



**Wydział Inżynierii Materiałowej**  
Politechnika Warszawska

Warszawa, 03 stycznia 2024 r.

Prof. dr hab. inż. Dariusz Oleszak  
Wydział Inżynierii Materiałowej  
Politechnika Warszawska

### **RECENZJA**

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Łukasza PYCLIKA  
pt. „**Technologiczne podstawy zwiększenia żaroodporności  
monokrystalicznego stopu Rene’N5**”

wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Bogusława Mendali, prof. PŚI.

*Niniejsza recenzja została opracowana na zlecenie Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej prof. dr hab. inż. Marii Sozańskiej, w związku z uchwałą Rady Dyscypliny nr 135/2023 z dnia 24 października 2023 roku (pismo z dnia 31 października 2023 roku)*

#### **Ogólna charakterystyka pracy**

Praca doktorska Pana mgr. inż. Łukasza Pyclika, napisana pod opieką dr hab. inż. Bogusława Mendali, prof. PŚI., dotyczy opracowania technologicznych podstaw zwiększenia żaroodporności monokrystalicznego stopu Rene’N5. Autor, wykorzystując komercyjne elementy silnika lotniczego z nadstopu niklu, przeprowadził badania wpływu parametrów procesu aluminiowania na uzyskane warstwy aluminidkowe, w kontekście prób długotrwałej eksploatacji. Praca, napisana w języku polskim, ma układ klasyczny i składa się z dwóch zasadniczych części, tj. przeglądu literatury i części badawczej. Praca wydana jest w formie monografii, liczy

168 stron, składa się z 7 rozdziałów, bibliografii, streszczenia w języku polskim i angielskim oraz spisu tabel i rysunków.

W rozdziale zatytułowanym „Przegląd literatury” Autor opisał wymagania stawiane elementom silników lotniczych, materiały wykorzystywane w konstrukcji silników lotniczych, szczegółowo przedstawił charakterystyki nadstopów niklu oraz metody ochrony elementów turbin silników lotniczych.

Po przeglądzie literaturowym Doktorant przedstawił cel i zakres pracy, ze szczególnym uwzględnieniem problemu technologicznego do rozwiązania w ramach działalności firmy Avio Polska, albowiem doktorat realizowany był w formule doktoratu wdrożeniowego w ramach programu MNiSzW. Kolejny rozdział pracy przedstawia zastosowane metody badawcze. Wyniki badań opisano w dwóch rozdziałach, związanych z badaniami efektywności osadzania warstw aluminiowych oraz zwiększenia odporności na utlenianie. Czytelność rozprawy byłaby lepsza, gdyby wyniki badań zamieszczono np. w sekwencji: proces wyjściowy, procesy laboratoryjne, proces zmodyfikowany. W zastosowanym podziale wyniki badań odporności na utlenianie i właściwości zmęczeniowych stopu wyjściowego (materiał niepokryty) znalazły się w rozdziale „4. Metody badawcze”.

Autor odnosi się do 92 pozycji literaturowych. Odwołania obejmują czasopisma naukowe, podręczniki akademickie oraz strony internetowe. Spis cytowanej literatury jest sporządzony starannie. Przegląd literatury świadczy o bardzo dobrej orientacji Doktoranta w temacie, a uzyskane wyniki są dobrze ułożone na tle osiągnięć innych autorów.

### **Ocena doboru tematyki, celu i zakresu rozprawy**

Elementy konstrukcyjne pracujące w strefie gorącej silników lotniczych wykonywane są najczęściej z nadstopów niklu, zapewniających wysoką żaroodporność. W celu podwyższenia odporności na utlenianie wykorzystuje się metody gazowe (CVD) i „out-of-pack” do nanoszenia aluminiowych warstw i powłok ochronnych. Wspomniane stopy i techniki są szeroko opisywane w aspekcie badań podstawowych prowadzonych na prostych geometrycznie próbkach i w skali laboratoryjnej. Przegląd literatury pozwolił Doktorantowi na stwierdzenie, że brak jest badań prowadzonych na rzeczywistych elementach silnika, takich jak łopatki i kierownice turbiny oraz prób prowadzonych na instalacjach przemysłowych. Z tego

też powodu wybór tematyki rozprawy uznać należy za niezwykle trafny i istotny z aplikacyjnego punktu widzenia, a także wpisujący się w nurt współczesnej inżynierii materiałowej.

Cel i zakres rozprawy zdeterminowane zostały przez uwarunkowania doktoratu wdrożeniowego w ramach współpracy z firmą Avio Poland. Podjęto się próby technologicznego zwiększenia żaroodporności warstw aluminiowych na powszechnie stosowanym monokrystalicznym stopie niklu Rene'5N, warstw wytworzonych na kierownicy turbiny niskiego ciśnienia. Zakres badań obejmował osadzanie warstw aluminiowych standardowych i w procesie zmodyfikowanym oraz charakterystykę wytworzonych warstw. Analiza raportów wskazała na potrzebę modyfikacji procesu technologicznego stosowanego w firmie Avio w kierunku zwiększenia zawartości glinu w warstwie i zwiększenia grubości samej warstwy, a dodatkowo ograniczenia poziomu zanieczyszczeń. W świetle powyższych faktów przyjętą przez Doktoranta koncepcję badań uznać należy za nowatorską i jak najbardziej uzasadnioną. Zastosowany przez Doktoranta zestaw technik i narzędzi badawczych pozwolił w pełni scharakteryzować wytworzone materiały i zrealizować cel pracy.

### **Ocena merytoryczna pracy**

Rozprawę rozpoczyna bardzo dobrze napisana i obszerna część literaturowa, w której Autor na początku opisuje szczegółowo rozwój materiałów stosowanych na elementy silników lotniczych w aspekcie temperatury pracy, nowych rodzajów powłok i metod chłodzenia. Przedstawia wymagania stawiane wykorzystywanym materiałom, dotyczące żarowytrzymałości i żaroodporności, odporności na utlenianie i korozję wysokotemperaturową, zmęczenia termicznego, wytrzymałości właściwej, stabilności właściwości mechanicznych i łatwości przygotowania półfabrykatów znanymi metodami wytwarzania. Następnie charakteryzuje kolejne generacje nadstopów niklu, ich skład chemiczny, skład fazowy i mikrostrukturę. Na tej podstawie dokonuje uzasadnienia wyboru do badań nadstopu Rene'N5, który wykazuje największą odporność na utlenianie, pomimo relatywnie słabszej odporności na pełzanie. W kolejnym podrozdziale Doktorant porusza zagadnienie wpływu zanieczyszczeń, w szczególności siarki, na odporność na cykliczne utlenianie i kreśli możliwości ograniczenia szkodliwego wpływu siarki poprzez zastosowanie odpowiednich

dotyków stopowych (La, Y, Zr). Kolejna obszerna część pracy dotyczy metod ochrony elementów turbin lotniczych poprzez stosowanie konwencjonalnych warstw dyfuzyjnych na bazie fazy NiAl (ewentualnie modyfikowanych platyną) lub natryskiwanie cieplne powłok MCrYAl (M = Ni, Co) bazujących na fazach NiAl i  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al lub  $\gamma$ . W końcowej części teoretycznej rozprawy Doktorant charakteryzuje różne procesy nanoszenia powłok, podając ich wady i zalety, a także zwracając uwagę na szczegóły stosowanych procesów technologicznych (metoda kontaktowo-gazowa, metoda „out-of-pack”), które istotnie wpływają na utworzone warstwy aluminidkowe jeśli chodzi o ich grubość i mikrostrukturę, co wpływa na istotne właściwości, np. kruchość.

Pomimo wielu doniesień literaturowych na temat odporności na utlenianie i wpływu poszczególnych pierwiastków na odporność na korozję wysokotemperaturową, a także aluminidkowych warstw ochronnych promujących tworzenie pasywnej zgorzeliny tlenku glinu, dostępne dane są dalece niepełne. Dotyczą zazwyczaj wpływu czasu, temperatury i atmosfery procesu na uzyskane warstwy (grubość, skład chemiczny, mikrostruktura) i prowadzone są na prostych geometrycznie próbkach obrabianych na instalacjach w skali laboratoryjnej. Takie podejście nie uwzględnia wpływu realnych warunków produkcyjnych, takich jak przestrzeń robocza, liczba i ułożenie komponentów, jakość powierzchni czy geometria elementów.

Z punktu widzenia dalszych etapów pracy, omówiony wyżej, bardzo dobrze napisany rozdział, jest kluczowy, pozwolił bowiem na sformułowanie celu i zakresu pracy. Cel pracy został sformułowany bardzo klarownie i precyzyjnie: zwiększenie żaroodporności warstw aluminidkowych wytwarzanych na monokrystalicznym nadstopie niklu Rene'5N poprzez modyfikację parametrów procesu aluminowania stosowanego w firmie Avio Polska Sp. z o.o., co doskonale wpisuje się w formułę doktoratu wdrożeniowego. Przedstawiony powyżej cel pracy wynikał nie tylko z analizy literaturowej stanu zagadnienia, ale także z analizy raportów i dokumentacji procesów prowadzonych w firmie, które sugerowały możliwość zwiększenia grubości warstw i zawartości glinu w warstwie. Uzyskane warstwy zostały zweryfikowane nie tylko poprzez badania mikrostruktury, ale także izotermicznego i cyklicznego utleniania oraz nisko cyklicznego zmęczenia.

W kolejnym rozdziale Autor opisuje procesy aluminowania dyfuzyjnego z wykorzystaniem instalacji laboratoryjnej (WIM PŚI.) i przemysłowej (Avio Polska),

przeprowadzoną obróbkę cieplną elementów (przesycanie i starzenie), procedury procesów cyklicznego i izotermicznego utleniania oraz nisko cyklowych badań zmęczeniowych. Całość uzupełnia charakterystyka wyjściowych materiałów użytych w badaniach (skład chemiczny, skład fazowy, mikrostruktura) oraz wyniki badań odporności na utlenianie stopu i właściwości zmęczeniowych bez warstwy aluminiidkowej (materiał niepokryty) jako punkt odniesienia.

Część stricte doświadczalna pracy obejmuje wyniki badań uzyskane dla warstw ochronnych otrzymanych w procesie wyjściowym (standardowy proces produkcyjny stosowany w firmie Avio, niskoaktywny, wysokotemperaturowy), procesie laboratoryjnym i w procesie zmodyfikowanym.

Pierwszy z wymienionych procesów dawał warstwę o grubości około 50 mikrometrów, z zawartością glinu na poziomie 30 % mas., zgodną z wymaganiami. Próby cyklicznego utleniania w temperaturze 1100°C, skutkujące ciągłą warstwą tlenków, dały rezultaty gorsze niż dla materiału niepokrytego (większy ubytek masy), natomiast liczba cykli do zniszczenia w temperaturze 1093°C dała lepsze wyniki niż dla materiału niepokrytego.

W kolejnym etapie pracy Doktorant przeprowadził 14 procesów laboratoryjnych, zmieniając parametry procesowe (czas, temperatura, ciśnienie w retorcie, przepływ argonu, ilość i rodzaj aktywatora). Olbrzymi pakiet uzyskanych wyników pozwolił na stwierdzenie, że wydłużenie czasu procesu, wzrost temperatury i wzrost ciśnienia prowadziły do przyrostu grubości warstwy, z proporcjonalnym wzrostem poszczególnych stref addytywnej i dyfuzyjnej. Większy przepływ argonu także sprzyjał tworzeniu się warstwy.

Istotne wyniki przyniosły badania doboru aktywatora i typu donora, bowiem w procesie przemysłowym w firmie Avio stosowany jest  $\text{NH}_4\text{F}$  i donor Cr/Al 70/30%. Natomiast w procesach laboratoryjnych Doktorant wykorzystał aktywator  $\text{AlF}_3$  i donor Cr/Al 56/44%, co potem zostało zweryfikowane w procesie zmodyfikowanym. Cenną częścią badań są też wyniki dotyczące wpływu przestrzeni roboczej, geometrii elementów i jakości ich powierzchni na uzyskane wyniki.

Analiza wszystkich wyników prób technologicznych i badań uzyskanych przez Doktoranta pozwoliła na zdefiniowanie nowych parametrów procesu zrealizowanych w zmodyfikowanym procesie przemysłowym w firmie Avio. Do zakresu modyfikacji włączono zmiany aktywatora i donora oraz podniesienie jakości powierzchni elementów. Z powodów ekonomicznych lub konstrukcyjnych nie zmieniano

parametrów procesów cieplnych, aranżacji przestrzeni roboczej i zmiany geometrii elementów.

Charakterystyka warstw ochronnych uzyskanych w procesie zmodyfikowanym wykazała, że warstwy miały zwiększoną grubość z ok. 50 do ok. 70 mikrometrów, zwiększoną zawartość Al z 30 do 35% mas., przy zachowaniu strefy addytywnej i „blue zone”. Badania cyklicznego utleniania wykazały, iż warstwa aluminidkowa z procesu zmodyfikowanego wykazuje lepsze właściwości, a zmiana masy po 100 cyklach została zredukowana o 23% w stosunku do procesu wyjściowego. Z kolei badania niskocyklowego zmęczenia wykazały brak istotnych różnic dla niższych temperatur (649 i 871°C), a zdecydowaną poprawę właściwości warstwy aluminidkowej uzyskanej w procesie zmodyfikowanym dla badań w temperaturze wyższej (1093°C).

Kolejny zestaw badań prowadzący do zwiększenia odporności na utlenianie dotyczył wytworzenia warstw aluminidkowych modyfikowanych platyną. Wyniki badań cyklicznego utleniania pokazały, iż warstwa ta charakteryzowała się najlepszymi właściwościami w porównaniu z warstwami ze wszystkich badanych procesów. Natomiast wyniki badań niskocyklowego zmęczenia wykazały brak istotnego wpływu na liczbę cykli do zniszczenia, niezależnie od temperatury badania.

Zrealizowany program badań, z wykorzystaniem odpowiednich technik i narzędzi badawczych, pozwolił Doktorantowi na pełne scharakteryzowanie badanych materiałów z punktu widzenia realizacji celów rozprawy.

W toku realizacji bardzo obszernego programu badań Autor uzyskał szereg interesujących wyników, a za najważniejsze osiągnięcia rozprawy doktorskiej recenzent uważa:

1. Wykazanie możliwości modyfikacji procesu aluminiowania w warunkach przemysłowych przy zachowaniu parametrów obróbki cieplnej dla stopu monokrystalicznego Rene’N5;
2. Zwiększenie żaroodporności warstw aluminidkowych wytworzonych na monokrystalicznym nadstopie niklu Rene’N5 w porównaniu do warstw z procesu wyjściowego (dwukrotnie większa odporność na utlenianie);
3. Uzyskanie znakomitego wzrostu odporności na utlenianie warstw aluminidkowych modyfikowanych platyną, przy zachowaniu właściwości

zmęczenia w podwyższonych temperaturach porównywalnych z procesem wyjściowym i zmodyfikowanym.

Na podstawie przedstawionej do oceny pracy, nasuwają się recenzentowi następujące pytania skierowane do Autora:

1. Jaki był błąd wyznaczania (szacowania) grubości warstw aluminidkowych ze zdjęć SEM?
2. Na jakiej podstawie stwierdzono, że w przypadku warstw modyfikowanych platyną, warstwa ma budowę dwufazową (Ni, Pt)Al + PtAl<sub>2</sub> ? Na str. 134 zamieszczono jedynie rys. 117 ukazujący powierzchniowy rozkład pierwiastków (mapping).
3. Co jest powodem bardzo dużego wzrostu grubości warstwy aluminidkowej modyfikowanej platyną (do ponad 100 mikrometrów) w porównaniu z warstwami bez platyny, przy stosowaniu tych samych parametrów procesu ?
4. Jak wygląda z ekonomicznego punktu widzenia firmy zastosowanie platyny w procesie produkcyjnym wytwarzania warstw?
5. Znacznie większy ubytek masy w próbie cyklicznego utleniania materiału niepokrytego i z warstwą z procesu wyjściowego (str.93, rys. 82) Autor tłumaczy trzema możliwymi mechanizmami, związanymi z (1) przemianą martenzytyczną, (2) wpływem siarki lub (3) odpornością na korozję wysokotemperaturową typu pierwszego. Który z tych mechanizmów, zdaniem Autora, odgrywa tu decydującą rolę (w odniesieniu do badanego stopu)?

### **Strona edytorska rozprawy i uwagi językowe**

Recenzowana rozprawa Pana mgr inż. Łukasza Pyclika liczy 168 stron, zamieszczono w niej 35 tabel i 126 rysunków, z czego 83 ilustrują wyniki badań przeprowadzonych przez Autora. Praca została zredagowana i napisana bardzo starannie, poprawnym językiem, prezentowane wykresy i tabele są czytelne, a materiał ilustracyjny – bardzo dobrej jakości. Doktorant odnosi się w pracy do 92 dobrze dobranych odnośników literaturowych. Zwraca uwagę staranne przygotowanie rysunków i wykresów, z pełnym opisem także w podpisach, co bardzo ułatwia odbiór pracy. Praca zawiera nieliczne błędy edytorskie i niezręczności językowe, recenzent znalazł zaledwie kilka:

- ostatnim numerowanym rozdziałem powinny być „7. Wnioski końcowe”; bibliografia, spis rysunków i spis tabel nie powinny być opatrzone kolejnym numerem rozdziału;
- str. 18 „dyslokacje powstałe na skutek działania temperatur bądź naprężeń przemieszczają się między wydzieleniami fazy  $\gamma'$ , czyli w przestrzeniach zajmowanych przez fazę  $\gamma$ ”;
- str. 25 „właściwości te zawdzięczają specyficznej mikrostrukturze składającej się z frakcji o dużej objętości (>50%) fazy  $\gamma'$  (struktura L12) wzmacniających wydzielań osadzonych spójnie w nieuporządkowanej FCC matrycy  $\gamma$  z dużą zawartością roztworu stałego”.

Wymienione uwagi nie wpływają na wysoką ocenę pracy.

### **Ocena końcowa**

W podsumowaniu mojej oceny stwierdzam, że Pan mgr inż. Łukasz Pyclik otrzymał w swojej pracy oryginalne wyniki badań, dowiódł umiejętności stosowania różnych technik badawczych, wykazał się umiejętnością planowania eksperymentu oraz analizy uzyskanych wyników. Uważam, że recenzowana rozprawa zawiera nowe, wartościowe i oryginalne rezultaty, istotnie poszerzające wiedzę naukową o możliwościach zwiększenia odporności na utlenianie nadstopów niklu za pomocą aluminidkowych warstw ochronnych. Na podkreślenie zasługuje także przeprowadzona przez Doktoranta analiza wpływu technologicznych parametrów procesowych na uzyskane warstwy, np. konstrukcja przestrzeni roboczej czy sposób ułożenia i liczba elementów w procesie aluminiowania, co znakomicie podkreśla formułę doktoratu wdrożeniowego

Podsumowując, przedłożona do recenzji praca doktorska wykonana przez Pana mgr inż. Łukasza Pyclika spełnia w mojej opinii wymagania zawarte w odpowiednich przepisach prawa, stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora, wnioskuję zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Podpisał: prof. dr hab. inż. Dariusz Oleszak