



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE
WYDZIAŁ ODLEWNICTWA
Katedra Chemii i Korozji Metali

Kraków 25.06.2025

Prof. dr hab. Halina KRWIEC

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Damiana Koszelowa pt.:
„Wysokotemperaturowa korozja porowatych stali ferrytycznych”

1. Podstawa opracowania

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki Gdańskiej. Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.).

Promotorem pracy doktorskiej był dr hab. inż. Sebastian Molin, prof. Politechniki Gdańskiej. Pracę doktorską Pan mgr inż. Damian Koszelow wykonał na Wydziale Elektroniki Politechniki Gdańskiej w Katedrze Inżynierii Materiałów Funkcjonalnych. Podstawą przygotowania rozprawy doktorskiej mgr inż. Damiana Koszelowa jest cykl 5 artykułów współautorskich opublikowanych w następujących czasopismach:

- 1) **Corrosion Science 2021, 189, 109589**, *“High temperature corrosion evaluation and lifetime prediction of porous Fe22Cr stainless steel in air in temperature range 700–900°C”*.
- 2) **Materials & Design 2022, 215, 110492**, *“Morphology changes in Fe-Cr porous alloys upon high-temperature oxidation quantified by X-ray tomographic microscopy”*.
- 3) **Metallurgical and Materials Transactions 2023, 54A, 2244** *“High-temperature Corrosion of ~ 30 Pct Porous FeCr Stainless Steels in Air: Long-Term Evaluation Up to Breakaway”*
- 4) **Corrosion Science 234 (2024) 112129**, *“Pre-oxidation of porous ferritic Fe22Cr alloys for lifespan extension at high-temperature”*.

- 5) **Ceramics International 48 (2022) 28519 – 28527**, Glass-ceramic joining of Fe22Cr porous alloy to Crofer22APU: interfacial issues and mechanical properties

2. Ogólna charakterystyka pracy doktorskiej i tematyki badawczej

Spośród wielu rodzajów korozji, korozja przebiegająca w wysokich temperaturach jest istotnym problemem powodującym degradację konstrukcji, przyczyniając się znacząco do wydatków na konserwację w różnych branżach, takich jak petrochemia, ropa i gaz, metalurgia, energetyka (np. energia odnawialna i elektrownie). Ze względu na krytyczne znaczenie korozji wysokotemperaturowej w energetyce, prace naukowe koncentrują się na mechanistycznym zrozumieniu procesów utleniania zachodzących w wysokiej temperaturze. Badania procesów korozji zachodzącej w wysokich temperaturach obejmują szeroki zakres materiałów takich jak metale, stopy żelazne i nieżelazne.

Wiele badań dotyczących procesu korozji zachodzącego w wysokich temperaturach przeprowadzono dla stali nierdzewnych. Wykazano, że zachowanie się stali nierdzewnych podczas utleniania w wysokiej temperaturze zależy od zawartości Cr i innych pierwiastków w stopie oraz od ich powinowactwa do tlenu. Udowodniono, że dyfuzja kationów metalu przechodzących przez warstwę tlenku kontroluje jej wzrost, natomiast stężenie pierwiastków na granicy faz metal/tlenek może odgrywać decydującą rolę w tworzeniu najbardziej zewnętrznej warstwy tlenku. Zachowanie się stali nierdzewnych podczas utleniania można ocenić za pomocą izotermicznego lub cyklicznego testu utleniania.

Praca doktorska Pana mgr inż. Damiana Koszelowa dotyczy badania kinetyki utleniania wysokotemperaturowego porowatych stali ferrytycznych oraz badania zmian morfologii stopu spowodowanego utlenianiem. Stopy porowate ze względu na unikatowe właściwości takie jak: duża powierzchnia właściwa, bardzo dobre przewodnictwo elektryczne i łatwa formowalność są materiałami, które potencjalnie mogłyby być zastosowane np. w tlenkowych ogniwach paliwowych. Badania prowadzone przez Doktoranta bardzo dobrze wpisują się w aktualne trendy badawcze związane z wytwarzaniem lub modyfikacją materiałów, które posiadają unikatowe właściwości użytkowe i mogą znaleźć zastosowanie w sektorze energetycznym. Wybór tematyki badawczej uważam za właściwy i bardzo interesujący, ze względu na jej wartość naukową, poznawczą oraz potencjalnie duże możliwości aplikacyjne.

Cel, hipotezy naukowe i zakres pracy doktorskiej

Celem pracy doktorskiej mgr inż. Damiana Koszelowa było wyznaczenie kinetyki utleniania porowatego stopu ferrytycznego w wysokich temperaturach, oraz przygotowanie modelu umożliwiającego przewidywanie żywotności badanego materiału. Doktorant sformułował następujące hipotezy badawcze: 1) możliwe jest stworzenie modelu przewidywania żywotności porowatych stopów ferrytycznych na podstawie krótkoterminowych eksperymentów utleniania w wysokich temperaturach, 2) możliwe jest wydłużenie żywotności porowatych ferrytycznych stopów chromu pracujących w wysokich temperaturach poprzez przeprowadzenie wstępnego procesu utleniania.

Badania procesu utleniania były prowadzone dla porowatego ferrytycznego stopu zawierającego 22% wag. chromu. W celu walidacji porowatości stopu zastosowano pomiar wyporności cieczy Archimedesesa. Eksperyment przeprowadzono w nafcie. Do oszacowania porowatości cieczy wykorzystano również skaningowy mikroskop elektronowy SEM/EDS. Dla próbek stopu Fe22Cr wykonano izotermiczne testy krótkoterminowe. W przypadku próbek o różnej zawartości chromu (20, 22, 27 % wag.) wykonano cykliczne testy utleniania oraz pomiary tomografii synchrotronowej. Strukturę porowatego stopu ferrytycznego badano przy użyciu takich technik badawczych jak: dyfrakcja rentgenowska (XRD), tomografia synchrotronowa, SEM/EDX, TEM. Kinetykę procesu utleniania stopu FeCr wyznaczono na podstawie badania przyrostów masy w funkcji czasu, które zostały uzyskane zarówno w procesach utleniania izotermicznego, jak i cyklicznego.

Doktorant wyznaczył również szybkość odparowania chromu ze stopu ferrytycznego FeCr, które zachodzi podczas wysokotemperaturowego utleniania. Porowaty stop ferrytyczny FeCr jest potencjalnym materiałem, który może być używany w tlenkowych ogniwach paliwowych, natomiast odparowanie chromu prowadzi do zatrutowania ogniwa. W związku z tym wyznaczenie szybkości parowania chromu w temperaturach pracy ogniwa jest istotne ze względu na jego trwałość. Prace prowadzone przez Doktoranta obejmowały wytworzenie szklano-ceramicznego złącza umożliwiającego połączenie materiałów w ogniwie SOC.

Zakres prac badawczych wykonanych przez Pana Damiana Koszelowa był bardzo duży. Zastosowanie technik badania mikrostruktury materiałów, pozwoliło Doktorantowi na szczegółową analizę porowatych ferrytycznych stopów FeCr, które były utleniane w wysokich temperaturach. Techniki badawcze stosowane

przez Autora pracy doktorskiej pozwoliły mu, na wyznaczenie kinetyki utleniania stopu FeCr w wysokich temperaturach.

Ocena merytoryczna pracy

W pracy doktorskiej znajduje się krótkie wprowadzenie, część literaturowa, cel pracy, hipotezy badawcze, metodologia. W części eksperymentalnej, Doktorant w sposób syntetyczny opisuje techniki badawcze, które stosował podczas realizacji pracy doktorskiej. W dalszej części rozprawy doktorskiej Pan Damian Koszelow umieścił 5 publikacji powiązanych tematycznie, które stanowią cykl prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej. Ponadto dodane zostały również informacje uzupełniające badania przedstawione w poszczególnych publikacjach. W pracy wykorzystano 88 pozycji literaturowych. Strona graficzna pracy jest bardzo dobra. W pracy znajdują się tabele, w których podano wkład każdego z współautorów w powstawanie publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej.

W części literaturowej liczącej 25 stron, Pan mgr inż. Damian Koszelow wprowadza czytelnika w zagadnienia związane z charakterystyką procesów korozji wysokotemperaturowej. Omawia kinetykę i termodynamikę procesów korozji zachodzących na powierzchni metali i stopów w wysokich temperaturach. Szybkość narastania tlenkowej warstwy na powierzchni metalicznej, w zależności od rodzaju metalu (stopu), może przebiegać zgodnie liniowym lub parabolicznym prawem szybkości. Przedstawia model korozji zachodzącej do wewnątrz i na zewnątrz metalu. W kolejnych podrozdziałach, Doktorant przedstawia jak mikrostruktura materiału i granice ziaren wpływają na kinetykę korozji metali i stopów zachodzącej w wysokich temperaturach. Warunki dyfuzji jonów metali na granicach ziaren i w ziarnie są diametralnie różne, co odgrywa istotną rolę podczas wysokotemperaturowego utleniania metali i stopów. Pan Damian Koszelow w zwięzły sposób omawia właściwości i zastosowanie stopów porowatych. Porowate materiały znajdują zastosowanie do produkcji filtrów, separatorów, wymienników ciepła, a także mogą być stosowane w tlenkowych ogniach paliwowych. Stopy porowate są często narażone na działanie wysokich temperatur w związku z tym istotne jest opracowanie modeli pozwalających na oszacowanie żywotności porowatego materiału w określonych warunkach.

Na podstawie przeglądu literatury wykazano, że badania procesów korozji porowatych stopów stosowanych w sektorze energetyki są ograniczone. Badania

kinetyki wysokotemperaturowego utleniania w powietrzu porowatego stopu ferrytycznego (Fe₂₂Cr) prowadzone przez Pana Damiana Koszelowa bardzo dobrze wpisują się w obszar wiedzy, który jest interesujący pod względem naukowym i ma duży potencjał aplikacyjny. Doktorant formułując cele swojej pracy doktorskiej postanowił również opracować model pozwalający na przewidywanie czasu żywotności materiału podczas utleniania w wysokiej temperaturze. Część literaturowa pracy doktorskiej jest dobrze opisana, pozwala ona na zrozumienie tematyki badawczej będącej przedmiotem rozprawy doktorskiej.

W rozdziale drugim Pan Damian Koszelow przedstawia cele pracy i hipotezy badawcze. W rozdziale 3 znajdują się tytuły 5 publikacji stanowiących cykl prac będących przedmiotem rozprawy doktorskiej. W rozdziale 4 zostały opisane techniki badawcze, które zostały zastosowane, oraz opisano badania wyznaczenia porowatości stopu Fe₂₂Cr, badania testów utleniania izotermicznego i cyklicznego, badania parowania chromu. Doktorant opisał również sposób wytwarzania połączenia szklano-ceramicznego stosowanego jako uszczelniacz w ogniwach stało tlenkowych.

W rozdziale 5 znajduje się 5 publikacji, powiązanych tematycznie i stanowiących cykl prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej. W pierwszym artykule opublikowanym w **Corrosion Science 189 (2021) 10989**, zbadano kinetykę korozji porowatego stopu ferrytycznego Fe₂₂Cr (porowatość ~30%). Przyrost masy stopów został zbadany za pomocą termograwimetrii, podczas izotermicznego utleniania stopu w powietrzu przez 100 godzin w zakresie temperatur od 700-900°C. Wyniki korozji pokazują, że szybkość korozji stopów porowatych jest podobna do szybkości korozji stopów gęstych. Na podstawie otrzymanych wyników badań korozyjnych opracowano model pozwalający wyznaczyć żywotność porowatego stopu Fe₂₂Cr. Oszacowano, że badany stop może być używany dłużej niż 3000 godzin, ale tylko w temperaturach poniżej 700°C. W temperaturach wyższych niż 700°C żywotność porowatego stopu jest ograniczona przez rezerwę chromu. Utlenianie próbek w temperaturach 850°C i 900°C prowadzi do korozji odspajającej (korozja przełomowa), natomiast stop Fe₂₂Cr ulega całkowitemu utlenieniu po 100 godzinach ekspozycji w powietrzu w temperaturze 900°C. Na stopach przed utlenieniem i po utlenieniu została wykonana analiza tomografii synchrotronowej, która pozwoliła na określenie względnej zawartości faz stal/tlenek/pory. Za pomocą tomografii synchrotronowej

możliwe było ilościowe analizowanie mikrostruktur 3D stopów, co pozwoliło na uzupełnienie wyników badań przeprowadzonych za pomocą termogravimetrii.

W drugiej publikacji w **Materials & Design 215 (2022) 110492** skoncentrowano się na zbadaniu zmian morfologii porowatej stali Fe22Cr przed i po utlenianiu, przeprowadzonym w zakresie temperatur od 850°C do 900°C. Do badań zastosowano dwie komplementarne techniki Skaningową Mikroskopię Elektronową (SEM) oraz Tomograficzną Mikroskopię Synchronotronową. Tomografia synchronotronowa umożliwiła wizualizację, rozdzielenie i ilościową analizę rdzenia metalicznego, porów zamkniętych, porów otwartych oraz warstwy tlenkowej. Ilościowa analiza danych tomograficznych dostarczyła informacji o zmianach objętości względnych poszczególnych faz w wyniku utleniania, powierzchni właściwej rdzenia metalicznego, grubości warstwy tlenkowej oraz rozkładzie wielkości porów. Przeprowadzone badania wykazały, że utlenianie porowatego stopu ferrytycznego Fe22Cr prowadzi do dużego wzrostu jego powierzchni właściwej (~50%) dla próbek utlenianych przez 100 godzin w temperaturze 850 °C. Udowodniono obecność porowatości otwartej i niewielkiej frakcji porowatości zamkniętej. Wykazano, że otwarta porowatość tworzy sieć połączonych kanałów wewnątrz próbki i dominuje pod względem objętości. Narastanie zgorzeli tlenkowej zmniejsza rozmiary kanałów otwartych porów, co jest zjawiskiem niekorzystnym, ponieważ ogranicza potencjalne zastosowanie stopu porowatego, który może być używany do produkcji membran przepuszczających gazy. Ponadto obrazowanie 3D przy użyciu tomografii ujawniło obszary korozji przełomowej w próbkach, dla których zjawisko to, nie zostało wykryte za pomocą 2D obrazowania przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM).

W publikacji 3, **Metallurgical and Materials Transactions A 54A (2023) 2244- 2258**, przedstawiono wyniki długoczasowego (do 6000 godzin) utleniania trzech porowatych stopów FeCr o różnej zawartości chromu (20, 22, 27 % wag.). Utlenianie porowatych stopów FeCr przeprowadzono w zakresie temperatur od 600°C do 900°C. Pomiary przyrostu masy i analizy SEM wykazały, że w temperaturach powyżej 600°C, wszystkie stopy ulegają korozji przełomowej, natomiast w temperaturze 600 C, żaden ze stopów nie był silnie utleniony nawet po 6000 godzin ekspozycji w powietrzu. Korozja porowatych stopów ferrytycznych FeCr jest kontrolowana poprzez dyfuzję jonów chromu do powierzchni stopu. Zaproponowany model przewidywania żywotności stopów wskazał, że ich czasy

życia wynoszą odpowiednio 1250 godzin dla stopu Fe20Cr i 1460 godzin dla stopu Fe22Cr. Zaproponowany model pozwala na jakościowe oszacowanie żywotności stopów porowatych z potwierdzoną eksperymentalnie dokładnością.

W publikacji 4 **Corrosion Science 234 (2024) 112129** wykazano, że żywotność porowatych stopów ferrytycznych FeCr można wydłużyć poprzez zastosowanie wstępnego utlenienia w temperaturze 850°C przez 4 godziny i w temperaturze 900°C przez 40 minut. Wykazano, że proces wstępnego utleniania może spowolnić dyfuzję kationów chromu poprzez zmianę strumieni dyfuzji na granicy ziaren i w ziarnach, ale nie ma znaczącego wpływu na odparowanie chromu ze stopu. Badania przeprowadzone przez Pana Damiana Koszelowa wykazały, że większą żywotność wykazywały próbki stopu Fe22Cr poddane wstępnemu utlenianiu w temperaturze 900°C.

Badania przedstawione w publikacji numer 5, **Ceramics International 48 (2022) 2819-28527**, dotyczą łączenia porowatej stali ferrytycznej nierdzewnej Fe22Cr z płytką Crofer22APU przy użyciu szkła ceramicznego na bazie krzemionki, zawierającego bar. Badania rozciągania złącza wykazały, że starzenie cieplne w temperaturze 700 °C nie miało wpływu na właściwości mechaniczne złączy Fe22Cr/Crofer22APU. Badania morfologii na granicy faz porowaty stop/szkło-ceramika wykazały brak defektów i pęknięć, ale podczas starzenia w temperaturze 700°C, porowaty stop rozpoczął tworzenie warstwy tlenkowej na granicy stop Fe22Cr/szkło-ceramika, jak również wokół ścian porów w strukturze porowatej. Badania te wymagają dalszej optymalizacji mającej na celu uzyskanie właściwego połączenia obu materiałów.

Oceniając poziom merytoryczny pracy doktorskiej stwierdzam, że przedstawione wyniki badań istotnie poszerzają dotychczasową wiedzę z zakresu utleniania wysokotemperaturowego porowatych stali ferrytycznych. Wartość merytoryczną pracy oceniam bardzo wysoko. Doktorant opracował model umożliwiający przewidywanie żywotności stopów typu FeCr pracujących w wysokich temperaturach w powietrzu. Pan mgr inż. Damian Koszelow udowodnił, że poprzez wstępne utlenianie stopu porowatego Fe22Cr jest możliwe wydłużenie jego żywotności i odporności na korozję wysokotemperaturową.

Tematyka pracy doktorskiej Pana mgr inż. Damiana Koszelowa jest bardzo ciekawa, a poziom merytoryczny badań jest bardzo dobry, ale nasuwają się dodatkowe pytania:

- *Jakie są właściwości mechaniczne (twardość, wytrzymałość na rozciąganie, odporność na ścieranie) stopu porowatego Fe₂₂Cr?*
- *Czy oprócz wstępnego utleniania, można zastosować inne zabiegi umożliwiające wydłużenie żywotności stopu Fe₂₂Cr?*
- *Generalnie stopy żelaza zawierające duże ilości chromu są odporne na korozję. Czy badany przez Pana porowaty stop Fe₂₂Cr można by zastosować w innym środowisku? Np. w wodnych roztworach elektrolitów?*
- *Granice ziaren są miejscami szczególnie podatnymi na korozję. Jakie zabiegi można zastosować, aby zmniejszyć ilość granic ziaren w stopie Fe₂₂Cr? Czy np. zwiększenie wielkości ziaren będzie miało niekorzystny wpływ na właściwości mechaniczne, odporność na korozję porowatego stopu Fe₂₂Cr?*
- *Czy warstwa tlenkowa tworząca się na powierzchni stopu Fe₂₂Cr zawiera tylko tlenek chromu III? Czy sprawdzono skład chemiczny utworzonej warstwy tlenkowej za pomocą np. technik spektroskopowych? Czy tylko ma miejsce dyfuzja jonów chromu na powierzchni stopu Fe₂₂Cr? Czy zachodzi również dyfuzja jonów żelaza?*

Podsumowanie i wniosek końcowy

Przedstawioną do recenzji pracę doktorską mgr inż. Damiana Koszelowa uważam za bardzo wartościową pod względem naukowym. Materiał eksperymentalny jest bardzo bogaty, a wyniki są wartościowe i oryginalne. Została przeprowadzona bardzo szczegółowa analiza wyników badań. Na podstawie oświadczeń współautorów można stwierdzić, że udział Doktoranta w przygotowaniu publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej jest istotny. Założone cele pracy zostały osiągnięte, a hipotezy badawcze udowodnione. Pytania, które zamieściłam w recenzji mają charakter dyskusyjny i nie umniejszają wysokiej wartości merytorycznej pracy doktorskiej Pana mgr inż. Damiana Koszelowa.

Stwierdzam, że w mojej opinii recenzowana praca doktorska spełnia wymogi formalne i zwyczajowe stawiane dysertacjom doktorskim, oraz spełnia zapisy ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (DZ. U. z

2023 r., poz 742 z późn. Zm.). Wnoszę o dopuszczenie Pana mgr inż. Damiana Koszelowa do publicznej obrony pracy doktorskiej.

Wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej

Oceniam bardzo wysoko poziom naukowy wykonanych prac w ramach rozprawy doktorskiej. Prowadzone badania miały charakter interdyscyplinarny, były prowadzone we współpracy z zagranicznymi ośrodkami naukowymi. Badania mechanizmu utleniania wysokotemperaturowego porowatych stali ferrytycznych mają charakter nowatorski. Doktorant zastosował odpowiednio dobrane techniki badawcze, które pozwoliły na szczegółowe zbadanie zmian zachodzących w różnych obszarach (pory, granice ziaren) w stali porowatej. Opracował model pozwalający na przewidywanie żywotności stopów pracujących w wysokich temperaturach. Model ten, może być wykorzystany również do predykcji żywotności innych materiałów pracujących w wysokich temperaturach. Doktorant jest współautorem 5 publikacji związanych z tematyką pracy doktorskiej. Wszystkie publikacje są sklasyfikowane w kwartylu Q1 według bazy Scopus. W czterech publikacjach Pan Damian Koszelow jest pierwszym autorem.

Na tej podstawie, wnioskuję do Komisji Doktorskiej i Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Gdańskiej o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Damiana Koszelowa.

Prof. dr hab. Halina Krawiec



