



Politechnika Wrocławska

Dr hab. inż. Paweł Scharoch

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Wrocław 25.03.2025

Recenzja pracy doktorskiej mgr Damiana Sobieraja pt.:

„Phase stability and short-range ordering of W-based SMART materials and high-entropy alloys predicted from the first principles modelling”

Promotor: dr hab. inż. Jan S. Wróbel

Praca doktorska mgr Damiana Sobieraja pt. *„Phase stability and short-range ordering of W-based SMART materials and high-entropy alloys predicted from the first principles modelling”*, wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Jana S. Wróbla, oparta jest na prezentacji 4 artykułów opublikowanych w latach 2019-2023 w wysoko punktowanych czasopismach o międzynarodowym zasięgu:

1. D. Sobieraj, J. S. Wróbel, T. Rygier, K. J. Kurzydłowski, O. El Atwani, A. Devaraj, E. Martinez, 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, 2020. (Punktacja MEN: 100)
2. O. El-Atwani, N. 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, 2019. (Punktacja MEN: 200)
3. 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, no 5, 2021. (Punktacja MEN: 70)

4. D. Sobieraj, J. S. Wróbel, M. R. Gilbert, K. J. Kurzydłowski, D. Nguyen-Manh, *Co-segregation of Y and Zr in W-Cr-Y-Zr alloys: First-principles modeling at finite temperature and application to SMART materials*, Journal of Alloys and Metallurgical Systems, Volume 2, 2023. (IF: 0.5)

W trzech spośród nich mgr Damian Sobieraj jest pierwszym autorem.

Prezentacja artykułów opatrzona jest wstępem zawierającym opis wspólnej dla wszystkich prac tematyki badawczej, stosowanych narzędzi teoretycznych, oraz prezentacją najważniejszych wyników.

1. Opis pracy

Rozprawa doktorska Damiana Sobieraja dotyczy zaawansowanych materiałów metalicznych, które mogą znaleźć zastosowanie w ekstremalnych warunkach, takich jak reaktory syntezy jądrowej. Autor koncentruje się na dwóch grupach materiałów:

Stopach o wysokiej entropii (HEAs, *High-Entropy Alloys*) w układzie W-Cr-Ta-Ti-V, które charakteryzują się unikalnymi właściwościami mechanicznymi i odpornością na promieniowanie.

Samopasywujących stopach metalicznych (SMART, *Self-passivating Metal Alloys*) w układzie W-Cr-Y-Zr, które mogą znaleźć zastosowanie jako materiały plazmo-stykowe w reaktorach termojądrowych.

Badania te są istotne, ponieważ wolfram (W) i jego stopy są głównymi kandydatami na materiały odporne na ekstremalne temperatury i promieniowanie neutronowe w przyszłych reaktorach syntezy jądrowej. Jednak czysty wolfram posiada istotne ograniczenia, takie jak kruchość w niskich temperaturach oraz skłonność do utleniania w przypadku awarii systemu chłodzenia (LOCA - *Loss of Coolant Accident*). Rozwiązaniem tych problemów może być opracowanie wieloskładnikowych stopów, które zachowują korzystne właściwości wolframu, jednocześnie eliminując jego wady.

Głównym celem rozprawy było przewidzenie stabilności fazowej i krótkiego zasięgu uporządkowania (SRO) badanych stopów przy użyciu nowoczesnych metod obliczeniowych, w tym:

- **Teorii funkcjonału gęstości** (DFT, *Density Functional Theory*) – podstawowej metody kwantowo-mechanicznej pozwalającej m. in. na obliczanie energii całkowitej układu atomowego.
- **Rozwinięcia klastrowego** (CE, *Cluster Expansion*) – narzędzia umożliwiającego modelowanie interakcji międzyatomowych i przewidywanie stabilności fazowej.

- **Symulacji Monte Carlo (MC)** – techniki statystycznej pozwalającej analizowanie termodynamiki układu, m. in. modelowanie wpływu temperatury i składu chemicznego na stabilność materiałów.

Należy podkreślić **podstawową rolę teorii funkcjonału gęstości w zaprezentowanych badaniach obliczeniowych**: parametry rozwinięcia klastrowego uzyskuje się z pewnej ograniczonej liczby obliczeń superkomórkowych DFT, a z kolei w symulacjach termodynamiki MC wykorzystuje się energie uzyskane z rozwinięcia klastrowego, już dla znacznie większej liczby możliwych konfiguracji atomowych. Dlatego w całości badania mogą być określone jako *ab initio* (z zasad pierwszych), co stanowi o ich dużym znaczeniu i przydatności, gdyż właściwości układów mogą być przewidywane (*predictive power*), bez udziału parametrów eksperymentalnych (oprócz uniwersalnych stałych fizycznych), do tego w sposób stosunkowo szybki i tani. Pokazanie tej możliwości stanowi jedną z głównych tez pracy, w sposób bardzo przekonujący obronionej.

Tak więc, zastosowanie powyższych metod umożliwiło dokładne przewidzenie interakcji między atomami, stabilności faz oraz temperatury przejścia porządek-nieporządek (ODTT), co jest kluczowe dla zrozumienia właściwości mechanicznych i odporności na promieniowanie badanych stopów.

Najważniejsze wyniki dotyczące stopów o wysokiej entropii (HEAs) to:

- Analiza stabilności fazowej wykazała, że w stopach W-Cr-Ta-Ti-V najsilniejsze oddziaływania występują między parami atomów Cr-V oraz Ta-W,
- Temperatura przejścia porządek-nieporządek (ODTT) była najniższa dla stopu W-Ta-Ti-V, co sugeruje, że może on tworzyć stabilny roztwór stały w szerokim zakresie temperatur,
- Wyjaśnienie eksperymentalnych obserwacji: praca wyjaśnia mechanizmy powstawania wydzielen bogatych w Cr i V w stopie W38-Ta36-Cr15-V11, który wykazuje wysoką odporność na promieniowanie. Obserwacje te są zgodne z danymi uzyskanymi w badaniach w *Los Alamos National Laboratory*.

Najważniejsze wyniki dotyczące materiałów SMART:

- Obecność Y w stopach W-Cr-Y obniża temperaturę segregacji Cr o 400 K, co wpływa na tworzenie się warstwy ochronnej tlenku chromu (Cr_2O_3).
- Dodatek Zr stabilizuje wydzielenia Y i poszerza zakres temperatur tworzenia ochronnej warstwy Cr, co jest kluczowe dla poprawy odporności stopów na utlenianie.

- Optymalizacja składu: Praca wskazuje, że stop $W70Cr29Y0.5Zr0.5$ jest optymalnym kompromisem między stabilnością warstwy ochronnej a zachowaniem szerokiego zakresu temperatur przejścia fazowego.

2. Ocena pracy

Rozprawa Damiana Sobieraja jest kompleksową i interdyscyplinarną pracą badawczą, łączącą inżynierię materiałową, fizykę ciała stałego oraz zaawansowane metody obliczeniowe. Autor przeprowadził systematyczne i szczegółowe badania nad kluczowymi problemami związanymi z projektowaniem stopów odpornych na ekstremalne warunki, jakie występują w reaktorach termojądrowych.

Jak już stwierdzono wyżej, największym atutem pracy jest zastosowanie zaawansowanych metod teoretycznych, które pozwalają na **przewidywanie właściwości materiałów, w szczególności ich stabilności, jeszcze przed ich syntezą eksperymentalną**. Takie podejście znacząco przyspiesza proces projektowania nowych stopów i może prowadzić do znacznego ograniczenia kosztów badań laboratoryjnych.

Warto również podkreślić, że wyniki pracy mają duże znaczenie praktyczne, ponieważ mogą zostać wykorzystane do optymalizacji składu stopów przeznaczonych do zastosowań w reaktorach syntezy termojądrowej, co ma kluczowe znaczenie dla przyszłości energetyki jądrowej.

Rozprawa jest przejrzysta i logicznie uporządkowana. Struktura obejmuje wszystkie istotne elementy:

- Wstęp** – przedstawia kontekst badań i uzasadnia ich znaczenie.
- Zakres badań, cele i hipotezy** – jasno definiuje problem badawczy i cele rozprawy.
- Metodologię obliczeniową** – dokładnie opisuje użyte metody i modele matematyczne.
- Wyniki i analizę** – podzieloną na sekcje dotyczące HEAs i SMART, co ułatwia śledzenie głównych ustaleń.
- Podsumowanie i perspektywy badań** – podkreśla najważniejsze wnioski i sugeruje kierunki dalszych badań.

Język pracy jest precyzyjny i zgodny z terminologią naukową. Wykresy i tabele są czytelne, a sposób prezentacji wyników – przejrzysty i zrozumiały.

Praca stoi na bardzo wysokim poziomie, jednak można wskazać kilka potencjalnych kierunków dalszych badań:

Wkład dynamiki sieci do energii swobodnej – atomy wchodzące w skład stopu znacznie różnią się masami, od 51 jma (V) aż do 184 jma (W), a to oznacza, że wkład oscylacyjny do energii swobodnej od poszczególnych atomów w stopie jest różny. Można to zbadać np. wykonując obliczenia *ab initio* związków dyspersyjnych fononów dla modelowego układu, i

wkłady oscylacyjne do energii swobodnej na atom, od poszczególnych atomów obliczyć z gęstości stanów fononowych rzutowanych na poszczególne atomy. Czy jest to wkład istotny można wstępnie oszacować biorąc pod uwagę tylko częstości oscylacji on-site obliczone na podstawie sił Hellmanna-Feynmana.

Optymalizacja sieci – atomy wchodzące w skład stopu różnią się także promieniami atomowymi, od 135 pm (W,V) do 180 Y. W opisie obliczeń DFT znajduje się informacja, że siły były relaksowane do wartości 10^{-3} eV/Å, czy zatem należy rozumieć, że uwzględnione zostały lokalne deformacje sieci i czy wiadomo jaki wkład do energii całkowitych na atom mają te deformacje? Wydaje się to być istotne przy parametryzacji rozwinięcia klastrowego, ponieważ może prowadzić do niepewności związanej z faktem, że lokalne deformacje (i towarzyszące im zmiany energii) zależą od konfiguracji atomów. Czy ta kwestia była rozpatrywana?

Nazwa HEAs a wyniki praktyczne – w stopie W₃₈-Ta₃₆-Cr₁₅-V₁₁, który wykazuje wysoką odporność na promieniowanie, stwierdzono eksperymentalnie powstawanie wydzielen bogatych w Cr i V, co również znalazło potwierdzenie w badaniach obliczeniowych przeprowadzonych w pracy. Występuje tu zatem silna segregacja faz. Czyli układ o stosunkowo niskiej entropii w porównaniu ze stopem idealnie losowym. Wydaje się to być w sprzeczności z nazwą „*High-Entropy Alloy*”. W tym kontekście pojawia się pytanie, jakie cechy stopu stanowią o jego odporności na promieniowanie, czy istnieje jakieś uniwersalne kryterium, i czy jego znajomość pozwoliłaby na projektowanie stopów „własnego pomysłu”?

Domieszka Y – ciekawym faktem jest duży wpływ niewielkiej domieszki Y w stopie W-Cr-Y na jego właściwości. Czy istnieje tu jakieś proste intuicyjne wytłumaczenie, poza kompleksowymi obliczeniami, np. istotnie większy promień atomowy Y w stosunku do W i Cr, i związana być może z tym „propagacja” deformacji sieci?

Eksperymentalna walidacja wyników – wskazane byłoby w przyszłości porównanie wyników obliczeń z większą liczbą danych eksperymentalnych, gdyż mogłoby to jeszcze bardziej wzmocnić wartość predykcyjną modelu.

Rozszerzenie badań na defekty i zanieczyszczenia – analiza wpływu nieidealnej struktury, np. defektów typu wakanse, na stabilność stopów mogłaby być istotnym krokiem w kierunku praktycznych zastosowań.

Zauważone drobne błędy merytoryczne i redakcyjne:

W opisie wzoru 3.4 znajduje się stwierdzenie: ‘where $T_k[n]$ is the kinetic energy of a system containing non-interacting atoms...’, a także dalej w tekście. Tutaj chodzi o niezależne elektrony, jednak wydaje się to swojego rodzaju „przejęzyczeniem”.

Na Rys. 9 skład W₁₅ i Cr₁₁ nie zgadza się ze składem podanym w podpisie W₁₁ i Cr₁₅.

3. Podsumowanie

Bardzo wysoko oceniam rozprawę doktorską mgr Damiana Sobieraja, rozprawa wnosi istotny wkład w rozwój wiedzy na temat projektowania materiałów odpornych na wysokie temperatury i intensywne promieniowanie neutronowe. Wyniki mogą być podstawą dla przyszłych badań nad nowymi stopami do zastosowań w energetyce termojądrowej, przemyśle lotniczym i innych dziedzinach wymagających ekstremalnie odpornych materiałów. Praca jako całość jest też potwierdzeniem jej głównej tezy, że teoretyczne metody obliczeniowe *ab initio* stanowią niezwykle pożyteczne narzędzie badawcze w badaniu materiałów, pozwalają bowiem na stosunkowo szybkie i tanie przewidywanie ich właściwości, wskazując kierunki badań technologicznych i eksperymentalnych.

Uważam, że rozprawa doktorska mgr Damiana Sobieraja spełnia wymogi związane z uzyskaniem stopnia doktora, zgodnie z artykułem 187 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 roku (Dziennik Ustaw z 2021 roku, poz. 478). Wnioskuje w związku tym do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa w Politechnice Warszawskiej o dopuszczenie mgr Damiana Sobieraja do dalszego postępowania, w celu nadania stopnia doktora w dziedzinie Inżynierijno-Technicznych, w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa.

Wnioskuje także o **wyróżnienie** pracy doktorskiej mgr Damiana Sobieraja ze względu na następujące jej aspekty:

1. Doniosłość tematyki badawczej dla nowoczesnych technologii.
2. Opanowanie i skuteczne zastosowanie złożonego obliczeniowego narzędzia badawczego o charakterze predyktywnym, bardzo użytecznego w badaniu nowoczesnych materiałów.
3. Ważne dla zastosowań wyniki badań dotyczących materiałów dla energetyki termojądrowej.
4. Praca spełnia kryterium punktacyjne Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa w Politechnice Warszawskiej: suma punktów czasopism, w których opublikowane są artykuły według punktacji MEN jest większa niż 240.

Dr hab. inż. Paweł Scharoch