

Warszawa, 16.06.2023

Prof. dr hab. inż. Grażyna Zakrzewska-Kołtuniewicz
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
tel. +48-22504 1214
e-mail: g.zakrzewska@ichtj.waw.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Zuzanny Marii Krajewskiej

**pt. „Front-end investigations of the coated particles
nuclear fuel for high temperature gas cooled reactors”**

przygotowanej do obrony

w dyscyplinie naukowej: Nauki Fizyczne,

w dziedzinie nauk: Nauki Ścisłe i Przyrodnicze

Informacje ogólne o pracy

Praca doktorska mgr inż. Zuzanny Marii Krajewskiej „Front-end investigations of the coated particles nuclear fuel for high temperature gas cooled reactors” została złożona w celu uzyskania stopnia doktora nauk fizycznych w Narodowym Centrum Badań Jądrowych. Powstała pod kierunkiem promotora, prof. dr hab. inż. Wacława Gudowskiego oraz promotora pomocniczego, dr Agnieszki Boettcher.

Dysertacja napisana w formie monografii naukowej zawiera 108 stron, z których 44 to studia literaturowe, pozostałe zawierają opis i wyniki prac doświadczalnych z komentarzem autorskim Kandydatki. Część literaturowa pracy poprzedzona jest streszczeniem w językach: polskim i angielskim, oraz listami rysunków, zawierających 56 pozycji i tabel (15 pozycji). Po nich następuje zestawienie akronimów użytych w pracy.

Na końcu rozprawy zamieszczona została bibliografia licząca 177 pozycji, stosunkowo nowych referencji (ostatnie cytowane artykuły pochodzą z roku 2022). Autorka przedstawiła również

wykaz jej własnych osiągnięć: 5 publikacji (2 jeszcze nieopublikowane; brakuje przy nich nazwy czasopisma, do którego wysłano artykuły) oraz 2 wystąpienia konferencyjne. Wszystkie publikacje związane są z badaniami prowadzonymi w ramach przygotowanej pracy doktorskiej, a ich liczba jest adekwatna do etapu kariery naukowej, na jakim znajduje się Autorka pracy.

Oryginalność i aktualność przeprowadzonych prac

Wyzwania transformacji energetycznej stawiają przed Polską ambitne cele, których realizacja wiąże się m.in. z przyjętym przez Rząd planem budowy nowoczesnych elektrowni jądrowych mających zapewnić odpowiedni poziom bezpieczeństwa energetycznego kraju: dywersyfikację bazy paliwowej i produkcję energii po racjonalnych kosztach, z uwzględnieniem współczesnych wymagań środowiskowych. Zastąpienie starzejących się jednostek spalających paliwa kopalne reaktorami jądrowymi ma umożliwić redukcję emisji CO₂ i osiągnięcie unijnych limitów klimatycznych.

Program rozwoju energetyki jądrowej w Polsce jest opisany w dwóch kluczowych dokumentach rządowych nakreślających strategię energetyczną dla Polski: w Programie Polskiej Energetyki Jądrowej, którego najnowsza wersja została przyjęta przez Radę Ministrów 2 października 2020 r oraz w Polityce Energetycznej Polski do 2040 roku (PEP2040), określającej główne założenia transformacji energetycznej, przyjętej przez Radę Ministrów w roku 2021. Dokument PEP2040, oprócz planu budowy dwóch elektrowni jądrowych, potwierdza zamiar wdrażania wysokotemperaturowych reaktorów jądrowych (HTR), jako potencjalnego źródła ciepła przemysłowego oraz możliwe rozwiązanie dla produkcji paliw przyszłości.

Koncepcja zastosowania wysokotemperaturowych reaktorów jądrowych do produkcji energii elektrycznej, jak i źródła ciepła wysokotemperaturowego jest dużym wyzwaniem technicznym i społecznym. Wysoka temperatura medium roboczego (nawet ok. 950°C) może znaleźć zastosowanie do prowadzenia wyselekcjonowanych procesów chemicznych tj. wytwarzania wodoru czy zgazowywanie węgla. Zastosowanie materiałów odpornych na działanie wysokich temperatur i promieniowania jonizującego w przypadku tych reaktorów nie dotyczy tylko materiałów konstrukcyjnych, ale także paliwa jądrowego - sferycznego paliwa typu TRISO, czyli TRiple coated ISOtropic. Tak jak inne paliwa jądrowe, TRISO podlega wysokim wymaganiom zapewnienia jakości i kontroli jakości na wszystkich etapach wytwarzania.

Paliwa TRISO jak i badań jego jakości, poprzez identyfikację uszkodzeń powstałych na początkowym etapie cyklu paliwowego, dotyczy przedłożona do oceny rozprawa doktorska mgr Zuzanny Marii Krajewskiej.

Rozprawa składa się z 7 rozdziałów. Pierwszy z nich stanowi **wstęp** wprowadzający czytelnika w tematykę oddziaływania neutronów z materią i efektów spowodowanych promieniowaniem neutronowym. Poprzez zagadnienia reaktorów jądrowych, a zwłaszcza reaktorów wysokotemperaturowych chłodzonych gazem (HTGR), zarysowuje plany wdrożenia tej technologii do praktyki przemysłowej w Polsce. Kandydatka przedstawia koncepcję TRISO, bezpiecznego paliwa stosowanego w HTGR i innych reaktorach IV generacji oraz w wielu typach małych reaktorów modułowych, tzw. SMR. W rozdziale wstępnym również krótko zarysowuje cel swojej dysertacji. Zamyka się on w próbach znalezienia odpowiedzi na pytania: Czy uszkodzenia strukturalne paliwa można wykryć na podstawie analiz za pomocą spektroskopii Ramana? Czy zaproponowana metoda naświetlania jonowego, nazywana również implantacją jonową, może imitować napromienienie neutronowe w rdzeniu reaktora? Wg mgr Krajewskiej, metoda ta może zastąpić, przynajmniej w początkowej fazie badań paliwa, metodę długotrwałego napromieniania próbek w reaktorze jądrowym. Może również być metodą kontroli paliwa przed załadowaniem do reaktora, pozwalającą na wykrycie uszkodzeń struktury powłok TRISO chroniących przed wydostawaniem się produktów rozszczepienia uranu na zewnątrz. Taka metoda diagnostyki szczelności pozwala na wykrycie wszelkich defektów jeszcze przed włożeniem paliwa do reaktora, co w konsekwencji przekłada się na bezpieczeństwo pracy HTGR.

Ocena ogólnej wiedzy teoretycznej kandydatki w reprezentowanej dyscyplinie naukowej

Rozdział 2, następujący po wstępie, koncentruje się na przedstawieniu ogólnej wiedzy na temat oddziaływań neutronów i jonów z materią, możliwych uszkodzeń radiacyjnych; wprowadza terminy i parametry używane później w pracy do opisu odkształceń. W tym rozdziale Autorka przedstawiła również istniejące technologie reaktorów jądrowych, z wyróżnieniem technologii HTGR. Krótko opisała historię rozwoju takich reaktorów - od reaktora Dragon w Wielkiej Brytanii poprzez współczesne projekty realizowane w różnych częściach świata ze stosowanymi równolegle konfiguracjami rdzenia: pryzmatycznym i z rdzeniem usypanym, tzw. „pebble bed”.

W rozdziale 3 mgr Krajewska opisała szczegółowo paliwo TRISO, jego budowę, poszczególne warstwy ochronne i ich funkcje. Opisała kategorie mechanizmów uszkodzeń paliwa pod wpływem promieniowania w rdzeniu reaktora oraz przyczyny ich powstawania. Interesującym fragmentem tego opisu jest zestawienie metod kontroli jakości cząstek paliwa wraz ze stosowanymi metodami diagnostyki odpowiadającymi poszczególnym parametrom.

Zarówno w tym fragmencie opisu podstaw teoretycznych zjawisk ważnych dla działania reaktorów jądrowych, samego HTGR oraz paliwa, jak i w dalszych rozdziałach pracy doktorskiej Kandydatka zaprezentowała dobrą orientację w przedmiocie swoich badań i aktualnej literaturze przedmiotu.

Wyniki i osiągnięcia

Część eksperymentalną dysertacji otwiera **rozdział 4**, w którym mgr Zuzanna Krajewska opisała szczegółowo narzędzia diagnostyczne stosowane w pracy. Wśród nich były metody, takie jak spektroskopia Ramana i skaningowa mikroskopia elektronowa. Ten rozdział przedstawia metodykę badań z jej cechami innowacyjnymi, którymi z pewnością jest podejście do przygotowania próbek paliwa do badań oparte na nowej metodzie polerowania jonowego pozwalającej na uzyskanie czystych przekrojów kulek paliwa i odsłonięcie kolejnych, niezdeformowanych mechanicznie powłok. Metoda ta została porównana do mechanicznej metody polerowania za pomocą papieru ściernego o różnej wielkości ziarna, co zostało przedstawione w **rozdziale 5** będącym najważniejszą częścią pracy, opisującym przeprowadzone doświadczenia na próbkach tzw. p-TRISO, czyli cząstek nie zawierających materiału rozszczepialnego. Został on zastąpiony tlenkiem cyrkonu domieszkowanym, dla stabilizacji struktury, tlenkiem itru. Różnice pomiędzy dwoma stosowanymi metodami polerowania zostały uchwycone przez obrazowanie SEM uzyskanych przekrojów granulek oraz badania za pomocą mikroskopu konfokalnego i porównanie chropowatości powierzchni. Jak przewidywano, metoda jonowa jest mniej inwazyjna, nie deformuje powierzchni, co ma znaczenie przede wszystkim dla zachowania porowatej struktury warstwy buforowej, która przy polerowaniu mechanicznym łatwo ulega odkształceniom.

Odpowiednie przygotowanie próbek i przekrojów odkrywających poszczególne warstwy powłok TRISO było etapem wstępnym do właściwych badań, pozwalającym na uzyskanie wiarygodnych wyników późniejszego obrazowania mikroskopowego i pomiarów spektrometrycznych. Natomiast celem ostatecznym eksperymentów było znalezienie szybkiej,

wiarygodnej metody wykrywania uszkodzeń warstw cząstek TRISO na etapie początkowym, czyli przed wprowadzeniem paliwa do reaktora. Aby badać efekty uszkodzeń, należało je sztucznie wygenerować, bezpieczną i skuteczną metodą.

W pracy napromienienie próbek w rdzeniu reaktora zastąpiono techniką implantacji jonów. Technika ta jest szybsza i łatwiejsza do kontrolowania niż kosztowny i czasochłonny proces napromieniania w reaktorze. Nie powoduje ryzyka wynikającego z operowania próbkami radioaktywnymi, a więc całkowicie spełnia zasadę ALARA „tak nisko jak jest to realnie możliwe”. To często stosowany w badaniach radiochemicznych sposób unikania zagrożenia poprzez stosowanie surogatów lub technik eliminujących działanie promieniowania jonizującego w pracach laboratoryjnych. Co więcej, w opinii Autorki pracy, uzyskiwane wyniki z naświetlania jonami powinny być wystraszające dla zrozumienia zachowania paliwa TRISO na początkowym etapie cyklu, czyli przed pracą w reaktorze. To teza, którą próbowała udowodnić w swojej pracy doktorskiej. Metoda implantacji jonowej mogłaby zatem stać się stosunkowo szybką metodą diagnostyki ewentualnych uszkodzeń.

Wstępne eksperymenty napromieniania przeprowadzono przy użyciu materiału zastępczego, imitującego docelowy obiekt badań. Dla określenia warunków napromieniania granulek paliwa, tzn. fluencji i energii strumienia jonów Ne^+ , w badaniach przygotowawczych mgr Krajewska zastosowała czysty, pierwotny grafit, odpowiednik grafitu pirolitycznego, z którego są wytworzone warstwy granulek TRISO. Po przeprowadzonych doświadczeniach i obliczeniach, jako optymalne dla dalszych badań implantacji jonowej uznała energię 160 keV i fluencję wyjściową 10^{12} jonów/cm².

Eksperymenty implantacji jonowej z próbkami p-TRISO w strumieniu jonów Ne^+ i He^+ były poprzedzone symulacjami prowadzonymi za pomocą kodów SRIM i TRIM. Umożliwiły one obliczenia parametru DPA (liczba przemieszczeń na atom) pozwalającego porównywać ilościowo dane dla neutronów z danymi uzyskanymi dla napromienienia jonami, a następnie przeliczyć uzyskane wcześniej wartości fluencji. Eksperymenty naświetlania próbek p-TRISO w strumieniu jonów Ne^+ i He^+ mgr Krajewska prowadziła dla fluencji odpowiadających naświetleniu neutronami w rdzeniu reaktora przez okres 1, 3 i 5 lat. Trzy rodzaje próbek były badane: zawierające pojedyncze warstwy – porowatą buforową albo węglową IPyC, bądź posiadające obie te warstwy. W doświadczeniach do identyfikacji powstałych uszkodzeń Kandydatka testowała spektroskopię Ramana; weryfikowała, czy za jej pomocą można uchwycić zmiany powstałe w warstwach p-TRISO. Sprawdziła, czy implantację można

przeprowadzić również dla granulek niepolerowanych, na ich zewnętrznej warstwie, co znacznie oszczędziłoby czas przygotowania próbek do badań.

Przeprowadzone eksperymenty z różnymi próbkami p-TRISO, polerowanymi i niepolerowanymi, dały podstawy do wyciągnięcia wniosków o możliwości zastosowania opracowanej metodologii identyfikacji generowanych defektów struktury warstw otaczających cząstki TRISO za pomocą spektroskopii Ramana, wspomaganej innymi metodami diagnostycznymi, takimi jak skaningowa mikroskopia elektronowa, czy mikroskopia konfokalna. Aby zasymulować warunki panujące w reaktorze stosowano implantację jonów. Takie podejście jest nowe, może w przyszłości znacznie skrócić czas generowania uszkodzeń w próbkach i wykluczyć konieczność pracy z materiałami radioaktywnymi.

Kluczowe znaczenie dla przeprowadzonych badań miało przygotowanie próbki przez zastosowanie mniej inwazyjnego niż mechaniczne polerowania jonowego. Nie powodowało ono uszkodzeń warstw paliwa i zanieczyszczania przekrojów materiałem pochodzącym z polerowania, a konsekwencji zafałszowania wyników pomiarów.

Wnioski z badań przedstawiono w **rozdziale 6**, stanowiącym podsumowanie końcowe pracy doktorskiej. Tu mgr Krajewska przedstawiła swoje obserwacje i konkluzje przeprowadzonych eksperymentów, stwierdziła poprawność wyboru użytych instrumentów, prawidłowość zastosowanej metodyki, jej adekwatność do stawianych celów, z czym recenzentka całkowicie się zgadza. Wykazała luki w istniejącej wiedzy i wstępnie wskazała kierunki dalszych badań.

Pracę uzupełnił spis literatury, która przyczyniła się do jej powstania (**rozdział 7**). Lista 177 pozycji referencyjnych zawiera publikacje dotyczące technologii reaktorów IV generacji i paliw do tych reaktorów, w tym własne publikacje Kandydatki, dokumenty państwowe, raporty różnych organizacji krajowych i międzynarodowych, w końcu odniesienia do stron internetowych zawierających potrzebne w pracy dane. Literatura jest stosunkowo nowa i aktualna, adekwatna do przedmiotu prowadzonych badań.

Uwagi ogólne

Przedstawiona praca doktorska stanowi nowe podejście do badań defektów paliwa TRISO mogące stać się szybką metodą diagnostyczną wyprodukowanego lub magazynowanego paliwa. Paliwo to, wyposażone w 3 - 4 warstwy barierowe z materiałów potencjalnie wytrzymałych chemicznie i radiacyjnie stanowi jeszcze jeden element bezpieczeństwa reaktorów HTGR. Aby to było zachowane, powłoki pokrywające rdzeń z materiału

rozszczepialnego muszą być szczelne na wszystkich etapach postępowania z paliwem: transportu, pracy w reaktorze jądrowym, czy wreszcie działań po wyjęciu z reaktora. Ten ostatni etap ma szczególne znaczenie, gdyż radioaktywność wypalonego paliwa jest duża, a emisja produktów rozszczepienia jest szczególnie niebezpieczna dla środowiska i organizmów żywych. Możliwość testowania stanu wypalonego paliwa przedstawiona metoda nie daje, niemniej jest ona punktem wyjścia do zainteresowania się sposobami diagnostyki paliwa na wszystkich etapach cyklu paliwowego. Szybkość i bezpieczeństwo testów paliwa jest dużą zaletą nowej metody, jej wadą niewątpliwie jest wspomniane ograniczenie do wstępnego etapu cyklu paliwowego. Napromienianie jonowe nie jest w pełni tożsame z oddziaływaniem neutronów w rdzeniu reaktora, gdzie paliwo narażone jest na wysokie temperatury, a neutrony charakteryzuje wyższa energia niż w przypadku proponowanych w pracy jonów He^+ i Ne^+ . Warunki stosowane w doświadczeniach możemy uznawać jedynie za przybliżone. Z tych ograniczeń mgr Krajewska zresztą zdaje sobie sprawę planując dalszy ciąg badań, m.in. uzupełnionych o eksperymenty prowadzone w podwyższonych temperaturach i przy zastosowaniu jonów o wyższych energiach i większym zasięgu.

Praca jest napisana starannie, zrozumiałym językiem, uzupełniają ją rysunki, liczne wykresy i mapy obrazujące wyniki uzyskane za pomocą spektrometrii Ramana, również wizualizacje i obrazy mikroskopowe uszkodzeń.

Uwagi szczegółowe

Drobne niedociągnięcia, błędy literowe i interpunkcyjne nie wpływają na czytelność tekstu; czasami występują błędy pisowni, takie jak kalki z języka angielskiego, np. użycie słowa „pyrolityczny” zamiast „pirolityczny”, czy „buffer” w miejsce buforu.

Wśród spisu publikacji podane są 2 pozycje nieopublikowane z informacją „submitted to Journal”, bez podania nazwy czasopisma, do którego je wysłano. Dobrze byłoby uzupełnić listę o te nazwy, skoro publikacje już zostały wysłane. Jak zauważyłam, jedna z publikacji została zresztą już opublikowana.

Razi sformułowanie „tysiące cząstek paliwa jest zanurzonych w matrycy...” słowo zanurzonych stosuje się do cieczy, tu należałoby znaleźć inne, bardziej odpowiednie słowo: umieszczonych, wprowadzonych do matrycy, etc.

Trudno zgodzić się ze sformulowaniem: “TRISO-particle is currently experiencing a renaissance”. Może technologia HTGR zasługuje na takie stwierdzenie, choć również w

ograniczonym stopniu; paliwo TRISO jest z nią związane, ale jak również wykazały badania mgr Krajewskiej, wiele problemów związanych z jego wytwarzaniem wymaga jeszcze rozwiązania.

Posumowanie końcowe

Przedłożona rozprawa doktorska Pani mgr inż. Zuzanny Marii Krajewskiej całkowicie spełnia wymagania Ustawy: „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (test jednolity Dz. U. z 11 marca 2022 r., poz. 574) określone w artykule 187, tzn. prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Kandydatki w dyscyplinie: nauki fizyczne oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, a jej przedmiotem jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, które w przyszłości może być zastosowane w sferze gospodarczej. Praca doktorska Pani mgr inż. Zuzanny Marii Krajewskiej skupiając się na zagadnieniach ważnych, takich jak identyfikacja defektów paliwa TRISO prowadzących do utraty szczelności warstw węglowych, pozwala na wzmocnienie kontroli jakości paliwa, a tym samym wpływa na bezpieczeństwo przyszłych reaktorów HTGR oraz całej technologii opartej na tych reaktorach

Ważnym elementem mojej oceny jest fakt opublikowania kilku prac związanych tematycznie z dysertacją w czasopismach naukowych, co świadczy o pełnym zaangażowaniu Kandydatki w pracę naukową i potwierdza wartość prowadzonych przez nią badań.

Z uwagi na powyższe, wnoszę o przyjęcie pracy przez Radę Naukową Narodowego Centrum badań Jądrowych i o dopuszczenie do dalszych czynności przewodu doktorskiego w dyscyplinie Nauki Fizyczne, w Dziedzinie Nauk: Nauki Ścisłe i Przyrodnicze.

Grażyna Zolotarewicz-Kotłowska