

Prof. dr hab. inż. Maciej Sitarz

Kraków 09.06.2025

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych

30-059 Kraków

Al. Mickiewicza 30

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Amjada Iqbala pt. „*Characterization of destruction processes in two-phase thermal barrier coatings – model investigations in conditions of high-temperature oxidation and corrosion in liquid salts deposits*”

opracowana na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej

1. Charakterystyka pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana mgr inż. Amjada Iqbala poświęcona jest w głównej mierze opracowaniu nowego typu powłokowych barier termicznych (TBC) na drodze modyfikacji zewnętrznej warstwy ceramicznej. Ceramiczne TBC są obecnie uważane za jedno z najlepszych rozwiązań pozwalających na ochronę metalicznych materiałów narażonych na wysokotemperaturowe utlenianie (powyżej 500 °C) zwłaszcza w agresywnych środowiskach pracy – tj. stopionych soli, gorących gazów i par. Problem degradacji materiałów metalicznych na skutek szeroko rozumianej korozji wysokotemperaturowej jest szczególnie aktualny w jednych z najszybciej rozwijających się gałęziach przemysłu tj. energetyce oraz transporcie samochodowym i lotniczym. Oczywiście opracowano już wiele różnych rozwiązań pozwalających ograniczać skutki korozji wysokotemperaturowej, jednak jak dotychczas problem ten pozostaje w dużej mierze nierozwiązany i niestety corocznie generuje wielomiliardowe straty związane z koniecznością wymiany zdegradowanych elementów różnorodnych urządzeń. Jak już wspomniałem obecnie do ochrony metalicznych elementów często spotykane jest wykorzystanie ceramicznych TBC zwłaszcza tych na

bazie ZrO_2 stabilizowanego tlenkiem Y_2O_3 – w skrócie YSZ. Tak powszechne wykorzystanie materiałów na bazie ZrO_2 związane jest oczywiście z jego specyficznymi własnościami fizyko-chemicznymi z których najważniejsze to wysoka temperatura topnienia, niska przewodność cieplna oraz współczynnik rozszerzalności cieplnej (CTE) dostosowanym do metalicznego podłoża. Wszystko to sprawia, że TBC na bazie ZrO_2 (w odmianie tetragonalnej) gwarantują niską przewodność cieplną, odporność na szok termiczny oraz wysoką stabilność termiczną i chemiczną. Biorąc pod uwagę wspomniane wcześniej środowisko pracy (wysokie temperatury, agresywne środowisko pracy) są to oczywiście kluczowe parametry z punktu widzenia własności użytkowych TBC. Żeby jednak nie było aż tak kolorowo wykorzystanie materiałów na bazie ZrO_2 ma swoje ograniczenia związane przede wszystkim ze stabilnością termo-chemiczną zwłaszcza podczas cyklicznych zmian temperatury.

Dlatego też stale poszukuje się nowych rozwiązań pozwalających wyeliminować lub przynajmniej ograniczyć te ewidentne wady tych materiałów. W związku z tym Autor w dysertacji zaproponował wykorzystanie trzech dwufazowych systemów na bazie ZrO_2 oraz cyrkonianu gadolinu ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{Y}_2\text{O}_3(\text{ZrO}_2)$ – GZO-YSZ), cyrkonianu lantanu ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{Y}_2\text{O}_3(\text{ZrO}_2)$ – LZO-YSZ) oraz cerianu lantanu ($\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7 + \text{Y}_2\text{O}_3(\text{ZrO}_2)$ – LCO-YSZ). Obecność dwóch faz ma przede wszystkim poprawić odporność termo-mechaniczną warstw na skutek obecności granic międzyfazowych.

Reasumując, podjęcie takiego tematu jak i wybór materiałów i sposobów rozwiązania zauważonych problemów uważam za jak najbardziej uzasadnione i niezmiernie interesujące zarówno z naukowego jak i docelowo użytkowego punktu widzenia.

W dzisiejszych czasach, gdy większość rozpraw doktorskich przedstawiana jest w formie cyklu powiązanych tematycznie publikacji, ocenianą rozprawę doktorską należy zaliczyć do gatunku nietypowych, gdyż została przedstawiona w „starej” formie tj. w formie monografii. Układ pracy jest klasyczny i poza Streszczeniami w języku angielskim, portugalskim i polskim składa się z czterech głównych rozdziałów tj.

Wprowadzenia, Przeglądu literatury, Części eksperymentalnej oraz Wniosków. Do pracy dołączony jest również krótki Suplement.

2. Ocena merytoryczna pracy

Rozprawa rozpoczyna się przedstawieniem abstraktów oraz krótkim wprowadzeniem w zagadnienia związane z tematyką pracy obejmującym omówienie problemów związanych z korozją wysokotemperaturową oraz przegląd stosowanych obecnie TBC. Każda powłoka TBC składa się z dwóch warstw tj. warstwy wiążącej (Bond Coat - BC) oraz warstwy wierzchniej (Top Coat - TC) zapewniającej odpowiednie właściwości izolacyjne. W warunkach pracy w wyniku utleniania BC powstaje dodatkowo warstwa nazywana tlenkiem wytworzonym termicznie (TGO) składająca się głównie z pierwiastków stopowych BC, gdzie w idealnym przypadku jest to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Poszczególne warstwy TBC osadzane są najczęściej z wykorzystaniem różnych metod natryskiwania cieplnego z których najbardziej popularne to natryskiwanie plazmą atmosferyczną (APS) i osadzanie fizyczne z fazy gazowej wiązką elektronów (EB-PVD). Metody te pozwalają na otrzymywanie wysokiej jakości (szczelnych) powłok TBC o kontrolowanej grubości. Tak więc, poprawę własności użytkowych powłok TBC można osiągnąć zarówno poprzez modyfikację składu chemicznego, struktury i mikrostruktury poszczególnych warstw jak również poprzez udoskonalanie procesu ich nakładania.

Mając to na uwadze Autor dokonał przeglądu literatury głównie pod kątem materiałów stosowanych jako warstwy wiążące oraz warstwy wierzchnie. Materiał na warstwę BC musi zapewnić odpowiednią przyczepność oraz ochronę podłoża przed utlenianiem. Z kolei materiał na warstwę TC musi zapewnić niskie przewodnictwo cieplne, niską dyfuzyjność cieplną tlenu i stopionych soli, stabilność fazową w wysokich temperaturach, wysoką odporność na szok termiczny oraz dobrą przyczepność do warstwy BC.

Jako warstwę BC najczęściej stosowane są tzw. powłoki typu MCrAlY gdzie M = Co, Ni lub Co/Ni. Obecnie prace nad tymi materiałami idą głównie w kierunku ich

dotowania metalami szlachetnymi, co pozwala na znaczącą poprawę odporność na wysokotemperaturowe utlenianie.

Wśród materiałów stosowanych na warstwę TC króluje niezmiennie popularny YSZ. Oczywiście w literaturze można znaleźć wiele propozycji wykorzystanie innych materiałów (np. tlenki ziem rzadkich, SiC) jednak jak dotąd prowadzone prace nie doprowadziły do opracowania powłok, które mogłyby stanowić realną konkurencję dla YSZ, biorąc pod uwagę własności użytkowe i cenę. Podstawowymi wadami powłok na bazie YSZ są 1) ograniczona odporność na pękanie wynikająca z przemian fazowych zachodzących w wysokich temperaturach 2) niedostateczne dopasowanie współczynnika rozszerzalności cieplnej do podłoża 3) często niezadawalająca odporność na agresywne środowisko pracy. Obecnie badania koncentrują się głównie na modyfikowaniu składu chemicznego oraz mikrostruktury warstwy TC na bazie YSZ. W tym kontekście proponuje się otrzymywanie wielowarstwowych (kilka warstw ceramicznych) lub wielofazowych TBC. Z punktu widzenia eliminacji wad powłok na bazie YSZ szczególnie interesujące wydaje się projektowanie i otrzymywanie warstw wielofazowych. Obecność, odpowiednio dobranej, dodatkowej fazy o niskiej przewodności cieplnej pozwala na znaczące obniżenie przewodności cieplnej całej powłoki oraz co niemniej istotne redukcję istniejących zawsze naprężeń.

Mając to wszystko na uwadze Doktorant zaproponował odpowiednie materiały dwufazowe i w tym kontekście postawił trzy pytania badawcze: 1. Czy układy dwufazowe (faza o strukturze pirochloru i YSZ) są stabilne w wysokich temperaturach? 2. W jaki sposób układy dwufazowe ulegną degradacji w środowisku Na_2SO_4 ? i 3. W jaki sposób obecność dwóch faz, w tym granic międzyfazowych, wpływa na stabilność powłoki w wysokich temperaturach z ekspozycją na Na_2SO_4 ?

W dalszej części rozprawy będącej przeglądem literatury przedstawiono kolejno szczegółowe informacje dotyczące korozji wysokotemperaturowej, cyrkonianów ziem rzadkich oraz dwufazowych TBC. Zawarte w tych trzech podrozdziałach informacje dotyczące mechanizmów przebiegu korozji wysokotemperaturowej, struktury wybranych związków chemicznych oraz budowy i działania dwufazowych powłok

ceramicznych są kluczowe z punktu widzenia interpretacji wyników badań przedstawionych w części eksperymentalnej.

Podsumowując, lektura zagadnień poruszonych we wprowadzeniu oraz w trakcie analizy literatury pozwala łatwo zrozumieć czym kierował się Autor zarówno przy wyborze typu warstw ochronnych jak i materiałów z których je wykonano.

Zasadniczą część pracy, obejmującą ok. 70% objętości całego materiału, stanowią rozdziały 3-6 przedstawiające procedurę otrzymywania (rozdział 3) oraz charakterystykę otrzymanych TBC (rozdziały 4-6). Na podłoża wybrano nadstop na bazie niklu (Inconel 625), na które, metodą natrysku plazmowego (ASP), nakładano warstwy NiCrAlY stanowiące warstwę wiążącą (BC) oraz ceramiczne powłoki stanowiące warstwę wierzchnią (TC). Na warstwę TC zaproponowano trzy typy układów dwufazowych z YSZ tj. na bazie cyrkonianu lantanu (LZO+YSZ), cyrkonianu gadolinu (GZO+YSZ) oraz cerianu lantanu (LCO+YSZ) które również nakładano ASP. Tak otrzymane powłoki TBC poddano testom utleniania oraz korozji wysokotemperaturowej. Aby ułatwić określenie zmian zachodzących w powłokach dwufazowych zdecydowano się również na przeprowadzenie badań korozyjnych, w obecności Na_2SO_4 , na odpowiednio przygotowanych modelowych proszkach o składach odpowiadających zaproponowanym TC.

Trzy najważniejsze rozdziały dysertacji (rozdziały 4-6) poświęcone są opisowi i charakterystyce kolejno dwufazowych układów LZO+YSZ (rozdział 4), GZO+YSZ (rozdział 5) i LCO+YSZ (rozdział 6). Przed każdym z rozdziałów przedstawiono krótki wstęp wskazujący na największe problemy związane z różnymi rodzajami korozji wysokotemperaturowej. Niewątpliwie w przemyśle transportowym, oprócz oczywiście wysokiej temperatury, największe wyzwania związane są z obecnością różnego rodzaju zanieczyszczeń powietrza (CaO , MgO , Al_2O_3 i SiO_2) i paliwa (Na , S , V), co w warunkach pracy turbin, silników itp. skutkuje pojawieniem się odpowiednio, stopionych osadów glinokrzemianowych (tzw. korozja CMAS) oraz stopionych Na_2SO_4 i V_2O_5 . Konwencjonalne powłoki na bazie YSZ dość łatwo wchodzą w interakcję z tego rodzaju stopami czego skutkiem jest ich szybka dekompozycja fazowa.

Pierwszą z propozycji zapobiegania temu zjawisku przedstawioną przez Autora jest wykorzystanie dwufazowego układu $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7+\text{Y}_2\text{O}_3(\text{ZrO}_2)$ – LZO-YSZ (rozdział 4). Niezwykle cenne, z punktu widzenia korozji wysokotemperaturowej, własności fizyko-chemiczne $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ są znane, stąd też nie może dziwić próba połączenia własności YSZ i LZO. Otrzymane TBC w stosunku YSZ/LZO = 50/50 scharakteryzowano pod kątem struktury (XRD) i mikrostruktury (SEM z EBSD) a następnie poddano badaniom w środowisku ciekłego siarczanu sodu (Na_2SO_4) i mieszaniny 90% Na_2SO_4 +10% V_2O_5 . Przeprowadzono również bardzo ciekawie zaprojektowane badania wygrzewania w różnych temperaturach, modelowych proszków o składach odpowiadających poszczególnym fazom oraz ich mieszanin z różnymi związkami (Na_2SO_4 , Cr_2O_3 , NiO) mającymi decydujący wpływ na przebieg korozji. Wszystkie te badania pozwoliły z jednej strony na określenie stabilności termochemicznej uzyskanych warstw ale także opis mechanizmów korozji w różnorodnych warunkach. Wykazano, że zaproponowane procedury pozwalają na otrzymywanie dobrej jakości (szczelność, jednorodność, grubość) warstwy z układu LZO-YSZ a powłoki te są stabilne w różnych środowiskach korozyjnych. Wyniki badań modelowych proszków potwierdziły stabilność otrzymanych materiałów zwłaszcza w zakresie stabilności tetragonalnej odmiany tlenku cyrkonu. Co istotne obecność Na_2SO_4 i V_2O_5 nie ma większego wpływu na przemianę polimorficzną ZrO_2 . Szczegółowe analizy pozwoliły również określić wpływ tlenków NiO i Cr_2O_3 , powstających w strefie TGO na stabilność TBC. Przeprowadzone badania pozwoliły na stwierdzenie, że zaproponowane warstwy są stabilne w warunkach korozji wysokotemperaturowej w tym w agresywnych środowiskach.

Podobną procedurę badawczą zastosowano w przypadku układu $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7+\text{Y}_2\text{O}_3(\text{ZrO}_2)$ - GZO+YSZ (rozdział 5). Badania te były kontynuacją prac prowadzonych w zespole Prof. G. Moskala nad wpływem promienia jonowego pierwiastka ziem rzadkich w związkach cyrkonianowych na stabilność dwufazowych układów $\text{X}_2\text{Zr}_2\text{O}_7+\text{Y}_2\text{O}_3(\text{ZrO}_2)$, gdzie X = pierwiastek ziem rzadkich. Podobnie jak poprzednio badania struktury i mikrostruktury zarówno modelowych materiałów jak i docelowych układów przed i po korozji pozwoliły na określenie stabilności termo-

chemicznej uzyskanych warstw oraz mechanizmów korozji w różnorodnych warunkach. Badania XRD wykazały powstawanie licznych faz o niższym stężeniu Gd_2O_3 niż w stechiometrycznym $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, co wskazuje na dyfuzyjny charakter procesów rozkładu związków powłok GZO+YSZ. Niemniej istotne zmiany stwierdzono praktycznie wyłącznie w fazie cyrkonianowej, co jednoznacznie wskazuje na mechanizm rozkładu związany wyłącznie z przemianą tej fazy. Efekt rozkładu zaobserwowano tylko w dwufazowych powłokach GZO+YSZ i odpowiadającej im mieszaninie proszków modelowych. Pozwoliło to Doktorantowi na stwierdzenie, że siłą napędową obserwowanych zjawisk jest powstawanie termodynamicznie korzystniejszych tetragonalnych lub kubicznych faz tlenkowych na bazie tlenku cyrkonu. Dodatkowo rozkład cyrkonianu związany jest również z częściowym odparowaniem tlenku gadolinu podczas procesu natryskiwania plazmowego. Skutkuje to oczywiście odstępstwami od założonego składu powłok dwufazowych i z pewnością jest jednym z powodów niestabilności fazowej, a co za tym idzie ma zdecydowanie negatywny wpływ na trwałości uzyskiwanych powłok TBC. Niestety obecność siarczanu sodu dodatkowo przyspiesza powstawanie niestechiometrycznych związków cyrkonianu poprzez różne mechanizmy, w tym degradację synergistyczną i mechanizm rozkład-ponowne wytrącanie opisany przez Rappa. Wszystko to sprawia, że zaproponowany układ GZO+YSZ w obecnej postaci jest niestabilny i nie spełnia wymagań stawianych TBC.

Badania nad układem GZO+YSZ, oraz wcześniejsze badania z cyrkonianami innych pierwiastków ziem rzadkich pozwoliły również na stwierdzenie, że zmniejszająca się średnica kationów lantanowców od lantanu do lutetu determinuje zmniejszającą się stabilność składu fazowego w układzie z YSZ.

Kolejny rozdział dysertacji poświęcony jest otrzymywaniu oraz badaniom układu cerianu lantanu - $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{ZrO}_2)$ (LCO+YSZ) – rozdział 6. Pomysł wykorzystania $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ związany jest z jego niezwykle korzystnymi własnościami termofizycznymi tj. przede wszystkim niską przewodnością cieplną, wysokim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej oraz wysoką temperaturą topnienia. Niemniej jednak wykorzystanie $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ jako pojedynczej warstwy w powłokach TBC napotyka na wiele problemów związanych z jego reakcją z tlenkiem glinu pochodzącym z TGO,

prowadzącą do utworzenia glinianu lantanu (LaAlO_3). Przemiany fazowe powstałego glinianu lantanu wprowadzają znaczące naprężania w powłoce zwiększając tym samym ryzyko ich pęknięcia i odpryskiwania. Stąd też pomysł na wytworzenie dwufazowych warstw w celu wykorzystania własności termofizycznych cerianu lantanu i jednoczesnego wyeliminowania wspomnianego powyżej niekorzystnego zjawiska.

Ponownie wykorzystana podobna procedura badawcza jak w przypadku cyrkonianów pozwoliła Autorowi na określenie odporności termochemicznej otrzymanych warstw LCO+YSZ w tym opisanie mechanizmów degradacji. W dwufazowym układzie LCO+YSZ w początkowych etapach degradacji dochodzi do powstawania tlenków ZrO_2 , Y_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , które wchodzi następnie w interakcje skutkujące powstaniem wtórnych produktów zależnych od środowiska. W podwyższonych temperaturach (ok. 970 °C) stwierdzono z kolei rozpuszczanie faz, podobne do tego, jak w układzie GZO+YSZ. Pogłębione badania w wyższych temperaturach pozwoliły na określenie mechanizmów degradacji układu YSZ-LCO, które w znacznej mierze determinowane są obecnością niklu i chromu z warstwy TGO. Podsumowując stwierdzono, że układ LCO-YSZ jest znacznie bardziej stabilny w warunkach czystego utleniania niż w testach korozji wysokotemperaturowej.

We wnioskach stanowiących rozdział 7 skrótowo podsumowano wyniki wszystkich badań określając różnice w sposobie degradacji poszczególnych układów oraz stwierdzając, że warstwy TBC na bazie cyrkonianu lantanu i YSZ są niezwykle perspektywiczne z punktu widzenia korozji wysokotemperaturowej w tym w agresywnych środowiskach. Niemniej jednak konieczne jest jeszcze szczegółowe określenie roli tlenków ze strefy TGO i ich wpływu na proces degradacji warstwy.

Oceniając całość pracy należy stwierdzić, że stanowi ona oryginalne i całościowe podejście do projektowania, otrzymywania oraz charakterystyki odporności na korozję wysokotemperaturową TBC. Sposób przedstawienia wyników badań oraz ich interpretacja wskazują na dobre przygotowanie Doktoranta w zakresie Inżynierii Materiałowej.

Recenzowano pracę, jak każda tego typu praca, zawiera oczywiście kilka drobnych wad i niezręcznych sformułowań. Z poważniejszych uwag merytorycznych i polemicznych wymieniałbym następujące:

1. W pracy załączono streszczenie w języku polskim, które jest klasycznym przykładem wykorzystania tłumacza w stylu ctrl+C – ctrl+V i do czystego języka polskiego wiele mu brakuje, łącznie z nazwą „Abstrakcyjny”.
2. Na stronie 2 Autor pisze, że powłoki TBC otrzymywane metodami natrysku cieplnego mają grubość 200–300 μm . Z kolei na stronie 5 znajdujemy informacje, że sama warstwa TC ma grubość 100–600 μm , a na stronie 10, że sama warstwa BC ma grubość 100–300 μm – skąd te rozbieżności?
3. Na stronie 12 czytamy „Czy układy dwufazowe (pirochlor i cyrkonia) są stabilne w wysokich temperaturach” Pirochlor to minerał. Autor nie używa w pracy pirochloru tylko związki o strukturze pirochloru.
4. Czym kierowano się przy ustalaniu interwałów czasowych w trakcie testów korozyjnych?
5. Strona 45. Podpis pod rysunkiem wskazuje, że jest to Zr_2O_7 a przecież mamy do czynienia z ZrO_2 ?
6. Strona 48. Co Autor ma na myśli pisząc morfologia EDX?
7. Strona 64. „Ponadto dodano pierwiastki metaliczne, takie jak Al, Cr, Mn i Ni, które znacznie zwiększyły odporność na utlenianie...” W pracy nie znalazłem badań odnośnie Al i Mn?
8. Czemu po badaniach korozyjnych poszczególnych układów dwufazowych nie przeprowadzono badań SEM+EBSD na zglądach poprzecznych? Z pewnością wniosłoby to wiele do opisu mechanizmów korozji gdyż umożliwiłoby to śledzenie procesów dyfuzji i tworzenia produktów korozji wewnątrz warstw.
9. W pracy jest wiele niepotrzebnych powtórzeń we wprowadzeniach do rozdziałów 4-6.
10. Czy próbowano wykonywać badania *in-situ* XRD – obecnie istnieją układy pozwalające analizować zmiany składu fazowego próbek w trakcie wygrzewania nawet do 1500 °C. Co więcej odpowiednio zaprojektowane pomiary pozwalają również na oszacowanie naprężeń obecnych w materiale.

11. Proszę zaproponować inne metody oceny zmian składu fazowego materiałów wielowarstwowych.

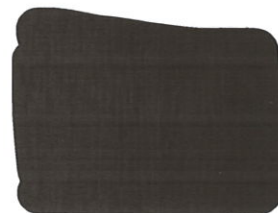
12. Czy badano najistotniejsze (z punktu widzenia zastosowania) własności otrzymanych warstw tj. przyczepność do podłoża, przewodność cieplną, współczynnik rozszerzalności cieplnej, porowatość itp.?

13. Szkoda, że do pracy nie dołączono dorobku naukowego Autora.

Wymienione przeze mnie drobne potknięcia w żadnym stopniu nie umniejszają mojej wysokiej oceny recenzowanej pracy.

3. Wniosek końcowy

Opiniowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. 2018 poz. 1668) i na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr inż. Amjada Iqbala do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. Ph.D. Eng. Maciej Sitarz
AGH University of Krakow
Faculty of Materials Science and Ceramics
Department of Silicate Chemistry and Macromolecular Compounds
30-059 Kraków
Al. Mickiewicza 30

Kraków 09.06.2025

Evaluation

of the doctoral dissertation of MSc Eng Amjad Iqbal entitled "*Characterization of destruction processes in two-phase thermal barrier coatings – model investigations in conditions of high-temperature oxidation and corrosion in liquid salts deposits*"

1. Characteristics of the doctoral thesis

The doctoral thesis submitted for review by Mr. MSc Eng. Amjad Iqbal is mainly devoted to the development of a new type of thermal barrier coatings (TBC) by modifying the external ceramic layer. Ceramic TBCs are currently considered to be one of the best solutions for protecting metallic materials exposed to high-temperature oxidation (above 500 °C), especially in aggressive work environments - i.e. molten salts, hot gases and vapors. The problem of degradation of metallic materials due to broadly understood high-temperature corrosion is particularly current in some of the fastest developing industries, i.e. energy industry, automotive and aviation. Of course, many different solutions have already been developed to limit the effects of high-temperature corrosion, but so far this problem remains largely unsolved and unfortunately generates billions of losses each year related to the need to replace degraded elements of various devices.

As I have already mentioned, ceramic TBCs, especially those based on ZrO_2 stabilized with Y_2O_3 oxide – YSZ for short, are often used to protect metallic elements. Such widespread use of ZrO_2 -based materials is of course related to its specific physicochemical properties, the most important of which are high melting point, low thermal conductivity and coefficient of thermal expansion (CTE) adapted to the metallic substrate. All this means that TBCs based on ZrO_2 (in tetragonal variety) guarantee low



thermal conductivity, resistance to thermal shock and high thermal and chemical stability. Considering the previously mentioned working environment (high temperatures, aggressive working environment), these are of course key parameters from the point of view of the functional properties of TBCs. However, to make things less rosy, the use of ZrO_2 -based materials has its limitations, primarily related to thermochemical stability, especially during cyclic temperature changes.

That is why we are constantly looking for new solutions that will eliminate or at least reduce the obvious disadvantages of these materials. In connection with this, the Author in the dissertation proposed the use of three two-phase systems based on ZrO_2 and gadolinium zirconate ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{Y}_2\text{O}_3(\text{ZrO}_2)$ – GZO-YSZ), lanthanum zirconate ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{Y}_2\text{O}_3(\text{ZrO}_2)$ – LZO-YSZ) and lanthanum cerate ($\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7 + \text{Y}_2\text{O}_3(\text{ZrO}_2)$ – LCO-YSZ). The presence of two phases is primarily intended to improve the thermo-mechanical resistance of the layers due to the presence of interphase boundaries.

To sum up, I consider taking up such a topic as well as the selection of materials and methods of solving the noticed problems to be most justified and extremely interesting from both the scientific and ultimately utilitarian point of view.

Nowadays, when most doctoral dissertations are presented in the form of a series of thematically related publications, the submitted doctoral dissertation should be classified as unusual, as it was presented in the “old” form, i.e. in the form of a monograph. Layout thesis is classic and apart from the Summaries in English, Portuguese and Polish, it consists of four main chapters, i.e. Introduction, Literature Review, Experimental Part and Conclusions. The dissertation is also accompanied by a short Supplement.

2. Substantive evaluation of the work

The dissertation begins with a presentation of abstracts and a brief introduction to the issues related to the subject of the thesis, including a discussion of problems related to high-temperature corrosion and a review of currently used TBCs. Each TBC coating consists of two layers, i.e. a bonding layer (Bond Coat - BC) and a top layer (Top Coat - TC) providing appropriate insulating properties. Under operating conditions, BC

oxidation additionally forms a layer called thermally generated oxide (TGO) consisting mainly of BC alloying elements, ideally $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Individual TBC layers are most often deposited using various thermal spraying methods, the most popular of which are atmospheric plasma spraying (APS) and electron beam physical vapor deposition (EB-PVD). These methods allow obtaining high-quality (tight) TBC coatings of controlled thickness. Thus, improving the functional properties of TBC coatings can be achieved both by modifying the chemical composition, structure and microstructure of individual layers as well as by improving the process of their application. With this in mind, the Author reviewed the literature mainly for materials used as bonding layers and top layers. The material for the BC layer must provide adequate adhesion and protection of the substrate against oxidation. In turn, the material for the TC layers must provide low thermal conductivity, low thermal diffusivity of oxygen and molten salts, phase stability at high temperatures, high resistance to thermal shock and good adhesion to the BC layer.

The most commonly used BC layer is the so-called MCrAlY type coating where $M = \text{Co}, \text{Ni}$ or Co/Ni . Currently, work on these materials is mainly focused on doping them with noble metals, which allows for significant improvement in resistance to high-temperature oxidation. Among the materials used for the TC layer, the ever-popular YSZ reigns supreme. Of course, there are many proposals in the literature for the use of other materials (e.g. rare earth oxides, SiC), but so far the work carried out has not led to the development of coatings that could constitute real competition for YSZ, taking into account functional properties and price. The main disadvantages of YSZ-based coatings are: 1) limited resistance to cracking resulting from phase transformations occurring at high temperatures 2) insufficient matching of the thermal expansion coefficient to the substrate 3) often unsatisfactory resistance to aggressive working environments. Currently, research focuses mainly on modifying the chemical composition and microstructures of the YSZ-based TC layer. In this context, it is proposed to obtain multi-layer (several ceramic layers) or multi-phase TBCs. From the point of view of eliminating defects of YSZ-based coatings, the design and production of multi-phase layers seems particularly interesting. The presence of an appropriately selected

additional phase with low thermal conductivity allows for a significant reduction in the thermal conductivity of the entire coating and, no less importantly, a reduction in the always existing stresses.

With all this in mind, the PhD candidate proposed appropriate two-phase materials and in this context posed three research questions: 1. Are two-phase systems (phase with pyrochlore structure and YSZ) stable at high temperatures? 2. How will two-phase systems degrade in the Na_2SO_4 environment? and 3. How does the presence of two phases, including interphase boundaries, affect the stability of the coating at high temperatures with exposure to Na_2SO_4 ?

The next part of the dissertation, which is a literature review, presents detailed information on high-temperature corrosion, rare-earth zirconates and two-phase TBCs. The information contained in these three subsections on the mechanisms of high-temperature corrosion, the structure of selected chemical compounds and the structure and operation of two-phase ceramic coatings is crucial from the point of view of interpreting the research results presented in the experimental part.

To sum up, reading the issues raised in the introduction and during the analysis of the literature allows one to easily understand what the Author was guided by both when choosing the type of protective layers and the materials from which they were made.

The main part of the work, covering about 70% of the volume of the entire material, consists of chapters 3-6 presenting the procedure of obtaining (chapter 3) and the characteristics of the obtained TBCs (chapters 4-6). A nickel-based superalloy (Inconel 625) was selected as the substrate, on which NiCrAlY layers constituting the bonding layer (BC) and ceramic coatings constituting the top layer (TC) were applied by plasma spraying (ASP). Three types of two-phase systems with YSZ were proposed for the TC layer, i.e. based on lanthanum zirconate (LZO + YSZ), gadolinium zirconate (GZO + YSZ) and lanthanum cerate (LCO + YSZ), which were also applied by ASP. The TBCs obtained in this way were subjected to oxidation and high-temperature corrosion tests. In order to facilitate the determination of changes occurring in two-phase coatings, it was also decided to carry out corrosion tests in the presence of Na_2SO_4 on

appropriately prepared model powders with compositions corresponding to the proposed TC.

The three most important chapters of the dissertation (chapters 4-6) are devoted to the description and characterization of the two-phase systems LZO+YSZ (chapter 4), GZO+YSZ (chapter 5) and LCO+YSZ (chapter 6). Before each chapter, a short introduction is presented indicating the greatest problems associated with various types of high-temperature corrosion. Undoubtedly, in the transport industry, apart from high temperature, the greatest challenges are related to the presence of various types of air pollutants (CaO , MgO , Al_2O_3 and SiO_2) and fuel (Na, S, V), which in the operating conditions of turbines, engines, etc. results in the appearance of, respectively, melted aluminosilicate deposits (so-called CMAS corrosion) and melted Na_2SO_4 and V_2O_5 . Conventional YSZ-based coatings interact quite easily with these types of alloys, resulting in their rapid phase decomposition. The first of the proposals for preventing this phenomenon presented by the Author is the use of a two-phase system $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{Y}_2\text{O}_3(\text{ZrO}_2)$ – LZO-YSZ (chapter 4). The extremely valuable, from the point of view of high-temperature corrosion, physicochemical properties of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ are known, hence the attempt to combine the properties of YSZ and LZO should not be surprising. The obtained TBCs in the ratio $\text{YSZ/LZO} = 50/50$ were characterized in terms of structure (XRD) and microstructure (SEM with EBSD) and then subjected to tests in the environment of liquid sodium sulfate (Na_2SO_4) and a mixture of 90% $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\% \text{V}_2\text{O}_5$. Very interestingly designed tests of heating at different temperatures of model powders with compositions corresponding to the individual phases and their mixtures with different compounds (Na_2SO_4 , Cr_2O_3 , NiO) having a decisive influence on the course of corrosion were also carried out. All these studies allowed, on the one hand, to determine the thermo-chemical stability of the obtained layers but also to describe the corrosion mechanisms in various conditions. It has been shown that the proposed procedures allow obtaining good quality (tightness, homogeneity, thickness) of the layer from the LZO-YSZ system and these coatings are stable in various corrosive environments. The results of model tests of powders confirmed the stability of the obtained materials, especially in the stability of the

tetragonal zirconium oxide variety. Importantly, the presence of Na_2SO_4 and V_2O_5 does not have a major effect on the polymorphic transformation of ZrO_2 . Detailed analyses also allowed to determine the influence of NiO and Cr_2O_3 oxides, formed in the TGO zone, on the stability of TBC. The conducted studies allowed to state that the proposed layers are stable in high-temperature corrosion conditions, including aggressive environments.

A similar research procedure was used for the $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7+\text{Y}_2\text{O}_3(\text{ZrO}_2)$ - GZO+YSZ system (chapter 5). This research was a continuation of the work carried out in the group of Prof. G. Moskal on the influence of the ionic radius of the rare earth element in zirconate compounds on the stability of the two-phase $\text{X}_2\text{Zr}_2\text{O}_7+\text{Y}_2\text{O}_3(\text{ZrO}_2)$ systems, where X = rare earth element. Similarly to the previous study, the structure and microstructure of both the model materials and the target systems before and after corrosion allowed to determine the thermo-chemical stability of the obtained layers and the corrosion mechanism paths under various conditions. XRD studies showed the formation of numerous phases with a lower concentration of Gd_2O_3 than in the stoichiometric $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, which indicates the diffusion nature of the decomposition processes of the GZO+YSZ coating compounds. Nevertheless significant changes were found practically exclusively in the zirconate phase, which clearly indicates a decomposition mechanism associated exclusively with the transformation of this phase. The decomposition effect was observed only in two-phase GZO+YSZ coatings and the corresponding mixture of model powders. This allowed the PhD student to state that the driving force of the observed phenomena is the formation of thermodynamically more favorable tetragonal or cubic oxide phases based on zirconium oxide. Additionally, the decomposition of zirconate is also associated with partial evaporation of gadolinium oxide during the plasma spraying process. This of course results in deviations from the assumed composition of two-phase coatings and is certainly one of the reasons for phase instability, and therefore has a definitely negative impact on the durability of the obtained TBC coatings. Unfortunately, the presence of sodium sulfate additionally accelerates the formation of non-stoichiometric zirconate compounds through various mechanisms, including synergistic degradation and the decomposition-re-precipitation

mechanism described by Rapp. All this makes the proposed GZO+YSZ system in its current form unstable and does not meet the requirements for TBC.

Studies on the GZO+YSZ system, and earlier studies with zirconates of other rare earth elements also allowed to state that the decreasing diameter of lanthanide cations from lanthanum to lutetium determines the decreasing stability of the phase composition, in the system with YSZ. The next chapter of the dissertation is devoted to the preparation and studies of the lanthanum cerate system - $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{ZrO}_2)$ (LCO+YSZ) - chapter 6. The idea of using $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ is related to its extremely favorable thermophysical properties, i.e. primarily low thermal conductivity, high coefficient of thermal expansion and high melting temperature. Nevertheless, the use of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ as a single layer in TBC coatings encounters many problems related to its reaction with alumina derived from TGO, leading to the formation of lanthanum aluminate (LaAlO_3). Phase transformations of the resulting lanthanum aluminate introduce significant stresses in the coating, thus increasing the risk of cracking and chipping. Hence the idea to produce two-phase layers in order to use the thermophysical properties of lanthanum cerate and simultaneously eliminate the above-mentioned unfavorable phenomenon.

The re-used research procedure, similar to that used for zirconates, allowed the Author to determine the thermochemical resistance of the obtained LCO+YSZ layers, including the description of degradation mechanisms. In the two-phase LCO+YSZ system, in the initial stages of degradation, the formation of ZrO_2 , Y_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 oxides occurs, which then interact resulting in the formation of secondary products dependent on the environment. At elevated temperatures (approx. 970 °C), phase dissolution was observed, similar to that in the GZO+YSZ system. In-depth studies at higher temperatures allowed to determine the degradation mechanisms of the YSZ-LCO system, which are largely determined by the presence of nickel and chromium from the TGO layer. To sum up, it was found that the LCO-YSZ system is much more stable in pure oxidation conditions than in high-temperature corrosion tests. The conclusions in Chapter 7 briefly summarize the results of all studies, specifying the differences in the degradation paths of individual systems and stating that TBC layers based on lanthanum zirconate and YSZ are extremely promising from the point of view of high-temperature

corrosion, including in aggressive environments. Nevertheless, it is still necessary to specify in detail the role of oxides from the TGO zone and their influence on the degradation process of the layer.

Assessing the entire work, it should be stated that it constitutes an original and comprehensive approach to the design, production and characterization of TBC resistance to high-temperature corrosion. The manner of presenting the research results and their interpretation indicate the good preparation of the PhD student in the field of Materials Engineering.

The reviewed work, like any work of this type, obviously contains several minor flaws and awkward formulations. From the more serious substantive and polemic comments, I would mention the following:

1. The work includes a summary in Polish, which is a classic example of using the translator in the ctrl+C – ctrl+V mode and is far from being pure Polish, including the title “Abstractive”.
2. On page 2 the Author writes that TBC coatings obtained by thermal spraying methods are 200–300 μm thick. On page 5, we find information that the TC layer itself is 100–600 μm thick, and on page 10, that the BC layer itself is 100–300 μm thick – where do these discrepancies come from?
3. On page 12, we read “*Are two-phase systems (pyrochlore and zirconia) stable at high temperatures?*” Pyrochlore is a mineral. The Author does not use pyrochlore in the dissertation, but compounds with a pyrochlore structure.
4. What was the basis for determining the time intervals during corrosion tests?
5. Page 45. The caption under the drawing indicates that this is Zr_2O_7 , but we are dealing with ZrO_2 ?
6. Page 48. What does the Author mean by EDX morphology?
7. Page 64. “*In addition, metallic elements such as Al, Cr, Mn and Ni were added, which significantly increased the resistance to oxidation...*” I did not find any studies on Al and Mn in the work?
8. Why were SEM+EBSD studies not carried out on cross-sections after corrosion tests of individual two-phase systems? This would certainly contribute greatly to the

description of corrosion mechanisms as it would enable tracking of the diffusion processes and the formation of corrosion products inside the layers.

9. There are many unnecessary repetitions in the introductions to chapters 4-6.

10. Were any attempts made to perform *in-situ* XRD studies - currently there are systems that allow for the analysis of changes in the phase composition of samples during annealing even to 1500 °C. What is more, appropriately designed measurements also allow for the estimation of stresses present in the material.

11. Please suggest other methods for assessing changes in the phase composition of multilayer materials.

12. Were the most important (from the application point of view) properties of the obtained layers tested, i.e. adhesion to the substrate, thermal conductivity, thermal expansion coefficient, porosity, etc.?

3. Final conclusion

The reviewed work meets all the requirements for doctoral dissertations specified in the Law on Higher Education and Science of July 20, 2018 (Journal of Laws of 2018, item 1668) and on this basis I am applying for admission of Mr. Amjad Iqbal to the next stages of the doctoral thesis.

