

Prof. dr hab. inż. Lucyna Jaworska

Kraków, 30.11.2018

Wydział Metali Nieżelaznych

Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica

w Krakowie

RECENZJA

rozprawy doktorskiej

mgr inż. Bartłomieja Trybusia

pod tytułem

Charakterystyka procesu utleniania stopów cyrkonu i jego wpływu na stan warstwy wierzchniej oraz desorpcję wodoru

Uwagi ogólne

Praca doktorska magister inż. Bartłomieja Trybusia powstała na Wydziale Mechanicznym Politechniki Gdańskiej. Promotor pracy Pan Profesor dr hab. inż. Andrzej Zieliński jest cenionym w Świecie specjalistą i autorem wielu publikacji, w dziedzinie badań procesów degradacji cyrkonu i jego stopów, w tym utlenionych, stosowanych do celów nuklearnych. W ostatnich latach Pan Profesor Andrzej Zieliński koncentruje swoje badania szczególnie na tematyce degradacji wodorowej utlenionych stopów cyrkonu. Drugim promotorem był dr hab. inż. Jean-Marc Olive z Universite Bordeaux, czołowy eksperta w dziedzinie pękania wodorowego. W tym właśnie obszarze badawczym została ulokowana praca Doktoranta. Przedmiotem badań były stopy Zircaloy – 4 oraz Zircaloy 2 stosowane na osłony paliwa w reaktorach nuklearnych. Jest to ciekawy temat, w dużej części będący przedmiotem badań podstawowych. Zagadnienia związane z procesem utleniania stopów cyrkonu i desorpcji wodoru do utlenionej warstwy mogą mieć decydujące znaczenia dla procesów niszczenia osłon zachodzących podczas awarii typu LOCA (z ang. Loss of Coolant Accident), polegających na braku chłodzenia reaktora.

Rozprawa koncentruje się na problemach naukowych i użytkowych. Stabilność, ciągłość i nieprzepuszczalność wodoru przez warstwę tlenkową to właściwości istotne dla rozwoju materiałów stosowanych w energetyce jądrowej przede wszystkim ze względów bezpieczeństwa i systematycznego przedłużania okresu używalności tych materiałów.

Doktorant za cel pracy przyjął poznanie i analizę zachowania utlenionych, komercyjnych stopów cyrkonu, wpływu wodoru na utlenione stopy oraz przedstawienie fizycznych źródeł i matematycznych zależności pomiędzy tymi zjawiskami. W pracy Doktorant popostawił następującą tezę badawczą:

Degradacja materiału spowodowana wprowadzeniem wodoru jest istotnie determinowana jego absorpcją, a zatem jest związana ze strukturą i właściwościami warstwy tlenkowej, na które z drugiej strony mają wpływ temperatura i czas utleniania.

Magister inż. Bartłomiej Trybuś przeprowadził badania w następującym zakresie:

- badań kinetyki utleniania stopów cyrkonu z zastosowaniem spektrometrii Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy i określeniu szybkości erozji,
- badań degradacji materiału podczas utleniania w wysokich temperaturach za pomocą X-Ray Tomography i obliczeniu objętości warstwy tlenkowej oraz określeniu kinetyki utleniania,
- badań kinetyki utleniania stopów cyrkonu za pomocą termograwimetru, z określeniem grubości tlenku oraz rozkładu pierwiastków,
- analizy wartości intensywności erozji wodorowej,
- badań degradacji materiału podczas utleniania w wysokich temperaturach, w zakresie pęknięć i odrywania się warstwy tlenkowych,
- badań degradacji w zakresie pęknięcia na granicy tlenek/podłoże.

Opisane w rozprawie badania wykonane zostały na Wydziale Mechanicznym Politechniki Gdańskiej, przy współpracy z „Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux”. Prezentowane w rozprawie wyniki są częścią projektu „Degradacja wodorowa utlenionych stopów cyrkonu”. Projekt nr 2013/11/B/ST8/04328 został dofinansowany przez Narodowe Centrum Nauki.

W świetle poczynionych uwag wstępnych recenzentka wyraża pogląd, że zarówno temat pracy doktorskiej magister inż. Bartłomieja Trybusia jak i zakres pracy należy ocenić bardzo wysoko. Praca pod tym względem spełnia wymagania przyjęte w obszarze Inżynierii Materiałowej i na pewno jest bardzo wartościowa oraz użyteczna.

Charakterystyka rozprawy

Rozprawa zredagowana jest w poprawnie, jej struktura odpowiada monografii. Praca składa się z sześciu rozdziałów, każdy jest zakończony bibliografią. W pierwszym rozdziale przedstawiono nierozwiązany do chwili problem badawczy dotyczący zachowania się powierzchni stopów cyrkonu podczas degradacji w wysokich temperaturach. Sformułowano cel i tezę pracy. Kolejny rozdział zawiera aktualny stan wiedzy na temat budowy i działania pracujących elektrowni atomowych, katastrof typu LOCA (z ang. Loss of Coolant Accident) polegającej na utracie zdolności odbioru ciepła generowanego w rdzeniu i RIA (z ang. Reactivity - Initiated Accident). Następnie przedstawiono stan wiedzy na temat mechanizmu utleniania stopów cyrkonu, absorpcji i dyfuzji wodoru w stopach cyrkonu. W kolejnym rozdziale pracy znajduje się opis metodyki badawczej dla badania kinetyki utleniania stopów cyrkonu oraz badań degradacji materiału podczas utleniania w wysokich temperaturach (X-Ray Tomography). W rozdziale 4 przedstawiono wyniki tych badań. W rozdziale 5 znajduje się dyskusja wyników. Ostatni 6 rozdział zawiera podsumowanie i wnioski. Na końcu opracowania znajdują się zestawienia rysunków, tabel i spis skrótów. Z uwagi na rozbieżności zestawienia literaturowego na poszczególne rozdziały, sumaryczna analiza zamieszczonej bibliografii jest utrudniona. Ogólnie można stwierdzić, że korzystano z aktualnych pozycji literaturowych, zamieszczonych zarówno w uznanych czasopismach rzeczowych, raportów uznanych organizacji takich jak International Atomic Energy Agency, czy Electric Power Research Institute, książek i informacji znalezionych w internecie. Cytowana literatura, obejmuje okres ostatnich 25-lat (z wyjątkiem kilku starszych pozycji) i świadczy o dobrym rozpoznaniu tematu rozprawy przez Doktoranta.

Szczegółowa charakterystyka rozprawy

Recenzowaną rozprawę rozpoczyna wstęp do problematyki badań z uzasadnieniem jej aktualności, następnie sformułowano cel, tezę i zakres badań. Doktorant w części literaturowej, którą stanowi rozdział 1 przedstawił charakterystykę pracujących na Świecie elektrowni nuklearnych, elementy polityki nuklearnej, rozwój reaktorów i technologii produkcji energii z wykorzystaniem reaktorów nuklearnych oraz przyczyny i mechanizmy katastrof LOCA i RIA. W rozdziale drugim przeprowadzono analizę dostępnej wiedzy na temat procesów korozyjnych cyrkonu i jego stopów, uwzględniając takie czynniki jak para wodna, woda, powietrze i temperatura. Przegląd literatury został przeprowadzony głównie w kierunku zagadnień dotyczących narastania warstwy tlenkowej i rodzajów korozji stopów cyrkonu. Przeprowadzono dyskusję dotyczącą praw opisujących kinetykę przyrostu masy tlenku podczas utleniania oraz przedstawiono przemiany fazowe tlenku cyrkonu zachodzące

podczas utleniania. Kolejny podrozdział poświęcono absorpcji i dyfuzji wodoru. Pochłanianie wodoru przez koszulki cyrkonowe w trakcie pracy reaktora, wpływa na powstawanie kruchych wodorków i może doprowadzić do zmniejszenia plastyczności koszulki i jej pęknięcia. Przedstawiono dyfuzję wodoru przez warstwę tlenkową oraz zależność absorpcji wodoru od kinetyki utleniania.

Rozdział trzeci zawiera informacje związane z metodyką badawczą. Pierwsza część opisu metodyki badawczej dotyczy materiałów i ich przygotowania do badań utleniania stopów cyrkonu. Badania te zostały przeprowadzone na stopie Zircaloy-4. Próbkę tę utleniono w 400°C w czasie 0,5 h, 2 h, 15 h, 48 godzin i nawodorowano w tej samej temperaturze. Próbkę tę zostały utlenione po nawodorowaniu. Do badań kinetyki utleniania oraz dyfuzji wodoru zastosowano pomiary spektroskopowe z zastosowaniem Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES). Wyniki tych badań posłużyły do określenia szybkości erozji.

W kolejnym podrozdziale przedstawiono pionierskie badania stanu warstwy wierzchniej koszulek okładzinowych na ich powierzchniach zewnętrznych i wewnętrznych, za pomocą tomografii komputerowej. Tomografię wykonano dla każdej utlenionej próbki oraz w celach porównawczych dla jednej nieutlenionej. Obrazy analizowano pod względem nieciągłości materiałowych, geometrii pęknięć warstw tlenkowych, struktury faz występujących w systemie oraz kinetyki utleniania. Następny rozdział opisuje badania termogravimetryczne dla próbek wyciętych z pręta materiału stopu Zircaloy 4. Analizowano granicę ZrO_2/Zr biorąc pod uwagę grubość tlenku i intensywność pierwiastków. Wyznaczono stałą szybkość utleniania na podstawie wyników pomiarów GDOES. Również na podstawie tych pomiarów przeprowadzono analizę wartości intensywności erozji wodorowej. Kolejny podrozdział 4.1 dotyczy badań degradacji próbek w postaci koszulek wykonanych z materiału Zry-2, które zostały poddane procesowi utleniania w temperaturze 1000°C i 1100°C. W tych badaniach również wykorzystano do pomiaru objętości warstwy tlenkowej metodę tomografii komputerowej. Wykazano różnice sposobu utleniania stopu w zależności od temperatury. Analizowano i określono mechanizm powstawania pęknięć dla obu badanych temperatur i tzw. guzów dla próbek utlenianych w temperaturze 1100°C. Badania wykazały, że utworzone warstwy tlenkowe mają zbliżoną grubość dla wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni koszulek utlenionych w 1000°C i są ponad dwukrotnie grubsze na wewnętrznej powierzchni badanych koszulek utlenionych w 1100°C. Uzasadniono ten wniosek szybszym wzrostem warstwy tlenkowej spowodowanego naprężeniem ściskającym. Równocześnie potwierdzono, że azotek cyrkonu, mający większą gęstość od tlenku cyrkonu, jest przyczyną

większej porowatości i pęknięć dla próbek wygrzewanych przy 1000°C. **W rozdziale 6 przeprowadzono dyskusję wyników oraz przedstawiono dziesięć wniosków, z których ostatni potwierdza prawdziwość postawionej tezy, iż degradacja materiału spowodowana przez wodór jest istotnie determinowana jego absorpcją, a więc strukturą i właściwościami warstwy tlenkowej, na które mają wpływ temperatura i czas utleniania.**

Tak duży zakres badań świadczy o solidnym przygotowaniu merytorycznym do realizacji tego trudnego i złożonego tematu. Świadczy to również o dużej wiedzy Autora pracy doktorskiej, w zakresie znajomości metod badawczych stosowanych w materiałowej, zwłaszcza w zakresie badań korozyjnych i z zakresu inżynierii mechanicznej (między innymi dla pomiarów tomograficznych i głębokości kraterów po badaniach spektrometrycznych).

W ocenianej pracy dopatrzyłam się kilku niezręczności gramatycznych i stosowania niejednorodnego systemu jednostek. Błędy gramatyczne mają niewielkie znaczenie, jest ich bardzo mało. Jednak zamieszanie z jednostkami temperatury występuje w całej pracy. Przykładowo na stronie 78 określono jednostkę temperatury utleniania próbek w stopniach Celsjusza, a na stronie 90 wyrażono utlenianie w stopniach Kelvina.

W części doświadczalnej pracy brakuje graficznego schematu planu badań, w połączeniu z rodzajem próbek zastosowanych do tych badań. W prawdzie w tabeli 3.3. znajduje się całościowe zestawienie próbek do badań, ale też zamieszczono informację, że część rezultatów została odrzucona za względu na błędy pomiarowe związane z zamocowaniem próbek, co wprowadza zamieszanie. Zestawienia przedstawione na rys. 3.1.3 i 3.1.4 są nieczytelne.

Mam pewne uwagi do zapisów bibliografii. Uważam, że oprócz adresu internetowej publikacji powinno się zamieścić więcej informacji na jej temat, np. Autor, *tytuł*, „nazwa serwisu”, data publikacji, [dostęp] . W bibliografii do rozdziału 5 powtórzono tą samą pozycję [2] i [20].

Do części doświadczalnej rozprawy mam następujące sugestie i pytania:

- jakim typem profilometru mechanicznego przeprowadzono pomiary profilu próbek i w jaki sposób ustalano punkt odniesienia dla powierzchni próbki, oznaczany na rysunku 3.5 czerwoną linią i literą?

- Czy po procesach cięcia próbek np. w rozdziale 3.2.1 nie powinno się zastosować trawienia elektrochemicznego, lub innej metody w celu usunięcia naprężeń wynikających z tego procesu? Wtedy może nie byłoby ograniczeń w zakresie objętości materiału poddawanego badaniom (prowadzenia ich na 100 środkowych plastrach skanu)?
- Z uwagi na wnioski powiązane z naprężeniami szczątkowymi, czy nie dobrze by było określić stan naprężeń w warstwie wierzchniej koszulek ze stopów cyrkonowych na zewnątrz i wewnątrz, zamiast stosować pojęcia bardziej ogólne ?

Te drobne uwagi jednak nie umniejszają wysokiej wartości merytorycznej pracy.

Ocena rozprawy

W opinii recenzentki praca magister inżynier Bartłomieja Trybusia jest napisana poprawnie, uporządkowana oraz przeprowadzona prawidłowo od strony eksperymentalnej. Najsilniejszą stroną pracy są części pracy dotyczące zastosowania badań tomograficznych do oceny procesów utleniania.

Podsumowując mogę stwierdzić, że postawiony cel pracy został zrealizowany, a teza potwierdzona. Podkreślić należy, że Autor w sposób prawidłowy sformułował problem naukowy i przedstawił jego rozwiązanie. Przyjęty sposób postępowania wskazuje na dużą wiedzę Autora w zakresie chemii, mechanizmów korozji, metod badań właściwości materiałów i ich zastosowania.

Opinia końcowa

Recenzowaną pracę oceniam bardzo wysoko. Doktorant potwierdził znajomość podjętej tematyki, a także godne są podkreślenia Jego umiejętności w zakresie prowadzenia eksperymentów i wyciągania wniosków. **Praca zasługuje na wyróżnienie.**

Na podstawie przeprowadzonej analizy pracy doktorskiej pod tytułem " Charakterystyka procesu utleniania stopów cyrkonu i jego wpływu na stan warstwy wierzchniej oraz desorpcję wodoru" przedłożonej przez magistra inżyniera Bartłomieja Trybusia wyrażam opinię, że spełnia ona wymagania ustawy z dnia 27 lipca 2005 roku „Prawo o Szkolnictwie Wyższym” oraz ustawy z dnia 18 marca 2011 o zmianie ustawy „Prawo o Szkolnictwie Wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw”. W związku z powyższym wnoszę do Rady Naukowej Wydziału Mechanicznego Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Bartłomieja Trybusia do publicznej obrony.

