

Prof. dr hab. inż. Jan Sieniawski
Katedra Nauki o Materiałach
Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa
Politechnika Rzeszowska
ul. Żwirki i Wigury 4, 35-959 Rzeszów

Rzeszów, 30 listopada 2018 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Macieja Giżyńskiego

pt.: „*Microstructure and Mechanical Properties of ZrO_2 -7% Y_2O_3 Thermal Barrier Coating Deposited by Suspension Plasma Spraying*”. Podstawa opracowania recenzji

– pismo Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej
z dnia 4.10.2018 r.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Ciągła poprawa sprawności wymusza podwyższenie temperatury wlotowej gazów spalinowych do turbiny TET (*Turbine Entry Temperature*) i determinuje rozwój nowoczesnych silników lotniczych. Obecnie najbardziej efektywnym sposobem ochrony powierzchni elementów części gorącej turbinowych silników lotniczych jest stosowanie powłokowych barier cieplnych TBC (*Thermal Barrier Coatings*). W technice lotniczej powłokowe bariery cieplne wytwarzane są przede wszystkim w procesie natryskiwania plazmowego w warunkach ciśnienia atmosferycznego APS (*Atmospheric Plasma Spray*). Właściwości użytkowe powłok TBC natrykiwanych plazmowo ograniczają ich zastosowanie do elementów stacjonarnych podzespołów części gorącej, m.in. aparatów kierujących oraz komór spalania silników lotniczych. Elementy wirujące w części gorącej, m.in. łopatkę turbiny 1. i 2. stopnia eksploatowane są w warunkach złożonych obciążeń cieplno-mechanicznych. Wprowadzenie powłok TBC do ich ochrony wymaga opracowania nowej technologii zewnętrznej warstwy ceramicznej tlenku $ZrO_2 \cdot 7Y_2O_3$ o budowie kolumnowej. Cechuje się wymaganymi właściwościami użytkowymi w warunkach eksploatacji silników lotniczych. Stąd opracowano i wdrożono procesy wytwarzania warstwy ceramicznej metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą wiązki elektronów EB-PVD (*Electron Beam Physical Vapour Deposition*). Proces ten ze względu na wysokie koszty urządzeń (kilkadziesiąt mln. dolarów) stosowany jest tylko przez czołowe światowe wytwórnie silników lotniczych do ochrony powierzchni i to jedynie ich krytycznych elementów. Analiza danych

literaturowych wskazuje, że poszukuje się bardziej ekonomicznych procesów wytwarzania warstw ceramicznych o budowie kolumnowej m.in. fizycznego osadzania z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą palnika plazmowego PS-PVD (*Plasma Spray Physical Vapour Deposition*) lub natryskiwania plazmowego zawiesin SPS (*Suspension Plasma Spray*).

Natryskiwanie plazmowe zawiesin SPS jest jednym z najnowszych perspektywicznych procesów wytwarzania warstw ceramicznych o budowie kolumnowej. Dane literaturowe wskazują, że proces konstytuowania warstwy ceramicznej o budowie kolumnowej z materiału wprowadzanego w postaci zawiesiny jest odmienny niż w doskonale znanych konwencjonalnych procesach natryskiwania plazmowego APS. W procesie SPS stosowane są najczęściej palniki plazmowe, w których zawiesina wprowadzana jest centralnie do strumienia plazmy – nie promieniowo jak w konwencjonalnych palnikach plazmowych. Skutkuje to zdecydowanie innymi warunkami termodynamicznymi procesu umożliwiającymi wytworzenie warstwy ceramicznej o budowie kolumnowej. Stąd większość dostępnych prac dotyczy analizy zjawisk zachodzących w trakcie tworzenia się warstwy ceramicznej o budowie kolumnowej. Jednocześnie realizowane są badania nad zastosowaniem nowych materiałów ceramicznych, cechujących się m.in. mniejszym przewodnictwem cieplnym. Dane literaturowe dotyczące charakterystyki właściwości powłokowych barier cieplnych TBC, w których warstwę ceramiczną wytworzono w procesie SPS wskazują na ograniczenie, bądź brak wyników badań, w szczególności w zakresie oceny ich żaroodporności. Jednocześnie wskazują, że w obszarze badań dotyczących degradacji powłok TBC wytwarzanych w procesie SPS jest wiele sprzeczności w ocenie ich trwałości w warunkach zmęczenia cieplnego. Stąd w mojej ocenie zagadnienia naukowo-nadawcze podjęte w opiniowanej rozprawie doktorskiej są aktualne w inżynierii materiałowej i w pełni uzasadnione.

Ocena rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Macieja Giżyńskiego pt.: „*Microstructure and Mechanical Properties of ZrO₂-7%Y₂O₃ Thermal Barrier Coating Deposited by Suspension Plasma Spraying*”, dotyczy opracowania warunków procesu natryskiwania plazmowego warstwy ceramicznej tlenku ZrO₂*7%Y₂O₃ z zawiesin oraz ustalenia ich wpływu na morfologię składników fazowych jego mikrostruktury, właściwości mechaniczne i żaroodporność. Podkreślić należy, że w procesach doświadczalnych warstwę ceramiczną wytwarzano za pomocą zaawansowanego trójelektrodowego palnika plazmowego typu Triplex 210 cechującego się promieniowym wprowadzaniem materiału warstwy. Proces konstytuowania się warstwy ceramicznej wytwarzanej z zawiesin z zastosowaniem tego palnika przebiega w inny sposób niż w palnikach z osiowym wprowadzaniem proszku lub zawiesiny. Badania nad

zastosowaniem w procesie SPS palnika o takiej konstrukcji realizowane są tylko w dwóch ośrodkach na świecie, w tym w NIMS (*National Institute for Materials Science*) gdzie Autor prowadził procesy doświadczalne będące podstawą niniejszej rozprawy doktorskiej. W przedstawionej do recenzji rozprawie przedstawiono szeroki i wyczerpujący zakres badań dotyczących wpływu warunków procesu wytwarzania warstwy ceramicznej $ZrO_2 \cdot 7\%Y_2O_3$ determinujących morfologię jej mikrostruktury, właściwości mechaniczne oraz odporność na zmęczenie cieplne powłokowych barier cieplnych.

Treść opiniowanej rozprawy doktorskiej mgr. inż. Macieja Giżyńskiego podzielono na 7 rozdziałów. Zawiera również 92 rysunki i 14 tablic oraz wykaz 201 pozycji literatury. Praca została przygotowana w klasycznej formie – przegląd piśmiennictwa z zakresu jej tematyki, sformułowanie celu i zakresu prac i następnie scharakteryzowano i poddano analizie wyniki badań własnych.

Wprowadzenie do zagadnień omawianych w rozprawie doktorskiej zawarto w rozdziale „*Introduction*”. Przedstawiono w nim powłokowe bariery cieplne i materiały stosowane do wytwarzania warstwy ceramicznej – szczególnie scharakteryzowano stabilizowany tlenek $ZrO_2 \cdot 7\%Y_2O_3$. Opisano (rozdział 1.3) stosowane obecnie procesy wytwarzania warstwy ceramicznej powłoki TBC. Uwzględniono procesy pozwalające na uzyskanie warstwy ceramicznej o budowie kolumnowej m.in. EB-PVD. Omówiono na podstawie danych literaturowych, mechanizmy konstytuowania się warstwy ceramicznej. Właściwości mechaniczne i degradację powłokowych barier cieplnych przedstawiono w kolejnych podrozdziałach (1.4 i 1.5). Dokonano (podrozdział 1.6) analizy porównawczej żaroodporności powłokowych barier cieplnych wytwarzanych w procesie SPS i konwencjonalnie natryskiwanyymi metodą APS.

W krótkim rozdziale 2 „*Problem Statement and Motivation*” nie sformułowano tezy rozprawy, a jedynie – podano podstawowy cel prowadzonych badań – ustalenie mechanizmu degradacji powłokowych barier cieplnych wytworzonych w procesie SPS w odniesieniu do zastosowania w podwyższonej temperaturze. Rozdział 3 „*The scope of the work*” jest natomiast syntetycznym opisem zakresu badań przedstawionych w rozprawie doktorskiej. W rozdziale 4 „*Experiment procedure*”, natomiast scharakteryzowano warunki doświadczalnych procesów natryskiwania powłokowej bariery cieplnej. Jednocześnie opisano w sposób wyczerpujący metodykę badań mikroskopowych oraz określone właściwości użytkowe wytworzonych powłokowych barier cieplnych.

Wyniki badań własnych przedstawiono w rozdziale 5 rozprawy. Omówiono warunki procesu wytwarzania warstwy ceramicznej. Ustalono wpływ warunków natryskiwania m.in. odległości natryskiwania na wydajność osadzania i twardość uzyskanej warstwy ceramicznej. Określono także wpływ składu chemicznego mieszaniny gazów plazmotwórczych i rodzaju dysperganta (wody i etanolu) m.in. na temperaturę podłoża. Wyniki badań mikroskopowych (rozd. 5.2.) były podstawą do ustalenia stopnia

korelacji warunków natryskiwania z opisanymi w literaturze (rys. 1.18, str. 35) mechanizmami tworzenia się i wzrostu warstwy ceramicznej. Przedstawiono charakterystykę właściwości mechanicznych wytworzonych powłok TBC (podrozdz. 5.3.). Główne wyniki badań – uwzględniające założony cel pracy scharakteryzowano natomiast w rozdz. 5.4. „*Thermal Shock Cycle Resistance*”.

Ocenę trwałości powłokowych barier cieplnych dokonano na podstawie obserwacji makroskopowych. Przyjęto, że delaminacja warstwy ceramicznej - 10% powierzchni próbki jest wskaźnikiem zakończenia próby utleniania. Ustalono, że trwałość powłok TBC z warstwą ceramiczną natryskiwaną w procesie SPS zgodnie z przyjętym kryterium jest znacznie mniejsza od powłok natryskiwanych w konwencjonalnym procesie APS. Największą trwałością z grupy powłok TBC wytworzonych z zastosowaniem procesów SPS cechowała się powłoka TBC (C1-70E) z warstwą ceramiczną o budowie kolumnowej. Wytwarzana jest w procesie natryskiwania z zawiesiny w etanolu z użyciem mieszaniny Ar i He jako gazów plazmotwórczych. Stosowano natężenie prądu palnika 480 A i odległość natryskiwania 70 mm. W porównawczej analizie wyników uwzględniono również wyniki badań właściwości mechanicznych (rys. 5.13). Jednocześnie ustalono zależność grubości warstwy tlenków TGO powstającej w trakcie próby utleniania od liczby cykli do zniszczenia.

Dokonano, w mojej ocenie, wyczerpującego określenia wpływu długotrwałego wyżarzania w temperaturze 1150°C na morfologię składników fazowych mikrostruktury powłok TBC (rozdz. 5.5). Badania mikroskopowe wykonano bezpośrednio po ich wytworzeniu dla wybranych, różnych warunków procesu oraz po wyżarzaniu w temperaturze 1150°C i w czasie 10 i 50 h. Analiza uzyskanych wyników badań z zastosowaniem technik transmisyjnej mikroskopii elektronowej była podstawą do ustalenia przemian zachodzących w mikrostrukturze warstwy ceramicznej w trakcie wyżarzania. Jednocześnie prowadzono pomiary porowatości z wykorzystaniem metody USAXS. Dokonano również analizy wyników z zastosowaniem metod statystycznych. W prowadzonych badaniach uwzględniano także analizę składu fazowego. Opracowano – na podstawie analizy danych literaturowych i wyników badań własnych – sekwencję zmiany morfologii porów o różnych rozmiarach, spowodowanej oddziaływaniem wysokiej temperatury podczas wyżarzania warstwy ceramicznej. Przedstawione w tym podrozdziale wyniki uznaję za szczególnie istotne uzupełnienie aktualnego stanu wiedzy w zakresie charakterystyki zmian zachodzących w morfologii mikrostruktury powłok TBC w trakcie ich wyżarzania w warunkach izotermicznych.

Właściwości mechaniczne opracowanych powłokowych barier cieplnych określono w zależności od czasu wyżarzania. Odporność na delaminację warstwy ceramicznej powłoki TBC ustalono w próbie 4-punktowego zginania. Próbę wykonano dla powłok reprezentatywnych – cechujących się różną odpornością na zmęczenie

cieplne. Analiza wyników badań wykazała większą wytrzymałość i sztywność powłok TBC natryskiwanych w konwencjonalnym procesie APS.

Pomiary naprężeń własnych warstwy ceramicznej powłokowej bariery cieplnej TBC zarówno po natryskiwaniu jak również i po różnym czasie wyżarzania izotermicznego w temperaturze 1150°C wykonano metodami spektroskopii ramanowskiej (rozdz. 5.7). Ustalono, że najmniejszymi zmianami wartości naprężenia (-25-50 MPa) cechuje się warstwa TBC, która jednocześnie wykazała największą trwałość w próbie odporności na zmęczenie cieplne. Na podstawie wykonanej analizy wyników badań własnych i danych literaturowych sformułował możliwe tego przyczyny. Jednocześnie prowadzone badania dylatometryczne powłok TBC wytworzonych dla różnych warunków procesu SPS wykazały istotną różnicę w wartościach współczynnika cieplnej rozszerzalności liniowej.

Analiza wyników prowadzonych badań własnych stanowi istotną część rozprawy (rozdz. 6). Potwierdza jej wysoki poziom i jednocześnie świadczy o głębokiej wiedzy doktoranta – mgr. inż. Macieja Giżyńskiego. Dane literaturowe dotyczące oceny wpływu określonych czynników na trwałość powłok TBC w warunkach cyklicznych obciążeń cieplnych i cieplno-mechanicznych były podstawą wprowadzenia parametrycznej oceny wyników badań własnych. Wprowadzono parametr η - iloraz energii pędnej propagacji pęknięć U i energii propagacji pęknięć G . Ustalono korelację wytrzymałości warstwy ceramicznej wytworzonej w różnych warunkach procesu z rozmiarami i rozmieszczeniem porów w jej mikrostrukturze. Również określono zależność warunków procesu: odległości natryskiwania i energii strumienia plazmy od liczby cykli do delaminacji powłoki TBC.

Analiza treści rozprawy doktorskiej pozwala stwierdzić, że mgr inż. Maciej Giżyński opanował metody charakteryzacji powłokowych barier cieplnych, także morfologii ich składników fazowych mikrostruktury i właściwości użytkowych. Prowadził na dobrym poziomie analizę wyników badań dla ustalenia stopnia oddziaływania warunków procesu natryskiwania zawieszin (SPS) na trwałość wytworzonych powłok TBC w warunkach zmiennych obciążeń cieplnych i cieplno-mechanicznych. Dyskusja wyników, w mojej ocenie, jest prowadzona prawidłowo. Doktorant dokonuje również właściwej ich oceny. Jednocześnie wykazał się dobrą znajomością zagadnień związanych z tematyką rozprawy, także umiejętnością formułowania i rozwiązywania problemów badawczych. Uznaję zatem, że spełnione zostały warunki formalne ustalone dla rozprawy doktorskiej – naukowej pracy kwalifikowanej.

W rozprawie przyjęto poprawną terminologię i napisana jest na dobrym poziomie. Przyjęty złożony sposób oznaczania próbek utrudnia jednak ocenę uzyskanego szerokiego zakresu wyników badań własnych. W treści rozprawy przedstawiono wybrane wyniki badań. Kryteria doboru poszczególnych próbek w mojej ocenie są ogólnikowe. W opisie

stanowiska badawczego zastosowano robota przemysłowego i palnik plazmowy – podrozdz. 4.1.1. – *Spraying Setup*. Nie podano sposobu mocowania próbek. Brak jest także informacji o ruchu palnika względem materiału podłoża oraz czy próbki były stacjonarne czy znajdowały się w ruchu obrotowym. Stosowany palnik plazmowy typu Triplex 210 cechuje się promieniowym wprowadzaniem materiału warstwy – podano informację o użyciu dyszy o różnej średnicy. Brak jest danych dotyczących odległości dyszy od osi strumienia plazmy oraz wartości kąta wprowadzania materiału warstwy. Są one istotne szczególnie w procesie natryskiwania plazmowego zawiesin SPS. Wykonano analizę porównawczą rozmiarów cząstek proszków stosowanych do przygotowania zawiesiny. Nie podano opisu metodyki prowadzenia pomiarów – dane literaturowe lub opis urządzenia za pomocą którego wykonano pomiary. Wykazano ogólne warunki realizowanych procesów (podrozdz. 4.1.3 – *Spraying Parameters*) natężenie prądu palnika, odległość natryskiwania, średnicę dyszy, skład chemiczny mieszaniny i natężenie przepływu gazów plazmotwórczych, prędkość posuwu palnika, wydajność osadzania i natężenie przepływu zawiesiny. W badaniach własnych scharakteryzowano wyniki uzyskane przy dwóch zestawach parametrów - C1 i C5 (tab. 4.2 str. 65). Podano, że określano wpływ odległości natryskiwania, natężenia przepływu materiału warstwy oraz stosowanego dysperganta (wody lub etanolu). W mojej ocenie w rozprawie brak zestawienia wszystkich przyjętych wariantów parametrów prowadzonych doświadczalnych procesów natryskiwania. Stwierdzam także, że wprowadzenie statystycznej analizy planowania eksperymentu w dużej mierze ułatwi ocenę uzyskanych wyników badań. Dodatkowo przedstawione pozycje literaturowe (brak poz. 141-149) utrudnia ustalenie czy przyjęte kryteria były scharakteryzowane na podstawie prowadzonych wcześniejszych badaniach w NIMS. W publikacjach [1-3] dotyczących wpływu warunków natryskiwania na mikrostrukturę i właściwości powłokowych barier cieplnych wytwarzanych w procesie SPS prowadzonych w NIMS są wyniki badań procesów C1-C5 (tab. 4.2). Podano (rozdz. 5) wartości dla parametrów C1 dla odległości natryskiwania 50, 70 i 80 mm i zawiesiny z etanolem. Dla parametru C5 dla odległości 50 i 70 mm i zawiesiny zawierającej etanol lub wodę. Również przyjęto standardowe i zwiększone natężenie przepływu zawiesiny. Brak jest informacji o podstawie decyzji takiego doboru badanych parametrów. Pomimo tego w kolejnych podrozdziałach pominięto wyniki dotyczące największego natężenia przepływu zawiesiny i największej odległości natryskiwania dla parametrów C1 – uzasadnienie tego faktu znajduje się dopiero w podsumowaniu.

W tekście stwierdziłem pewne nieścisłości m.in.:

- rys. 4.12 c) – w podpisie używa się zamiennie terminów *Elemental map* a na rys. 5.10, 5.11 itd. *EDS maps* w odniesieniu do powierzchniowego rozkładu pierwiastków,
- str. 64 – odniesiono zdjęcia stosowanego proszku do rys. 4.1 powinno być do rys. 4.3,
- rys 5.3 i 5.4 – podobnie używa się zamiennie terminów *Morphologies* i *microstructure*

- do podpisu dyfraktogramów zastosowano określenie „XRD spectra” zamiast *X-ray diffraction pattern*
- rys .5.15-5.20 – należy poprawnie podpisać: *Microstructure of...*
- rys. 5.2 – należy poprawić jednostkę na [GPa] zamiast [Gpa]

Stronę edytorską obniżają małe rozmiary niektórych rysunków np.: rys. 5.6 – str. 96 charakteryzujących rozszerzanie się delaminacji w trakcie próby utleniania cyklicznego corazby stosowane powiększenia mikrostruktury warstwy ceramicznej powłok TBC (rys. 5.3 – str. 91 i 92). Podpis pod rys. 1.6 (str. 19) jest zbyt obszerny – powinien zostać przeniesiony do tekstu rozprawy, podobnie - rys. 1.18 (str. 35), 1.27 (str. 47), 1.29 (str. 50), 6.2 (str. 137), 6.6 (str. 143). Na rys 4.3 – brak powołania się na poz. [3].

Podsumowanie i ocena rozprawy

Doktorant mgr. inż. Maciej Giżyński zrealizował założony trudny cel badań. Uzyskał również wiele wyników o dużym znaczeniu poznawczym i użytkowym. Uwzględnienie szerokiego zakresu badań własnych wymagało umiejętności w prowadzeniu kompleksowej analizy ich wyników na dobrym poziomie. Wymagało również głębokiej wiedzy w problematyce rozprawy.

W mojej ocenie mgr inż. Maciej Giżyński osiągnął założony cel rozprawy. Sformułowane wnioski, zarówno w poszczególnych zadaniach badawczych, jak również w analizie wyników są zgodne z zakresem wykonanych procesów doświadczalnych i stanowią podstawę do kontynuowania badań. Pracę zredagowano starannie. Stwierdzone usterki nie są liczne i nie obniżają jej poziomu merytorycznego. Układ rozprawy jest typowym dla przyjętych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Stwierdzam w podsumowaniu, że przedstawiona rozprawa doktorska mgr. inż. Macieja Giżyńskiego prezentuje wysoki poziom naukowy i stanowi oryginalne opracowanie charakterystycznych zagadnień poznawczych i aplikacyjnych. Ma cechy nowości w zakresie opisu mikrostruktury, właściwości mechanicznych i żaroodporności powłokowych barier cieplnych wytwarzanych w procesie natryskiwania plazmowego z zawieszin. Rozprawa spełnia w mojej opinii wymagania stawiane pracom doktorskim przez Ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Stąd stawiam wniosek o dopuszczenie mgr. inż. Macieja Giżyńskiego do publicznej obrony przed Radą Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.