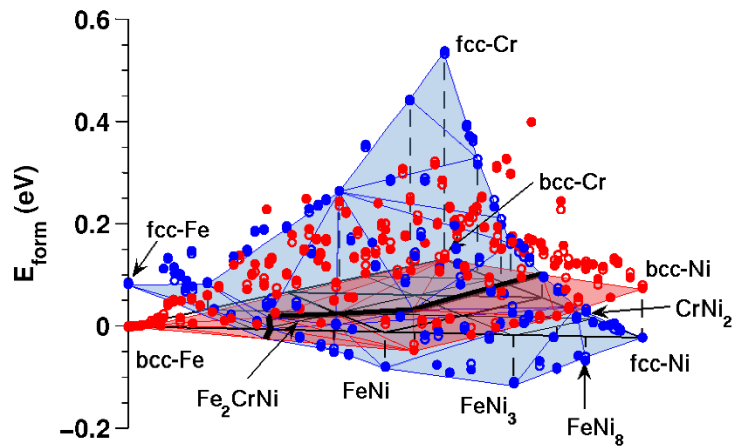
krystalicznej równoważnych klastrów ω poprzez operacje symetrii, J_ω to parametry efektywnych oddziaływań klastrów (ECI – z ang. effective cluster interactions), a $\langle \Gamma_{\omega'}(\vec{\sigma}) \rangle_\omega$ to funkcja klastra zdefiniowana jako iloczyn funkcji punktowych dla rozpatrywanego klastra ω uśrednionej po wszystkich klastrach ω' , które są równoważne klastrów ω poprzez operacje symetrii. W praktyce równanie (1) oznacza, że entalpia mieszania stopu jest sumą ECI dla wszystkich najbliższych sąsiadów, drugich najbliższych sąsiadów, itd., oraz oddziaływań wielociałowych.

W metodzie CE, ECI są wyznaczone na podstawie obliczeń DFT zazwyczaj albo poprzez metodę inwersji struktury (SIM – z ang. structure inversion method) [12] lub poprzez przybliżenie koherentnego potencjału w połączeniu z uogólnioną metodą perturbacji [13]. W stosowanej przez mnie metodzie SIM, energie całkowite obliczone są przy użyciu DFT dla serii uporządkowanych struktur, dla których wyznaczone są funkcje klastrów i tworzony jest układ równań liniowych, na podstawie którego nieznane ECI są obliczone przy użyciu metody najmniejszych kwadratów.

Zastosowanie metody SIM dla układów wieloskładnikowych kombinacji powyższych wymaga bardzo dużej ilości obliczeń DFT. Na przykład model CE dla układu Fe-Cr-Ni opisany w pracy [H1] wymagał obliczeń DFT dla ponad 500 struktur fcc oraz bcc. Dodatkowo, niezbędne było również rozwinięcie zagadnień teoretycznych, umożliwiających analizę uzyskanych danych oraz zrozumienie oddziaływań pomiędzy poszczególnymi atomami w stopach trójskładnikowych, które do tej pory były rozwinięte głównie dla układów dwuskładnikowych. Między innymi, wyprowadziłem analityczne zależności wiążące funkcje korelacji znajdujące się w pliku wyjściowym programu ATAT (Alloy Theoretic Automated Toolkit) [14] do symulacji Monte Carlo z parametrami uporządkowania bliskiego zasięgu, mierzalnymi eksperymentalnie. Zaproponowałem również równania umożliwiające porównywanie efektywnych oddziaływań klastrów w układach dwu- i trój-składnikowych. Wreszcie, rozwinąłem program ATAT tak, żeby umożliwiał wyznaczanie entropii konfiguracyjnej stopów przy użyciu metody całkowania termodynamicznego na podstawie informacji o fluktuacjach entalpii mieszania w funkcji temperatury.

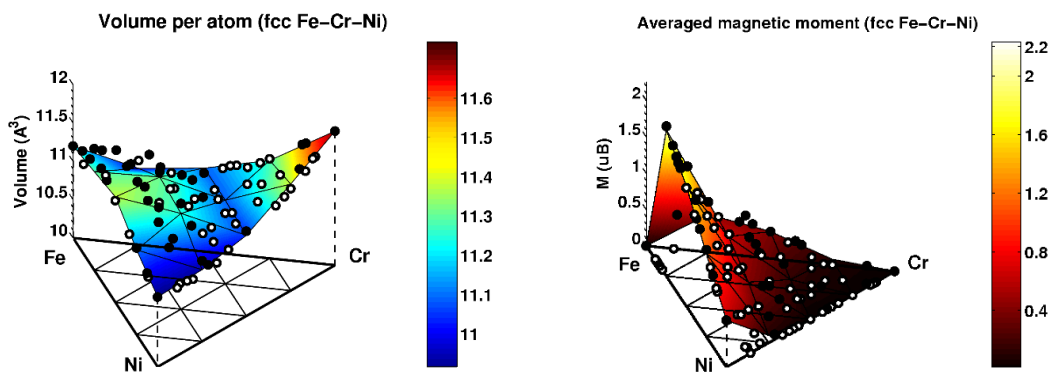
Przegląd metod, o których mowa powyżej, wraz z ich wyjaśnieniem oraz przykładami zawarte zostały w publikacji [H1].

Wyniki uzyskane przy użyciu obliczeń DFT oraz metody CE dla stopów fcc i bcc Fe-Cr-Ni, opisane w pracy [H1] umożliwiły wskazanie stanów podstawowych (ang. ground states), czyli najstabilniejszych struktur tych układów. Oprócz struktur dobrze znanych eksperymentalnie faz międzymetalicznych takich jak FeNi₃, FeNi i CrNi₂, symulacje wykazały, że stanem podstawowym układu Fe-Cr-Ni jest trójskładnikowa faza Fe₂CrNi o grupie symetrii *P4/mmm*. Jak wykazała analiza entalpii tworzenia struktur Fe-Cr-Ni o strukturze fcc i bcc otrzymanych przy użyciu obliczeń *ab initio* w temperaturze 0 K, struktury o sieci fcc są stabilniejsze dla stężeń o dużej zawartości Ni (patrz Rys. 1).



Rys. 1. Entalpia tworzenia najstabilniejszych struktur fcc i bcc z układu Fe-Cr-Ni. Niebieskie i czerwone powierzchnie oznaczają powłoki wypukłe (ang. convex hull) łączące odpowiednio najstabilniejsze struktury fcc i bcc. Czarna linia rozdziela region, w którym stabilniejsze są struktury fcc od regionu, w którym struktury bcc są stabilniejsze [H1].

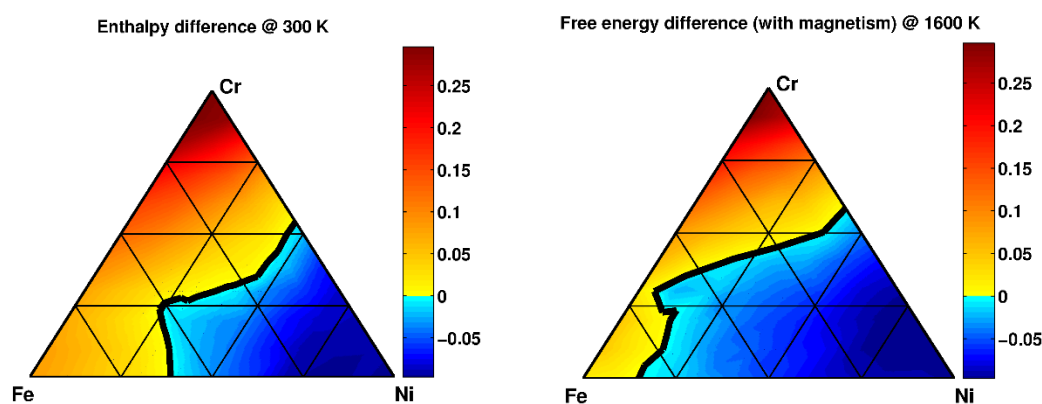
Analiza właściwości strukturalnych i magnetycznych struktur z układu Fe-Cr-Ni pokazała, że stałe sieciowe i powiązane z nimi objętości na atom nie zachowują się przy zmianie stężenia poszczególnych pierwiastków zgodnie z zasadą Vegarda, lecz są silnie powiązane z ich właściwościami magnetycznymi. W szczególności, gdy do struktur fcc Fe-Ni dodawane są atomy Cr stałe sieciowe zaczynają maleć, pomimo że Cr jest największym z rozpatrywanych pierwiastków. Wytłumaczeniem tego jest fakt, że atomy Cr wpływają silnie na obniżenie średnich momentów magnetycznych w tych strukturach, co przekłada się bezpośrednio na obniżenie średnich objętości atomowych (patrz Rys. 2).



a) Objętość na atom i (b) średni moment magnetyczny struktur z układu fcc Fe-Cr-Ni [H1].

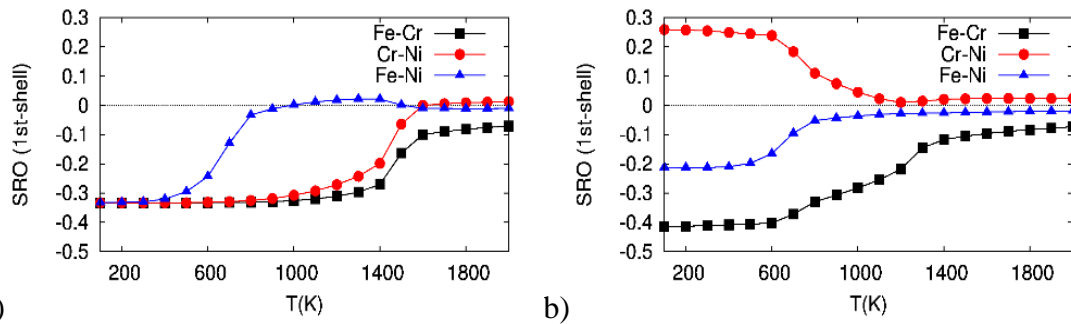
W celu zbadania stabilności fazowej stopów fcc i bcc Fe-Cr-Ni w podwyższonych temperaturach, zastosowałem połączenie metod DFT, CE oraz symulacji MC. Do stworzenia modeli CE dla stopów fcc i bcc Fe-Cr-Ni użyto informacji o entalpiach mieszania 248 struktur fcc i 246 struktur bcc, wyznaczonych przy użyciu metody DFT. Symulacje MC, wykorzystujące stworzone modele CE, przeprowadzane były dla całego zakresu stężeń pierwiastków z układu Fe-Cr-Ni. Dla każdego rozpatrywanego stężenia, symulacje MC były rozpoczynane od nieuporządkowanych struktur w temperaturze 2000 K a następnie układ był

schładzany aż do osiągnięcia temperatury ok. 0 K. Porównując entalpie tworzenia uzyskane przy użyciu symulacji MC w niskich temperaturach dla stopów fcc i bcc w całym zakresie stężeń z układu Fe-Cr-Ni możliwe było wyznaczenie regionów stabilności faz fcc i bcc oraz w konsekwencji wyznaczenie linii przejścia fazowego fcc-bcc (patrz Rys. 3a). W celu badania wzajemnej stabilności stopów fcc i bcc w podwyższonych temperaturach, niezbędne było porównanie energii swobodnych tworzenia, w których wzięte są pod uwagę zarówno entalpie tworzenia, jak również człony związane z entropią konfiguracyjną, wibracyjną i magnetyczną (patrz Rys. 3b). W pracy [H1] skupiłem się przede wszystkim na entropii konfiguracyjnej, gdyż jej wpływ na stabilność fazową stopów jest zauważalnie większy niż wpływ entropii wibracyjnej i elektronowej [15]. Entropia konfiguracyjna wyznaczana była przy użyciu metody całkowania termodynamicznego, której zastosowanie było możliwe dzięki wykonanej przeze mnie odpowiedniej modyfikacji kodu w programie ATAT.



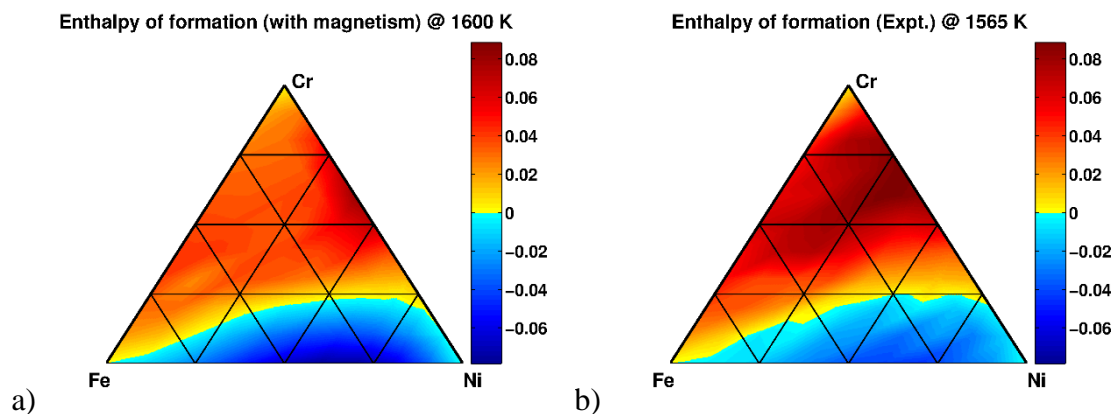
Rys. 3. Różnica (a) entalpii tworzenia w temperaturze 300 K i (b) energii swobodnymi tworzenia stopów w temperaturze 1600 K pomiędzy stopami z układu Fe-Cr-Ni o strukturze fcc i bcc [H1], podana w eV/atom. Czarna linia oznacza przejście fazowe między fazami fcc i bcc.

Ważnym elementem badania stabilności fazowej stopów jest zrozumienie uporządkowania atomów w funkcji temperatury oraz stężenia poszczególnych pierwiastków. W pracy [H1] uporządkowanie atomów badane było poprzez analizę parametrów uporządkowania bliskiego zasięgu (SRO – z ang. short-range ordering). Na przykład, w niskich temperaturach parametry SRO dla stopu fcc $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{25}$ są ujemne w najbliższym sąsiedztwie dla wszystkich różnoimiennych par pierwiastków: Fe-Cr, Fe-Ni i Cr-Ni, co oznacza, że różnoimienne pary atomów będą się przyciągały w tym stopie (patrz Rys. 4a). Jednakże, temperatury w których będzie następowało uporządkowanie tych par są różne – pary Fe-Cr i Cr-Ni porządkują się w temperaturze ok. 1450 K podczas gdy uporządkowanie pary Fe-Ni pojawia się poniżej temperatury ok. 650 K. Jak wykazano w pracy [H3], uporządkowanie atomowe w magnetycznych stopach może znacząco się różnić nawet przy stosunkowo niewielkiej zmianie stężenia poszczególnych pierwiastków. Na przykład, w odróżnieniu od stopu $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{25}$, parametr SRO dla pary Cr-Ni w stopie fcc $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{15}\text{Ni}_{30}$ jest dodatni, co oznacza, że atomy Cr i Ni będą się w nim odpychały (patrz Rys. 4).



Rys. 4. Parametry uporządkowania bliskiego zasięgu w funkcji temperatury dla par Fe-Cr, Cr-Ni i Fe-Ni znajdujących się w najbliższym sąsiedztwie dla stopów (a) $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{25}$ i (b) $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{15}\text{Ni}_{30}$ [H3].

Ponieważ układ Fe-Cr-Ni jest jednym z najlepiej poznanych układów trójskładnikowych, istniało wiele danych eksperymentalnych do walidacji stworzonych modeli komputerowych. Otrzymane parametry SRO, temperatury przejścia porządek-nieporządek, właściwości strukturalne i magnetyczne są w zadawalającej zgodności z wynikami eksperymentalnymi [H1]. W szczególności bardzo dobra jest zgodność z eksperymentalnymi wartościami entalpii mieszania, które dostępne są dla całego zakresu stężeń stopów z układu Fe-Cr-Ni (patrz Rys. 5).



Rys. 5. Entalpia tworzenia stopów Fe-Cr-Ni, podana w eV/atom, (a) wyznaczona przy użyciu symulacji Monte Carlo w temperaturze 1600 K z zastosowaną poprawką magnetyczną [H1] i porównana z (b) wartościami wyznaczonymi eksperymentalnie [16][17].

4.3.2 Stabilność fazowa i właściwości stopów o wysokiej entropii

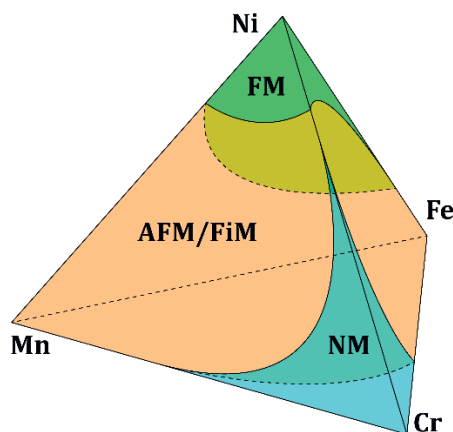
Model DFT+CE+MC dla układów trójskładnikowych, opisany w poprzednim podrozdziale, rozwinąłem i zastosowałem do nowej klasy materiałów, czyli wieloskładnikowych stopów o wysokiej entropii. Stworzony przeze mnie (we współpracy z naukowcami z CCFE w Anglii) model dla stopów W-Ta-V-Mo-Nb był według mojej wiedzy pierwszym modelem DFT+CE dla 5-składnikowych stopów o wysokiej entropii [H2].

Model ten umożliwił zbadanie uporządkowania atomowego w funkcji temperatury dla wybranych stężeń stopów. Analiza wyników wykazała, że najbardziej ujemne parametry SRO są obserwowane dla par Mo-Ta i V-W, co oznacza, że te pary będą się najsilniej przyciągały w rozpatrywanych stopach i w konsekwencji tworzyły fazy międzymetaliczne, zwiększające

potencjalnie kruchość tych stopów [H5]. Model DFT+CE+MC dla układu W-Ta-V-Mo-Nb umożliwił również generowanie reprezentatywnych struktur stopów, które były używane do obliczenia przy użyciu metod DFT właściwości strukturalnych i sprężystych tych stopów jak również analizę odległości pomiędzy poszczególnymi pierwiastkami [H2], które mają pośredni wpływ na umocnienie roztworowe stopów. Wyniki te były wykorzystane również do stworzenia potencjałów międzyatomowych, które mogą być stosowane w symulacjach przy użyciu dynamiki molekularnej.

W ramach projektu HOMING pt. „*Ab initio* modelling of phase stability and properties of high-entropy alloys” (którego byłem kierownikiem), finansowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej i współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego, zaproponowałem badanie przy użyciu metod DFT+CE+MC stabilności fazowej i właściwości stopów o wysokiej entropii z układów fcc Fe-Cr-Mn-Ni oraz bcc Cr-Ta-Ti-V-W, w celu wyznaczenia potencjalnych kandydatów do zastosowania w reaktorach syntezy termojądrowej. Razem z doktorantami Markiem Fedorovem i Damianem Sobierajem (których jestem promotorem pomocniczym, promotorem jest prof. Krzysztof Kurzydłowski) oraz partnerem zagranicznym (prof. Duc Nguyen-Manh z CCFE) stworzyłem modele CE dla obydwu układów.

Model dla układu fcc Fe-Cr-Mn-Ni był według mojej wiedzy pierwszym modelem CE dla czteroskładnikowych stopów magnetycznych. W celu sparametryzowania modelu niezbędne było wykonanie obliczeń DFT dla 835 struktur. Podobnie jak w przypadku stopów Fe-Cr-Ni, do wyznaczenia najstabilniejszych konfiguracji magnetycznych (ferromagnetyczne, ferrimagnetyczne, antyferromagnetyczne) konieczne było wykonanie obliczeń dla różnych konfiguracji magnetycznych. Analiza otrzymanych wyników umożliwiła stworzenie magnetycznego diagramu fazowego dla układu Fe-Cr-Mn-Ni (patrz Rys. 6) [H9].

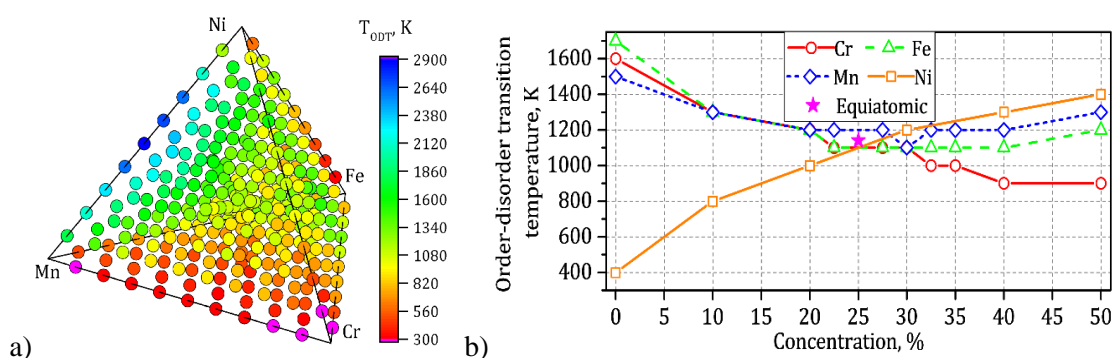


Rys. 6. Magnetyczny diagram fazowy dla układu Fe-Cr-Mn-Ni wyznaczony poprzez analizę wyników obliczeń DFT. FM – obszar stabilności konfiguracji ferromagnetycznych, NM – niemagnetycznych, AFM/FiM – antyferromagnetycznych lub ferrimagnetycznych [H9].

Analiza wyników DFT umożliwiła również wskazanie najstabilniejszych struktur, czyli stanów podstawowych. Oprócz struktur znanych z wcześniejszych prac teoretycznych i eksperymentalnych znaleziono dwa nowe stany podstawowe układu Fe-Cr-Mn-Ni: fazę

CrMnNi_2 (o grupie symetrii $P4/mmm$) i czteroskładnikową fazę $\text{Cr}_2\text{FeMnNi}_4$ (o grupie symetrii $I4/mmm$) [H9].

Zastosowanie modelu DFT+CE dla układu fcc Fe-Cr-Mn-Ni w symulacjach MC umożliwiło analizę uporządkowania atomowego w funkcji temperatury oraz stężenia poszczególnych pierwiastków [H9]. Wyznaczono również stężenia stopów, dla których temperatura przejścia porządek – nieporządek jest najniższa, a co za tym idzie dla których nieuporządkowane roztwory stałe będą obserwowane w najszerszym zakresie temperatur (patrz Rys. 7a). W szczególności, symulacje MC wykazały, że obniżenie temperatury przejścia porządek – nieporządek w stopach Fe-Cr-Mn-Ni jest możliwe poprzez zmniejszanie zawartości Ni (patrz Rys. 7b).

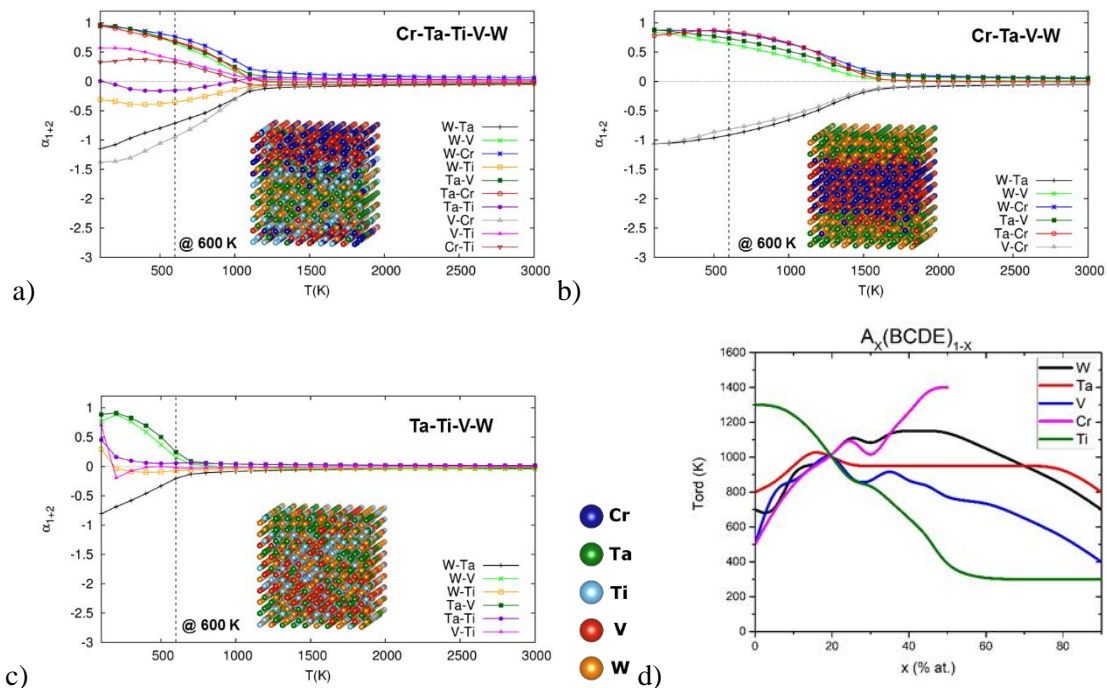


Rys. 7. Temperatura przejścia porządek-nieporządek w stopach Fe-Cr-Mn-Ni uzyskane przy użyciu symulacji MC przedstawiona (a) dla całego zakresu stężeń (b) w stopach pseudo-dwuskładnikowych z układu Fe-Cr-Mn-Ni, w których modyfikowane jest stężenie atomowe jednego pierwiastka, a względne stężenie pozostałych pierwiastków jest równomolowe [H9].

Analiza parametrów SRO w rozpatrywanych stopach wykazała, że najsilniejsze oddziaływanie występuje dla pary Mn-Ni [H9]. Atomy te charakteryzują się tendencją do wydzielania w postaci fazy $L1_0$ MnNi, która posiada najniższą entalpię tworzenia spośród wszystkich faz z układu Fe-Cr-Mn-Ni. Zaobserwowano również, że obecność silnie oddziaływujących atomów Mn i Ni w stopie znacząco zwiększa temperaturę przejścia porządek-nieporządek dla dużego zakresu stężeń, włączając w to stopy o stężeniach bliskich równomolowemu. Podobnie jak w przypadku stopów Fe-Cr-Ni, analiza parametrów SRO wykazała, że uporządkowanie atomowe może się znacząco zmieniać przy stosunkowo niewielkich zmianach stężenia stopu. W szczególności, uporządkowanie bliskiego zasięgu w stopie $\text{Cr}_{18}\text{Fe}_{27}\text{Mn}_{27}\text{Ni}_{28}$, który zgodnie z danymi literaturowymi (patrz ref. [10]) posiadał bardzo dobrą odporność na promieniowanie, wyraźnie różni się w porównaniu ze stopem równomolowym.

Drugim układem badanym w ramach projektu HOMING był 5-składnikowy, niemagnetyczny układ bcc Cr-Ta-Ti-V-W. W celu stworzenia modelu DFT+CE dla układu Cr-Ta-Ti-V-W, wykonano obliczenia DFT dla ponad 700 struktur (2-, 3-, 4- i 5-składnikowych). Model DFT+CE+MC dla układu bcc Cr-Ta-Ti-V-W umożliwił systematyczne badanie stabilności fazowej i uporządkowania atomowego w funkcji stężenia poszczególnych pierwiastków oraz temperatury [H8]. Analiza parametrów SRO dla stopów Cr-Ta-Ti-V-W wykazała, że

najsilniejsze przyciąganie występuje dla par atomów Cr-V i Ta-W, jednakże uporządkowanie atomowe wyraźnie zależy od składu stopu, (patrz Rys. 8a-c). Na przykład temperatura, w której zanika oddziaływanie pomiędzy atomami Ta-W w stopie Cr-Ta-Ti-V-W to ok. 1000 K, podczas gdy w stopach Cr-Ta-V-W oraz Ta-Ti-V-W są to temperatury odpowiednio 1500 K i 600 K [H8] (patrz Rys. 8d). Jak pokazano na Rys. 8d, temperatura przejścia porządek-nieporządek wyraźnie maleje wraz ze wzrostem stężenia Ti w stopie, co oznacza, że zwiększona zawartość tego pierwiastka zwiększa prawdopodobieństwo utworzenia nieuporządkowanego stopu o wysokiej entropii.

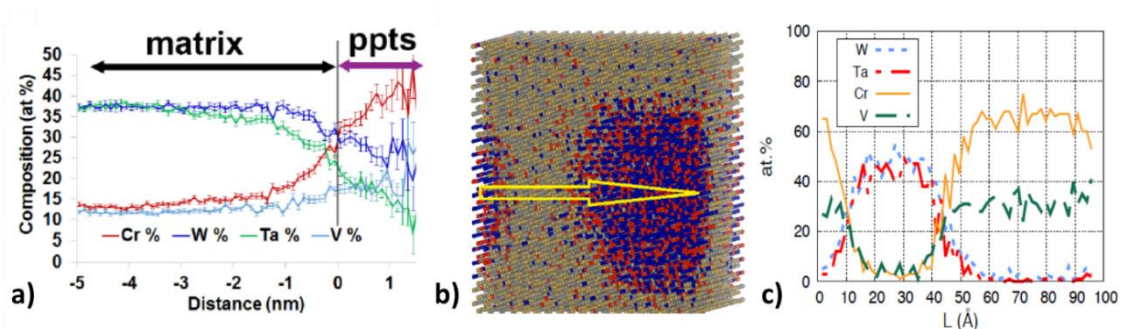


Rys. 8. Parametry uporządkowania bliskiego zasięgu w funkcji temperatury dla równomolowych stopów (a) Cr-Ta-Ti-V-W, (b) Cr-Ta-V-W i (c) Ta-Ti-V-W wraz z reprezentatywnymi strukturami stopów otrzymanymi przy użyciu symulacji MC w temperaturze 600 K. (d) Temperatura przejścia porządek-nieporządek w funkcji stężenia jednego pierwiastka w pseudo-dwuskładnikowym stopie, w którym stężenia pozostałych pierwiastków są równomolowe [H8].

Wyniki teoretyczne zostały zweryfikowane poprzez badania eksperymentalne przeprowadzone na Wydziale Inżynierii Materiałowej. Stop Ta-Ti-V-W, który posiadał zgodnie z symulacjami MC najniższą temperaturę przejścia porządek-nieporządek, posiadał jednorodną fazę bcc, bez wydzieleni i faz wtórnych obserwowanych w próbkach innych stopów z układu Cr-Ta-Ti-V-W. Wyniki te były podstawą do zaprojektowania badań teoretycznych i eksperymentalnych w ramach trwającego projektu SONATA finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, którego jestem kierownikiem. Badania te skupione są na stopach z układu Ta-Ti-V-W (patrz opis obecnych celi badawczych w Rozdziale 5.3).

W ramach projektu HOMING nawiązano współpracę m.in. z naukowcami z Los Alamos National Laboratory z USA, którzy badali eksperymentalnie właściwości radiacyjne stopu $W_{38}Ta_{36}V_{15}Cr_{11}$. Badania eksperymentalne wykazały, że stop $W_{38}Ta_{36}V_{15}Cr_{11}$ jest niezwykle odporny na promieniowanie i zachowuje znakomite właściwości mechaniczne. Z kolei opisany

powyżej model DFT+CE+MC dla układu bcc Cr-Ta-Ti-V-W umożliwił wyjaśnienie przyczyny wydzielenia faz o zwiększonej zawartości atomów V i Cr w napromieniowanym stopie W-Ta-V-Cr [H7]. Analiza parametrów SRO pokazała, że istnieje bardzo silna tendencja do przyciągania atomów V i Cr. Zmiana stężeń poszczególnych pierwiastków pomiędzy osnową i wydzielonymi fazami uzyskana przy użyciu symulacji Monte Carlo była w bardzo dobrej zgodności z wynikami eksperymentalnymi, uzyskanymi przy użyciu Tomografii Sondy Atomowej (APT – z ang. Atom Probe Tomography) dla napromieniowanej próbki stopu $W_{38}Ta_{36}V_{15}Cr_{11}$ (patrz Rys. 9). Artykuł [H7], będący efektem współpracy, został opublikowany w czasopiśmie z grupy *Science* (*Science Advances*, IF = 14,136), który obecnie ma ponad 170 cytowań.



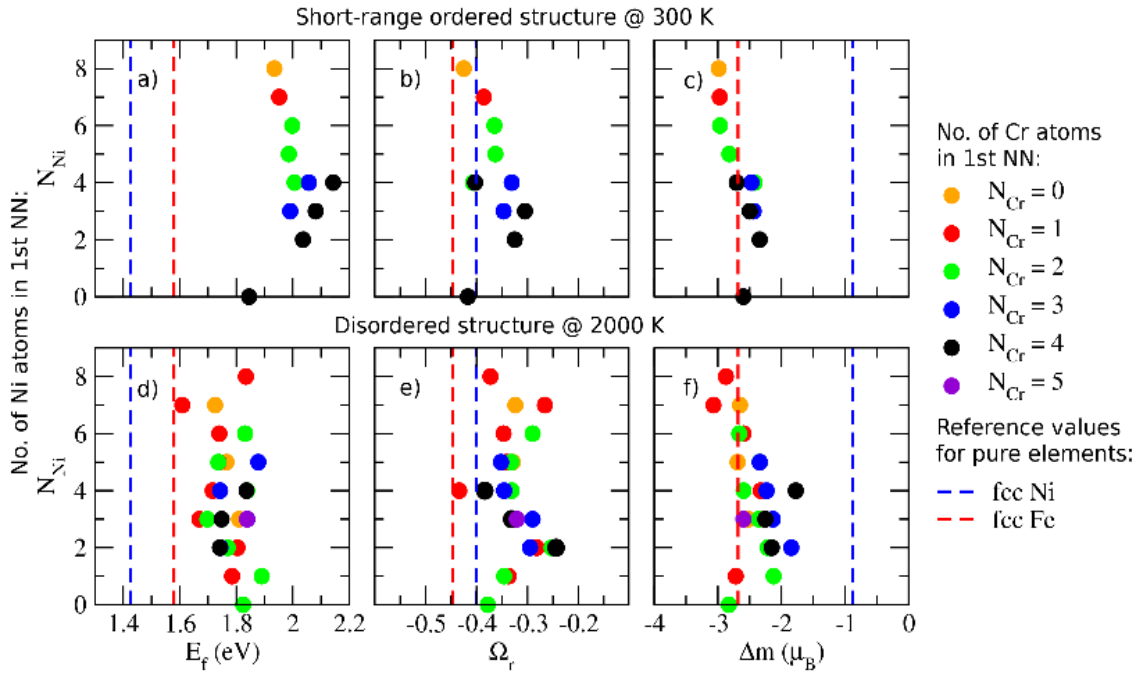
Rys. 9. Rozkład stężeń poszczególnych pierwiastków w otoczeniu wydzielonej fazy o zwiększonej zawartości Cr i V w stopie $W_{38}Ta_{36}V_{15}Cr_{11}$ (a) zmierzone przy użyciu APT i (c) wyznaczone przy użyciu symulacji MC w temperaturze 1000 K. (b) Struktura stopu uzyskana przy użyciu symulacji MC [H7].

4.3.3 Właściwości defektów punktowych w stopach

Modele DFT+CE+MC dla wieloskładnikowych stopów, opisane w rozdziałach 4.3.1 i 4.3.2, służyły nie tylko do badania ich stabilności fazowej, ale również umożliwiały generowanie reprezentatywnych struktur do badania podstawowych właściwości stopów przy użyciu obliczeń DFT. Ponieważ badane przeze mnie materiały są potencjalnymi kandydatami do zastosowania w reaktorach jądrowych i syntezy termojądrowej, to szczególnie istotne jest poznanie właściwości defektów punktowych w tych materiałach.

Jak wykazały wyniki obliczeń DFT w pracy [H3], energie tworzenia, objętości relaksacji oraz zmiany momentów magnetycznych spowodowanych obecnością wakansu lub rodzimego atomu międzywęzłowego typu dumbbell są uzależnione zarówno od stężenia poszczególnych pierwiastków jak również od uporządkowania bliskiego zasięgu w stopie oraz lokalnego otoczenia defektu (patrz Rys. 10). Na przykład, energia tworzenia wakansów w strukturze stopu $Fe_{55}Cr_{15}Ni_{30}$ z uporządkowaniem bliskiego zasięgu zwiększa się, jeżeli przy stałej liczbie atomów Cr w lokalnym otoczeniu defektu wzrasta liczba atomów Ni lub jeżeli przy stałej liczbie atomów Ni wzrasta liczba atomów Cr (patrz Rys. 10a). Właściwości defektów punktowych zależą również od uporządkowania bliskiego zasięgu w stopie. Jak pokazano w pracy [H3], energie tworzenia wakansów i rodzimych atomów międzywęzłowych typu dumbbell są wyraźnie większe w strukturze z uporządkowaniem bliskiego zasięgu,

wygenerowanej przy użyciu symulacji MC w temperaturze 300 K w porównaniu z wynikami dla struktury nieuporządkowanej (porównaj Rys. 10a i 10d).



Rys. 10. Energie tworzenia (E_f), objętości relaksacji (Ω_r) i zmiana momentu magnetycznego (Δm) układu spowodowana obecnością wakuś w strukturach stopu $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{15}\text{Ni}_{30}$ wygenerowanych przy użyciu symulacji MC w temperaturze 300 K i 2000 K, obliczone przy użyciu metody DFT i przedstawione w funkcji lokalnego otoczenia defektu [H3].

Ważną właściwością defektów w sieci krystalicznej jest ich sprężyste oddziaływanie z innymi defektami występującymi w materiale, takimi jak dyslokacje. Energia oddziaływania pomiędzy defektem i zewnętrznym polem siłowym jest bezpośrednio uzależniona od tensora dipola sprężystego opisującego dany defekt, który w przypadku defektów punktowych może być wyznaczony przy użyciu obliczeń DFT [H11].

Wcześniejsze badania *ab initio* tensora dipola sprężystego skupione były na defektach punktowych w czystych pierwiastkach. Praca [H11], napisana we współpracy z naukowcami z Politechniki Warszawskiej: prof. Tomaszem Wejrzanowskim i doktorantem Marcinem Zemłą (którego jestem promotorem pomocniczym, promotorem jest prof. Tomasz Wejrzanowski) oraz z naukowcami z CCFE, KTH, CEA i EdF, była według mojej wiedzy pierwszą, w której tensor dipola sprężystego i tensor objętości relaksacji wakuś i rodzimych atomów międzywęzłowych typu dumbbell był badany w funkcji stężenia atomów Cr w stopie Fe-Cr oraz liczby atomów Cr w lokalnym otoczeniu defektu.

Ze względu na bardzo duży rozrzut wyników w zależności od lokalnego otoczenia defektu, zaproponowaliśmy badanie niezmienników tensorów dipola sprężystego (\mathbf{P}) i tensora objętości ($\mathbf{\Omega}$), których wartość nie zależy od przyjętego układu współrzędnych.

$$I_1^A = \text{Tr}A, \quad (2)$$

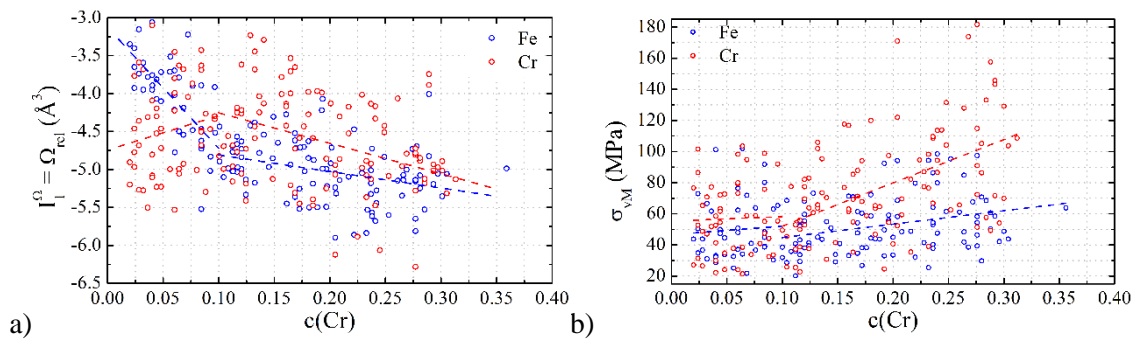
$$I_2^A = \frac{1}{2}[(\text{Tr}A)^2 - \text{Tr}(A^2)], \quad (3)$$

$$I_3^A = \det A, \quad (4)$$

gdzie \mathbf{A} jest tensorem drugiego rzędu, który może być zarówno tensorem dipola sprężystego i tensora objętości ($\mathbf{A} = \mathbf{P}$ lub $\mathbf{\Omega}$). Należy zauważyć, że pierwszy niezmiennik tensorsa objętości relaksacji (I_1^Ω) jest po prostu objętością relaksacji defektu, natomiast niezmienniki tensora dipola sprężystego są ściśle powiązane z kryterium maksymalnego naprężenia zredukowanego von Misesa (σ_{vM}), które może służyć do wyznaczenia granicy plastyczności materiału,

$$\sigma_{vM} = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sqrt{(I_1^P)^2 - 3I_2^P}. \quad (5)$$

Uzyskane wyniki wykazały, że właściwości defektów punktowych różnią się znacznie w stopach dla stężeń Cr poniżej i powyżej ok. 10% at., czyli granicy rozpuszczalności Cr w stopie Fe-Cr (patrz Rys. 11) [H11]. Zaobserwowana korelacja między objętościami relaksacji a momentami magnetycznymi struktur sugeruje, że magnetyzm jest istotnym czynnikiem wpływającym na sprężyste oddziaływania defektów w stopach Fe-Cr.



Rys. 11. (a) Objętości relaksacji wakansów i (b) naprężenia von Misesa spowodowane przez wakanse powstałe poprzez usunięcie atomu Fe (punkty niebieskie) i atomu Cr (punkty czerwone) obliczone przy użyciu metody DFT i przedstawione w funkcji stężenia atomów Cr w stopie Fe-Cr. Przerwane linie opisują linie trendu poniżej i powyżej granicznego stężenia 10% at. Cr [H11].

Praca [H11] powstała w ramach współpracy w europejskim projekcie EUROfusion, jako część mojego zadania badawczego. Opisane przeze mnie zależności właściwości defektów punktowych od stężenia Cr w stopie i lokalnego otoczenia wokół defektu, są obecnie wykorzystywane w modelach w wyższej skali (takich jak m.in. Atomistic Kinetic Monte Carlo) przez partnerów w projekcie.

4.3.4 Wpływ defektów punktowych na stabilność fazową stopów

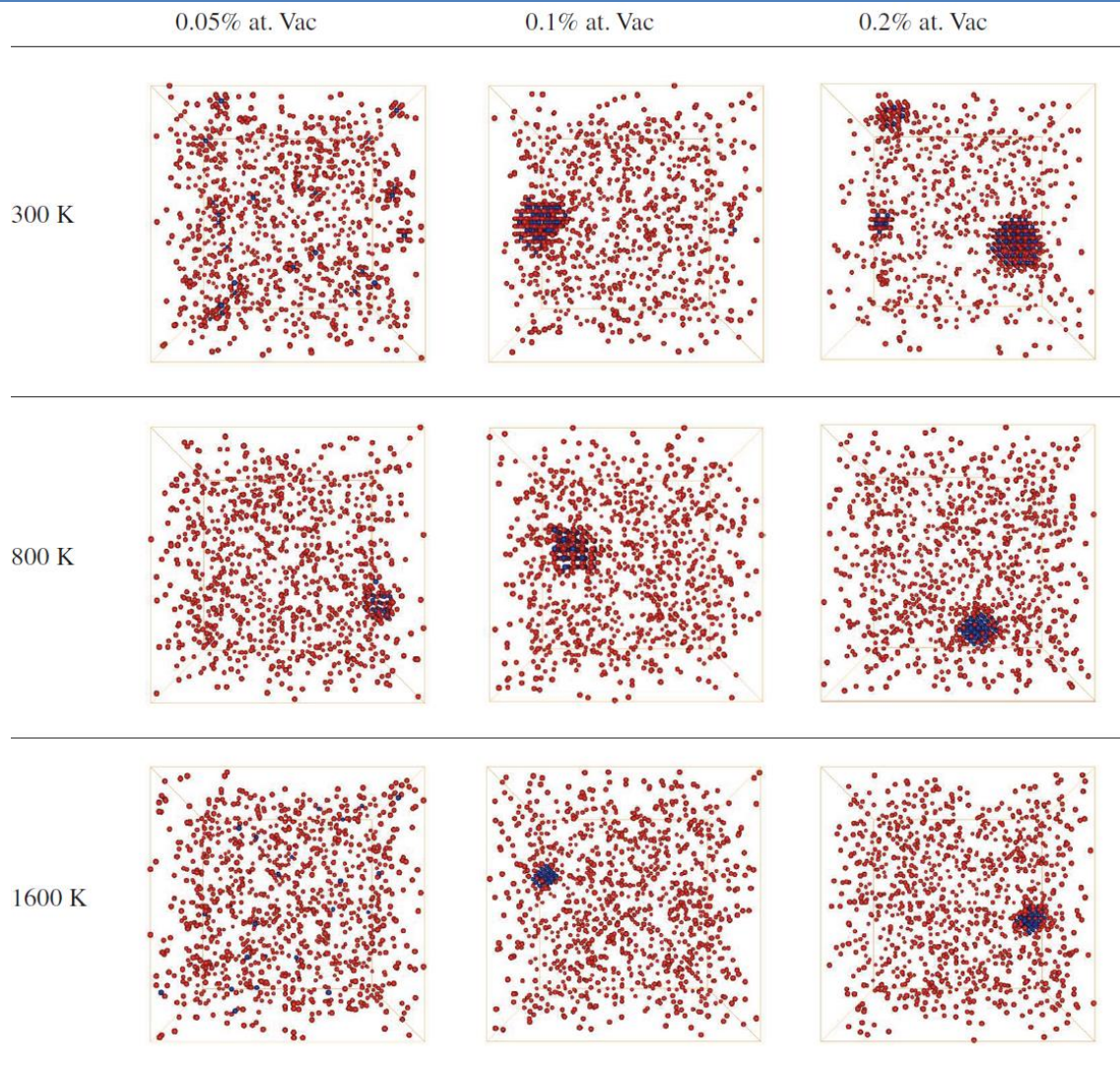
Defekty punktowe, które są wytwarzane w dużym stężeniu w stopach metali poddanych napromieniowaniu w reaktorach jądrowych lub syntezy termojądrowej, nie tylko wpływają na właściwości tych materiałów, ale mogą również znacznie wpływać na ich stabilność fazową. W naświetlanych stopach obserwuje się wydzielenia, które nie występują w normalnych warunkach użytkowania. W szczególności, w stopach W z niewielką zawartością Re i Os,

pojawiających się w czystym W poddanym naświetlaniu neutronami wskutek transmutacji atomów W, obserwowane są wydzielania o zwiększonej zawartości Re, pomimo że zgodnie z diagramem fazowym dla układu W-Re rozpuszczalność renu w wolframie sięga prawie 30%.

Wraz z współpracownikami z CCFE oraz prof. Krzysztofem Kurzydłowskim z WIM PW sformułowałem hipotezę badawczą, że klastrowanie atomów Re w napromieniowanych stopach W-Re odpowiadają wakanse [H4]. Ich zawartość w stopach poddanych napromieniowaniu jest bowiem zwiększona w porównaniu z normalnymi warunkami użytkowania ze względu na tworzenie par Frenkla oraz mniejszą mobilność wakansów w porównaniu z mobilnością rodzimych atomów międzywęzłowych. Te drugie szybciej przemieszczają się w kierunku miejsc rekombinacji defektów takich jak powierzchnie i granice ziaren i w konsekwencji ich stężenie w kryształach jest mniejsze niż stężenie wakansów.

W celu wytłumaczenia zjawiska wydzielania faz o zwiększonej zawartości Re w naświetlanych stopach W-Re, zastosowałem kombinację metod DFT+CE+MC. Obliczenia DFT wykazały, że w osnowie W istnieje silne przyciąganie pomiędzy wakansami i atomami Re, a całkowita energia przyciągania wzrasta wraz z liczbą atomów Re wokół wakanse. Dodatkowo wakanse, które zgodnie z obliczeniami DFT się odpychają w osnowie W, zaczynają się przyciągać, gdy w ich najbliższym otoczeniu znajduje się atom Re [H4]. Na podstawie obliczeń DFT dla 224 struktur o różnej zawartości i konfiguracji atomów Re oraz wakansów, stworzyłem model CE dla układu bcc W-Re-wakanse w którym, w odróżnieniu od modeli opisanych w poprzednich rozdziałach, wakanse w tym modelu traktowane były jako osobny, trzeci rodzaj „pierwiastka”. Symulacje MC w oparciu o stworzony model DFT+CE umożliwiły badanie stabilności fazowej stopów w funkcji stężenia atomów Re i wakansów oraz w funkcji temperatury.

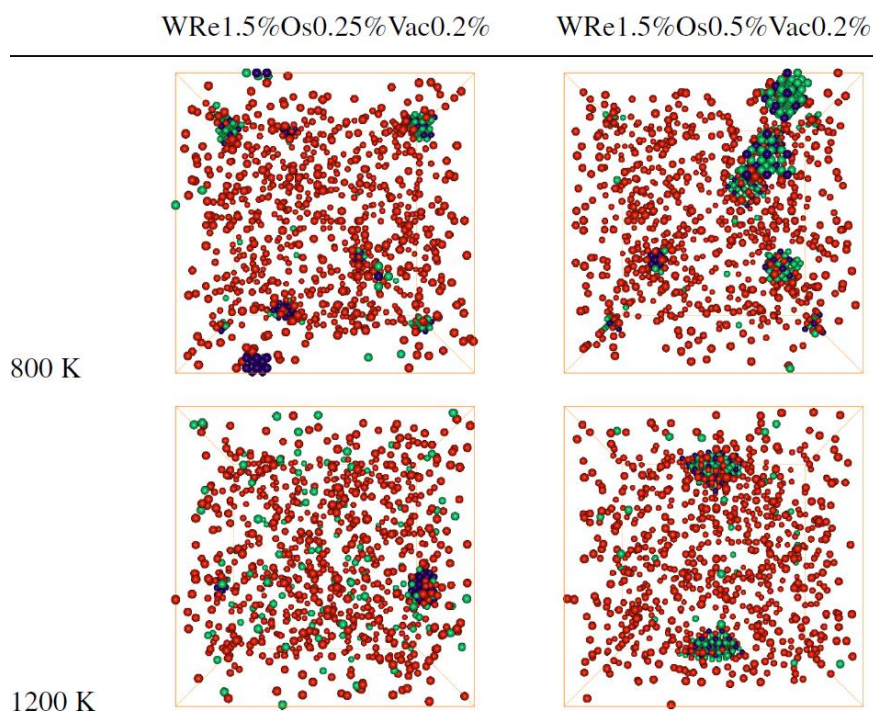
Jak pokazano na Rys. 12, wydzielania o zwiększonej zawartości Re i wakansów obserwowane są w stopach o stężeniu 2% at. Re. Wydzielania są tym wyraźniejsze, im większe jest stężenie wakansów. Segregacja atomów Re jest również silniejsza w przypadku struktur będących wynikiem symulacji Monte Carlo w niższych temperaturach. Należy zwrócić uwagę, że wykonywane przeze mnie symulacje MC umożliwiają znalezienie stanów równowagi termodynamicznej dla danej temperatury, ale nie dają informacji o kinetyce zjawiska. Oznacza to, że struktury będące stanami równowagi termodynamicznej dla temperatury 300 K mogą w rzeczywistości nigdy nie zostać osiągnięte przez dany układ. Warto zaznaczyć, że wydzielania o zwiększonej zawartości Re różnią się w zależności od stężenia atomów Re i wakansów w stopie oraz od temperatury. W wyższej temperaturze oraz przy niższym stężeniu Re wydzielania mają postać pustek (ang. voids – skupionych wakansów) otoczonych atomami Re, podczas gdy w niższej temperaturze, przy wyższym stężeniu Re i niższej zawartości wakansów mają one postać wydzieleni o zwiększonej zawartości Re i wakansów, w których wakanse są oddzielone od siebie atomami Re lub W. Zawartość Re w tej drugiej strukturze jest ok. 40%, co jest w dobrej zgodności z wynikami uzyskanymi eksperymentalnie przy użyciu APT dla wydzielonych faz obserwowanych w napromieniowanym stopie W-2%Re [18].



Rys. 12. Struktury stopu W-2%Re o różnym stężeniu wakansów (0.05%, 0.1% i 0.2%) uzyskane przy użyciu symulacji MC dla 3 różnych temperatur (300 K, 800 K i 1600 K) [H4]. Czerwone punkty oznaczają atomy Re a niebieskie punkty wakanse.

We współpracy z prof. Duc'em Nguyen-Manh'em, rozwinąłem model CE dla układu W-Re-wakanse do czteroskładnikowego układu W-Re-Os-wakanse [H10], który umożliwił badanie wpływu atomów Os, również pojawiających się w reaktorach syntezy termojądrowej, wskutek transmutacji atomów W.

Jak pokazano na Rys. 13, podobnie jak w przypadku stopów W-Re-wakanse, struktura wydzielonych faz jest uzależniona od wzajemnych stężeń atomów Re, Os i wakansów jak również od temperatury. Wydzielenia w stopach W-Re-Os-wakanse mają postać pustek otoczonych atomami Re i Os lub struktur o zwiększonej zawartości Re, Os i wakansów, w których wakanse są oddzielone od siebie atomami Re, Os lub W. Można zauważyć, że atomy Os mają generalnie większą tendencję do przyciągania wakansów i tworzenia z nimi wydzieleni niż atomy Re. Wyniki te są w zgodzie z wynikami APT zaprezentowanymi w pracach [18] i [H10].



Rys. 13. Struktury stopów W-Re-Os-wakanse uzyskane przy użyciu symulacji MC dla różnych stężeń Os (0.25% i 0.5%) i różnych temperatur (800 K i 1200 K). Czerwone punkty oznaczają atomy Re, zielone Os a niebieskie punkty wakanse [H10].

4.3.5 Oszacowanie wzajemnej stabilności faz w funkcji stężenia elektronów walencyjnych.

Jednym z głównych ograniczeń modeli DFT+CE+MC, opisanych w poprzednich rozdziałach, jest to, że umożliwiają badanie stabilności fazowej stopów tylko dla jednego, uprzednio wybranego, rodzaju sieci krystalicznej. Wprawdzie badanie względnej stabilności stopów o dwóch różnych rodzajach sieci krystalicznej jest możliwe, jak pokazałem w pracy [H1], jednak wymaga to stworzenia dwóch osobnych modeli DFT+CE+MC, co jest bardzo czasochłonne i kosztowne, w szczególności w przypadku stopów wieloskładnikowych.

W celu oszacowania względnej stabilności faz występujących w magnetycznych stopach o wysokiej entropii, takich jak fcc, bcc, fazy B2, sigma, C14, opracowałem razem z współpracownikami z CCFE metodę opartą na przybliżeniu ciasnego wiązania (RBA – z ang. Rigid Band Approximation) [H6]. Przybliżenie to zakłada, że różnica energii pomiędzy dwoma fazami jest bezpośrednio zależna od różnicy ich energii struktury pasmowej (ang. band-structure energy), które z kolei mogą być obliczane na podstawie rozkładu gęstości stanów elektronowych dla tych faz.

Warto zwrócić uwagę na to, że przybliżenie RBA stosowane było wcześniej głównie dla stopów metali niemagnetycznych. W celu uwzględnienia w modelu RBA efektów związanych z magnetyzmem, razem ze współpracownikami z CCFE rozwinąłem model RBA uwzględniając w nim model magnetyzmu Stonera [H6]. Zgodnie z tym modelem, różnica energii pomiędzy dwoma fazami jest opisana następującą zależnością:

$$\Delta E_{Mag}^{(1-2)} \approx \Delta E_{Spin-Band}^{(1-2)} + \frac{1}{4} \left[I_{eff}^{(1)} m_{av}^{2(1)} - I_{eff}^{(2)} m_{av}^{2(2)} \right] \quad (6)$$

gdzie pierwszy człon ($\Delta E_{Spin-Band}^{(1-2)}$) związany z energią pasmową, uzyskaną na podstawie całkowitego rozkładu gęstości stanów elektronowych dla elektronów ze spinem dodatnim i ujemnym, a drugi człon jest korekcją stosowaną, aby uniknąć podwójnego uwzględniania oddziaływań magnetycznych. $m_{av}^{(1)}$ i $m_{av}^{(2)}$ są średnimi momentami magnetycznymi odpowiednio fazy (1) i (2), wyznaczanymi na podstawie rozkładu gęstości elektronowych elektronów ze spinem dodatnim i ujemnym. Oryginalnym rozwiązaniem stworzonego przeze mnie modelu było zastosowanie efektywnych parametrów Stonera (I_{eff}) dla rozpatrywanych stopów [H6]. Klasyczny parametr Stonera opisuje rozszczepienie energii elektronów danego pierwiastka ze spinem dodatnim i ujemnym spowodowane istniejącym lokalnym momentem magnetycznym. Parametry Stonera wyznaczone są dla wszystkich pierwiastków, niemniej ich stosowanie w przypadku stopów o wysokiej entropii wymagałoby znajomości momentów magnetycznych wszystkich atomów w danej strukturze. Dlatego w stworzonym przeze mnie modelu wprowadziłem efektywny parametr Stonera, który opisuje rozszczepienie energii elektronów ze spinem dodatnim i ujemnym w rozpatrywanym stopie ze względu na istniejący średni moment magnetyczny struktury. Parametry te wyznacza się osobno dla każdego rozpatrywanego stopu, ale dzięki temu rozwiązaniu wszystkie składowe potrzebne do wyznaczenia różnicy w energii pasmowej rozpatrywanych stopów można obliczyć na podstawie rozkładu gęstości elektronowych dla elektronów ze spinem dodatnim i ujemnym.

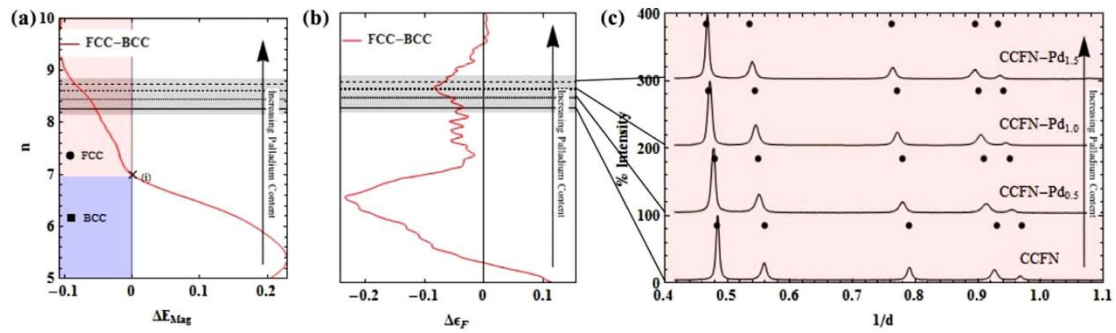
Opisany powyżej model zawiera wiele przybliżeń, jednak umożliwia zrozumienie, dla jakich stężeń w stopach o wysokiej entropii będą obserwowane wydzielenia. Jak wykazano w pracy [H6], wyniki teoretyczne są w bardzo dużej zgodności z obserwacjami eksperymentalnymi wykonanymi przez współpracowników z Uniwersytetu w Sheffield w Wielkiej Brytanii. Porównanie wyników uzyskanych z modelu ciasnego wiązania oraz wyników eksperymentalnych uzyskanych przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej zostało wykonane dla czterech grup magnetycznych stopów o wysokiej entropii – stopów Co-Cr-Fe-Ni (CCFE), do których dodawano odpowiednio pierwiastki Pd, Al, V i Ti. Dodatek atomów Pd do stopu Co-Cr-Fe-Ni (CCFN) zwiększa stężenie elektronów walencyjnych natomiast dodatek atomów Al, V i Ti zmniejsza ich stężenie.

Jak pokazano na Rys.14 (Ia), zwiększanie stężenia Pd zwiększa różnicę pomiędzy energiami pasmowymi faz fcc i bcc, a co za tym idzie zwiększa stabilność fazy fcc. W zgodzie z wynikami teoretycznymi, wyniki dyfrakcji rentgenowskiej wykazały, że wszystkie stopy CCFN są stopami o strukturze krystalicznej fcc. Jak pokazano na Rys. 14 (IIa, IIIa i IVa), w odróżnieniu od Pd, zwiększanie stężenia Al, V i Ti zmniejsza stabilność fazy fcc. W zależności od rodzaju dodawanego pierwiastka obserwowane będą różne wydzielenia – faza B2 w przypadku stopów CCFN-Al, faza sigma w przypadku stopów CCFN-V oraz faza Lavesa C14 w przypadku stopów CCFN-Ti.

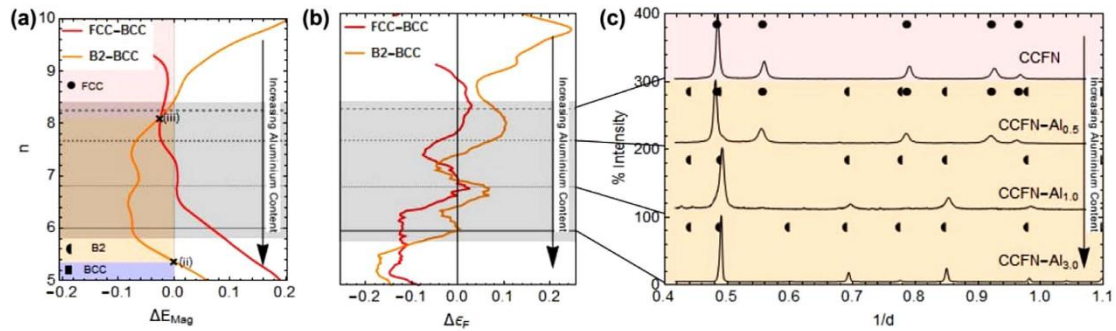
Zgodnie z modelem RBA, faza B2 będzie obserwowana, gdy średnie stężenie elektronów walencyjnych w stopie CCFN-Al (n) będzie mniejsze niż 7.8, faza sigma będzie występowała w stopie CCFN-V, gdy $n < 7.65$, a faza C14 w stopie CCFN-Ti, gdy $n < 7.69$. Należy zwrócić

uwagę na bardzo dobrą zgodność stabilności poszczególnych faz w funkcji n z wynikami uzyskanych przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej. Potwierdzeniem użyteczności modelu jest fakt, że hipoteza teoretyczna dotycząca występowania fazy sigma w stopach CoFN-V została pozytywnie zweryfikowana eksperymentalnie (patrz Rys. 4 w [H6]).

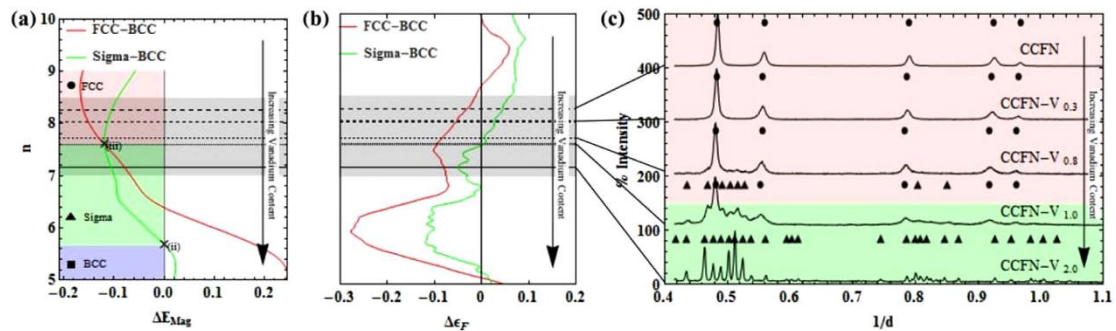
I – CCFN-Pd



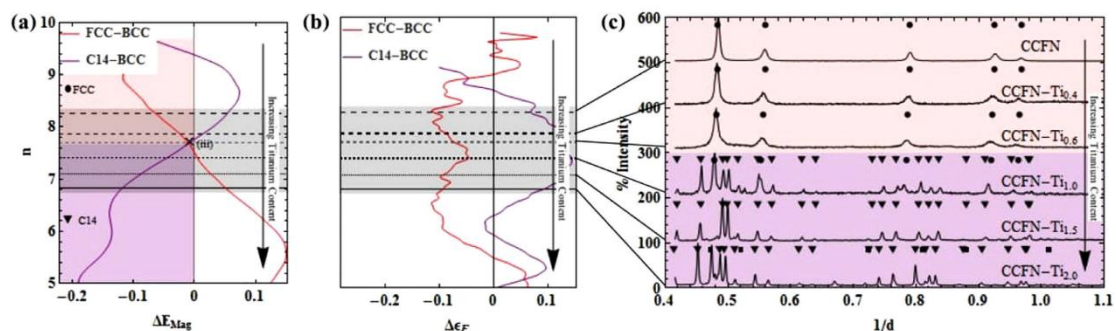
II – CCFN-Al



III – CCFN-V



IV – CCFN-Ti



Rys. 14. Porównanie względnej stabilności poszczególnych faz w stopach CoCrFeNi (CCFN) przy zwiększaniu stężenia 5-go składnika: Pd, Al, V i Ti. (a) Różnica pomiędzy energiami i (b) energiami Fermiego dla poszczególnych faz w funkcji stężenia elektronów walencyjnych w stopie, n . (c) Widma dyfrakcji rentgenowskiej dla wybranych stopów [H6].

4.4 Podsumowanie

Najważniejsze osiągnięcia w ramach przedstawionego cyklu publikacji składających się na osiągnięcie naukowe pt. „Badanie przy użyciu metod *ab initio* stabilności fazowej oraz właściwości wieloskładnikowych stopów metali do zastosowań w reaktorach syntezy termojądrowej” można podzielić na dwie części:

A) Zrozumienie stabilności fazowej i właściwości wybranych stopów wieloskładnikowych

- Stworzenie modeli CE dla rozpatrywanych stopów.
- Wyznaczenie przy użyciu obliczeń DFT i metody CE nowych stanów podstawowych (stabilnych faz międzymetalicznych) w rozpatrywanych układach.
- Stworzenie magnetycznego diagramu fazowego dla układu Fe-Cr-Mn-Ni.
- Wyznaczenie względnej stabilności stopów fcc i bcc z układu Fe-Cr-Ni w funkcji stężenia poszczególnych pierwiastków i temperatury oraz wyznaczenie linii przejścia fazowego fcc-bcc dla wybranych temperatur.
- Zbadanie wpływu składu chemicznego oraz temperatury na parametry uporządkowania bliskiego zasięgu dla poszczególnych par atomów we wszystkich rozpatrywanych stopach.
- Wyznaczenie entropii konfiguracyjnej w funkcji temperatury dla wybranych stopów i badanie jej wpływu na stabilność stopów.
- Zbadanie wpływu składu chemicznego na temperaturę przejścia porządek nieporządek w stopach.
- Zbadanie wpływu wakansów na stabilność fazową stopów W-Re i W-Re-Os.
- Zbadanie energii tworzenia defektów, tensorów dipoli sprężystych oraz objętości relaksacji defektów punktowych w stopach Fe-Cr w funkcji stężenia Cr i funkcji lokalnego otoczenia defektu oraz w stopie Fe₅₅Cr₁₅Ni₃₀ w funkcji stopnia uporządkowania bliskiego zasięgu w stopie oraz lokalnego otoczenia defektu.
- Wyznaczenie względnej stabilności faz fcc, bcc, B2, sigma i faz Lavesa C14 dla wybranych stopów Co-Cr-Fe-Ni z dodatkiem Pd, Al, V i Ti w funkcji stężenia elektronów walencyjnych w stopie przy użyciu przybliżenia ciasnego wiązania wraz z zastosowanymi efektywnymi parametrami Stonera.

B) Rozwój metod opartych na DFT służących do badania stabilności fazowej i właściwości stopów wieloskładnikowych

- Zastosowanie metody rozwinięcia klastrowego (CE) do układów wieloskładnikowych, w tym 4- i 5-składnikowych stopów o wysokiej entropii oraz układów, w których wakanse traktowane są jako osobny rodzaj „atomu”.
- Wyprowadzenie równań opisujących parametry uporządkowania bliskiego zasięgu w stopach wieloskładnikowych na podstawie funkcji korelacji otrzymywanych w programie do symulacji Monte Carlo.

- Modyfikacja kodu do symulacji Monte Carlo w celu umożliwienia wyznaczenia entropii konfiguracyjnej stopów przy użyciu całkowania termodynamicznego.
- Propozycja wyznaczenia niezmienników tensorów dipoli sprężystych i objętości relaksacji defektów w stopach w celu uniezależnienia wyników od wyboru układu współrzędnych.
- Zastosowanie przybliżenia ciasnego wiązania dla magnetycznych stopów o wysokiej entropii oraz zastosowanie efektywnych parametrów Stonera dla rozpatrywanych, które opisują rozszczepienie energii elektronów ze spinem dodatnim i ujemnym w rozpatrywanym stopie ze względu na istniejący średni moment magnetyczny.

Podsumowanie wybranych najważniejszych wyników:

- Wyniki uzyskane przy użyciu metod DFT, CE i symulacji MC dla rozpatrywanych stopów są w dobrej zgodności z istniejącymi wynikami eksperymentalnymi.
- Na podstawie obliczeń DFT, znaleziono w układzie Fe-Cr-Mn-Ni nowe stany podstawowe – fazy międzymetaliczne stabilne z energetycznego punktu widzenia: Fe_2CrNi , CrMnNi_2 i $\text{Cr}_2\text{FeMnNi}_4$
- Symulacje MC dla stopów fcc Fe-Cr-Mn-Ni wykazały, że zwiększenie zakresu temperatur dla których stopy są nieuporządkowanym roztworem stałym, jest możliwe poprzez zmniejszanie zawartości Ni.
- Symulacje MC dla stopów bcc Cr-Ta-Ti-V-W wykazały, że zwiększenie zakresu temperatur dla których stopy są nieuporządkowanym roztworem stałym, jest możliwe poprzez zwiększenie zawartości Ti i usunięcie ze stopu jednego pierwiastka z pary Cr-V. Spośród badanych stopów, najniższą temperaturę przejścia porządek-nieporządek posiada stop Ta-Ti-V-W.
- Symulacje MC dla stopu bcc $\text{W}_{38}\text{Ta}_{36}\text{V}_{15}\text{Cr}_{11}$ umożliwiły wyjaśnienie przyczyny wydzielania faz o zwiększonej zawartości atomów V i Cr w napromieniowanym stopie $\text{W}_{38}\text{Ta}_{36}\text{V}_{15}\text{Cr}_{11}$, badanym przez współpracowników z Los Alamos National Laboratory.
- Symulacje MC dla stopów W-Re-wakanse oraz W-Re-Os-wakanse umożliwiły wytłumaczenie zjawiska wydzielania faz o zwiększonej zawartości Re (oraz Os) w naświetlanych stopach W-Re (W-Re-Os).
Obliczenia przy użyciu modelu ciasnego wiązania z zastosowanym efektywnym parametrem Stonera dla magnetycznych stopów Co-Cr-Fe-Ni z dodatkiem atomów Pd, Al, V i Ti wykazały zakresy stabilności faz fcc, bcc, B2, sigma i Laves C14 w funkcji stężenia elektronów walencyjnych, bezpośrednio powiązanego ze stężeniem poszczególnych pierwiastków w stopie.

4.5 Bibliografia

- [1] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.K. Subramanion, L. Kacprzak, eds., Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., American Society for Metals, Metals Park, OH, 1990.

- [2] Z.-K. Liu, J. Phase Equilibria Diffus. 30, 517 (2009).
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev 136, B864 (1964).
- [4] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev 140, A1133 (1965).
- [5] A. Zunger, S. Wei, L. Ferreira, J. Bernard, Phys. Rev. Lett. 65, 353 (1990).
- [6] P. Soven, Phys. Rev. 178, 1136 (1969).
- [7] D. Stork, P. Agostini, J.-L. Boutard, D. Buckthorpe, E. Diegele, S.L. Dudarev, C. English, G. Federici, M.R. Gilbert, S. Gonzalez, A. Ibarra, C. Linsmeier, A.L. Puma, G. Marbach, L.W. Packer, B. Raj, M. Rieth, M.Q. Tran, D.J. Ward, S.J. Zinkle, Fusion Eng. Des. 89, 1586 (2014).
- [8] Y. Satoh, S. Abe, H. Matsui, I. Yamagata, J. Nucl. Mater. 367–370, 972 (2007).
- [9] M.R. Gilbert, J.-C. Sublet, Nucl. Fusion 51 (2011) 13.
- [10] N.A.P. Kiran Kumar, C. Li, K.J. Leonard, H. Bei, S.J. Zinkle, Acta Mater. 113, 230 (2016).
- [11] K. Jin, C. Lu, L.M. Wang, J. Qu, W.J. Weber, Y. Zhang, H. Bei, Scr. Mater. 119, 65 (2016).
- [12] J. Connolly, A. Williams, Phys. Rev. B 27, 5169 (1983).
- [13] A.V. Ruban, I.A. Abrikosov, Reports Prog. Phys. 71, 046501 (2008).
- [14] A. van de Walle, M. Asta, G. Ceder, Calphad 26, 539 (2002).
- [15] A. van de Walle, G. Ceder, Rev. Mod. Phys. 74, 11 (2002).
- [16] O. Kubaschewski, L. Stuart, J. Chem. Eng. Data 12, 418 (1967).
- [17] W. Dench, Trans. Faraday Soc. 59, 1279 (1963).
- [18] A. Xu, C. Beck, D.E.J. Armstrong, K. Rajan, G.D.W. Smith, P.A.J. Bagot, S.G. Roberts, Acta Mater. 87, 121 (2015).

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

5.1 Działalność naukowo-badawcza przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

M1 J.S. Wróbel, J. Piechota: “*Structural properties of ZnO polymorphs*”, Physica Status Solidi B 244, 1538 (2007); J. Wróbel, J. Piechota, “*Erratum: Structural properties of ZnO polymorphs*”, Physica Status Solidi B 244, 4688 (2007) (IF = 1,071; Liczba cytowań = 17)

M2 J.S. Wróbel, J. Piechota: “*On the structural stability of ZnO phases*”, Solid State Communications 146, 324 (2008). (IF = 1,557; Liczba cytowań = 32)

M3 J.S. Wróbel, K.J. Kurzydłowski, K. Hummer, G. Kresse, J. Piechota: “*Calculations of ZnO properties using the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid density functional*”, Physical Review B 80, 15 (155124) (2009). (IF = 3,475; Liczba cytowań = 92)

M4 R. Abdank-Kozubski, M. Kozłowski, **J.S. Wróbel**, T. Wejrzanowski, K.J. Kurzydłowski, C. Goyhenex, V. Pierron-Bohnes, M. Rennhofer, S. Malinove: “*Atomic ordering in nano-layered FePt: Multiscale Monte Carlo simulation*”, Computational Materials Science 49, S80 (2010). (IF = 1,460; Liczba cytowań = 2)

M5 L.G. Hector, **J.S. Wróbel**, K.J. Kurzydłowski: “*Thermodynamic and elastic properties of La-X (X=Al,Mg) intermetallic compounds from first principles calculations*” **rozdział w książce** MAGNESIUM TECHNOLOGY 2010, Seattle, Wiley-TMS 2010: 44.

M6 **J.S. Wróbel**, L.G. Hector, W. Wolf, K.J. Kurzydłowski: “*Thermodynamic and Elastic Properties of the Phases Appearing in the Lightweight La-Mg Alloys*”, Materials Science Forum 690, 15 (2011). (IF = 0; Liczba cytowań = 0)

M7 **J.S. Wróbel**, L.G. Hector, W. Wolf, S.L. Shang, Z.K. Liu, K.J. Kurzydłowski: “*Thermodynamic and mechanical properties of lanthanum–magnesium phases from density functional theory*”, Journal of Alloys and Compounds 512, 296 (2012). (IF = 2,390; Liczba cytowań = 57)

M8 **J.S. Wróbel**, T. Wejrzanowski, K.J. Kurzydłowski, M. Kozłowski, R. Kozubski: “*Mesoscale simulations of atomic ordering in nano-layered FePt*”, Computational Materials Science 55, 60 (2012), (IF = 1,878; Liczba cytowań = 0)

Tematyką badania właściwości materiałów przy użyciu metody DFT zająłem się już podczas pracy magisterskiej na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej, którą wykonywałem pod opieką dr Jacka Piechoty z Interdyscyplinarnego Centrum Modelowania Komputerowego i Matematycznego Uniwersytetu Warszawskiego oraz prof. dr hab. Bogdana Lesynga z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Praca poświęcona była modelowaniu właściwości ZnO dla różnych struktur krystalicznych. Trzy rozpatrywane struktury (B4, B3 i D9) były potwierdzone eksperymentalnie. Istnienie ostatniej ze struktur krystalicznych, ZnO (B2), nie zostało potwierdzone eksperymentalnie, natomiast ukazało się kilka prac z przypuszczeniami możliwości jej istnienia. Dla każdej z tych faz krystalicznych wyznaczałem właściwości struktury pasmowej i właściwości sprężyste. Dzięki analizie stabilności poszczególnych struktur, udało mi się wykazać, iż wbrew wstępnym przypuszczeniom, ZnO o strukturze krystalicznej B2 nie jest materiałem stabilnym [M2].

W październiku 2007 rozpocząłem studia doktoranckie na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej pod opieką prof. dr hab. Krzysztofa Jana Kurzydłowskiego. Kontynuowałem tematykę związaną z modelowaniem właściwości ZnO. Ponieważ metody *ab initio* oparte na przybliżeniu lokalnej gęstości elektronowej LDA (oraz GGA) zawodzą w przypadku kryształów z silnie skorelowanymi (zlokalizowanymi) elektronami powłok d i f, jak to ma miejsce w przypadku ZnO, zaproponowałem zastosowanie najnowszych funkcjonałów hybrydowych, dostępnych w programie VASP, rozwijanym przez grupę prof. Georga Kresse z Uniwersytetu Wiedeńskiego. Profesor Kresse zaprosił mnie na 2-tygodniowy staż w celu przetestowania funkcjonałów hybrydowych i programu VASP na przykładzie ZnO. Efektem tego stażu był artykuł opublikowany w Physical Review B [M3].

Przedmiotem mojej pracy doktorskiej było modelowanie *ab initio* właściwości sprężystych i termodynamicznych faz międzymetalicznych La-X (X= Mg, Al), będących klasą materiałów inżynierskich o dużych możliwościach aplikacyjnych ze względu na ich specyficzne właściwości wynikające z połączenia cech materiałów ceramicznych i metalicznych.

Najważniejsze zastosowania tych materiałów związane są z możliwością poprawy właściwości lekkich stopów magnezu i aluminium, które są szeroko wykorzystywane m.in. w przemyśle samochodowym i lotniczym. Dzięki względnie dużej twardości, fazy międzymetaliczne La-X umożliwiają bowiem efektywne umocnienie tych stopów.

Badanie właściwości sprężystych i termodynamicznych związków międzymetalicznych La-X prowadziłem we współpracy z ośrodkiem General Motors Research & Development Center. Efektem tej współpracy był m.in. przekrojowy artykuł dotyczący właściwości mechanicznych i termodynamicznych faz międzymetalicznych La-Mg [M7].

Ważnym kierunkiem mojej pracy doktorskiej był rozwój oprogramowania dotyczącego modelowania *ab initio*. Jestem autorem programu do wyznaczania i obrazowania anizotropii właściwości mechanicznych (modułu Younga, współczynnik Poissona) na podstawie stałych elastycznych otrzymanywanych eksperymentalnie lub teoretycznie. Opracowałem również algorytm do wyznaczania rozszerzalności temperaturowej (i jej anizotropii) oraz ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu w oparciu o model quasi-harmoniczny. Przy rozwijaniu tego oprogramowania współpracowałem z firmą Materials Design Inc., która jest znanym producentem oprogramowania do modelowania właściwości materiałów.

5.2 Działalność naukowo-badawcza po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

D1 M. Muzyk, D. Nguyen-Manh, **J.S. Wróbel**, K.J. Kurzydłowski, N.L. Baluc, S.L. Dudarev: “*First-principles model for phase stability, radiation defects and elastic properties of W-Ta and W-V alloys*”, Journal of Nuclear Materials 442, S680 (2013). (IF = 2,016; Liczba cytowań = 22)

D2 M. Kryński, W. Wróbel, J.R. Dygas, **J.S. Wróbel**, M. Malys, P. Śpiewak, K.J. Kurzydłowski, F. Krok, I. Abrahams: “*Ab initio molecular dynamics simulation of δ -Bi₃YO₆*”, Solid State Ionics 245-246, 43 (2013). (IF = 2,112; Liczba cytowań = 7)

D3 M.Yu. Lavrentiev, **J.S. Wróbel**, D. Nguyen-Manh, S. L. Dudarev : “*Magnetic and Thermodynamic properties of face-centered cubic Fe-Ni alloys*”, Physical Chemistry Chemical Physics 16, 16049 (2014). (IF = 4,493; Liczba cytowań = 47)

D4 M.Yu. Lavrentiev, **J.S. Wróbel**, D. Nguyen-Manh, S.L. Dudarev, M.G. Ganchenkova: “*Magnetic cluster expansion model for random and ordered magnetic face-centered cubic Fe-Ni-Cr alloys*”, Journal of Applied Physics 120, 043902 (2016). (IF = 2,068; Liczba cytowań = 16)

D5 M.R. Zemła, **J.S. Wróbel**, T. Wejrzanowski, D. Nguyen-Manh, K.J. Kurzydłowski: “*The helium effect at grain boundaries in Fe-Cr alloys: A first-principles study*”, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B 393, 118 (2017). (IF = 1,323; Liczba cytowań = 2)

- D6** I. Toda-Caraballo, **J.S. Wróbel**, D. Nguyen-Manh, P. Pérez, P. E. J. Rivera-Díaz-del-Castillo: “*Simulation and Modeling in High Entropy Alloys*”, JOM 69, 2137 (2017). (IF = 2,145; Liczba cytowań = 19)
- D7** Pui-Wai Ma, S. L. Dudarev, **J.S. Wróbel**: “*Dynamic simulation of structural phase transitions in magnetic iron*”, Physical Review B 96, 094418 (2017). (IF = 3,736; Liczba cytowań = 33)
- D8** M. Calvo-Dahlborg, J. Cornide, J. Tobola, D. Nguyen-Manh, **J.S. Wróbel**, J Juraszek, S. Jouen, U. Dahlborg: “*Interplay of electronic, structural and magnetic properties as the driving feature of high entropy CoCrFeNiPd alloys*”, Journal of Physics D: Applied Physics 50, 185002 (2017). (IF = 2,373; Liczba cytowań = 14)
- D9** **J.S. Wróbel***, D. Nguyen-Manh, K.J. Kurzydłowski: „*Ab initio based modelling of diffusion and phase stability of alloys*”, **rozdział w książce** Diffusion Foundations Vol. 12 “Multiscale Modelling of Diffusion-Controlled Phenomena in Condensed Matter”, Switzerland, Trans Tech Publications 2017: 1-22
- D10** P. Kwaśniak, **J.S. Wróbel**, H. Garbacz: “*Origin of low Young modulus of multicomponent, biomedical Ti alloys – Seeking optimal elastic properties through a first principles investigation*”, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 88, 352 (2018). (IF = 3,485; Liczba cytowań = 8)
- D11** A. Fernández-Caballero, M. Fedorov, **J.S. Wróbel**, P.M. Mummery, D. Nguyen-Manh: “*Configurational Entropy in Multicomponent Alloys: Matrix Formulation from Ab initio Based Hamiltonian and Application to the FCC Cr-Fe-Mn-Ni System*”, Entropy 21, 68 (2019). (IF = 2,738; Liczba cytowań = 16)
- D12** A. Litnovsky, J. Schmitz, F. Klein, K. De Lannoye, S. Weckauf, A. Kreter, M. Rasinski, J.W. Coenen, C. Linsmeier, J. Gonzalez-Julian, M. Bram, I. Povstugar, T. Morgan, D. Nguyen-Manh, M. Gilbert, D. Sobieraj, **J.S. Wróbel**: “*Smart Tungsten-based Alloys for a First Wall of DEMO*”, Fusion Engineering and Design 159, 111743 (2020). (IF = 1,692; Liczba cytowań = 8)
- D13** Ł. Żrodowski, R. Wróblewski, T Choma, B. Morończyk, M. Ostrysz, M. Leonowicz, W. Łacisz, P. Błyskun, **J.S. Wróbel**, G. Cieślak, B. Wysocki, C. Żrodowski, K. Pomian: “*Novel cold crucible ultrasonic atomization powder production method for 3d printing*”, Materials 14, 2541 (2021). (IF = 2,972; Liczba cytowań = 4)
- D14** D. Sobieraj, **J.S. Wróbel***, M.R. Gilbert, A. Litnovsky, F. Klein, K.J. Kurzydłowski, D. Nguyen-Manh: “*Composition Stability and Cr-Rich Phase Formation in W-Cr-Y and W-Cr-Ti Smart Alloys*”, Metals 11, 743 (2021). (IF = 2,259; Liczba cytowań = 1)
- D15** A. Litnovsky, F. Klein, X. Tan, J. Ertmer, J.W. Coenen, C. Linsmeier, J. Gonzalez-Julian, M. Bram, I. Povstugar, T. Morgan, Y.M. Gasparyan, A. Suchkov, D. Bachurina, D. Nguyen-Manh, M. Gilbert, D. Sobieraj, **J.S. Wróbel**, E. Tejado, J. Matejcek, H. Zoz, H.U.

Benz, P. Bittner, A. Reuban: “Advanced Self-Passivating Alloys for an Application under Extreme Conditions”, *Metals* 11, 1255 (2021). (IF = 2,259; Liczba cytowań = 2)

D16 L. Tang, F.Q. Jiang, **J.S. Wróbel**, B. Liu, S. Kabra, R.X. Duan, J.H. Luan, Z.B. Jiao, M.M. Attallah, D. Nguyen-Manh, B. Cai: “In situ neutron diffraction unravels deformation mechanisms of a strong and ductile FeCrNi medium entropy alloy”, *Journal of Materials Science & Technology* 116, 103 (2022). (IF = 6,155; Liczba cytowań = 2)

D17 Z. Leong, Y. Huang, **J.S. Wróbel**, J. Gao, N. Morley, R. Goodall: “Pairwise dilatational strain as a parametric model describing potential secondary phase formation and high-angle grain misorientation in as-cast high-entropy alloys”, *Intermetallics* 144, 107462 (2022). (IF = 3,398; Liczba cytowań = 0)

D18 I. Toda-Caraballo, **J.S. Wróbel**, D. Nguyen-Manh: “Generalized universal equation of states for magnetic materials: A novel formulation for an interatomic potential in Fe”, *Physical Review Materials* 6, 043806 (2022). (IF = 3,989; Liczba cytowań = 0)

D19 T. Sparks, D. Nguyen-Manh, P. Zheng, **J.S. Wróbel**, D. Sobieraj, M. Gorley, T. Connolley, C. Reinhard, Y. Wang, B. Cai: “Mechanical characterisation of V-4Cr-4Ti alloy: Tensile tests under high energy synchrotron diffraction”, *Journal of Nuclear Materials* 569, 153911 (2022). (IF = 2,936; Liczba cytowań = 0)

D20 S. Liu, **J.S. Wróbel**, J. Llorca: “First-principles analysis of the Al-rich corner of Al-Li-Cu phase diagram”, *Acta Materialia* 236, 118129 (2022). (IF = 8,203; Liczba cytowań = 0)

Moje badania naukowe po ukończeniu doktoratu były realizowane podczas 2,5-rocznego stażu podoktorskiego (post-doc) w grupie prof. Sergei’a Dudarev’a w Culham Centre for Fusion Energy (CCFE) w Anglii oraz od 2015 r. na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Moją tematykę badawczą w tym okresie można podzielić na cztery obszary. Największy z nich dotyczy badania stabilności fazowej i właściwości wieloskładnikowych stopów metali. Cykl publikacji naukowych [**H1-H11**] powiązanych tematycznie i składających się na osiągnięcie naukowe został opisany w rozdziale 4. Znakomita większość pozostałych prac opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora również dotyczy tej tematyki, jednak udział mojej osoby w tych pracach uważam za odpowiednio mniejszy lub też ich tematyka odbiega nieco od głównego nurtu prac [**H1-H11**]. Obszar drugi dotyczy rozwoju metod modelowania materiałów, w których brałem udział merytorycznie i wykonywałem niezbędne obliczenia. Obszar trzeci, to prace czysto eksperymentalne, które są wynikiem zadań eksperymentalnych w realizowanych przeze mnie projektach. Wreszcie obszar czwarty to prace dotyczące badania materiałów nie będących moim głównym obiektem badań, w których pełniłem rolę konsultanta i eksperta od metod modelowania materiałów.

Obszar pierwszy - badanie stabilności fazowej i właściwości stopów metali:

Razem z doktorantem Damianem Sobierajem (którego jestem promotorem pomocniczym, promotorem jest prof. Krzysztof Kurzydłowski) we współpracy m.in. z naukowcami z CCFE i Forschungszentrum Jülich z Niemiec badaliśmy stopy oparte na

układzie W-Cr-Y, będącymi nową grupą materiałów do zastosowania w reaktorach syntezy termojądrowej, które w przypadku pojawienia się tlenu wskutek awarii w reaktorze samoistnie pasywną się – zapobiegają tworzeniu się niebezpiecznych dla zdrowia tlenków wolframu. Model stworzony przez doktoranta dla układu bcc W-Cr-Y umożliwił badanie wpływu Y na stabilność fazową stopów W-Cr. Badania koncepcyjne, teoretyczne i eksperymentalne dotyczące tych materiałów, tzw. SMART alloys (skrót od Self-passivating Metal Alloys with Reduced Thermo-oxidation) przedstawione są w pracach [D12, D14, D15]. Pomimo, że tematyka tych prac jest ściśle powiązana z tematyką prac [H1-H11], a mój udział w pracy [D14] szacuję jako znaczny, nie zamieściłem ich w cyklu publikacji [H1-H11], jako odbiegających nieco od ich głównego nurtu.

Razem z doktorantem Marcinem Zemłą (którego jestem promotorem pomocniczym, promotorem jest prof. Tomasz Wejrzanowski) badaliśmy przy użyciu obliczeń DFT wpływ atomów Cr na segregację He w wybranych granicach ziaren żelaza oraz wpływ He i Cr na właściwości granic [D5].

Wykonywałem również obliczenia umożliwiające wyznaczenie właściwości sprężystych dla wybranych faz międzymetalicznych W-Ta i W-V [D1], mogących potencjalnie występować w stopach wolframu, dla stopu V-4Cr-4Ti [D19]. Obliczenia właściwości sprężystych dla uporządkowanego i nieuporządkowanego równomolowego stopu Fe-Cr-Ni, uzyskane przy użyciu metody DFT, zostały w pracy [D16] porównane z wynikami eksperymentalnymi. Dużo lepsza zgodność wyników DFT uzyskanych dla struktury nieuporządkowanej wykazała pośrednio, że w próbkach badanych eksperymentalnie silne uporządkowanie bliskiego zasięgu nie istnieje.

Moje obliczenia DFT dla struktur nieuporządkowanych oraz częściowo uporządkowanych stopów z układu CoCrFeNi-Pd jak również analiza korelacji pomiędzy właściwościami elektronicznymi, strukturalnymi i magnetycznymi, umożliwiły zrozumienie wyników eksperymentalnych uzyskanych przez współpracowników z University of Rouen Normandy [D8].

Obszar drugi - rozwój metod modelowania materiałów:

We współpracy z Prof. Duc Nguyen-Manh z CCFE oraz jego doktorantem Antonio Fernández-Caballero, brałem udział w pracach nad metodą wyznaczania entropii konfiguracyjnej w oparciu prawdopodobieństwa znalezienia poszczególnych par atomów w stopie wieloskładnikowym, na podstawie wyników uzyskanych przy użyciu symulacji MC (praca [D11]), która może być alternatywną względem metody opartej na całkowaniu termodynamicznym [H1].

We współpracy z Dr. Leo Ma z CCFE oraz Dr. Isaac Toda-Caraballo z CENIM-CSIC z Hiszpanii brałem udział w pracach nad stworzeniem dwóch wersji magnetycznych potencjałów do dynamiki molekularnej, opublikowanych odpowiednio w pracach [D7] i [D18].

Razem z Dr. Mikhail Lavrentiev z CCFE współpracowałem przy stworzeniu modeli magnetycznego rozwinięcia klastrowego (ang. magnetic cluster expansion), które zostały wykorzystane do badania właściwości magnetycznych odpowiednio stopów fcc Fe-Ni i fcc Fe-Cr-Ni w funkcji temperatury [D3, D4, H1].

Obliczenia entalpii tworzenia oraz właściwości sprężystych nieuporządkowanych stopów CoCrFeNi-A (A = Pd, Mn, Ti, V), uzyskane przeze mnie przy użyciu metody DFT, posłużyły do stworzenia przez współpracowników z University of Sheffield w Anglii empirycznego modelu do badania możliwości pojawienia się w stopie fazy wtórnych (fazy sigma, fazy Lavesa) [D17].

Byłem odpowiedzialny za napisanie rozdziału w książce [D9], opisującego metody oparte na teorii funkcjonału gęstości umożliwiające modelowanie dyfuzji oraz stabilności fazowej stopów. Byłem również odpowiedzialny za napisanie rozdziału w przeglądowym artykule dotyczącym teoretycznych metod badania stopów o wysokiej entropii [D6], w którym opisałem stosowane przeze mnie metody DFT, CE i symulacji MC i zamieściłem przykłady ich zastosowania dla stopów W-Ta-V-Mo-Nb.

Obszar trzeci – prace eksperymentalne:

Choć w tym obszarze jest tylko jedna praca [D13], to projektowanie i koordynacja badań eksperymentalnych były ważną częścią mojej pracy naukowej w okresie po uzyskaniu doktoratu. Zadania eksperymentalne są wykonywane w dwóch trwających projektach, których jestem kierownikiem. W pracy [D13] zaproponowano nową metodę atomizacji stopów metali. Metodę tą testowano m.in. na próbkach stopów o wysokiej entropii z układu Fe-Cr-Mn-Ni, które otrzymano w ramach grantu wewnętrznego Politechniki Warszawskiej w ramach programu Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza (POB IDUB).

Obszar czwarty – konsultacje naukowe:

Pełniłem rolę jednego z głównych konsultantów do spraw obliczeń DFT w pracy poświęconej badaniu dyfuzji atomów tlenu w elektrolicie stałym δ -Bi₃YO₆ przy użyciu metody dynamiki molekularnej *ab initio* [D2]. Byłem również głównym konsultantem przy rozwijaniu modelu rozwinięcia klastrowego dla stopów z układu Al-Li-Cu w pracy [D20]. W pracy [D10] brałem udział przy obliczeniach DFT i analizie właściwości sprężystych wieloskładnikowych stopów Ti do zastosowań biomedycznych.

5.3 Obecne i przyszłe cele badawcze

Moje obecne i przyszłe cele badawcze można podzielić, podobnie jak w poprzednim rozdziale, na trzy obszary (obszar czwarty będący konsultacjami naukowymi jest pominięty).

Obszar pierwszy - badanie stabilności fazowej i właściwości stopów metali:

Badanie stabilności fazowej i właściwości stopów metali jest obecnie ciągle moją najważniejszą tematyką badawczą. Dotyczą jej wszystkie projekty i zadania, których jestem

kierownikiem: projekt SONATA, europejski projekt INNUMAT (koordynatorem całego projektu jest Karlsruher Institut für Technologie), zadanie w europejskim projekcie EUROfusion oraz grant wewnętrzny Politechniki Warszawskiej w ramach programu Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza (POB IDUB), którego kierownikiem byłem do czerwca 2022 r.

Głównym celem projektu SONATA pt. „Ewolucja mikrostruktury w stopach o wysokiej entropii Ta-Ti-V-W: od symulacji *ab initio* do technologii druku 3D”, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, jest poszerzenie wiedzy na temat ewolucji mikrostruktury w stopach o wysokiej entropii w warunkach podwyższonej temperatury, co pozwoli na zrozumienie procesów zachodzących podczas druku 3D a także w trakcie wygrzewania badanych stopów. Badania są skupione na stopach z układu Ta-Ti-V-W, który został wytypowany na podstawie teoretycznych i eksperymentalnych badań dla stopów Cr-Ta-Ti-V-W przeprowadzonych w poprzednim projekcie HOMING (którego byłem kierownikiem) [H8] i jest podzielony na część teoretyczną i eksperymentalną (część eksperymentalna opisana w obszarze trzecim). W części teoretycznej, ewolucja mikrostruktury stopów z układu Ta-Ti-V-W jest badana za pomocą kombinacji DFT, metod uczenia maszynowego (ML, z ang. machine learning) a także symulacji dynamiki molekularnej (MD, z ang. molecular dynamics). Symulacje MD wykorzystujące potencjał ML dla stopów z układu Ta-Ti-V-W, pozwolą na zbadanie ewolucji mikrostruktury w czasie, dyfuzję atomów a także właściwości sprężystych HEA w funkcji temperatury i stężenia pierwiastków. Wyniki symulacji MD przyczynią się do zrozumienia procesów zachodzących podczas druku 3D oraz podczas wygrzewania tych materiałów, co pozwoli na odpowiednie dobranie parametrów procesu drukowania tych stopów.

Głównym celem projektu POB IDUB pt. „Modelowanie *ab initio* stabilności fazowej stopów o wysokiej entropii fcc i bcc z układu Fe-Cr-Mn-Ni wraz z eksperymentalną weryfikacją modelu” (zakończony w czerwcu 2022 r.), finansowanego przez Politechnikę Warszawską w ramach projektu Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza (IDUB), było poszerzenie wiedzy na temat stabilności fazowej układu Fe-Cr-Mn-Ni poprzez zbadanie przy użyciu symulacji komputerowych względnej stabilności stopów o strukturach fcc i bcc oraz poprzez wykonanie badań eksperymentalnych stanowiących weryfikację stworzonego modelu teoretycznego. W ramach projektu stworzono model komputerowy dla stopów o strukturze bcc przy użyciu kombinacji metod DFT, CE oraz symulacji MC. Badania teoretyczne wsparte były badaniami eksperymentalnymi (patrz obszar trzeci).

Moje obecne i poprzednie zadania w projekcie EUROfusion związane są z różnymi aspektami wpływu promieniowania i związanych z nim defektów punktowych na stabilność fazową i właściwości, w tym przede wszystkim powstałe naprężenia w sieci, dla stopów opartych na układzie Fe-Cr. Aktualnie, razem z doktorantem Markiem Fedorovem (którego jestem promotorem pomocniczym), prof. Krzysztofem Kurzydłowskim oraz prof. Duc'em Nguyen-Manh'em z CCFE stworzyliśmy model CE dla układu Fe-Cr-C-N-Vac, w którym, w odróżnieniu do wcześniej opisanych modeli CE, atomy mogą znajdować się zarówno w miejscach węzłowych sieci krystalicznej bcc (atomy Fe, Cr i wakanse) oraz w lukach oktaedrycznych (które mogą być zajmowane przez atomy C lub N lub mogą być puste). Wyniki

symulacji MC uzyskane przy użyciu modelu dla układu Fe-Cr-C-N-Vac umożliwiły wytłumaczenie, dlaczego w napromieniowanych stalach ferrytyczno-martenzytycznych opartych na stopach Fe-Cr-C-N o niewielkiej zawartości Cr (ok. 3 – 5%) obserwowane są wydzielenia o zwiększonej zawartości Cr. Praca z porównaniem wyników teoretycznych uzyskanych przy użyciu metod DFT, CE i MC oraz wyników eksperymentalnych uzyskanych przy użyciu metody APT, została wysłana do czasopisma *Acta Materialia*.

Dzięki doświadczeniu w modelowaniu wieloskładnikowych stopów, zostałem zaproszony do uczestnictwa w konsorcjum firm i jednostek naukowych, które złożyło w europejskim programie HORIZON-EURATOM-2021-NRT-01 projekt INNUMAT (Innovative Structural Materials for Fission and Fusion) dotyczący badania stopów o wysokiej entropii, jako potencjalnych materiałów do zastosowania w reaktorach jądrowych i syntezy termojądrowej. Projekt INNUMAT został zaakceptowany do finansowania przez Komisję Europejską i rozpoczął się we wrześniu 2022 r., a ja zostałem wybrany kierownikiem części projektu realizowanego przez Politechnikę Warszawską. Zadanie, za które jestem bezpośrednio odpowiedzialny, dotyczy badania właściwości defektów punktowych w stopach o wysokiej entropii Fe-Cr-Mn-Ni oraz wpływu zwiększonej zawartości wakansów na stabilność fazową tych stopów.

Oprócz wspomnianych powyżej projektów badawczych opiekuję się magistrantem Antonim Wadowskim (praca dyplomowa obroniona 02.2022, opiekunem był dr. hab. inż. Ryszard Sitek, ja byłem konsultantem), który w części teoretycznej swojej pracy bada przy użyciu metod DFT, CE i MC wpływ dodatku Re na mikrostrukturę i właściwości stopu niklu Haynes 282.

Obszar drugi – rozwój metod modelowania materiałów:

Najważniejszym i największym moim obecnym zadaniem związanym z rozwojem metod modelowania materiałów jest opracowanie dokładnego potencjału międzyatomowego do symulacji przy użyciu dynamiki molekularnej dla stopów Ta-Ti-V-W przy użyciu metod uczenia maszynowego (ML), które wykonuje w ramach projektu SONATA. Proces projektowania takiego potencjału różni się od podejścia tradycyjnego. Potencjały ML wprowadzają wiele funkcji i parametrów bez bezpośredniej interpretacji fizycznej, zamiast kilku funkcji opartych na koncepcjach fizycznych. Wymagają one wykonania tysięcy obliczeń DFT w celu stworzenia bazy danych wejściowych niezbędnych do wyuczenia modelu. Główną zaletą modelu jest to, że jego wysoka elastyczność pozwala na opisanie złożonych zależności energii od ułożenia atomów, obserwowanych w materiałach, zwłaszcza w stopach wieloskładnikowych, takich jak HEA. Obecnie jestem na etapie pisania pracy ukazującej wyniki pierwszych symulacji MD uzyskanych przy użyciu potencjału ML dla stopów Ta-Ti-V-W, który jest jednym z pierwszych tego typu potencjałów stworzonych dla stopów wieloskładnikowych.

Obszar trzeci – badania eksperymentalne:

Badania teoretyczne w projekcie SONATA wsparte są badaniami eksperymentalnymi, wykonywanymi na Wydziale Inżynierii Materiałowej pod moim kierownictwem. Wytworzone

zostały próbki badanych materiałów za pomocą metody topienia łukowego. W celu zbadania ewolucji mikrostruktury w funkcji czasu i temperatury, próbki poddane zostaną wygrzewaniu w wysokich temperaturach a następnie scharakteryzowane. Próbki o najwyższej stabilności fazowej zostaną poddane atomizacji przy pomocy samodzielnie skonstruowanego ultradźwiękowego atomizera, a uzyskany w ten sposób proszek użyty zostanie do druku 3D wybranych stopów za pomocą metody SLM (z ang. selective laser melting). Głównym celem części eksperymentalnej będzie zaprojektowanie stopu o najbardziej obiecującym składzie chemicznym i dobranie optymalnych parametrów do druku 3D tego typu materiałów. Część eksperymentalna posłuży także do weryfikacji wyników teoretycznych.

Badania eksperymentalne wykonywane pod moim kierownictwem zostały przeprowadzone w celu weryfikacji modelu stworzonego do badania stabilności stopów fcc i bcc Fe-Cr-Mn-Ni w projekcie POB IDUB. Próbki stopów wysokoentropowych wytworzono za pomocą metody topienia łukowego w atmosferze ochronnej argonu. W celu zbadania stabilności fazowej stopów w podwyższonej temperaturze, próbki zostały poddane wygrzewaniu. Zarówno próbki świeżo po wytworzeniu jak i te wyżarzone zostały scharakteryzowane. Skład fazowy został zweryfikowany przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej. Następnie stopy zostały poddane obserwacjom mikroskopowym. Otrzymane wyniki badań z części eksperymentalnej zostały porównane z danymi obliczeniowymi. Artykuł z uzyskanych wyników jest obecnie w recenzji w czasopiśmie Acta Materialia.

5.4 Współpraca krajowa i zagraniczna

Po obronie doktoratu wyjechałem na 2,5-letni staż podoktorski (post-doc) do grupy prof. Sergei'a Dudarev'a Modelowania Materiałów w Culham Centre for Fusion Energy w Wielkiej Brytanii. Bardzo ważną częścią mojej pracy naukowej jest współpraca międzynarodowa, polegająca na wspólnych badaniach w ramach międzynarodowych projektów, opieki nad studentami i doktorantami, opracowywaniu strategii naukowej lub nieformalnej współpracy. Dowodem na to są liczne wspólne publikacje oraz zdobyte międzynarodowe granty badawcze.

Staż naukowe

- 03.2022-04.2022: 3-tygodniowy wyjazd naukowy w Service de Recherches de Métallurgie Physique w CEA, Université Paris-Saclay we Francji
- 11.2019: 2-tygodniowy wyjazd naukowy w Service de Recherches de Métallurgie Physique w CEA, Université Paris-Saclay we Francji
- 01.2013 – 06.2015: **staż podoktorski (post-doc)** w grupie prof. Sergei'a Dudarev'a Modelowania Materiałów w Culham Centre for Fusion Energy w Wielkiej Brytanii
- 01.2013 – 06.2015: cotygodniowe spotkania jednodniowe jako członek Materials for Fusion and Fission Power Group na Uniwersytecie Oksfordzkim
- 03.2008: 3-tygodniowy staż w grupie prof. Gerog'a Kresse'go na Uniwersytecie Wiedeńskim, Austria

Najważniejsze instytucje partnerskie.

Osoby wymienione to naukowcy z którymi bezpośrednio współpracuję lub współpracowałem przy realizacji badań i projektów naukowych:

- Culham Centre for Fusion Energy/University of Oxford, Anglia: Duc Nguyen-Manh, Sergei Dudarev, Mikhail Lavrentiev, Pui-Wai Ma, Antonio Fernández-Caballero
- CENIM-CSIC, Hiszpania: Isaac Toda-Caraballo
- CEA, University Paris-Sclay, Francja: Mihai Cosmin-Marinica, Alexandra Goryaeva, Chu-Chun Fu, Frédéric Soisson
- University of Sheffield, Anglia: Zhaoyuan Leong
- Forschungszentrum Jülich GmbH, Niemcy: Andrey Litnovsky, Felix Klein
- Los Alamos National Laboratory, USA: Enrique Martinez-Saez, Osman El-Atwani
- KTH Royal Institute of Technology, Szwecja: Pär Olsson
- University of Rouen Normandy, Francja: Monique Calvo-Dahlborg
- University of Vienna: Georg Kresse, Kerstin Hummer
- General Motors R&D Center, USA: Louis G. Hector Jr.
- Materials Design s.a.r.l., Francja: Walter Wolf
- Électricité de France, Francja: Christophe Domain
- Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UJ: Rafał Abdank-Kozubski
- Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH: Janusz Tobała
- Interdyscyplinarne Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego UW: Jacek Piechota
- Wydział Fizyki PW: Wojciech Wróbel, Marcin Kryński

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

Promotor pomocniczy przy pracach doktorskich:

- mgr inż. Mark Fedorov (promotor prof. dr hab. inż. Krzysztof Kurzydłowski)
- mgr inż. Damian Sobieraj (promotor prof. dr hab. inż. Krzysztof Kurzydłowski)
- mgr. inż. Marcina Zemły (promotor dr hab. inż. Tomasz Wejrzanowski, prof. PW)

Opiekun naukowy przy pracach magisterskich:

- mgr inż. Damian Sobieraj (promotor dr hab. inż. Tomasz Wejrzanowski, prof. PW)
- mgr inż. Tomasz Rygier (promotor dr hab. inż. Tomasz Wejrzanowski, prof. PW)

Konsultant przy pracy inżynierskiej:

- inż. Antoni Wadowski (promotor dr hab. inż. Ryszard Sitek)

Opiekun letniego stażu zagranicznego:

- Adrien Lemerrier, student INSTN (Institut national des sciences et techniques nucléaires) oraz ENSAM (École nationale supérieure d'arts et métiers) we Francji.

Nauczanie:

- Prowadziłem laboratoria komputerowe dotyczące metod ab-initio w ramach przedmiotów "*Projektowanie materiałów*" i "*Modelowanie komputerowe w projektowaniu materiałów*" na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.

Identyfikatory:

- Web of Science ResearcherID: J-8438-2012
- Scopus Author ID: 23394260700
- ORCID: 0000-0002-3542-5127
- ResearchGate: https://www.researchgate.net/profile/Jan_Wrobel

Bibliometria:

- Całkowita liczba publikacji: **39**
 - Przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora: **8**
 - Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora: **31**
- Sumaryczny Impact Factor: IF = **120,377**
(według Bazy Wiedzy Politechniki Warszawskiej)
- Cytowania: **940** (według Web of Science, stan na 29.09.2022)
- Indeks Hirscha: **16** (według Web of Science, stan na 29.09.2022)

Nagrody i wyróżnienia:

- Stypendium dla młodych uczonych w ramach programu START finansowane przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej (dwukrotnie)
- Stypendium Centrum Studiów Zaawansowanych Politechniki Warszawskiej
- Laureat konkursu dla doktorantów podczas konferencji 2nd International Conference on Advanced Materials Modeling (ICAMM), 14-16 czerwca 2012, Nantes, Francja