

*Dr hab. inż. Jarosław Marcisz*

*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Górnośląski Instytut Technologiczny*

*ul. Karola Miarki 12-14*

*44-100 Gliwice*

E-mail: [Jaroslaw.Marcisz@git.lukasiewicz.gov.pl](mailto:Jaroslaw.Marcisz@git.lukasiewicz.gov.pl); Tel.: +48 600 297 300

## **RECENZJA**

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Klaudii Klimaszewskiej pt. *„Stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych żarowytrzymałych stali austenitycznych Super 304H i HR3C”*, opracowana na podstawie pisma Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Częstochowskiej R-WIPiTM.BOD.510.5.2020 z dnia 12.04.2023 (l.dz. 18/2023). Promotorem rozprawy jest Pan prof. dr hab. inż. Grzegorz Golański a promotorem pomocniczym dr inż. Paweł Wieczorek.

### **Tematyka, zakres i teza pracy**

Recenzowana praca została wykonana na Wydziale Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów Politechniki Częstochowskiej pod opieką merytoryczną prof. Grzegorza Golańskiego i dr. Pawła Wieczorka. Tematyka pracy dotyczy jednego z priorytetowych kierunków rozwoju Politechniki, tj. obszaru projektowania, stosowania, badań i użytkowania nowych materiałów dla energetyki.

Dążenie do wyższych temperatur pracy instalacji energetycznych stanowi wciąż wyzwanie dla projektantów i naukowców, ponieważ dotyczy poprawy sprawności i efektywności funkcjonowania. Wydarzenia ostatnich kilku lat pokazały, że znajdujemy się na etapie transformacji energetycznej, w której aspekty wzrostu sprawności instalacji i zapewnienia bezpieczeństwa ich pracy będą kluczowe. Zrealizowany zakres badań i analiz w pracy doktorskiej wpisuje się w obecne trendy transformacji energetycznej i w związku z tym uzasadnione jest jego kontynuowanie. Osiągnięte rezultaty oraz zdobyte doświadczenie Doktorantki stanowią podstawy do rozwoju w obszarze projektowania i wytwarzania materiałów, metod badań i interpretacji wyników obserwacji mikrostruktury, właściwości mechanicznych i efektów oddziaływania temperatury w długim okresie użytkowania.

Materiałem badań w pracy były żarowytrzymałe stale austenityczne w gatunkach Super 304H i HR3C. Stale stosowane na krytyczne elementy instalacji

ciśnieniowej w elektrowniach powinny spełnić szereg wymagań w zakresie właściwości mechanicznych, w tym w wysokiej temperaturze oraz stabilności tych właściwości i mikrostruktury w ekstremalnych i często zmiennych warunkach użytkowania. Zakres niniejszej pracy obejmował eksperymenty starzenia oraz szczegółową analizę zmian mikrostruktury i właściwości materiału poddanego działaniu wysokiej temperatury (do 700°C) i czasu do 30 000 godzin (ok. 3,5 roku). Analiza procesów wydzieleniowych umożliwiła opracowanie diagramów czas-temperatura-wydzielenie, co m.in. stanowiło rezultat praktyczny pracy.

Celem pracy było określenie wpływu długotrwałego starzenia na procesy wydzieleniowe, których skutkiem są zmiany właściwości użytkowych, głównie odporności na pełzanie. Przeprowadzone szczegółowe badania procesów wydzieleniowych, w tym za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego oraz analizy wskazały mechanizmy zmian mikrostruktury.

Doktorantka w rozdziale II pkt. 4 zatytułowanym „Teza i cele pracy” sformułowała następującą tezę: „głównym mechanizmem degradacji stali Super 304H i HR3C jest uprzywilejowane wydzielenie faz wtórnych wewnątrz i na granicach ziaren oraz zmiana ich morfologii”. Ponadto określiła cel pracy jako „uzyskanie nowej i poszerzenie dotychczasowego stanu wiedzy w temacie stabilności mikrostruktury i właściwości mechanicznych nowoczesnych żarowytrzymałych stali austenitycznych: Super 304H i HR3C”. Eksperymenty starzenia prowadzono w temperaturach 600, 650 i 700°C w czasie od 100 do 30 000 godzin.

Przeprowadzone badania umożliwiły określenie sekwencji wydzielenia oraz na tej podstawie opracowanie diagramów czas-temperatura-przemiana, o istotnym znaczeniu praktycznym.

### **Charakterystyka rozprawy**

Praca ma tradycyjną formę i układ z wydzieloną częścią dotyczącą przeglądu literatury oraz opisem wyników badań własnych wraz z ich analizą, podsumowaniem i wnioskami. Rozprawa została podzielona na wprowadzenie, przegląd literatury i rozdział w którym sformułowano hipotezy badawcze i cele oraz rozdziały dotyczące prezentacji wyników badań własnych, analizy otrzymanych wyników oraz podsumowanie i wnioski. Sumarycznie praca zawiera 116 stron, 100 rysunków i 10 tablic. Wprowadzenie i analizę literatury wraz z uzasadnieniem tematu pracy opracowano na 37 stronach z materiałem ilustracyjnym w liczbie 37 rysunków. Następnie na 5 stronach opisano tezę i cele pracy, zakres i materiał badań oraz zastosowane metody badań mikrostruktury i pomiarów właściwości. Główny rozdział dotyczący prezentacji i interpretacji wyników badań i pomiarów przedstawiono na 44 stronach (54 rysunków) a podsumowanie łącznie z wnioskami na 7 stronach.

W analizie literatury wskazano 159 pozycji, w tym 3 publikacje autorstwa lub współautorstwa Doktorantki.

Układ pracy został opracowany prawidłowo, co ułatwia ocenę i analizę uzyskanych rezultatów. Obszerny materiał eksperymentalny stanowiący rezultaty pracy poddany został przez Doktorantkę dyskusji, stanowiącej podstawę do opracowania wniosków oraz potwierdzenia przyjętej tezy pracy i osiągnięcie celów. Można stwierdzić, że sposób opracowania wyników badań, zrealizowanych z zastosowaniem prawidłowo dobranych metod badawczych, świadczy o dobrym przygotowaniu do samodzielnej pracy eksperymentalnej i naukowej. Na uwagę zasługuje fakt kompleksowego podejścia do rozwiązania postawionych problemów naukowych, w szczególności jednoczesna analiza charakterystyk materiałowych dotyczących mikrostruktury i właściwości mechanicznych oraz ich zmian w warunkach symulujących środowisko pracy instalacji elektrowni. Istotny jest także aspekt praktyczny uzyskanych wyników, w postaci opracowanych diagramów czas-temperatura-wydziałanie (krzywych wydziałania).

Zaplanowany i zrealizowany zakres eksperymentów i badań oraz dobrane metody były adekwatne do postawionego problemu badawczego. W szczególności wykonano badania mikrostruktury z zastosowaniem mikroskopii świetlnej, skaningowej mikroskopii elektronowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej co jest szczególnie istotne w analizie mechanizmów procesów wydzieleniowych. Zastosowane metody pozwalają na kompleksową ocenę morfologii mikrostruktury, a w szczególności charakterystykę wydzieleni wtórnych bezpośrednio odpowiedzialnych za zmiany właściwości użytkowych badanych stali. Z uwagi na liczbę dostępnych do badań próbek, właściwości mechaniczne wyznaczono wykonując pomiary twardości oraz pomiar udarności. Z pewnością kontynuując podjętą tematykę w przyszłości, Doktorantka weźmie pod uwagę konieczność przeprowadzenia pomiarów w statycznej próbie rozciągania, w tym w podwyższonej temperaturze. Tego rodzaju eksperymenty należą do podstawowych przy wyznaczaniu kompleksowych charakterystyk stali przeznaczonych dla instalacji ciśnieniowych wysokotemperaturowych.

Na podstawie przedstawionej analizy wyników badań i osiągniętych rezultatów można stwierdzić, że zaplanowany cel pracy został osiągnięty, a postawiona hipoteza w założonym zakresie merytorycznym udowodniona. Do najistotniejszych osiągnięć Doktorantki zaliczyć można:

- opracowanie diagramów czas-temperatura-wydziałanie dla gatunków stali Super 304H i HR3C w temperaturach 600, 650 i 700°C w czasie do 30 000 godzin,
- określenie sekwencji zmian mikrostruktury, w tym morfologii i rodzaju węglików i innych faz oraz wielkości ziarna w badanym zakresie temperatur i czasów starzenia,
- ocenę wpływu procesu starzenia na zmiany właściwości mechanicznych (twardości i udarności),
- opanowanie zaawansowanych metod badań i interpretacji uzyskanych wyników, w szczególności analizy mikrostruktury z zastosowaniem TEM (obserwacje w jasnym i ciemnym polu widzenia, mikrodyfrakcja).

Opiniowana rozprawa zawiera fragmenty, wymagające dyskusji i dodatkowych wyjaśnień. Autor stosuje skróty myślowe i/lub sformułowania wymagające zdefiniowania. Poniżej przedstawiono główne uwagi, sugestie i komentarze, które z punktu widzenia tematyki pracy są istotne i wymagają uściśleń. **Komentarze zaznaczone pogrubioną czcionką wymagają w szczególności dyskusji merytorycznej i odniesienia się do nich Doktorantki.**

#### **Komentarz 1.**

Str. 12

Proszę o wyjaśnienie sformułowania „...umocnienia roztworowego atomami azotu...” także w kontekście danych przedstawionych na rys. 9 ? Czy rzeczywiście azot jest pierwiastkiem wywołującym umocnienie roztworowe ? Na rys. 9 podano znane mechanizmy umocnienia wynikające z obecności N w stali, mianowicie: poprzez tworzenie cząstek umacniających lub jako atomy międzywęzłowe.

#### **Komentarz 2.**

**Str. 13 – Tablica 1**

Zawartość B w stali Super 304H została określona w dość szerokich granicach od 0,001 do 0,01% masy. Proszę o wyjaśnienie celowości dodatku B oraz krytycznej efektywnej zawartości tego pierwiastka ?

W tablicy 7 nie podano zawartości B. Czy badana stal w gatunku Super 304H zawierała dodatek B ? Jeśli tak to w jakiej ilości ?

#### **Komentarz 3.**

Powszechnie wiadomo, że temperatura jest decydującym czynnikiem wpływającym na procesy wydzieleniowe. Jaki jest wpływ naprężenia na przesunięcie i kształt krzywych wydzielenia typu „C”? Czy istnieją modele / programy do symulacji tych zjawisk np. uwzględniające dane w postaci krzywych starzenia i rzeczywiste parametry pracy urządzeń ciśnieniowych w instalacjach energetycznych ?

#### **Komentarz 4.**

**Rys. 97 i 98.**

Co oznaczają linie przerywane na diagramach, szczególnie dla czasów dłuższych niż stosowane w eksperymentach? W jaki sposób wyznaczono przebieg krzywych wydzielenia dla czasów wyższych niż 30 000 godzin ?

#### **Komentarz 5.**

**Str. 96.**

Proszę o wyjaśnienie mechanizmów „mięknienia osnowy” – rezultatem jest spadek twardości – stali HR3C w temperaturze starzenia 600stC ?

## Skróty myślowe/usterki edycyjne

Str. 12. „...długotrwałej wytrzymałości na pełzanie...”

Str. 24. i 25. Pierwotne węgliki oznaczono NbX. Czy nie powinno być NbC, ponieważ NbX sugeruje raczej węglikoazotki

Str. 25. 26. i rys. 24. Określenie mechanizm umocnienia *granicami ziaren* powinien być raczej zastąpiony sformułowaniem *poprzez rozdrobnienie ziarna*, z kolei *dyslokacyjne* to mechanizm umocnienia *metodą odkształcenia plastycznego na zimno* (w wyniku którego powstaje duża gęstość dyslokacji)

Str. 26. Przykładowo, w celu **zmniejszenia** miejscowych naprężeń rozciągających, atomy węgla w stopach żelaza z węglem gromadzą się wokół linii dyslokacji tworząc tzw. atmosfery Cottrela i blokując dyslokacje [66].

To zdanie wymaga przemyślenia – atomy C tworząc atmosfery Cottrela powodują **zwiększenie** wartości naprężenia blokując dyslokacje .....

Str. 38. „Proces dekarbonizacji związany jest z zakupem odpowiednich uprawnień do emisji CO<sub>2</sub>” – to skrót myślowy (?)

Str. 45 Obserwację i rejestrację obrazów mikrostruktury .....zrealizowano za pomocą zglądów metalograficznych ..... (?)

Str. 46. Próbkę udarnościową 10x7,5x55 mm są znormalizowane (dopuszczone przez normę)

Rys. 41.43. Skala na fotografiach jest niewidoczna (mała czcionka)

Str. 60 ...drobnoziarnista struktura oraz zdefektowanie jej struktury ....

Str. 68 Zanik węglików M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> „uwalnia” atomy węgla lub/i **azotu**.... Jeśli rozpuszczeniu ulega węgiel (nie węglikoazotek MX) to pojawiają się wyłącznie atomy węgla (azotu brak)

Rys. 67, 68, 69, 70, 71, 72 czy poprawnie opisano rodzaj trybu obserwacji – mikrofotografie wyglądają na „jasne pole widzenia”, ciemne pole widzenia jest prawidłowo wskazane np. na rys. 73a

Str. 76. Przeprowadzone badania ...dominujący wpływ na .....i wzrostu wpływa temperatura starzenia.- to zdanie wymaga korekty stylistycznej

Str. 76. ....szybszą dyfuzją pierwiastków substytucyjnych zachodzącą tymi defektami.

Str. 79. Definicja „Metalografii ilościowej” – pierwsze zdanie, nie jest zbyt zrozumiała ....

[2] oparta na **węglu**..

[144] w tytule pracy powinno być „**impact**”

W tekście rozprawy zaznaczono nieliczne uchybienia edytorskie, głównie dotyczące sformułowań i stylu, interpunkcji, które mogą utrudnić zrozumienie dla czytelników. Uwagi te przekazano autorce.

Podsumowując, stwierdzam że wskazane powyżej uwagi o charakterze polemicznym i uzupełniającym oraz edytorskie nie zmieniają pozytywnej oceny pracy, która stanowi samodzielne opracowanie naukowe rozwiązujące postawione tezy. Przedstawione komentarze nie obniżają istotnie wartości naukowej zamieszczonych w rozprawie oryginalnych wyników badań, dotyczących perspektywicznych materiałów dla energetyki. W mojej opinii Doktorantka wykazała umiejętność rozwiązania problemu badawczego w

szerokim kontekście zakresu działań od rozpoznania stanu wiedzy, przez dobór metod badawczych oraz zaplanowanie i wykonanie eksperymentów, po wnikliwą analizę i dyskusję uzyskanych wyników oraz opracowanie wniosków. Na szczególną uwagę zwraca fakt podjęcia wieloaspektowego zagadnienia badawczo-aplikacyjnego, którego finalne rozwiązanie wymaga często zaangażowania doświadczonego zespołu i znaczących środków finansowych. Znaczenie ma także uzyskany w ramach realizacji pracy aspekt praktycznego zastosowania wyników badań, w szczególności opracowane krzywe wydzielania. Dodatkowo tematyka pracy została uzasadniona w aspekcie sytuacji krajowego sektora energetycznego i perspektyw jego transformacji. Zrealizowany w ramach pracy doktorskiej zakres badań, potwierdza dojrzałość Doktorantki do samodzielnego prowadzenia prac badawczych, w tym o charakterze aplikacyjnym.

**Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz. U. z 2020 roku poz. 85, z późn. zm.) i wnioskuję o dalsze procedowanie przewodu mgr. inż. Klaudii Klimaszewskiej, w tym przyjęcie i dopuszczenie niniejszej rozprawy do publicznej obrony przed Radą Naukową Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Częstochowskiej.**

