

Prof. dr hab. inż. Maciej Sitarz

Kraków 26.08.2022

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych
30-059 Kraków
Al. Mickiewicza 30

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Frelek-Kozak pt. „*Wpływ zawartości chromu oraz metody konsolidacji na strukturę, właściwości mechaniczne oraz odporność radiacyjną stali typu ODS*”

opracowana na zlecenie Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa
Politechniki Warszawskiej

1. Charakterystyka pracy

Praca doktorska Pani mgr inż. Małgorzaty Frelek-Kozak poświęcona jest otrzymywaniu różnymi metodami oraz charakterystyce stali ferrytycznych o zmiennej zawartości chromu, wzmacnianych dyspersyjnie tlenkiem itru (Y_2O_3), które mogą znaleźć zastosowanie przy budowaniu tzw. reaktorów jądrowych IV generacji.

Szeroko komentowane w ostatnich latach problemy związane z tzw. efektem cieplarnianym, będącym w głównej mierze skutkiem nadmiernej emisji CO_2 wynikającej ze spalaniem różnego rodzaju paliw kopalnych jest motorem napędowym rozwoju różnego rodzaju nisko- lub wręcz zeroemisyjnych technologii pozyskiwania energii. Jasnym jest jednak, że najbardziej popularne obecnie odnawialne źródła energii w postaci farm wiatrowych czy fotowoltaicznych, ze względu na ich specyfikę, nie są w stanie zapewnić ciągłych i niezawodnych dostaw odpowiedniej ilości energii niezbędnej dla zaspokojenia potrzeb społecznych i gospodarczych. Dodatkowo obecna trudna sytuacja międzynarodowa i związane z tym ograniczenia w dostępności niezawodnych dostaw tradycyjnych źródeł energii (węgiel, gaz, ropa) sprawiają, że



energetyka jądrowa wydaje się mieć przed sobą czas renesansu. Pomimo szeroko komentowanych w mediach obaw związanych z bezpieczeństwem, które bezpośrednio wynikają z katastrof w Czarnobylu i Fukushima, czy mniej znanej Three Mile Island, energetyka jądrowa jest uważana za bezpieczną, a w dodatku zeroemisyjną technologię pozyskiwania energii. W tym kontekście mowa jest oczywiście o nowoczesnych konstrukcjach czyli tzw. reaktorach generacji III+ i obecnie rozwijanych generacji IV, które pozwalają zarówno na znaczące wydłużenie czasu pracy reaktora jak i maksymalizację wykorzystania paliwa jądrowego, co w ostatecznym rozrachunku pozwala zminimalizować problemy związane z utylizacją odpadów radioaktywnych. Ponadto Generacja IV reaktorów jądrowych, ze względu na ich specyfikę umożliwia przetwarzanie wcześniej wyprodukowanych odpadów jądrowych (reaktory prędkie). Oczywiście osiągnięcie tych założeń jest bardzo trudne z punktu widzenia doboru materiałów konstrukcyjnych, gdyż warunki pracy w tego typu reaktorach są niezwykle wymagające tj. temperatura w zależności od konstrukcji od 500 °C do ok. 1000 °C, wielowymiarowe naprężenia, silny strumień neutronów prędkich, agresywne środki chłodzące itp. Co niemniej istotne materiał musi zachowywać swoje własności w tych warunkach pracy w bardzo długiej perspektywie czasowej, sięgającej nawet 80 lat.

W tym zakresie stale ferrytyczne wzmocnione dyspersyjnie różnymi trudnotopliwymi tlenkami, ze względu na swoje specyficzne własności fizykochemiczne i mechaniczne, stanowią obecnie jedne z najbardziej perspektywicznych materiałów z punktu widzenia projektowania reaktorów jądrowych IV generacji. Wprowadzenie do stali ferrytycznych trudnotopliwych tlenków, poza niewątpliwymi zaletami, w postaci przede wszystkim znaczącej poprawy odporności termicznej i radiacyjnej, niesie ze sobą również wiele problemów związanych w głównej mierze z ich otrzymywaniem (szczególnie w dużej skali). Kłopoty te sprawiają, że konieczne jest zastosowanie niestandardowych metod otrzymywania tych materiałów tj. metod mechanicznej syntezy i następnie konsolidacji proszków metali.

Mając to wszystko na uwadze w ramach rozprawy doktorskiej Autorka zaproponowała wykorzystanie stali ferrytycznych wzmocnianych dyspersyjnie Y_2O_3 otrzymywanych poprzez konsolidację proszków trzema różnymi metodami tj. iskrowego

spiekania plazmowego (SPS), izostatycznego prasowania na gorąco (HIP) i ekstruzji na gorąco (HE).

Uważam podjęcie takiego tematu za jak najbardziej uzasadnione i niezmiernie interesujące zarówno z naukowego jak i utylitarneho punktu widzenia.

Ocenianą rozprawę doktorską należy zaliczyć do gatunku typowych jeżeli chodzi o standardy prac doktorskich, gdyż została przedstawiona w tradycyjnej formie tj. monografii. Układ pracy jest klasyczny i jak większość tego typu prac składa się z ośmiu głównych części tj. Wstępu, Analizy aktualnego stanu wiedzy, Hipotezy badawczej, Części eksperymentalnej, Analizy i dyskusji wyników, Podsumowania i wniosków, Danych literaturowych oraz Perspektyw dalszej pracy. Do pracy dołączony jest ponadto dorobek naukowy Autorki. Na podkreślenie zasługuje również zamieszczenie bardzo przejrzystego opisu wszystkich stosownych w pracy skrótów. Jest to obecnie bardzo dobry zwyczaj, który znacząco ułatwia lekturę pracy.

2. Ocena merytoryczna pracy

W pierwszych dwóch rozdziałach pracy (poza abstraktami) Autorka przedstawiła zwięzłe wprowadzenie (rozdział I) oraz następnie szeroką analizę literatury związanej z tematyką rozprawy doktorskiej (rozdział II). Autorka uwzględniła 171 pozycji literaturowych opublikowanych w zdecydowanej większości po 2010 roku. Tak duża liczba cytowanych prac oraz ich „świeżość” jednoznacznie wskazują na aktualności podjętej tematyki oraz rozeznanie, a co za tym idzie i wiedzę Autorki, w zakresie podjętej tematyki. Rozdział II będący analizą aktualnego stanu wiedzy związanej z tematyką rozprawy doktorskiej podzielony jest na trzy duże podrozdziały dotyczące odpowiednio: Skutków oddziaływania promieniowania z metalami (podrozdział A), Wyzwań w doborze materiałów konstrukcyjnych w instalacjach jądrowych (podrozdział B) oraz metod wytwarzania stali typu ODS (podrozdział C).

Materiałami konstrukcyjnymi w reaktorach jądrowych są najczęściej różnego rodzaju stopy metali, stąd też zrozumienie skutków oddziaływania pojawiającego się w trakcie reakcji jądrowych różnego rodzaju promieniowania (α , β , γ , elektronowe) jest

kluczowe z punktu widzenia doboru materiałów. Przedstawiona analiza literatury pozwala uświadomić sobie skalę problemów z jaką mamy do czynienia w sytuacji długotrwałego oddziaływania silnego promieniowania na materiały metaliczne. Takie oddziaływanie doprowadza z czasem do dramatycznych zmian zarówno kształtu jak, co jest związane ze zmianą objętości materiału (efekt puchnięcia) oraz kilkukrotnego wzrostu ich twardości i spadku plastyczności, a co za tym idzie również gwałtownego wzrostu kruchości. W tym zakresie kluczowa jest analiza powstających w wyniku oddziaływania promieniowania różnego rodzaju defektów strukturalnych oraz ich wpływu na lokalny stan naprężeń sieci krystalicznej, a co za tym idzie lokalną zmianę własności fizyko-chemicznych i mechanicznych materiału. Akumulacja powstałych defektów radiacyjnych widocznych jako zmiany strukturalne doprowadza globalnie do objawiających się wspomnianymi wcześniej zmianami kształtu i objętości materiału. Autorka zwięźle i jasno przeanalizowała możliwe defekty strukturalne oraz uwypukliła ich wpływ na pęcznienie materiałów, tzw. kruchość helową, wzrost ich kruchości i twardości, towarzyszący temu spadek granicy plastyczności oraz segregację składników stopowych i spadek odporności korozyjnej. Jest to niezmiernie istotne, gdyż wymienione zjawiska są kluczowe z punktu widzenia własności fizyko-chemicznych materiałów metalicznych poddanych działaniu jonizującego promieniowania, a co za tym idzie są kluczowe dla zakładanej długotrwałej bezawaryjnej eksploatacji reaktorów jądrowych IV generacji.

Ta analiza była dla Autorki punktem wyjścia, jeżeli chodzi o dobór materiałów konstrukcyjnych. Jak już wspominałem materiały te muszą cechować się wieloma, często rozbieżnymi, specyficznymi własnościami funkcjonalnymi, co sprawia, że nie istnieje jeden idealny materiał będący panaceum na wszystkie „choroby” materiałów konstrukcyjnych dla reaktorów jądrowych. Istotna jest tu świadomość Autorki, co do konieczności „pójścia” na pewien kompromis tj. zaprojektowania takiego materiału, który, pomimo wielu możliwych niedoskonałości będzie akceptowalny z punktu widzenia zaplanowanych zastosowań. Przedstawiona analiza literatury pozwoliła Jej na wytypowanie składów chemicznych stali ferrytycznych wzmacnianych dyspersyjnie trudnotopliwymi tlenkami. Wprowadzenie trudnotopliwych tlenków jest niezmiernie

korzystne, gdyż, w połączeniu z odpowiednim doбором osnowy stali, pozwala na uzyskanie pożądanych parametrów mechanicznych. Dane literaturowe wskazują jednocześnie, że otrzymywanie takich materiałów jest bardzo trudne, gdyż z uwagi na obecność trudno topliwego tlenku, niemożliwe jest wykorzystanie klasycznych metod metalurgicznych, stąd też konieczne jest wykorzystanie tzw. stopowania na zimno oraz konsolidację różnymi metodami metalurgii proszków. W ostatnim kroku odbywa się klasyczna obróbka termiczna materiałów tj. wyżarzanie. Przedstawiony w dalszej części opis procesu mechanicznej syntezy oraz konsolidacji proszków metodami SPS, HIP i HE pozwala uświadomić sobie mnogość różnych parametrów, które trzeba jednocześnie zoptymalizować. Jest to niewątpliwie duża uciążliwość i konieczność „mrowczej” pracy ale z drugiej strony daje potencjalnie duże możliwości sterowania w dość szerokich granicach wybranymi procesami.

Podsumowując część teoretyczną pracy stwierdzam jednoznacznie, że w świetle dostępnych danych literaturowych zaproponowane podejście tj. projektowanie stali ferrytycznych wzmacnianych dyspersyjnie tlenkiem itru, z przeznaczeniem na materiały konstrukcyjne w reaktorach jądrowych IV generacji jest jak najbardziej logiczne i w pełni uzasadnione zarówno z naukowego jak i użytkowego punktu widzenia.

Zasadniczą część pracy stanowią rozdziały III-VII, w których przedstawiono hipotezę badawczą pracy oraz wyniki przeprowadzonych badań wraz z ich analizą.

Autorka, na podstawie przeglądu literatury, założyła, że zarówno zawartość chromu jak i technika konsolidacji proszków mają zasadniczy wpływ na fundamentalne z punktu widzenia zastosowania własności stali typu ODS tj. na własności mechaniczne oraz odporność radiacyjną.

W celu weryfikacji postawionej hipotezy badawczej przygotowano cztery zestawy proszków stopowych, o stałej zawartości tlenku itru, a różniących się zawartością chromu i następnie na ich bazie otrzymano zaprojektowane materiały wykorzystując metodę SPS i HIP oraz HE (jedna próbka z ok. 12% zawartością chromu). Przeprowadzone badania gęstości, mikrostruktury (SEM) i struktury (GIXRD) pozwoliły wykazać, że niezależnie od zawartości chromu oraz wybranej metody konsolidacji możliwe jest otrzymanie stopów α -Fe-Cr, o bardzo wysokiej gęstości

z równomiernie rozprowadzonym tlenkiem itru, który obecny jest na granicach ziaren jak i w ich objętości. Efekt ten jest niezmiernie korzystny z punktu widzenia efektu umocnienia oraz wzrostu odporności radiacyjnej. Bardziej szczegółowe badania mikrostruktury przeprowadzone na mikroskopie transmisyjnym (TEM) wykazały, przy zawartościach chromu powyżej 12% wag., bimodalny rozkład fazy wzmacniającej, co na podstawie badań strukturalnych (GIXRD, SANS) powiązano z segregacją atomów chromu i związanym z tym wydzieleniem się faz węgliku chromu. Zjawisko to jasno i logicznie powiązano z tendencją układu do minimalizacji efektów związanych z tzw. frustracją magnetyczną, wynikającą z zupełnie odmiennych własności magnetycznych żelaza i chromu. Niestety wydzielenie się węglików chromu jest zjawiskiem niekorzystnym, gdyż drastycznie redukuje ilość różnego rodzaju defektów struktury na których może dochodzić do rekombinacji powstających defektów radiacyjnych. Tak więc, jest to niezwykle cenna informacja, gdyż pozwoliła ona określić optymalne stężenie chromu w otrzymywanych stopach na poziomie 9-12% wag. Badania mikrostruktury (SEM, TEM) pozwoliły również dokonać oceny wpływu zarówno składu chemicznego jak i metody konsolidacji na rozmiar krystalitów otrzymywanych stopów. Jak łatwo było przewidzieć metoda konsolidacji ma decydujący wpływ na wielkość i ułożenie krystalitów, co wynika ze specyfiki poszczególnych metod, a w szczególności z czasu i temperatury obróbki termicznej otrzymywanego materiału, które decydują o dyfuzji i rozroście ziaren. Różnice w zawartości chromu oraz strukturze i morfologii znajdują oczywiście swoje odbicie we własnościach mechanicznych. Wzrost zawartości chromu z 9 do 12% generalnie poprawia własności mechaniczne stopu, co wynika z tzw. umocnienia roztworowego. Dalszy wzrost zawartości chromu praktycznie nie prowadzi do poprawy parametrów mechanicznych (HIP) lub wręcz je pogarsza (SPS). Należy zauważyć, że im wyższa zawartość chromu tym generalnie lepsze właściwości korozyjne, należy się również spodziewać poprawy właściwości mechanicznych w wysokich temperaturach. Rozbieżności te jasno powiązano ze wspomnianymi wcześniej różnicami w morfologii kryształów, wynikającymi ze specyfiki SPS i HIP oraz wydzieleniem się węglików krzemu. Przeprowadzone z dużym rozmachem badania

własności mechanicznych otrzymanych materiałów, zarówno w skali nano jak i makro, pozwolił ustalić optymalną zawartość chromu na 12%wag.

Oczywiście z punktu widzenia planowanego przeznaczenia analizowanych materiałów kluczowa jest ich odporność radiacyjna. Aby dokonać takiej oceny wybrane materiały poddano procesowi implantacji jonami Ar^+ lub dwustopniowej implantacji jonami Fe^+/He^+ . W tym drugim przypadku, energie oddziaływania jonów z materiałem zostały tak dobrane, aby tzw. peak damage – pik zniszczenia znajdował się na tej samej głębokości. Opisany proces w pewnym stopniu symuluje warunki panujące w reaktorze jądrowym tj. wytworzenie defektów radiacyjnych, które wpływają na zmianę właściwości funkcjonalnych materiałów. Proces implantacji jonami argonu dla stali ODS otrzymanej metodą SPS wykazał, że generalnie wzrost zawartości chromu znacząco wpływa na odporność radiacyjną tych materiałów (zwłaszcza w obszarze niskich fluencji). Zmiany zarejestrowane przy niskich zawartościach chromu (9-12%wag) są słabo lub praktycznie niezauważalne. To potwierdza, że optymalna zawartość chromu w badanych stopach to ok. 12%wag. Wykazano również, że sposób otrzymania materiału (wybór metody), a w szczególności czas i temperatura procesu mają kluczowe znaczenie z punktu widzenia odporności radiacyjnej materiału tj. im dłuższy czas przebywania materiału w wysokiej temperaturze tym gorsza odporność radiacyjna. Ponadto, autorka udowodniła, że poprzez zastosowanie odpowiedniego czasu konsolidacji, można ograniczyć efekt bimodalnego rozkładu wielkości węglików. W końcu udowodniono, że zwiększona liczba granic międzyziarnowych i równomiernie rozłożona liczba nano-cząstek tlenków skutecznie poprawiają właściwości radiacyjne materiału. Powiązано to logicznie ze wspomnianym już wcześniej zjawiskiem anihilacji defektów strukturalnych, poprzez tworzenie tzw. studni defektów, obecnych w wytwarzanych materiałach.

Oceniając całość pracy należy stwierdzić, że stanowi ona bardzo oryginalne, głęboko przemyślane i kompleksowe podejście do otrzymywania stali typu ODS wzmacnianych tlenkiem itru. Sposób przedstawienia wyników badań oraz ich interpretacja wskazują na bardzo dobre przygotowanie Autorki zarówno w zakresie inżynierii materiałowej jak również z pogranicza chemii i fizyki.

Recenzowano pracę, jak każda tego typu praca, zawiera oczywiście kilka drobnych wad i niezręcznych sformułowań, które podzieliłbym na dwie grupy tj. usterki edytorskie i gramatyczne oraz uwagi polemiczne.

Usterki edytorskie i gramatyczne dotyczą przede wszystkim tzw. literówek, których zważywszy na obszerność pracy jest niewiele, oraz błędów gramatycznych, które wynikają w moim przekonaniu z poprawiania wcześniej napisanego tekstu.

Z poważniejszych uwag merytorycznych i polemicznych wymieniłbym następujące:

- 1) W streszczeniu czytamy „*Wytworzono cztery materiały badawcze z różną zawartością chromu (9-12%) stosując.....*” W pracy jest opis materiałów o zawartości chromu w granicach 9-18% wag.?

Również w streszczeniu „*Charakteryzacja struktury materiałów przeprowadzona została za pomocą badań dyfrakcji rentgenowskiej XRD, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) z analizą elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) oraz nisko-kątowego rozpraszania neutronów (SANS)*”. Z wymienionych metod tylko XRD i SANS pozwalają na badanie struktury natomiast SEM i TEM tylko mikrostruktury.

- 2) Jednym ze skutków degradacji radiacyjnej jest powstawanie pustek, które dramatycznie pogarszają własności funkcjonalne stali ODS. Czy w tym zakresie prowadzone były jakieś badania i jakimi metodami można to określić?
- 3) Strona 55. Co Autorka rozumie pod pojęciem reakcji amorfizacji stopu?
- 4) Dlaczego badania GIXRD przeprowadzono tylko pod jednym kątem wynoszącym 2° . Autorka pisze, że oszacowana głębokość wnikania wiązki przy takim kącie wynosi 450nm i znacząco przewyższa głębokość implantacji oszacowaną na ok. 150nm. Czy w związku z tym nie należałoby zmniejszyć kąta padania? Chciałbym w tym miejscu usłyszeć zdanie Autorki czy ma to sens w kontekście chropowatości badanych materiałów. A może

należałoby się zastanowić nad użyciem metod pozwalających badać nanometryczne warstwy?

- 5) Na rysunkach przedstawiających badania GIXRD jest podpis „widma” – to są rentgenogramy. Nie wolno tego nazywać widmami.
- 6) Czemu w trakcie badań SEM i TEM nie wykonano badań EDX? Pozwoliłoby to na jednoznaczne stwierdzenie czy zauważone wydzielenia to tlenek itru czy węgliki chromu. Szczególnie użyteczne byłoby wykonanie mapowania.
- 7) Autorka pisze na stronie 88, że ziarna w materiale otrzymanym metodą HE cechują się silną anizotropią. Jaki będzie to miało wpływ na pracę takich materiałów?
- 8) Co Autorka ma na myśli pisząc (strona 100), że najmniej lub najbardziej wrażliwe na implantacje są jakieś płaszczyzny?
- 9) Z punktu widzenia całej pracy dobrze by było wykonać komplet tych samych badań dla wszystkich otrzymanych materiałów. Ponadto, należy zastanowić się nad zwiększeniem ilości wykonywanych badań mikrostrukturalnych przy pomocy mikroskopu TEM. Pozwoli to lepiej zrozumieć naturę tworzenia i migracji defektów radiacyjnych oraz ich wpływ na właściwości funkcjonalne materiału. Oczywiście zdaję sobie sprawę zarówno z czasochłonności jak i kosztochłonności takiej operacji.
- 10) Czemu w monografii nie ma odnośników do prac własnych będących przedmiotem rozprawy doktorskiej?

Wymienione przeze mnie drobne potknięcia w żadnym stopniu nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny recenzowanej pracy. Należy w tym miejscu również podkreślić bogaty, jak na ten etap kariery naukowej, dorobek naukowy mgr inż. Małgorzaty Frelek-Kozak na który składa się 9 publikacji w renomowanych czasopismach naukowych. Co niemniej istotne na swoje badania potrafi uzyskać finansowanie, o czym świadczy kierowanie dwoma projektami naukowymi finansowanymi przez NCN (Preludium) i MNiSW (Projekt Młodego Naukowca).

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. Nr 65, poz. 595) i na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Małgorzaty Frelek-Kozak do publicznej obrony rozprawy doktorskiej przed Radą Naukową Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej.

Sitar Housig