



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej

Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
Tel: +48 (12) 617 25 76
Fax: +48 (12) 617 33 39

AGH

dr hab. inż. Krzysztof Muszka, prof. AGH

e-mail: muszka@agh.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej:

“Phase stability and Short-Range Ordering of W-based Smart Materials and High-Entropy Alloys Predicted from the First Principles Modeling”

Autor rozprawy: mgr inż. Damian Sobieraj

Promotor: dr hab. inż. Jan Wróbel, prof. uczelni

Niniejsza ocena została przygotowana na podstawie uchwały Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa w Politechnice Warszawskiej, na zlecenie Przewodniczącej Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa PW z dnia 2 lutego 2025 roku.

1. Przedmiot oceny

Przedmiotem oceny jest rozprawa doktorska, napisana w jęz. angielskim, której podstawą jest tematycznie spójny cykl czterech publikacji dotyczących badań nad stabilnością fazową i uporządkowaniem bliskiego zasięgu stopów o wysokiej entropii z układu W-Cr-Ta-Ti-V, oraz samopasywujących się materiałów z układu W-Cr-Y-Zr. Przedstawiona do oceny praca doktorska liczy 114 stron i uwzględnia wstęp do zagadnienia, cel i tezę pracy, opis metodologii obliczeń i wykorzystanych metod modelowania, wyniki obliczeń, podsumowanie, spis literatury oraz cztery publikacje stanowiące cykl doktorski. Całość poprzedzona jest jednostronicowym streszczeniem w jęz. angielskim i jednostronicowym streszczeniem w jęz. polskim. Wykaz literatury, z pominięciem wskazanych do oceny publikacji, zawiera 103 prace, z których tylko 2 prace opublikowano w okresie ostatnich pięciu lat. Warto podkreślić natomiast jest to, że Autor uwzględnił w spisie literatury pozycje o fundamentalnym charakterze w tym obszarze nawet z 1951 roku. Tytuł rozprawy doktorskiej jest generalnie adekwatny do tematyki przedstawionego cyklu publikacji. Tak jak wspomiano, sam cykl składa się z czterech prac z okresu 2019-2023. Trzy prace opublikowano w czasopiśmie o różnorodnym współczynniku oddziaływania tzw. IF (ang. impact factor), 3.676, 11.7 oraz 2.628. Ich sumaryczna wartość to 18.004, a w odniesieniu do tzw. liczby punktów MNiSW to 370. Czwarty artykuł został opublikowany w czasopiśmie bez współczynnika IF oraz punktów ministerialnych, w formule Open Access jednakże w czasopiśmie publikowanym przez Wydawnictwo Elsevier. Szczególnie wartościowe są prace wydane w wiodących czasopiśmie z dyscypliny inżynieria materiałowa tj. Advances Science oraz

Physical Chemistry Chemical Physics. W tym aspekcie, należy również podkreślić, że Doktorant jest pierwszym autorem w 3 z 4 prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej. Wszystkie prace Doktorant przygotował ze swoim Promotorem. Przeprowadzone i opublikowane badania zostały pozytywnie zaopiniowane przez kolegia redakcyjne i niezależnych recenzentów we wspomnianych prestiżowych czasopismach naukowych, to potwierdza, że podjęcie tematyki było uzasadnione, a same badania zostały prawidłowo zaplanowane i zrealizowane. W związku z powyższym charakterystykę zrealizowanych prac oraz pewne uwagi do uzyskanych rezultatów przedstawię w sposób zbiorczy w niniejszej opinii.

2. Ocena pracy doktorskiej

W pierwszym rozdziale Doktorant przedstawił ogólną motywację do podjęcia tematyki rozprawy doktorskiej wskazując na istotną rolę opracowania nowych materiałów: stopów wysokotopliwych oraz samopasywujących się materiałów na bazie W do zastosowań w newralgicznych elementach reaktorów fuzyjnych. Tematyka pracy jest niezwykle aktualna, ponieważ rozwój technologii fuzji jądrowej oferuje perspektywę obfitych zasobów energetycznych przy minimalnym wpływie na środowisko. To jednocześnie technologia, która nie powoduje powstawania groźnych odpadów. W przeciwieństwie do klasycznych elektrowni jądrowych, fuzja nie generuje długowiecznych odpadów promieniotwórczych. Choć pewna ilość radioaktywnego trytu może osadzać się w elementach reaktora, jego średni czas rozpadu wynosi tylko około 12 lat. Jednak realizacja funkcjonalnych elektrowni fuzyjnych w dużej mierze zależy od postępów w dziedzinie inżynierii materiałowej, szczególnie w zakresie opracowania materiałów zdolnych wytrzymać ekstremalne warunki panujące wewnątrz reaktora fuzyjnego. Niniejsza rozprawa doktorska wychodzi naprzeciw tym oczekiwaniom, oferując nowe materiały na bazie wolframu, których weryfikacja teoretyczna została przeprowadzona z wykorzystaniem najnowszych technik modelowania komputerowego. Analizowane przez Doktoranta stopy HEA charakteryzują się wieloskładnikowym składem i wysoką wytrzymałością, a ich rozwój zmierza ku bardziej złożonym stopom, tzw. pochodnym HEA, które łączą korzystne właściwości z odpornością na promieniowanie. Drugą grupę materiałów stanowią stopy SMART, jak W-Cr-Y-Zr, reagujące samoistnie na zmieniające się warunki środowiskowe – w razie awarii tworzą warstwę ochronną tlenków, ograniczając emisję szkodliwych substancji.

W rozdziale 2 Autor zawarł cel badań ich zakres oraz tezę pracy. Celem rozprawy jest przewidywanie właściwości termodynamicznych i strukturalnych wieloskładnikowych stopów wysokiej entropii (HEA) oraz materiałów SMART z myślą o ich możliwym zastosowaniu w przyszłych elektrowniach fuzyjnych. Ponieważ eksperymentalne badanie nieskończonej liczby możliwych konfiguracji atomowych i stężeń w materiałach wieloskładnikowych jest niemożliwe, zastosowano podejście teoretyczne. Wyznaczono następujące cele szczegółowe:

- Stworzenie początkowej bazy danych struktur binarnych oraz trój-, cztero- i pięcioskładnikowych w układach opartych na W: W-Cr-Ta-Ti-V oraz W-Cr-Y-Zr;
- Obliczenie entalpii mieszania i energii tworzenia wszystkich struktur w temperaturze zera bezwzględnego przy użyciu metod Teorii Funkcjonału Gęstości (DFT);
- Stworzenie modelu Rozwinięcia Klastrowego opartego na DFT zarówno dla materiałów HEA, jak i SMART, wraz z dalszą rozbudową początkowej bazy danych;

- Symulacja, z wykorzystaniem metody Monte Carlo (MC), struktur atomowych o różnych składach i stężeniach stopów w temperaturach skończonych;
- Analiza uzyskanych wyników dla rozpatrywanych stopów, obejmująca entalpie mieszania, energie tworzenia, entropie mieszania, energie swobodne mieszania, temperatury przemiany porządek-nieporządek, parametry uporządkowania krótkiego zasięgu;
- Walidacja uzyskanych wyników poprzez porównanie z opublikowanymi już badaniami eksperymentalnymi.

Hipotezę niniejszej pracy stanowi stwierdzenie, że „...stabilność fazowa oraz uporządkowanie krótkiego zasięgu w stopach wysokiej entropii na bazie wolframu w układzie W-Cr-Ta-Ti-V oraz w materiałach SMART w układzie W-Cr-Y-Zr mogą być systematycznie przewidywane i optymalizowane przy użyciu modelowania opartego o zasady pierwsze, poprzez połączenie Teorii Funkcjonału Gęstości (DFT), metody Rozwinięcia Klastrowego (CE) oraz symulacji Monte Carlo (MC)”.

Uważam, że postawiony cel jest bardzo ambitny i nie budzi żadnych zastrzeżeń. Niemniej jednak, teza pracy powinna uwzględniać, obok symulacji komputerowych, również niezbędny etap badań eksperymentalnych w procesie opracowywania nowych stopów. Zresztą, właśnie taką drogę wybrał Doktorant. Niewątpliwie Autor, formułując tezę, miał na myśli, że modelowanie komputerowe znacząco wspomaga proces projektowania nowoczesnych materiałów, co – w mojej ocenie – nie podlega dyskusji.

W Rozdziale trzecim przedstawiono szczegółowy opis zastosowanych metod obliczeniowych, wraz ze wzorami niezbędnymi do wyznaczenia końcowych wartości właściwości materiałów. Metody te pozwalają na głębszą interpretację wyników eksperymentalnych. Ze względu na liczne kombinacje stężeń pierwiastków w różnych układach wieloskładnikowych, weryfikacja eksperymentalna jest często czasochłonna i wymaga dużych nakładów zasobów. Rosnące możliwości obliczeniowe komputerów umożliwiają ich szersze zastosowanie w tej dziedzinie, w tym wykorzystanie metod modelowania w celu ograniczenia potrzeby prowadzenia badań eksperymentalnych. W niniejszej pracy stabilność fazowa oraz uporządkowanie atomowe w stopach HEA i materiałach SMART były badane przy użyciu modelowania wieloskalowego, które obejmuje połączenie metod DFT, CE oraz symulacji. Obliczenia DFT zostały przeprowadzone w celu uzyskania precyzyjnych energii na poziomie atomowym, następnie, na podstawie serii obliczeń DFT oraz oddziaływań atomowych uzyskanych z metody Rozwinięcia Klastrowego CE, przeprowadzono symulacje Monte Carlo (MC), aby przeanalizować stabilność fazową w temperaturach skończonych oraz uporządkowanie atomów w analizowanych układach. W niniejszym rozdziale przedstawiono szczegółowy opis zastosowanych metod obliczeniowych, wraz ze wzorami niezbędnymi do wyznaczenia końcowych wartości właściwości materiałów. Metody te pozwalają również na głębszą interpretację wyników eksperymentalnych.

W podrozdziale 3.1 omówiono Teorię Funkcjonału Gęstości (DFT), w punkcie 3.2 przedstawiono opis metody Rozszerzenia Klastra (CE), natomiast w podrozdziale 3.3 sformułowano metodologię obliczeń Monte Carlo.

Podsumowując powyższą część pracy, Autor w mojej ocenie ponad miarę udowodnił, że posiada bardzo solidne podstawy wiedzy teoretycznej z Dyscypliny

Inżynieria Materiałowa i co bardzo ważne, potrafi tę wiedzę wykorzystywać do rozwiązywania dobrze zdefiniowanego problemu naukowego.

Rozdział czwarty zawiera wybrane, najważniejsze wyniki, które opublikowane zostały w cyklu publikacji stanowiących podstawę do nadania stopnia doktora. W pierwszym podrozdziale Autor zawarł wyniki obliczeń stabilności fazowej stopów o wysokiej entropii w temperaturze 0 K. Za pomocą opracowanego modelu Rozwinięcia Klastrowego na bazie DFT przeprowadzono analizę entalpii mieszania dla wszystkich kombinacji binarnych zawartych w bazie danych w celu oceny charakteru oddziaływań między atomami w różnych konfiguracjach binarnych w układzie Cr-Ta-Ti-V-W. W celu poprawy zgodności między energiami DFT i CE dla układu Cr-Ti, dodano dodatkowe struktury binarne, co skutkowało lepszym dopasowaniem wyników DFT i CE dla całego układu pięciokładnikowego Cr-Ta-Ti-V-W. Spójność między wynikami DFT i CE w zakresie entalpii mieszania potwierdził fakt, że na Rys. 2 punkty reprezentujące wartości obliczone metodą DFT w większości przypadków pokrywają się z punktami uzyskanymi z modelu CE. Większość struktur w układach Cr-Ta, Cr-W, Ta-Ti, Ta-V i Ti-V wykazuje dodatnie wartości entalpii mieszania w temperaturze zera bezwzględnego, co oznacza, że w większości konfiguracji atomy w tych układach wykazują tendencję do odpychania się i segregacji. Z kolei większość struktur z układów Cr-V, Ta-W, Ti-W i V-W charakteryzuje się ujemnymi wartościami entalpii mieszania, co sugeruje tendencję do tworzenia klastrów i uporządkowania.

W podrozdziale 4.2. Autor zawarł obliczenia stabilności fazowej i uporządkowania stopów wysokiej entropii w temperaturach skończonych. Autor zaimplementował w symulacjach Monte Carlo efektywne oddziaływania klastrowe w postaci hamiltonianu CE, co umożliwiło mu badanie zależności entalpii mieszania, uporządkowania krótkiego zasięgu oraz innych właściwości termodynamicznych od temperatury dla dowolnego składu chemicznego w rozważanym układzie. Warto zaznaczyć, że symulacje te nie ograniczały się wyłącznie do stopów pięciokładnikowych, lecz pozwoliły również na analizę innych konfiguracji wielokładnikowych w tym układzie, takich jak stopy binarne, trójskładnikowe czy czteroskładnikowe. Najważniejszy, w mojej opinii, element tej części Rozprawy stanowi wykorzystanie opracowanego modelu CE dla układu Cr-Ta-Ti-V-W do wyjaśnienia obecności wydzielen Cr-V zaobserwowanych w próbkach wyżarzanych i napromieniowanych w wytworzonych metodą osadzania z wykorzystaniem systemu rozpylania magnetronowego z czystych metali stopu $W_{38}-Ta_{36}-Cr_{15}-V_{11}$. Badania eksperymentalne tego stopu w LANL wykazały, że cechuje się on wyjątkową odpornością na promieniowanie, przy jednoczesnym zachowaniu znakomitych właściwości mechanicznych. Przeprowadzona w pracy analiza parametrów uporządkowania krótkiego zasięgu (SRO) wykazała silną tendencję do przyciągania między atomami V i Cr, co stanowi teoretyczne wyjaśnienie obserwacji eksperymentalnych, uzyskanych za pomocą pomiarów ATP. Wyniki modelowania analitycznego, ukazujące segregację wydzielen wzbogaconych w Cr i V z osnowy Ta-W, były zgodne z charakterystyką uzyskaną w analizie APT próbek w stanie po osadzeniu, jak również z badaniami stabilności termicznej. Co więcej, wyniki modelowania potwierdzają obserwacje wydzielen w warunkach napromieniowania, wskazując na znaczącą termodynamiczną siłę napędową do rozdziału fazowego w tym układzie.

Następny podrozdział (4.3) zawiera zestawienie przykładowych wyników obliczeń stabilności fazowej w temperaturze 0 K materiałów SMART. Zgodnie z metodologią

zastosowaną dla stopów wysokiej entropii (HEA), opracowano model CE oparty na obliczeniach DFT dla układu trójskładnikowego Cr-Y-W, który następnie rozszerzono do układu czteroskładnikowego poprzez dodanie Zr. Na początku przeanalizowano stabilność fazową wszystkich podukładów binarnych w temperaturze zera bezwzględnego. Wszystkie struktury w podukładach Cr-Y, Cr-Zr, Cr-W, W-Y oraz W-Zr wykazywały dodatnie wartości entalpii mieszania, co sugeruje potencjalną tendencję do segregacji atomów. Jedynym podukładem zawierającym struktury o ujemnych wartościach entalpii mieszania był Y-Zr — 20 spośród 63 struktur binarnych miało ujemną wartość entalpii mieszania.

W podrozdziale 4.4 zebrano najważniejsze wyniki obliczeń stabilności fazowej i uporządkowanie materiałów SMART w skończonych temperaturach. Zoptymalizowane efektywne oddziaływania klastrowe dla układu Cr-W-Y-Zr zostały zaimplementowane w symulacjach MC w celu określenia wpływu temperatury i składu stopu na stabilność fazową i uporządkowanie krótkiego zasięgu materiałów SMART. Jak Autor podaje, utrzymanie wyższej temperatury przemiany porządek-nieporządek w samopasywujących się komponentach plazmowych jest korzystne ze względu na szerszy zakres temperatur, w których warstwa ochronna tworzy się w wyniku rozkładu spinodalnego. Pozwala to na bardziej rozległe tworzenie ochronnych warstw tlenków bogatych w Cr, nawet w zróżnicowanych warunkach termicznych. Ten rozszerzony zakres temperatur pomaga w utrzymaniu ciągłości warstw ochronnych. Należy zauważyć, że Autor w swoim modelu co prawda nie uwzględnił w sposób wyraźny atomów tlenu - jednak informacje uzyskane z symulacji MC dotyczące segregacji specyficznych atomów pośrednio informują nas o potencjalnych tlenkach, które mogą tworzyć się w stopie pod zmieniającymi się stężeniami i temperaturami, w wyniku obecności atomów tlenu.

Rozdział 5 stanowi zestawienie wyciągniętych z pracy wniosków. Pewien niedosyt pozostawia skrótowe potraktowanie możliwych planów dalszej pracy (mimo tytułu rozdziału), szczególnie, iż doktorant dysponuje zaawansowanym modelem numerycznym.

Rozdział 6 zawiera scharakteryzowany już wcześniej spis literatury, po którym przedstawiony został zbiór cyklu publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej. Pierwsze dwie prace stanowią omówienie głównego osiągnięcia rozprawy jakim jest opracowanie koncepcji modelu wieloskalowego i jego wykorzystanie do obliczeń stabilności fazowej stopów o podwyższonej entropii na bazie W oraz optymalizację ich konfiguracji pod kątem uzyskania maksymalnej odporności na promieniowanie. Dwie kolejne prace stanowią omówienie osiągnięcia rozprawy w zakresie projektowania stopów z grupy SMART.

3. Uwagi szczegółowe

Praca napisana jest starannie z zachowaniem standardów tekstu naukowo-technicznego. Jakość ilustracji jest na dobrym poziomie, jednak opisy legendy oraz osi powinny być przygotowane z wykorzystaniem większej czcionki. W części opisów brakuje informacji o jednostkach w jakich dane są przedstawiane, co utrudnia interpretację wyników. W pracy występuje nieznaczna liczba drobnych błędów językowych.

4. Uwagi dyskusyjne

Proszę przedstawić wyjaśnienia następujących kwestii w formie pisemnej:

- proszę wyjaśnić czy obliczenia w stanie podstawowym można porównywać z obliczeniami w temperaturze pokojowej?
- proszę o uściślenie czy stężenia pierwiastków są podawane w procentach wagowych czy atomowych?
- czy da się – dla wybranych grup materiałów – określić optymalne składy chemiczne dla zastosowań jako materiał konstrukcyjny do zastosowań w reaktorach termojądrowych?
- czy istnieją techniki eksperymentalne, żeby zmierzyć temperaturę transformacji porządek-nieporządek?
- na jakiej podstawie definiowano rozmiary komórek w obliczeniach DFT/MC?

5. Podsumowanie

Doktorant na bazie zaproponowanych założeń właściwie przeprowadził prace w swoim doktoracie wykazując się wymaganą dojrzałością naukową. Zaprezentował umiejętności i wiedzę niezbędną do samodzielnego sformułowania oraz rozwiązania zagadnienia naukowego. **Za główne osiągnięcia pracy uważam:**

- opracowanie koncepcji modelowania stabilności fazowej i uporządkowania bliskiego zasięgu stopów wieloskładnikowych HEA i SMART w oparciu o Teorię Funkcjonału Gęstości (DFT), metodę Rozwinięcia Klastrowego (CE) i symulacje Monte Carlo (MC);
- wykorzystanie opracowanej metodologii do zrozumienia mechanizmów termodynamicznych i strukturalnych przede wszystkim wpływu pierwiastków i ich stężeń na temperaturę przemiany porządek-nieporządek oraz tworzenie się wydzielen bogatych w Cr i V w eksperymentalnie wytworzonym stopie W38-Ta36-Cr15-V11 o wysokiej odporności na promieniowanie;
- określenie wpływu Y oraz Zr na temp. segregacji atomów Cr w stopach W-Cr oraz zakres temperatur tworzenia warstwy ochronnej Cr materiałów SMART w układzie W-Cr-Y.

Przedstawione powyżej uwagi krytyczne są w dużej mierze dyskusyjne i wynikają z zainteresowania recenzenta przedstawioną rozprawą. Praca w skali wymiarowej, z którą zmierzył się doktorant jest niezwykle skomplikowana i złożona. W związku z powyższym, przedstawione uwagi nie obniżają pozytywnej oceny przedstawionej rozprawy doktorskiej. Uważam, że opiniowana rozprawa doktorska, spełnia warunki określone obowiązującą ustawą o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym z 16 kwietnia 2003 r. z późn. zm. Wnioskuje o dopuszczenie mgr inż. Damiana Sobieraja do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, 30.04.2025

Krzysztof Muszka