

Olsztyn, 30.08.2021

dr hab. inż. Cezary Senderowski, prof. UWM
Wydział Nauk Technicznych
Uniwersytet Warmińsko- Mazurski
ul. Oczapowskiego 11
10-719 Olsztyn

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Tadeusza KUBASZKA

**pt. „Porowatość i wydajność osadzania – kryteria doboru warunków procesu
natryskiwania cieplnej warstwy ceramicznej $ZrO_2 \times n \cdot Y_2O_3$ powłokowej bariery
cieplnej elementów części gorącej silników lotniczych”**

*wykonano na zlecenie przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria
Materiałowa Politechniki Rzeszowskiej, im. Ignacego Łukasiewicza, Pana dr hab. inż.
Macieja Motyki, prof. PRz – pismo nr RM-530-12-02/18/2021 z dn. 18.06.2021 r.*

1. Informacje ogólne

Recenzowana praca realizowana była pod opieką naukową *prof. dr hab. inż. Jana SIENIAWSKIEGO* oraz *dr inż. Marka POREBY* w roli promotora pomocniczego – z wykorzystaniem technologii natryskiwania plazmowego **APS** (*Atmospheric Plasma Spray*) dla wytworzenia powłokowej bariery cieplnej **TBCs** (*Thermal Barrier Coatings*) na nadstopie niklu typu **Inconel 625** – dla zastosowań gorących elementów silników lotniczych, z jednoczesną analizą parametrów ekonomicznych procesu (*wydajność, koszt, efektywność*). **TBCs** stanowi wytworzony wielowariantowo gradientowy system powłokowy z udziałem ceramicznej powłoki cyrkonowej domieszkowanej tlenkiem itru ($ZrO_2 \times n \cdot Y_2O_3$) – osadzonej na międzywarstwie **NiCoCrAlY** – gdzie scharakteryzowano właściwości technologiczne i użytkowe wytworzonych powłok oraz materiału proszkowego z użyciem zaawansowanych metodyk badawczych, dostępnych w Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego Politechniki Rzeszowskiej, gdzie realizowano pracę doktorską.

Rozprawa zawiera **136 str.** maszynopisu **A4** z podziałem na: *Studium literaturowe (rozdz. 2)*, gdzie dokonano *Podsumowania stanu zagadnienia z postawieniem tezy badawczej i określeniem zakresu pracy (rozdz. 3)* oraz *Badania własne*, gdzie po scharakteryzowaniu *Materiału badawczego* przedstawiono *Warunki procesu APS* i *Metodyki prowadzonych badań własnych (rozdz. 4)*, których *Wyniki wraz z Analizą* opisano w **rozdz. 5 i 6** – z wyciągnięciem konstruktywnych *Wniosków (rozdz. 7)*.

W rezultacie praca obejmuje 8 rozdziałów (z *Wprowadzeniem, Wnioskami i Literaturą*), gdzie w 4-ch rozdziałach głównych zawarto 35 podrozdziałów, z udziałem 98 rysunków oraz 10 tabel prezentujących dane literaturowe i wyniki analiz badań własnych wraz ze spisem 148 bardzo dobrze dobranych i aktualnych pozycji literaturowych (w tym 5 współautorskich z udziałem Doktoranta, stanowiących Jego dorobek naukowy opublikowany w renomowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym – po krytycznej opinii recenzentów).

Praca napisana jest *poprawnym językiem technicznym* z wykorzystaniem *właściwej terminologii* oraz cechuje się przejrzystym układem zagadnień analizowanych typowo dla rozpraw doktorskich. Zawarte są one w przeglądzie literatury wraz z jej podsumowaniem wieńczącym uzasadnienie przyjętej koncepcji badań eksperymentalnych dla sprawdzenia postawionej tezy badawczej oraz celu pracy, według ściśle określonego algorytmu badań własnych z opisem materiału badawczego i wysoko zaawansowanych metodyk badawczych.

Rozprawa poprzedzona jest syntetycznym *Wprowadzeniem* stanowiącym uzasadnienie podjętej tematyki badawczej w aspekcie utylitarnego wykorzystania powłokowych barier cieplnych TBCs, ze szczególnym uwzględnieniem użytych w pracy rozwiązań materiałowo-technologicznych:

- z wykorzystaniem proszków ditlenku cyrkonu domieszkowanych tlenkiem itru ($ZrO_2 \times n \cdot Y_2O_3$),
- o różnym rozkładzie granulometrycznym $\{(49 \div 59); (10 \div 12) \text{ i } (0,3 \div 1)\} \mu\text{m}$,
- natryskanych plazmowo metodą APS przy różnym sposobie wprowadzania cząstek do strumienia plazmy (*promieniowo lub centralnie „współosiowo”*),
- oraz o zróżnicowanej średnicy strumienia plazmy, zależnie od użytego palnika (*jedno-*) lub (*trój-elektrodowego o różnej średnicy dyszy 5/16” lub 9/16”*).

W przedstawionych uwarunkowaniach materiałowo-technologicznych, dodatkowo uwzględniono jeszcze dobór parametrów procesu natryskiwania plazmowego APS w zakresie:

- natężenia przepływu mieszaniny gazów plazmotwórczych $\{H_2 (0 \div 18 \text{ i } 0 \div 30) \text{ dm}^3/\text{min}\}$,
- oraz mocy palnika plazmowego regulowanej zmianą natężenia prądu $\{I (400 \div 800 \text{ i } 480 \div 660) \text{ A}\}$,

z użyciem systemu kontroli i sterowania ww. parametrów oraz pomiarem in situ w strumieniu plazmy temperatury i prędkości cząstek proszku.

Tak precyzyjnie przyjęte, **wielowariantowe założenia technologiczne procesu APS** (w oparciu o bardzo staranny przegląd literatury i doświadczenia własne Doktoranta), **stanowiły podstawę opracowania celu i zakresu pracy doktorskiej z użyciem zaawansowanych metodyk badawczych** (SEM/EDS, XRD, scratch test, badań odporności na wysokotemperaturowe utlenianie) **dla sprawdzenia przyjętej tezy badawczej – mówiącej, że „w wyniku natryskiwania APS możliwe będzie wytworzenie z dużą wydajnością powłok ceramicznych o prognozowanych właściwościach fizycznych – porowatości i grubości, przy zastosowaniu proszków tlenku $ZrO_2 \times 8Y_2O_3$ o mikrometrycznych ($<10 \mu\text{m}$) i nanometrycznych ($<1 \mu\text{m}$) rozmiarach cząstek – z uwzględnieniem ich zastosowania na warstwę zewnętrzną powłokowych barier cieplnych (TBCs) stosowanych w części gorącej silników lotniczych”**.

W aspekcie edycyjnym rozprawy posiada ona wysoki poziom edytorski – praktycznie bez błędów ortograficznych, gubienia liter i znaków interpunkcji, z dużą przejrzystością prezentowanej grafiki i stabelaryzowanych wyników badań – zarówno w zakresie przeglądu literatury, jak i analizy wyników badań własnych.

W składni zdań stosuje się prawidłowe zachowanie nawiasów i znaków tabulacji, jakkolwiek w nielicznych przypadkach zdania są zbyt złożone lub z użyciem niefortunnej terminologii wymagającej dyskusji, na co zwrócono uwagę w dalszej części recenzji „Ocena merytoryczna rozprawy”.

W konkluzji „informacji ogólnych” stwierdzam, że recenzowana praca doktorska Pana mgr. inż. Tadeusza KUBASZKA stanowi obszerne i wartościowe studium naukowe w zakresie technologii wytwarzania powłokowych barier cieplnych (TBCs), oparte na przeglądzie aktualnej literatury światowej oraz wielowariantowych wynikach badań technologiczno-materiałowych, realizowanych przy użyciu zaawansowanych metod badawczych dla sprawdzenia postawionej tezy, gdzie na podstawie analizy prezentowanych wyników

w dyskusji naukowej komparatywnie z osiągnięciami innych naukowców (w literaturze), wyciągnięto konstruktywne wnioski – ważne potencjalnie dla uytylitarnego wykorzystania materiałowo-technologicznych efektów pracy w zastosowaniach przemysłowych – głównie w przemyśle lotniczym.

Recenzję opracowano z uwzględnieniem kryteriów określonych w: Ustawie z dn. 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595 wraz z późniejszymi zmianami; Dz.U. 2017 poz. 1789) oraz Ustawie z dnia 20 stycznia 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1668 wraz z późniejszymi zmianami).

2. Ocena merytoryczna rozprawy

Omawiane w rozprawie zagadnienia stanowią obszar aktualnej i bardzo ważnej dla zastosowań przemysłowych problematyki wytwarzania metodami plazmowymi i PA-PVD powłokowych barier cieplnych (TBCs) – stanowiących funkcjonalnie gradientowy system powłokowy z udziałem międzywarstwy typu „overlay coating” (MCrAlY) oraz ceramicznej powłoki zewnętrznej, najczęściej typu tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru ($ZrO_2 \cdot x nY_2O_3$) – zaprojektowany dla ochrony przed korozją wysokotemperaturową w szerokim zakresie warunków pracy gorących elementów silników lotniczych oraz turbin przemysłowych i morskich.

W przypadku tej pracy międzywarstwę stanowi powłoka NiCoCrAlY natryskana plazmowo metodą APS przy zoptymalizowanych parametrach procesu z użyciem palnika jednoelektrodowego A60, gdzie główną uwagę rozważań naukowych skupiono na ceramicznej powłoce zewnętrznej tlenku cyrkonu domieszkowanego tlenkiem itru ($ZrO_2 \cdot x 8Y_2O_3$).

Powłokę ceramiczną natryskano plazmowo wg opracowanych wielowariantowo warunków procesu APS z uwzględnieniem kryteriów technologiczno-materiałowych, mających wpływ na właściwości użytkowe wytworzonej powłoki zewnętrznej (*grubość, porowatość, przyczepność i odporność na wysokotemperaturowe utlenianie*) – z analizą składu chemicznego i fazowego oraz właściwości termofizycznych (*dyfuzyjność, ciepło właściwe i przewodność cieplna*), gdzie określono też wydajność i koszty wytwarzania zewnętrznej powłoki ceramicznej.

W następstwie przeprowadzonej analizy literatury, Doktorant podjął próbę kompleksowej oceny stanu zagadnienia w zakresie rozwoju i doskonalenia technologii plazmowych natryskiwania cieplnego (APS – atmospheric plasma spraying, LPPS – low pressure plasma spraying i SPS – suspension plasma spraying) oraz technologii osadzania powłok z fazy gazowej (EB-PVD – electron beam physical vapour deposition i PS-PVD – plasma spray physical vapour deposition) – ze szczególnym uwzględnieniem czynników technologicznych procesu natryskiwania plazmowego oraz właściwości użytkowych materiałów proszkowych typu $ZrO_2 \times nY_2O_3$ w zakresie morfologii i wielkości cząstek proszku o określonym rozkładzie granulometrycznym – wraz z analizą formowania się mikrostruktury powłok TBCs, w zależności od metody i warunków ich wytwarzania.

W aspekcie rozpatrywanych w przeglądzie literatury zagadnień materiałowo-technologicznych i użytkowych powłokowych barier cieplnych TBCs, **za istotne uważam:**

- bardzo dobrze scharakteryzowane przykłady zastosowania cząstek proszku o rozmiarach mikro- i nanometrycznych do natryskiwania zewnętrznej powłoki ceramicznej typu $ZrO_2 \times nY_2O_3$ – z użyciem innowacyjnych technologii plazmowych: PS-PVD (w procesie osadzania z fazy gazowej pod obniżonym ciśnieniem ok. 150 Pa) oraz SPS (w procesie natryskiwania cieplnego z zawieszin) – w korelacji z analizą stosowanych rozwiązań konstrukcyjnych palników plazmowych i sposobem wprowadzania cząstek proszku do strumienia plazmy (promieniowo lub centralnie z użyciem gazu nośnego lub cieczy w zawieszinie), co ma istotny wpływ zarówno na wydajność procesu, jak i formowanie się struktury powłoki ceramicznej (o lamelarnej lub kolumnowej budowie ziaren) i w konsekwencji na właściwości użytkowe powłoki (grubość, porowatość, jednorodność chemiczna, skład fazowy, właściwości termofizyczne) – stanowiące o odporności powłok na wysokotemperaturowe utlenianie i zużywanie erozyjne w agresywnym środowisku pracy elementów turbin gazowych i komór spalania – co Doktorant precyzyjnie wyeksponował w przeglądzie literatury z wyciągnięciem konstruktywnych wniosków;

- przedstawienie ograniczeń i możliwości zastosowania cząstek proszku o rozmiarach nanometrycznych do natryskiwania zewnętrznej powłoki ceramicznej typu $ZrO_2 \times nY_2O_3$ metodą APS – uwarunkowanych konstrukcyjnie rodzajem stosowanych palników (jedno- lub trójelektrodowych) i technologicznie, sposobem wprowadzania nanocząstek do strumienia plazmy (promieniowo lub centralnie) – jednocześnie z analizą warunków procesu APS i ich wpływu na stabilność łuku elektrycznego oraz długość i moc energetyczną strumienia plazmy (zależnie od parametrów prądowych oraz składu i natężenia przepływu gazów plazmotwórczych), co ma istotny wpływ na właściwości strukturalne natryskanych powłok

(skład fazowy, wielkość i morfologię ziaren, stopień i charakter porowatości i udział mikropęknięć) oraz wydajność procesu natryskiwania plazmowego pod ciśnieniem atmosferycznym.

Przy czym, należy też wyraźnie podkreślić, iż w analizie przeglądu literatury Doktorant bazował na własnych doświadczeniach naukowych w zakresie uwarunkowań technologicznych i właściwości strukturalnych powłokowych barier cieplnych TBCs natryskanych plazmowo metodą PS-PVD (pozycje lit. 50-52) – wykazując wpływ parametrów natryskiwania plazmowego pod obniżonym ciśnieniem (ok. 150 Pa) na jakość strukturalną powłok ceramicznych TBCs, warunkowaną jednorodnością struktury geometrycznej (grubością i morfologią ziaren), stopniem porowatości i udziałem mikropęknięć oraz właściwościami fizyko-chemicznymi (skład chemiczny i fazowy).

Efektom podsumowania przez Doktoranta rozpatrywanych zagadnień w części literaturowej – jest przyjęcie założeń dla badań własnych z określeniem celu i zakresu pracy oraz programu badań własnych dla potwierdzenia postawionej tezy badawczej.

Przy szerokim spektrum zaplanowanych **Badań własnych (rozdz. 4) dokonano opisu stosowanych materiałów (rozdz. 4.2) oraz metodyk badawczych (rozdz. 4.3),** charakteryzując kolejno:

W Etapie 1

- wybór materiału podłoża Inconel 625 w aspekcie jego właściwości użytkowych i utylitarnego wykorzystania na elementy komory spalania w turbinowych silnikach lotniczych, z różną geometrią próbek do badań strukturalnych i badań odporności na wysokotemperaturowe utlenianie;

- wybór materiału proszkowego NiCoCrAlY na międzywarstwę TBCs z dodatkiem Hf dla poprawy przyczepności warstwy tlenków formowanych termicznie (TGO – *thermally grown oxide*);

- wybór trzech rodzajów proszków ceramiki tlenkowej $ZrO_2 \times 8Y_2O_3$ na powłokę zewnętrzną TBCs – o różnych zakresach rozmiaru cząstek, określonych w pracy jako:

- 1) **standardowy** (49÷59) μm stosowany powszechnie do natryskiwania APS – (Metco 204NS),
- 2) **mikrometryczny** (10÷12) μm stosowany do natryskiwania powłok o strukturze kolumnowej metodą PS-PVD – (Metco 6700),
- 3) **nanometryczny** (0,3÷1) μm używany dotychczas w zawiesinie etanolu do natryskiwania SPS – (Metco 6609).

W Etapie 2

- scharakteryzowano zrobotyzowane stanowisko natryskiwania plazmowego APS (Thermico) z dwoma rodzajami palników plazmowych (jedno- i trój- elektrodowy), odpowiednio (A60 i Axial III) – użytych wielowariantowo do natryskiwania TBCs (zarówno międzywarstwy NiCoCrAlY {A60}, jak i powłoki zewnętrznej $ZrO_2 \times 8Y_2O_3$ {A60 i Axial III} – przy zastosowaniu proszków o określonym wyżej rozkładzie granulometrycznym);

- dokonano optymalizacji parametrów procesu natryskiwania APS przy ściśle określonym przepływie gazów plazmotwórczych (Ar+H₂) o składzie regulowanym wydatkiem H₂ (0÷30) dm³/min oraz regulowanym natężeniu prądu wyładowania plazmowego (400÷800) A i (480÷660) A, odpowiednio dla palnika jedno- (A60) i trój- (Axial III) osiowego – jako głównych parametrów mających wpływ na właściwości użytkowe natrykiwanych powłok z proszków o określonym rozkładzie granulometrycznym, w aspekcie uzyskania określonej grubości powłok (100÷120) μm, o porowatości (4÷10)% – zgodnie z przyjętą tezą badawczą.

W dalszej części Badań własnych (podrozdziały 4.3.3÷4.3.8) scharakteryzowano stosowane metodyki badawcze do analizy właściwości użytego do natryskiwania APS materiału proszkowego oraz wytworzonych z niego zewnętrznych powłok ceramicznych ZrO₂ x nY₂O₃, wykorzystując w tym celu: laserowy analizator wielkości cząstek proszków, optyczną (Nikon NIS-Elements) i skaningową mikroskopię elektronową z mikroanalizą składu chemicznego SEM/BSE/EDS oraz rentgenowską analizę fazową XRD.

Ponadto wyznaczono właściwości termofizyczne wytworzonych systemów powłokowych TBCs w badaniach:

- ciepła właściwego (C_p) – DSC NETZSCH STA 449 F3 Jupiter,
- i dyfuzyjności cieplnej (a) – NETZSCH LFA427,

oraz określono przewodność cieplną (λ) na podstawie uzyskanych (C_p) i (a) oraz (ρ) – przy założeniu stałej gęstości badanego materiału w zakresie temperatury (25÷1150)°C.

W zakresie oceny właściwości użytkowych wytworzonych powłok TBCs, przeprowadzono:

1) badania odporności powłok na wysokotemperaturowe utlenianie w dwóch próbach cyklicznego utleniania w temperaturze do 1100°C, niezależnie:

- w cyklu 23 godz. wygrzewania w 1100°C i chłodzenia w powietrzu (*cykl 1*),
- oraz w cyklu 3 min nagrzewania z 2 godz. wygrzewaniem w 1100°C i chłodzeniem w strumieniu sprężonego powietrza przez 15 min do temperatury otoczenia (*cykl 2*).

2) badania wytrzymałości adhezyjnej z oceną podatności do kruchego pęknięcia powłok w próbach zarysowania metodą scratch-test, zgodnie z PN-EN-1071-3:2007.

Określono też precyzyjnie założenia metodyczne analizy ekonomicznej w zakresie wydajności i kosztów natrykiwanych powłok TBCs metodą APS, przy odmiennych wariantach konfiguracji materiałowo-technologicznej z uwzględnieniem: typu palnika (*jedno- lub trój- osiowy*), rozmiaru cząstek proszku o określonym rozkładzie granulometrycznym oraz sposobu ich wprowadzania do strumienia plazmy (*centralnie lub promieniowo*).

Metodyka i kwestie interpretacyjne opisywanych w rozprawie uwarunkowań materiałowo-technologicznych natryskiwania plazmowego APS z użyciem materiału proszkowego o różnej wielkości cząstek w określonym rozkładzie granulometrycznym – ujawniają stosunkowo nieliczne, ale wymagające jednak dyskusji nieścisłości ujawnione w Studium literaturowym (*rozd. 2*) oraz w Badaniach własnych (*rozd. 4*).

Dotyczy to następujących sformułowań i oceny właściwości termofizycznych TBCs:

- „szeroki zakres **rozkładu średniej średnicy cząstek**” – str. 19,
- „powłoki wytworzone z **gruboziarnistych proszków ...**”, gdzie na tej samej str. 27 w kolejnym zdaniu scharakteryzowano już poprawnie „... proszków o małych rozmiarach cząstek”,
- „**porowatość międzywarstwowa**” charakteryzowana na granicach ziaren lamelarnej struktury powłoki (rys. 27, str. 32), gdzie na str. 31 dokonano poprawnie kwalifikacji porowatości powłok natryskiwanych cieplnie: na porowatość otwartą i zamkniętą,
- „**małe rozmiary cząstek w strumieniu plazmy powodują częściowe ich przejście w stan gazowy**” – str. 35, gdzie korzystniej byłoby napisać „... częściowe ich odparowanie” i krystalizacja ziaren z fazy gazowej,
- „**ustalono ... średnią średnicę cząstek proszków oraz ich rozkład ziarnowy**” – str. 38, lub „**proszek o różnym stopniu uziarnienia**” – str. 41, gdzie powszechnie stosuje się terminologię „rozkład granulometryczny” lub „rozkład wielkości cząstek” lub też „proszki o różnych rozmiarach cząstek”, jak przedstawiono to w rozprawie na str. 47; cząstka proszku w istocie ma budowę polikrystaliczną z udziałem ziaren i innych defektów strukturalnych, przez co nie należy traktować cząstek proszku o różnej wielkości – w kategorii „różnego stopnia uziarnienia”,
- „**ustalono, że warstwy wytworzone przy takich parametrach palnika trójelektrodowego cechują się dużą jednorodnością ich grubości i porowatości ...**” (str. 75), gdzie wyjaśnienia wymaga, jak Autor rozumie jednorodność porowatości ?
- „**mała porowatość wpływa również na zwiększenie twardości warstw i ich odporności na ścieranie**” (str. 119), gdzie w dyskusji wyjaśnienia wymaga, jak porowatość może wpływać na twardość materiału, mając na uwadze, że pory nie posiadają żadnej twardości ?

Dyskusji wymaga też:

- metodyka i analiza uzyskanych wyników badań właściwości termofizycznych natryskanych TBCs z użyciem proszków $ZrO_2 \times 8Y_2O_3$ o 3 różnych rozkładach granulometrycznych (zgodnie z uwagami przedstawionymi w dalszej części recenzji),
- terminologia używania zamiennie pojęć (praktycznie w całej rozprawie) „zewnątrzna warstwa ceramiczna powłokowych barier cieplnych” lub też „powłoka ceramiczna o budowie warstwowej” natryskana plazmowo metodą APS (pod ciśnieniem atmosferycznym) lub metodą SPS (z zawiesin) z użyciem proszku tlenku $ZrO_2 \times nY_2O_3$. W konsekwencji prowadzi to do zaburzenia klarowności przekazu w zakresie analizy badań materiałowych – gdzie w opinii recenzenta przy natryskiwaniu cieplnym powinno się jednak odnosić do powłok ochronnych o lamelarnej (wielowarstwowej) strukturze formowanej w objętości powłoki (w tym przypadku ceramicznej natryskanej cieplnie metodą plazmową APS czy SPS) lub też o strukturze kolumnowej charakterystycznej przy osadzaniu powłok z fazy gazowej metodą EB-PVD względnie PS-PVD.

Dokonując oceny osiągnięć wynikających z Badań własnych Doktoranta, stwierdzam, że zaprezentowane w rozdziale 5 wyniki badań są na wysokim poziomie merytorycznym i nie budzą większych zastrzeżeń, a przeprowadzona analiza właściwości strukturalnych i użytkowych, zarówno materiału proszkowego $ZrO_2 \times 8Y_2O_3$, jaki i wytworzonych z niego ceramicznych powłok ochronnych TBCs z udziałem międzywarstwy NiCoCrAlY – w zupełności potwierdza założoną tezę badawczą.

Zaprezentowane w rozprawie wyniki badań strukturalnych SEM/BSE/EDS oraz XRD dla cząstek proszku $ZrO_2 \times 8Y_2O_3$ o różnym rozkładzie granulometrycznym i natryskanych z nich ceramicznych powłok TBCs, stanowią bez wątpienia bardzo dużą wartość poznawczą i dają możliwość wyciągnięcia konstruktywnych wniosków odnośnie stabilności chemicznej i fazowej struktury ceramicznych powłok TBCs dziedziczonej z materiału proszkowego w warunkach oddziaływania strumienia plazmy w procesie APS – czego nie wyeksponowano jednak należyście w analizie uzyskanych wyników badań własnych i wnioskach końcowych.

Bardzo ważnym w świetle przedstawionych wyników badań materiału proszkowego jest ocena morfologii i rozkładu granulometrycznego cząstek proszków określonego rodzaju wymiarowego (standardowy, mikro- i nano- metryczny po mieleniu mechanicznym) oraz ich właściwości fizycznych (kąta tarcia wewnętrznego, gęstości nasypowej, innych) – stanowiących o sypkości proszku wprowadzanego do strumienia plazmy za pomocą podajnika CPF2 (Termico).

W konsekwencji bardzo starannie udokumentowanych w tym zakresie wyników badań i wyciągnięcia konstruktywnych wniosków, w dyskusji analizowanych wyników Doktorant wykazał istotny wpływ rozmiaru cząstek proszku $ZrO_2 \times 8Y_2O_3$ na proces technologiczny APS dla określonego rodzaju użytego palnika (jedno- i trój- osiowy) oraz sposobu wprowadzania proszku do strumienia plazmy (promieniowo lub centralnie), co w konsekwencji stanowi o jakości metalurgicznej natryskanych powłok (grubości i porowatości struktury) oraz efektywności natryskiwania.

W tym kontekście, utworzono macierz eksperymentu dla 6 wariantów materiałowo-technologicznych natryskiwanych powłok, analizując dla określonego rozmiaru cząstek proszku wpływ różnych parametrów procesu APS (wydatek H_2 , natężenie prądu wyladowania plazmowego) oraz określonych konfiguracji rozwiązań konstrukcyjno-technologicznych (rodzaj palnika, sposób wprowadzania proszku) na grubość i porowatość natryskanych powłok ceramicznych TBCs, wraz z analizą składu chemicznego (SEM/EDS) i fazowego (XRD).

W świetle diskutowanych w tym zakresie wyników badań, określono bardzo ważne uwarunkowania technologiczne natryskiwania plazmowego APS powłokowych barier cieplnych TBCs w zakresie ceramicznej powłoki zewnętrznej $ZrO_2 \times 8Y_2O_3$, gdzie do najważniejszych zaliczam:

- rozbieżność rozmiaru cząstek materiału proszkowego w określonych klasach rozkładu granulometrycznego – w stosunku do rozmiarów podanych przez producenta;

- największą sypkość dla proszków „standardowych” stosowanych powszechnie w procesie APS i najmniejszą dla proszków o nanometrycznych rozmiarach cząstek po mieleniu mechanicznym,

- wielofazowość struktury materiału proszkowego przy różnych odmianach alotropowych ditlenku ZrO_2 , również z udziałem cyrkonianu itru $Y_{0.02}Zr_{0.98}O_{1.99}$ – dziedziczoną też w natryskanych plazmowo metodą APS powłokach ceramicznych, z analizą ilościową zawartości tlenu w strukturze cząstek proszku (tab. 4, str. 51) i natryskanej powłoki, co jest nieuprawnione w badaniach SEM/EDS bez wzorcowania i stanowi jedną z niewielu krytycznych uwag recenzowanej pracy,

- ustalenie minimalnej wartości mocy elektrycznej palnika jedno- i trój- elektrodowego z dyszą (9/16” i 5/16”) – niezbędnej do wytworzenia w warunkach procesu APS powłok ceramicznych o prognozowanej grubości i porowatości, przy użyciu cząstek proszku o określonym rozkładzie granulometrycznym, zależnie od sposobu wprowadzania ich do strumienia plazmy (centralnie lub promieniowo);

Ponadto, ustalenie (na bazie przeprowadzonych eksperymentów), że:

- zmiana natężenia przepływu wodoru nie wpływa na moc elektryczną palnika (regulowaną głównie zmianą natężenia prądu) i nie oddziałuje na zmianę prędkości topiących się cząstek w strumieniu plazmy, gdzie max. prędkość uzyskują cząstki „mikrometryczne” – o ok. 45 m/s większą w stosunku do większych cząstek proszku „standardowego”,

- zbyt małe wartości natężenia prądu palnika jednoelektrodowego A60 i brak wodoru w mieszaninie gazów plazmotwórczych – uniemożliwiają topienie się cząstek proszku i formowanie się warstwowej struktury powłoki ceramicznej o określonej grubości i akceptowalnej porowatości,

- max. wartość temperatury cząstek o większej średnicy proszku „standardowego” wprowadzanych centralnie do strumienia plazmy palnika trójelektrodowego – jest niewystarczająca do ich przetopienia, przez co nie można uzyskać powłoki o wymaganej jakości metalurgicznej, a ponadto przy osiowym wprowadzaniu cząstek proszku, niezależnie od użytej średnicy dyszy (5/16” i 9/16”) – nie można uzyskać powłoki o wymaganej grubości,

- przy promieniowym wprowadzaniu cząstek proszku „standardowego” do strumienia plazmy palnika jednoelektrodowego A60, grubość formowanej powłoki zwiększa się proporcjonalnie wraz ze wzrostem natężenia przepływu H_2 i przy optymalizacji parametrów procesu APS można uzyskać powłokę o właściwościach określonych w tezie badawczej rozprawy, ale już dla proszku „mikrometrycznego” pomimo regulacji natężenia przepływu H_2 – nie można uzyskać powłoki o założonych właściwościach strukturalnych (grubości i porowatości),

- przy osiowym wprowadzaniu cząstek proszku „mikrometrycznego” do strumienia plazmy palnika trójelektrodowego optymalizując parametry procesu APS – można uzyskać powłokę ceramiczną o wymaganej grubości i relatywnie małej porowatości (2,8÷5)% – w przypadku zastosowania dyszy o mniejszej średnicy 5/16”,

- natryskiwanie powłok ceramicznych z użyciem „nanometrycznych” cząstek proszku spełniających przyjęte kryteria grubości i porowatości struktury – jest możliwe jedynie z użyciem palnika trójelektrodowego wyposażonego w dyszę o mniejszej średnicy 5/16” (przy centralnym wprowadzaniu cząstek do strumienia plazmy) – gdzie sterując parametrami procesu APS (duże natężenie prądu palnika i wysokie natężenie przepływu H_2), można uzyskać powłokę o grubości ok. 100 μm i niskiej porowatości w zakresie 5÷9%;
wszystkie inne warianty zastosowanych rozwiązań technologicznych nie dały możliwości wytworzenia metodą APS powłok ceramicznych z użyciem proszku o „nanometrycznych” rozmiarach cząstek.

Poprzedzając analizę właściwości użytkowych natryskanych plazmowo metodą APS powłokowych barier cieplnych TBCs (tj. wytrzymałości adhezyjnej połączenia ceramicznej powłoki $ZrO_2 \times 8Y_2O_3$ z międzywarstwą $NiCoCrAlY$ oraz odporności wytworzonego systemu powłokowego na wysokotemperaturowe utlenianie w warunkach cyklicznego wygrzewania w temp. 1100 °C) – Doktorant podjął próbę oceny właściwości termo-fizycznych natryskanych powłok ceramicznych $ZrO_2 \times 8Y_2O_3$ w badaniach dyfuzyjności cieplnej i ciepła właściwego oraz przewodności cieplnej w funkcji temperatury w zakresie (25÷1150)°C – przy założeniu stałej gęstości badanego materiału w zakresie temperatury (25÷1150)°C.

W efekcie analizy uzyskanych wyników badań określonych powyżej właściwości termofizycznych wyciągnięto konstruktywne wnioski technologiczne, że niezależnie od rozkładu granulometrycznego natryskiwanych 3 rodzajów proszków ceramiki tlenkowej typu $ZrO_2 \times 8Y_2O_3$ oraz sposobu wprowadzania cząstek do strumienia plazmy (promieniowo czy osiowo) – zarówno dyfuzyjność jak i ciepło właściwe powłokowych barier cieplnych TBCs „mają zbliżone wartości”, a **najmniejszą przewodnością cieplną** charakteryzują się TBCs z ceramiczną powłoką zewnętrzną $ZrO_2 \times 8Y_2O_3$ natryskaną proszkiem „standardowym” (o największym rozmiarze cząstek) i proszkiem „mikrometrycznym” – przy promieniowym i centralnym wprowadzaniu cząstek do strumienia plazmy.

Przedstawione w rozprawie (w części *Badań własnych*) uwarunkowania badań właściwości termofizycznych TBCs są jednak ogólnikowe i niejednoznaczne, dlatego też wymagają doprecyzowania.

Wyjaśnienia wymaga jaki był kształt, masa i struktura badanych próbek ? – co jest kluczowe dla badań dyfuzyjności (A. Panas, C. Senderowski, B. Fikus, *Thermophysical properties of multiphase Fe-Al intermetallic-oxide ceramic coatings deposited by gas detonation spraying, Thermochimica Acta* 676, 2019, 164-171), a ponadto bez tych informacji nie wiadomo, czy był badany materiał tylko samej powłoki zewnętrznej $ZrO_2 \times 8Y_2O_3$, czy też z międzywarstwą $NiCoCrAlY$ i materiałem podłoża ?

Przedmiotem rozpatrywanych w rozprawie zagadnień są zewnętrzne powłoki ceramiczne $ZrO_2 \times 8Y_2O_3$ w aspekcie ich właściwości strukturalnych, fizyko-chemicznych i termofizycznych oraz właściwości użytkowych – kształtowane w różnych warunkach natryskiwania plazmowego APS z użyciem wsadu proszkowego o różnym rozkładzie granulometrycznym cząstek proszku.

Dlatego też w przypadku oceny właściwości termofizycznych dla wytworzonego systemu powłokowego TBCs (z udziałem międzywarstwy NiCoCrAlY na nadstopie niklu Inconel 625) – mogą one stanowić jedynie parametry wypadkowe efektywnej dyfuzyjności cieplnej, czy efektywnego ciepła właściwego (effective thermal diffusivity, effective specific heat) – z uwzględnieniem też jakości metalurgicznej i analizy fazowej wytworzonych powłok.

Dla określenia przewodności cieplnej kluczowe jest określenie gęstości badanego materiału, która zmienia się wraz z temperaturą ze względu na rozszerzalność cieplną. Dlatego też wymagana jest informacja o rozszerzalności cieplnej materiału, której nie badano w ramach tej rozprawy, podając jedynie, że założono stałą gęstość badanego materiału w zakresie temperatury (25÷1150)°C.

W takim przypadku w dyskusji uzyskanych wyników, należałoby podkreślić, że błąd systematyczny wyznaczonej przewodności cieplnej sięga co najmniej kilku procent (przy takiej skali zmian temperatury) – odnosząc się też do uzyskanych wyników badań strukturalnych w kontekście (istotnego też dla uzyskanych wyników końcowych dyfuzyjności i przewodności cieplnej) – termicznego oporu kontaktowego na styku różnych materiałów (ceramiczna powłoka, metaliczna międzywarstwa i nadstop na osnowie Ni jako materiał podłoża).

W rozprawie nie skomentowano też efektów przemian fazowych, widocznych wyraźnie w temperaturze ok. 600 °C (rys. 71, s. 84).

W konkluzji oceny właściwości termofizycznych badanych powłok, należy jednak wyraźnie zaznaczyć, że Doktorant wykazał się umiejętnością praktycznego wykorzystania nowoczesnych i bardzo wysoko zaawansowanych metodyk badawczych dla materiałów powłokowych TBCs o heterogenicznej, wielofazowej strukturze ziaren kształtowanych w warunkach natryskiwania plazmowego – o różnym charakterze wiązań międzyatomowych i z udziałem porów, co w istocie stanowi bardzo złożony problem badawczy, który przy osiągniętym wysokim stopniu zaawansowania badań w tym zakresie może być kontynuowany w dalszej pracy naukowej Pana – już doktora Tadeusza KUBASZKA.

W analizie oceny właściwości użytkowych TBCs natryskanych plazmowo metodą APS Doktorant wykazał szereg istotnych uwarunkowań technologicznych procesu APS mających wpływ na wytrzymałość adhezyjną połączenia ceramicznej powłoki $ZrO_2 \times 8Y_2O_3$ z międzywarstwą NiCoCrAlY oraz odporność wytworzonego systemu powłokowego na wysokotemperaturowe utlenianie w warunkach cyklicznego wygrzewania w temp. 1100 °C, gdzie do najważniejszych zaliczam:

- TBCs z udziałem powłok ceramicznych $ZrO_2 \times 8Y_2O_3$ natryskanych z „nanometrycznych” cząstek proszku – posiadają największą odporność na wysokotemperaturowe utlenianie (niezależnie od zastosowanych wielowariantowo warunków technologicznych APS), bez uszkodzeń ceramicznej powłoki zewnętrznej – jednocześnie z formowaniem się najgrubszej warstwy tlenków TGO w hybrydowym systemie TBCs (z udziałem międzywarstwy NiCoCrAlY), gdzie w stopniowanej gradientowo strukturze (w warunkach wysokotemperaturowego utleniania) tworzą się stabilne tlenki Al_2O_3 o odmianie alotropowej α (korund), chroniąc materiał przed degradacją struktury (nawet przy

stosowanych szokach termicznych – cykl 2), a zachodzące procesy dyfuzyjne przy formowaniu się faz tlenkowych, powodują zmniejszenie się stopnia porowatości w cermetalicznej strukturze hybrydowego systemu powłokowego TBCs;

- dla powłok APS natryskanych z nanometrycznych cząstek proszku wzrost wytrzymałości adhezyjnej połączenia zewnętrznej powłoki ceramicznej $ZrO_2 \times 8Y_2O_3$ z międzywarstwą NiCoCrAlY – osiąga się przy zmianie wprowadzania cząstek proszku z promieniowego na centralne, a wytrzymałość adhezyjna połączenia jest porównywalna do powłok natryskanych z proszku „standardowego” (o większej średnicy cząstek) – które wykazują najmniejszą podatność do kruchego pęknięcia (największa szerokość zarysowania bez delaminacji powłoki).

Dokonując oceny wydajności i kosztów procesu natryskiwania plazmowego APS powłokowych barier cieplnych (TBC), w końcowej części badań Doktorant wykazał, że zastosowanie centralnego wprowadzania cząstek $ZrO_2 \times 8Y_2O_3$ do strumienia plazmy (palnik Axial III) umożliwia wzrost wydajności osadzania w procesie APS, a także zmniejszenie kosztów wytwarzania TBCs, co jest również bardzo istotne w aspekcie zastosowania tego rodzaju powłok na elementach gorącej części silników lotniczych i turbin przemysłowych.

3. Wnioski końcowe

Prezentując wyniki oryginalnych w skali światowej badań własnych Doktorant wykazał, że przy istotnie ważnych do rozwiązania problemach technologicznych doboru warunków procesu APS (rodzaj palnika, moc energetyczna oraz sposób wprowadzania cząstek proszku do strumienia plazmy) – istnieje możliwość wytworzenia z dużą wydajnością powłoki ceramicznej $ZrO_2 \times 8Y_2O_3$ typu TBCs natryskanej plazmowo metodą APS z udziałem nanometrycznych cząstek proszku ($<1 \mu m$) – spełniającej wymagania dla zastosowań w przemyśle lotniczym przy zachowaniu jednorodnej struktury geometrycznej (grubość powłoki ok. $100 \mu m$) i określonym stopniu jej porowatości (do 10%).

W podsumowaniu oceny merytorycznej rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Tadeusza KUBASZKA można stwierdzić, że realizując założony cel pracy z użyciem zaawansowanych metodyk badawczych, w zupełności dowiódł On postawionej tezy, a przeprowadzona analiza wyników badań stanowi oryginalne i bardzo wartościowe opracowanie z istotnie dużym potencjałem wiedzy materiałowo-technologicznej w zakresie natryskiwania cieplnego powłokowych barier cieplnych metodą plazmową APS.

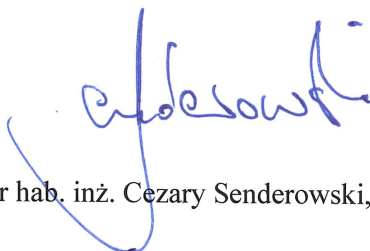
Pomimo z reguły zawsze nieuniknionych uwag o charakterze merytorycznym w pracach doktorskich, należy mieć na uwadze, że w opiniowanej monografii – mają one w większości charakter dyskusyjny i stanowią jedynie sugestie dla dalszego kształtowania warsztatu naukowo-badawczego Doktoranta, który w mojej opinii wykazał się nad wyraz dobrą umiejętnością planowania eksperymentu w oparciu o wyśmienitą znajomość

zaawansowanych metodyk badawczych, których wyniki poddane zostały dojrzałej dyskusji z poprawnym wyciągnięciem wniosków końcowych.

Bardzo wysoko oceniam też dorobek naukowo-badawczy Doktoranta z dużą aktywnością prezentowania swoich wyników badań w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone ustawą (*Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce / Dz. U. 2018 r. poz. 1689 wraz z późniejszymi zmianami w zakresie nadawania stopni naukowych*), wnioskując tym samym o dopuszczenie Pana mgr. inż. Tadeusza KUBASZKA do publicznej obrony.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę potencjalnie możliwość utylitarnego wykorzystania efektów tej pracy w przemyśle lotniczym, przy wysokim poziomie merytorycznym prezentowanych wyników badań własnych oraz uwzględniając bardzo dobry dorobek naukowy Doktoranta – stawiam wniosek przed Radą Dyscypliny Naukowej Inżynierii Materiałowej Politechniki Rzeszowskiej o wyróżnienie opiniowanej rozprawy doktorskiej pt. „Porowatość i wydajność osadzania – kryteria doboru warunków procesu natryskiwania cieplnego warstwy ceramicznej $ZrO_2 \times n \cdot Y_2O_3$ powłokowej bariery cieplnej elementów części gorącej silników lotniczych”.



dr hab. inż. Cezary Senderowski, prof. UWM