



AGH

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE**

Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej

**Katedra Inżynierii Powierzchni i Analiz Materiałów
prof. dr hab. inż. Jan KUSIŃSKI**

Kraków, 2015-09-04

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Macieja PYTLA

pt. „Wpływ warstwy tlenku Al_2O_3 wytworzonej na podłożu międzywarstwy aluminidkowej na właściwości powłokowych barier cieplnych stosowanych na elementy silników lotniczych”

wykonana na zlecenie

**Dziekana Wydziału Budowy Maszyn i Lotnictwa
Politechniki Rzeszowskiej**

1. Ogólna charakterystyka pracy

Opiniowana praca doktorska mgr inż. Macieja Pytla pt. „Wpływ warstwy tlenku Al_2O_3 wytworzonej na podłożu międzywarstwy aluminidkowej na właściwości powłokowych barier cieplnych stosowanych na elementy silników lotniczych” została wykonana pod opieką dr. hab. inż. Ryszarda Filipa, prof. PRz. Zespół naukowców Katedry Materiałoznawstwa i Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego Politechniki Rzeszowskiej, w którym realizowane były badania, ma znaczący dorobek naukowy w zakresie badań właściwości powłok ochronnych, w szczególności właściwości powłok nanoszonych na nadstopy. Tematyka pracy odnosi się właśnie do tej grupy zagadnień.

Objętość recenzowanej pracy obejmuje 131 stron (w tym: 128 rysunków – obrazów urządzeń, mikrostruktur, wykresów i schematów, 34 tablice oraz 168 pozycji literaturowych).

Praca została opracowana w sposób charakterystyczny dla rozpraw doktorskich, tzn. można w niej wyróżnić dwie wydzielone części. W pierwszej części - teoretycznej - (która stanowi ok. 30% objętości pracy), w rozdziale pt.: *Studium literatury*, przedstawiono podstawy teoretyczne zagadnień związanych z:

- nadstopami niklu i ich ogólną charakterystyką,
- utlenianiem wysokotemperaturowym i korozją w gorących gazach,
- metodami ochrony nadstopów niklu przed korozją gazową i utlenianiem
- wysokotemperaturowym,
- powłokowymi barierami cieplnymi TBC, omawiając ich właściwości i zastosowanie.



**Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej
Katedra Inżynierii Powierzchni i Analiz Materiałów**
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
tel. +48 12 617 3344, fax: +48 12 617 2639
e-mail: kusinski@agh.edu.pl, www.agh.edu.pl

Tę część pracy kończy rozdział pt.: *Podsumowanie stanu zagadnienia, teza i cel pracy.*

W części drugiej - eksperymentalnej, stanowiącej ok. 70% objętości pracy, Doktorant w kolejnych rozdziałach: *Badania własne, Wyniki badań, Analiza wyników badań oraz Wnioski* tym przedstawił materiał i metodykę badań, opis realizacji badań oraz otrzymane wyniki i wnioski. Pracę kończy wykaz literatury.

Zagadnienie opracowane przez doktoranta odpowiada aktualnym kierunkom badawczym w tym zakresie z uwagi na fakt, że w ostatnich latach podejmowane są badania nad polepszaniem własności użytkowych materiałów stosowanych w energetyce, co spowodowane jest rosnącymi wymaganiami przemysłu odnośnie trwałości i niezawodności maszyn pracujących niekiedy w niezwykle trudnych warunkach. Sprostanie tym wymaganiom możliwe jest poprzez zastosowanie nowoczesnych, odpowiednio skomponowanych materiałów (ich składu chemicznego i struktury). Z tego też względu tematyka związana z wytwarzaniem materiałów dla lotnictwa i energetyki, oraz ich ochroną z wykorzystaniem powłokowych barier cieplnych, cieszy się nadal nieustannie zainteresowaniem w całym uprzemysłowionym świecie - instytutów europejskich, amerykańskich, japońskich i rosyjskich, (o czym świadczą liczne publikacje i patenty w literaturze światowej).

Mgr inż. Maciej Pytel w swojej pracy doktorskiej przedstawił wyniki analizy procesów wytwarzania na podłożu stopu René 80, żaroodpornych warstw aluminidkowych metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD oraz procesów wytwarzania zewnętrznej warstwy ceramicznej na osnowie tlenku ZrO_2 stabilizowanego tlenkiem Y_2O_3 metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej z odparowaniem w strumieniu plazmy PS-PVD, co doprowadziło do opracowania parametrów pozwalających na kontrolowane wytwarzanie tych warstw.

Rozwiązanie problemu badawczego wymagało od Doktoranta wiedzy podstawowej dotyczącej celu i sposobów wytwarzania żaroodpornych powłok tlenkowych, stanowiącej punkt wyjścia umożliwiający rozpoczęcie badań oraz umiejętności eksperymentalnych w zakresie właściwej obsługi aparatury do wytwarzania powłok i aparatury oraz technik badawczych pozwalających określić ich strukturę, skład chemiczny i różnego rodzaju właściwości wytworzonych powłok.

2. Szczegółowa analiza rozprawy

W swojej opinii recenzent stara się odpowiedzieć na następujące pytania:

- Czy doktorant dysponuje aktualną wiedzą w zakresie prowadzonych badań dotyczących rozprawy?
- Czy badania doprowadziły do rozwoju wiedzy w obszarze tematyki doktoratu?
- Czy w badaniach zostały zastosowane właściwe metody badawcze oraz czy opisy doświadczeń są prawidłowe i wystarczające?
- Czy interpretacja uzyskanych wyników odpowiada aktualnemu stanowi wiedzy?

2.1. Ocena wiedzy doktoranta w zakresie problematyki rozprawy doktorskiej

Prowadzone badania dotyczyły opracowania powłok poprawiających odporność nadstopów niklu na utlenianie w podwyższonych temperaturach. Mgr inż. Maciej Pytel, w części pierwszej rozprawy zawarł zagadnienia dotyczące sposobów wytwarzania powłok ochronnych wraz z charakterystyką podstawowych ich właściwości i opisem najczęstszych zastosowań. Na zakończenie tej części pracy Doktorant przedstawił

podsumowanie. Analiza ta stanowiła podstawę dla określenia problematyki badawczej, celu pracy oraz dla sformułowania założeń merytorycznych i hipotez badawczych.

Ta część rozprawy została dobrze opracowana. Ocena moja odnosi się zarówno do organizacji tekstu, jak również języka. Pomocne w tym są dobrze dobrane i pod względem technicznym bardzo dobrze wykonane ilustracje. Opracowanie części teoretycznej świadczy o wiedzy Doktoranta, który dokonał analizy dotychczasowych osiągnięć w zakresie nadstopów, materiałów stosowanych na żaroodporne powłoki ochronne i metod ich wytwarzania oraz procesów korozji i erozji wysokotemperaturowej. Nie uniknął przy tym niestety wielu usterek.

Po szczegółowej analizie treści tej części ocenianej rozprawy doktorskiej nasunęło się recenzentowi wiele uwag krytycznych, wątpliwości i pytań, w szczególności:

- Poszczególne pozycje literaturowe przywoływane są w pracy nie w sposób chronologiczny, czy też alfabetyczny lecz w sposób chaotyczny, np.: po pozycji nr 17 pojawia się 110! Poszczególne pozycje przywoływane są często grupami, np.: [51-55, 87] na str. 33, bez szczegółowej analizy czego one dotyczą. Ponadto, wiele pozycji, które znajdują się w wykazie literatury: [31-34, 56, 100, 105, 145, 148, 149, 158] nie zostało przywołane w tekście rozprawy! Świadczy to o dużym pośpiechu przy redakcji i niestarannej korekcie dokonanej przez Autora rozprawy.
- W pracy brak jest podrozdziału 2.3. W spisie treści i w tekście znajdują się podrozdziały 2.2 oraz 2.4 natomiast brak jest podrozdziału 2.3!
- **Na stronie 3₈** jest określenie: „.....i zaawansowanej strukturze”. Podobnie na stronie 6₁₀ jest określenie: „... i zaawansowanej budowie”. Recenzent nie zna takich pojęć! Co Doktorant przez to rozumie?
- W pracy jest wiele zdań pozbawionych podmiotu, lub jest on domyślny. Np.: Na stronie 5⁶ we fragmencie tekstu: „ W celu zwiększenia trwałości elementów części gorącej silników lotniczych pracujących w wysokiej temperaturze stosuje się powłokowe bariery cieplne TBC (ang. *Thermal Barrier Coatings*) [11-17]. Zbudowane są przeważnie z dwóch warstw – metalicznej międzywarstwy wiążącej (ang. *bond coat*) oraz zewnętrznej warstwy ceramicznej (ang. *ceramic top coat*). Ich zadaniem jest złożona ochrona elementów z nadstopów niklu. Stanowią dobrą izolację cieplną materiału podłoża. Poza tym co doktorant rozumie pod pojęciem: *złożona ochrona*? Ochrona przed czym?
- **Na stronie 5₁₃**: jest: stopu, powinno być: stopniu!
- W pracy występuje wiele anglojęzycznych odpowiedników wyrazów polskojęzycznych, np.: „...o budowie wielowarstwowej (ang. *lamellar structure*) ...”. Recenzent nie rozumie jaki cel miał autor przy wpisywaniu tych anglojęzycznych pojęć!? Często te same pojęcia pojawiają się w pracy wielokrotnie! Rozumiem, jeżeli mamy do czynienia z akronimami typu TBC (ang. *Thermal Barrier Coating*). Poza tym, zwykle w opracowaniach naukowych, na wstępie znajduje się wykaz skrótów, nazw etc. używanych w pracy. Wystarcza to czytelnikowi do łatwego odnalezienia co dany skrót oznacza!
- W pracy występuje bardzo dużo skrótów myślowych autora! Np. na stronie 6³ jest zdanie: „Do wytworzenia zewnętrznej warstwy ceramicznej coraz częściej stosuje się metody fizycznego osadzania z fazy gazowej: EB-PVD (ang. *Electron Beam – Physical Vapour Deposition*) lub PS-PVD (ang. *Plasma Spraying-Physical Vapour Deposition*) – charakteryzują się one budową kolumnową o bardzo zróżnicowanej morfologii i mniejszą grubością (średnia grubość powłoki wynosi ok. 300 μm). Pytanie recenzenta: kto się charakteryzuje? Metody? Takich zdań jest w recenzowanej rozprawie bardzo wiele, zostały one zaznaczone w recenzowanym egzemplarzu.

- **Na stronie 7⁴:** Wymienieni są: Bedworth i Pilling . Brak jest przy tych nazwiskach pozycji literatury.
- **Na stronie 10₁:** Jest określenie: „...ograniczając kinetykę wzrostu...” Doktorant myli pojęcia. Kinetyka jest to bowiem nauka, która zajmuje się badaniem szybkości reakcji, określeniem wpływu rozmaitych czynników na tę szybkość i ogólnie przebiegiem całej reakcji.
- **Na stronie 17₃:** „Warstwy tlenków o małej głębokości...”. Zgodnie z polskimi normami dotyczącymi warstw wierzchnich i powłok, mówimy o ich grubości nie o głębokości! Spotyka się zwroty, że jakaś właściwość, np.: twardość, skład chemiczny, czy struktura zmieniają się na głębokości warstwy od powierzchni do rdzenia. Natomiast recenzent nie spotkał pojęcia, że głębokość warstwy tlenków wynosi, np. 20 μm. Można napisać że warstw tlenków sięga na głębokość np. 20 μm od powierzchni. W tym punkcie odsyłam do klasyki: Inżynieria Powierzchni, T. Burakowski, T. Wierzchoń, WNT-W-wa, 1995, czy też wielu innych pozycji dotyczących inżynierii powierzchni.
- **Na stronie 39₂:** Jest pojęcie: („ ... martenzyt siedmiolistwowy”) – recenzent nie zna takiego pojęcia! Również w cytowanej pod Rys. 25 pozycji [118] takie pojęcie nie występuje!
- **W rozdziale 3**, zatytułowanym: *Podsumowanie stanu zagadnienia, teza i cel pracy*, brak jest tezy pracy! Jest natomiast hipoteza, w której przyjęto że:
- *Modyfikowanie składu chemicznego międzywarstwy aluminidkowej cyrkonem i platyną zwiększy trwałość połączenia zewnętrznej warstwy ceramicznej i międzywarstwy aluminidkowej poprzez ograniczenie wzrostu i łuszczenia się warstwy tlenku A_2O_3 w strefie TGO, a także zapobiegnie delaminacji zewnętrznej warstwy ceramicznej. Wpłynie to na poprawę żaroodporności międzywarstwy aluminidkowej w atmosferze gazów utleniających podczas pracy w temperaturze 1100°C, w warunkach zmęczenia cieplnego. Wzrost stabilnej warstwy tlenku Al_2O_3 na podłożu międzywarstwy aluminidkowej zabezpieczy materiał podłoża — nadstop niklu, przed jego przedwczesną degradacją.*

Po analizie tej części rozprawy doktorskiej, pomimo wskazania powyżej przedstawionych niejasności i błędów, recenzent nie ma wątpliwości, że mgr inż. Maciej Pytel dysponuje dostateczną wiedzą w zakresie wytwarzania, budowy i właściwości żaroodpornych powłok ochronnych.

Na zakończenie tego fragmentu recenzji pragnę podkreślić, że część teoretyczna rozprawy, kończąca się podsumowaniem, opracowana przez mgr inż. Macieja Pytla stanowi uzasadnienie celowości podjęcia badań stanowiących podstawę jego pracy doktorskiej. Celem badań było opracowanie warunków procesów wytwarzania żaroodpornych warstw aluminidkowych metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD oraz procesów wytwarzania zewnętrznej warstwy ceramicznej na osnowie tlenku ZrO_2 stabilizowanego tlenkiem Y_2O_3 metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej z odparowaniem w strumieniu plazmy PS-PVD.

2.2. Rozwój wiedzy będący wynikiem badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej

Z uwagi na to, że procesy wytwarzania powłokowych barier cieplnych TBC związane są głównie z potrzebami strategicznych dziedzin każdej gospodarki, czyli lotnictwa oraz energetyki, wiedza „know-how”, jak i większość danych dotyczących prowadzenia procesów wytwarzania powłok ochronnych jest zastrzeżona przez wytwarzające je firmy. Stąd też cel badań, którym było opracowanie warunków dla procesów wytwarzania

powłokowej bariery cieplnej TBC na podłożu nadstopu niklu, uważam za właściwy. Dla jego zrealizowania wykonano szereg praco- i czasochłonnych eksperymentów. Doktorant, w swojej pracy zrealizował szereg zadań badawczych, które pozwoliły na dobór warunków procesu wytwarzania warstw tworzących powłokową barierę cieplną TBC, w szczególności:

- dobór warunków wytwarzania żaroodpornych warstw aluminidkowych metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD,
- dobór warunków wytwarzania ceramicznej warstwy zewnętrznej na osnowie tlenku $ZrO_2-Y_2O_3$,
- dobór warunków wytwarzania ochronnej warstwy tlenku Al_2O_3 - metodą zol-żel,
- analizę struktury, składu chemicznego i fazowego wytworzonych powłok oraz powłok po testach korozji i erozji,
- charakterystykę właściwości cieplnych proszków użytych do wytworzenia warstwy ceramicznej i warstwy tlenku Al_2O_3 ,
- próby utleniania cyklicznego warstw aluminidkowych,
- badania odporności powłokowych barier cieplnych na zmęczenie cieplne,
- badania odporności powłokowych barier cieplnych na erozję wysokotemperaturową,
- ocenę przyczepności powłokowych barier cieplnych TBC.

Praca kończy się omówieniem wyników przeprowadzonych badań i ich dyskusją oraz wnioskami.

Podobnie jak do pierwszej części rozprawy, tak i do części badawczej mam wiele uwag, które zaznaczono w recenzowanym egzemplarzu rozprawy.

Pomimo tych uwag uważam, że przeprowadzone w pracy badania stworzyły podstawę do procesu wytwarzania metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD, powłokowej bariery cieplnej TBC, zbudowanej z żaroodpornej dyfuzyjnej międzywarstwy aluminidkowej oraz osadzonej na niej zewnętrznej warstwy ceramicznej, techniką PS-PVD.

Tym samym stwierdzam, że realizacja badań, jakie złożyły się na ocenianą pracę doktorską dostarczyła szereg istotnych informacji, o charakterze technologicznym i metodycznym, które pozwalają na wdrożenie opracowanej metodyki do produkcji przemysłowej.

2.3. Zastosowane metody badawcze oraz opis przeprowadzanych eksperymentów

W badaniach nad charakteryzacją struktury i składu fazowego Doktorant wykorzystał technikę mikroskopii elektronowej skaningowej oraz rentgenowską analizę fazową. Ponadto, wykorzystał mikroanalizę składu chemicznego z zastosowaniem techniki EDS, testy adhezji powłok do podłoża wykorzystując próbę statycznego rozciągania prowadzącą do odrywania próbki klejonej obustronnie do przeciwpróbek, oraz technikę zarysowania „scratch-test”. Ważnym obszarem badań było wyznaczenie charakterystyk cieplnych powłok w funkcji temperatury. W tym zakresie przeprowadzono:

- analizę właściwości cieplnych proszków użytych do wytworzenia warstwy ceramicznej i warstwy tlenku Al_2O_3 ,
- pomiary ciepła właściwego metodą analizy termogravimetrycznej (TGA), różnicowej analizy cieplnej (DTA) oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC),
- pomiar dyfuzyjności cieplnej,
- pomiary współczynnika przewodności cieplnej oraz współczynnika cieplnej rozszerzalności liniowej metodą dylatometryczną,
- utlenianie cykliczne powłok,

- analizę odporności powłokowych barier cieplnych TBC na zmęczenie cieplne.

W opinii recenzenta, zamierzony cel pracy został osiągnięty a hipoteza udowodniona! Pomimo szeregu uwag zawartych w następnym paragrafie mojej recenzji, uważam, że sposób przeprowadzenia doświadczeń i opracowania ich wyników jest na dobrym, możliwym do zaakceptowania, poziomie.

2.4. Jakość interpretacji uzyskanych wyników

Praca została napisana w sposób zrozumiały i przejrzysty. Bardzo dobry jest, zamieszczony w pracy, materiał ilustracyjny, który ułatwia zrozumienie omawianych w tekście problemów związanych np. ze strukturą powłok, ich właściwościami cieplnymi i mechanicznymi, itp.. Ilość rysunków, schematów, tablic oraz wykresów jest odpowiednia dla wyjaśnienia omawianych zagadnień. Lektura rozprawy doktorskiej mgr inż. Macieja Pytla nasunęła recenzentowi szereg następujących uwag i zapytań:

- Mankamentem jest jakościowy opis mikrostruktur oraz błędny opis (występują różnice pomiędzy tekstem i podpisem pod rysunkami). Np. brak jest w tekście opisu rys. 33. Rysunek 37 jest inaczej (odwrotnie) opisany niż w tekście. Według recenzenta, kolejność zdjęć na Rys. 37 powinna być odwrócona.
- Dlaczego w obszarze 3 (na Rys. 42 i w Tab. 4) jest więcej Zr niż w pkt. 2? W tym przypadku pomocne byłyby wykresy liniowego rozmieszczenia pierwiastków na przekroju powłoki, a zwłaszcza mapy ich rozmieszczenia.
- Wyniki pomiarów koncentracji pierwiastków zamieszczone w Tabelach 3 - 8 są z dokładnością do 0,01%. Technika EDS nigdy takiej dokładności pomiaru się nie uzyska! Najwyżej 0,1%, a przy porowatych próbkach 1%! W Tab. 9, 10 przedstawiono już poprawnie wyniki pomiarów koncentracji.
- Rys. 45 i Tab. 7 – dlaczego występują tak duże różnice zawartości Al oraz Ni skoro pomiaru dokonano w jednym polu?!
- Dlaczego zamieszczone na Rys. 58 i 59 dyfraktogramy rentgenowskie proszku α - Al_2O_3 tak znacznie różnią się?!
- Rys. 61, Tab. 9 - z czego wynikają tak znaczne różnice zawartości Ni w obszarach 2 i 3?
- Czym są ciemne pasma wydzieleni widoczne na Rys. 66 b, c, 67 b, c (w pracy na |Rys. 67 dwa razy jest b!),
- Na Rys. 76 dyfuzyjność cieplna jest opisana w mm^2 ! Powinno być mm^2/s !
- Rys. 88, Tab. 21. – brak jest na Rys. 88 zaznaczonego obszaru analizy nr 5!
- Czym są szare obszary na Rys. 98 i 99? Jaka jest to faza?
- W których miejscach na Rys. 100 widać odrywanie powłoki?
- Rys. 124 – strefa dyfuzyjna pokazana na tym rysunku ma złożoną budowę. Występuje w niej kilka faz. W tekście nie dostrzeżono żadnej uwagi dotyczącej opisu tej złożonej struktury strefy dyfuzyjnej!
- W analizie wyników i wnioskach ponownie niewłaściwie użyto pojęcie słowa „Kinetyka”. Str. 110₅ podobnie jak na str. 10₁ Doktorant pisze: „...kinetyka tworzenia się strefy TGO (tlenek Al_2O_3) jest najmniejsza dla warstwy aluminikowej...”, Str. 112^{5,6}, „...świadczą o małej kinetyce procesu...”. Str. 118, Wniosek 4. „...zmniejsza kinetykę procesu...”. **Uwaga recenzenta:** Kinetyka procesu opisuje ogólnie jego przebieg i mechanizm, tym samym uwzględnia szereg rozmaitych czynników, które wpływają na szybkość procesu i ogólnie wpływają na przebieg całej reakcji tworzenia, przemiany, etc. Nie można zatem mówić o małej kinetyce, szybkości kinetyki, zmniejszaniu kinetyki etc.!

Usterki te w niczym nie podważają wartości merytorycznej pracy, prawidłowości i celowości przeprowadzonych badań oraz uzyskanych wyników i ich ogólnej interpretacji. Dostrzeżone usterki mają wpływ na moją, bardzo pozytywną, opinię o poziomie naukowym ocenianej rozprawy. Powinny one stanowić dla Doktoranta istotne wskazówki w dalszej pracy naukowej.

Uwzględniając poziom naukowy recenzowanej pracy doktorskiej, jej zauważalne zalety oraz wykazane niedociągnięcia, uważam iż spełnia ona wymagania stawiane pracom doktorskim.

3. Wniosek końcowy

Stwierdzam, że autor opiniowanej rozprawy, mgr inż. Maciej Pytel osiągnął założone cele badawcze o charakterze poznawczym, metodycznym i użytkowym. Zastrzeżenia recenzenta dotyczące dostrzeżonych błędów i usterek nie podważają poprawności realizacji badań, analizy i interpretacji uzyskanych wyników.

Biorąc pod uwagę wszystkie elementy mojej oceny stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska stanowi istotny wkład do technologii i metod oceny jakości powłok ochronnych na bazie aluminidków oraz tlenków do zastosowań wysokotemperaturowych. Recenzowaną rozprawę doktorską oceniam pozytywnie, tak ze względu na jej tematykę badawczą bardzo istotną m.innymi dla rozwoju lotnictwa, energetyki oraz inżynierii powierzchni. Należy podkreślić poprawność sformułowania tematyki badawczej.

Tym samym uważam, że rozprawa doktorska spełnia ustawowe wymagania stawiane kandydatom do stopnia doktora, określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych - *Ustawa o Stopniach Naukowych i Tytułach Naukowych z dnia 14 marca 2003r. (D.U. RP nr 65 z 16 kwietnia 2003)*, z późniejszymi zmianami i wnoszę o dopuszczenie jej autora, mgr inż. Macieja Pytla, do publicznej obrony pracy przed Radą Wydziału Budowy Maszyn i Lotnictwa Politechniki Rzeszowskiej, a po pomyślnej jej obronie o nadanie mu stopnia naukowego doktora nauk technicznych.

