

Gliwice, 12 sierpnia 2025 r.

dr hab. inż. Radosław Swadźba

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Górnośląski Instytut Technologiczny

ul. K. Miarki 12-14

44-100 Gliwice

## **RECENZJA**

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Grzegorza Maciaszka

pt. „Analiza wpływu parametrów procesu fizycznego osadzania z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą wiązki elektronów EB-PVD na właściwości użytkowe powłokowej bariery cieplnej TBC osadzonej na podłożu z nadstopu niklu”

Podstawę do przygotowania recenzji stanowiło pismo RM-530-03-03/2025 z dnia 3 czerwca 2025 r. Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza, dr. hab. inż. Macieja Motyki, prof. PRz.

### **Wprowadzenie**

Praca doktorska została zrealizowana pod opieką promotora dr. hab. inż. Andrzeja Nowotnika, prof. PRz. Liczy 107 stron, zawiera 42 rysunki i 15 tabel. Zawiera wprowadzenie, studium literaturowe, podsumowanie stanu zagadnienia oraz cel pracy, wyniki badań własnych, podsumowanie oraz bibliografię. W części literaturowej obejmującej 31 stron jako motywację do podjęcia tematyki badań Doktorant wskazał zapotrzebowanie na dane dotyczące zarówno warunków osadzania i wytwarzania powłok ceramicznych w procesie EB-PVD, jak i modyfikacji parametrów procesu przygotowania powierzchni podłoża. Doktorant dobrze scharakteryzował proces EB-PVD (fizycznego osadzania z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą wiązki elektronów), jego kluczowe parametry, a także budowę na podstawie urządzenia SMART COATER firmy ALD Vacuum Technologies GmbH w

Uczelnianym Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego znajdującego się w Politechnice Rzeszowskiej. Na podstawie przeprowadzonej analizy literatury Doktorant przedstawił podsumowanie stanu zagadnienia, a także sformułował cel pracy, jakim było określenie warunków procesu umożliwiających uzyskanie najlepszych w badanym zakresie właściwości mechanicznych i fizycznych powłok. W tym miejscu chciałbym zaznaczyć, że właściwości mechaniczne należą do właściwości fizycznych. Doktorant sformułował tezę pracy, która brzmi „Parametry procesu EB-PVD, w tym prąd emisji wiązki elektronów oraz ciśnienie w komorze roboczej, jak i również stan powierzchni międzywarstwy determinowany parametrem Ra, kształtują morfologię i mikrostrukturę powłoki ceramicznej, wpływając na jej przyczepność do podłoża oraz odporność na degradację w warunkach cyklicznej zmiany temperatury i naprężeń wewnętrznych. Tym samym determinują właściwości użytkowe powłokowych barier cieplnych oraz ich trwałość podczas eksploatacji.”

Część badawcza pracy liczy 45 stron, w której Doktorant scharakteryzował metodykę oraz materiał do badań, wyniki badań wpływu obróbki mechanicznej międzywarstw na chropowatość i mikrostrukturę powłokowych barier cieplnych a także wpływu prądu emisji i ciśnienia w komorze roboczej na mikrostrukturę powłokowych barier cieplnych. W dalszej części pracy Doktorant analizował wyniki badań przyczepności, wyniki próby zarysowania (scratch test) powłokowych barier cieplnych oraz ich odporność na cykliczne utlenianie.

Praca zakończona jest podsumowaniem oraz bibliografią liczącą 134 pozycje, a także streszczeniem w języku polskim i angielskim.

### **Ocena merytoryczna pracy**

W pracy, Doktorant szczegółowo scharakteryzował proces fizycznego osadzania z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą wiązki elektronów (EB-PVD). Doktorant dogłębnie opisał zarówno aspekty technologiczne, jak i czynniki wpływające na ostateczną jakość powłoki, co świadczy o bardzo dobrej znajomości tematu. Szczegółowo przedstawił charakterystyczne cechy urządzenia SMART COATER. Wartościowe jest wyróżnienie i opisanie czynników technologicznych wpływających na przebieg procesu. Doktorant, w oparciu o analizę danych literaturowych oraz badań własnych, podzielił parametry

procesu na dwie grupy: Parametry wejściowe – to te, które można kontrolować i definiować przed rozpoczęciem procesu. Doktorant słusznie wskazał, że do kluczowych parametrów należą: ciśnienie w komorze roboczej, przepływ gazów procesowych (argonu i tlenu), prędkość podawania materiału ceramicznego, czas trwania procesu. Zmienne wynikowe – to parametry, które są rezultatem działania parametrów wejściowych. Należą do nich: temperatura podłoża podczas procesu, szybkość odparowania materiału ceramicznego, geometria chmury par ceramicznych. Doktorant trafnie scharakteryzował wpływ tych czynników na właściwości wytwarzanej powłoki, podkreślając między innymi, że temperatura podłoża i natężenie prądu są kluczowe dla uzyskania struktury krystalicznej oraz odpowiedniej szybkości osadzania, co bezpośrednio wpływa na rozmiar kryształów i porowatość powłoki. Doktorant wyjaśnił, dlaczego konieczne jest dozowanie tlenu do komory w celu skompensowania jego ubytku podczas odparowywania wlewka ceramicznego, co jest istotne dla zachowania stechiometrycznego składu powłoki. Na podkreślenie zasługuje także uwzględnienie prędkości obrotu elementów jako czynnika równie istotnego dla uzyskania struktury krystalicznej jak temperatura podłoża, co świadczy o kompleksowym podejściu do problemu. Praca zawiera kluczowe etapy obróbki cieplnej po osadzaniu, co dopełnia obraz całego procesu technologicznego. Doktorant słusznie stwierdza, że ze względu na bardzo wysokie koszty systemów EB-PVD (ponad 10 mln USD), producenci OEM rzadko prowadzą własne, kompleksowe badania nad optymalizacją parametrów procesu dla nowych materiałów stosowanych w lotnictwie. Brakuje również spójnych baz danych, które pozwalałyby na jednoznaczną ocenę wpływu parametrów procesu i stanu podłoża (międzywarstwy) na właściwości powłok ceramicznych pracujących w ekstremalnych warunkach. Te dane są chronione przez firmy stosujące systemy EB-PVD. W pracy wykorzystano przemysłowy system SMART COATER firmy ALD, co znacząco zwiększa praktyczną wartość uzyskanych wyników.

Sformułowana przez Doktoranta teza – wskazująca, że stan powierzchni oraz parametry EB-PVD decydują o mikrostrukturze i trwałości powłoki – została uzasadniona. Słuszna jest również uwaga o niedostatkach literatury zarówno w zakresie wpływu

parametrów EB-PVD, jak i przygotowania powierzchni podłoża, choć ta ostatnia dotyczy głównie właściwości międzywarstwy, a nie samego procesu osadzania.

**Doktorant wykazał się szerokim zakresem wiedzy teoretycznej na temat powłokowych barier cieplnych i materiałów ceramicznych stosowanych w procesach ich wytwarzania, a w szczególności wpływu parametrów technologicznych fizycznego osadzania z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą wiązki elektronów (EB-PVD) na właściwości powłok.**

We wstępie i przeglądzie literatury nie ustrzegł się jednak od błędów, m.in.:

W rozdziale dotyczącym warstw aluminidkowych Doktorant stwierdził, że w procesie aluminowania dyfuzyjnego czyste aluminium jest osadzane na powierzchni nadstopu niklu. W rzeczywistości do wytwarzania tych warstw wykorzystuje się lotne halogenki glinu, a nie czyste aluminium.

Omawiając międzywarstwy aluminidkowe i ich modyfikacje, Doktorant stwierdza, że „Obecność Zr oraz Ti powoduje dwukrotne zwiększenie przyczepności warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do czystego Ni, natomiast dodatek Hf trzykrotnie zwiększa adhezję tlenku do międzywarstwy.”. Nie podał jednak odnośnika do literatury.

Doktorant, omawiając działanie CMAS (calcium-magnesium-alumino-silicates), zasugerował, że powoduje ono odparowanie tlenku  $\text{Y}_2\text{O}_3$  z YSZ. Jednak  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nie odparowuje, lecz reaguje ze składnikami CMAS, co prowadzi do zubożenia YSZ w  $\text{Y}_2\text{O}_3$  i destabilizacji tlenku cyrkonu, który może przemienić się w fazę jednoskośną.

Na stronie 25, w opisie składu chemicznego YSZ, doktorant podał zawartość tlenku itru jako 7-8% mas., podczas gdy na Rys. 26 na osi odciętych przedstawiono wartości w procentach molowych. Ponadto, w podpisie pod Rys. 26 nie zastosowano indeksów dolnych „ZrO<sub>2</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”.

Szczegółowy opis aparatury, który przedstawiono na stronach 30 – 33 powinien jednak znaleźć się w części poświęconej badaniom własnym.

Na stronie 40 Doktorant wskazał kluczową rolę jaką odgrywa prędkość obrotowa elementów pokrywanych w procesie EB-PVD. Czy Doktorant uwzględnił wpływ tego kluczowego parametru? Jeśli nie, to dlaczego?

Na stronie 43 stwierdzono: „Biorąc pod uwagę te czynniki, w pracy przeprowadzono badania mające na celu ocenę wpływu wybranych parametrów procesu EB-PVD na właściwości użytkowe powłokowych barier cieplnych. Badania skoncentrowano na ocenie wpływu stanu powierzchni metalicznej międzywarstwy (po obróbce mechanicznej) oraz wpływie parametrów procesu osadzania na morfologię, mikrostrukturę i przyczepność powłok ceramicznych”. W tytule rozprawy należało więc uwzględnić to, że Doktorant badał wpływ wybranych parametrów na właściwości powłok.

**W części badawczej rozprawy** przedstawiono sposób przygotowania próbek oraz zaplanowanie serii eksperymentów w celu oceny wpływu parametrów procesu EB-PVD na właściwości powłok TBC. Na wstępnie przygotowanych próbkach z nadstopu Inconel 718 wytworzono aluminidkową międzywarstwę dyfuzyjną metodą bezkontaktową (Above The Pack), uzyskując warstwę o średniej grubości ok. 60  $\mu\text{m}$  i chropowatości Ra w zakresie 0,9–1,2  $\mu\text{m}$ .

Próbki poddano trzem wariantom obróbki mechanicznej: szlifowaniu z użyciem papierów SiC o gradacjach 320 i 500 oraz polerowaniu zawiesiną diamentową. W celach porównawczych uwzględniono również próbki bez obróbki po osadzeniu warstwy aluminidkowej. **Przeprowadzono czternaście procesów osadzania powłok YSZ metodą EB-PVD, różnicując chropowatość międzywarstwy (procesy I–III), prąd emisji (procesy IV–VI), ciśnienie w komorze (procesy VII–IX), a w przypadku procesów X–XIV – badając wpływ uprzedniego polerowania na cykliczne utlenianie przy zachowaniu stałych parametrów osadzania.** Dla oceny żaroodporności próbki poddano testowi cyklicznego utleniania w temperaturze 1050 °C. **Zaproponowany zakres badań i analizowanych parametrów technologicznych należy uznać za trafny, świadczący o bardzo dobrym rozeznaniu Doktoranta w zakresie wpływu czynników technologicznych na proces EB-PVD oraz o umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Należy również**

**podkreślić, że badania prowadzone były wykorzystując urządzenie mające potencjał zastosowania w przemyśle.**

Na podstawie przeprowadzonych badań Doktorant m.in. ujawnił wpływ obróbki powierzchniowej międzywarstwy na chropowatość powłoki ceramicznej. W części dotyczącej obróbki mechanicznej międzywarstwy w sposób jasny i przekonujący wykazano, że obniżenie parametru chropowatości Ra (poprzez szlifowanie lub polerowanie) prowadzi do zmniejszenia chropowatości powłoki oraz uzyskania jednorodnej, uporządkowanej struktury kolumnowej. Stwierdził również, że zwiększenie prądu wiązki wpływa na wzrost temperatury podłoża oraz zwiększenie szybkości osadzania powłoki ceramicznej. Doktorant przedstawił i omówił wyniki odporności na cykliczne utlenianie, które stanowią mocny punkt pracy. Powłoki osadzone na międzywarstwie po polerowaniu nie wykazywały delaminacji do 300 h w temperaturze 1050 °C, a pierwsze oznaki rozwarstwienia pojawiały się dopiero po 320–380 h. Utrzymanie wytrzymałości adhezyjnej  $\geq 60$  MPa po 100–300 h utleniania potwierdzają wysoką trwałość powłok EB-PVD. **Stanowi to niewątpliwie osiągnięcie Doktoranta w zakresie analizy wpływu parametrów osadzania na właściwości powłokowych barier cieplnych oraz badań nad podstawami technologii ich wytwarzania.**

#### **Uwagi i komentarze do części badawczej:**

Czym Doktorant kierował się wybierając jako międzywarstwę powłokę aluminidkową, podczas gdy w obecnie stosowanych technologiach wykorzystuje się powłoki aluminidkowe modyfikowane platyną? Takie podejście umożliwiłoby porównanie uzyskanych wyników z większą ilością wyników prezentowanych w literaturze.

Doktorant przedstawił schemat wpływu chropowatości podłoża (międzywarstwy) na kierunek wzrostu kolumn powłoki ceramicznej otrzymanej metodą EB-PVD. Szkoda, że Doktorant nie wykonał dokładnych badań z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) powierzchni i przełomów powłoki, które dokładnie ujawniłyby zależność wpływu nierówności powierzchni podłoża na mikrostrukturę powłoki ceramicznej.

W rozdziale 5.1.2 doktorant analizuje wpływ stanu powierzchni międzywarstwy na mikrostrukturę powłoki TBC, stwierdzając m.in. zwiększenie liczby porów oraz zmniejszenie ich szerokości. Niestety, nie przedstawiono wyników ilościowej analizy mikrostruktury, np. na podstawie analizy obrazu lub metalografii ilościowej, co osłabia wartość tego wniosku.

W odniesieniu do Tabel 5.3, 5.5 i 5.7, przedstawiających skład chemiczny, brak jasności czy analizie poddano tylko powłokę ceramiczną, czy również międzywarstwę. Obecność pierwiastków takich jak Ni i Al (pochodzących z międzywarstwy), obok O, Zr i Y (charakterystycznych dla YSZ), może wskazywać na niejednoznaczność miejsca pomiaru. Dodatkowo, na rysunkach 5.3–5.5 nie pokazano rozmieszczenia innych pierwiastków stopowych, które mogłyby być obecne w podłożu, co ogranicza możliwość pełnej interpretacji.

Tabela 5.6, zatytułowana jako odnosząca się do wpływu ciśnienia w komorze na masę i grubość powłoki, nie zawiera żadnych danych dotyczących ciśnienia, a jedynie numer procesu EB-PVD, co stanowi niedociągnięcie edytorskie.

W rozdziale 5.3.1 doktorant identyfikuje mikrostrukturę typu „cauliflower-like” przy ciśnieniu 0,00675 mbar, wskazując ją na rys. 5.11. Jednak na rys. 5.10a – który dotyczy tej samej próbki – pokazano inną strukturę. Brakuje wyjaśnienia tej niespójności, co budzi wątpliwości co do interpretacji wyników.

Rozdział 5.4, poświęcony przyczepności powłok, zawiera szczegółowy opis metodyki przygotowania próbek (temperatura, siła docisku, czas klejenia), który powinien znaleźć się w części dotyczącej metod badań, a nie w rozdziale wynikowym.

W podrozdziale 5.4.1 doktorant analizuje wpływ parametrów procesu EB-PVD na przyczepność powłoki ceramicznej, posługując się testem zgodnym z normą ASTM-C633. Stwierdzenie, że różnice w wytrzymałości złącza klejonego wynikają z chropowatości międzywarstwy, nie jest uzasadnione – test ten ocenia głównie wytrzymałość spoiny klejowej, a nie bezpośrednią adhezję powłoki do podłoża. Ponadto, tytuł rozdziału sugeruje analizę adhezji powłoki do międzywarstwy, natomiast w rzeczywistości badania skupiają się na właściwościach kleju. Dodatkowo, sformułowanie „siła nacisku 70 N/cm<sup>2</sup>” jest fizycznie niepoprawne – autor myli jednostkę siły z jednostką nacisku (naprężenia). Także określenie

„wytrzymałość przyczepności” jest nieprecyzyjne i powinno zostać zastąpione bardziej adekwatnym terminem.

Dane zawarte w tabelach 5.9–5.11 budzą wątpliwości interpretacyjne. Dla próbek o bardzo zbliżonej chropowatości (np. A04–A06), wykazano bardzo duże różnice w wytrzymałości złącza (20,8 do 91,5 MPa). Podobna rozbieżność dotyczy także innych grup próbek. Brakuje uzasadnienia dla tak dużej zmienności wyników.

Doktorant sugeruje, że wyższy prąd emisji prowadzi do większej przyczepności dzięki wyższej temperaturze i korzystniejszej mikrostrukturze. Jednak dane empiryczne temu przeczą – próbki osadzone przy najwyższym prądzie (3,12 A) uzyskiwały często niższą wytrzymałość na rozciąganie niż próbki z niższym prądem. Stwierdzenie o wyższej adhezji powłok EB-PVD względem natryskiwanych cieplnie, poparte porównaniem z literaturową wartością 50 MPa, jest nieuprawnione – kilka próbek w badaniach uzyskało wartości znacznie niższe (np. A01: 23,9 MPa, A04: 20,8 MPa, A07: 27,7 MPa, A37: 29,5 MPa).

W rozdziale 5.4.2 przedstawiono wyniki badań odporności powłok na uszkodzenia mechaniczne w próbie zarysowania (scratch test). Scratch test stosowany jest standardowo do cienkich powłok PVD o grubości 2–10  $\mu\text{m}$ . W pracy analizowano powłoki ceramiczne EB-PVD o grubości znacznie większej, sięgającej  $\sim 30 \mu\text{m}$ . Głębokość penetracji wgłębnika przy maksymalnym obciążeniu nie przekroczyła grubości powłoki, więc nie doszło do kontaktu z podłożem. Wniosek o „wysokiej adhezji” powłok, oparty na tej metodzie, jest błędny. Sama metoda nie jest adekwatna do oceny przyczepności powłok EB-PVD.

Omówienie wpływu prądu emisji wiązki elektronów oraz ciśnienia w komorze EB-PVD na właściwości powłok jest merytorycznie zasadne, choć wnioski dotyczące rozmiaru kolumn i mikrostruktur dla niskiego ciśnienia (0,00675 mbar) są trudne do jednoznacznego potwierdzenia na podstawie zaprezentowanych wyników.

## **Podsumowanie**

Podsumowując, pragnę zaznaczyć, że powyższe uwagi nie wpływają na ogólnie pozytywną ocenę pracy. Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Grzegorza Maciaszka stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego a Doktorant wykazał

posiadanie odpowiedniej wiedzy teoretycznej dyscyplinie inżynieria materiałowa i potrafi samodzielnie prowadzić badania naukowe. Spełnia zatem wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r. Wnioskuje o dopuszczenie rozprawy doktorskiej do publicznej obrony.

*Radosław Swadźba*