

Prof. dr hab. Adrian Kozanecki
Instytut Fizyki PAN
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Recenzja pracy doktorskiej mgr Edyty Wyszkwowskiej zatytułowanej:

Impact of radiation damage on the structural and mechanical properties of fcc $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ single crystal alloys

Przedstawiona mi do recenzji praca „Impact of radiation damage on the structural and mechanical properties of fcc $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ single crystal alloys” jest zbiorem pięciu opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych (zgodne z artykułem 187, pkt. 3 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce - Dz.U. 2024.0.1571), wieloautorskich, poprzedzonych obszerną częścią wstępną, na którą składają się rozdziały zawierające opis defektów radiacyjnych, aktualny stan badań stopów NiFe, następnie w 10 punktach określone zostały cele pracy, oraz metodologia badań. Kolejny rozdział to streszczenie w języku polskim poszczególnych prac, wchodzących w skład doktoratu, a dalej dołączone zostały oryginalne prace. W trzech z nich (prace A, B i C) doktorantka jest pierwszą i korespondującą autorką, w czwartej - ósmą i drugą w piątej. Ostatnie rozdziały zawierają podsumowanie i wnioski, a także sugestie dotyczące kierunków dalszych badań.

Praca doktorska dotyczy badania defektów radiacyjnych i ich ewolucji w trakcie implantacji w krystalicznych stopach $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$, aktualnie intensywnie eksplorowanych w szeregu ośrodkach na świecie w związku z poszukiwaniem materiałów m.in. o wysokiej odporności radiacyjnej, które można zastosować w reaktorach atomowych IV generacji. Tematyka pracy jest więc ściśle związana z bieżącymi trendami badań materiałowych dla przyszłej energetyki jądrowej, co jest bardzo istotne dla oceny celowości podjętych prac i zaprezentowanych przez doktorantkę rezultatów.

Prace E. Wyszkwowskiej koncentrują się na analizie uszkodzeń radiacyjnych monokryształów $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ w wyniku implantacji jonów zarówno metodami eksperymentalnymi, jak i zaawansowanymi metodami symulacji komputerowych.

Lista publikacji wchodzących w skład doktoratu:

- A. **E. Wyszkwowska**, C. Mieszczyński, Ł. Kurpaska A. Azarov, I. Jóźwik, A. Kosinska, W. Chromiński, R. Diduszko, W. Huo, I. Cieślík, J. Jagielski, *Tuning heterogeneous ion-irradiation damage by composition in $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ binary single crystals*, *Nanoscale* **15**, 4870-4881 (2023).
- B. **E. Wyszkwowska**, C. Mieszczyński, Ł. Kurpaska A. Azarov, W. Chromiński, I. Jóźwik, A. Esfandiarpour, A. Kosinska, D. Kalita, R. Diduszko, J. Jagielski, S. T. Nori, M. Alava, *The Fe addition as an effective treatment of improving the radiative resistance properties in fcc $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ single-crystal alloys*, *J. Nucl. Mater.* **584**, 154565 (2023).
- C. **E. Wyszkwowska**, C. Mieszczyński, A. Aligayev, A. Azarov, W. Chromiński, D. Kalita, A. Kosinska, F. J. Dominguez-Gutierrez, Ł. Kurpaska, I. Jóźwik, J. Jagielski, *Nanoscale defect*

Formation in fcc Ni and low Fe content Ni_xFe_{1-x} single crystals under self-ion irradiation, Nanoscale, **17**, 15841–15855 (2025).

- D. C. Mieszczyński, P. Jóźwik, K. Skrobas, K. Stefańska-Skrobas, R. Ratajczak, J. Jagielski, F. Garrido, **E. Wyszowska**, A. Azarov, K. Lorenz, E. Alves, *Combining MD-LAMMPS and MC-Chasy2 codes for dislocation simulations of Ni single crystal structure*, Nucl. Instr. Meth. B, **540**, 38-44 (2023).
- E. C. Mieszczyński, **E. Wyszowska**, I. Jóźwik, K. Skrobas, K. Stefańska-Skrobas, M. Barlak, R. Ratajczak, K. Lorenz, *Damage kinetics in high-temperature irradiated Ni crystals*, J. Appl. Surf. Sci., **676**, 160991 (2024).

Doktorantka postawiła sobie za zadanie rozwiązanie dwóch ogólnych hipotez badawczych:

1. Czy jest możliwe sterowanie tolerancją radiacyjną zmieniając skład kryształów Ni_xFe_{1-x} ,
2. Czy poprzez połączenie technik charakteryzacji strukturalnej i symulacji komputerowych jest możliwe przeprowadzenie jakościowej analizy defektów indukowanych radiacyjnie w materiałach, a także przewidywanie typu i rozkładu defektów.

Szczegółowe cele zostały zdefiniowane w 10 punktach na stronie 45 pracy. Znalezienie odpowiedzi na postawione pytania wymagało określenia typu defektów kreowanych podczas implantacji jonów, oceny ich rozmiaru, rozkładu i gęstości, a także dokonania analizy ewolucji i migracji defektów w zależności od fluencji, dynamiki formowania, a w końcu odpowiedzi na pytanie, jak te defekty wpływają na właściwości mechaniczne kryształów Ni_xFe_{1-x} w zależności od ich składu.

Defekty w kryształach wytwarzane były metodą implantacji 1.5 MeV jonów Ni w temperaturze pokojowej do monokryształów Ni_xFe_{1-x} o kilku składach od $x=10\%$ do 62% . Implantacja jonami Ni⁺ obejmowała szeroki zakres fluencji (dwa rzędy wielkości) od $4 \cdot 10^{13}$ do $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. W pracy E wykorzystane były jony Ar o energii 380 keV, implantacja została wykonana jedynie do kryształów Ni i w temperaturze 500°C. W celu rozwiązania postawionych zadań doktorantka wykorzystwała szereg technik eksperymentalnych: przede wszystkim rozpraszanie wsteczne Rutherforda (RBS) jonów He⁺ w modzie random i kanałowania (RBS/C), obrazowanie TEM dla scharakteryzowania rodzaju defektów oraz nanoindentacja w celu zbadania zmian właściwości mechanicznych. Analiza wyników eksperymentalnych RBS/C została wsparta zaawansowanymi symulacjami przy wykorzystaniu złożonego aparatu modelowania – metod Monte Carlo, dynamiki molekularnej, właściwie wszystkiego, co jest dostępne w literaturze, oczywiście wliczając w to programy opracowane w NCBJ.

Niewątpliwym osiągnięciem tej pracy doktorskiej jest przedstawienie kompleksowego opisu generacji defektów w wyniku implantacji jonów w szerokim zakresie fluencji w stopach NiFe o różnym składzie, aż do 62% Fe. Badania pokazały wzrost tolerancji radiacyjnej w stopach Ni_xFe_{1-x} ze wzrostem zawartości Fe. Najkorzystniejszy z tego punktu widzenia skład to ok. 62% zawartości Fe. Bardzo istotną obserwacją jest stwierdzenie, że dla tego składu defekty były rozmieszczone jednorodnie w obrębie warstwy zmodyfikowanej przez jony, nawet przy najwyższej fluencji ($2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), podczas gdy dla pozostałych składów grupowały się na pewnej głębokości. To bardzo ważna właściwość, ponieważ grupowanie się defektów może

potencjalnie prowadzić do rozwarstwień materiału. Wyniki sugerują, że stop $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ o składzie 62% Fe stanowi istotny potencjał dla dalszych badań i ew. zastosowań w reaktorach. Badania udowodniły również, że największą twardość wykazuje stop z dodatkiem 38% żelaza. Wzrost twardości tłumaczony jest pojawieniem się nanofaz FeNi_3 . W kryształach Ni na twardość materiału ma wpływ pojawienie się nanofazy A15, przekształcającej się w pętlę Franka. W stopach NiFe obserwuje się podobne defekty i ich ewolucję jak w czystym Ni.

Przeprowadzone symulacje numeryczne widm RBS/C przy wykorzystaniu metod Monte Carlo, dynamiki molekularnej i najnowszej wersji kodu McChasy pozwoliły otrzymać szczegółowe informacje na temat typu defektów, ich rozkładów, a także szybkości ich formowania. Połączenie eksperymentalnych metod charakteryzacji z zaawansowanymi metodami symulacji teoretycznych pozwoliło przeprowadzić ilościową analizę defektów radiacyjnych w materiałach, ale także wnioskować o ich typie i rozkładzie.

Mgr Wyszowska prześledziła ewolucję pętli dyslokacyjnych w zależności od składu i fluencji. Badania TEM pokazały ewolucję pętli, tworzenie się tetraedrycznych błędów ułożenia. Wyniki eksperymentalne zostały potwierdzone symulacjami Monte Carlo i metodami dynamiki molekularnej. Otrzymane wyniki stanowią istotny wkład w rozumienie procesów defektowania i stanu kryształów po wprowadzeniu uszkodzeń radiacyjnych.

Publikacje A, B i C stanowią uzupełniającą się całość, w pracy E pojawiają się nowe czynniki wpływające na stan kryształu po implantacji, a mianowicie pokazano, że w trakcie implantacji następuje aglomeracja atomów Ar i w materiale powstają pęcherzyki gazu. Ta praca trochę odchodzi od głównego nurtu wysiłków badawczych związanych z self-implantacją, ale zawiera istotne dane na temat ewolucji dyslokacji i aglomeracji pęcherzyków gazu w materiale. Analiza pokazuje, że formowanie się pęcherzyków gazu ma duże znaczenie i musi być uwzględnione, by uniknąć zawyżenia ilości defektów w trakcie analiz. Sądzę jednak, że bardziej celowe byłoby wykorzystanie implantacji jonów Ni w podwyższonej temperaturze. Wtedy wyniki implantacji jonami Ni w temperaturze pokojowej stanowiłyby bezpośredni punkt odniesienia.

Mam wątpliwości, czy praca D powinna zostać włączona do doktoratu z uwagi na to, że mgr Wyszowska jest tu ósmą współautorką i ocenia swój wkład tylko na 10%. Przegląd zacytowanej literatury, odnoszącej się do używanych metod obliczeniowych, a także listy autorów tych publikacji, sugerują, że autorski wkład doktorantki w przygotowanie i rozwój złożonego aparatu modelowania teoretycznego oraz przeprowadzenia tych obliczeń w pracy D jest raczej skromny. Tematyka tej publikacji i wiodący temat pracy doktorskiej mają dość luźny związek, pomimo wagi aparatu matematycznego przy analizie wyników. Dlatego uważam, że włączenie tej pracy do doktoratu jest niecelowe, a pominięcie jej nie wpłynęłoby na jego wartość. Zestaw pozostałych czterech publikacji spełnia wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim.

Mgr Wyszowska zredagowała swoją pracę w dość oryginalny sposób, a mianowicie zastosowała jednolity system numeracji referencji oraz rysunków w całym tekście pracy doktorskiej, wliczając część wstępną, co wymagało dokonania zmian w numerach referencji i rysunków we wszystkich dołączonych publikacjach. Bez wątpienia wykonanie tej zbędnej pracy kosztowało trochę czasu i wysiłku, ale może autorka wspomagała się sztuczną inteligencją. Doktorantka usunęła z załączonych tekstów afiliacje współautorów i, co ważniejsze,

deklarowany dla czasopism wkład poszczególnych autorów w powstanie pracy, a to istotna informacja dla oceny wkładu autorki.

Trudno jest szukać błędów w czymś, co już zostało zrecenzowane na życzenie redakcji dobrze notowanych czasopism, w dodatku pozytywnie. Jednakże czytając doktorat natknąłem się na, moim zdaniem, dość niefortunne i powtarzające się sformułowania, które stawiają znak zapytania co do ich poprawności. Dotyczy to sugestii, które miałyby wyjaśnić, dlaczego dodatek Fe wpływa na spowolnienie procesu defektowania i aglomeracji defektów. Autorka stwierdza (w polskim omówieniu pracy A), że „dodatek Fe skutecznie wpływa na transport energii podczas defektowania strumieniem jonów poprzez elektrony podczas tworzenia i dystrybucji defektów”, a w streszczeniu pracy B autorka pisze, że „Fe jest bardziej stabilny w stanie wzbudzonym niż Ni, co wynika z konfiguracji elektronowej obu pierwiastków”. O jakich stanach wzbudzonych mowa? Wiązanie niezdefiniowanych stanów wzbudzonych z bliżej nieokreśloną stabilnością atomu jest dość ryzykowne i wymaga starannego wyjaśnienia. Mgr Wyszowska stwierdza również: *“The reason for the better radiation resistance of NiFe is most probably related to the physical nature of the iron atomic nucleus in its excited state (during irradiation), as it possesses only one orbital with unpaired electrons, while Ni has three orbitals. This means that Ni possesses more space for electron movements and thus defect generation and mobility”*. Użycie terminu „nucleus” traktuję jako efekt braku koncentracji doktorantki przy pisaniu publikacji, jednak dalsza część opisu jest niezrozumiała. Tu konieczne jest wyjaśnienie. Autorzy ref. [11] (J. K. Guo *et al.* Acta Mater. **121**, (2016) 365-373), odnosząc się do wzrostu odporności radiacyjnej stopów NiFe ze wzrostem zawartości Fe, sugerują, że w NiFe mobilność atomów międzywęzłowych maleje ze wzrostem koncentracji Fe, zmniejszając tym samym stopień zdefektowania, co przekłada się bezpośrednio na wzrost odporności radiacyjnej materiału. Doktorantka w zasadzie nie komentuje tego wniosku.

Mam nadzieję, że doktorantka odniesie się do moich zastrzeżeń.

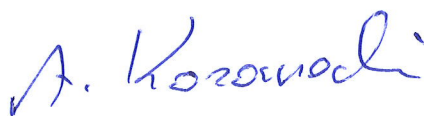
Z uchybień natury redakcyjnej wskażę tylko dwa, a mianowicie w paru miejsca pojawia się informacja, że skład np. $x=0.68$ to 0.68% atomowego. Powinno być 68%. Na stronie 58 w polskim opisie publikacji autorka stwierdza: ... „co oznacza, że większa ilość jonów Ni (powodując znaczne zniekształcenie sieci w wyniku jej interakcji z jonami, w tym przypadku jonami He), może nastąpić generowanie nowych defektów ...”. Czy na pewno jony He?

Mgr Wyszowska posiada imponujący dorobek publikacyjny – współautorstwo łącznie 30 prac (efekt pracy w naukowo silnym zespole). Aktywność konferencyjna to cztery ustne prezentacje, w tym wykład zaproszony na Sympozjum E-MRS w Warszawie w 2023 r. wyróżniony za najlepszą prezentację, oraz szereg prezentacji plakatowych. W 2022 w konkursie Preludium 21 mgr E. Wyszowska otrzymała grant na realizację projektu: Wpływ uszkodzeń radiacyjnych na właściwości strukturalne i mechaniczne monokrystalicznych stopów fcc NiFe_x , co jest znaczącym sukcesem w pracy nad doktoratem i rozwojem kariery naukowej.

Otrzymane przez mgr E. Wyszowską wyniki potwierdzają postulowaną tezę, że dopasowanie składu kryształów $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ umożliwia sterowanie tolerancją radiacyjną materiałów. Doktorantka zastosowała komplementarne metody eksperymentalne takie jak RBS/C, TEM i nanoindentację. Analiza wyników rozpraszania wstecznego została wsparta zaawansowanymi metodami symulacji komputerowych, dzięki czemu opis powstawania i ewolucji defektów radiacyjnych jest kompletny i stanowi solidne uzasadnienie dla celowości kontynuowania badań rodziny materiałów NiFe. Wysoko oceniam wkład w możliwość przewidywania odporności

materiałów na radiację z wykorzystaniem metod obliczeniowych do analizy widm RBS/C. Mogę więc stwierdzić, że problem i cel pracy zostały przez mgr E. Wyszowską sformułowane w sposób jasny, a postawiony problem naukowy został rozwiązany.

Sądzę, że osiągnięcie naukowe przedstawione przez mgr Edytę Wyszowską stanowi wartościowy wkład w rozumienie procesów kreowania i transformacji defektów generowanych implantacją jonów do monokryształów NiFe. Doktorantka wykazała bardzo dobrą znajomość przedmiotu badań i jest doskonale zorientowana w możliwościach zastosowań tych materiałów w reaktorach atomowych IV generacji. Prace wchodzące w skład doktoratu zostały opublikowane w wysoko punktowanych czasopismach (Nanoscale – 2 prace, J. Nucl. Mat., Appl. Surf. Sci., J. Appl. Surf. Sci), co potwierdza wysoką jakość prowadzonych przez nią badań, a zgłoszone powyżej uwagi krytyczne nie rzutują w zasadniczy sposób na moją ocenę pracy doktorskiej. Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Edyty Wyszowskiej **spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim** przez polskie przepisy (ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce - Dz.U.2024.0.1571). **W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie pracy doktorskiej do publicznej obrony i dalszych etapów postępowania.** Pomimo wątpliwości dotyczących interpretacji przyczyn wzrostu odporności radiacyjnej ze wzrostem zawartości Fe w stopach NiFe, proponuję wyróżnienie doktoratu z uwagi na wysoką jakość przeprowadzonych badań i publikacji w renomowanych czasopismach.



/Prof. dr hab. Adrian Kozanecki/