

Kraków, 07.07.2020

Dr hab. inż. Beata Dubiel, profesor uczelni
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej
Al. A. Mickiewicza 30
30-059 Kraków

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Agaty Mori

**pt. Nickel-free Oxide Dispersion Strengthened Austenitic Steels –
Manufacturing, Microstructure, Properties**

1. Problematyka rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agaty Mori została opracowana pod kierunkiem Pani Profesor Małgorzaty Lewandowskiej na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Promotorem pomocniczym jest dr Hideaki Kitazawa z National Institute for Material Science (NIMS) w Japonii. Praca jest wydana w formie książkowej i napisana w języku angielskim.

Tematyka rozprawy dotyczy wytwarzania i charakteryzowania bezniklowych stali austenitycznych umacnianych dyspersyjnie tlenkami (ODS). Jest to grupa nowoczesnych materiałów konstrukcyjnych przeznaczonych na diwertor oraz ściany reaktora syntezy termojądrowej. Są one narażone na działanie neutronów o wysokiej energii, a także silnie obciążenia mechaniczne, pole elektromagnetyczne i wysoką temperaturę. Niekorzystny wpływ promieniowania neutronowego polega na tworzeniu radiacyjnych defektów struktury, które powodują zmniejszenie plastyczności z równoczesnym wzrostem wytrzymałości. Materiały konstrukcyjne na reaktory syntezy termojądrowej powinny więc wykazywać wysoką żaroodporność, żarowytrzymałość, plastyczność i odporność na promieniowanie neutronowe oraz długoczasową stabilność mikrostruktury w warunkach pracy reaktora. Bardzo ważnym kryterium stawianym tym materiałom jest niski poziom aktywacji neutronowej, aby ich radioaktywność zanikała do bezpiecznego poziomu w możliwie krótkim czasie. Z tego względu

stale i stopy stosowane na ściany reaktora mogą zawierać tylko takie składniki stopowe, które zaliczane są do pierwiastków o niskiej aktywacji.

W rezultacie prac prowadzonych od wczesnych lat 80. XX w. osiągnięto znaczący postęp w rozwoju stali ferrytycznych i ferrytyczno-martenzytycznych charakteryzujących się obniżoną aktywacją neutronową. Zwiększenie stabilności mikrostruktury uzyskano dzięki wprowadzeniu do osnowy metalowej cząstek dyspersyjnych tlenków itru w procesie mechanicznej syntezy. Ferrytyczno-martenzytyczne stale umacniane dyspersyjnie tlenkami (ODS) wykazują jednak wyraźną anizotropię mikrostruktury oraz wysoką temperaturę przejścia w stan kruchy (TPK), która w warunkach napromieniowania wzrasta do wartości powyżej temperatury pokojowej. Alternatywę stanowią stale i stopy austenityczne, w których nie występuje TPK, jednak ze względu na zawartość niklu charakteryzują się wysoką aktywacją, podatnością na tworzenie radiacyjnych defektów struktury oraz sprawiają trudności technologiczne. Dla dalszego postępu w badaniach nad rozwojem reaktorów termojądrowych jako wydajnych i bezpiecznych źródeł energii niezbędne jest opracowanie nowych bezniklowych stopów austenitycznych o niskiej aktywacji.

Temat pracy doktorskiej Pani Agaty Mori wpisuje się w trend aktualnie prowadzonych na całym świecie badań nad udoskonalaniem materiałów konstrukcyjnych dla fuzji jądrowej. Doktorantka podjęła ambitną próbę zaprojektowania i wytworzenia bezniklowych stopów austenitycznych z dodatkiem azotu oraz dyspersyjnych tlenków itru, a także scharakteryzowania ich mikrostruktury i wybranych właściwości. Jako cele pracy doktorantka wskazała:

- 1) Zbadanie możliwości wytwarzania bezniklowych stali ODS o właściwościach konkurencyjnych względem stali ferrytycznych i austenitycznych stali z wysoką zawartością niklu.
- 2) Wyznaczenie zależności pomiędzy mikrostrukturą i wybranymi właściwościami mechanicznymi bezniklowych austenitycznych stali ODS.

Realizacja zamierzonych celów pracy wymagała wykonania dużej ilości badań, począwszy od zaprojektowania składów chemicznych nowych stali, ustalenia warunków ich wytwarzania w procesie mechanicznej syntezy i zagęszczania metodą iskrowego spiekania plazmowego, poprzez scharakteryzowanie proszków wsadowych, a następnie wytworzonych stali ODS.

2. Układ i treść rozprawy

Rozprawa doktorska Pani Agaty Mori ma układ typowy dla prac doktorskich z dyscypliny inżynieria materiałowa i składa się z części teoretycznej, stanowiącej omówienie stanu zagadnienia (rozdziały 1-5) oraz części badawczej, w której zawarto wyniki wykonanych badań, ich dyskusję i wnioski oraz spis literatury (rozdziały 6-9). Edycja rozprawy jest bardzo staranna, a język angielski, w którym została napisana, jest na dobrym poziomie. Praca jest poprzedzona krótkim streszczeniem w języku polskim i angielskim.

We wstępie doktorantka omówiła problemy światowej energetyki ze szczególnym uwzględnieniem roli energetyki jądrowej, jej zalet i wad. W kolejnym rozdziale zatytułowanym *Thermonuclear Fusion* przedstawiła podstawowe informacje na temat syntezy termojądrowej deuteru i trytu oraz budowy największego na świecie eksperymentalnego reaktora w ramach międzynarodowego projektu ITER. Wskazała również na problemy związane z doбором materiałów konstrukcyjnych na elementy reaktora, które nie są bezpośrednio narażone na kontakt z plazmą. Rozdział 3 *ODS steel for fusion – manufacturing and properties* zawiera charakterystykę stali ODS, uwzględniając omówienie doniesień literaturowych na temat tworzenia nanocząstek tlenków w procesie mechanicznej syntezy, rozwoju kolejnych generacji ferrytycznych, ferrytyczno-martenzytycznych i austenitycznych stali ODS oraz ich wytwarzania, mikrostruktury i właściwości. Kolejny rozdział *Ni-free austenitic steels* poświęciła przedstawieniu aktualnego stanu badań bezniklowych stali austenitycznych, w których dla uzyskania struktury stabilnego austenitu nikiel zastąpiony jest magnezem lub azotem. Uwzględniając najnowsze publikacje z tej tematyki doktorantka podkreśliła, że rozwój austenitycznych stali bezniklowych doprowadził do opracowania nowych materiałów o unikalnej kombinacji właściwości wytrzymałościowych i plastycznych, dobrej odporności na korozję i biogodności, znajdujących zastosowanie w środowisku wody morskiej, w przemyśle chemicznym, energetycznym i samochodowym, a także jako biomateriały. W podsumowaniu przeglądu literatury zwróciła uwagę, że stale te nie wykazują wystarczającej stabilności mikrostruktury w wysokiej temperaturze powyżej 600°C ze względu na wydzielanie azotku chromu Cr₂N oraz rozrost ziaren. Wskazała także na brak doniesień dotyczących możliwości umocnienia dyspersyjnego stali austenitycznych zawierających mangan i azot poprzez dodatek nanocząstek tlenków. Wnikliwa analiza doniesień literaturowych została opracowana bardzo starannie. W oparciu o krytyczną ocenę opublikowanych dotychczas osiągnięć innych badaczy Pani mgr inż. Agata Mori sformułowała cele swojej pracy, ukierunkowane na uzupełnienie

wiedzy na temat austenitycznych stali bezniklowych poprzez opracowanie i scharakteryzowanie nowych stali ODS o ulepszonych właściwościach.

Drugą część pracy rozpoczyna rozdział 6 *Experimental procedures and methods*, w którym doktorantka opisała szczegółowo sposób wytwarzania bezniklowych austenitycznych stali ODS i metody ich charakteryzowania. Interesującym podejściem w sposobie wytwarzania stali ODS jest wybranie metody iskrowego spiekania plazmowego do zagęszczania proszku po mechanicznej syntezie. Na uznanie zasługuje zastosowanie przez doktorantkę wielu nowoczesnych metod badawczych, w tym również metod promieniowania synchrotronowego. Mikrostrukturę, skład chemiczny i fazowy materiałów wsadowych, proszków po różnym czasie mielenia oraz stali po spiekaniu zbadano metodami skaningowej, transmisyjnej i skaningowo-transmisyjnej mikroskopii elektronowej (SEM, TEM, STEM), rentgenowskiej analizy fazowej (XRD), optycznej spektrometrii emisyjnej, analizy azotu i tlenu z wykorzystaniem analizatora LECO i spektroskopii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (EDS). Ponadto do określenia rozkładu wielkości, udziału objętościowego i składu chemicznego dyspersyjnych cząstek tlenków wykorzystano metody synchrotronowe bardzo nisko-kątowego rozpraszania promieni rentgenowskich (USAXS), szeroko-kątowego rozpraszania promieni rentgenowskich (WAXS) i nisko-kątowego rozpraszania neutronów (SANS) oraz analizę ACV bazującą na różnicy kontrastu USAX i SANS. W eksperymentach służących określeniu właściwości mechanicznych doktorantka wykorzystywała pomiary mikrotwardości metodą Vickersa oraz próby jednoosiowego rozciągania.

W rozdziale 7 *Results and Discussion*, podzielonym na cztery podrozdziały, zaprezentowano uzyskane wyniki badań oraz ich interpretację i dyskusję. Pierwszy podrozdział zawiera opis wyników badań proszków po różnym czasie mielenia z zakresu od 5 do 40 godzin. Niewątpliwie istotnym rezultatem jest wynik analizy fazowej XRD, który potwierdza, że czas potrzebny do uzyskania struktury austenitycznej stopu $\text{FeCrMnN-Y}_2\text{O}_3$ metodą mechanicznej syntezy proszków w atmosferze azotu zawiera się w przedziale pomiędzy 30 a 40 godzin i jest krótszy, niż w przypadku podobnych materiałów. Stwierdzono również, że wielkość krystalitów ferrytu zmienia się wraz z wydłużeniem czasu mielenia, natomiast krystality austenitu nie zmieniają znacząco swoich rozmiarów i są około 40% mniejsze od wielkości krystalitów ferrytu w początkowej fazie mielenia. Także wielkość cząstek proszku ulega

zmniejszeniu, o czym świadczą obserwacje za pomocą SEM. Wyznaczono również zmiany zawartości azotu oraz parametrów sieci austenitu i ferrytu w funkcji czasu mielenia.

W dalszej części omówiono wyniki badań wpływu parametrów spiekania na mikrostrukturę i właściwości otrzymanego stopu FeCrMnN-Y₂O₃. Doktorantka wykazała, że podwyższenie temperatury spiekania od 950°C do 1000°C wpływa na zwiększenie gęstości otrzymanego spieku oraz wzrost wielkości ziarna austenitu. Badania mikrostruktury i składu fazowego potwierdziły, że próbki stopu po spiekaniu wykazują strukturę austenityczną z niewielkim udziałem wydzieleń tlenku MnO i martenzytu ε. Mikroanaliza EDS oraz analiza ACV umożliwiły zidentyfikowanie nanocząstek tlenków Y₂O₃, których wielkość oraz udział objętościowy w stopie zależy od warunków spiekania. Na szczególne uznanie w tej części pracy zasługuje wykazanie za pomocą analizy ACV trzech klas wielkości dyspersyjnych tlenków Y₂O₃ oraz zaproponowanie mechanizmu ich tworzenia. Obecność cząstek zaszeregowanych do poszczególnych klas doktorantka tłumaczy wydzieleniem z austenitu drobnych nanocząstek o średnicy >10 nm na skutek rozpuszczenia pewnej ilości Y i O podczas mechanicznej syntezy, a następnie ich wzrostem wraz z wydłużeniem czasu spiekania. Analizując wyniki pomiarów mikrotwardości doktorantka stwierdziła, że obserwowany efekt umocnienia jest wynikiem rozdrobnienia ziarna oraz dużego udziału dyspersyjnej fazy tlenkowej.

Z kolei badania stabilności mikrostruktury stopu po wyżarzaniu w zakresie temperatury 700-1000°C wykazały obecność wydzieleń MnO, Cr₂N i Y₂O₃. Stwierdzono, że wielkość ziarna austenitu rośnie wraz z podwyższeniem temperatury do 1000°C, a liczność cząstek w jednostce objętości osiąga maksimum po wyżarzaniu w temperaturze 800°C. Autorka tłumaczy to dalszym wydzieleniem Y i O rozpuszczonych w austenicie w procesie mechanicznej syntezy. Dalszy wzrost temperatury skutkuje rozrostem cząstek Y₂O₃ oraz rozpuszczeniem wydzieleń MnO i Cr₂N. Badania właściwości mechanicznych próbek po wyżarzaniu umożliwiły stwierdzenie, że po wyżarzaniu w temperaturze 800°C rośnie twardość i wytrzymałość na rozciąganie, a w wyższej temperaturze maleje. Doktorantka tłumaczy ten fakt wzrostem udziału objętościowego dyspersyjnych cząstek Y₂O₃.

W kolejnych eksperymentach Autorka badała wpływ niewielkiego dodatku Ti (0,1 i 0,25% mas.) na mikrostrukturę i właściwości stopu FeCrMnN-Y₂O₃. Wykazała, że dodatek 0,1% mas. Ti skraca czas do zakończenia przemiany α→γ podczas mechanicznej syntezy do 20 h, a gdy w mieszaninie proszków znajduje się dodatek 0,25% czas do zakończenia przemiany wynosi

40 h. Wynik ten jest zaskakujący i trudny do zinterpretowania. Wyjaśnienie wpływu niewielkiego dodatku Ti na kinetykę przemiany $\alpha \rightarrow \gamma$ podczas mechanicznej syntezy stopu FeCrMnN-Y₂O₃ wymaga przeprowadzenia dalszych badań. Analiza składu fazowego próbek z dodatkiem Ti po spiekaniu wykazała obecność w austenicie wydzielen MnO, Cr₂N, Y₂TiO₅ i Y₂O₃. Stwierdzono, że dodatek Ti wpływa na zwiększenie średniej średnicy nanocząstek tlenków, wzrost wielkości ziarna oraz wyraźne zwiększenie mikrotwardości. Efekt ten Autorka tłumaczy umocnieniem roztworowym wskutek rozpuszczenia azotu, tlenu i tytanu w osnowie austenitu. Interpretację tę opiera na obserwacji zmiany położenia pików γ_{111} w spektrum XRD w próbkach stopu bez Ti oraz stopów z dodatkiem 0,1 i 0,25% mas. Ti. Szkoda, że nie wykonała badań składu chemicznego osnowy za pomocą EDS, czy też oznaczenia zawartości tlenu i azotu za pomocą analizatora LECO, które umożliwiłyby potwierdzenie tej zależności.

Na podstawie otrzymanych wyników badań i ich dyskusji doktorantka sformułowała cztery wnioski, które w pełni dowodzą, że zamierzone cele pracy zostały zrealizowane.

3. Ocena rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agaty Mori jest na bardzo dobrym poziomie. Na uznanie zasługuje szeroki zakres badań oraz wnikliwa dyskusja wyników. Za najistotniejsze osiągnięcia pracy uważam:

- Zaprojektowanie nowych austenitycznych stopów bezniklowych umacnianych dyspersyjnie tlenkami oraz opracowanie sposobu ich wytwarzania (dobór parametrów mechanicznej syntezy i spiekania metodą SPS).
- Wykazanie, że austenityczne stopy bezniklowe można uzyskać poprzez mielenie proszków w wysokoenergetycznych młynach kulowych w atmosferze azotu.
- Wykonanie charakterystyki nanocząstek występujących w wytworzonych stopach FeCrMnN-Y₂O₃ i FeCrMnN-Y₂O₃-(0,1-0,25)Ti z zastosowaniem różnorodnych metod badań, umożliwiających określenie ich udziału objętościowego, rozkładu wielkości oraz składu fazowego i chemicznego.
- Zaproponowanie dominujących mechanizmów umocnienia i określenie stabilności cząstek w warunkach wyżarzania w wysokiej temperaturze.

Pani mgr inż. Agata Mori wykazała umiejętność rozwiązania złożonego problemu naukowego poprzez dogłębną analizę stanu zagadnienia, wykonanie dobrze zaplanowanych

eksperymentów i wnikliwą analizę otrzymanych wyników. Rezultaty badań umożliwiły doktorantce określenie zależności pomiędzy parametrami procesu wytwarzania, mikrostrukturą i właściwościami bezniklowych austenitycznych stopów ODS.

Pomimo bardzo pozytywnej oceny pracy, po jej przeczytaniu nasuwają się pewne uwagi do dyskusji oraz uwagi krytyczne dotyczące zaprezentowanych wyników badań. W szczególności proszę o przedyskutowanie następujących zagadnień:

- 1) Czy otrzymane austenityczne stopy ODS można nazwać stalami?
- 2) Czy na podstawie wyników badań własnych można wykluczyć możliwość amorfizacji tlenków w trakcie mechanicznej syntezy i ich krystalizacji w postaci nanocząstek podczas spiekania i późniejszego wyżarzania w wysokiej temperaturze?

Uwagi krytyczne do pracy są następujące:

- W metodyce badań zabrakło informacji na temat sposobu wyznaczania parametru sieci ferrytu i austenitu na podstawie badań XRD, stąd też pewne wątpliwości budzą określenia:
 - „*lattice parameter of the strongest peak*” w odniesieniu do Rys. 26 a (str. 47-48)
Czy wyznaczono parametr sieci, czy też odległości międzypłaszczyznowe?
 - „*the influence of Ti addition and sintering time on lattice parameter of austenite*” w powiązaniu z Rys. 52 a (str. 78-79), na którym przedstawiono zależność położenia kątownego pików γ_{111} od zawartości Ti w stopie.
- Suma zawartości poszczególnych pierwiastków w próbkach po spiekaniu podana w Tabeli 10 nie wynosi 100%.
- Spektre EDS przedstawione na Rys. 40 i 54 oprócz opisanych pików Fe, Cr, Mn i Y zawierają również piki Al i Si, które pozostawiono bez identyfikacji. Jak można wytłumaczyć ich obecność?
- Szerokości przedziałów klasowych w rozkładach długości średnic nanocząstek są różne, nawet w przypadkach, gdy rozkłady obejmują takie same zakresy, np. Rys. 40 a-d (0-40 nm) i Rys. 54 c, d (0-60 nm). Z czego to wynika?

Uwagi o charakterze dyskusyjnym i krytycznym nie pomniejszają wartości merytorycznej recenzowanej pracy doktorskiej.

4. Wniosek końcowy

Mając na uwadze aktualny temat pracy, precyzyjne sformułowanie celów badań oraz ich zrealizowanie w oparciu o wyniki uzyskane w rezultacie dobrze zaplanowanych badań wysoko oceniam rozprawę doktorską Pani mgr inż. Agaty Mori. W oparciu o sporządzoną opinię stwierdzam, że praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Agaty Mori do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

