

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Sebastiana Oliwera Juchy pt.
„Rola budowy wewnętrznej warstwy ceramicznej w kreowaniu właściwości
użytkowych powłokowych barier cieplnych”.**

Wybór tematu badań

Intensywne prace nad wytwarzaniem i właściwościami termicznych barier ochronnych trwają od lat pięćdziesiątych. W początkowych okresach używano lakiery frytowe, później zaczęto stosować tlenki glinu i cyrkonu stabilizowanego tlenkiem wapnia lub magnezu. Głównym problemem materiałowym, który ograniczył stosowanie tych tworzyw były przemiany fazowe, związane ze zmianą objętości dające w efekcie destruktywne naprężenia w materiale. Obecnie stosuje się wielowarstwowe powłokowe bariery cieplne TBC (TBC – ang. Thermal Barrier Coatings) złożone z dwóch lub więcej warstw, w skład których wchodzi tlenek cyrkonu stabilizowany itrem oraz warstwy aluminiidkowe modyfikowane platyną lub warstwy złożone z wieloskładnikowych stopów typu MeCrAlY wytwarzane zazwyczaj metodami fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD).

Ze względu na ogromne znaczenie aplikacyjne warstw TBC badania nad ich efektywnym wytwarzaniem prowadzone są w wielu ośrodkach krajowych i zagranicznych. Współczesne oczekiwania przemysłu energetycznego w zakresie tworzenia bardziej wydajnych i sprawnych turbin gazowych oraz przemysłu lotniczego w obszarze nowych mocniejszych silników powodują, że temperatury pracy tych urządzeń muszą być coraz wyższe. Ograniczeniem tych wymagań są materiały, które muszą wytrzymać długotrwałe warunki pracy w temperaturach znacznie przekraczających 1200°C, w środowisku agresywnym wytworzonym podczas spalania paliwa gazowego lub ciekłego.

W związku z tym istnieje nagła konieczność opracowywania coraz lepszych systemów tworzenia TBC. Współczesna inżynieria materiałowa stwarza interesujące możliwości opracowania nowych tworzyw, które mogłyby sprostać wymaganiom przemysłu energetycznego i lotniczego. Te możliwości wykorzystał mgr inż. Sebastian Jucha w swojej rozprawie doktorskiej. Udokumentował badania, które są interesujące pod względem poznawczym i potrzebne ze względów czysto praktycznych. Wykazał, że techniką natrysku plazmowego APS jest możliwe otrzymanie nowych jakościowo powłok o własnościach użytkowych lepszych niż te używane obecnie na rynku. Biorąc to pod uwagę przypuszczam, że rezultaty pracy doktoranta spotkają się z szerokim zainteresowaniem odbiorców, tym bardziej, że mają charakter kompleksowy gdyż łączą w sobie elementy badań materiałowych i technologii wytwarzania.

Cel i zakres pracy

Pan Sebastian Jucha podjął się realizacji ambitnego celu jakim było wytworzenie i zbadanie powłok TBC zawierających cyrkonian samaru charakteryzujących się przejściową strefą kompozytową typu $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7+8\text{YSZ}$. Zastosował metodę natrysku ciepłego APS, dzięki której otrzymał warstwy o wysokiej trwałości eksploatacyjnej w warunkach oddziaływania ciekłych osadów solnych.

Na uwagę zasługuje: przemyślane zaplanowanie pracy eksperymentalnej i dobranie właściwych technik badawczych przez doktoranta. Zastosował metodę natrysku plazmowego, która obecnie stanowi szeroko stosowaną technologię dla celów uszlachetniania i polepszania własności użytkowych powierzchni roboczych: narzędzi geotechnicznych, części maszyn, silników cieplnych w tym odrzutowych, turbin oraz innych generatorów energetycznych. Technologia natrysku plazmowego to obecnie skuteczna i efektywna metoda stosowana do otrzymywania powłokowych barier cieplnych, której cechą charakterystyczną są nierównowagowe warunki syntezy. W efekcie wytworzona warstwa posiada specyficzną mikrostrukturę, skład fazowy i budowę wewnętrzną uzależnioną od warunków procesu. Nierównowagowe procesy są trudne do kontroli, a sama warstwa o składzie polifazowym jest często niehomogeniczna lub wykazuje słabą adhezję do podłoża. Na podstawie przedstawionych w rozprawie rezultatów stwierdzam, że doktorant wywiązał się z zadania otrzymania nowych jakościowo warstw w sposób bardzo dobry. Otrzymał powłoki o zwartej mikrostrukturze, założonym składzie fazowym i homogenicznej budowie.

Drugi etap prac obejmował zbadanie własności użytkowych powłok w tym przewodnictwa cieplnego, odporności na utlenianie, obserwacji zjawisk zachodzących w strefie TGO, odporności na korozję wysokotemperaturową w ciekłych osadach solnych zawierających głównie Na_2SO_4 . Doktorant przedstawił z tej części badań obszerny raport zawierający interesujące pod względem poznawczym i naukowym wyniki. Uzyskano dane, które potwierdzają przydatność uzyskanych powłok pod względem aplikacyjnym, szczególnie w aspekcie ich trwałości eksploatacyjnej. Uważam, że jest to oryginalne osiągnięcie autora rozprawy i tym samym tworzące nową wiedzę w zakresie literatury przedmiotu. Doktorant udokumentował w swojej rozprawie, że otrzymane powłoki mają właściwości lepsze niż komercyjnie stosowany materiał 8YSZ.

Zaplanowany i zrealizowany przez doktoranta plan prac eksperymentalnych jest kłamrowy rozpoczynający się od syntezy warstwy, następnie kontroli warunków procesu, a kończący się na przedstawieniu właściwości cieplnych i odporności korozyjnej oraz możliwości aplikacyjnych wytworzonej powłoki. Stanowi wręcz modelowy przykład badań wykonywanych w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Po przeczytaniu przedstawionego do recenzji manuskryptu stwierdzam, że jest to dojrzała rozprawa doktorska, której zakres odpowiada dobrym standardom ogólnie przyjętym dla tego typu prac.

Redakcja i układ rozprawy

Praca zawiera 151 ponumerowanych stron, 92 rysunki, 14 tabel oraz 195 pozycje literaturowe. Napisana jest poprawnym językiem naukowym, zwięzłym i zrozumiałym bez używania nadmiernej ilości przymiotników. Recenzent dopatrzył się kilku uchybień słownych,

których używa się czasem w potocznym języku, natomiast nie można ich zaakceptować w manuskrypcie rozprawy doktorskiej. Należą do nich wyrażenia typu „jako iż” (str. 129, str. 139) „iż owa” (str. 49), „owej” (str. 56) „drobinki nie przetopione” (str. 78). Tytuł rozdziału 2.3.2, który brzmi: „*Charakterystyka powłok natryśniętych*”, także należy uznać za dość niezgrabny i powinien być sformułowany w odmienny sposób. W rozprawie znajdują się powtórzenia myślowe i tekstowe odnośnie stosowanej aparatury i obserwacji materiału do badań. Znajdują się na stronach: 48 i 59. Redakcja pracy jest staranna, rysunki i tabele trafnie dokumentują tekst manuskryptu, jednakże w podpisach rysunków i tabel próżno szukać jakichkolwiek znaków interpunkcyjnych. Pomimo to, uważam, że powyższe uwagi nie mają charakteru krytycznego, ale stanowią wskazówkę dla doktoranta, aby w przyszłości dopełnił większej staranności w przygotowaniu tekstu pod względem gramatycznym i unikał lapsusów językowych.

Układ pracy podzielono klasycznie na dwie części, z których pierwsza zawiera obszerny przegląd literatury, a druga rezultaty eksperymentalne i ich dyskusję. Rozprawa kończy się wnioskami sformułowanymi na podstawie uzyskanych wyników. Taki podział rozprawy pozwolił na gruntowne zorientowanie się recenzentowi w poziomie przygotowania teoretycznego i w umiejętnościach doświadczalnych doktoranta. W obu przypadkach stwierdzam, że jest on bardzo wysoki, a sama praca nacechowana jest imponującą ilością faktów doświadczalnych i cytowań literaturowych.

Ocena rozprawy

Część teoretyczna manuskryptu została opisana na 37 stronach, co stanowi ok. ¼ całości rozprawy. Wydaje się, że ta proporcja jest dla tego typu prac właściwa. Autor w sposób zdyscyplinowany opisuje kolejno powłokowe bariery cieplne, przewodnictwo cieplne materiałów i mechanizmy degradacji TBC z uwzględnieniem naprężeń termicznych, korozji w ciekłych osadach solnych i depozytach piasku. Opis merytoryczny jest wystarczająco szczegółowy zawiera trafnie wybrane cytowania literaturowe i tym samym dokumentuje szeroką wiedzę autora z zakresu fizykochemii ciała stałego. Część literaturowa kończy się rozdziałem zbieżnym z tematyką pracy eksperymentalnej. Zawarte są tam informacje na temat cyrkonianu samaru, jego struktury i właściwości. Tekst rozdziałów został napisany w sposób encyklopedyczny, dość zwięzły i w sposób przekonujący pokazuje czytanie autora w przedmiocie rozprawy.

Analizując informacje zawarte w części pierwszej manuskryptu stwierdzam, że doktorant ambitnie i dość dokładnie mierzy się z wieloma zagadnieniami teoretycznymi podejmując czasami tematykę, którą powinien głębiej przeanalizować. Na przykład podrozdział 1.5.2 pt. „*Spiekanie wysoko temperaturowe porowatej mikrostruktury*” zawiera tylko jeden akapit, na pół strony, w którym występują dyskusyjne sformułowania. Należą do nich: (a) cyt. „*Spiekanie wpływa na uściślenie wiązań między natryśniętymi cząstkami.*” – chodzi zapewne o tworzenie się szyjki spiekania tworzącej granicę międzyziarnową; (b) cyt. „*Brak naturalnych porów....*” – nie ma porów naturalnych przy analizie procesów spiekania.

Podsumowując część teoretyczną, stwierdzam że pomimo wszystko, to świetnie zebrany i skomponowany przegląd literatury. Pan mgr inż. Sebastian Jucha wykazał swoją determinację w studiach literaturowych, a cytowane dane na temat powłok TBC i cyrkonianu samaru często opatrzone są własnym komentarzem, co podkreśla samodzielność badawczą autora. Na uwagę zasługuje spójny charakter rozdziałów literaturowych i eksperymentalnych rozprawy.

Cel pracy oraz program badań jest jednym z mocnych stron pracy. Doktorant opisał szczegółowo cel i tezę (podrozdział 2.1), tym samym recenzent czytając rozprawę nie miał ani przez chwilę wątpliwości nad właściwym podejściem autora do rozwiązania problemu badawczego. Równie przekonująco jest opisana metodyka badań ze szczegółowym opisaniem wykorzystanej aparatury (podrozdział 2.2). Materiał do badań opisany w podrozdziale 2.3 został także opisano w sposób szczegółowy, chociaż recenzent doszukał się kilku nieprawidłowych sformułowań typu: cyt. „Proszek $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ charakteryzował się niską gładkością powierzchni.” – proszek nie można charakteryzować gładkości powierzchni. Inny przykład cyt. „Obserwowana morfologia wskazuje na zastosowanie procesu aglomeracji i spiekania podczas ich wytwarzania” – spiekanie wyjątkowo rzadko służy do syntezy, ten proces stosuje się do wytwarzania polikryształów. Patrząc na morfologie proszków $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ i 8YSZ przedstawione na rysunkach odpowiednio nr 13 i nr 14, widać wyraźnie, że jest to granulata otrzymywana zwykle w celu ograniczenia procesu pylenia i ułatwienia czynności technologicznych takich jak prasowanie czy transport. Szkoda, że doktorant nie użył terminu granulata w stosunku do substratów proszkowych. Niezrozumiałe jest także podawanie wielkości naprężeń sieciowych występujących w analizowanych proszkach, a przedstawione w tabeli nr 5.

Niewątpliwym osiągnięciem pracy jest wytworzenie dość zwartych powłok kompozytowych TBC, których budowa i skład fazowy został opisany w podrozdziale nr 2.3.2, a mikrostruktura przedstawiona na rysunkach nr 21, nr 24, nr 25 i nr 26. Także wykonanie ilościowej analizy chropowatości powierzchni przedstawione na rysunku nr 27 należy uznać za potrzebne i dobrze dokumentujące właściwości powłok. Pewien niedosyt budzi dość lakoniczny komentarz autora na temat pęknięć występujących w otrzymanych warstwach. Stwierdzenie, że pęknięcia (powstałe zapewne na skutek naprężeń I bądź II rodzaju) mogą pozytywnie lub negatywnie wpływać na warstwę w zależności czy są wertykalne, czy horyzontalne – jest niewystarczające. W tym wypadku powinna zostać przeprowadzona głębsza analiza merytoryczna. Tę uwagę można by uznać za marginalną gdyby nie fakt, że pęknięcia powłoki TBC wpływają w zasadniczy sposób na jej trwałość, odporność korozyjną i własności użytkowe.

Na pochwałę zasługują analizy mikrostruktury powłok wykonane metodą EBSD. Analizy te uwiaryściły orientację i wielkość krystalitów w obszarach warstwy 8YSZ i $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Mapy dyfrakcyjne wykazały, że warstwa zawierająca cyrkonian samaru charakteryzowała się jednorodną drobną mikrostrukturą, natomiast obszary bogate w 8YSZ

cechował silny niejednorodny rozkład wielkości krystalitów. Są to precyzyjnie i dobrze wykonane analizy EBSD.

Następne prace doktoranta zmierzały do określenia własności cieplnych barier TBC. W tym celu wykonał szereg pomiarów dyfuzyjności cieplnej warstw i następnie obliczył współczynniki ich przewodności cieplnej. Interpretacja tych rezultatów nie jest prosta, gdyż badany materiał jest wielofazowy, a każdy składnik mikrostruktury wliczając w to pory i granice międzyziarnowe powoduje zaburzenia propagacji fali fononowej dając w efekcie zmiany wartości tego współczynnika. Autor dokonał analiz tego zjawiska w sposób dość wnikliwy przedstawiając dyskusję w podrozdziale 3.1.

Zwieńczeniem pracy doktoranta było zbadanie odporności na utlenianie wysokotemperaturowe i odporność na korozję w solach Na_2SO_4 wytworzonych warstw. Dokonano analizy wewnętrznej strefy TGO, przyrostu jej grubości i zmian budowy fazowej. Autor słusznie stwierdza, że zmiany grubości strefy TGO, są miejscami generującymi wysokie naprężenia w materiale, czego finalnym skutkiem jest delaminacja i radykalne obniżenie adhezji powłoki. Uważam, że te badania są największym osiągnięciem pracy doktoranta wliczając w to wnikliwą analizę rozkładu struktur kompozytowych typu $\text{Sm}_2\text{ZrO}_7 + 8\text{YSZ}$ z tworzeniem faz przejściowych. Wnioski z tej części pracy mogą być podstawą do przyszłych dalszych prac aplikacyjnych i wniosków projektowych. Na zakończenie rozprawy umieszczono wnioski końcowe i stwierdzenie, że teza pracy została udowodniona. Recenzent zgadzając się z opinią doktoranta, chciałby również podkreślić, że praca została zrealizowana przez doktoranta w sposób właściwy, a uzyskane wyniki są wartościowe i posiadają duży potencjał aplikacyjny.

Podsumowanie

Po analizie rozprawy doktorskiej mgr inż. Sebastiana Oliwera Juchy pt. „Rola budowy wewnętrznej warstwy ceramicznej w kreowaniu właściwości użytkowych powłokowych barier cieplnych” stwierdzam, że spełnia ona wymogi stawiane przez ustawę z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z tym wnoszę do Komisji o dopuszczenie mgr inż. Sebastiana Oliwera Juchy do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Wysoki poziom naukowy, właściwa interpretacja uzyskanych wyników, szeroki zakres wykonanych prac oraz dotychczasowe zdobyte doświadczenie doktoranta upoważniają mnie do wystąpienia z wnioskiem o wyróżnienie tej rozprawy doktorskiej.

Z poważaniem

Dariusz Kata



