

Prof. dr hab. Adam Kiejna
Wydział Fizyki i Astronomii
Uniwersytetu Wrocławskiego

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Marka Fedorova

pt. „Phase stability and properties of Fe-Cr-Mn-Ni alloys from first-principles modeling”

Praca została wykonana na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem prof. dr. hab. Krzysztofa J. Kurzydłowskiego i promotora pomocniczego dr. Jana Wróbla. Rozprawa bazuje na wynikach badań opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach, w dwóch artykułach, które są dołączone do rozprawy w postaci załączników:

- I. **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 modeling, *Physical Review B* **101** (2020) 174416.
- II. **M. Fedorov**, J.S. Wróbel, W. Chromiński, G. Cieślak, M. Płocińska, K.J. Kurzydłowski, D. Nguyen-Manh, Composition stability of single fcc phase in Cr-Fe-Mn-Ni alloys: First-principles prediction and experimental validation, *Acta Materialia* **255** (2023) 119047.

Stopy poczwórne Fe-Cr-Mn-Ni, charakteryzujące się dużą koncentracją wszystkich składników, należą do tzw. stopów o wysokiej entropii, które w ostatnich latach są intensywnie badane ze względu na różnorodne użyteczne właściwości, wykazywane w zależności od składu stopu, które mogą być wykorzystywane w różnych działach inżynierii materiałowej. Stopy metali przejściowych, Fe-Cr-Mn-Ni, cechują się dobrymi własnościami mechanicznymi oraz podwyższoną odpornością na promieniowanie. Z tych względów należą do jednych z najbardziej obiecujących kandydatów do potencjalnego wykorzystania w technologiach energetyki jądrowej. Wyniki badań doświadczalnych pokazują, że najlepsze właściwości mechaniczne oraz odporność na radiację wykazują stopy Fe-Cr-Mn-Ni krystalizujące w fazie metalicznej o czystej strukturze sieci regularnej centrowanej na ścianach (z ang. fcc), bez wytrąceń i współistnienia faz metalicznych o strukturze sieci regularnej przestrzennie centrowanej (ang. bcc), ale ich stabilność fazowa jest skomplikowana i zależy silnie od składu stopu i temperatury. Określenie optymalnego składu stopu wieloskładnikowego na drodze doświadczalnej jest prawie niewykonalne ze względu na ogromną liczbę możliwych układów i konfiguracji koniecznych do przebadania. Jedynym możliwym podejściem do tego zagadnienia jest posłużenie się metodami teoretycznymi. Na przestrzeni ostatnich dziesięcioleci, obliczenia kwantowo-mechaniczne bazujące na teorii funkcjonału gęstości (ang. DFT) uzyskały status najbardziej udanej metody fizyki ciała stałego i materiałów, i są powszechnie wykorzystywane do obliczania energii tworzenia i właściwości

materiałów o znanej strukturze krystalicznej i niezbyt dużych rozmiarach komórki elementarnej. Dla dużych komórek, lub gdy znalezienie optymalnej struktury wymaga przeszukania tysięcy typów struktur i konfiguracji atomów, np. w stopach, podejście to napotyka na ograniczenia. W takich przypadkach, przeprowadzenie obliczeń z pierwszych zasad jest możliwe poprzez zastąpienie wielocząstkowego równania Schrödingera przez hamiltonian modelowy, w którym zmiennymi są parametry porządku konfiguracyjnego powiązane z kilkoma parametrami oddziaływań. Zbudowanie takiego hamiltonianu, oddającego istotę oddziaływań pomiędzy atomami w stopie, umożliwia formalizm rozwinięcia na klastry (ang. cluster expansion) w którym energia stopu jest rozłożona na sumę wkładów od energii oddziaływania zarówno najbliższych sąsiadów, jak i klastrów tworzonych przez drugich i dalszych sąsiadów. Szybka zbieżność tego rozwinięcia pozwala na jego ograniczenie do oddziaływania klastrów złożonych z niewielkiej liczby atomów i jego wykorzystanie jako hamiltonianu modelowego do symulacji metodą Monte Carlo, które były wykonane także w tej pracy.

Napisana w języku angielskim rozprawa jest poprzedzona streszczeniami w językach angielskim i polskim. Układ pracy jest logiczny i przejrzysty. Jej zasadnicza część jest podzielona na cztery główne rozdziały, przedstawiające kolejno: wprowadzenie do tematyki rozprawy, jej cele i zakres, zastosowaną metodologię oraz omówienie wyników. Praca zawiera także krótkie podsumowanie i wnioski oraz sugestie dotyczące dalszych badań. Zamyka ją spis cytowanej literatury liczący 80 pozycji. We wstępie przedstawione jest krótkie uzasadnienie podjęcia tematu badań, wprowadzenie do zagadnienia stopów o wysokiej entropii oraz krótki przegląd stanu wiedzy na temat stopów międzymetalicznych zbudowanych z kilku głównych składników.

Rozdział drugi przedstawia zakres zaplanowanych badań teoretycznych, które obejmowały stworzenie wyczerpującej bazy danych przewidywanych struktur dla dwóch najbardziej stabilnych faz stopów Fe-Cr-Mn-Ni, o strukturze sieci regularnej centrowanej na ścianach (z ang. fcc) i regularnej przestrzennie centrowanej (ang. bcc) oraz obliczenia z pierwszych zasad energii tworzenia stopu dla wszystkich struktur tej bazy, rozszerzenie metody rozwinięcia na klastry na stopy poczwórne Fe-Cr-Mn-Ni i wykorzystanie jej do symulacji Monte Carlo struktury atomowej i obliczeń energii swobodnej Gibbsa tworzenia nanostopów o strukturze sieci fcc i bcc dla skończonych temperatur, przeprowadzenie wielowymiarowej analizy energii swobodnej Gibbsa tworzenia stopów i oszacowanie wkładu procentowego faz fcc do stopów Fe-Cr-Mn-Ni w zależności od ich składu i temperatury, dla całego przedziału zmienności koncentracji składników.

W rozdziale trzecim, podzielonym na dziewięć podrozdziałów, omówiona została metodyka prowadzonych obliczeń. Przedstawiono podstawy opisu kwantowo-mechanicznego układu złożonego z wielu atomów i teorii funkcjonatu gęstości (ang. Density

Functional Theory – DFT) oraz metody fal uzupełnionych rzutnikami (ang. PAW) do opisu oddziaływania elektronów z rdzeniami jonowymi, które są wdrożone w komercyjnym pakiecie programowym VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package), opracowanym na Politechnice Wiedeńskiej, który był wykorzystywany w pracy do obliczeń stanu podstawowego rozpatrywanych układów. Zdefiniowano także funkcje termodynamiczne służące do opisu stabilności stopów w temperaturze zera bezwzględnego – entalpię mieszania oraz entalpię tworzenia stopu, korzystając z tzw. diagramu wypukłej powłoki, przedstawiającego zależność entalpii tworzenia od koncentracji składników stopu. W kolejnych podrozdziałach, przedstawiono krótkie omówienie formalizmu rozwinięcia na klastry, symulacji Monte Carlo a także techniki CALPHAD (ang. CALculation of PHase Diagrams) obliczania diagramów fazowych. Omówiono wykorzystanie tych metod do obliczania stabilności faz w temperaturach skończonych, kiedy stabilność fazy jest określona nie tylko przez entalpię mieszania ale również przez wkład od entropii, poświęcając najwięcej uwagi entropii konfiguracji atomowej i entropii związanej z magnetyzmem, wnoszących decydujący wkład do entropii badanych układów. Omówiono metodę obliczania warunków równowagi faz uogólnioną na stopy wieloskładnikowe i wielofazowe takie jak Fe-Cr-Mn-Ni oraz omówiono sposoby budowania termodynamicznych baz danych wykorzystywanych w obliczeniach CALPHAD.

Rozdział 4. przedstawia dyskusję głównych wyników badań opublikowanych we wspomnianych wyżej dwóch artykułach doktoranta. W celu określenia przedziału zmienności koncentracji składników Fe-Cr-Mn-Ni, w którym występuje faza fcc, stworzona została termodynamiczna baza danych złożona z 1300. struktur fcc, dla których przeprowadzono obliczenia DFT energii tworzenia stopu. Ponieważ w obliczeniach rozwinięcia na klastry uwzględniane są struktury różniące się jedynie składem i konfiguracją atomów, baza danych mogła zostać ograniczona tylko do struktur z najbardziej stabilnym uporządkowaniem magnetycznym. Pozwoliło to ograniczyć bazę danych fcc do 835 struktur. Analiza obliczonych energii tworzenia stopów binarnych o strukturze fcc, występujących w stopach Fe-Cr-Mn-Ni, pozwoliła skonstruować tzw. diagramy powłoki wypukłej i określić skład stopu odpowiadający stanowi podstawowemu w temperaturze zera bezwzględnego. Obliczenia DFT z funkcjonalem uwzględniającym polaryzację spinową pozwoliły na przebadanie wpływu magnetyzmu na stabilność faz i na skonstruowanie magnetycznego diagramu fazowego fcc stopów Fe-Cr-Mn-Ni. W celu zbadania stabilności struktur w wyższych temperaturach, przeprowadzono symulacje metodą wymiennego Monte Carlo, w których do skonstruowania energii układu wykorzystano hamiltonian rozwinięcia na klastry, z oddziaływaniami pomiędzy atomami wyznaczonymi z obliczeń DFT. Obliczenia parametrów rozwinięcia na klastry wykonano przy użyciu ogólnie dostępnego oprogramowania ATAT (Alloy Theoretic Automated Toolkit) opracowanego przez van de Walle'a, Astę i Cedera. Przeanalizowano zależność entalpii tworzenia modelowych stopów binarnych, potrójnych i poczwórnych od

magnetyzmu i objętości przypadającej na atom. Analiza uporządkowania bliskiego zasięgu w stopach fcc Fe-Cr-Mn-Ni pozwoliła wykryć korelację pomiędzy temperaturą przejścia typu porządek-nieporządek i wytrącaniem się fazy $L1_0$ MnNi. Przebadanie rozmaitych modeli faz poczwórnych pozwoliło wykryć nieznaną w dotychczasowej literaturze fazę, będącą stanem podstawowym fcc dla układu Fe-Cr-Mn-Ni.

Przeprowadzone w **pracy I**, obliczenia układów modelowych faz fcc pokazały, że obszar stabilności fazy fcc, rozpatrywany z punktu widzenia entalpii tworzenia stopu, dobrze koresponduje z oszacowaniami doświadczalnymi. W rozdziałach 4.2 – 4.3 omówiono wyniki badań porównawczych stabilności faz bcc i fcc Fe-Cr-Mn-Ni przeprowadzonych w **pracy II**. W badaniach stabilności fazy bcc, zastosowano procedurę analogiczną do użytej w badaniach fazy fcc. Stworzona została termodynamiczna baza danych złożona z 1062. struktur bcc i ich energii tworzenia uzyskanych z obliczeń DFT. Podobnie jak dla fazy fcc, przeprowadzono analizę uporządkowania bliskiego zasięgu i zależności temperatury przejścia typu porządek-nieporządek od koncentracji składników stopu. W badaniach współistnienia faz fcc i bcc stosowano metodę CALPHAD z wykorzystaniem termodynamicznej bazy danych zbudowanej przez doktoranta z wielkości obliczonych z pierwszych zasad i dopasowanych do wyników symulacji Monte Carlo. Do obliczeń tych wykorzystano ogólnie dostępne oprogramowanie OpenCalphad. Obliczony skład fazowy stopów jest w dobrej zgodności jakościowej z dostępnymi danymi literaturowymi, jak również z wynikami doświadczalnymi uzyskanymi na WIM PW, które opisano w rozdziale 4.5. W rozdziale 4.4 przedstawiono poszerzoną dyskusję wyników właściwości magnetycznych stopów fcc.

Lektura rozprawy przekonuje recenzenta, że doktorant wykazał się bardzo dobrą znajomością zaawansowanych metod obliczeniowych z pierwszych zasad i dużą umiejętnością ich stosowania w badaniach złożonych układów, w szczególności do wyznaczania stabilności faz i własności fizycznych wieloskładnikowych układów stopowych. Wykazał się również dużymi umiejętnościami w przejrzystym opracowaniu, zwłaszcza graficznym, i jasnym omówieniu ogromnej liczby otrzymanych wyników.

Rozprawa jest na ogół napisana jasno i starannie zredagowana. Jej układ jest przejrzysty. Mój krytycyzm ogranicza się zasadniczo do, miejscami zbyt uproszczonego, opisu metodyki obliczeń stanu podstawowego układu wieloatomowego, przedstawionego w rozdziale 3.1. Z obowiązku recenzenta wymieniam zauważone drobne pomyłki i nieścisłości.

- Opisując układ wieloatomowy, złożony zasadniczo z elektronów i jąderek atomowych, doktorant milcząco wprowadził przybliżenie zamrożonego rdzenia, w którym wielociałowy hamiltonian (3.2) jest określony przez energię elektronów walencyjnych i energię rdzeni jonowych (zwanym w skrócie jonami). Zdaniem recenzenta, dla utrzymania jasności przekazu, pożądane byłoby krótkie wyjaśnienie tej zamiany.

- W hamiltonianie (3.2) oraz (3.3) położenia elektronów i jonów są błędnie oznaczone tymi samymi symbolami. Ponadto, w wyrażeniach (3.2) – (3.10) oraz w tekście je opisującym, położenia cząstek są wektorami i powinny być odpowiednio oznaczone. We wzorach (3.3) i (3.4) wyraz V_{int} reprezentuje nie „internal potential energy” lecz energię oddziaływania (ang. interaction) elektronów.

- Str. 21. Niektóre stwierdzenia wymagałyby uzupełnienia i/lub przeformułowania. W trzecim akapicie, pożądanym byłoby wspomnieć twierdzenie Blocha. Ostatnie zdanie tego akapitu sugeruje myląco, że metoda punktów specjalnych została po raz pierwszy zaproponowana przez Monkhorsta i Packa. Podobnie, kolejny akapit sugeruje, że historia pseudopotencjału zaczęła się od ultra-miękkich potencjałów Vanderbilt. Mylące jest także pierwsze zdanie ostatniego akapitu na tej stronie. Żeby było ono prawdziwe, wyrażenia „homogeneous electron density” i „for systems with homogeneous electron density” powinny zostać zmienione, odpowiednio na: „homogeneous local electron density” oraz „for systems with slowly-varying electron density”.

- Inne drobne pomyłki redakcyjne. Na str. 17. struktura sieci bcc została błędnie objaśniona jako „base-centered cubic”, a na str. 23., na rys. 3 brak jest oznaczenia na osi rzędnych.

Pragnę podkreślić, że wymienione drobne pomyłki i nieścisłości dotyczą jedynie informacji wstępnych i opisu podstaw teoretycznych metod wdrożonych w użytym oprogramowaniu i nie miały wpływu na przeprowadzone obliczenia i uzyskane wyniki. Nie umniejszają one także mojej wysokiej oceny wartości merytorycznej i wyników rozprawy.

Podsumowując, stwierdzam, że w recenzowanej rozprawie mgr inż. Mark Fedorov zaprezentował wysoki poziom ogólnej wiedzy teoretycznej w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Wyniki uzyskane przez doktoranta stanowią oryginalny i bardzo cenny wkład w poznanie stabilności i właściwości stopów poczwórnych Fe-Cr-Mn-Ni i mogą być wykorzystane w projektowaniu ich nowych zastosowań. Należy podkreślić, że wyniki badań zostały opublikowane w wysoko punktowanych czasopismach, w dwóch obszernych artykułach, w których doktorant jest pierwszym autorem.

Recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim (ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce) i dlatego wnoszę o dopuszczenie mgr. inż. Marka Fedorova do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania mu stopnia doktora.

Ze względu na szeroki zakres oraz wysoką jakość przeprowadzonych obliczeń i uzyskanych wyników, wnioskuję o uznanie rozprawy za wyróżniającą.



Wrocław, 2 marca 2024r.