

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 utylitarnego 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 wchodzi 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 wtórych 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 skrótkowo 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 wymienilibym 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 Iqbała do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

S/La