

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

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Piotra Kwaśniaka  
pt. „Umocnienie roztworowe heksagonalnych stopów Ti  
modelowane z pierwszych zasad”**

Recenzowana praca dotyczy modelowania z pierwszych zasad procesów umacniania roztworowego stopów tytanu. Dzięki małej gęstości, wysokiej wytrzymałości i odporności na korozję tytan i jego stopy są, obok magnezu, kluczowymi materiałami wykorzystywanymi w przemyśle lotniczym, do konstrukcji maszyn o obniżonej masie i zmniejszonym zużyciu energii. Odporność na korozję i wysoka biogodność sytuuje tytan także w roli jednego z najważniejszych materiałów biomedycznych. Czysty tytan krystalizuje w strukturze sieci heksagonalnej gęstego upakowania ( $\alpha$ -Ti). W temperaturze 1155 K podlega przemianom fazowej do struktury sieci regularnej przestrzennie centrowanej ( $\beta$ -Ti). Odpowiedni dobór składników stopu i ich koncentracji pozwala kontrolować skład fazowy stopu i jego właściwości mechaniczne i fizykochemiczne. Dodatki podwyższające temperaturę przemiany  $\alpha \rightarrow \beta$  stabilizują fazę  $\alpha$ . Przewidywanie stabilności strukturalnej faz tytanu ma duże znaczenie poznawcze, ale przede wszystkim olbrzymie znaczenie praktyczne dla projektowania nowych gatunków stopów. Z tych względów wybór tematyki rozprawy należy uznać za aktualny i trafny.

Rozprawa jest oparta na wynikach pięciu prac współautorskich opublikowanych przez doktoranta, dołączonych w postaci załączników. Mgr. inż. Piotr Kwaśniak jest pierwszym autorem tych wszystkich prac. Podzielona na siedem rozdziałów, zasadnicza część rozprawy liczy 61 stron i zawiera 148 pozycji literaturowych, 23 ilustracje i wykresy oraz 4 tabele. Trzy pierwsze rozdziały stanowią wprowadzenie do tematyki badań prowadzonych przez doktoranta. Omówione zostały, podział i właściwości stopów Ti, kryteria oceny ich stabilności, oraz kierunki rozwoju zmierzające do poprawy ich wytrzymałości, przy utrzymaniu wymaganego poziomu plastyczności. Skupiają się one na analizie mechanizmów odkształcenia plastycznego oraz czynników odpowiedzialnych za umocnienie roztworowe  $\alpha$ -Ti i jego stopów. Opisane zostały dwa podstawowe procesy umożliwiające sterowanie aktywnością dyslokacji różnego typu w jednofazowych metalach o strukturze heksagonalnej:

umocnienie oraz zmiękczenie roztworowe. W rozdziale trzecim doktorant omówił podstawowy mechanizm odkształcenia plastycznego kryształów metali – poślizg dyslokacyjny i metody jego wyznaczania – z analitycznego modelu Peierlsa-Nabarro, oraz z alternatywnego podejścia polegającego na wyznaczaniu uogólnionej energii błędu ułożenia (UEBU) atomów. W modelu Peierlsa-Nabarro głównym celem jest wyznaczenie naprężenia krytycznego, wymaganego do przesunięcia dyslokacji o wektor Burgersa. To tzw. naprężenie Peierlsa, wyraża się poprzez pochodną całkowitej energii niedopasowania (z uwzględnieniem energii tarcia sieci) względem przemieszczenia. Naprężenie Peierlsa, przy niezmiennych wartościach stałych sprężystości, zależy eksponencjalnie od długości wektora Burgersa  $b$  i odległości międzyplaszczynowej  $d$ , rosnąc ze wzrostem  $b$  i z maleniem  $d$ . Klasyczny model Peierlsa-Nabarro, ze względu na założenia przyjęte do opisu dyslokacji w ośrodku izotropowym, nie pozwala na badanie dyslokacji w stopach. W metodzie UEBU gradient potencjału niedopasowania,  $\gamma$ , jest określony przez naprężenia powstające w czasie przemieszczania się dwóch części kryształu względem siebie, w płaszczyźnie poślizgu. Sam potencjał niedopasowania,  $\gamma$ , jest nazywany uogólnioną energią błędu ułożenia i stanowi miarę energii kryształu. Wyznaczenie rzeczywistego potencjału niedopasowania jest możliwe z obliczeń *ab initio*. Z przeglądu literatury dotyczącej aktualnego stanu wiedzy na temat wpływu różnych składników na umocnienie roztworowe w stopach  $\alpha$ -Ti, wynika, że wpływ ten jest wywierany na dwa sposoby: poprzez (i) zmianę właściwości sprężystych, związaną z różnicami wielkości atomów, (ii) zmianę właściwości chemicznych, związaną ze zmianami struktury geometrycznej i elektronowej zachodzącymi podczas przemiany fazowej. Dotychczasowe badania pozwalają stwierdzić, że umacnianie roztworowe jest wynikiem bezpośredniego oddziaływania składników atomowych stopu z rdzeniami defektów liniowych. Jednak charakter tych oddziaływań i ich skutki są wciąż słabo poznane. Przegląd stanu wiedzy przedstawiony przez doktoranta dobrze uzasadnia cel i zakres podjętych badań, które wraz z tezą rozprawy zostały sformułowane w rozdziale 4.

Rozdział piąty zawiera omówienie stosowanej metodyki badawczej. Otwiera go zarys kwantowo-mechanicznej teorii funkcjonału gęstości (ang. Density Functional Theory - DFT), na której oparte jest oprogramowanie wykorzystywane do obliczeń stanu podstawowego rozpatrywanych układów. W swoich obliczeniach doktorant wykorzystywał komercyjny pakiet programowy VASP opracowany na Politechnice Wiedeńskiej. VASP pozwala na uzyskanie bardzo dobrej dokładności i efektywności obliczeń badanych układów. Podano przybliżenia stosowane do opisu funkcjonału energii wymiany i korelacji, opis metody

pseudopotencjału oraz funkcji bazowych stosowanych w użytym oprogramowaniu. Do opisu oddziaływań elektronów z rdzeniami jonowymi zastosowano potencjały PAW. W dalszej części rozdz. 5., doktorant przedstawił zarys teorii sprężystości i omówił procedurę obliczeń stałych elastycznych oraz UEBU przy użyciu DFT, potrzebne do dyskusji wyników przedstawionych w rozdziale 6.

Lektura rozprawy przekonuje recenzenta, że doktorant posiada wysokie umiejętności w stosowaniu nowoczesnych metod obliczeń z pierwszych zasad i posługiwania się nimi do wyznaczania właściwości fizycznych badanych układów stopowych. Nieco gorzej oceniam jego umiejętność wyjaśniania podstaw fizycznych i szczegółów stosowanych metod. Opis podstaw DFT i metody pseudopotencjału przedstawiony na str. 42-45, jest na ogół poprawny ale niezbyt ścisły i zawiera mylące sformułowania. Ograniczając się tylko do kilku najważniejszych: w pierwszym z podstawowych twierdzeń Hohenberga-Kohna to, że energia stanu podstawowego układu oddziałujących elektronów jest unikatowym funkcjonałem gęstości elektronowej nie jest założeniem, jak pisze doktorant, lecz treścią udowodnionego twierdzenia. Sformułowanie podane przez doktoranta przedstawia raczej konsekwencje wynikające z faktu istnienia takiego funkcjonału. W sformułowaniu drugiego twierdzenia należy opuścić pierwsze słowo „istnieje”, bo to pierwsze z twierdzeń mówi o istnieniu unikatowego funkcjonału gęstości elektronowej. Opis na początku drugiego akapitu na str. 43 jest nieścisły i mylący. Potencjał wymiennie-korelacyjny opisuje efekty wymiany i korelacji - nie poprawkę związaną z tymi efektami. Sformułowanie doktoranta sugeruje, że potencjał ten jest mały, podczas gdy w rzeczywistości wkład od energii wymiany i korelacji jest porównywalny lub nawet większy od energii elektrostatycznej, w zależności od układu. Na marginesie, efekt korelacji jest w zasadzie efektem klasycznym nie kwantowym. Potencjał wymiennie-korelacyjny zawiera w sobie poprawkę ale pochodzącą od energii kinetycznej elektronów. Podobnie, zdanie zaczynające się od „Dodatkowo ...” jest mylące. Wyraz „Dodatkowo” powinien być opuszczony. Uogólnione przybliżenie gradientowe (GGA) jest mylnie tłumaczone jako „przybliżenie uogólnionego gradientu”. Opis metody pseudopotencjału wymaga również uściśleń. Oscylacje funkcji falowych elektronów walencyjnych w obszarze rdzenia jonowego – nie jądra atomowego – wynikają z warunku ich ortogonalności do funkcji falowych elektronów rdzenia. Pseudopotencjał zastępuje potencjał elektrostatyczny rdzenia jonowego i nie uwzględnia stanów energetycznych rdzenia. Stany te są uwzględnione w potencjałach PAW, które nie zwiększają „efektywności obliczeń” lecz ich

dokładność. W polskim opisie niepodana jest postać funkcjonału GGA stosowanego w obliczeniach.

Pragnę podkreślić, że wymienione wyżej niedociągnięcia dotyczą jedynie opisu podstaw teoretycznych wdrożonych w oprogramowaniu VASP i nie miały wpływu na uzyskane wyniki obliczeń przedstawione w załączonych publikacjach, które zostały omówione rozdziale 6. Podsumowanie wyników i ogólne wnioski z nich wynikające dla umocnienia roztworowego w  $\alpha$ -Ti zostały przedstawione w rozdziale 7.

Dwie pierwsze publikacje dotyczą właściwości sprężystych i kryterium plastyczności. W pracy opublikowanej w *Materials Science and Engineering A* (zał. 1) zbadano wpływ koncentracji tlenu na właściwości mechaniczne  $\alpha$ -Ti. Domieszkując  $\alpha$ -Ti atomami tlenu w lukach międzywęzłowych, na podstawie wyliczonych wartości ciepła tworzenia układu, stwierdzono, że najbardziej korzystnymi energetycznie są położenia o koordynacji oktaedrycznej. Wzrost koncentracji tlenu prowadzi do silnego wzrostu stałych elastycznych  $C_{55}$ ,  $C_{11}$  i  $C_{33}$ , i wyraźnej anizotropii właściwości sprężystych dla dużych koncentracji tlenu. Dla niskich koncentracji tlenu (ok. 1% at.) możliwe jest uzyskanie wzrostu sztywności stopu przy utrzymaniu jego dobrej plastyczności. W pracy opublikowanej w *Materials Chemistry and Physics* (zał. 2) zbadano możliwość dalszej optymalizacji właściwości mechanicznych stopów  $\alpha$ -Ti o niskiej zawartości tlenu poprzez tworzenie stopów potrójnych z atomami metalicznymi X (X= Ag, Al, G, Sc, Sn, Zn, Zr) podstawionymi w węzłach sieci tytanu. Przeprowadzone przez doktoranta obliczenia oddziaływania atomów tlenu ze składnikami stopowymi X pozwoliły zidentyfikować zasadnicze mechanizmy odpowiedzialne za tworzenie klastrów X-O i ich wpływ na właściwości mechaniczne  $\alpha$ -Ti. Stwierdzono dwa typy oddziaływań: dalekiego zasięgu (konfiguracyjne), z odległością równowagową atomów X-O równą kilku parametrom sieci, i bliskiego zasięgu (o charakterze chemicznym), występujące tylko w Sc-O, związane z konfiguracją pasma walencyjnego Sc.

Trzy pozostałe prace dotyczą obliczeń UEBU tytanu i jego stopów. W pracy opublikowanej w *Materials Letters* (zał. 3) badano wpływ domieszek pierwiastków (C, H, N, O) w położeniach międzywęzłowych na mechanizmy odkształcenia plastycznego  $\alpha$ -Ti. Doktorant zbadał wpływ domieszek na bariery energetyczne emisji dyslokacji częściowych w płaszczyźnie bazowej oraz możliwość tworzenia bliźniaków odkształcenia. Przeprowadzone obliczenia wykazały zmniejszenie wartości energii błędu ułożenia we wszystkich rozważanych układach a także, niewielką redukcję UEBU spowodowaną obecnością wodoru. Z obliczeń tych wynika, że do pełnego opisu właściwości plastycznych wymagane jest uwzględnienie wszystkich systemów

poślizgu. W pracy opublikowanej w *Physical Review B* (zał. 4) wykazano, że symetria sieci heksagonalnej skutkuje istnieniem dwóch różnych odległości międzypłaszczyznowych i rozszczepieniem systemów poślizgu. Komplikuje to opis i interpretację odkształceń plastycznych w kryształach heksagonalnych, gdyż wymaga określenia, który z rozszczepionych systemów, złożonych z tych samych płaszczyzn i kierunków poślizgu, jest systemem aktywnym (o mniejszym naprężeniu Peierlsa). W celu uzyskania tej informacji doktorant przeprowadził obliczenia UEBU stosując podejście obliczeniowe uwzględniające relaksację układu we wszystkich kierunkach, bazujące na metodzie „trącanej taśmy elastycznej” (ang. Nudged Elastic Band – NEB). Podejście to uwzględnia deformację plastyczną i poślizg pośredni w czasie obliczania krzywych  $\gamma$ , poprawiając zdecydowanie dokładność obliczanej energetyki poślizgu w kryształach, w dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi. Pozwoliło także stwierdzić, że system piramidalny poślizgu typu  $\langle a \rangle$  wykazuje odwrotną zależność Peierlsa. Oznacza to, że w systemie tym mechanizm odkształcenia jest niezgodny z modelem Peierlsa-Nabarro.

W ostatniej z prac, opublikowanej w *Acta Materialia* (zał. 5), bazując na tym, że zastosowanie metody NEB do obliczeń UEBU pozwala na dokładny opis procesu emisji i poślizgu dyslokacji, wyznaczono przebieg krzywych  $\gamma$  dla stopów  $\alpha$ -Ti, w celu identyfikacji mechanizmów ich umocnienia. Na podstawie obliczeń przeprowadzonych dla pięciu składników stopowych (Al, Sn, V, Zr, O), różniących się konfiguracją elektronową i położeniem w sieci, stwierdzono istnienie trzech podstawowych mechanizmów umocnienia stopów  $\alpha$ -Ti, powodowanych odpowiednio obecnością domieszek metali prostych, metali przejściowych i domieszek międzywęzłowych.

Za najważniejsze osiągnięcie rozprawy uważam odkrycie zjawiska rozszczepienia systemów poślizgu w kryształach heksagonalnych i zastosowanie metody NEB do obliczeń uogólnionej energii błędu ułożenia, uwzględniającej rzeczywiste odkształcenia sprężyste towarzyszące procesowi emisji dyslokacji, która umożliwia wyznaczanie rzeczywistych trajektorii poślizgu dyslokacji w kryształach. Równie ważnym osiągnięciem mgr. inż. Piotra Kwaśniaka jest identyfikacja i klasyfikacja trzech podstawowych mechanizmów umocnienia stopów  $\alpha$ -Ti w zależności od konfiguracji elektronowej i położeniu w sieci składników stopowych. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż wyniki uzyskane przez doktoranta zostały opublikowane w renomowanych czasopismach fizycznych i doczekały się już łącznie 29 cytowań (odpowiednio 7, 1, 12, 4, 5 - bez autocytowań) co bardzo dobrze świadczy o ich odbiorze w środowisku i dużej aktualności badań.

Rozprawa jest na ogół napisana jasno, poprawnym językiem i starannie zredagowana. Jej układ jest przejrzysty ale wątpliwości recenzenta wzbudza przedstawienie tez i celów pracy dopiero w rozdz. 4., zamiast określenia ich na początku rozprawy. Podobnie, uważam, że opis metody NEB powinien znaleźć się w rozdziale 5., zamiast w komentarzu do uzyskanych wyników (rozdz. 6). Jak każda praca, również i ta nie jest całkiem wolna od drobnych usterek lub pomyłek językowych, które tu wymieniam z obowiązku recenzenta.

- str. 23, w nazewnictwie systemów, angielski „basal” proponuję tłumaczyć jako „bazowy”.
- str. 26, zamiast „całkowanie po całym wymiarze  $x$ ” poprawniej będzie napisać „całkowanie po całym przedziale zmienności  $x$ ”.
- str. 28, wiersze 9-10, niepoprawny szyk zdania.
- Tabela 5.1, wzory przedstawiające energie nie są równaniami.
- str. 49, wiersz 2 i 6, w języku polskim podatność jest „na” coś, nie „do” czegoś.
- str. 50, wiersz 3, czy nie powinno być „układów stapianych” albo „rozcieńczanych” zamiast „stopowanych”?
- str. 53, wiersz 7, „spadek liczby gęstości stanów” zastąpić przez „spadek gęstości stanów”.
- str. 71, w bibliografii brak jest pozycji literaturowych [124] i [125].

Pragnę podkreślić, że wymienione drobne niedociągnięcia redakcyjne nie umniejszają mojej wysokiej oceny wartości merytorycznej rozprawy. Uważam, że doktorant wykazał się dobrą znajomością nowoczesnych metod obliczeniowych fizyki materiałowej i umiejętnością ich stosowania w badaniach złożonych układów metalicznych. Wyniki uzyskane przez mgr. inż. Piotra Kwaśniaka stanowią bardzo cenny wkład w poznanie procesów umacniania roztworowego stopów Ti i mogą być wykorzystane do projektowania nowych gatunków stopów o pożądanymi właściwościami mechanicznymi.

W konkluzji stwierdzam, że recenzowana praca doktorska zawiera nowe istotne wyniki i w pełni czyni zadość warunkom stawianym rozprawom doktorskim przez Ustawę z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym, dlatego wnoszę o dopuszczenie mgr. inż. Piotra Kwaśniaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wrocław, 23 lutego 2017r.

