

Dr hab. inż. Paweł Stoch, prof. AGH
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych
30-059 Kraków
Al. Mickiewicza 30

Kraków 30.08.2022

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Marii Kosińskiej

„Właściwości mechaniczne i elektryczne polimerów narażonych na promieniowanie jonizujące”

opracowana na zlecenie Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej
z dnia 11 lipca 2022 roku

1. Charakterystyka ogólna pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Anny Marii Kosińskiej wykonana została pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Jacka Jagielskiego oraz dr Iwony Jóźwik, która pełniła funkcję promotora pomocniczego. Praca dotyczy określenia wpływu promieniowania jonizującego na właściwości elektryczne, mechaniczne i strukturalne wybranych rodzajów polimerów, które mogą lub też znajdują zastosowanie w przemyśle jądrowym. Podjęcie takiej tematyki jest niezwykle istotne z punktu widzenia projektowania, eksploatacji i przewidywania czasu pracy materiałów narażonych na działanie promieniowania jonizującego. Wydaje się to szczególnie istotne w obecnej chwili, gdy rozwijany i wdrażany jest stopniowo program Polskiej Energetyki Jądrowej. Podkreślić tutaj należy, że badania wpływu promieniowania na właściwości materiałów są zagadnieniem trudnym i podejmowanym przez nieliczne ośrodki naukowe w świecie. Problem ten jest szczególnie istotny w przypadku materiałów pracujących dla energetyki jądrowej gdzie działanie promieniowania i niejednokrotnie podwyższonej temperatury prowadzi do szeregu, często niepożądanych zjawisk, które limitują zastosowanie konkretnych materiałów. Do takich głównych problemów inżynierii materiałowej w zastosowaniach jądrowych zaliczyć można wzrost wytrzymałości i towarzyszący jej spadek plastyczności np. stali konstrukcyjnych. Wywołane jest to szeregiem zjawisk fizycznych związanych z formowaniem defektów, ich klastrowaniem i przyspieszeniem procesów dyfuzyjnych. W efekcie prowadzi to do występowania efektów makroskopowych związanych z formowaniem

pęcherzy, puchnięciem, zmianami wymiarów i kształtu elementów pracujących zwłaszcza w pobliżu rdzenia reaktora. Poznanie i prawidłowe przewidywanie tego typu zjawisk ma kluczowe znaczenie w ocenie realnego czasu pracy danego elementu. Pozwoli również na projektowanie i poszukiwanie nowych materiałów, które będą odporne na działanie specyficznego środowiska pracy reaktora jądrowego. Problemy te zaobserwowane w latach 70-tych ubiegłego wieku przyczyniły się do spowolnienia rozwoju energetyki jądrowej na świecie. Obecnie prowadzi się prace nad konstrukcją reaktorów nowej generacji (Gen. IV), w której przewidywana generacja defektów będzie znacznie większa. Stawia to wyzwania przed inżynierią materiałową w celu przewidywania i poszukiwania nowych materiałów odpornych na działanie tego specyficznego środowiska.

Jako metodę modyfikacji materiałów Doktorantka wybrała ich naświetlanie przy użyciu wiązek jonów, które wpływa podobnie na zmianę właściwości jak promieniowanie gamma, lecz jest dużo bardziej od niego wydajne. Pozwala to, w znacznie krótszym czasie, wygenerować ilość uszkodzeń na poziomie odpowiadającym pełnemu cyklowi pracy takiego materiału. Istotne również jest, że metoda nie powoduje aktywacji badanego materiału, jak może to mieć miejsce w przypadku innych rodzajów promieniowania. Natomiast trzeba mieć świadomość, że ze względu na swoją masę i ładunek elektryczny jony są dużo szybciej rozpraszane w materiale, a uszkodzenia mają raczej charakter powierzchniowy.

W swych badaniach Doktorantka skupiła się głównie na kauczuku butadienowo-akrylonitrylowym (NBR), kauczuku butadienowo-styrenowym (SBR), kauczuku naturalnym (NR) stosowanymi głównie w konstrukcjach mechanicznych np. do uszczelniania połączeń ruchomych. W przypadku tych materiałów na podkreślenie zasługuje bardzo skromna ilość danych literaturowych pod kątem wpływu promieniowania jonizującego na nie. Drugą grupę stanowiły polimery dość powszechnie stosowane w przemyśle jądrowym jak: poli(chlorek winylu) (PVC), kauczuk etylenowo-propylenowo-dienowy (EPDM) i politetrafluoroetylen (PTFE). Materiały te ze względu na znacznie szerszą ilość dostępnych danych literaturowych posłużyły jednocześnie jako punkt odniesienia pozwalający zwalidować proponowane podejście eksperymentalne.

Rozprawa doktorska została wydana w serii monografii doktorskich Politechniki Warszawskiej obejmuje 210 stron, na które składają się Podziękowania, Streszczenie, Abstract oraz 10 rozdziałów. Z czego dwa pierwsze poświęcone są uzasadnieniu podjęcia badań i wprowadzeniu czytelnika w tematykę związaną z promieniowaniem jonizującym, jego oddziaływaniem z materią jak również materiałami polimerowymi stosowanymi w przemyśle jądrowym. Cel i zakres pracy przybliżony został w rozdziale 3, a tezy badawcze zebrane zostały w rozdziale 4. Rozdział 5 zatytułowany „Część doświadczalna” poświęcony jest opisowi doboru i otrzymywania materiałów, które zostały przebadane w pracy. W rozdziale tym opisano również sposób defektowania analizowanych materiałów oraz stosowane metody badawcze. Główna część przeprowadzonych badań opisana została w rozdziale 6.

Rozdział 7 stanowi podsumowanie przeprowadzonych badań, a krótki opis dalszych perspektyw badawczych zebrany został w rozdziale 8. Rozdział 9 stanowi zebranie dotychczasowego dorobku naukowego Doktorantki. Spis literatury, jaką Autorka wykorzystwała do przygotowania rozprawy liczy 192 pozycje i stanowi rozdział 10 niniejszej rozprawy. Można zatem stwierdzić, że układ pracy jest klasyczny a ze względu na objętość należy ona do prac obszernych.

2. Ocena merytoryczna pracy

Część literaturowa pracy rozpoczyna się od Wprowadzenia (rozdział 1), w którym Doktorantka w zwięzły sposób przedstawia istotę problemu żywotności kabli i przewodów w elektrowniach jądrowych jak również problemy związane z ich awariami. Jednocześnie zwraca uwagę na problem starzenia kabli w środowisku działającym na nie promieniowanie jonizujące oraz podwyższonej temperatury pracy. Podkreśla również, że mechanizmy ich degradacji w takim środowisku nie są do końca poznane. Rozdział ten stanowi zatem motywację podjętych badań. W kolejnym rozdziale, na wstępie, przybliżona zostaje problematyka, charakterystyka oraz definicje podstawowych pojęć, jednostki związane z promieniowaniem jonizującym oraz naświetlaniem wiązkami jonów. Istotnym elementem tego rozdziału jest opis oddziaływania promieniowania z materią ze szczególnym uwzględnieniem zmian zachodzących w obrębie struktury i mikrostruktury materiałów polimerowych. Rozdział ten przybliży również czytelnikowi rodzaje materiałów polimerowych stosowanych w elektrowniach jądrowych oraz problemy z nimi związane. Dwa pierwsze rozdziały w sposób zwięzły, aczkolwiek bardzo rzeczowy wprowadzają czytelnika w poruszane zagadnienia i problematykę zasadniczej części pracy, która zarazem jest jej najciekawszą i najcenniejszą częścią. W pewnym sensie rozpoczyna ją rozdział 3, w którym zaprezentowany został cel i zakres pracy. Wg Autorki *„głównym celem pracy jest zbadanie wpływu wiązki promieniowania jonizującego na właściwości elektryczne, mechaniczne i strukturalne izolacji kabli a także uzyskanie informacji o właściwościach strukturalnych i funkcjonalnych polimerów poddanych działaniu wiązek jonów o wysokiej energii.”* W tym miejscu od pracy naukowej, a niniejsza rozprawa nią bez wątpienia jest, oczekiwałbym raczej czegoś więcej niż tylko proste „zbadanie”. Osobiście uważam, że cel powinien starać się rozwiązać jakiś problem naukowy, czyli np. raczej zamiast zbadanie sugerowałbym określenie. W dalszej części tego rozdziału zwięzłe przedstawiono zakres prowadzonych badań i uzasadniono zastosowanie naświetlania przy użyciu wiązek jonów do wytwarzania uszkodzeń w wybranych materiałach polimerach, które zostały 2 nim zdefiniowane. Rozdział 4 prezentuje tezy badawcze, które wg mnie zostały przedstawione prawidłowo i w późniejszej części pracy zostały udowodnione.

Rozdział 5 zatytułowany „Część doświadczalna” zawiera charakterystykę badanych w pracy materiałów polimerowych. Charakterystyka ta, z wyjątkiem wykonanych mieszanek kauczukowych, opiera się na ogólnie dostępnych danych literaturowych. W tym miejscu zabrakło mi informacji o źródle

pochodzenia i ewentualnie charakterystyce polimerów, które były poddane dalszym badaniom. Kolejna część rozdziału dotyczy opisu modyfikacji materiałów promieniowaniem jonizującym. Podrozdział ten otwiera bardzo cenny punkt dotyczący zastosowania symulacji z wykorzystaniem programu SRIM do wyznaczenia parametrów oddziaływania wysokoenergetycznych cząstek z analizowanymi polimerami. Symulacje te są bardzo cennym źródłem informacji dotyczących maksimum stopnia zdefektowania analizowanych materiałów. Pokazują one, że zależnie od materiału występuje ono na głębokości ok. 0.6-0.8 μm , a skorelowane z nim wartości dpa sięgają nawet ok. 800. Oznacza to bardzo silne defektowanie w tym obszarze. Można natomiast zauważyć, że wartość tego maksimum w zależności od materiału zmienia się od ok. 150 do ok. 800 dpa. Rodzi się zatem pytanie, wynikię z ciekawości recenzenta, co jest przyczyną tak znacznych różnic. Jednocześnie pokazuje to, że jest to proces zachodzący przy powierzchni i w głębszych warstwach materiał nie ulega modyfikacji. Ma to istotne znaczenie w późniejszym dobrze odpowiednich metod badawczych, gdzie najistotniejsze wydaje się skupienie na metodach, w których sygnał pochodzi z warstw w pobliżu powierzchni jak np. spektroskopia Ramana. Program SRIM jako parametry wejściowe wykorzystuje gęstość materiału, jego skład pierwiastkowy, energię wybicia atomu z pozycji węzłowej. Tych informacji zabrakło mi w tym rozdziale. Dodatkowo sugerowałbym, żeby skoro praca napisana jest w języku polskim rys. 5.9-5.13 też powinny być opisane w języku polskim. Dalszą część rozdziału stanowi opis metod analitycznych stosowanych w pracy. Analizowane materiały badane były z zastosowaniem: skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektroskopii w podczerwieni (FT-IR), spektroskopii Ramana, skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), nanoindentacji, badaniom tribologicznym, statycznej próbie rozciągania, pomiarom oporności elektrycznej.

Najobszerniejszy, a zarazem najbardziej istotny z punktu widzenia pracy jest rozdział 6 zawierający wyniki eksperymentalne wraz z dyskusją. Rozdział ten otwierają badania mikrostruktury polimerów przed i po naświetlaniu. Na zamieszczonych zdjęciach powierzchni oraz przelomów wyraźnie widać, że stosowana metoda wytwarzania uszkodzeń ogranicza się do warstw powierzchniowych, co jest zgodne z wynikami symulacji programem SRIM. Kolejny podrozdział zawiera wyniki badań FT-IR dla poszczególnych materiałów polimerowych. W każdym z przypadków zestawione zostały wyniki przed jak i po naświetlaniu materiału różnymi fluencjami jonów helu. Na podstawie przeprowadzonych badań Autorka zidentyfikowała i przypisała odpowiednio zaobserwowane pasma do odpowiednich typów drgań wiązań. Należy, w tym miejscu zwrócić uwagę, że w każdym z analizowanych przypadków obserwuje się dość istotne zmiany na widmach FT-IR związane ze stopniowymi zmianami w obarże ich struktury, co wg Doktorantki świadczy o stopniowej degradacji polimerów. W ogólność badania FT-IR wskazały, że degradacja polimerów przebiega na drodze zrywania wiązań C-H i stopniowego uwalania wodoru, a następnie utleniania materiałów podczas naświetlania. Komplementarną metodą badawczą do FT-IR jest spektroskopia Ramana, której wyniki

zestawione zostały w następnym podrozdziale. W pierwszej kolejności Autorka prezentuje dane dla PTFE i stwierdza, że: „zaobserwowano wzrost krystaliczności, o czym świadczy wzrost intensywności sygnału w zakresie 700cm^{-1} ”. Rzeczywiście można stwierdzić, że pasmo to jest najsilniejszym. Szkoda, że Doktorantka nie dokonała przypisania tego pasma do odpowiedniego rodzaju drgań. Podobnie zresztą w przypadku dość intensywnych pasm w okolicy 290 i 390 cm^{-1} . Może jest to wynikiem prezentacji na rys. 6.9, aczkolwiek nie do końca widoczny jest wzrost intensywności tego pasma, np. dla największej fluencji wygląda na mniej intensywne niż dla materiały wyjściowego. W tym miejscu wydaje mi się konieczny nieco głębszy komentarz dlaczego akurat wzrost intensywności tego pasma świadczy o wzroście krystaliczności. W przypadku pozostałych materiałów obserwuje bardzo istotne zmiany w obrębie struktury związanych z tworzeniem wiązań C-C i C=C (pasma D i G). W efekcie nawet dla najniższych fluencji jonów tylko te dwa pasma są obecne na widmach Ramana, a zanikają pasma charakterystyczne dla poszczególnych materiałów. W tym miejscu należy zwrócić uwagę na powierzchniowy i lokalny charakter badań ramanowskich. Standardowo pomiar spektroskopii Ramana wykonuje się w punkcie, którego średnica jest ok. $1\ \mu\text{m}$. W przypadku zmian powierzchniowych różnica w widmie pomiędzy pojedynczymi punktami może być znaczna. Dlatego też bardzo często stosuje się uśrednienia widma pochodzącego z kilku punktów. Niestety tej informacji nie znalazłem w pracy. Charakterystykę przemian fazowych występujących w analizowanych materiałach zawarta została w podrozdziale 6.4. Prowadzona ona była z zastosowaniem metody skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC. W tym przypadku doktorantka skupiła się głównie na analizie zmian efektów związanych z temperaturą zeszklenia. Zaobserwowała ogólną tendencję do obniżania temperatury zeszklenia w wyniku naświetlania, co tłumaczy zjawiskiem sieciowania i pękania łańcuchów polimerowych. Badania nad strukturą i jej zmianami wywołanymi promieniowaniem kontynuowane są z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiej w podrozdziale 6.5. W tym przypadku oprócz analizy składu fazowego Doktorantka wyznaczyła stopień krystaliczności oraz rozmiar krystalitu. Analiza stopnia krystaliczności w przypadku materiałów, które mogą cechować się znacznym udziałem fazy amorficznej jest ważnym i istotnym wynikiem. Niestety zabrakło mi bardziej szczegółowego opisu w jaki sposób analiza taka była przeprowadzona. Dostajemy tylko informację, że zostało to oszacowane „dzięki dekonwolucji pików”. Podobnie sprawa ma się z wyznaczeniem rozmiaru krystalitu. Dowiadujemy się, że zostało to wykonane programem „Full Pro Suite”. Podejrzewam, że chodzi raczej o program FullProf Suite i pomiar szerokości refleksu lub refleksów. W moim mniemaniu niefortunne jest też określenia „refleks od fazy amorficznej”. Raczej przyjęto się mówić o podniesieniu tła lub amorficznym halo. W kolejnych trzech podrozdziałach zebrane zostały właściwości mechaniczne analizowanych polimerów. Jeden z ważniejszych wniosków płynących z badań mechanicznych to wzrost twardości warstwy powierzchniowej polimeru wskutek naświetlania wywołany najprawdopodobniej efektem sieciowania. Wynik ten dobrze koreluje z badaniami tribologicznymi i wyraźnym spadkiem

współczynnika tarcia, czy też spadkiem wytrzymałości na rozciąganie. Kolejną wielkością badaną były pomiary oporności elektrycznej polimerów przed i po naświetlaniu. Z punktu widzenia projektowania i eksploatacji kabli elektrycznych parametr ten a zwłaszcza jego zmiany, wskutek promieniowania, mają istotne znaczenie przy przewidywaniu potencjalnych awarii. Ciekawym wnioskiem płynącym z tych badań jest spadek oporności polimerów po zaabsorbowaniu odpowiednio wysokiej dawki promieniowania. W pewnym sensie wynik ten potwierdza wcześniejsze obserwacje zmian w obrębie struktury związane z uwalnianiem wodoru i stopniowym ich przechodzeniem w strukturę grafitową. Potwierdza to tym samym, że promieniowania jonizujące istotnie pogarsza właściwości izolacyjne warstw polimerowych. W efekcie przeprowadzonych badań twardości oraz oporności elektrycznej Autorka zauważyła interesującą korelację pomiędzy tymi dwoma parametrami. Dla wszystkich badanych materiałów zaobserwowała, że wzrostowi twardości towarzyszy spadek oporności elektrycznej. Ważną z punktu widzenia eksploatacji materiałów obserwacją jest stwierdzenie, że przy wzroście twardości do ok. 40 % maksymalnej twardości materiały te zaczynają znacząco tracić swoje właściwości izolacyjne a po osiągnięciu wartości ok. 80 % tracą je zupełnie. Obserwacja ta prowadzi do stwierdzenia, że pomiary twardości można wykorzystać jako wskaźnik degradacji właściwości izolujących materiałów polimerowych. Analogiczną obserwację autorka poczyniła również dla próbek naświetlanych fotonami. Wskazuje to na swego rodzaju ogólność przyjętego podejścia. Proponowałabym natomiast aby w przyszłości, pomimo że badania wykonywane są zgodnie z normą PN-85 C-04259/01, zastąpić pojęcie rezystancji elektrycznej bardziej ogólnym pojęciem oporności właściwej, czy też powierzchniowej. Z drugiej strony wydaje się, że Autorka jest świadoma tego faktu, gdyż na Rys. 7.2 posługuje się już pojęciem znormalizowanej rezystancji.

Zasadniczą część pracy zamyka rozdział 7 pt. „Podsumowania i wnioski”. Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że mechanizm degradacji materiałów polimerowych przez promieniowanie jonizujące związany jest z odrywaniem i uwalnianiem atomów wodoru. Skutkuje to, w pierwszej kolejności jego sieciowaniem, a później pękaniem łańcucha głównego. Prowadzi to do częściowego ich utleniania na powierzchni, co dodatkowo przyspiesza proces ich degradacji. Istotnym wnioskiem praktycznym jest stwierdzenie, że obserwowany wzrost twardości może prowadzić do zmniejszenia siły tarcia i znacznego spadku zużycia, gdy wykorzystywane są jako materiały elastomerowe pracujące w siłownikach pneumatycznych. Kolejnym istotnym wnioskiem płynącym z prowadzonych prac, a mającym duże znaczenie praktyczne, jest wspomniana wcześniej zależność oporności elektrycznej od twardości. Pozwala to na podstawie badania twardości oszacować stan izolacji w instalacjach narażonych na działanie promieniowania jonizującego. Na zakończenie Autorka planuje w dalszym ciągu kontynuować rozpoczętą tematykę badawczą. Temat ten jest szczególnie istotny z perspektywy jej pracy w NCBJ, które przygotowuje się do pełnienia funkcji Technology Support Organization (TSO) w ramach Polskiego Programu Energetyki Jądrowej.

Recenzowano pracę, jak każda tego typu praca, oprócz wspomnianych powyżej uwag bardziej o charakterze merytorycznym zawiera pewne usterki edytorskie i gramatyczne dotyczą przede wszystkim tzw. literówek, których zważywszy na obszerność pracy jest relatywnie niewiele oraz pewne żargonowe sformułowania przykładowo typu:

- „rozpaść się do niższego stanu energetycznego” – jądro atomowe przy emisji fotonu gamma raczej przechodzi do niższego stanu energetycznego, a nie rozpada się
- „rozszczepienie wiązania C-H” – raczej chodzi o zerwanie wiązania
- „przewodność próbki” – pytanie tylko jaka, najprawdopodobniej elektryczna
- „kabel skażony”, „materiał skażony” – dla określenia materiału zdemontowanego z reaktora Maria

Należy również podkreślić, że Doktorantka posiada już spory dorobek publikacyjny. Jest współautorką 6 publikacji, których tematyka jest bezpośrednio związana z recenzowaną pracą. Wszystkie one ukazały się w uznanych czasopismach naukowych posiadających współczynnik wpływu IF. Potwierdza to dodatkowo oryginalność proponowanego przez Autorkę podejścia oraz stosowanej interpretacji wyników. Jest to też swego rodzaju ułatwienie dla recenzenta, ponieważ przynajmniej część z uzyskanych rezultatów został już wcześniej oceniona przez niezależnych ekspertów w danej dyscyplinie. Oprócz publikacji związanych z przedstawioną pracą Doktorantka jest współautorką kolejnych 10 pozycji również w czasopismach posiadających współczynnik IF oraz współautorką 5 wystąpień konferencyjnych. Biorąc pod uwagę, że Doktorantka znajduje się na początku swojej kariery naukowej jej dorobek jest już bardzo znaczący.

Oceniając całość pracy należy stwierdzić, że stanowi ona bardzo oryginalne podejście do opisu problemu wpływu promieniowania jonizującego na właściwości strukturalne i użytkowe materiałów polimerowych. Sposób przedstawienia wyników badań oraz ich interpretacja wskazują na bardzo dobre przygotowanie Doktorantki w zakresie inżynierii materiałowej. Szczegółowy opis przeprowadzonych eksperymentów i bardzo klarowny sposób interpretacji uzyskanych wyników badań stawia recenzenta w kłopotliwej sytuacji, gdyż niejednokrotnie trudno z nimi polemizować. Natomiast wymienione przez mnie drobne potknięcia w żadnym stopniu nie umniejszają mojej wysokiej oceny recenzowanej pracy i całości dorobku mgr inż. Anny Marii Kosińskiej.

3. Wniosek końcowy

Opiniowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r., poz. 1789 z późn. zm.), a także przepisami ustawy z dnia 03 lipca 2018 r. – Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U., poz. 1669, z późn. zm.) oraz ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.) i na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Anny Marii Kosińskiej do publicznej

obrony rozprawy przed Radą Naukową Dyscypliny Inżynieria Materiałowa na Politechnice Warszawskiej.

Paweł Stoch