

17-03-2026, Kraków

Dr hab. inż. Wojciech Maziarz, prof. instytutu

IMIM-PAN

ul. Reymonta 25

30-059 Kraków

Recenzja pracy doktorskiej

mgr inż. Agaty Tolarczyk

**pod tytułem Procesy wydzieleniowe zachodzące w długotrwanie
starzonym stopie na bazie niklu**

przygotowanej pod kierunkiem:

promotora prof. dr hab. inż. Grzegorza Golańskiego

promotora pomocniczego dr inż. Hanny Purzyńskiej

1. Podstawa opracowania

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Naukowej *Inżynieria Materiałowa* Politechniki Częstochowskiej w Częstochowie.

Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.).

Opinia dotycząca przedmiotowej rozprawy doktorskiej zawiera trzy elementy:

- 1) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie inżynieria materiałowa;
- 2) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktoranta ubiegającego się o nadanie stopnia doktora;
- 3) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

2. Charakterystyka i opis rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Agaty Tolarczyk została przygotowana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Grzegorza Golańskiego, przy wsparciu promotora pomocniczego dr inż. Hanny Purzyńskiej. Praca koncentruje się na badaniach nowoczesnych żarowytrzymałych materiałów na osnowie stopu niklu typu HR6W, przeznaczonych do zastosowań w elementach krytycznych konwencjonalnych bloków energetycznych. Szczególny nacisk położono na analizę procesów wydzieleniowych

zachodzących podczas długotrwałego starzenia w podwyższonych temperaturach oraz na ocenę ich wpływu na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne.

Wybór tematyki jest ściśle związany z aktualnymi wyzwaniami sektora energetycznego. W wyniku zaostrzających się regulacji Unii Europejskiej dotyczących ograniczenia emisji gazów cieplarnianych oraz dążenia do osiągnięcia neutralności klimatycznej obserwuje się systematyczne odchodzenie od konwencjonalnych metod wytwarzania energii elektrycznej opartych na spalaniu paliw kopalnych. Coraz większy udział w miksie energetycznym mają źródła odnawialne, takie jak energetyka wiatrowa i fotowoltaiczna, a także rozwijająca się energetyka jądrowa. Mimo tych zmian przewiduje się, że proces transformacji energetycznej będzie rozłożony na wiele kolejnych dekad, co oznacza konieczność utrzymania wysokiej niezawodności i efektywności istniejących elektrowni konwencjonalnych.

W strukturze takich elektrowni kluczową rolę odgrywają kotły energetyczne, pracujące w wyjątkowo trudnych warunkach eksploatacyjnych, obejmujących oddziaływanie pary wodnej o wysokim ciśnieniu i temperaturze. W zależności od parametrów pracy wyróżnia się trzy główne klasy kotłów:

- nadkrytyczne, w których ciśnienie pary osiąga wartości do 25 MPa, a temperatura pary pierwotnej i przegrzanej wynosi około 565°C,
- ultranadkrytyczne, charakteryzujące się ciśnieniem powyżej 25 MPa i temperaturami rzędu 600°C/620°C,
- superultranadkrytyczne, w których ciśnienie przekracza 30 MPa, a temperatura pary osiąga poziom 670°C/760°C.

To właśnie parametry pracy kotłów determinują sprawność bloków energetycznych oraz wielkość emisji CO₂. Wraz ze wzrostem temperatury i ciśnienia pary rośnie sprawność układu, co przekłada się na zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych. Dlatego dąży się do eksploatacji kotłów w warunkach superultranadkrytycznych, które umożliwiają osiągnięcie sprawności rzędu 50%. Realizacja tego celu wymaga jednak zastosowania materiałów o wyjątkowej odporności na pełzanie, zmęczenie cieplne oraz korozję w wysokiej temperaturze.

Wśród dostępnych materiałów żarowytrzymałych szczególnie obiecującą grupę stanowią stopy na osnowie niklu. Charakteryzują się one wysoką stabilnością mikrostrukturalną, odpornością na utlenianie oraz korzystnymi właściwościami mechanicznymi w ekstremalnych warunkach pracy. Z tego względu są intensywnie badane pod kątem modyfikacji składu chemicznego, optymalizacji procesów wytwarzania oraz obróbki cieplno-plastycznej. Liczne doniesienia literaturowe i prezentacje konferencyjne potwierdzają, że zagadnienia te pozostają w centrum zainteresowania środowiska naukowego i przemysłowego.

Stopy niklu stosuje się najczęściej w stanie przesyconym, co sprawia, że ich właściwości podczas długotrwałej eksploatacji w wysokiej temperaturze są w dużej mierze determinowane przez procesy wydzieleniowe. Rodzaj, morfologia, skład chemiczny, koherencja z osnową oraz dynamika wzrostu wydzieleni mogą zarówno wzmacniać materiał, jak i prowadzić do degradacji jego właściwości mechanicznych oraz odporności na korozję. Z tego względu szczegółowa znajomość kinetyki i mechanizmów wydzielania jest kluczowa dla przewidywania trwałości elementów kotłów pracujących w warunkach

superultranadkrytycznych. Pozwala to na racjonalne planowanie eksploatacji, minimalizację ryzyka awarii oraz ograniczenie kosztownych przestojów.

Właśnie analiza procesów wydzieleniowych zachodzących podczas długotrwałego starzenia stopów typu HR6W stanowi zasadniczy przedmiot rozprawy doktorskiej mgr inż. Agaty Tolarczyk. **W świetle aktualnego stanu wiedzy oraz potrzeb przemysłu energetycznego podjęcie tej tematyki należy uznać za w pełni uzasadnione zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak i aplikacyjnego. Praca wpisuje się w ważny nurt badań nad materiałami dla energetyki wysokotemperaturowej i ma potencjał wniesienia istotnego wkładu w rozwój wiedzy o trwałości stopów niklu w warunkach ekstremalnych.**

Teza, oraz cele rozprawy zostały wyodrębnione w osobnym rozdziale. Doktorantka sformułowała tezę, zgodnie z którą **głównym mechanizmem degradacji mikrostruktury stopu na bazie niklu o osnowie austenitycznej HR6W są procesy wydzielania faz wtórnych na granicach i wewnątrz ziaren.** Teza ta jest poprawnie zdefiniowana, spójna z aktualnym stanem wiedzy oraz adekwatna do charakteru i zakresu prowadzonych badań. W celu potwierdzenia sformułowanej tezy określiła ogólne cele pracy, obejmujące analizę procesów wydzieleniowych zachodzących w stopie HRW6 po długotrwałym starzeniu przez 20 000 godzin w temperaturach 700 i 800°C oraz określenie własności mechanicznych, wielkości ziarna i liczności bliźniaków.

Praca została przygotowana w układzie klasycznym. Otwiera ją spis treści, po którym umieszczono streszczenia w języku polskim i angielskim. Rdzeń rozprawy stanowią dwa główne rozdziały: I. Przegląd literatury oraz II. Badania własne. Całość zamyka obszerna i starannie dobrana bibliografia obejmująca 126 pozycji – zarówno autorów polskich, jak i zagranicznych – reprezentujących szeroki zakres czasowy: od publikacji z lat siedemdziesiątych XX wieku po najnowsze opracowania. Na końcu pracy znajdują się również spisy tabel i rysunków.

Rozdział I został podzielony na szereg podrozdziałów, w których można wyróżnić dwa główne wątki:

- (i) politykę Unii Europejskiej dotyczącą redukcji emisji CO₂ w przemyśle energetycznym oraz
- (ii) szeroką charakterystykę materiałów żarowytrzymałych stosowanych w konwencjonalnych elektrowniach, ze szczególnym uwzględnieniem stopów na osnowie niklu.

W pierwszej części Doktorantka przedstawia kluczowe dokumenty unijne oraz politykę energetyczną Polski, odnosząc je do wytycznych zawartych w Krajowym Planie w dziedzinie Energii i Klimatu. Omawia szczegółowo cele, założenia oraz harmonogram ich realizacji.

Druga część stanowi obszerne kompendium wiedzy dotyczącej materiałów żarowytrzymałych. Zawiera ich klasyfikację ze względu na mikrostrukturę, skład chemiczny, warunki pracy w środowisku korozyjnym oraz maksymalne temperatury stosowania. Najwięcej miejsca poświęcono charakterystyce stopu na osnowie niklu typu HR6W. Doktorantka przedstawiła szczegółowy opis jego składu chemicznego oraz wpływu

poszczególnych pierwiastków na odporność na korozję wysokotemperaturową, pełzanie i właściwości wytrzymałościowe. Zaprezentowała również syntetyczny przegląd aktualnych badań nad tym stopem, koncentrujących się głównie na zwiększeniu jego odporności na pełzanie w temperaturach 650–810°C.

Oddzielny, obszerny podrozdział poświęcono degradacji mikrostruktury stopu HR6W oraz utracie jego właściwości żarowytrzymałych w wyniku procesów wydzieleniowych zachodzących w podwyższonych temperaturach. Doktorantka przedstawiła wyczerpujący opis mechanizmów wydzielania faz pierwotnych i wtórnych w przesycanych stopach o osnowie austenicznej, uwzględniając ich lokalizację w mikrostrukturze (granice ziaren, wnętrza ziaren), wielkość, kształt, dyspersję, stopień koherencji z osnową, wpływ na właściwości mechaniczne i odporność na korozję, a także kolejność wydzielania i transformacje determinowane dyfuzją oraz powinowactwem poszczególnych pierwiastków.

Zakres przedstawionej wiedzy jest niezbędny do realizacji postawionych celów badawczych i weryfikacji tezy pracy. Stwierdzam, że rozważania zawarte w tym rozdziale, poparte rzetelną analizą literaturową, świadczą o bardzo dobrej znajomości zagadnień teoretycznych przez Doktorantkę w obszarze inżynierii materiałowej, w szczególności dotyczących procesów wydzielania i przemian fazowych determinujących właściwości mechaniczne. Wiedza ta ma charakter uniwersalny i odnosi się do szerokiej grupy materiałów.

Rozdział II rozprawy obejmuje badania własne, a także sformułowaną tezę oraz cele pracy, omówione we wstępie niniejszej recenzji. Zakres analiz dotyczył procesów wydzieleniowych zachodzących w stopie HR6W po długotrwałym starzeniu trwającym do 20 000 godzin w temperaturach 700°C i 800°C. Badania mikrostrukturalne uzupełniono o ocenę właściwości mechanicznych. Procesy wydzielania analizowano z wykorzystaniem zestawu komplementarnych technik obserwacji mikrostruktury oraz metod analizy struktury krystalicznej, natomiast właściwości mechaniczne określono na podstawie pomiarów twardości oraz prób udarności i statycznego rozciągania.

Analizy rozpoczęto od charakterystyki mikrostruktury stopu w stanie dostawy, tj. po przesycaniu. Stwierdzono obecność austenicznej osnowy z licznymi pierwotnymi wydzieleniami typu MX (bogatymi w tytan i niob) oraz węglnikami $M_{23}C_6$ zlokalizowanymi w pobliżu granic ziaren, często tworzącymi pasma. Dodatkowo ziarna austenitu charakteryzowały się wysoką gęstością bliźniaków, co jest zjawiskiem korzystnym z punktu widzenia właściwości mechanicznych i odporności korozyjnej.

Analiza mikrostruktury po starzeniu w temperaturach 700°C i 800°C, prowadzona dla różnych czasów wygrzewania, umożliwiła określenie sekwencji pojawiania się dwóch typów wydzieleni wtórnych: węglików $M_{23}C_6$ oraz fazy Lavesa. W początkowym etapie procesu wydzielania te formowały się na granicach ziaren austenitu oraz na granicach bliźniaczych, a następnie pojawiały się również wewnątrz ziaren i bliźniaków. Cząstki faz wtórnych ujawnione wewnątrz ziaren wydzielali się głównie na dyslokacjach i w pobliżu błędów ułożenia będących łatwymi drogami dyfuzji. Wraz ze wzrostem czasu starzenia obserwowano stopniowy wzrost

wielkości obu typów wydzielen, tworzenie ciągłej siatki na granicach ziaren oraz jej poszerzanie. Jednocześnie rozwijała się strefa wolna od wydzielen w pobliżu granic ziaren, związana z procesem koagulacji wydzielen na granicach ziaren kosztem cząstek wydzielonych w pobliżu tych defektów oraz zmniejszeniem przesycenia osnowy w pierwiastki węglilotwórcze i wakansje w tych mikroobszarach. Zaobserwowano również powstawanie złożonych kompleksów wydzielen, składających się z pierwotnych cząstek TiN, na których zarodkowały węgliki $M_{23}C_6$ oraz wydzielienia fazy Lavesa. Po najdłuższym czasie wygrzewania w temperaturze 700°C zidentyfikowano w mikrostrukturze badanego stopu obecność fazy α' (faza bogata w chrom) wydzielonej na granicach ziaren.

Oprócz procesów wydzieleniowych stwierdzono także rozrost ziaren austenitycznej osnowy oraz zmniejszenie liczby granic bliźniaczych. Wszystkie opisane zjawiska udokumentowano na podstawie obserwacji mikroskopowych wykonanych z zastosowaniem zaawansowanych technik SEM i TEM. Dyfrakcja elektronów umożliwiła identyfikację struktury krystalicznej wydzielen, natomiast analiza EDS dostarczyła informacji o rozmieszczeniu pierwiastków w osnowie i poszczególnych wydzieleniach. Stwierdzono, że wydzielienia węglotków $M_{23}C_6$ są to cząstki bogate głównie w atomy chromu, natomiast cząstki fazy Lavesa są to wydzielienia bogate w atomy wolframu. W konsekwencji Doktorantka zaproponowała autorską sekwencję wydzielania się faz wtórnych dla stopu HR6W podczas długotrwałego starzenia.

Biorąc pod uwagę zakres przeprowadzonych badań, złożoność analizowanych procesów wydzieleniowych oraz sposób ich interpretacji na podstawie uzyskanych wyników, stwierdzam, że Doktorantka wykazała się wysokim poziomem samodzielności w prowadzeniu pracy naukowej. Zaproponowana przez nią sekwencja wydzielania stanowi oryginalne i wartościowe rozwiązanie postawionego problemu badawczego.

W końcowej części rozdziału II przedstawiono wyniki badań zjawisk mikrostrukturalnych skorelowanych ze zmianami właściwości mechanicznych, takich jak twardość, wytrzymałość na rozciąganie oraz odporność na kruche pękanie. Doktorantka wykazała, że liczne cząstki faz wtórnych, powstające podczas długotrwałego starzenia (węgliki $M_{23}C_6$ oraz faza Lavesa), prowadzą do istotnego wzrostu właściwości wytrzymałościowych stopu, przy jednoczesnym obniżeniu jego plastyczności oraz znacznym ograniczeniu ciągliwości. Na podstawie tych obserwacji określiła również zakresy bezpiecznego stosowania analizowanego materiału.

W podsumowaniu rozdziału Doktorantka przedstawiła graficzne schematy ewolucji mikrostruktury stopu HR6W starzonego w temperaturach 700°C i 800°C, które stanowią klarowne i przystępne zobrazowanie złożonych zjawisk zachodzących w badanym stopie.

Oceniając pozytywnie przedstawioną rozprawę doktorską, z obowiązku recenzenta przedstawiam kilka uwag o charakterze dyskusyjnym:

1. Brak jest jednolitego opisu osi wykresów przedstawiających wyniki badań zmęzeniowych (pełzanie). Na wykresach prezentujących te wyniki (począwszy od Rys. 10) w większości przypadków oś X opisywana jest jako Czas pękania/h, co moim zdaniem może prowadzić do błędnego zrozumienia tych krzywych. Uważam, że prawidłowy opis tej osi przedstawiono na Rys. 23: Czas do zerwania w próbie pełzania [h].

2. Rys. 12 został podpisany jako Obliczony udział fazowy dla stopu HR6W [48]. Myślę, że prawidłowym opisem powinien być Obliczony układ równowagi fazowej dla stopu HR6W, zgodnie z terminologią stosowaną w metaloznawstwie oraz w cytowanej pracy [48].

3. W pracy stosuje się naprzemiennie terminy degradacja mikrostruktury i wyczerpanie struktury, które w praktyce odnoszą się do tego samego zjawiska związanego z utratą właściwości żarowytrzymałych w wyniku długotrwałego starzenia lub zmęczenia (pełzania) w podwyższonych temperaturach. Proszę o komentarz, jaki termin jest prawidłowy do opisu tych zjawisk.

4. Rys. 22 przedstawia schemat przemiany wydzieleń MX w fazę Z, przedrukowany z pracy [76]. Schemat zawiera dwa warianty oznaczone jako a i b, jednak brak jest jakiegokolwiek opisu tych wariantów w tekście. Proszę o komentarz w tej sprawie.

5. Tabela 5 przedstawia skład chemiczny stopu wykorzystanego w badaniach. W opisie wspomniano, że stop ten zawiera bor, a w trakcie dyskusji wyników zwraca się uwagę na jego wpływ na mikrostrukturę. Brakuje jednak informacji, jaka była rzeczywista zawartość tego pierwiastka.

6. Większość badań pozwalających na charakterystykę wydzieleń po różnych etapach starzenia wykonano z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej skaningowej (SEM) i transmisyjnej (TEM). Ponieważ nie zastosowano badań dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) w celu analizy struktury krystalicznej (proszę podać powód braku tego typu badań), metoda dyfrakcji elektronowej z wybranych obszarów (SAED) oraz analiza składu chemicznego (EDS), głównie w postaci map rozkładu pierwiastków, były głównymi technikami realizacji tego celu.

Mając na uwadze relatywnie skomplikowane zjawisko tworzenia kontrastu w TEM oraz mnogość nowych technik dostępnych w nowoczesnych mikroskopach, dobrą praktyką jest dokładne opisywanie mikrostruktur TEM, wskazując tryb obrazowania (BF, DF, STEM-HAADF, HREM itp.). W recenzowanej pracy brakuje takich opisów przy wszystkich zamieszczonych mikrostrukturach, co rodzi pewne pytania:

– Rys. 47 przedstawia wydzielения fazy Lavesa wewnątrz ziarna w stopie HR6W po 100 godzinach starzenia w temperaturze 700°C. Jakiego typu jest to obraz TEM? Dyfrakcja elektronowa, oprócz silnych refleksów, posiada szereg dodatkowych słabych refleksów — jakie jest ich pochodzenie?

– Na Rys. 48 i 49 widoczne są wydzielения faz wtórnych w stopie HR6W po 100 godzinach starzenia w temperaturze 700°C i 800°C, na dyslokacjach i w pobliżu błędów ułożenia. Jakiego typu są to obrazy TEM? Nie widać błędów ułożenia w osnowie, raczej dyslokacje mieszane. Na ogół faza Lavesa posiada dużą gęstość błędów ułożenia — proszę o komentarz.

– Na Rys. 49 przedstawiono wydzielения faz wtórnych w stopie HR6W po 100 godzinach starzenia w temperaturze 800°C; widoczne są prążki przechodzące przez wszystkie wydzielения. Co jest przyczyną takiego kontrastu?

– Na Rys. 51 widać ciągłą siatkę wydzieleń na granicy ziaren w stopie HR6W po starzeniu. Jakiego typu jest to obraz TEM?

Innym niedociągnięciem wydaje się brak przedstawienia map rozkładu pierwiastków takich jak tlen, azot i węgiel. Wiadomo, że analiza tych pierwiastków obarczona jest dużym błędem ze względu na kontaminację i niską masę atomową, jednak możliwa jest ich jakościowa

identyfikacja, często prezentowana w literaturze. W związku z tym proszę o komentarz dotyczący sposobu identyfikacji azotku TiN na Rys. 37 i 67 oraz tlenków na Rys. 38.

Jakkolwiek praca została napisana poprawnie pod względem językowym, Doktorantka nie ustrzegła się licznych błędów interpunkcyjnych, literówek oraz niejasnych sformułowań. Poniżej kilka przykładów:

1. Str. 6 „*Pakiet PEP2040 zawiera uwarunkowania oraz opis stanu sektora energetycznego. Wyznaczono trzy filary zmian, które następnie dzielą się na osiem celów szczegółowych (rys. 1).* Na schemacie widać, że jest dziewięć celów.
2. Str. 15 „*kotły na parametry superultranadkrytyczne (AUSC) gdzie ciśnienie pary pierwotnej wynosi powyżej 30 MP, a temperatura pary pierwotnej /przegrzanej > 670°C / 760°C.*
3. Str. 22 i 22 podpisy pod rysunkami Rys. 8 „*Wpływ wolframu na odporność na pękanie w stopu 0,08C-23Cr-42/45Ni [41]*” i Rys. 9 „*Wpływ wolframu na ciągliwość w stopu 0,08C-23Cr-42/45Ni po 30 000 godzinach starzenia [41]*”.
4. Str. 33 „*Modele tego typu znajdują zastosowanie znajduje w praktyce przemysłowej do oceny stanu wyczerpania materiału elementów kotłów energetycznych*”.
5. Str. 44 podpis pod rysunkiem „*Rys. 27. Wpływ zawartości chromu w stali austenitycznej za szybkość wydzielania się fazy sigma [14]*”.
6. 6. Str. 44 „*Wpływ ten uzależniony jest od ułamka objętości wydzielen tej fazy na granicach (rys. 21)*”. Powinien być rys. 29.

Podkreślam jednak, że wszystkie powyższe uwagi mają charakter dyskusyjny i w żadnym stopniu nie wpływają na moją pozytywną ocenę przedstawionej rozprawy.

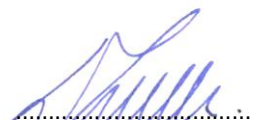
Podsumowując, recenzowana rozprawa doktorska stanowi wartościowe opracowanie naukowe, istotne zarówno w wymiarze poznawczym, jak i aplikacyjnym. Analiza procesów wydzielania podparta wyczerpującą analizą mikrostrukturalną, dyskusją opartą na dobrej wiedzy metaloznawczej i trafnych przykładach literaturowych pozwoliły na zaproponowanie schematów degradacji mikrostruktury w odpowiedzialnych materiałach żarowytrzymałych wykorzystywanych w konwencjonalnej energetyce. Uważam to za bardzo znaczące osiągnięcie.

Wniosek końcowy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Agaty Tolarczyk, zatytułowana „Procesy wydzieleniowe zachodzące w długotrwale starzonym stopie na bazie niklu”, świadczy o dobrej znajomości zagadnień teoretycznych z zakresu inżynierii materiałowej oraz o kompetencjach Doktorantki w samodzielnym prowadzeniu prac badawczych. W mojej ocenie rozprawa stanowi prawidłowe rozwiązanie zarówno problemu naukowego, jak i ma znamiona aplikacyjne w zakresie stosowania odpowiedzialnych materiałów w konwencjonalnych elektrowniach. Autorka sformułowała prawidłową tezę badawczą oraz jasno określiła cele pracy, które zostały w pełni osiągnięte. Stwierdzam, że przedstawiona

rozprawa dowodzi opanowania przez Autorkę dobrego warsztatu badawczego oraz dojrzałości w interpretacji wyników i ich krytycznej dyskusji.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn.zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.



.....
(podpis recenzenta)