

dr hab. inż. Tomasz Wejrzanowski
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej

RECENZJA

1. Ogólna charakterystyka pracy

Przedstawiona rozprawa koncentruje się na opracowaniu metodyki pozwalającej na symulację procesów samo- i interdyfuzji oraz zjawisk porządkowania atomowego w związkach międzymetalicznych. Tematyka ta wpisuje się w wieloletnie badania prowadzone w grupie Profesora Adama Kozubskiego.

Celowość podjęcia prac nad powyższym zagadnieniem oceniam bardzo wysoko. Analiza zjawisk dyfuzji w układach międzymetalicznych, a w szczególności, tych na bazie niklu i aluminium, stanowi istotny temat badawczy zarówno w aspekcie poznawczym jak i aplikacyjnym. Fazy międzymetaliczne na bazie NiAl o strukturze B2 ze względu na niską gęstość, odporność na utlenianie i wysoką granicę plastyczności, znajdują zastosowanie jako odpowiedzialne elementy strukturalne pracujące w podwyższonych temperaturach. Opis mechanizmów dyfuzji może mieć praktyczne znaczenie z punktu widzenia projektowania, wytwarzania tych materiałów, a także zrozumienia mechanizmów ich degradacji. Zastosowanie metod modelowania komputerowego w odniesieniu do badania zjawisk dyfuzyjnych na poziomie atomowym wydaje się podejściem nie tylko nowoczesnym i właściwym, ale także efektywnym.

Przedstawiona do recenzji rozprawa w języku angielskim obejmuje 133 strony, w tym: stronę tytułową, oświadczenie autora o oryginalności pracy i zgodności z ustawą o prawie autorskim i prawach pokrewnych, streszczenie w języku polskim i angielskim, podziękowania, spis treści, spis rysunków, tabel i algorytmów oraz spis symboli. W części zasadniczej praca zawiera się w 107 stronach i obejmuje 6 rozdziałów. W pracy przywołano 110 pozycji literaturowych ze zdecydowaną przewagą odwołań do czasopism międzynarodowych.

Analizowana rozprawa ma niemalże klasyczny układ, w którym wyniki własne oraz konkluzje poprzedzone są wstępem literaturowym i opisem metodyki. Niemalże klasyczny, ponieważ w części wyników Autor zdecydował się na wstawienie, w całości, treści dwóch publikacji, których jest współautorem. Ponadto opis metodologii zawiera elementy zaczerpnięte z literatury jak też

oryginalne opracowania Doktoranta. Dodatkowo rozdział poświęcony genezie pracy umieszczono przed faktycznym przeglądem literaturowym.

Niemniej jednak tak przyjęty sposób prezentacji nie utrudnia lektury pracy, a miejscami nawet sprawia wrażenie spójności implementowanych algorytmów z wiedzą dostępną w literaturze. Zabrakło jedynie wyraźnego podkreślenia tych elementów pracy, które stanowią oryginalne opracowanie Autora.

W układzie pracy brakuje też jasno wyróżnionego rozdziału obejmującego cel i zakres pracy. Niemniej jednak cel ten wskazywany jest m.in. w streszczeniu oraz podrozdziale opisującym motywację podjętych badań.

Część literaturowa obejmująca 25 stron skupia się na opisie mechanizmów dyfuzji zarówno w ujęciu fenomenologicznym jak i atomistycznym. Doktorant szczegółowo i precyzyjnie przedstawia zakres wiedzy w obszarze opisu mechanizmów dyfuzji, poczynając od układów jednoskładnikowych, poprzez układy dwu- i wieloskładnikowe, a kończąc na złożonych systemach wykazujących przemiany, którym towarzyszy wzajemne uporządkowanie atomów tzw. przemiany porządek-nieporządek i porządek-porządek. Taki sposób prezentacji zagadnienia prowadzi czytelnika krok po kroku od ogólnych do coraz bardziej szczegółowych rozważań, uwzględniających zarówno złożoność budowy badanych materiałów jak i czynników zewnętrznych takich jak temperatura czy ciśnienie.

W mojej ocenie zabrakło w tej części pracy opisu szerszego kontekstu badawczego uwzględniającego opis badanej grupy materiałów, ich zastosowań oraz praktycznych problemów, w których znajomość mechanizmów dyfuzji ma kluczowe znaczenie. Autor przechodzi od razu do omawiania mechanizmów dyfuzji, kwitując to jednym zdaniem, cytując „The phenomenon of mass transport in materials is of crucial importance in the theoretical and applied research because many different processes and properties of material are controlled and affected by the behaviour of single atoms.”

W części opisującej genezę pracy Doktorant trafnie zwraca uwagę na brak dostępnego w literaturze pełnego opisu mechanizmów dyfuzji w związkach międzymetalicznych o strukturze typu B2. Układy te, w odróżnieniu od typowych stopów dwuskładnikowych, cechują się porządkowaniem atomów, które towarzyszy wywołanej termicznie samodyfuzji poszczególnych składników. Literatura opisująca te zagadnienia wskazuje na istnienie wielu możliwych mechanizmów dyfuzji w takich układach. Niemniej jednak większość badań, zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych, wskazuje na istotność wakansów jako jednego z równowagowych (w danej temperaturze) lub nierównowagowych elementów struktury atomowej badanych materiałów.

Dlatego też za wyjątkowo trafne i właściwe uważam podjęcie analizy procesów dyfuzji z wykorzystaniem modelu w sposób bezpośredni uwzględniający tworzenie, migrację oraz

interakcję wakansów z atomami stanowiącymi składniki badanego związku. Autor równie trafnie precyzuje możliwości metodyczne symulacji wskazanych mechanizmów ujawniając wady dostępnych metod modelowania w skali atomowej, takich jak np. dynamika molekularna. Wybór metody Monte Carlo oraz jej szczególnych odmian, opartych na tzw. metodzie Czasu Rezydentnego (z ang. Time Resident) z zastosowaniem regularnej siatki położeń atomowych, uważam za optymalny zarówno z punktu widzenia opisu zjawisk jak i możliwości obliczeniowych.

Przechodząc do wspomnianej już metodyki pracy, należy podkreślić, że poza właściwym doбором samej metodyki Autor dokonał jej implementacji w postaci algorytmów numerycznych, co znalazło odzwierciedlenie w ich klarownym opisie w rozdziale poświęconym metodyce.

Rozdział ten obejmuje 17 stron opisu zarówno podstaw fizycznych zastosowanych metod jak i algorytmów umożliwiających ich implementację numeryczną. Zaczyna się on od prezentacji opisu oddziaływań lokalnych (międzyatomowych) ze szczególnym uwzględnieniem oddziaływań par atomów (z ang. pair interaction) oraz ich wypadkowej, definiowanej jako Hamiltonian typu Isinga, który pozwala określić efektywną energię konfiguracyjną wybranego, lokalnego obszaru struktury atomowej. W dalszej części Doktorant przedstawia podstawy metody Monte Carlo oraz już wspomnianej odmiany nazywanej Metodą Czasu Rezydentnego. Istotnym elementem opisywanej metodyki jest podrozdział dotyczący tworzenia i dynamiki wakansów w strukturze krystalicznej. Autor w sposób trafny i przemyślany dokonał adaptacji mechanizmu migracji wakansów stosując metody wykorzystywane w opisie wspinania się dyslokacji. Zaproponowany algorytm pozwala na częściowe wyeliminowanie wady modelu polegającej na braku możliwości zmian objętości materiału na skutek termicznych zmian równowagowej gęstości wakansów.

W każdym z podrozdziałów Autor, powołując się na literaturę, opisuje zarówno podstawy fizyczne jak i algorytmy numeryczne implementacji wspomnianych metod, bez wyraźnego wskazania elementów stanowiących własne opracowanie.

W tej części pracy Doktorant nie opisuje niestety poszczególnych parametrów zastosowanych metod oraz ich źródła. Szczególny niedosyt odczuwalny jest w kontekście opisu oddziaływań parowych, których poprawna definicja determinuje pozostałe wyniki obliczeń. Nieco bardziej szczegółowy opis parametrów symulacji znajduje się w załączonych do Wyników dwóch artykułach oraz w przywołanej tam literaturze. Niemniej jednak za zasadne uważałbym przedstawienie tak ważnych elementów w formie osobnego rozdziału lub podrozdziału w części metodycznej.

Dalszą część pracy, od strony 63 do 126, stanowią „Wyniki i wnioski”. Umieszczono tutaj dwa podrozdziały opisujące kolejno rezultaty symulacji procesu samodyfuzji z jednoczesną przemianą porządek-porządek w układach o strukturze typu B2 oraz wyniki bezpośredniej

symulacji procesu interdyfuzji (lub inaczej dyfuzji wzajemnej). Praca kończy się podsumowaniem, które Autor mylnie nazywa wnioskami. Część dotycząca samodyfuzji składa się z wstawionych bezpośrednio dwóch publikacji z czasopisma „Phylosophical Magazine”, które Autor wraz ze Współautorami opublikował w 2013 i 2017 roku. Należy tutaj zwrócić uwagę na niespójność spisu treści z przedstawioną w tym podrozdziale zawartością. Sprawia to wrażenie jakby Doktorant wstępnie miał zamiar wydobyć wyniki z publikacji i umieścić je w sposób spójny z całością pracy, ale ostatecznie zdecydował się na wstawienie pełnej treści publikacji. Za tym przypuszczeniem przemawia także odnośnienie się w dalszej części pracy do w zasadzie nieistniejącego rozdziału (np. strona 103 wers 22). Szkoda, że Autor nie przedstawił wyników tej części pracy w formie zgodnej z pozostałą częścią rozprawy. Poprzez to moim zdaniem zaburzył czytelny układ pracy, ale co istotniejsze, dokonał niepotrzebnych powtórzeń. Obydwa artykuły zawierają między innymi zbliżone opisy i rysunki w część wstępu i opisu metodologii.

Pomijając warstwę redakcyjną tej części pracy, a skupiając się na aspektach merytorycznych, należy podkreślić, że zaprezentowane wyniki pokazują skuteczne wykorzystanie opracowanej metodologii do symulacji złożonych mechanizmów dyfuzji w układach wykazujących przemiany prowadzące do wzajemnego porządkowania składników na poziomie atomowym. Do takich układów zaliczyć można związek metaliczny na bazie niklu i aluminium o strukturze typu B2, któremu to w pracy poświęcono najwięcej uwagi.

Opracowane modele i algorytmy, a w szczególności te wprowadzające w sposób bezpośredni do symulowanej struktury wakanse, są nowatorskie i stwarzają szansę dalszego wykorzystania w analizie złożonych procesów dyfuzyjnych także dla innych materiałów.

W tym kontekście niewielki niedosyt budzi brak zdefiniowania wyzwań naukowych, które Doktorant chciałby podjąć samodzielnie w przyszłości, lub też, które stanowiłyby inspirację dla innych badaczy do kontynuacji podjętych badań.

Przechodząc do wybranych uwag i pytań o charakterze szczegółowym, pragnę skupić się na fragmentach pracy, których rozwinięcie lub poprawa, w mojej ocenie poprawiłyby jakość przedłożonej rozprawy.

2. Uwagi i pytania szczegółowe do strony merytorycznej

- 1) W temacie pracy zawarto sformułowanie niejednorodne układy międzymetaliczne. Co Autor rozumie w tym kontekście pod pojęciem niejednorodności?
- 2) Jednym z najistotniejszych elementów modelu, który determinuje zarówno mechanizmy dyfuzji jak też ich kinetykę jest sposób definicji oddziaływań pomiędzy poszczególnymi elementami struktury atomowej (atomami składników i wakansami). W jaki sposób były określane takie oddziaływania?

- 3) W publikacji z Philosophical Magazine z 2017 roku, włączonej do pracy, założono możliwość występowania dwóch mechanizmów tworzenia się wakansów. Jeden z nich uwzględnia preferencje tworzenia się wakansów na jednej z podsieci, drugi zaś zakłada, że takich preferencji nie ma. Czy takie założenia są poparte obserwacjami eksperymentalnymi? Czy też Autor kierował się innymi przesłankami?
- 4) W nawiązaniu do powyższego. Czy takie preferencje są zależne od temperatury?
- 5) Opracowany model bazuje na stałej i dyskretnej siatce dozwolonych położeń atomów (z ang. rigid lattice). Z drugiej strony różna koncentracja poszczególnych defektów (wakansów lub atomów różnowęzłowych) wywołuje dystorsję sieci krystalicznej zmieniając odległości międzyatomowe. Czy opracowany model pośrednio uwzględnia takie efekty?
- 6) W Tabeli 5.1. oraz Tabeli 2 z artykułu Philosophical Magazine z 2017 roku przedstawiono energie oddziaływań parowych. Czy energie te dla tego samego systemu uporządkowania w tym samym związku międzymetalicznym nie powinny być takie same? Jeżeli energie te zależą nie tylko od typu struktury, ale także od składu chemicznego to nie byłoby właściwe używanie opisu danych stosowanych dla konkretnego materiału (np. B2-NiAl) zamiast B2-AB.
- 7) Z czego wynika zastosowana wielkość modelu – w przypadku modelowania samodyfuzji ok. 30 000 elementów i ok. 1 000 000 w przypadku modelu złącza dyfuzyjnego.

3. Uwagi do strony redakcyjnej

- 1) Doktorant zamieścił spis rysunków, tabel, algorytmów i symboli, co daje czytelnikowi dodatkową łatwość lektury pracy. Zabrakło jednak konsekwencji w opisie oznaczeń w samej treści pracy. Niektóre symbole opisane są bezpośrednio pod zależnościami, inne nie (np. równanie 2.12 i 2.13)
- 2) We wspomnianym już spisie treści, Rozdział 4 zawiera tytuły podrozdziałów, które nie znajdują odpowiedników we właściwym tekście.
- 3) W spisie literatury Doktorant odnosząc się do nazw czasopism raz posługuje się pełną nazwą, innym razem wstawia nazwę skróconą. Wymagałoby to ujednolicenia. W pozycjach literaturowych 31, 33, 45, 49, 50, 52 brakuje składu autorskiego.
- 4) Poziom języka angielskiego pracy zasługuje na uznanie. Pomimo tego Autor nie uniknął bardzo nielicznych błędów interpunkcyjnych, ortograficznych i gramatycznych.
- 5) W kilku miejscach Doktorant posłużył się, w mojej ocenie niewłaściwymi sformułowaniami, np. „history of the trajectory” – można zastąpić po prostu „trajectory”, lub simulation-based modelling – można zapisać np. numerical modelling.

Przedstawione niejasności oraz niedociągnięcia, nie umniejszają jednak końcowej oceny pracy.

4. Ocena końcowa rozprawy doktorskiej

Przedstawiona rozprawa doktorska należy do ważnego obszaru badawczego, związanego z opracowaniem metod symulacji dyfuzji w złożonych układach faz międzymetalicznych ze szczególnym uwzględnieniem stopów na bazie niklu i aluminium.

Mgr inż. Piotr Sowa, poprzez zgłębianie wiedzy w obszarze mechanizmów dyfuzji w wyżej wymienionych materiałach oraz jej implementacji w odpowiednich algorytmach numerycznych przeprowadził szereg analiz prowadzących do wyciągnięcia nowatorskich wniosków. Poprzez to dowiódł realizacji celu pracy, której wyniki w postaci opracowanych algorytmów mogą być adaptowane do analizy innych grup materiałów. Natomiast wyniki opisujące parametry procesów dyfuzji (np. współczynnik dyfuzji) dla konkretnej fazy międzymetalicznej stanowią istotną bazę do projektowania materiałów o optymalnych właściwościach.

Na podstawie powyższych stwierdzeń wyrażam opinię, że rozprawa doktorska mgr inż. Piotra Sowy pt. „Atomistyczne symulacje transportu masy w niejednorodnych układach międzymetalicznych” spełnia wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym (ustawa z dnia 14 marca 2003 r., tekst ujednolicony z dnia 29 września 2014 r.) i wnoszę o dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony.


Dr hab. inż. Tomasz Wejrzanowski