

Gliwice, 05.10.2020

**R E C E N Z J A**  
**pracy doktorskiej**  
**Pana mgra inż. Pawła Pędraka**  
**pod tytułem**  
**„Wpływ tlenków metali ziem rzadkich RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na właściwości powłokowej bariery**  
**cieplnej wytworzonej z tlenku ZrO<sub>2</sub>”**  
**opracowana na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki**  
**Rzeszowskiej – pismo nr RM-530-0302/17/2020 z dnia 15.07.2020 roku**

Autor opiniowanej pracy doktorskiej pod tytułem: „Wpływ tlenków metali ziem rzadkich RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na właściwości powłokowej bariery cieplnej wytworzonej z tlenku ZrO<sub>2</sub>”, zajął się szczególnymi aspektami opracowania składu chemicznego mieszaniny tlenku cyrkonu ZrO<sub>2</sub> i tlenków metali ziem rzadkich z grupy lantanowców RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz warunków ich syntezy w procesie PS-PVD w celu wytworzenia warstw ceramicznych cyrkonianów metali ziem rzadkich RE<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> z możliwością stosowania ich na zewnętrzne warstwy powłokowych barier cieplnych. Tematyka pracy jest aktualna i atrakcyjna, opisuje zagadnienia nowe, dotychczas nie w pełni wyjaśnione i bez wątplenia mieści się w zakresie dyscypliny naukowej **Inżynieria Materiałowa**.

Starania dotyczące poprawy własności użytkowych powłokowych barier cieplnych przez dobór składu chemicznego mieszaniny składników do wytworzenia w procesie natryskiwania plazmowego zewnętrznej warstwy ceramicznej powłokowej bariery cieplnej stanowią obszar zainteresowania wielu ośrodków badawczych. Związane to jest z rozwojem nowoczesnych konstrukcji silników lotniczych i ciągłym dążeniem do uzyskania wyższej temperatury ich pracy. Początkowo rozwój ten dotyczył przede wszystkim materiałów i technologii stosowanych w produkcji poszczególnych elementów i podzespołów turbiny lotniczej. Wprowadzenie dodatkowych warstw ochronnych na powierzchni roboczej łopatek turbiny umożliwiło podwyższenie temperatury ich pracy i zwiększenie trwałości. Wprowadzenie powłokowych barier

cieplnych Thermal barrier coatings - TBC należy uznać za szczególnie ważne osiągnięcie technologiczne w konstrukcji podzespołów części gorącej silników - turbiny wysokiego ciśnienia - pozwalające na obniżenie temperatury podłoża nadstopów niklu o ok. 100 °C. Powłokowe bariery cieplne mają najczęściej budowę dwu - lub trzywarstwową z wyraźnie wyodrębnionymi strefami: warstwę metaliczną – międzywarstwę, wytworzoną na powierzchni międzywarstwy metalicznej warstwę tlenków oraz zewnętrzną warstwę ceramiczną. Każda z tych stref spełnia odpowiednią funkcję w powłokowej barierze cieplnej i powinna charakteryzować się odpowiednimi własnościami. Warstwowa budowa powłokowych barier cieplnych oraz własności cieplne poszczególnych jej warstw powodują, że są dobrymi izolatorami ciepła. W sporym uproszczeniu można przyjąć, że własności użytkowe powłokowej bariery cieplnej zależą przede wszystkim od składu chemicznego i fazowego poszczególnych jej warstw oraz zastosowanej do jej wytworzenia technologii. Zależą również od mikrostruktury, jej jednorodności, budowy morfologicznej i grubości. Badania realizowane w zakresie powłokowych barier cieplnych dotyczą głównie określenia warunków nowych procesów ich wytwarzania oraz opracowania składu chemicznego i fazowego nowych materiałów, poszczególnych ich stref, które powinny charakteryzować się mniejszą przewodnością cieplną, większą odpornością na korozję, erozję i utlenianie w temperaturze powyżej 1100 °C, wysoką temperaturę topnienia powyżej 2500 °C, współczynnikiem cieplnej rozszerzalności liniowej o wartości zbliżonej do materiału podłoża, małą gęstością w celu ograniczenia masy, małym modułem sprężystości podłużnej oraz dużą twardością.

Głównym celem naukowo-badawczym o charakterze poznawczym pracy jest opis struktury i własności opracowanych przez Doktoranta powłokowych materiałów ceramicznych wytworzonych na podłożu nadstopu Inconel 713C, w procesie fizycznego osadzania ze stanu gazowego z odparowaniem za pomocą palnika plazmowego w warunkach obniżonego ciśnienia, a także określenie wpływu tych zabiegów na własności użytkowe w porównaniu do warstw konwencjonalnych wytworzonych z tlenku cyrkonu  $ZrO_2$  modyfikowanego tlenkiem itru  $Y_2O_3$ .

Autor opinowanej pracy doktorskiej przyjął następujące hipotezy badawcze:

- wprowadzenie do proszków tlenku  $ZrO_2$  tlenku metali ziem rzadkich z grupy lantanowców  $RE_2O_3$  m.in.:  $Er_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$  i  $Yb_2O_3$  oraz ich syntezy w wysokiej temperaturze umożliwi wytworzenie cyrkonianów  $RE_2Zr_2O_7$  –  $Er_2Zr_2O_7$ ,  $Gd_2Zr_2O_7$ ,  $Nd_2Zr_2O_7$ ,  $Yb_2Zr_2O_7$  o mniejszej przewodności cieplnej w porównaniu do tlenku  $ZrO_2$  modyfikowanego tlenkiem  $Y_2O_3$ ,
- opracowanie składu chemicznego mieszaniny proszków  $ZrO_2+RE_2O_3$  oraz procesu natryskiwania plazmowego w warunkach obniżonego ciśnienia PS-PVD - podwyższenie temperatury i zwiększenie czasu syntezy przez wzrost długości strumienia plazmy - umożliwi wytworzenie cyrkonianów  $RE_2Zr_2O_7$  w zewnętrznej warstwie ceramicznej



powłokowych barier cieplnych cechujących się lepszymi właściwościami użytkowymi w porównaniu do warstwy konwencjonalnej z  $ZrO_2 \cdot x nY_2O_3$ .

Hipoteza badawcza opiniowanej pracy doktorskiej w podanym brzmieniu zawiera aspekty naukowe wymagane przez Ustawę o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki (Dz. U. nr 65 z dnia 16.04.2003 poz. 595 z późniejszymi zmianami) i jest merytorycznie poprawna. Realizacja badań prowadzących do udowodnienia hipotezy i w niej sformułowanego problemu obejmowała następujące zadania:

- opracowanie składu chemicznego mieszaniny tlenku  $ZrO_2$  i tlenków metali ziem rzadkich z grupy lantanowców:  $Er_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$  i  $Yb_2O_3$  oraz charakterystykę ich właściwości cieplnych, fizycznych i chemicznych.
- dobór warunków procesu wytwarzania warstwy ceramicznej powłokowych barier cieplnych TBC, z uwzględnieniem składu chemicznego mieszaniny tlenku  $ZrO_2$  i tlenków metali ziem rzadkich z grupy lantanowców  $Er_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$  i  $Yb_2O_3$ .
- badania mikroskopowe oraz właściwości cieplnych i mechanicznych wytworzonych warstw.
- analiza wyników badań i sformułowanie wniosków.

Szczegółowy schemat realizacji badań przedstawiony został na stronie 35.

Opiniowana praca doktorska mgra inż. Pawła Pędraka złożona jest z dwóch części – studiów literaturowych oraz badań własnych, w których łącznie wydzielono 6 rozdziałów, po czym zamieszczono spis literatury, streszczenie w języku polskim i angielskim. Doktorant zacytował 172 pozycje literaturowe, w tym wiele prac obcojęzycznych i opublikowanych w ostatnim dziesięcioleciu. W pierwszej części przedstawiono wprowadzenie, ogólną charakterystykę turbiny silnika lotniczego i czynników materiałowych decydujących o jej sprawności, szczegółowy opis powłokowych barier cieplnych (Thermal Barrier Coatings) TBC. Omówiono materiały ceramiczne stosowane na zewnętrzne bariery cieplne i następnie metody wytwarzania warstw ceramicznych w procesach (Plasma Spray –Physical Vapor Deposition) PS PVD oraz ich mikrostrukturę. Badania własne rozpoczyna rozdział trzeci i czwarty, w którym Autor przedstawia ich przebieg oraz formułuje tezę i określa zakres pracy. W następnych rozdziałach opisuje materiał wykorzystany do badań oraz metodykę badań. Rozdział piąty zawiera wyniki badań oraz omówienie wyników badań własnych, program tych badań zostaje przedstawiony w formie omówienia wyników badań strukturalnych międzywarstwy metalicznej i zewnętrznej warstwy ceramicznej, a następnie wyników dotyczących modelowych materiałów ceramicznych. Kolejne podrozdziały przedstawiają wyniki badań własności fizycznych i cieplnych w tym analizy składu chemicznego i fazowego, badania mikroskopowe, własności cieplnych i odporności na zmęczenie cieplne. Część drugą rozprawy zamyka podsumowanie, w którym

syntetycznie omówione zostały wyniki wykonanych badań i analiz, oraz sformułowane wnioski w wynikające z analizy uzyskanych wyników prowadzonych badań. Uważam, że Doktorant prawidłowo zaplanował i zastosował odpowiednie metody badawcze, które umożliwiły osiągnięcie założonych celów pracy.

Na podstawie wykonanych badań i uzyskanych wyników ustalono i zoptymalizowano warunki technologiczne wytwarzania zewnętrznej warstwy ceramicznej powłokowej bariery cieplnej. Doktorant udowodnił hipotezę wykazując, że modyfikowanie tlenku cyrkonu  $ZrO_2$  tlenkami metali ziem rzadkich z grupy lantanowców (w badanym przez Autora zakresie) umożliwia ich syntezę w strumieniu plazmy, a opracowany skład chemiczny mieszaniny tlenków oraz ustalone parametry procesu prowadzą do wytworzenia cyrkonianów metali ziem rzadkich  $RE_2Zr_2O_7$  spełniających wymagania dla głównego składnika zewnętrznej warstwy ceramicznej powłokowej bariery cieplnej. Wykazano, że opracowane parametry procesu PS-PVD - LPPS spełniają wymagania dla prawidłowego przebiegu reakcji syntezy tlenku  $ZrO_2$  i tlenków  $RE_2O_3$ . Uzyskano wzrost długości strumienia plazmy do 1100 mm oraz większy czas oddziaływania wysokiej temperatury wymaganej do całkowitego odparowania cząstek proszku. Stworzono więc możliwość wytworzenie nowych materiałów ceramicznych  $RE_2Zr_2O_7$  z mieszaniny proszków tlenku cyrkonu i tlenków metali ziem rzadkich bezpośrednio podczas procesu natryskiwania plazmowego zewnętrznej warstwy ceramicznej powłokowych barier cieplnych z pominięciem procesów pośrednich. Badania wykazały ponadto, że energia strumienia plazmy umożliwia kształtowanie mikrostruktury warstwy ceramicznej w procesie PS PVD. Ziarna kolumnowe z odgałęzzeniami zapewniają następujące warunki procesu - natężenie prądu palnika  $I=1800$  A, przy ciśnieniu w komorze  $p=150$  Pa. Zwiększenie natężenia prądu do 2200 A zapewnia natomiast pełne przetopienie i odparowanie cząstek mieszaniny proszku w strumieniu plazmy. Opracowane warunki procesu PS PVD pozwalają na uzyskanie grubości warstw cyrkonianów  $RE_2Zr_2O_7$  w zakresie od 65,65 do 149,79  $\mu m$  co odpowiada wymaganiom przyjętym dla warstw konwencjonalnych modyfikowanego itrem tlenku cyrkonu. Ustalono jednocześnie, że grubość warstwy - wydajność procesu, nie zależy od natężenia prądu palnika. Wszystkie warstwy cyrkonianów metali ziem rzadkich  $RE_2Zr_2O_7$  wytworzone w procesie PS-PVD przy określonym natężeniu prądu palnika  $I=2000$  A, cechują się mniejszą dyfuzyjnością cieplną w porównaniu do warstwy konwencjonalnej modyfikowanego tlenku  $Zr_2O_3 \times 7,5 Y_2O_3$  (Metco 6700), najwięcej o 84% w przypadku  $Er_2Zr_2O_7$ . Podobnie wykazano, że przewodność cieplna cyrkonianów metali ziem rzadkich  $RE_2Zr_2O_7$  w porównaniu do warstwy konwencjonalnej modyfikowanego tlenku  $Zr_2O_3 \times 7,5 Y_2O_3$  (Metco 6700) jest mniejsza, osiągając wartość ( $\lambda_{Er_2Zr_2O_7} = 0,310$  W/m $^\circ C$ ) dla  $Er_2Zr_2O_7$  i dla  $Gd_2Zr_2O_7$  czyli o 78%. Powłokowe bariery cieplne z zewnętrzną warstwą cyrkonianu  $Er_2Zr_2O_7$ ,  $Gd_2Zr_2O_7$ ,



i  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , wykazują dużą odporność na utlenianie w temperaturze  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  i w warunkach zmęczenia cieplnego. Przy czym źródłem inicjacji pęknięć warstwy ceramicznej w warunkach zmęczenia cieplnego są mikroobjętości połączonych i nie w pełni przetopionych cząstek proszku. Zdaniem Doktoranta analiza uzyskanych wyników badań pracy stanowi podstawę do opracowania procesu technologicznego warstwy ceramicznej cyrkonianów metali ziem rzadkich  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  i wdrożenia do produkcji powłokowych barier cieplnych z możliwością zastosowania w lotnictwie i energetyce.

Praca pod względem edytorskim nie budzi zastrzeżeń, jest wykonana starannie, świadczy to o tym, że Autor w wystarczającym stopniu opanował techniki komputerowej edycji prac naukowych. Warto podkreślić jest też to, że praca ma wyraźny charakter aplikacyjny i może przynieść wymierne korzyści w przypadku wykorzystania jej wyników w zastosowaniach przemysłowych.

W pełni pozytywnie merytorycznie oceniam opiniowaną pracę doktorską mgr inż. Pawła Pędraka pod tytułem „**Wpływ tlenków metali ziem rzadkich  $\text{RE}_2\text{O}_3$  na właściwości powłokowej bariery cieplnej wytworzonej z tlenku  $\text{ZrO}_2$** ”. Autor udowodnił postawioną tezę opiniowanej pracy doktorskiej. Uzyskane wyniki badań są wartościowe poznawczo, oryginalne i mogą mieć znaczenie aplikacyjne. Praca cechuje się wysokim poziomem merytorycznym. Niestety, jak to zwykle bywa, zauważyłem pewne błędy edycyjne i niedociągnięcia o charakterze językowym w opiniowanej pracy doktorskiej, które nie wpływają jednak na znaczące obniżenie jej ogólnej pozytywnej oceny, a niektóre z nich mają być może jedynie charakter dyskusyjny.

I tak na przykład:

- na stronie 7, Rys. 1. „Podzespoły silnika Rolls-Royce...” a powinno być Schemat budowy silnika ukazujący podzespoły...
- na stronie 10, Rys. 4. „Łopaska turbiny ...” zamiast Schemat budowy łopatki ..
- na stronie 16, „warstwy ceramiczne ....APS cechują się budową laminarną (rys.6b).” chodziło chyba o budowę lamelarną – a raczej warstwową,
- strona 17, katastroficzne zamiast katastrofalne zmiany własności,
- strona 44, wyniki badań granulometrycznych zamieszczono w tekście podając wybrane wartości, dobrze byłoby zamieścić histogramy rozkładu wielkości cząstek co nie zwiększyłoby objętości pracy a pozwoliłoby na pełniejszą analizę wyników,
- strona 47, dyfraktogramy rtg dla proszków  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{ZrO}_2$  modyfikowanego itrem rozwiązano w oparciu o tą samą kartę ICDD pomimo tego, że jest dostępna karta dla tlenku cyrkonu modyfikowanego, z czego może wynikać różnica w przebiegu linii dyfrakcyjnej dla tego materiału po wytworzeniu warstwy ceramicznej str. 55,
- strona 97, w Streszczeniu pojawia się informacja „... z międzywarstwą materiału metalicznego i grafitu.” Podobnie w wersji anglojęzycznej a w pracy nie znalazłem takiej informacji

Podsumowując niniejszą recenzję opiniowanej pracy doktorskiej mgra inż. Pawła Pędraka pod tytułem „**Wpływ tlenków metali ziem rzadkich RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na właściwości powłokowej bariery cieplnej wytworzonej z tlenku ZrO<sub>2</sub>**” wykonanej pod opieką promotorską prof. dr hab. inż. Jana Sieniawskiego, oceniam wysoko całokształt dokonań Doktoranta, jak również chcę zauważyć to, że w opiniowanej pracy Autor wykazał się:

- dobrą orientacją w poruszanej w literaturze problematyce dotyczącej powłokowych barier cieplnych, czynników materiałowych decydujących o jej własnościach i trwałości, metod wytwarzania warstw ceramicznych zwłaszcza w procesach niskociśnieniowych PS-PVD, także erudycją w tym zakresie dyscypliny naukowej „Inżynieria Materiałowa”,
- umiejętnością stawiania problemów badawczych i właściwego doboru komplementarnego i szerokiego zestawu metod badawczych oraz ich pełnego opanowania praktycznego,

ponadto,

- uzyskał wartościowe i oryginalne wyniki badań, o istotnym znaczeniu poznawczym i o walorach aplikacyjnych, udowodnił postawioną hipotezę pracy oraz osiągnął założony cel naukowy,
- w wystarczającym stopniu opanował umiejętności opracowania wyników wykonanych badań oraz prezentowania osiągniętych rezultatów badawczych.

**Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że opiniowana praca doktorska spełnia wszelkie wymagania określone w Ustawie o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki (Dz. U. nr 65 z dnia 16 kwietnia 2003 roku poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Rzeszowskiej w Rzeszowie o dopuszczenie Pana mgra inż. Pawła Pędraka do publicznej obrony.**



Dr hab. inż. Marcin Adamiak, prof. PŚ