

**Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski**

ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów

tel.: (+48) 501 494 301

e-mail: karolus@us.edu.pl

**Recenzja pracy doktorskiej Pana mgr inż. Michała Stopyry,  
pt.: *Równowaga faz w układzie  $ZrO_2-RE_2O_3-RE'_2O_3$  a możliwości obniżania  
przewodnictwa cieplnego wybranej ceramiki.***

Tematyka pracy doktorskiej Pana mgr. inż. Michała Stopyry związana jest z poszukiwaniem i zaprojektowaniem nowych materiałów z potrójnego układu równowagi fazowej  $La_2O_3-Gd_2O_3-ZrO_2$  oraz zbadaniem wpływu różnych czynników strukturalnych oraz mikrostrukturalnych na ich przewodnictwo cieplne.

Niniejsza praca wpisuje się w nurt aktualnych badań z zakresu inżynierii materiałowej, poświęconych poszukiwaniu nowych rozwiązań mających na celu otrzymanie materiałów stosowanych na warstwę izolacyjną powłokowych barier cieplnych, które wykazują jak najniższe przewodnictwo cieplne i co za tym idzie mogą efektywnie pracować w temperaturze powyżej 1200°C.

Jedną ze stosowanych obecnie koncepcji jest nałożenie na powierzchnię pracującego elementu tak zwanej powłokowej bariery cieplnej (j. ang. *thermal barrier coating* – TBC). Jej wierzchnia warstwa wykonana jest z materiału ceramicznego o niskim przewodnictwie cieplnym, dzięki czemu może przejąć na siebie obciążenie termiczne. Typowym przykładem takiego materiału jest tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru (YSZ). Stwierdzono jednak, że zastosowanie nowych materiałów, np. cyrkonianów metali ziem rzadkich  $RE_2Zr_2O_7$  pozwoliłoby na pracę w wyższej temperaturze. Ich zaleta polega przede wszystkim w niższym współczynniku przewodnictwa cieplnego, wyższej stabilności termicznej i lepszej odporności na spiekanie. I tak, niniejsza praca skupia się na podstawowych aspektach związanych z rozwojem tego typu materiałów

*Karolus* 1

Przedstawiona rozprawa liczy 166 stron i podzielona jest na 6 rozdziałów plus Wprowadzenie, Posumowanie i Literaturę zawierającą 104 pozycje literaturowe (93 artykuły w większości z uznanych czasopism o zasięgu międzynarodowym, 2 książki, 2 wykłady, 5 stron internetowych i publikacje o zasięgu polskim).

Praca ma typowy układ, z podziałem na część teoretyczną, w której scharakteryzowano tlenki  $A_2B_2O_7$ , równowagę fazową w układach  $ZrO_2-RE_2O_3$  i wpływ struktury i mikrostruktury na przewodnictwo cieplne oraz część badawczą, w której przedstawiono cel, zakres pracy oraz wyniki badań wraz z wnioskami. W tej części znalazły się rozdziały dotyczące szczegółowej charakterystyki metodyki badawczej (rozdział 3, str. 62), termodynamicznego opisu układu równowagi  $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$  (rozdział 4, str. 75), opisu opracowanej przez Autora procedury syntezy materiałów przeznaczonych do badań przewodnictwa cieplnego (rozdział 5, str. 105) oraz przedstawienie swoich wyników badań, gdzie analizowano wpływ porowatości, metod otrzymywania materiału, warunków spiekania na przewodnictwo cieplne. Finalnie, Autor przedstawia koncepcję opracowania składu chemicznego materiałów potencjalnie wykorzystywanych jako wysokotemperaturowa warstwa izolacyjna.

Do mocnych stron pracy należy niewątpliwie zaliczyć opracowanie potrójnego układu równowagi  $La_2O_3-Gd_2O_3-Zr_2O_2$ . Zastosowano tutaj metodę CALPHAD a wyniki obliczeń teoretycznych zweryfikowano porównując je z wynikami eksperymentalnymi. W efekcie wybrano skład, który w założeniu maksymalizuje wymienione wyżej czynniki pozwalające na obniżenie przewodnictwa cieplnego. Zaproponowany skład  $0.66ZrO_2-0.17LaO_{3/2}-0.17GdO_{3/2}$  charakteryzuje się dwufazową strukturą, gdzie w miejsce  $La_{3+}$  podstawiane są zarówno kationy  $Gd_{3+}$  jak i  $Zr_{4+}$ , dzięki czemu uzyskano efekt tzw. *rattlingu*. Doktorant w swojej pracy, dzięki opracowanemu układowi równowagi mógł uzyskać najniższe przewodnictwo cieplne stosując  $La_{3+}$  oraz  $Gd_{3+}$ , które są powszechniej stosowane niż np.  $Y_{3+}$ . Dodatkowo, wprowadzając nadmiar  $Zr_{4+}$  do struktury zasadniczo ograniczył ilość  $REO_{3/2}$  (z 50 do 34 % at.) co zasadniczo wpływa na obniżenie kosztów otrzymywania takich powłok.

Ponadto, w pracy stwierdzono, iż:

- niejednorodność składu chemicznego na poziomie mikrostruktury pozwala obniżyć przewodnictwo cieplne, ze względu na warunki sprzyjające zdefektowaniu struktury krystalicznej (str. 158),

*Kalder* 2

- rozdrobnienie mikrostruktury również pozwala obniżyć przewodnictwo cieplne. Autor wykazał, że zmiana rozmiaru ziarna o rząd wielkości skutkuje zmianą przewodnictwa cieplnego średnio o ok. 20% (str. 158).

Stronę merytoryczną pracy, oceniam pozytywnie, aczkolwiek Autor nie ustrzegł się pewnych niedociągnięć i drobnych błędów redakcyjnych, które czasami skutkują małą przejrzystością prezentowanych wyników. Jednakże szczegółowo tutaj ich nie wymieniam z uwagi na małe znaczenie. Tylko dla przykładu, podaję niektóre z nich:

1. W pracy Autor stosuje nomenklaturę zapożyczoną z języka angielskiego. Przykładowo:

- % wt. (j. ang. *weight*) powinno być zastąpione % wag. lub % mas. (np. str. 89);
- nazewnictwo dotyczące układów krystalograficznych; stosowana przez Autora nazwa „monokliniczna” (j.ang. *monoclinic*) w języku polskim odnosi się do układu krystalograficznego jednoskośnego a nazwa „kubiczna” to układ krystalograficzny regularny (np. str. 22, 23, 24; Rys. 1.2.1, 1.2.2 etc.);
- w pracy pojawiają się również anglojęzyczne opisy rysunków (szczególnie w pierwszym rozdziale, gdzie cytowane są wyniki literaturowe oraz np. str. 73, Rys. 3.4.2; str.80, Rys.4.1.2; str. 102, Rys. 4.3.1)

2. W pracy stosowano skróty myślowe oraz posługiwano się oznaczeniami i symbolami, które wprawdzie opisywane były we wcześniejszych rozdziałach, to jednak brak definicji/informacji bezpośrednio przy omawianiu wyników (np. odnośnika do strony) często powodował u czytelnika konieczność samodzielnego poszukiwania w tekście ich znaczenia. Ta niedogodność wskazuje, iż dobrym pomysłem byłoby umieszczenie w pracy dodatkowego rozdziału/suplementu zatytułowanego „Wykaz symboli i oznaczeń stosowanych w pracy”. Tym bardziej, że zwyczajowo, w tego typu pracach taki właśnie rozdział rozpoczyna rozprawę.

3. W pracy można zauważyć brak oddzielenia podpisów od tekstu głównego; podpisy pod niektórymi rysunkami i tabelami są niekompletne bądź w samym podpisie umieszczono komentarze i wnioski.

- np. str. 108, Rys. 5.1; str. 109, Rys. 5.2, Tabela 5.4 – brak stosownych opisów pod rysunkiem, np. informacji, że charakterystyczne parametry (1 – 4) przedstawione są w Tabeli 5.2.

- str.111, Tabela 5.5, Rys.5.5 – zamiast podpisów umieszczono komentarze.



- str.114, Rys.5.9 – brak podpisu pod rysunkiem, zamiast niego komentarz do rysunku.

4. Nieustrzeżono się również pomyłkowej numeracji tabel (str. 152, Tabela 6.4.5. Wyniki pomiarów gęstości otrzymanych spieków, a w tekście wskazano nr 6.4.6); błędnego formatu oznaczeń (np. str.111: %<sub>at</sub> – „at.” powinno być bez indeksu dolnego, czyli: % at.) czy też literówek (zaznaczonych w tekście pracy).

Ale te ostatnie błędy są zwykle nie do uniknięcia, można je więc pominąć jako nie wpływające na ogólną ocenę merytoryczną pracy.

5. Z ważniejszych natomiast niedociągnięć należałoby wspomnieć o niewystarczającym opisie rentgenogramów.

Na wykresach brak jest informacji o natężeniu promieniowania rozproszonego co bezpośrednio przekłada się na brak informacji o statystyce pomiarów i tym samym o jakości prowadzonych analiz. Brakuje często opisów refleksów i zidentyfikowanych faz. W pracy pojawiają się - kolokwialnie mówiąc - „gołe” dyfraktogramy.

- np. str. 109, Rys. 5.2; str. 112, Rys. 5.7; str. 113, Rys. 5.8 –a,b,d; str. 117, Rys. 6.1.1; str. 125, Rys. 6.2.1

6. Jakość i opis zdjęć mikrostruktury badanych materiałów również budzą wątpliwości. Brak jest opisów, skali i stosownych komentarzy.

- np. str. 119, Rys. 6.1.3; str.126, Rys.6.2.2; str. 135, Rys. 6.3.3; str. 136, Rys. 6.3.4

Dodatkowe pytania, które nasuwają się przy czytaniu pracy dotyczą aspektów eksperymentalnych badań.

7. Czym było podyktowane zastosowanie do badań trzech różnych dyfraktometrów rentgenowskich (Seifert FPM URD63, Philips X-Pert 3 Powder, Jeol JDX-7S, podobnie jak trzech różnych skaningowych mikroskopów elektronowych (Hitachi S3400N, Gemini Leo 1530, Tescan Vega 3XMU) (strona 63)? W pracy brakuje komentarza i opisu, które wyniki otrzymano na jakich urządzeniach. Czy weryfikowano wyniki otrzymane na różnych aparatach?

8. Jednym z czynników silnie wpływających na przewodnictwo ciepłe jest porowatość materiału. Autor pracy omówił, w rozdziale 1.3, najważniejsze mechanizmy transportu ciepła w materiale porowatym a w rozdziale 6.1 przedstawił swoje wyniki badań i analiz. Jako, że zarówno ilość jak i morfologia porów wpływa w istotny sposób na przewodnictwo cieplne,

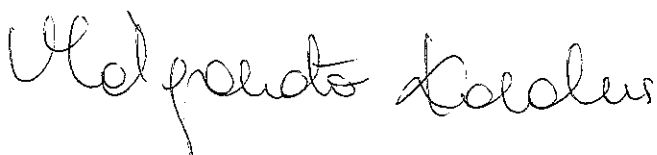
interesujące by było bardziej szczegółowe ich zbadanie. Czy Autor rozważał takie badania? Jakie metody mógłby zastosować w odniesieniu do badanych materiałów?

Wszystkie przedstawione uwagi mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na pozytywną ocenę merytoryczną pracy Pana mgr. inż. Michała Stopyry. Przedstawione informacje literaturowe, zestawienia wyników prac własnych prowadzące ostatecznie do opracowania nowego składu fazowego materiału mogącego znaleźć zastosowanie jako warstwa izolacyjna powłokowej bariery cieplnej potwierdzają, że Autor przestudiował literaturę i orientuje się w tematyce dotyczącej tego typu materiałów.

Podsumowując, należy stwierdzić, że Pan mgr inż. Michał Stopyra otrzymał wartościowe wyniki, wykazał się umiejętnością prawidłowego zaprojektowania eksperymentów, odpowiednio prowadzonych symulacji i obliczeń oraz interpretacji uzyskanych wyników prowadzących do wyciągnięcia odpowiednich wniosków.

Wart podkreślenia jest też fakt, iż Doktorant uzyskał środki finansowania w ramach dwóch projektów badawczych z Narodowego Centrum Nauki: stypendium doktorskiego ETIUDA (2016/20/T/ST8/00297) oraz projektu PRELUDIUM (2015/19/N/ST8/03828).

W związku z powyższym stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych i wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr. inż. Michała Stopyry do publicznej obrony przed Radą Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej w Gliwicach.



dr hab. Małgorzata Karolus