

Dr hab. inż. Zbigniew Oksiuta, prof. Uczelni  
Wydział Mechaniczny  
Politechnika Białostocka  
e-mail: z.oksiuta@pb.edu.pl

## RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Agaty Mori**  
**pt. „Nickel-free Oxide Dispersion Strengthened Austenitic Steels – Manufacturing, Microstructure, Properties,”**

wykonana na zlecenie Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, Prof. dr hab. inż. Jarosława Mizerę, na podstawie otrzymanego egzemplarza rozprawy doktorskiej.

### 1. Tematyka rozprawy

Praca doktorska mgr inż. Agaty Mori dotyczy wytwarzania i badań wybranych właściwości mechanicznych bezniklowej stali austenitycznej umacnianej nanocząstkami tlenku itru. Praca ma charakter doświadczalny, a prezentowane wyniki mogą znaleźć zastosowanie między innymi do budowy nowej generacji reaktora termojądrowego.

Źródłem energii we wszechświecie są przemiany termojądrowe, stąd też naturalnym wydaje się budowa reaktora opartego na zasadzie fuzji izotopów wodoru, deuteru i trytu. Wysokie wymagania dotyczące warunków i bezpieczeństwa pracy takiego reaktora skłaniają do poszukiwań ciągle to nowych i udoskonalonych materiałów. Z powodu dostępności, łatwości obróbki oraz innych cech materiałowych i użytkowych, powszechnie wykorzystywanym w energetyce jądrowej materiałem są stale, w szczególności stale ferrytyczne i ferrytyczno-martenzytyczne wzmacniane nanocząstkami tlenków, tzw. ODS-y (ang. Oxide Dispersion Strengthened).

Do głównych wymagań stawianych materiałom do budowy reaktora termojądrowego (ITER) należy zaliczyć: odporność na promieniowanie jonizujące, wysokie właściwości mechaniczne w podwyższonej temperaturze, odporność na korozję, pełzanie i zmęczenie, mała skłonność na pęcznienie podczas napromieniowania, dobra spawalność i inne. Stale austenityczne, ze względu na silne pęcznienie podczas promieniowania neutronowego oraz niską przewodność cieplną, nie były rozpatrywane jako materiał konstrukcyjny do budowy reaktora termojądrowego. Najnowsze doniesienia literaturowe wskazują jednak, że stabilność wymiarową stali austenitycznych można polepszyć poprzez wzmocnienie jej struktury

nanocząstkami stabilnych tlenków. Doktorantka podjęła się próby otrzymania bezniklowej stali austenitycznej typu ODS stosując metodę metalurgii proszków.

Tematyka recenzowanej pracy doktorskiej stanowi przedmiot zainteresowania naukowców z wielu ośrodków badawczych na całym świecie i jest jednym z priorytetowych wyzwań XXI wieku. Dlatego też wybór tematu i zakresu pracy jest celowy i szczególnie cenny z aplikacyjnego punktu widzenia. Recenzowana praca jest też istotna naukowo i wpisuje się w obecne trendy badań nowoczesnych stali austenitycznych, wnosząc wymierne korzyści poznawcze i uytylitarne.

## **2. Analiza merytoryczna rozprawy**

Praca doktorska jest napisana w języku angielskim i stanowi studium problemu, które zostało udokumentowane na 100 stronach rękopisu. Układ rozprawy jest typowy, składa się z 7 głównych rozdziałów i zawiera 59 rysunków i 15 tabel. Praca jest napisana w sposób przejrzysty, stanowi logiczną całość, a właściwie zaplanowany program badawczy jest dobrze udokumentowany. Na podkreślenie zasługuje zwarty układ pracy, z zachowaną właściwą proporcją pomiędzy analizą literaturową zagadnienia, a wynikami badań i ich dyskusją. Bibliografia w sposób nie budzący zastrzeżeń wspiera wybór celu badań i zakres pracy. Rozprawa doktorska zawiera wyniki badań eksperymentalnych, skorelowane z aktualną analizą stanu wiedzy w obszarze materiałów stosowanych na elementy konstrukcyjne reaktora, które należy uznać jako oryginalne osiągnięcie Autorki.

Tytuł rozprawy: "Nickel-free Oxide Dispersion Strengthened Austenitic Steels – Manufacturing, Microstructure, Properties" w pełni pokrywa się z tematyką przedstawioną w pracy.

Po wstępie (rozdział 1) dotyczącym globalnego zapotrzebowania na energię oraz zwięzłym opisie reaktora termojądrowego (rozdział 2), w rozdziale 3, w przeglądzie literatury, Autorka omawia poszczególne grupy stali, zarówno stale ferrytyczne typu ODS, ferrytyczno-martenzytyczne ODS, jak i stale austenityczne ODS oraz analizuje wpływ dodatków stopowych i sposób ich otrzymywania na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne stali. Ważnym elementem tej części pracy jest próba wyjaśnienia złożonego mechanizmu formowania nanocząstek w stalach ODS w procesie ich otrzymywania.

Rozdział 4 poświęcony jest problematyce bezniklowych stali austenitycznych, a w szczególności zachodzące w tych stalach przemiany fazowe indukowane przez odkształcenie oraz wpływ dodatków stopowych, wskazując na potrzebę poszukiwań nowych kompozycji materiałowych. Analiza ta przynosi wymierny efekt w postaci propozycji zastosowania austenitycznej stali ODS bez dodatku niklu, z udziałem chromu, manganu i azotu, umacnianej nanotlenkiem itru z dodatkiem 0,10 i 0,25% tytanu. Należy podkreślić, iż Doktorantka wykazała się nowatorskim podejściem do problemu doboru składu chemicznego bezniklowej stali austenitycznej, a tym samym wnikliwą analizą zagadnienia. Szkoda, że

rozdział ten nie przedstawia kryterium wyboru, spośród szerokiej gamy bezniklowych stali austenitycznych, składu chemicznego zastosowanej w pracy stali: Fe-13%Cr-20%Mn-0,5%N-0,35%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (w % mas.), w odniesieniu do zawartości manganu i chromu.

Głównym celem rozprawy (rozdział 5) było otrzymanie zaawansowanej strukturalnie bezniklowej stali austenitycznej umacnianej nanocząstkami o właściwościach porównywalnych do niklowych stali austenitycznych i ferrytycznych typu ODS oraz określenie relacji zachodzących pomiędzy mikrostrukturą, a właściwościami mechanicznymi tak otrzymanej stali, z możliwością jej aplikacji do budowy nowej generacji reaktora termojądrowego.

Należy stwierdzić, że cel i zakres pracy zostały sformułowane poprawnie i w pełni zrealizowane.

W rozdziale 6 Autorka opisała procedurę badawczą, w tym parametry procesu mechanicznej syntezy, konsolidacji proszków metodą SPS wraz z obróbką cieplną próbek. Do oceny właściwości otrzymanej stali Autorka wybrała szereg metod, między innymi: badania analizy fazowej (XRD), składu chemicznego, obserwacje z użyciem skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (SEM, TEM), badania gęstości, mikrotwardości oraz wytrzymałości na rozciąganie z użyciem minipróbek.

W podrozdziale zatytułowanym *Small-Angle Scattering methods* został przedstawiony opis przygotowania próbek oraz warunki wykonania testów z zastosowaniem analizy różnicy kontrastu (ACV), która łączy metody rozproszenia promieniowania rentgenowskiego bardzo niskiego kąta (USAXS) z metodą nisko-kątego rozproszenia neutronów (SANS). Należy podkreślić, iż te badania wnoszą bardzo cenny wkład do oceny zarówno wielkości jak i udziału objętościowego drobnodispersyjnych tlenków itru obserwowanych w osnowie stali po procesie spiekania i obróbki cieplnej, które wzbogacają w sposób istotny wiedzę dotyczącą mechanizmu jej umocnienia.

W rozdziale 7 zostały przedstawione wyniki badań doświadczalnych wraz z dyskusją uzyskanych rezultatów. Badania te zostały podzielone na trzy etapy: 1) mechaniczna synteza (MS) proszków elementarnych, 2) spiekanie proszków stali metodą SPS wraz z oceną mikrostruktury, właściwości mechanicznych oraz stabilności temperaturowej stali bez dodatku tytanu, oraz 3) wpływ różnej zawartości tytanu na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne stali.

Dla materiałów proszkowych po mechanicznej syntezie przeprowadzono analizę morfologii (obserwacje SEM) w funkcji czasu mielenia, uzupełnioną o analizę fazową XRD. Ważnym osiągnięciem tej części pracy jest zastosowanie takich parametrów mechanicznej syntezy, które pozwoliły na znaczne skrócenie (o około 60%) czasu procesu do 40 h oraz użycie azotku żelaza (Fe<sub>4</sub>N), zamiast atmosfery ochronnej azotu.

Po spiekaniu, próbki w zależności od użytych parametrów procesu, posiadały drobnoziarnistą strukturę austenit i gęstość w zakresie 96,3÷98,4% gęstości teoretycznej, z wydzieleniami nanocząstek tlenku itru Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o średniej średnicy około 10 nm. Badania

stabilności termicznej bezniklowej stali austenitycznej ODS bez dodatku tytanu, w zakresie temperatur 700÷1000°C ujawniły, że zastosowane parametry obróbki cieplnej polepszają wytrzymałość na rozciąganie stali, dzięki zwiększonej ilości drobnodispersyjnych wydzielen tlenków itru. Dodatkowo Autorka przeanalizowała otrzymane wyniki badań właściwości mechanicznych wskazując na prawdopodobne mechanizmy umocnienia stali ODS.

W dalszej części dysertacji Doktorantka przeprowadziła wnikliwą analizę mikrostruktury i właściwości mechanicznych spiekanej bezniklowej stali austenitycznej z dodatkiem tytanu. Na podkreślenie zasługuje fakt, że dodatek tego pierwiastka w ilości 0,10÷0,25% skraca czas MS, zwiększa gęstość próbek po spiekaniu do 99% gęstości teoretycznej oraz podwyższa twardość i wytrzymałość na rozciąganie takiej stali. Przy tym mikrostruktura otrzymanych próbek z dodatkiem tytanu nie jest homogeniczna (bimodalny rozkład wielkości ziarn). Również zmianie uległ skład chemiczny i morfologia obserwowanych nanocząstek. Oprócz wydzielen typu  $Y_2O_3$ , o wielkości cząstek w przedziale 6÷80nm, w stali stwierdzono również populację jeszcze drobniejszych nanocząstek, w porównaniu do stali bez dodatku tytanu, typu  $Y_2TiO_5$  (6÷10nm).

Należy podkreślić, że Autorka umiejętnie wykorzystuje zastosowane w pracy techniki badawcze, które posłużyły Jej do oceny otrzymanych stali oraz wnikliwie analizuje relacje pomiędzy mikrostrukturą (wielkość ziarn, ilość, wielkość i rodzaj wydzielen), mikrotwardością a wytrzymałością na rozciąganie. Wykresy, zdjęcia mikrostruktur i analiz EDS są na ogół czytelne, nie mniej jednak niektóre z nich mogłyby być powiększone, a tym samym bardziej wyraźne i lepiej dopasowane do układu strony (np. rys. 32, str. 54).

W rozdziale 8, Autorka przedstawiła wnioski główne, wynikające z obszernych badań doświadczalnych, które są merytorycznie poprawne i uzasadniają założony cel pracy. Doktorantka zasadnie stwierdza, że metodą SPS można spiekać proszki bezniklowej stali ODS, otrzymując materiał o 96÷99% gęstości teoretycznej, stabilności termicznej do 900°C i właściwościach mechanicznych porównywalnych do klasycznych, niklowych stali austenitycznych. Ponadto, dodatek tytanu znacząco zwiększa zarówno twardość jak i wytrzymałość na rozciąganie bezniklowej austenitycznej stali ODS.

Z przedstawionej powyżej analizy rozprawy wynika, że jej obszar tematyczny jest bardzo ważny i aplikacyjnie potrzebny. Różnorodność i złożoność przeprowadzonych badań i analiz świadczy o samodzielności naukowej Doktorantki, wskazując na Jej wysoki poziom wiedzy merytorycznej w dyscyplinie inżynierii materiałowej.

Do oryginalny osiągnięć rozprawy zaliczam:

- podjęcie bardzo ambitnej tematyki związanej z otrzymaniem i badaniem właściwości bezniklowej austenitycznej stali ODS,
- zastosowanie parametrów MS pozwalających na skrócenie czasu procesu do 40h,
- obszerną analizę zjawisk zachodzących w stali austenitycznej po procesie MS, spiekania i obróbce cieplnej,
- propozycję zastosowania dodatku tytanu, w celu poprawy właściwości mechanicznych stali austenitycznej,

- wnikliwą analizą wydzielenia nanocząstek z zastosowaniem analizy ACV,
- badania stabilności termicznej spiekanej stali austenitycznej.

Do pewnych mankamentów pracy oraz uwag o charakterze dyskusyjnym zaliczam:

- brak uzasadnienia wyboru składu chemicznego stali (zawartość manganu i chromu),
- niepełna charakterystyka wytrzymałości na rozciąganie badanej stali:  $E$ ,  $\epsilon$ ,  $Re_{0,2}$ , (przedstawiono tylko wyniki badań  $R_m$ ),
- ocena twardości stali na podstawie badań jej mikrotwardości,
- skromna lub pominięta, w istotnych dla pracy zagadnieniach analiza uzyskanych wyników badań eksperymentalnych (w tym analiza statystyczna), zwłaszcza w odniesieniu do: obniżonej gęstości próbki z dodatkiem 0,10% Ti; zwiększonej zawartości tlenu po spiekaniu SPS; braku wyjaśnienia dlaczego stal z 0,10%Ti ma więcej MnO w porównaniu do stali z 0,25%Ti; gęstości próbek z dodatkiem i bez dodatku tytanu; wyników badań XRD - parametr sieci, dla bcc=2,03Å, a dla fcc=2,08Å (rys. 26a).

### 3. Uwagi edytorskie

Rozprawa doktorska mgr inż. Agaty Mori przedstawia obszerny materiał badawczy i jest napisana z dużą starannością i dbałością o szczegóły. Mimo to posiada również pewne błędy redakcyjne, które w mojej ocenie nie wpływają na wysoką wartość merytoryczną prezentowanych opisów wyników badań. Poniżej przedstawiam wybrane błędy edytorskie:

Str. 10. Rys. 2. Podpis pod rysunkiem: ... energy consumption within from 1990... .

Str. 18. Rys. 6. Brak jednostki na osi x(Ti)?

Str. 21. ... HE processes (process), is a very common sintering method ....

Str. 39. Powtórzona informacja: ... with a pulse direct current of 700A and voltage of 5V.

Str. 40. Jednostka próżni niezgodna z SI ( $10^{-5}$  atm).

Str. 52. Próbkę C była spiekana w  $T=1000^{\circ}\text{C}$ , a nie  $950^{\circ}\text{C}$ .

Str. 60. Tabela 12. Number ~~distribution~~ density  $d_N$  of ....

Str. 65. ... with several (of what?) reaching a size of around ....

Podsumowując treści zawarte w rozprawie oraz sposób ich prezentacji stwierdzam, że wymienione błędy edytorskie czy redakcyjne nie mają wpływu na zrozumienie przekazywanych w rozprawie treści, a przedstawione w sposób profesjonalny wyniki badań, pogłębiają wiedzę w zakresie otrzymywania bezniklowych stali ODS.

### 4. Wniosek końcowy

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Agaty Mori jest interesującą pracą doświadczalną, obejmującą swym zakresem szeroki obszar badań, od procesu otrzymywania po dogłębną analizę mikro- i nano-struktury oraz właściwości mechanicznych bezniklowej

stali ODS. Podjęta tematyka jest bardzo aktualna, a wyniki badań są dobrze udokumentowane i poprawnie analizowane. Sposób zaplanowania eksperymentu, prowadzenia badań, przedstawienie wyników jak i ich analiza świadczą o dużej dojrzałości naukowej Doktorantki.

Stąd też pozytywnie oceniam dokonania Autorki w zakresie realizacji ambitnego programu badawczego, którego wyniki badań mogą być wykorzystane do otrzymania materiałów stosowanych do budowy nowej generacji elektrowni termojądrowej. Za szczególnie wartościową uważam zastosowaną nowatorską analizę różnicy kontrastu ACV do oceny składu chemicznego, udziału fazowego i wielkości nanocząstek tlenków, obserwowanych w bezniklowej stali austenitycznej ODS.

Biorąc pod uwagę właściwy wybór tematyki rozprawy doktorskiej, mający znaczenie poznawcze jak i użyteczne stwierdzam, że rozprawa doktorska nt. „**Nickel-free Oxide Dispersion Strengthened Austenitic Steels – Manufacturing, Microstructure, Properties**” spełnia stawiane przez ustawę wymagania zawarte w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r. Nr 65 poz. 595 ze zm. Dz. U. z 2005 r. Nr 165 poz. 1365), co upoważnia mnie do przedłożenia Radzie Naukowej Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej **wniosku o dopuszczenie mgr inż. Agaty Mori do publicznej obrony.**

*Zbigniew Oksiute*