

Prof. dr hab. inż. Tadeusz Hryniewicz
Katedra Systemów Inżynierskich I Informatycznych
Wydział Mechaniczny
Politechnika Koszalińska
Racławicka 15-17, 75-620 Koszalin
Tel. +48 94 3478244

Koszalin, 10 grudnia 2018

Recenzja

rozprawy doktorskiej pt. *Charakterystyka procesu utleniania stopów cyrkonu i jego wpływu na stan warstwy wierzchniej oraz desorpcję wodoru*

Autor: mgr inż. Bartłomiej Trybuś

Promotor: Prof. dr hab. inż. Andrzej Zieliński

Drugi promotor: Dr hab. inż. Jean-Marc Olive

1. Uwagi ogólne

Rozprawa doktorska wykonana na Politechnice Gdańskiej, wydana w roku 2018 w Gdańsku, napisana jest z interlinią co najmniej 1,5 wiersza, zawiera 154 strony numerowane. Na wstępie rozprawa zawiera streszczenie w języku polskim, w języku angielskim oraz spis treści – strony te nie są numerowane. Wykaz literatury podano po podrozdziałach 2.1, 2.2, 2.3, 4.1, oraz na końcu rozdziału 5. Nie odnotowano cytowań prac własnych autora. W pracy zawarto $14(R2)+19(R3)+26(R4) = 59$ rysunków plus $6(R2)+13(R3)+3(R4) = 22$ tablice, ponumerowane i opisane, oraz listę skrótów (jedna strona, 154).

Praca składa się z 6 rozdziałów, przy czym na początku, w rozdziale 1 podano tezę, cele i zakres pracy. Rozdział 2 rozprawy zawiera aktualny stan wiedzy na temat elektrowni atomowych, utleniania stopów cyrkonu oraz absorpcji wodoru w cyrkonie i jego stopach. W rozdziale 3 opisano materiały i metody badawcze, w tym w szczególności badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu, oraz badania degradacji materiałów podczas utleniania w wysokich temperaturach. W rozdziale 4 rozprawy Doktorant przedstawił wyniki badań doświadczalnych. Oddzielny rozdział 5 został poświęcony dyskusji wyników. Ostatni, rozdział 6 pracy zawiera podsumowanie i wnioski. Poza cytowaniami po rozdziałach/podrozdziałach – co z pewnością ułatwia pisanie rozprawy – nie ma ujęcia ogólnego całości spisu literatury.

2. Analiza pracy

Na stronach 1 do 3 rozprawy, autor daje wprowadzenie o katastrofie elektrowni atomowej Fukushima-Daichi w roku 2011, problemach absorpcji wodoru i degradacji koszulek zabezpieczających wykonanych ze stopów cyrkonu, oraz bezpieczeństwa pracy elektrowni jądrowej, przechodząc następnie do prezentacji celu, oraz stawia tezę mówiącą, m.in. że „...degradacja materiału spowodowana wprowadzeniem wodoru jest istotnie determinowana jego absorpcją, a zatem jest związana ze strukturą i właściwościami warstwy tlenkowej...” Informuje dalej, że rozprawa ma charakter naukowy i użytkowy; przedstawia zakres pracy, sposoby badania nawodorowania wraz z zarysem metod badawczych i testowania. Otrzymane informacje o degradacji koszulek cyrkonowych w wysokich temperaturach bez zniszczenia spójności materiałowej mają posłużyć rozwojowi nowych materiałów, które zapewnią bezpieczeństwo w wykorzystaniu energetyki jądrowej.

W następnym, stosunkowo obszernym rozdziale, na stronach 4 do 64, autor prezentuje aktualny stan wiedzy o elektrowniach nuklearnych i dotychczasowych katastrofach, analizuje kinetykę utleniania stopów cyrkonu, formy tlenku cyrkonu i przemiany fazowe podczas utleniania stopów; dalej przechodzi do analizy absorpcji i dyfuzji wodoru w cyrkonie i jego stopach podkreślając destrukcyjne oddziaływanie tego gazu. Autor przedstawia schematy budowy i sposoby działania współczesnych reaktorów atomowych, przyczyny dotychczasowych katastrof elektrowni jądrowych w Czarnobylu i Fukushima, możliwe niebezpieczeństwa zniszczenia elementu paliwowego (koszulka Zr i pastylka UO_2), przebieg awarii – na wykresie moc/temperatura w funkcji czasu. Następnie dokonuje analizy materiału koszulki cyrkonowej ze stopu Zircaloy-2, przechodząc do analizy cyklicznej kinetyki utleniania, postaci ZrO_2 oraz przemian fazowych jakie występują podczas utleniania. Poza środowiskiem wodnym lub parowym, przeanalizowano także korozję stopów cyrkonu w powietrzu, gdzie równocześnie zachodzi utlenianie i azotowanie. Doktorant analizuje te przypadki w oparciu o raporty z ostatnich czterech dekad, gdzie dla zbadania kinetyki utleniania stopów z grupy Zircaloy przeprowadzano symulacje awarii w czasie pracy reaktora.

Ostatnia część rozdziału 2 została poświęcona absorpcji i dyfuzji wodoru w stopach cyrkonu. Wiadomo, iż nawodorowanie warstwy wierzchniej i tworzenie wodorków metali prowadzi do zmniejszenia plastyczności i korozji wodorowej. Autor pokazuje źródła wodoru, jego dyfuzję, analizuje mechanizmy tworzenia wodorków i fazy wodorkowe na wykresie równowagi fazowej Zr-H. Pokazuje także wnikanie wodoru poprzez warstwę tlenkową i jego rozkład w materiale w zależności od grubości tlenku.

Rozdział 3 rozprawy (strony 65 do 102) dotyczy metodyki badań, materiałów oraz zastosowanej aparatury badawczej. Badania kinetyki utleniania prowadzono na stopie Zircaloy-4. Stop ten został dokładnie zdefiniowany, podano parametry utleniania i nawodorowania. Pokazano zestaw próbek, komorę w której przeprowadzano proces nawodorowania stopu, oraz warunki badania

kinetyki utleniania i dyfuzji wodoru. Pomiary doświadczalne, dla próbek stopów cyrkonu utlenianych w temperaturze 673 K, prowadzono metodą spektrometryczną GDOES a wyniki pokazano na odpowiednich wykresach (od 3.3 do 3.5, i 3.7). Profil krateru na próbce po badaniach GDOES mierzono profilometrem (nie podano nazwy producenta). Wyniki tych badań zawarto w tablicach i w postaci graficznej (rysunki 3.5, 3.6).

Następnie opisano badania degradacji stopów cyrkonu podczas utleniania w wysokich temperaturach (ponad 1000 K). Zastosowano tu metodę tomografii komputerowej (X-ray Tomography) a materiałem badanych próbek był dobrze zdefiniowany stop Zircaloy-2. Przygotowane poprzez szlifowanie i polerowanie ściernie próbki poddano obserwacji na mikroskopie świetlnym (nie podano nazwy producenta), a następnie polerowano je elektrolitycznie. Dokładnie opisano procedury badawcze, co pokazano na odpowiednich rysunkach i w tablicach. Dalej opisano i pokazano sposoby oddzielania tlenku, obliczania objętości warstwy tlenkowej oraz kinetyki utleniania. Zobrazowano to na odpowiednich rysunkach wraz z ujęciem tabelarycznym.

Rozdział 4 rozprawy (strony 104 do 133) poświęcono wynikom badań. Najpierw pokazano wyniki analizy termo- grawimetrycznej stopu Zircaloy-4 a następnie przeanalizowano grubości tlenku i rozkład pierwiastków dla różnych czasów utleniania (0.5 h do 48 h) w temperaturze 673 K. Badania te pozwoliły na wyznaczenie granicy faz tlenek/metal. Naturalnie wytworzony tlenek ZrO_2 ma grubość około 23 nm, podczas gdy po utlenianiu w powietrzu w temperaturze 673 K – po chwilowym spadku – jego grubość wzrasta w miarę badanego upływu czasu. W ośrodku wodnym jest to grubość mniejsza, przy czym występuje tu nawodorowanie. Autor analizuje kinetykę utleniania stopu Zr, a następnie przeprowadza analizę intensywności erozji wodorowej. Wyniki prezentuje na odpowiednich wykresach, oraz w tablicach.

W kolejnym etapie (c.d. rozdz. 4) autor prezentuje wyniki badania degradacji stopów Zr w wysokich temperaturach. Zajmuje się tutaj zmianą objętości warstwy tlenkowej oraz kinetyką utleniania. Analizie poddaje próbki po utlenianiu w temperaturach 1273 K i 1373 K w różnych ośrodkach: (a) w powietrzu, (b) w wodzie, i (c) w handlowym oleju syntetycznym (brak danych producenta). Bardzo plastycznie przedstawiono wyniki badań w postaci skanów, modeli, oraz występowania korozji guzowatej. Pokazano pękanie, rozwarstwianie oraz odrywanie się od podłoża warstwy tlenkowej wytworzonej na stopie Zircaloy-2.

W rozdziale 5 pracy (strony 134 do 141) autor zawarł dyskusję wyników badań. Doktorant potwierdza, że wyniki badań przeprowadzonych w wysokich temperaturach są zgodne z podawanymi w literaturze (1273 K), przy czym przyrost masy tlenku w temperaturze 1373 K jest nieco niższy. Analizie poddana została mikrostruktura, mechanizm utleniania, kinetyka powstawania warstwy tlenkowej oraz lokalnych faz azotku cyrkonu ZrN , odkształcenia i obecność pęknięć. Zaproponowano mechanizm utleniania w wysokich temperaturach oraz tworzenie się stożkowych odkształceń nieutlenionego stopu wraz z powstaniem cylindrycznego otworu w górnej części pęknięcia. Dużą

pomocą w analizie wyników badań były przekroje poprzeczne oraz obrazy mikroskopowe próbek. Z kolei pomiary GDOES dały możliwość określenia szybkości erozji warstwy tlenkowej oraz porównanie tych wyników z danymi literaturowymi. Badania pozwoliły na potwierdzenie zachowania się wodoru na granicy faz metal lub tlenek/otoczenie: największe stężenie wodoru występowało przy zewnętrznej powierzchni warstwy tlenkowej stopu Zircaloy-4.

Rozdział 6 pracy (strony 143 do 146) zawiera podsumowanie i wnioski. Autor formułuje 10 wniosków, przy czym na końcu – we wniosku dziesiątym potwierdza słuszność postawionej tezy, że degradacja materiału spowodowana jest wnikaniem wodoru do struktur materiału.

3. Ocena merytoryczna pracy

Jako eksperymentator, Doktorant wykazał się dojrzałością, a zaprezentowana rozprawa ma charakter naukowy i użyteczny. Doktorant wnikliwie analizuje przyczyny destrukcji jednego z ważniejszych materiałów stosowanych w elektrowniach jądrowych, cyrkonu i jego stopów z grupy Zircaloy. Systematycznie przeanalizował literaturę, prezentując opis dotychczasowych awarii i katastrof elektrowni nuklearnych, zdiagnozował ich przyczyny oraz dokładnie zaplanował zakres i metodykę badań. Na wstępie podał tezę, wykonał badania eksperymentalne, przedstawił wyniki doświadczeń, przeprowadził dyskusję, wreszcie podsumował i podał wnioski. Stwierdził wreszcie, że na podstawie wyników badań potwierdza tezę pracy.

4. Ocena edytorska pracy

Praca napisana jest dobrym, zrozumiałym językiem, a szczególnie wysoko oceniam przedstawiony w pracy aktualny stan wiedzy. Na podstawie zaprezentowanej rozprawy – nie znając kandydata – mogę stwierdzić, że pasjonują go badania eksperymentalne, chociaż autor nie ustrzegł się przed pomyłkami i dość licznymi, drobnymi błędami.

Oto kilka przykładów:

s. 9, ... Woda przepływająca przez rdzeń reaktora przekształcana jest w parę i suszona w górnej części...; s. 25 „Wystawienie elementów paliwowych... ...powodują zmiany...”; s. 68 Miara zaabsorbowanego wodoru wzrasta...; s. 95 Badania wykonane za pomocą nieniszczącej metody jaką jest tomografia komputerowa, nigdy nie zostały wykonane a mogą bardzo precyzyjnie...; s. 120 Ustabilizowany region osiąga 35 nm i 70 nm dla próbek...s. 136 – „...kinetyka utleniania drastycznie zmniejsza się...”; s. 143 Miejscowa kinetyka utleniania drastycznie zmniejsza się...

Inne błędy i niejasności – różne:

Różny znak MINUS – strony 37, 46, 47, 49-51, 65, 124; s. 42 ilości dni; s. 64 Zr-2.5N,b; s.67 wykładnik n ; s. 77 0,5h Aby zbadać wpływ prędkości chłodzenia...; s.81 Na rysunku przedstawiono lista wartości...; s. 82 Niestety z powodu destrukcyjności metody badawczej próbki, w których wystąpił ten problem...; s. 84 Przykład opisanej obróbki wyników pokazany został na rys. 3.5, na którym zilustrowana jest zależność... PODOBNIENIE na s. 86 4 wykonane zostało...

przedstawiona została na... s. 87 Symbolem G_{ox} opisana jest grubość... Strona 88 <prędkość erozji> a dalej >szybkość erozji< s. 92 ... rurki o średnicy 12 mm... wewn. czy zewnętrznej?; s. 102 Żeby zapewnić odpowiednie... (błąd literowy); s. 118 w temperaturze 673 K prezentują rys. 4.9 i 4.10. (sprawdzić prawidłowość zapisu l. mnogiej!); s. 120 ...stała szybkości utleniania K_p w powietrza; s. 122 rys. 4.7 i 4.8...; s. 151 w 1373K.

5. Podsumowanie

W podsumowaniu należy podkreślić, że doktorant podjął się zadania zbadania procesu utleniania stopów cyrkonu (Zircaloy-2 i -4) i jego wpływu na stan warstwy wierzchniej oraz desorpcję wodoru. Sformułował tezę pracy, przygotował metodykę badań, oraz przeprowadził badania doświadczalne. Dobrze zaprezentowane wyniki badań naukowych są podstawą do ubiegania się o wysoko kwalifikowane publikacje. Jako inżynier i aplikant w naukach technicznych, doktorant musi wiedzieć, że tekst nie przemawia do czytelnika tak jak ilustracja, wykres, porównanie graficzne. Można by je przedstawić również w podsumowaniu.

Istotna jest także pełna samodzielność w pisaniu sprawozdań naukowych, co jak wynika z dotychczasowej oceny osiągnięć oraz przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej, można ocenić pozytywnie. Autor nie podaje//nie cytuje swoich publikacji. Rozwój naukowy jest zależny od wielu czynników, dlatego należy stwierdzić, że na podstawie zaprezentowanej rozprawy, Doktorant może przystąpić do publicznej prezentacji wyników i osiągnięć.

6. Wniosek końcowy

Stawiam wniosek o przyjęcie rozprawy do publicznej obrony.

Podpis
Tadeusz Hryniewicz