

*Dr hab. inż. Jarosław Marcisz*

*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metalurgii Żelaza*

*ul. Karola Miarki 12-14*

*44-100 Gliwice*

E-mail: [Jaroslaw.Marcisz@imz.lukasiewicz.gov.pl](mailto:Jaroslaw.Marcisz@imz.lukasiewicz.gov.pl); Tel.: +48 600 397 300

## RECENZJA

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 podstawie pisma Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej z dnia 11.07.2022. Promotorem rozprawy jest Pan Dr hab. inż. Łukasz Kurpaska.

### Tematyka, zakres i teza pracy

Recenzowana praca została wykonana w Narodowym Centrum Badań Jądrowych pod opieką merytoryczną dr. hab. inż. Łukasza Kurpaski, prof. NCBJ. Tematyka pracy dotyczy jednego z priorytetowych kierunków rozwoju NCBJ, tj. obszaru projektowania, stosowania, badań i użytkowania nowych materiałów dla energetyki jądrowej.

Dążenie do wyższych temperatur pracy instalacji energetycznych stanowi wciąż wyzwanie dla projektantów i naukowców, ponieważ dotyczy poprawy sprawności i efektywności ich funkcjonowania. Z kolei wydarzenia ostatnich kilku lat pokazały, że znajdujemy się na etapie transformacji energetycznej, w której rozważa się także rozwój elektrowni atomowych w Polsce. Zrealizowany zakres badań i analiz w pracy doktorskiej wpisuje się w obecne trendy transformacji energetycznej i w związku z tym uzasadnione jest jego kontynuowanie. Osiągnięte rezultaty oraz zdobyte doświadczenie Doktorantki stanowią podstawy do rozwoju w obszarze projektowania i wytwarzania materiałów, metod badań i interpretacji wyników obserwacji mikrostruktury, właściwości mechanicznych i efektów oddziaływania promieniowania.

Materiałem badań w pracy były innowacyjne stale (stopy na bazie Fe) umacniane cząstkami tlenków (ODS), które są przeznaczone do pracy w instalacjach elektrowni jądrowych. W związku z tym materiał powinien spełnić szereg wymagań dotyczących właściwości mechanicznych, w tym w wysokiej temperaturze oraz odporności na oddziaływanie promieniowania. Zakres niniejszej pracy obejmował badania mikrostruktury oraz pomiary właściwości stali ODS, w tym po procesie implantacji jonami Ar i Fe/He w celu symulacji warunków eksploatacji.

Celem pracy było ustalenie optymalnego składu chemicznego w zakresie zawartości Cr w połączeniu z metodą wytwarzania materiału. Badaniom poddano 5 rodzajów stopów wytwarzanych z zastosowaniem mechanicznego stopowania oraz 3 metod konsolidacji: SPS (spiekanie iskrowo-plazmowe), HIP (prasowanie izostatyczne na gorąco) i HE (wyciskanie na gorąco).

2h

Doktorantka w rozdziale III zatytułowanym „Hipoteza badawcza” sformułowała tezę i cel pracy. Założenia dotyczyły wpływu zawartości Cr na parametry użytkowe materiału ODS, w tym na odporność korozyjną, mikrostrukturę, właściwości mechaniczne i odporność radiacyjną. Ponadto poddano analizie znaczenie metody konsolidacji stopu ODS dla uzyskania wymaganych właściwości użytkowych.

### **Charakterystyka rozprawy**

Praca ma tradycyjną formę i układ z wydzieloną częścią dotyczącą przeglądu literatury oraz opisem wyników badań własnych wraz z dyskusją, podsumowaniem i wnioskami. Rozprawa została podzielona na wstęp, analizę stanu wiedzy i rozdział w którym sformułowano hipotezy badawcze oraz 4 główne rozdziały dotyczące wyników badań własnych, analizy otrzymanych wyników oraz podsumowanie i wnioski. Sumarycznie praca zawiera 156 stron, 63 rysunki i 6 tablic. Wstęp i analizę literatury opracowano na 64 stronach z materiałem ilustracyjnym w liczbie 24 rysunków. Następnie na 15 stronach (6 rys. i 3 tablice) szczegółowo opisano zastosowane metody badawcze, metody wytwarzania materiału oraz techniki pomiarowe. Główny rozdział dotyczący prezentacji wyników badań i pomiarów przedstawiono na 40 stronach (31 rysunków) a analizę tych wyników i podsumowanie na 9 stronach.

W analizie literatury wskazano 171 pozycji, w tym 4 publikacje autorstwa Doktorantki, które stanowiły źródło opracowania niniejszej rozprawy doktorskiej. Pierwszym autorem publikacji, będących głównym źródłem danych eksperymentalnych do opracowania rozprawy była mgr inż. M. Frelek-Kozak. Wszystkie 4 publikacje opracowano w roku 2018. Ponadto doktorantka jest współautorką 5 innych publikacji w latach 2017-2021, co świadczy o wysokiej aktywności w tym obszarze. Należy zaznaczyć wysokie wskaźniki bibliograficzne przedmiotowych publikacji: IF w zakresie 1,4 – 6,7 oraz liczba punktów wg listy MEiN od 70 do 140. Działalność publikacyjna stanowi mocną stronę w ocenie dorobku Doktorantki i jej zaangażowania w realizację projektów, w ramach których publikacje te były opracowane. Doktorantka wskazała także aktywny udział w 8 konferencjach w latach 2016-2022 (także międzynarodowych), podczas których prezentowano wyniki badań będące przedmiotem pracy doktorskiej. Ponadto Doktorantka jest współwykonawcą dwóch projektów dotyczących stopów ODS: jednego zrealizowanego w latach 2016-17 i drugiego realizowanego obecnie (2020-22).

Układ pracy został opracowany prawidłowo, co ułatwia ocenę i analizę uzyskanych rezultatów, a jedyne zastrzeżenia budzi styl i uchybienia edytorskie, które zaznaczono w rozprawie i przekazano Doktorantce. Obszerny materiał eksperymentalny stanowiący rezultaty pracy poddany został przez Doktorantkę dyskusji, stanowiącej podstawę do opracowania wniosków oraz potwierdzenia przyjętych tez pracy. Można stwierdzić, że sposób opracowania wyników badań, zrealizowanych z zastosowaniem szerokiej gamy metod badawczych, świadczy o dobrym przygotowaniu do samodzielnej pracy eksperymentalnej i naukowej. Na uwagę zasługuje fakt kompleksowego podejścia do rozwiązania postawionych problemów naukowych, w szczególności jednoczesna analiza charakterystyk materiałowych dotyczących mikrostruktury i właściwości mechanicznych oraz ich zmian w warunkach symulujących środowisko pracy elektrowni jądrowej. Istotny jest także aspekt dotyczący technologii wytwarzania materiału, który analizowano w pracy, w celu wytypowania najkorzystniejszego wariantu przyszłej produkcji.

Zaplanowany i zrealizowany zakres eksperymentów i badań oraz dobrane metody były adekwatne do postawionego problemu badawczego. W szczególności wykonano badania mikrostruktury z

zastosowaniem mikroskopii świetlnej, skaningowej mikroskopii elektronowej (EBSD) i transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz niskokątowej dyfrakcji rentgenowskiej i niskokątowego rozpraszania neutronowego. Te metody pozwalają na kompleksową ocenę morfologii mikrostruktury, a w szczególności charakterystykę wydzieleni umacniających oraz identyfikację zmian w strukturze materiału po implantacji jonami Ar oraz Fe/He. Z uwagi na małe wielkości próbek, właściwości mechaniczne wyznaczono wykonując pomiary mikrotwardości oraz stosując metody Small Punch Test i Nanoindentacji. Należy zwrócić uwagę, co podniesiono w analizie w pracy, że uzyskane wyniki mają ograniczone zastosowanie, w szczególności w odniesieniu do standardowych parametrów określających właściwości mechaniczne, np. wyznaczane w statycznej próbie rozciągania, udarności itp. Z pewnością kontynuując podjętą tematykę w przyszłości, Doktorantka weźmie pod uwagę konieczność wytworzenia materiału o wymiarach umożliwiającym wykonanie standardowych próbek wytrzymałościowych, udarnościowych i innych.

Na podstawie przedstawionej analizy wyników badań i osiągniętych rezultatów można stwierdzić, że zaplanowany cel pracy został osiągnięty, a postawiona hipoteza w założonym zakresie merytorycznym udowodniona. Do najistotniejszych osiągnięć Autora pracy zaliczyć można:

- ustalenie optymalnej zawartości Cr w badanych stopach ODS w połączeniu z metodą konsolidacji dla uzyskania wymaganych właściwości mechanicznych i odporności radiacyjnej w temperaturze otoczenia,
- przeprowadzenie szczegółowej analizy wpływu technologii konsolidacji stopu ODS na mikrostrukturę i właściwości, w tym odporność radiacyjną,
- ocenę wpływu procesu implantacji jonami Ar i Fe/He na zmiany mikrostruktury i właściwości stopu ODS (odporność radiacyjna),
- opanowanie zaawansowanych metod badań, w tym symulacji promieniowania i ocenę skutków tego promieniowania oraz pomiarów właściwości z zastosowaniem małej wielkości próbek.

Opiniowana rozprawa zawiera fragmenty, wymagające dyskusji i dodatkowych wyjaśnień. Autor stosuje skróty myślowe i/lub sformułowania wymagające zdefiniowania. Poniżej przedstawiono główne uwagi, sugestie i komentarze, które z punktu widzenia tematyki pracy są istotne i wymagają uściśleń. **Komentarze zaznaczone pogrubioną czcionką wymagają w szczególności dyskusji merytorycznej i odniesienia się do nich Doktorantki.**

Uwagi o charakterze ogólnym:

*W tekście stosowano skróty myślowe i zwroty, które mogą utrudniać czytelnikowi zrozumienie, np. Str. 18 (podpis rys. 9) **odporność na rozciąganie** – powinno być wytrzymałość na rozciąganie lub właściwości mechaniczne*

*Str. 20 ... **zmiany fazowe** .....*

*Str. 22 Pustki te, wypełnione gazem o określonym ciśnieniu, **rozpychają strukturę metalu od wewnątrz**.*

*Str. 24 .....wnikania czynników korozyjnych w głąb materiału na skutek **rozwierania** struktury.*

*Str. 36 **umocnienie stopowe***

*Str. 40. W przypadku stali ODS tlenki przyczyniają się do wolniejszego wzrostu i **saturacji** plastyczności znacznie szybciej.*

*Str. 59. Uzyskanie materiału **gęstego objętościowo** z metali stopowanych na zimno .....*

Str. 72 Do analizy **właściwości nanostrukturalnych** .....

Str. 99 ....prowadzony jest w *relatywnie niskoenergetycznym zakresie energetycznym*.

Str. 130 ..... oraz poddaniu jej **szerokiej**, *wysokotemperaturowej obróbce cieplno-plastycznej* .....

W rozprawie stosowano opisy osi w języku polskim i angielskim np. rys. 53 i 54 a czasami jedna oś była opisana w języku polskim a druga w jęz. angielskim (rys. 29, 30, 63). Stosowano także opisy tego samego parametru w dwóch językach: np. twardość (rys. 48) / hardness (rys. 49). Biorąc pod uwagę, że rozprawa jest napisana w języku polskim należałoby jednoznacznie stosować polskie oznaczenia w całym dokumencie.

Autor często stosuje sformułowanie „cząstki **wzmacniające**”, podczas gdy powszechnie stosowane jest pojęcie „cząstki umacniające; umocnienie wydzieleniowe, umocnienie roztworowe itp. „. Np. w spisie skrótów podano prawidłowo „dyspersyjne umocnienie tlenkami”.

Często używane jest sformułowanie „**właściwości strukturalne** i mechaniczne” – należy oddzielić te cechy materiału i podawać „struktura materiału i właściwości mechaniczne”

W Streszczeniu w jęz. polskim podano błędnie zakres zawartości Cr (9-12%). Zakres zawartości Cr w pracy był zmienny od 9 do 18%.

#### **Komentarz 1.**

Str. 67. Tablica 1 i 2

Czy wykonano analizę składu chemicznego materiału badań, w szczególności w celu określenia zawartości C, N, O (Ti-wysokie powinowactwo do tlenu i azotu), S, P i innych pierwiastków podstawowych i domieszkowych.

W analizie literatury dyskutowano nt. definicji materiałów typu ODS w aspekcie ich kwalifikacji jako stali z uwagi na zawartość np. węgla. Proszę o wyjaśnienie jaki rodzaj materiału stanowił przedmiot badań np. w kontekście podstawowej definicji stali jako stopu żelaza z węglem i innymi pierwiastkami.

#### **Komentarz 2.**

Str. 88.

Proszę o podanie metody pomiaru „średniej wielkości ziarna”. W szczególności proszę uzasadnić porównanie ziaren o kształcie równoosiowym (lub zbliżonym) do ziaren silnie wydłużonych, dla których istotnym parametrem jest np. „współczynnik wydłużenia”. Ponadto w materiałach o zróżnicowanej wielkości ziarna (HIP i SPS) dobrze jest zobrazować wyniki pomiarów w formie rozkładu wielkości mierzonego parametru. Wartość średnia dla tego rodzaju materiałów nie w pełni charakteryzuje jego potencjał do zastosowania.

#### **Komentarz 3.**

Str. 90 – TEM, Str. 95, Str. 99, str. 105 (węgliki)

Brak badań i analiz w zakresie rodzaju cząstek umacniających z zastosowaniem techniki mikrodyfrakcji elektronowej (TEM), mikroanalizatora składu chemicznego (EDX/TEM), w szczególności brak identyfikacji węglików. Dlaczego nie podjęto badań w TEM w celu potwierdzenia występowania węglików i określenia ich ułamka objętości i rodzaju. Związanie Cr w cząstki węglików redukuje jego zawartość w osnowie, która jest kluczowa z punktu widzenia zachowania odporności na utlenianie i korozję.

Czy określono rozkład wielkości cząstek w celu kompleksowej oceny ich wpływu na właściwości użytkowe oraz technologiczne. Powszechnie znane są zależności dotyczące wpływu poszczególnych frakcji cząstek o określonych właściwościach względem osnowy, np. na rozrost ziarn, umocnienie wydzieleniowe czy odporność radiacyjną. Jaki jest wpływ obecności węglików chromu na odporność na pełzanie stali ODS ?

#### **Komentarz 4.**

Str. 105

Proszę o wyjaśnienie procesu wydzielenia węglików (jakiego rodzaju) podczas procesu HIP np. w aspekcie stosowanego zakresu temperatury i czasów ? (rys. 40). Jakie są parametry (warunki) chłodzenia materiału po zakończeniu wysokotemperaturowego ściskania ?

Komentarz 5.

Str. 69, 88 (rys. 36a, 38, 39c) i 115

Proszę o uzasadnienie występowania wydłużonych, niezrekrytalizowanych ziaren materiału HE, który w procesie wytwarzania po odkształceniu plastycznym poddano wyżarzaniu w temperaturze 1150stC przez 1 h ?

Komentarz 6.

Rys. 122 (rys. 61)

Na twardość materiału (stali o zawartości 12%Cr) poza składem chemicznym, w szczególności zawartością węgla, istotny wpływ ma szybkość chłodzenia z zakresu austenitu do temperatury otoczenia. Czy stosowane parametry procesów SPS i HIP oraz dodatkowa obróbka cieplna po procesie HE, pozwalają na porównanie twardości tych materiałów ? Proszę o uściślenie procesu wytwarzania materiału w aspekcie finalnego chłodzenia do temperatury otoczenia, np. po obróbce cieplnej lub bezpośrednio po procesie konsolidacji ?

W tekście rozprawy zaznaczono uchybienia edytorskie, głównie dotyczące sformułowań i stylu, interpunkcji, które mogą utrudnić zrozumienie dla czytelników. Uwagi te przekazano autorce.

Podsumowując, stwierdzam że wskazane powyżej uwagi o charakterze polemicznym i uzupełniającym oraz edytorskie nie zmieniają pozytywnej oceny pracy, która stanowi samodzielne opracowanie naukowe rozwiązujące postawione tezy. Przedstawione zastrzeżenia nie obniżają istotnie wartości naukowej zamieszczonych w rozprawie oryginalnych wyników badań dotyczących perspektywicznych materiałów dla energetyki jądrowej. W mojej opinii Doktorantka wykazała umiejętność rozwiązania problemu badawczego w szerokim kontekście zakresu działań od rozpoznania stanu wiedzy, przez dobór metod badawczych oraz zaplanowanie i wykonanie eksperymentów, po wnikliwą analizę i dyskusję uzyskanych wyników oraz opracowanie wniosków. Na szczególną uwagę zwraca fakt podjęcia wieloaspektowego zagadnienia badawczo-aplikacyjnego, którego kompleksowe i finalne rozwiązanie wymaga zaangażowania doświadczonego zespołu i znaczących środków finansowych. Rozprawa zawiera także szczegółowo opisany plan kontynuacji działań co jest istotne dla postępu w osiąganiu kolejnych celów częściowych. Taki sposób rozwiązania etapowego złożonego problemu badawczego jest optymalny z punktu widzenia skuteczności i optymalizacji kosztów przedsięwzięcia. Zrealizowany w ramach pracy doktorskiej zakres badań, potwierdza dojrzałość Doktorantki do samodzielnego prowadzenia prac badawczych, w tym o charakterze aplikacyjnym.

**Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska spełnia wymagania obowiązującej *Ustawy o stopniach naukowych i tytułach naukowych* i wnioskuję o dalsze procedowanie przewodu mgr. inż. Małgorzaty Frelek-Kozak, w tym przyjęcie i dopuszczenie niniejszej rozprawy do publicznej obrony przed Radą Naukową Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej.**