

STRESZCZENIE ROZSZERZONE

Zakres rozprawy doktorskiej

Zakres rozprawy doktorskiej koncentruje się na badaniu odporności na korozję wysokotemperaturową zaawansowanych ceramicznych powłok barierowych (TBC) narażonych na działanie stopionych soli siarczanowych oraz mieszanin siarczanowo-wanadanowych w podwyższonych temperaturach. Badania dotyczą kluczowego ograniczenia konwencjonalnych powłok TBC na bazie stabilizowanego tlenkiem itru tlenku cyrkonu (YSZ), jakim jest ich niestabilność chemiczna oraz przyspieszona degradacja w obecności stopionych osadów pochodzących z zanieczyszczeń paliw, zanieczyszczeń powietrza oraz agresywnych składników korozyjnych występujących w przemysłowych i lotniczych turbinach gazowych.

Rozprawa obejmuje opracowanie, wytwarzanie oraz systematyczną ocenę jednofazowych i kompozytowych ceramicznych warstw izolacyjnych na bazie cyrkonianu neodymu ($\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) oraz cerianu neodymu ($\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$), w połączeniu z 8YSZ. Powłoki zaprojektowano z myślą o pracy w rzeczywistych warunkach eksploatacyjnych, w których na powierzchni elementów tworzą się agresywne, korozyjne osady soli, takie jak siarczan sodu (Na_2SO_4), mieszanina siarczanu sodu i siarczanu magnezu ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--MgSO}_4$) oraz mieszanina siarczanu sodu i pięciotlenku dwuwanu ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--V}_2\text{O}_5$).

Oryginalnym aspektem rozprawy jest szczegółowa analiza zjawisk korozji wysokotemperaturowej w środowisku $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--MgSO}_4$. Chociaż korozja wywołana siarczanem sodu została szeroko opisana w literaturze, łączny wpływ siarczanu sodu i siarczanu magnezu, które tworzą niskotopliwe eutektyki o zwiększonej zdolności penetracji i reaktywności chemicznej, pozostaje słabo poznany. Rozprawa wypełnia zatem istotną lukę badawczą poprzez systematyczną analizę mechanizmów degradacji powłok barierowych na bazie związków ziem rzadkich w roztopach $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--MgSO}_4$.

Cele rozprawy doktorskiej:

Na podstawie analizy literatury, wskazującej na luki w wiedzy dotyczącej powłok TBC, w szczególności dwufazowych powłok kompozytowych typu $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 8\text{YSZ}$ lub $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7 + 8\text{YSZ}$, zwłaszcza w zakresie ich odporności korozyjnej w ciekłych osadach soli siarczanowych z dodatkiem oraz bez dodatku tlenku wanadu, zaproponowano następującą tezę niniejszej rozprawy doktorskiej.

Powłoki barierowe TBC z kompozytową, dwufazową ceramiczną warstwą izolacyjną $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 8\text{YSZ}$ oraz $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7 + 8\text{YSZ}$ powinny wykazywać wyższą trwałość w warunkach badań

korozji wysokotemperaturowej w porównaniu z tradycyjnymi jednofazowymi systemami TBC. Wynika to ze zwiększonej zdolności kompensacji naprężeń, a w konsekwencji lepszej tolerancji odkształceń (odporności na pękanie) układów dwufazowych. Zjawisko to związane jest z wcześniej niezidentyfikowanymi mechanizmami degradacji w systemach dwufazowych, obejmującymi oddziaływanie pomiędzy fazą pirochlorytową/fluorytową a 8YSZ, prowadzące do powstawania faz niestechiometrycznych oraz licznych ultradrobnych pustek. Pustki te sprzyjają kompensacji zarodkowania i wzrostu mikropęknięć. W rezultacie możliwe będzie opracowanie systemów TBC odpornych na makroskopowe pękanie oraz odpadanie warstwy ceramicznej. Intensywność rozkładu faz wyjściowych $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ oraz $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ będzie zależna od składu soli siarczanowych zastosowanych w badaniach, w szczególności od ich skłonności do tworzenia niskotopliwych eutektyk przyspieszających proces rozkładu.

Aby to wykazać, zostaną przeprowadzone następujące badania:

- Ocena odporności na korozję wysokotemperaturową systemów TBC typu $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ oraz systemów kompozytowych: $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 8\text{YSZ}$ i $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7 + 8\text{YSZ}$ w środowisku osadów ciekłej soli Na_2SO_4 , mieszaniny soli $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4$ oraz soli Na_2SO_4 z dodatkiem V_2O_5 ;
- Badania składu fazowego systemów TBC na poszczególnych etapach testów odporności korozyjnej;
- Badania stanu warstwy wierzchniej analizowanych systemów oraz ich przekrojów poprzecznych.

Badania te mają na celu osiągnięcie następujących celów szczegółowych:

- Określenie czynników determinujących trwałość systemów TBC w warunkach prowadzonych badań;
- Określenie zmian mikrostrukturalnych i fazowych w badanych systemach TBC wywołanych temperaturą oraz czynnikami środowiskowymi;
- Określenie mikrostrukturalnych mechanizmów wpływających na proces degradacji badanych systemów TBC;
- Identyfikację mechanizmów determinujących przebieg procesów korozyjnych oraz odniesienie ich do ogólnie dostępnej wiedzy w zakresie procesów korozji

wysokotemperaturowej systemów TBC opartych na cyrkonianach i cerianach metali ziem rzadkich.

Opis przedmiotu badań:

Powłokowe bariery cieplne (TBC – *thermal barrier coatings*) są wielowarstwowymi systemami ochronnymi przeznaczonymi do izolacji cieplnej metalicznych elementów pracujących w wysokich temperaturach. W niniejszych badaniach powłoki składały się z podłoża ze stopu nadstopowego na bazie niklu Inconel 625, metalicznej międzywarstwy NiCrAlY, warstwy tlenku wytworzonego w procesie utleniania wysokotemperaturowego (TGO) oraz ceramicznej warstwy wierzchniej. Ceramiczne warstwy wierzchnie nanoszono metodą natrysku plazmowego w atmosferze powietrza (APS) i stanowiły one jednofazowy $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ lub dwufazowe układy kompozytowe zawierające 8YSZ. Cyrkonian neodymu wybrano jako reprezentatywny cyrkonian metalu ziem rzadkich o strukturze pirochloru, ze względu na jego niską przewodność cieplną oraz wysokotemperaturową stabilność fazową. Cerian neodymu, wykazujący strukturę krystaliczną typu fluorytu z defektami, badano jako materiał alternatywny, potencjalnie charakteryzujący się wyższą odpornością na degradację chemiczną indukowaną przez wanad. Powłoki kompozytowe zaprojektowano w celu połączenia korzystnych właściwości cieplnych tlenków metali ziem rzadkich z dobrze udokumentowaną niezawodnością mechaniczną i zdolnością do relaksacji naprężeń charakterystyczną dla 8YSZ.

Materiały i metody:

Powłoki nanoszono metodą natrysku plazmowego w atmosferze powietrza (APS) przy kontrolowanych parametrach procesu. Skład chemiczny podłoża Inconel 625 przedstawiono w tabeli 1.1.

Tabela 1.1: Skład chemiczny stopu podłoża IN 625.

Wt%	Ni	Cr	Fe	Mo	Co	Nb	Al	Mn	Si	Ti	P	C	S
In 625	60.7	21.67	4.27	8.96	0.07	3.56	0.14	0.07	0.08	0.18	0.007	0.01	0.0003

Parametry natrysku zestawiono w tabeli 1.2.

Tabela 1.2: Parametry procesu natryskiwania powłok TBC.

Parametry	Rodzaj proszku		
	8YSZ	Nd ₂ Zr ₂ O ₇	Nd ₂ Ce ₂ O ₇
Typ palnika	F4MB	F4MB	F4MB
Argon [l/min]	40	40	40
Wodór [l/min]	10	10	10
Gaz nośny proszku	2,6	2,6	2,6
Podawanie proszku	15	15	15
Natężenie prądu [A]	600	600	600
Napięcie łuku [V]	61,6-62,3	61,6-62,3	61,6-62,3
Moc palnika [kW]	37,2-38,1	37,2-38,1	37,2-38,1
Mieszanie	60	60	60
Prędkość obrotowa [obr./min]	120	120	120
Średnica urządzenia	150	150	150
Posuw [mm/s]	10	10	10
Odległość [mm]	100	100	100
Liczba cykli programu	8	8	8

Badania korozji wysokotemperaturowej prowadzono w temperaturze 920 °C z zastosowaniem trzech środowisk korozyjnych, przy czym parametry testów zestawiono w tabeli 1.3. Skład fazowy analizowano metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), natomiast zmiany mikrostrukturalne i chemiczne badano z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz spektroskopii z dyspersją energii promieniowania rentgenowskiego (EDS).

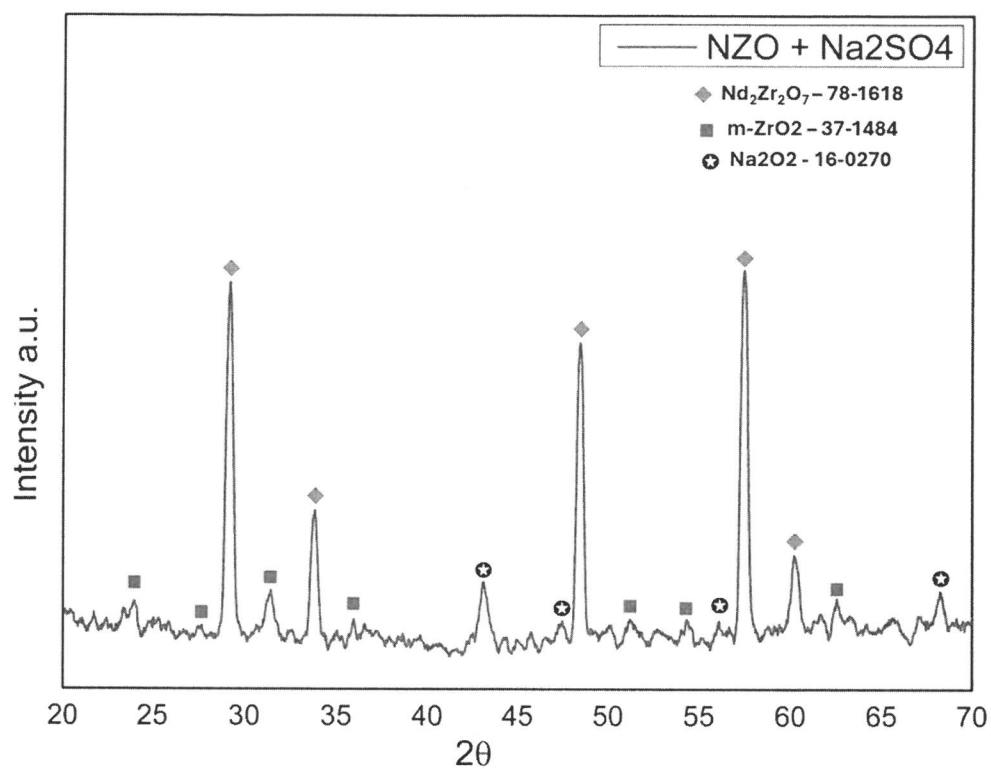
Tabela 1.3: Parametry i warunki badań korozji wysokotemperaturowej.

Systemy TBC	Środowisko korozyjne	Czas ekspozycji	Temperatura
Nd ₂ Zr ₂ O ₇	Na ₂ SO ₄	120 h	920 °C
	Na ₂ SO ₄ + MgSO ₄ (50/50)	120 h	920 °C
	Na ₂ SO ₄ + V ₂ O ₅ (50/50)	36 h	920 °C
Nd ₂ Zr ₂ O ₇ + 8YSZ (50/50)	Na ₂ SO ₄	224 hours	920 °C
	Na ₂ SO ₄ + MgSO ₄ (50/50)	224 hours	920 °C
	Na ₂ SO ₄ + V ₂ O ₅ (50/50)	64 hours	920 °C
Nd ₂ Ce ₂ O ₇ + 8YSZ (50/50)	Na ₂ SO ₄	168 h	920 °C
	Na ₂ SO ₄ + MgSO ₄ (50/50)	168 h	920 °C
	Na ₂ SO ₄ + V ₂ O ₅ (50/50)	48 h	920 °C

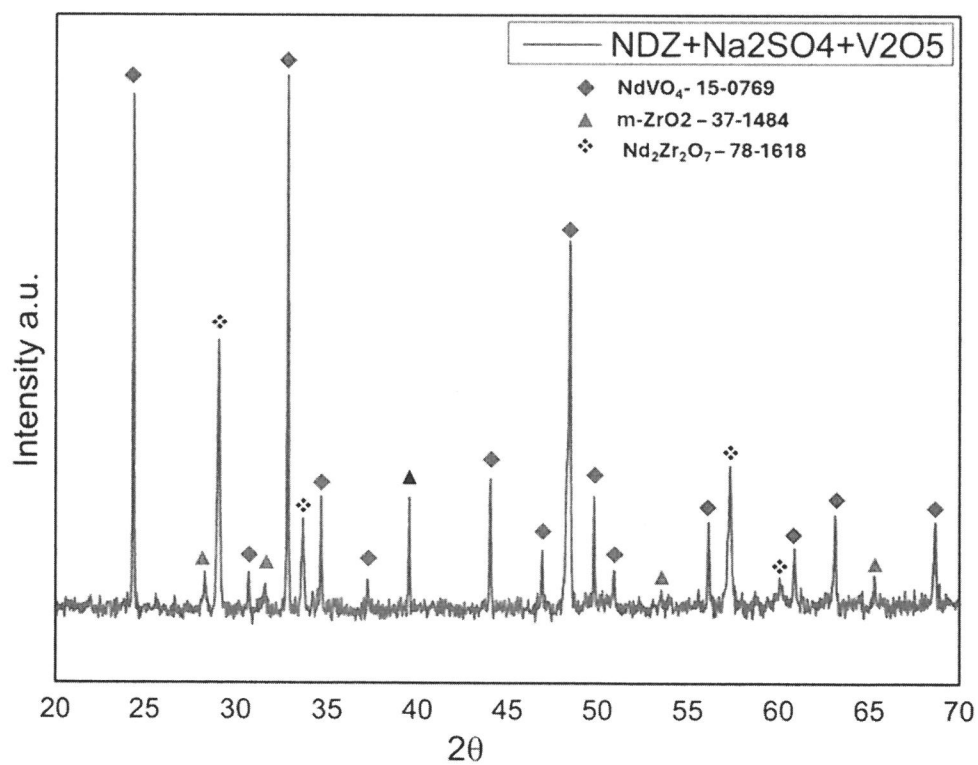
Główne wyniki:

Powłoki NZO nanoszone metodą natrysku plazmowego wykazały zróżnicowane zachowanie w warunkach korozji wysokotemperaturowej w zależności od rodzaju środowiska stopionych soli. W obecności Na₂SO₄ powłoki zachowały częściową stabilność fazową; jednakże powstawanie monoklinicznej fazy ZrO₂ oraz tlenków sodu wskazywało na wczesne etapy degradacji. Ekspozycja na mieszaninę Na₂SO₄–MgSO₄ prowadziła do utworzenia fazy eutektycznej w temperaturze około 660 °C, co przyspieszało uszkodzenia mikrostrukturalne, w tym atak na granice ziaren, mikropęknięcia oraz powstawanie Nd₂(SO₄)₃ i MgO. Najbardziej intensywną degradację zaobserwowano w środowisku Na₂SO₄–V₂O₅, gdzie szybki rozkład pirochloru skutkował tworzeniem NdVO₄ oraz monoklinicznej cyrkonii, powodując rozległe pękanie i przedwczesne zniszczenie powłoki.

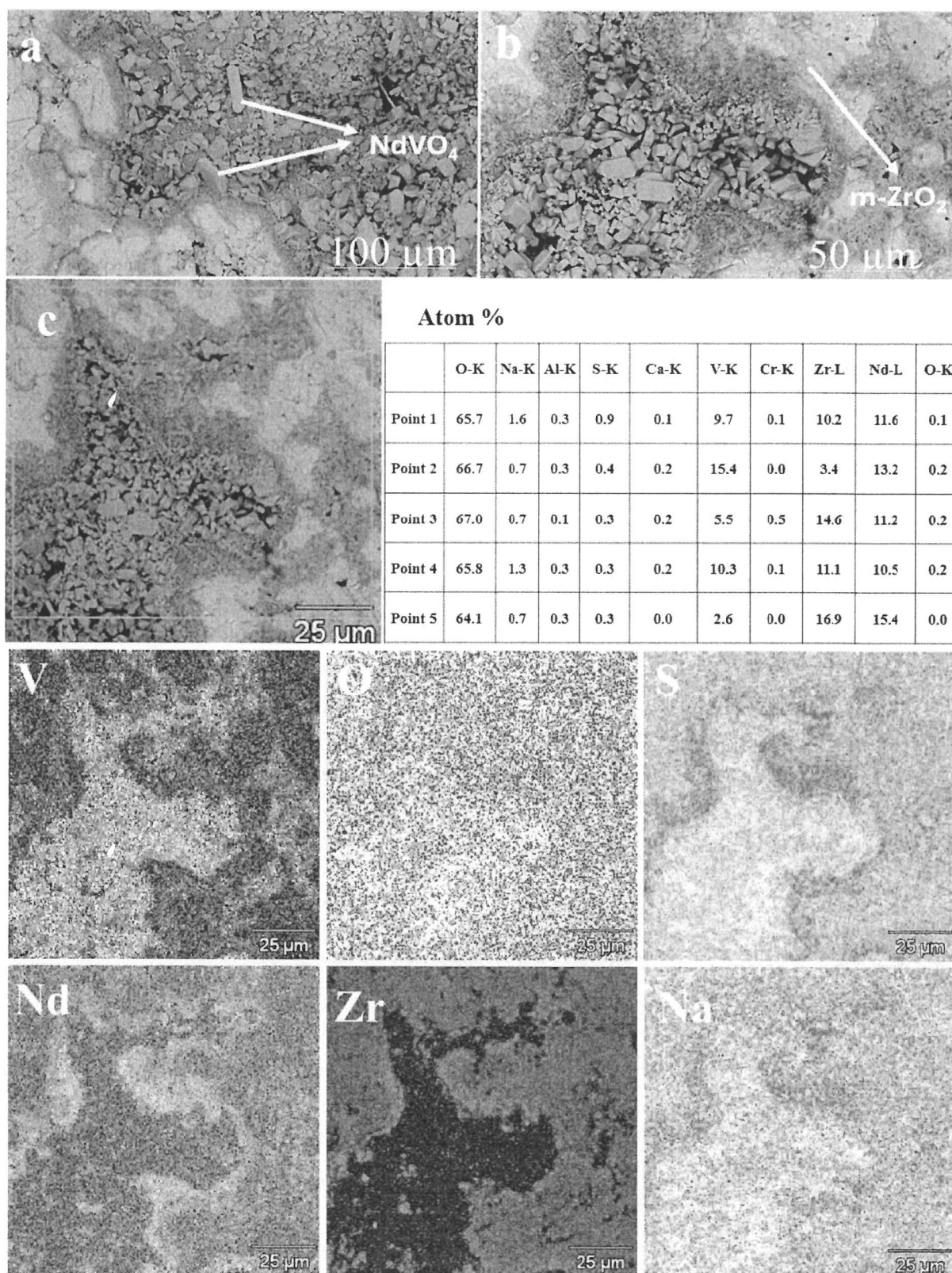
Ogólnie wyniki wskazują, że powłoki NZO wykazują umiarkowaną odporność na sole siarczanowe, lecz są wysoce podatne na korozję indukowaną tlenkiem wanadu. W celu poprawy długotrwałej trwałości przyszłe podejścia powinny uwzględniać wielowarstwowe architektury powłok lub modyfikacje składu chemicznego mające na celu ograniczenie reaktywności z wanadanami przy jednoczesnym zachowaniu wysokotemperaturowej stabilności NZO.



Rysunek 1.1: Dyfraktogram XRD powłok $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ TBC po 120 godzinach ekspozycji w czystym środowisku Na_2SO_4 .



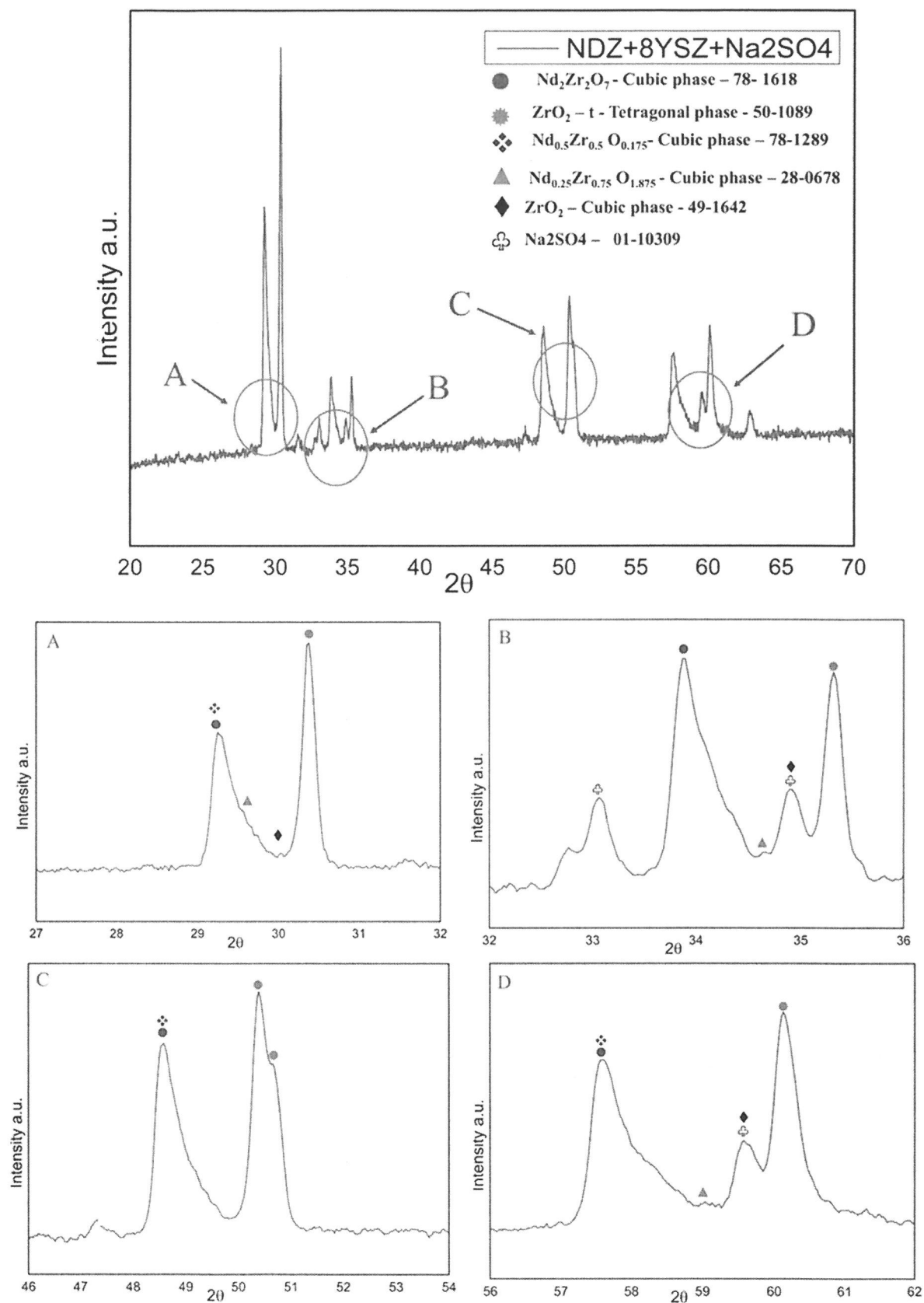
Rysunek 1.2: Dyfraktogram XRD powłok $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ TBC po 36 godzinach ekspozycji w środowisku $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$.



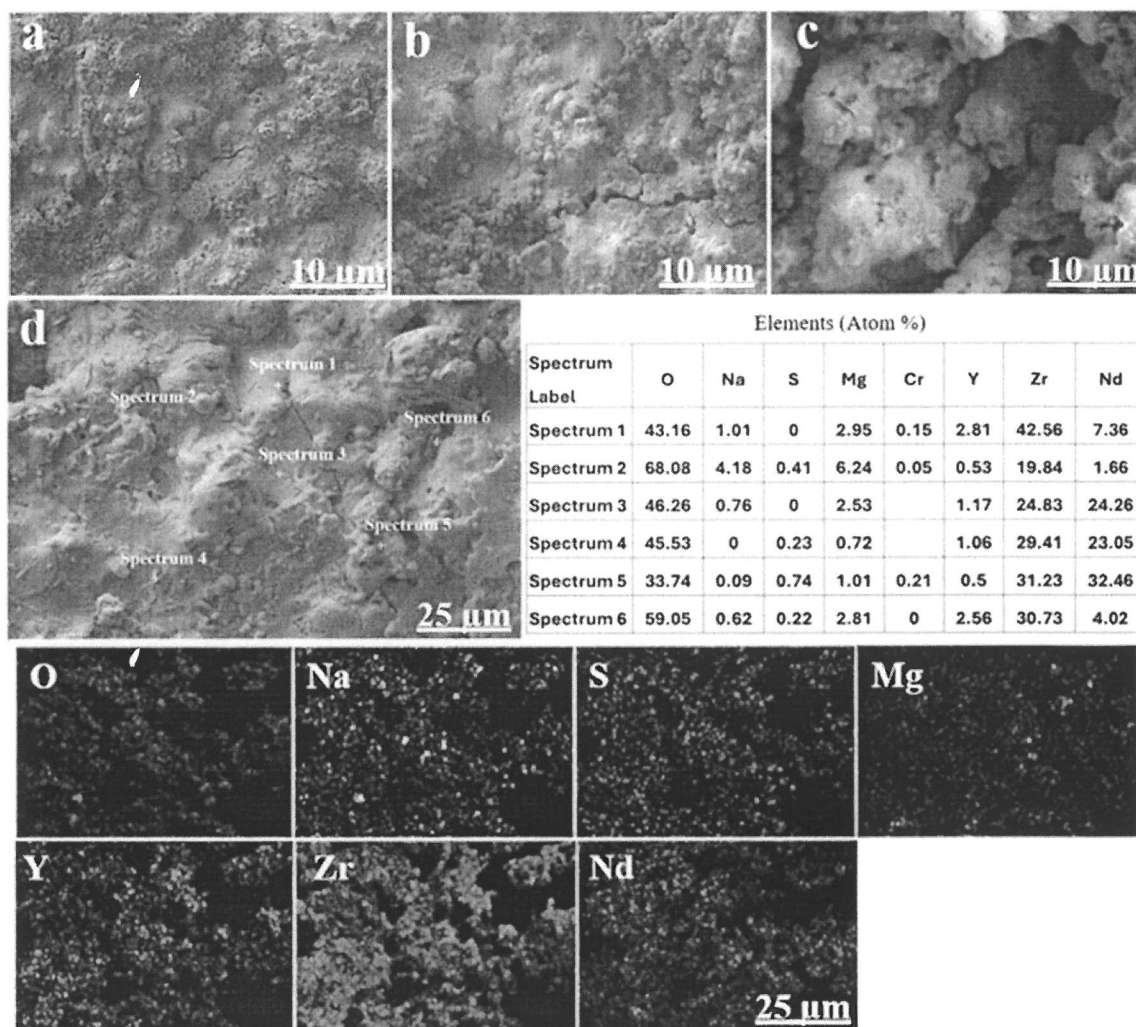
Rysunek 1.3: Analiza SEM i EDS powłok NZO po 36 godzinach korozji wysokotemperaturowej w środowisku $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--V}_2\text{O}_5$.

Badania mikrostrukturalne przeprowadzone na systemie powłok TBC typu $50 \text{ Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 50 \text{ 8YSZ}$ w warunkach działania soli siarczanowych w obecności tlenku wanadu ujawniły kilka istotnych zjawisk degradacyjnych. W stanie po natrysku faza pirochlorowa $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ulegała częściowemu rozkładowi do związków niestechiometrycznych o strukturze typu fluorytu. Zjawisko to wynikało z domieszkowania fazy pirochlorowej Y_2O_3 pochodzącym z 8YSZ, co prowadziło do sytuacji, w której bardziej stabilną fazą stawał się cyrkonian o sieci krystalicznej typu fluorytu. W warunkach prób korozji wysokotemperaturowej proces rozkładu fazy pirochlorowej ulegał intensyfikacji; jednak ogólna intensywność degradacji pozostawała umiarkowana. Istotnym efektem degradacji było powstawanie licznych ultradrobnych pustek w fazie cyrkonianowej, co potwierdzono również w innych układach binarnych, takich jak $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 8\text{YSZ}$ oraz $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 8\text{YSZ}$.

Procesy degradacyjne układu $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 8\text{YSZ}$ były znacznie bardziej intensywne w środowisku zawierającym mieszaninę siarczanów sodu i magnezu. Ze względu na obniżoną temperaturę topnienia tej mieszaniny w porównaniu z czystym siarczanem sodu zaobserwowano znacznie większą penetrację korozyjnych składników atmosfery do warstwy ceramicznej. Ponadto analiza układu w środowisku zawierającym sól Na_2SO_4 oraz tlenek wanadu wykazała całkowity rozkład cyrkonianu neodymu, prowadzący do powstania wanadanu neodymu, a także częściowy rozkład fazy 8YSZ, co skutkowało tworzeniem wanadanu itru oraz monoklinicznego tlenku cyrkonu.



Rysunek 1.4: Dyfraktogram XRD powłoki 50 Nd₂Zr₂O₇ + 50 8YSZ po korozji wysokotemperaturowej w temperaturze 920 °C w ciekłej soli Na₂SO₄.



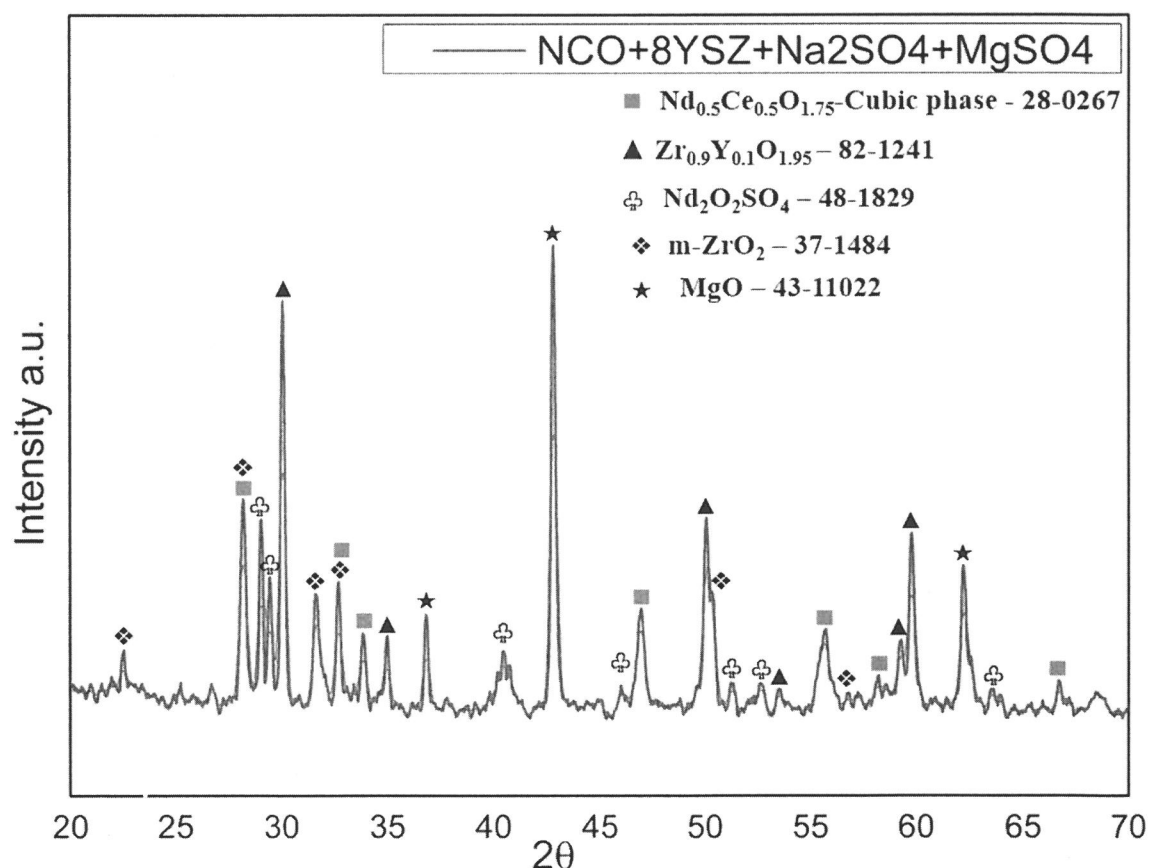
Rysunek 1.5: Morfologia powierzchni oraz skład chemiczny systemu powłok TBC 50 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 50$ 8YSZ po korozji wysokotemperaturowej w temperaturze 920 °C przez 224 godziny w mieszaninie soli $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4$.

Badania mikrostrukturalne charakteryzujące zachowanie systemu powłok TBC 50 $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7 + 50$ 8YSZ w warunkach działania soli siarczanowych w obecności tlenku wanadu wykazały, że kompozytowa bariera cieplna zachowała stabilną, dwufazową strukturę złożoną z kubicznej fazy fluorytowej $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ oraz kubicznej YSZ, wykazując dobrą kompatybilność fazową po ekspozycji w wysokiej temperaturze.

W środowisku czystego Na_2SO_4 powłoka wykazywała stosunkowo łagodną degradację, z ograniczonym tworzeniem $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ oraz niewielką ilością monoklinicznego ZrO_2 , co wskazuje na dobrą odporność na atak siarczanowy. Natomiast ekspozycja w środowisku stopionej mieszaniny soli $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--MgSO}_4$ prowadziła do bardziej wyraźnych reakcji powierzchniowych, intensywnego powstawania produktów reakcji oraz zwiększonej penetracji

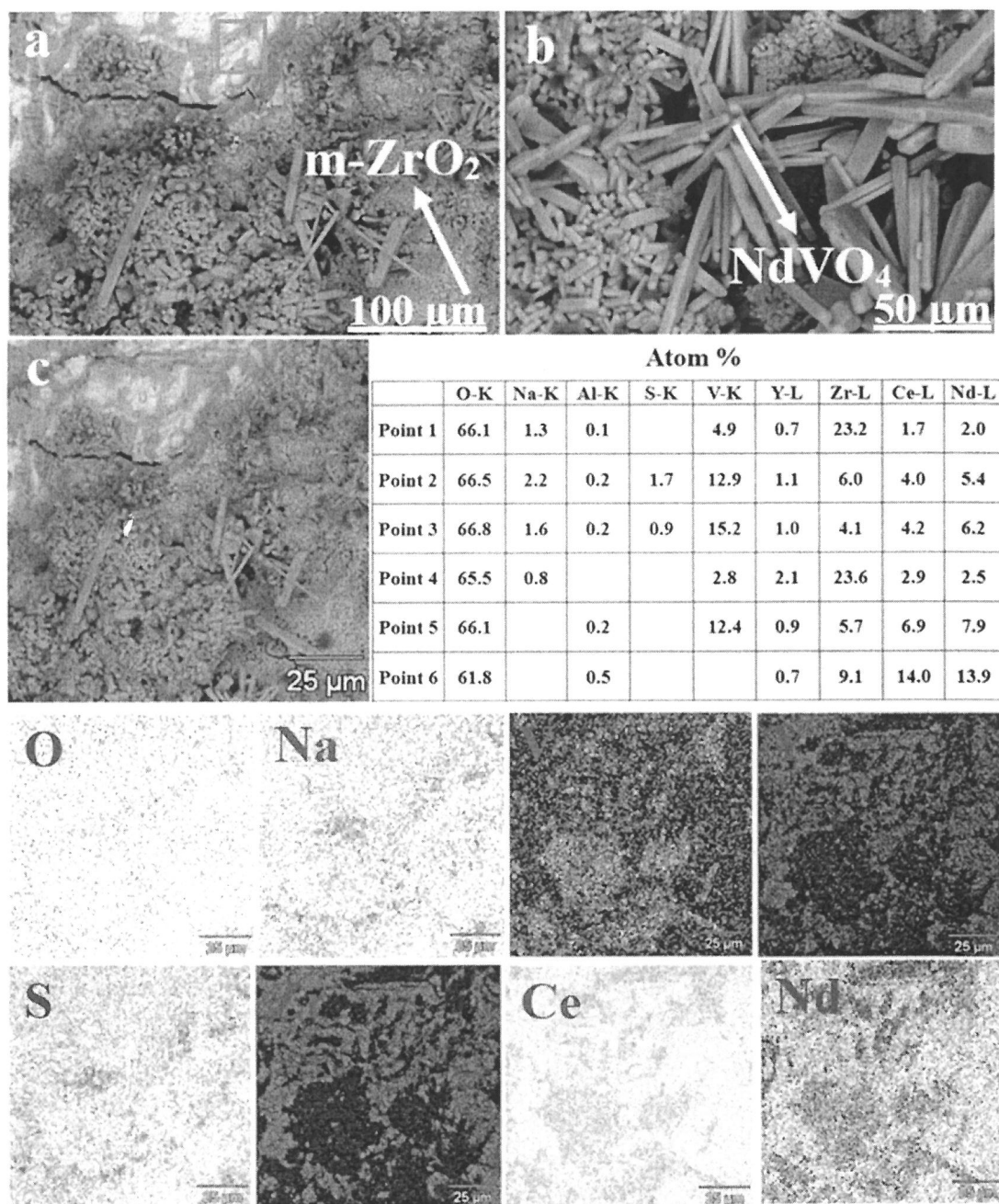
siarki, co dowodzi, że dodatek MgSO_4 nasilał oddziaływania chemiczne i wzmacniał korozję w stopionych solach zamiast ją ograniczać.

Najbardziej zaawansowaną degradację zaobserwowano w środowisku $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--V}_2\text{O}_5$, gdzie powstawanie NdVO_4 oraz monoklinicznego ZrO_2 , w połączeniu z rozległymi uszkodzeniami powierzchni i zwiększoną porowatością, odzwierciedlało agresywny atak wanadanowy. Analiza SEM-EDS potwierdziła, że reakcje korozyjne dotyczyły głównie fazy $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, podczas gdy faza YSZ wykazywała relatywnie wyższą stabilność chemiczną i przyczyniała się do częściowego zachowania integralności powłoki. Pomimo zachodzących procesów degradacyjnych, granica powłoka–podłoże pozostawała dobrze związana we wszystkich warunkach korozyjnych; obserwowano jedynie cienką warstwę tlenku powstałego w wyniku utleniania wysokotemperaturowego (TGO), co wskazuje na dobrą przyczepność oraz kompatybilność cieplną systemu wielowarstwowego.



Rysunek 1.6: Dyfraktogram XRD powłoki $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7 + 8\text{YSZ}$ po korozji

wysokotemperaturowej w ekwimolowej mieszaninie $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--MgSO}_4$ w temperaturze 920°C przez 168 godzin.



Rysunek 1.7: Analiza SEM i EDS powłoki $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7 + 8\text{YSZ}$ po korozji wysokotemperaturowej w ekwimolowej mieszaninie $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--V}_2\text{O}_5$ w temperaturze 920 °C przez 48 godzin.

Wnioski:

Jednofazowe systemy powłok barier cieplnych oparte na cyrkonianie neodymu wykazują bardzo wysoką odporność na korozyjne oddziaływanie środowisk zawierających ciekłe osady soli siarczanowych, zarówno Na_2SO_4 , jak i mieszaniny $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{MgSO}_4$.

Podstawowy mechanizm degradacji powłok TBC $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ związany jest z ich dużą podatnością na powstawanie mikropęknięć indukowanych temperaturą i środowiskiem korozyjnym, a także z oddziaływaniem agresywnych czynników korozyjnych. Obecność mikropęknięć oraz wysoki moduł Younga sprzyjają generowaniu niekorzystnych stanów naprężeń, prowadzących do odpryskiwania warstwy ceramicznej.

Wskazuje to na konieczność zwiększenia tolerancji odkształceń (odporności na pękanie) warstwy ceramicznej, co powinno zapewnić większą trwałość eksploatacyjną w agresywnych środowiskach soli siarczanowych. Dwufazowe powłoki kompozytowe typu $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 8\text{YSZ}$ oraz $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7 + 8\text{YSZ}$ wykazały nie tylko bardzo korzystne zachowanie pod wpływem ciekłych soli siarczanowych i ich mieszanin, lecz także zachowały ogólną integralność powłoki pomimo powstawania pustek i mikropęknięć w mikrostrukturze warstwy ceramicznej. Wynika to ze zwiększonej tolerancji odkształceń dwufazowej mikrostruktury powłoki TBC.

Procesy degradacji korozyjnej w badanych systemach TBC były związane z oddziaływaniem ciekłych soli siarczanowych z cyrkonianem lub ceranem neodymu oraz z tworzeniem siarczanów i oksysiarczanów neodymu jako głównych (w ograniczonym zakresie) produktów korozji.

Dominującym, drugim zidentyfikowanym mechanizmem był rozkład cyrkonianu neodymu o strukturze pirochloru do niestechiometrycznych cyrkonianów o strukturze fluorytu. W przypadku ceranu neodymu powstawanie związków niestechiometrycznych obserwowano jedynie podczas korozji w mieszaninie ciekłych siarczanów sodu i magnezu. Procesom tym towarzyszyło generowanie licznych pustek w obrębie faz cyrkonianowej i ceranowej.

Badania wykazały również, że mieszanina soli siarczanowych Na_2SO_4 i MgSO_4 charakteryzuje się znacznie wyższą agresywnością korozyjną, wynikającą z tworzenia eutektyki o istotnie niższej temperaturze topnienia niż poszczególne siarczany. Prowadzi to także do obniżenia lepkości ciekłych osadów soli, co intensyfikuje proces ich penetracji w porowatą strukturę ceramicznej warstwy TBC.

Wprowadzenie tlenku V_2O_5 do środowiska korozyjnego powoduje gwałtowne przyspieszenie procesu korozji badanych systemów TBC, niezależnie od ich wariantu. Wynika to z silnej tendencji do tworzenia wanadanu neodymu, a w przypadku dwufazowych powłok kompozytowych również wanadanów itru.

Wykaz głównych publikacji Autora:

Wyniki niniejszej rozprawy zostały opublikowane w następujących recenzowanych czasopismach naukowych:

- **Khan, M. J.**, Moskal, G., Pakseresht, A., Parchoviansky, M., & Pęcak, K. (2025). Complex sulphate vanadate salt induced hot corrosion and thermal shock performance of $Nd_2Zr_2O_7 + 8YSZ$ composite thermal barrier coating system. *Ceramics International*, 51(24B), 42551–42564. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.07.001>
- **Khan M. J.**, Moskal Grzegorz, Iqbal Amjad [et al.], *Coatings*, 2023, vol. 13, no. 8, pp.1-14, Article number:1311. Go to the document by digital IDDOI:10.3390/coatings13081311.

Podsumowanie indywidualnego wkładu Autora:

Jako pierwszy autor oraz autor korespondencyjny, Muhammad Jahangir Khan był w głównej mierze odpowiedzialny za opracowanie koncepcji badawczej, sformułowanie metodologii badań oraz realizację procedur obliczeniowych i analitycznych. Autor przeprowadził badania eksperymentalne, wykonał zaawansowane analizy formalne, opracował i uporządkował zbiory danych oraz przygotował pierwotną wersję manuskryptu. Kierował również procesem rewizji i redakcji artykułu, zapewniając jego spójność oraz wysoki poziom merytoryczny i naukowy.