

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Anny Marii Kosińskiej
**„Właściwości mechaniczne i elektryczne polimerów narażonych
na promieniowanie jonizujące”**

Elektrownie jądrowe (*ang. Nuclear Power Plant*) odgrywają bardzo znaczącą rolę w dostarczaniu stosunkowo niedrogiej, a przede wszystkim niskoemisyjnej energii elektrycznej. Dlatego też część państw inwestuje w rozbudowę i/lub budowę nowych reaktorów. Inwestycje te realizowane są głównie w państwach, które już dawno wdrożyły energetykę jądrową, takich jak np. Chiny (budowa 14 nowych reaktorów), Indie (budowa 8 nowych reaktorów), Korea Płd. (budowa 4 nowych reaktorów). Ostatnio dołączyły do nich nowe państwa, które budują reaktory energetyczne po raz pierwszy to m.in. Turcja (3 inwestycje), Bangladesz (2 inwestycje), Zjednoczone Emiraty Arabskie (2 inwestycje).

Jednymi z najistotniejszych kryteriów przyjmowanych zarówno przy projektowaniu, jak i budowie elektrowni jądrowych jest niezawodność ich pracy, czyli bezpieczeństwo eksploatacji oraz żywotność. Obecne wymogi dla nowych generacji reaktorów jądrowych narzucają warunek najwyżej jednej poważnej awarii na 100 tysięcy reaktorolat, a docelowa planowana żywotność to 80 do 100 lat. Wymusza to konieczność stosowania w konstrukcjach coraz bardziej odpornych na warunki eksploatacji materiałów oraz możliwość monitorowania ich struktury w trakcie pracy bez konieczności wyłączania reaktora. Jednym z głównych kierunków prac jest analiza degradacji struktury tych materiałów pod wpływem promieniowania jonizującego. Wśród tych materiałów istotną grupę stanowią polimery, z których wykonane są izolacje kabli i przewodów, będących integralną częścią oprzyrządowania, systemów kontroli i systemów bezpieczeństwa elektrowni jądrowej. Większość awarii obecnie stosowanych polimerów występuje pomiędzy 11 a 30 rokiem eksploatacji. Fakt ten potwierdza znaczenie wdrożenia prostego systemu monitorowania kabli. Oczywiście opracowano już wiele procedur kontroli stanu materiału, ale nie do końca poznane są wszystkie mechanizmy zjawisk powodujących degradację struktury.

Dlatego też, **głównym celem przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej jest zbadanie wpływu promieniowania jonizującego na strukturę i właściwości izolacji kabli oraz oznaczenie tych właściwości.** Analiza stopnia degradacji pozwoli na zaproponowanie metody diagnostycznej zwłaszcza, że żadna ze stosowanych dotychczas technik nie pozwala na kompleksową charakterystykę starzenia izolacji. **Teza pracy mówi, że możliwe jest skorelowanie zmian strukturalnych i funkcjonalnych materiału polimerowego wywołanych promieniowaniem jonizującym oraz modelowanie procesów degradacji polimerów za pomocą naświetlania wiązką jonów.** Założono, że zmiany strukturalne wywołane promieniowaniem jonizującym mogą mieć znaczący wpływ na właściwości takie jak: twardość, współczynnik tarcia i żywotność materiału.

Proporcje przyjęte w rozprawie są prawidłowe, praca liczy 188 stron i składa się z 8 rozdziałów, poprzedzonych streszczeniem w języku polskim i angielskim. Rozdziały te to: 1. Wprowadzenie (3 strony), 2. Efekty wywoływane przez promieniowanie w materiałach polimerowych (40 stron); omówiono tu rodzaje promieniowania, zmiany struktury w polimerach, materiały stosowane w technologiach jądrowych i wpływ promieniowania jonizującego na ich właściwości, zmiany właściwości funkcjonalnych (mechanicznych i elektrycznych) pod wpływem promieniowania, problemy związane ze stosowaniem polimerów w elektrowniach jądrowych. Kolejny, 3 rozdział zawiera cel pracy, a 4 tezy badawcze (razem 4 strony). Rozdział 5 (45 stron) to opis prac doświadczalnych (5.1 – dobór i wytwarzanie materiałów, 5.2 – przygotowanie mieszanek kauczukowych, 5.3 – modyfikacja materiałów promieniowaniem jonizującym, 5.4 – metody analityczne stosowane w pracy. Rozdział 6 (84 strony) to prezentacja wyników eksperymentalnych i ich dyskusja. Omówiono w nim mikrotopografię powierzchni, strukturę wiązań chemicznych w modyfikowanych polimerach, analizę struktury przy wykorzystaniu spektroskopii Ramana, przemiany fazowe w funkcji temperatury, wyniki badań rentgenowskich, właściwości naświetlanych polimerów, badania tribologiczne, próby rozciągania, rezystancję elektryczną, zależność pomiędzy twardością a rezystancją oraz odporność na zużycie. Rozdział 7 (4 strony) zawiera podsumowanie i wnioski, 8 (1 strona) omawia perspektywy przyszłych prac i wykorzystania wyników. Część 9 to spis publikacji i prezentacji na konferencjach, a 10 to bibliografia licząca 192 pozycje.

Materiałami, które badano i których zastosowanie nie było dotychczas opisane w dostępnej literaturze były: kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, kauczuk butadienowo-styrenowy i kauczuk naturalny. Wyniki uzyskane dla tych materiałów zestawiono z już opisanymi, a dotyczącymi: polichlorku winylu, kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego i politetrafluoroetyleny.

W pracy jako podstawową metodę modyfikacji materiałów przyjęto defektowanie materiału przy użyciu wiązek jonów, które podobnie jak promieniowanie gamma, wpływają na zmianę właściwości fizycznych i chemicznych polimerów. Dostęp do reaktora Maria w Narodowym Centrum Badań Jądrowych umożliwił zbadanie próbek rzeczywistych materiałów w środowisku reaktora i na porównanie uzyskanych wyników z wynikami otrzymanymi dla materiałów, dla których zasymulowano warunki operacyjne za pomocą implantacji jonów.

Badane materiały (kauczuk naturalny, kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, kauczuk butadienowo-styrenowy i kauczuk etylenowo-propylenowy) wykonano w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej. Wykorzystywany w eksperymentach polichlorek winylu był materiałem komercyjnym firmy Anwil S.A., a politetrafluoroetylen firmy MECHANIK spółka z o.o. Do badań nad implantacją jonów w materiałach wykorzystywano program SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter). Naświetlanie materiałów jonami helu prowadzono przy fluencji wzrastającej od 1×10^{15} do $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Dodatkowy eksperymentem było naświetlanie materiałów fotonami w Zakładzie Aparatury Jądrowej NCBJ. Stosowano akcelerator o energii jonów 4 lub 6 MeV. Wszystkie poddane promieniowaniu materiały poddano szczegółowej analizie przy wykorzystaniu: skaningowej mikroskopii elektronowej, spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fourier'a, spektroskopii Ramana, skaningowej kalorymetrii różnicowej, dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, nanoindentacji, badań tribologicznych, statycznej próby rozciągania, rezystancji elektrycznej.

W wyniku przeprowadzonych badań i analiz stwierdzono m.in., że w odniesieniu do kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego naświetlanie jonami He^+ prowadzi do wzrostu twardości modyfikowanej warstwy i znacznego obniżenia współczynnika tarcia, co z kolei skutkuje znaczącą poprawą odporności na zużycie cierne. Badania wykazały, że na powierzchni materiału powstaje w wyniku masowego uwalniania wodoru, cienka bogata w węgiel warstwa charakteryzująca się około 10 razy wyższą twardością oraz 5 - 6 krotnie niższym współczynnikiem tarcia niż materiał nienaświetlany. Efekt ten może być wykorzystany w praktyce przemysłowej. Wyniki te uzyskano m.in. dla kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego domieszkowanego lub nie grafenem. Autorka stwierdza m.in., że naświetlanie analizowanych materiałów wiązkami jonów powoduje reakcje sieciowania i degradacji, polegającej na pękaniu makrocząsteczek polimeru. Zjawisko to dotyczy powierzchni materiału, a jego zasięg zależy od warunków procesu.

Podsumowując autorka stwierdza, że przeprowadzone eksperymenty i szczegółowa analiza uzyskanych wyników pozwala na stwierdzenie, że możliwe jest uzyskanie istotnej poprawy

właściwości tribologicznych elastomerów stosowanych na uszczelnienia połączeń ruchomych oraz stworzenie podstaw szybkiej metody oceny stanu izolacji elektrycznej w instalacjach jądrowych.

Recenzowana praca ma jednak pewne uchybienia i niezręczności językowe. Zdecydowanie zbyt rozbudowana o powszechnie znane informacje jest część dotycząca opisu rodzajów promieniowania (rozdział 2). Również zawarcie w części doświadczalnej pełnych opisów materiałów stosowanych w badaniach oraz metodyki prowadzenia analizy struktury i badań właściwości, w sposób sztuczny zwiększa objętość tej części dysertacji. Niefortunnie sformułowane są niektóre zdania np. na stronie 49 autorka napisała: „Głównym celem pracy jest zbadanie wpływu wiązki promieniowania jonizującego na właściwości elektryczne, mechaniczne i strukturalne izolacji kabli, a także....”, w sytuacji gdy wszystkie właściwości mechaniczne, fizyczne zależą od struktury.

Jednak najpoważniejszym uchybieniem jest zdecydowanie zbyt ogólnikowe potraktowanie materiału (kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego) zawierającego grafen. W pracy nie znalazłam żadnych informacji o wytwarzaniu tego materiału, o zawartości grafenu, ani o jego postaci czy był to grafen płatkowy, czy RGO? Nie ma również odniesienia, przy analizie właściwości, do dodatkowej (wynikającej z obecności grafenu) zawartości węgla.

Wykorzystana w pracy bibliografia jest bogata – 192 pozycje, około 30 pochodzi z ostatnich 4 lat.

Pracę oceniam jednak zdecydowanie pozytywnie, jako bardzo ciekawą, dobrze i logicznie skonstruowaną, istotną merytorycznie, zawierającą ważne informacje zarówno z poznawczego punktu widzenia, jak i mającą znaczenie praktyczne. W moim przekonaniu najważniejsze wyniki pracy doktorskiej Pani mgr Anny Kosińskiej dotyczą jej aspektów zastosowań praktycznych w diagnostyce stanu zużycia izolacji prądowych w instalacjach elektrowni jądrowych, przy jednoczesnym wyeliminowaniu przerw w pracy reaktorów.

Pozytywnie oceniam również dotychczasowy dorobek doktorantki. Jest ona współautorką 16 publikacji (6 z nich związanych jest z tematyką doktoratu), uczestniczyła w 5 konferencjach naukowych. Są to dobre wyniki, pozytywnie rokujące o jej przyszłej karierze naukowej.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Anny Marii Kosińskiej „Właściwości mechaniczne i elektryczne polimerów narażonych na promieniowanie jonizujące” w pełni spełnia wymagania Ustawy 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 póź. zm.), Ustawy z 03 lipca 2018 r. (Dz.U. poz. 1669 z póź. zm.) oraz ustawy z dnia 20 lipca 2018

r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2021 r. poz.478 z póź. zm.) konieczne dla uzyskania stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk inżyneryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria materiałowa i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie doktorantki do dalszych etapów procedury przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Wietusz', is positioned in the upper right quadrant of the page.