

dr hab Yevgeniy Naumovich, prof. IEN-PIB
Zakład Wysokotemperaturowych Procesów
Elektrochemicznych,
Instytut Energetyki – Państwowy Instytut
Badawczy
ul. Augustówka 36, 02-981 Warsaw
yevgeniy.naumovich@ien.com.pl

Warszawa, 30 czerwca 2025 r.

POLITECHNIKA GDAŃSKA	
BIURO RADY DYSCYPLINY NAUKOWEJ	
INŻYNIERIA MATERIAŁOWA	
Wpłynęło dnia	22.07.2025
L.dz.	36/2025
Podpis	

Recenzja rozprawy doktorskiej

“Wysokotemperaturowa korozja porowatych stali ferrytycznych”

mgr. inż. Damiana Koszelowa

pod kierunkiem dr. hab. inż. Sebastiana Molina

Stal żaroodporna stała się ważnym materiałem konstrukcyjnym w najnowocześniejszych rozwiązaniach inżynierskich dla różnych problemów: pieców wysokotemperaturowych, reaktorów jądrowych i chemicznych oraz transportu opartego na silnikach spalinowych. Postęp w tym kierunku jest imponujący. Części stalowe wykonane z Canthal APM mogą pracować przy obciążeniach mechanicznych w temperaturze przekraczającej 1200 °C, natomiast elementy grzewcze wykonane z FeCrAl wytrzymują temperatury do 1350 °C. Z drugiej strony niedrogie stale ferrytyczne, takie jak AISI 430, mogą zapewnić odporność na korozję w temperaturach poniżej 700 °C w warunkach utleniających, co jest wystarczające w przypadku wielu zastosowań, zarówno przemysłowych, jak i domowych. Rozwój stali żaroodpornej odgrywa szczególnie ważną rolę w elektrochemii wysokotemperaturowej. W praktyce pozwolił on radykalnie zmienić perspektywy rozwoju ogniw paliwowych ze stałym tlenkiem (SOC) i stopionym węglanem (MCFC). Zastosowanie ceramicznych elementów konstrukcyjnych sprawiło, że koszty produkcji takich urządzeń były nie do przyjęcia. Wprowadzenie stali specjalnych, takich jak Crofer 22 APU dla ogniw SOC, pozwoliło na obniżenie kosztów produkcji do poziomu bliskiego poziomowi komercjalizacji. Obecnie co najmniej 4 firmy oferują rozwiązania oparte na ogniwach SOC do wytwarzania i akumulacji energii: Bloom Energy (USA), SolidEra (Włochy), Sunfire (Niemcy), Elcogen (Finlandia, Estonia), Topsoe (Dania). Kolejny poziom wydajności oferują ogniwa z metalowym podłożem, takie rozwiązania oferuje CeresPower (Wielka Brytania). W przeciwieństwie do typowych projektów, opartych na podłożach z cermetu Ni-YSZ dla struktury SOC, porowate metalowe podłoże SteelCell firmy CeresPower oferowało znacznie większą elastyczność projektowania i pozwalało na pracę w niższych temperaturach. SteelCell, nazwany na cześć prof. Briana Steela, oparty na elektrolicie GDC, może pracować w temperaturach poniżej 620°C i oferuje stosunkowo wysoką wydajność i stabilność. Zastosowanie ogniw

SOC na podłożu metalowym pozwala firmie CeresPower zademonstrować elektrolizer klasy MW o wydajności 37 kWh/kg H₂ i wydajności 600 kg H₂ na dobę. Kluczową cechą ogniwa SteelCell jest porowata metalowa obudowa, wytwarzana za pomocą opatentowanej technologii. Rozwój ogniw SOC w tym kierunku będzie miał istotny wpływ na transformację do zielonej energii. Ważnym i aktualnym celem są badania korozji porowatych próbek stalowych, stanowiące kluczowy element opracowywania alternatywnej technologii wytwarzania i eksploatacji ogniw na podłożu metalowym. Niniejsza praca poświęcona jest badaniu zachowania się porowatych blach, wytwarzanych w niskokosztowej technologii metalurgii proszków, w warunkach związanych z wytwarzaniem i eksploatacją ogniw SOC. Badania autora dotyczyły bardzo istotnych zagadnień:

- Odporność blachy stalowej porowatej na korozję w warunkach zbliżonych do obserwowanych w warunkach produkcji i eksploatacji SOC.
- Analiza i modelowanie danych dotyczących stabilności w celu przewidywania żywotności blachy stalowej porowatej w warunkach produkcji i eksploatacji.
- Rola kontrolowanego nadtlenkowania w dalszej stabilności korozyjnej blachy stalowej porowatej.
- Stabilność połączenia szkło-metal porowaty w wysokiej temperaturze.

Biorąc powyższe pod uwagę, kierunek badań prowadzonych w ramach doktoratu przez mgr. inż. Damiana Koszelowa, ukierunkowany na charakterystykę porowatych warstw stalowych jako elementów strukturalnych i funkcjonalnych wysokotemperaturowych urządzeń elektrochemicznych, można uznać za istotny dla dalszego postępu w opracowywaniu ogniw SOFC/SOEC/rSOC i może mieć pozytywny wpływ na transformację w kierunku czystej i odnawialnej energii. Może on również znaleźć zastosowanie w innych dziedzinach, takich jak kataliza lub zarządzanie wymianą ciepła..

Rozprawa doktorska mgr. inż. Damiana Koszelowa obejmuje zatem ważny i aktualny obszar wiedzy o szczególnym znaczeniu praktycznym. Zakres tematyczny rozprawy doktorskiej pozycjonuje ją w dyscyplinie naukowej inżynierii materiałowej.

Rozprawa doktorska mgr. inż. Damiana Koszelowa jest przygotowana w języku angielskim. Praca liczy 151 stron, z czego sama treść rozprawy (bez stron tytułowych, spisu treści, streszczenia itp.) liczy 125 stron. Należy zaznaczyć, że na tych 125 stronach znajduje się 5 artykułów, bezpośrednio włączonych do tekstu w formacie czasopisma. Praca podzielona jest na 6 rozdziałów, uzupełnionych o wystarczający wykaz symboli użytych w rozprawie. Wykaz cytowanej literatury zawiera 88 pozycji, co wygląda skromnie, ale należy zauważyć, że artykuły włączone do tekstu również odnoszą się do 231 pozycji.

Pierwszy rozdział stanowi wprowadzenie do tematyki rozprawy. Zawiera on zarys historyczny oraz wyczerpujące informacje dotyczące korozji wysokotemperaturowej

stali, w tym termodynamiki i kinetyki. Podrozdział 1.4 opisuje zastosowanie metali porowatych w elektrochemii ciała stałego. Podrozdział 1.5 zawiera opublikowane dane dotyczące przewidywania żywotności stopów porowatych w warunkach związanych z pracą ogniwa tlenkowego. Podsumowując, pierwszy rozdział stanowi wyczerpujący przegląd stanu wiedzy w zakresie tematu rozprawy.

Rozdział drugi wprowadza cel i hipotezy rozprawy. Cele są sformułowane jasno i naukowo, a ich istotą jest inżynieria materiałowa. Hipotezy są jasno zdefiniowane i wyjaśnione w kontekście aktualnego stanu wiedzy.

Rozdział trzeci zawiera listę 5 publikacji, które stanowią trzon rozprawy. W 4 z 5 włączonych artykułów Damian Koszelow jest pierwszym autorem, a w dwóch – korespondencyjnym. Wszystkie artykuły opublikowano w renomowanych czasopismach (IF 7.4, 7.6, 2.6, 7.4, 5.1).

Rozdział czwarty opisuje techniki eksperymentalne zastosowane przez autora. Zawiera on wszystkie niezbędne środki do badania korozji wysokotemperaturowej metalu w kontakcie z gazem, problemów związanych z powierzchnią stali porowatej oraz do scharakteryzowania próbek użytych w eksperymentach. Różnorodność zastosowanych technik, w tym dość zaawansowane, takie jak mikroskopia tomografii rentgenowskiej, zapewniła dobrą jakość analizy próbek post-mortem.

Rozdział piąty zawiera główne wyniki badań naukowych. Są one przedstawione głównie w artykułach dołączonych do pracy. Oprócz samych artykułów, rozdział zawiera również informacje uzupełniające. Taka struktura tekstu ułatwia zrozumienie roli publikacji w kontekście rozprawy oraz roli autora w gromadzeniu i analizie opublikowanych danych. **Sekcje 5.1-5.3** bezpośrednio odnoszą się do zagadnień korozji i poruszają zagadnienia związane z utlenianiem porowatej stali ferrytycznej z dodatkiem chromu. Badania wykazały, że porowata stal ferrytyczna o zawartości wag.% Cr i niskiej zawartości innych pierwiastków stopowych może pozostawać stosunkowo długo w powietrzu w temperaturze 700°C. W temperaturze 900°C utlenia się całkowicie w ciągu 100 godzin, a po 30 godzinach objętości fazy metalicznej i tlenkowej są podobne, podczas gdy porowatość spada z 30% do 11%. Model utleniania opracowany przez autora przewiduje, że badana stal przetrwa ok. 3000 godzin w powietrzu w temperaturze 700°C. Analiza mikrostruktury wykazała, że utlenianie porowatej stali zachodzi poprzez specyficzny mechanizm, który rządzi jego kinetyką: podczas gdy wzrost zgorzeliny tlenkowej prowadzi do zmniejszenia porowatości, a oba czynniki utrudniają dostęp tlenu, powierzchnia właściwa metalu wzrasta. Ten ostatni czynnik prowadzi do przyspieszenia przyrostu masy. W związku z tym porowate części metalowe są mniej stabilne w procesie utleniania. Długoterminowe badania porównawcze stopów zawierających 20, 22 i 27% wag. Cr potwierdziły skuteczność modelu utleniania z rozsądną precyzją. Zgodnie z zebranymi danymi, w temperaturach poniżej 700°C testowane stopy wykazały wystarczającą stabilność, a w temperaturze 600°C odporność na korozję jest wystarczająco wysoka, aby mogły być długotrwale eksploatowane w powietrzu.

Rozdział 5.4 zawiera wyniki badań tzw. utleniania wstępnego. Utlenianie wstępne to kontrolowane tworzenie się zgorzeliny na powierzchni stali, co sugeruje, że może ono odgrywać pozytywną rolę w hamowaniu procesów korozyjnych w stali o dużej gęstości. Autor stwierdził, że utlenianie wstępne przez 40 minut w temperaturze 900°C wydaje się optymalnym sposobem na wydłużenie żywotności porowatego metalu w powietrzu.

Rozdział 5.5 poświęcony jest badaniu interfejsów stal-szkło. Temat ten jest kluczowy dla uszczelniania stosów SOC lub przewodzących protonowo ogniów ceramicznych (PCCC). Przypadku uszczelniania porowatych elementów stalowych nie można uznać za dobrze opisany, podczas gdy zainteresowanie rozwojem MS-SOC i MS-PCC rośnie. Przedstawione wyniki wykazały, że warunki na złączu szklanym między porowatymi i gęstymi blachami stalowymi różnią się ze względu na dostęp środka utleniającego z porów do granic faz. Jednakże utlenianie w wystarczająco długotrwałych testach w temperaturze 700°C nie wpłynęło negatywnie na wytrzymałość mechaniczną złącza, utrzymując ją na poziomie powyżej 7+ MPa, co jest wystarczające do zastosowania w stosach SOC i PCCC.

Rozdział szósty to wnioski. W tym rozdziale autor krótko i jasno uzasadnił główne hipotezy, a mianowicie:

1. Możliwe jest stworzenie modelu prognozowania żywotności stopów ferrytycznych porowatych, tworzących chrom, na podstawie eksperymentów krótkotrwałego narażenia na utlenianie w wysokich temperaturach,
2. Możliwe jest wydłużenie żywotności porowatych stopów ferrytycznych tworzących chrom, pracujących w wysokich temperaturach, poprzez przeprowadzenie wstępnego procesu utleniania wstępnego

należy uznać za udowodnione.

Autor wymienił również swoje oryginalne osiągnięcia:

- Sformułowanie modelu prognozowania żywotności stopów porowatych w oparciu o krótkoterminowe eksperymenty utleniania izotermicznego
- Określenie zmian mikrostruktury, takich jak porowatość, grubość warstwy tlenkowej i powierzchnia właściwa stopów porowatych w warunkach utleniania w wysokiej temperaturze
- Weryfikacja proponowanego modelu przewidywania żywotności poprzez długoterminowe testy utleniania
- Potwierdzenie, że proces wstępnego utleniania przeprowadzany w temperaturze 900°C może prowadzić do wydłużenia żywotności blachy wykonanej ze stopu porowatego.

Rozdział siódmy to spis literatury, liczący 88 pozycji. Obejmuje on publikacje tematyczne z lat 1920–2024. W połączeniu z odniesieniami z włączonych artykułów, zakres wykorzystanej literatury wydaje się więcej niż wystarczający.

Rozdział ósmy to spis rycin, który obejmuje 20 pozycji. Rzeczywista liczba rycin, wliczając te przedstawione w artykułach dołączonych, wynosi 83.

Komentarze i pytania dotyczące treści:

1. Strona 34, ostatni akapit: nie można zgodzić się z twierdzeniem dotyczącym przydatności stopów austenitycznych w elektrochemii wysokotemperaturowej. Stopy austenityczne charakteryzują się wysoką rozszerzalnością cieplną i są termomechanicznie niekompatybilne z elektrolitami na bazie tlenku ceru i cyrkonu. Jest to kluczowa kwestia. Jednak w ogniwach ze stopionym węglanem stale takie jak AISI 310 są stosowane jako interkonektory i kolektory prądu z umiarkowanym powodzeniem.
2. Zawartość manganu (Mn) w stali Fe22Cr wynosi 0,23% (0,25-0,26%), podczas gdy w stalach komercyjnych AISI 441, 444 lub Crofer 22 wynosi co najmniej 0,3% (de facto więcej). Mn jest kluczowy dla tworzenia się zgorzeliny. Ponadto Fe22Cr zawiera 0,02% Nb jako metal reaktywny. Z wyjątkiem stali Crofer 22 APU, która zawiera około 0,03% hiperaktywnego La, stale ferrytyczne do zastosowań wysokotemperaturowych zawierają ponad 0,5% pierwiastków reaktywnych, takich jak Nb, Ti, W lub Mo. Dlaczego wybrano Fe22Cr i czym właściwości korozyjne w masie różnią się od stali Crofer 22?
3. Fe20Cr zawiera 0,03% Mn. Jest to prawie rząd wielkości mniej w porównaniu do Fe22Cr, Fe27Cr i podobnych stali komercyjnych. Czy ten fakt może mieć wpływ na porównanie szybkości utleniania?
4. DK3: azotki wykryto w stali po długotrwałym teście. Autorzy doszli do wniosku, że występuje to po testach, ale biorąc pod uwagę warunki utleniania, nie wydaje się to jednoznaczne. Czy możliwe jest, że azot został wprowadzony podczas spiekania metalowego podłoża?
5. DK1: „Dla niższych temperatur przewidywane czasy życia wynoszą 136 ± 20 h dla 800 °C, 395 ± 50 h dla 750 °C i **2916 ± 170 h dla 700 °C**”. DK3: „Dla stopów Fe20Cr i Fe22Cr cykliczny i izotermiczny przyrost masy wykazują dobrą zgodność. Model prognozowania wskazał, że czasy życia stopów Fe20Cr i Fe22Cr określono odpowiednio na 1250 godzin (± 535 godzin) i **1460 godzin (± 640 godzin)**. Oraz „Eksperymentalnie wyznaczone czasy pojawienia się korozji oderwanej wynoszą odpowiednio <1750 i **2750** godzin dla stopów Fe20Cr i Fe22Cr”. Model z DK1 wydaje się znacznie bardziej adekwatny w porównaniu z modelem zastosowanym w DK3. Proszę skomentować tę różnicę.
6. DK4: „Czas i temperatura wstępnego utleniania zostały dobrane na podstawie naszych wcześniejszych badań utleniania stopów porowatych, aby uzyskać $\sim 1\%$ przyrostu masy po wstępnym utlenianiu”. Jakie są argumenty przemawiające za takim warunkiem? Wstępne utlenianie jest zazwyczaj stosowane w celu utworzenia cienkich i gęstych warstw w kontrolowanych warunkach. Czy 1% przyrost masy gwarantuje osiągnięcie tego celu?
7. DK5: Dlaczego wybrano szkło o takim składzie? Istnieją „zatwierdzone szkła SOFC” firmy Schott i kilka alternatywnych rozwiązań od innych dostawców.

Szkła te charakteryzują się niższą temperaturą zgrzewania, co może przekładać się na lepszą kompatybilność ze stałą Fe22Cr. W rzeczywistości, w przypadku niektórych elektrod powietrznych, temperatura 950°C jest zbliżona do temperatury spiekania i należy ją uznać za ryzykowną dla zdrowia ogniów.

8. DK5: Na rys. 7, po starzeniu powierzchnia Crofer 22 APU po zerwaniu uszczelnienia wygląda na utlenioną. Czy to prawda, że uszczelnienie zostało zerwane bez zerwania zgorzeliny? Jeśli tak, czy możliwe jest, że interfejs Crofer-szkło nie jest gazoszczelny?
9. DK5: Grubość uszczelnienia szklanego wynosiła ok. 520 μm . Typowa grubość warstwy szkła w uszczelnieniach stosów ogniów wynosi poniżej 100 μm . Jak grubość może wpływać na właściwości mechaniczne złącza?

Komentarze dotyczące tekstu i projektu

Strona 45: „Wymiary każdego arkusza wynosiły $\sim 10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$, a jego grubość wynosiła $\sim 0,35\text{ mm}$ ”. Powinno być 0,35 mm.

Strona 112: „Wszystkie testy utleniania przeprowadzono w piecu komorowym (Kittec Squadro) w laboratoryjnej atmosferze powietrza otoczenia (wilgotność względna $\sim 30\%$)”. Wartość wilgotności otoczenia wynosząca 30% wydaje się niedoszacowana.

Strona 113: „Pomiary parowania Cr(VI) wykonywano w poziomych piecach rurowych przy przepływie powietrza 6000 $\text{sl} \cdot \text{min}^{-1}$ przez okres do 500 godz.” – Wartość przepływu wydaje się bardzo wysoka, jeśli wynosi SLPM.

Strona 141: Odnośnik 4 jest niewłaściwie opisany. Odnośniki 1 i 2 również nie wyglądają na właściwe.

Strona 142: Ref. 15, 16 i 23 są niekompletne. Ref. 18 jest uszkodzony i niewłaściwie opisany.

Strona 143: Odnośnik 36 jest uszkodzony i niekompletny.

Strona 144: Ref 46 wygląda na uszkodzony lub niekompletny.

Wniosek

Rozprawa doktorska mgr. inż. Damiana Koszelowa stanowi uporządkowaną, szczegółową i przejrzystą prezentację nowatorskich wyników naukowych Autora. Została ona uzupełniona i poparta odpowiednim przeglądem publicznie dostępnych informacji związanych z tematyką rozprawy doktorskiej. Opis metodologii eksperymentalnej jest obszerny i poprawny, a prezentacja wyników szczegółowa i

przejrzysta. Wnioski wyciągnięte z zebranych wyników są trafnie i poprawnie sformułowane. Cele badawcze należy uznać za w pełni osiągnięte. Dowody hipotez Autorów oparte są na uzyskanych wynikach eksperymentalnych i są zgodne z opublikowanymi danymi. Kluczowe wyniki zostały już opublikowane; artykuły zostały włączone bezpośrednio do rozprawy. Rozprawa doktorska mgr. inż. Damiana Koszelowa wyraźnie wpisuje się w dyscyplinę **inżynieria materiałowa** i odpowiada najnowszemu poziomowi badań w tej dziedzinie wiedzy. Powyższe uwagi merytoryczne i redakcyjne dotyczące treści i prezentacji wyników nie wpływają na wysoki poziom całej rozprawy.

W związku z powyższym oświadczam, że rozprawa doktorska mgr inż. Damiana Koszelowa pt.: Korozja wysokotemperaturowa porowatych stali ferrytycznych spełnia, a nawet przewyższa, wymagania ustawowe dla rozpraw doktorskich, zawarte w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Poz. 1668) i wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego i publicznej obrony rozprawy.



dr hab Yevgeniy Naumovich, prof.
IEN-PIB.

