

Prof. dr hab. inż. Adam Zieliński
Sieć Badawcza Łukasiewicz
Górnośląski Instytut Technologiczny

Gliwice, 16.10.2023 r.

Recenzja
pracy doktorskiej mgra inż. Radosława Szklarka
pt. *Badanie struktury i własności krzemkowych warstw wytworzonych na podłożach*
molibdenowych i niobowych
dla Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej

Celem recenzowanej pracy było określenie struktury i właściwości pasywacyjnych powłok krzemkowych wytworzonych metodą pack cementation (osadzania fluidyzacyjnego) dla ochrony przed wysokotemperaturową korozją tlenową podłoży molibdenowych i niobowych.

Motywacją Doktoranta do podjęcia tej tematyki jest potrzeba podwyższenia trwałości elementów silników raketowych i odrzutowych w środowisku korozyjnym wytworzonym podczas spalania materiałów pędnych, takich jak ciekły wodór czy nadtlenek wodoru. Stosowane w tych konstrukcjach wysokotopliwe żarowytrzymałe materiały, takie jak molibden i niob, wymagają osłony przed utlenianiem, którą mogą zapewnić powłoki ceramiczne, spełniające jednocześnie rolę bariery cieplnej, przy odpowiednio dobranej grubości. Doktorant w swojej rozprawie przeprowadził szczegółowe badania materiałowe i użytkowe powłok krzemkowych na podłożu Mo i Nb, pod kątem doboru ich optymalnej grubości.

Charakterystyka pracy

Rozprawa doktorska mgra inż. Radosława Szklarka zawiera 159 stron i obejmuje: wstęp i przegląd literatury (55 str.), zdefiniowanie celu i tezy pracy oraz charakterystykę materiału i metodyki badań (8 str.), wyniki badań i ich interpretację (55 str.) oraz podsumowanie i wnioski (13 str.). Uzupełnieniem są: obszerne zestawienie literatury (25 str.) oraz streszczenia w języku polskim i angielskim.

We wstępie Doktorant przedstawił motywację wyboru tematyki badań. Wskazał na potrzeby przemysłu kosmicznego i lotniczego w zakresie materiałów żarowytrzymałych, odpornych na korozję tlenową w środowisku paliwa wodorowego i określił aplikacyjny cel swojej pracy doktorskiej w postaci określenia optymalnej grubości krzemkowych powłok ochronnych.

Przegląd literatury obejmuje cztery podrozdziały, z których dwa pierwsze dotyczące metod wytwarzania i charakterystyki materiałów wysokotopliwych są zdaniem recenzenta zbyt szczegółowe, ponieważ w pracy stosowano komercyjne pręty Mo i Nb. Ważniejszym aspektem z punktu widzenia tematyki pracy było omówienie odporności obu metali na korozję tlenową oraz przedstawienie technologii nakładania ochronnych powłok krzemkowych z zastosowaniem obróbki cieplno-chemicznej kontaktowo-gazowej zwanej pack cementation. Proces krzemowania zachodzi w temperaturze 1000-1200°C z wykorzystaniem proszku krzemu lub węgla krzemu. Budowa powłoki krzemkowej $MeSi_2$ następuje w uproszczeniu w wyniku reakcji krzemu z metalem, przy czym jej wzrost postępuje wskutek dyfuzji krzemu poprzez powłokę do metalu. Przy odpowiednio dużej grubości powłoka stanowi barierę dla tlenu i jednocześnie dla ciepła.

Na podstawie dokonanego przeglądu literatury Doktorant sformułował tezę pracy doktorskiej, którą stanowi stwierdzenie, że dyfuzyjne warstwy krzemkowe wytwarzane w procesie pack cementation stanowią skuteczne zabezpieczenie powierzchni stopów Mo i Nb przed wysokotemperaturową korozją tlenową.

Biuro Dziekana

Materiał badań stanowiły próbki komercyjnych prętów Mo i Nb o czystości 99,95% oraz próbki z powłokami krzemkowymi o grubościach 50, 70 i 90 μm , naniesionymi przy zastosowaniu metody pack cementation.

Zakres przeprowadzonych badań materiałowych obejmował:

- pomiary mikrotwardości podłoża oraz warstwy krzemkowej na przekroju poprzecznym,
- badania jakościowe topografii powierzchni i przekroju powłok metodami mikroskopii świetlnej i elektronowej, w tym także analizę rozkładu pierwiastków metodą EDS,
- badania chropowatości powierzchni powłok,
- testy odporności na ścieranie metodą erozyjną,
- analizę składu fazowego i naprężeń własnych metodą dyfrakcji rentgenowskiej,
- badania mikrostruktury metodą skaningowo- transmisyjnej mikroskopii elektronowej,
- test wysokotemperaturowego utleniania w temperaturze 1500°C oraz test utleniania i erozji gazowej za pomocą palnika acetylenowo-tlenowego.

Charakterystyka struktury powłok krzemkowych

Badania jakości powłok krzemkowych wykazały występowanie siatki pęknięć ukierunkowanych prostopadle do ich powierzchni o szerokości ponad 2 μm w przypadku MoSi_2 i około 0,7 μm w przypadku NbSi_2 . Powłoka krzemkowa jest zbudowana z kryształów wzrastających prostopadle do powierzchni podłoża, przy czym krzemki Mo są bardziej gruboziarniste niż krzemki Nb. Powłoka krzemkowa nie jest jednolita na całej grubości, zawiera warstwę przejściową przy podłożu, zbudowaną z pierwotnych krzemków Me_5Si_3 , które w dalszym procesie krzemowania przekształciły się w MeSi_2 .

Występowanie fazy przejściowej Me_5Si_3 Doktorant potwierdził za pomocą badań metodą elektronowej mikroskopii skaningowo- transmisyjnej, określając jej grubość w przedziale 0,5-0,7 μm w próbce Mo i w przedziale 1-1,25 μm w próbce Nb oraz identyfikując metodą dyfrakcji elektronowej fazy: Mo_5Si_3 i Nb_5Si_3 . Metodą dyfrakcji rentgenowskiej zidentyfikował tylko fazę Mo_5Si_3 , sugerując na podstawie mikroanalizy składu chemicznego powłoki na podłożu Nb, że pierwiastek ten występuje w powłoce w stężeniu powyżej stechiometrii faz krzemkowych.

Warstwy zewnętrzna i przejściowa różnią się znacząco twardością. Twardość warstwy zewnętrznej wynosi 1230 HV oraz 1160 HV odpowiednio dla krzemków Mo i Nb, natomiast twardość warstwy przejściowej około 210 HV i 80 HV odpowiednio dla krzemków Mo i Nb. Duża różnica twardości skutkuje w próbkach na podłożu Nb występowaniem pęknięć wzdłuż granicy obu warstw.

Wykonane metodą dyfrakcji rentgenowskiej pomiary naprężeń własnych w powłokach krzemkowych wykazały, że są to naprężenia ściskające i wynoszą: w próbce Mo -61,3 MPa oraz w próbce Nb -27,8 MPa. Ze względu na znaczną anizotropię struktury powłok, wartości te należy traktować jako bardzo przybliżone, na co wskazuje poziom odchylenia standardowego przekraczający wartości średnie.

Właściwości mechaniczne powłok

Powłoki krzemkowe charakteryzują się zwiększoną chropowatością w porównaniu z podłożem, przy czym chropowatość powłoki NbSi_2 jest 2-krotnie wyższa niż chropowatość powłoki MoSi_2 . Wraz z narastaniem grubości powłoki chropowatość jej powierzchni systematycznie maleje.

Test odporności próbek podłoża na korozję tlenową w temperaturze 1 500°C przez 150 s wykazał, że Mo ulega intensywniejszej degradacji wskutek sublimacji tlenków, podczas gdy na powierzchni próbki Nb wytworzyła się stabilna warstwa tlenkowa, spowalniająca proces utleniania.

W teście erozji płomieniowej za pomocą palnika acetylenowo -tlenowego w temperaturze 1500°C przez 30 s obie próbki podłoża uległy znacznej erozji i deformacji. Natomiast próbki z powłokami krzemkowymi, poza jedną na podłożu Nb, nie uległy uszkodzeniu. Ponadto stwierdzono, że powłoki tworzą barierę cieplną dla podłoża tym skuteczniejszą im większa jest ich grubość (maksymalne ograniczenie temperatury podłoża Mo wyniosło 200°C).

Próba odporności erozyjnej warstw krzemkowych za pomocą strumienia proszku Al_2O_3 o szybkości podawania 30 m/s wykazała, że powłoki zwiększają prawie 3-krotnie odporność erozyjną w stosunku do podłoża, przy czym powłoki z krzemków Mo są około 2-krotnie skuteczniejsze niż powłoki z krzemków Nb. Testowane tą metodą powłoki krzemkowe o grubości 90 μm na podłożu Mo i Nb uległy w ciągu 5 minut wydrążeniu na całej grubości, co zdaniem Doktoranta nie predysponuje ich do zastosowań w warunkach zużycia udarowego.

W podsumowaniu Doktorant odnosząc się do występującej we wszystkich powłokach siatki pęknięć przedstawił swoje sugestie dotyczące przyczyn wystąpienia tej wady oraz metod jej ograniczenia lub wyeliminowania. Jego zdaniem przyczyną pęknięcia powłok jest ich wysoka temperatura przejścia w stan kruchy, wskutek czego naprężenia wytworzone podczas szybkiego chłodzenia wytworzonych powłok o wysokiej twardości (kruchych) na podłożu o znacząco niższej twardości (plastycznym) powodują ich pęknięcie. Stwierdził, że w celu ograniczenia lub wyeliminowania pęknięć należy zastosować modyfikację składu podłoża lub powłok, eliminującą znaczny gradient twardości i współczynnika rozszerzalności cieplnej lub wytworzenie międzywarstw o pośrednich właściwościach.

Ocena pracy

Podjęta przez Doktoranta tematyka badawcza dotycząca wytwarzania powłok krzemkowych na podłożu Mo i Nb z przeznaczeniem dla przemysłu lotniczego i kosmonautyki jest ważna i w pełni kwalifikuje się jako przedmiot rozprawy doktorskiej. Opracowywanie składu i technologii nakładania powłok, a także doskonalenie metodyki ich badania mają duży potencjał poznawczy i komercjalizacyjny. Ta dziedzina badań jest szczególnie istotna w świetle wykorzystania wodoru jako paliwa napędowego. W szczególności światowe zainteresowanie budzą badania wzajemnej interakcji warstw w powłokach złożonych, w tym tworzenie się międzywarstw zapewniających przyczepność i trwałość pokrycia.

Przyjęta przez Doktoranta teza pracy doktorskiej, uznająca warstwy krzemkowe wytwarzane w procesie pack cementation, jako skuteczne zabezpieczenie elementów konstrukcyjnych ze stopów Mo i Nb przed wysokotemperaturową korozją tlenową wydaje się dość oczywista. Jej uściśleniem jest podany we wstępie cel, którym jest wytworzenie warstw o różnej grubości powłok i analiza wpływu grubości na skuteczność ochrony korozyjnej przed utlenianiem w temperaturze powyżej 1000°C.

Doktorant wykonał szczegółowe badania właściwości mechanicznych i struktury powłok krzemkowych. Szczególnie cenne są badania międzywarstw z zastosowaniem skaningowo-transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz dyfrakcji rentgenowskiej. Identyfikacja faz $MeSi_2$ i Me_5Si_3 występujących w strukturze powłok metodami dyfrakcji elektronowej, mikroanalizy rentgenowskiej i dyfrakcji rentgenowskiej stanowi cenny wkład w dziedzinę inżynierii materiałowej.

Doktorant w swojej rozprawie mało uwagi poświęcił parametrom eksperymentu wytwarzania powłok, w tym nie zróznicował szybkości chłodzenia powłok po zakończeniu procesu. Zmiennymi parametrami tego procesu były tylko rodzaj podłoża i końcowa grubość powłoki. W oparciu o testy odporności na wysokotemperaturową korozję tlenową i odporności erozyjnej uznał, że udowodnił tezę swojej pracy doktorskiej zakładającą, że zastosowane warstwy krzemkowe są skutecznym sposobem zabezpieczenia przed wysokotemperaturową korozją tlenową oraz że powłoki o grubości 90 μm stanowią lepszą izolację termiczną niż powłoki o grubości 50 μm .

W toku przeprowadzonych badań Doktorant stwierdził, że parametry powłoki krzemkowej na podłożu Mo są bardziej korzystne, niż na podłożu Nb. Świadczą o tym: brak pęknięć na granicy strefy przejściowej i strefy dyfuzyjnej, większa o około 80°C izolacja cieplna oraz około 2-krotnie niższe zużycie erozyjne powłoki $MoSi_2$. Z nieznaney przyczyny Doktorant nie podkreślił tego rozróżnienia w posumowaniu i we wnioskach końcowych.

Uwagi krytyczne i dyskusyjne:

1. Myląca nazwa testu odporności na mechaniczne zużycie powłok krzemkowych. Na str. 64 podano, że do oceny odporności na ścieranie zastosowano test zgodny z normą ASTM G76-04. Jest to standardowa metoda przeprowadzania testów erozji przez uderzenia cząstek stałych nadmuchiwanych za pomocą strumienia gazu. W efekcie uzyskuje się profile erozyjno-udarowe pokazane na str. 116-120. Doktorant do opisu tych profili stosuje nazwę: profile *wytarcia*, a cały test oceną odporności na *ścieranie* (str. 65). Według ASTM standardową metodą pomiaru odporności na ścieranie (abrasion) jest test zgodny z normą ASTM G65-00 przy użyciu suchego piasku i koła gumowego.
2. Stosowanie powszechnie przy opisie wyników analizy EDS niepoprawnego określenia: *Wykres natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego* zamiast poprawnego określenia: *Widmo energetyczne charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego lub widmo dyspersji energii EDS* (str. 103 i 108).
3. Wymienne stosowanie nazw: *test podatności na korozję* (str. 61) i *test odporności na korozję* (str. 88), właściwości (str. 27) i własności (powszechnie), temperatura w K (str. 66) i powszechnie w °C.
4. Brak zdefiniowana wielkości ziaren kolumnowych, przy ich zróżnicowanych wymiarach.
5. Jeżeli chodzi o ocenę jakości opracowania całej rozprawy należy przyznać, że napisana jest poprawnym i logicznym językiem, ale zabrakło jej końcowej edycji, co objawia się licznymi „literówkami”, błędami gramatycznymi i interpunkcyjnymi. Te uwagi i spostrzeżenia zostały przekazane Doktorantowi do wykorzystania przy opracowaniu przyszłych publikacji.

W podsumowaniu należy stwierdzić, że mimo wskazanych powyżej zastrzeżeń o charakterze dyskusyjnym należy uznać, że Doktorant zrealizował zaplanowany program badań i osiągnął założony cel pracy. Uzyskał potwierdzenie tezy badawczej oraz uzyskał zaplanowane wyniki. Na uznanie zasługuje Jego dobra znajomość inżynierii materiałowej w odniesieniu do zaawansowanych metod obróbki powierzchniowej, nakładania powłok metodą pack cementation na elementy konstrukcji narażonych na korozję wysoko temperaturową, jak również metod badań materiałoznawczych, takich jak: pomiary właściwości mechanicznych i charakterystyka mikrostruktury materiałów metodami mikroskopii elektronowej i rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej, jak również testy odporności na korozję wysokotemperaturową. Należy również podkreślić, że Doktorant wykonał wszystkie badania bardzo skrupulatnie, a uzyskane wyniki przedstawił w sposób obiektywny.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgra inż. Radosława Szklarka stanowi wykonane na wymaganym poziomie naukowym opracowanie zagadnienia, określonego tezą i celem pracy. Posiada bezpośrednio odniesienie do światowego dorobku w zakresie badań wielowarstwowych powłok ceramicznych, stosowanych dla ochrony przed wysokotemperaturową korozją tlenową podłoży metalicznych, szczególnie przydatnych w przemyśle lotniczym i kosmicznym oraz wzbogaca go o nowe wyniki. Spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim. Stawiam więc wniosek o dopuszczenie pracy doktorskiej mgra inż. **Radosława Szklarka** do publicznej obrony.