



Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie



Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych

Rozprawa doktorska

„Technologia azotonasiarczania powierzchni stali z udziałem cząstek MoS_2 za pomocą atmosfery $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$ ”

mgr inż. Grzegorz Kazimierski

Promotor:

dr hab. inż. Rafał J. Wróbel – prof. ZUT

Promotor pomocniczy:

dr inż. Jerzy Stodolny

ZUT, Szczecin, 2024

*Moim Rodzicom
Rozalii i Stanisławowi
rozprawę tę poświęcam*

Autor składa serdeczne podziękowania:

Promotorowi dr hab. inż. Rafałowi J. Wróblowi prof. ZUT

za szczególne zaufanie, przekazaną wiedzę, cenne rady, dostępność, pomoc w trakcie badań i nadzór nad przygotowaniem pracy, życzliwość oraz słowa, które motywowały do dalszej pracy i wzmacniały poczucie własnej wartości

Promotorowi pomocniczemu dr inż. Jerzemu Stodolnemu

za przekazany stosunek do nauki i obróbki cieplnej którym dzielił się z pasją, za ogrom wiedzy i wskazania kierunków jej rozwoju, niesamowitą wyrozumiałość i zaufanie, wytrwałość mimo wielu wątpliwości i obaw, za naukę postawy jak dążyć do założonego celu pomimo wielu przeszkód i trudności, okazany szacunek, podnoszenie na duchu i stałe motywowanie do działania, wskazywanie błędów i słabości, dzielenie się doświadczeniami, poczucie humoru i za nieocenioną pomoc w dopracowaniu niniejszej pracy

dr inż. Albertowi Lewandowskiemu

za wsparcie przy realizacji badań i opracowaniu wspólnego artykułu

prof. dr hab. inż. Urszuli Narkiewicz

za niesamowitą życzliwość, wyrozumiałość, wsparcie, motywacje, opiekę i nadzór nad postęпами opracowania niniejszej pracy

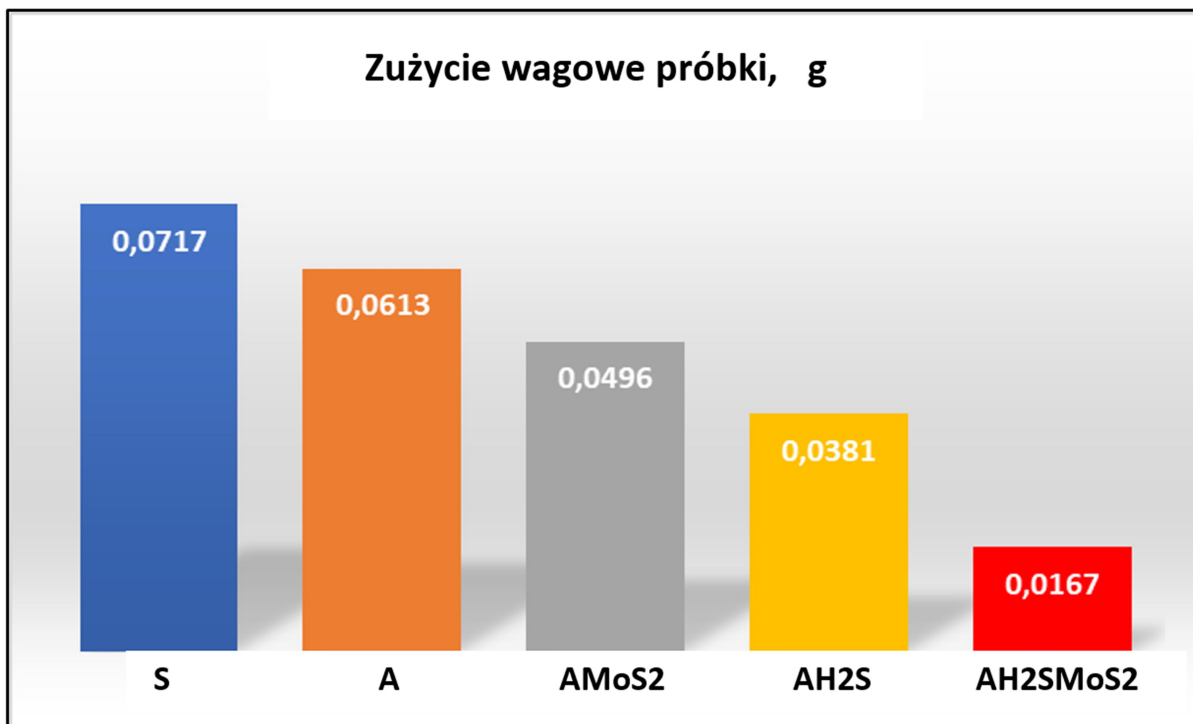
mgr inż. Mateuszowi Dubickiemu

za wsparcie mojej osoby w momentach kryzysowych

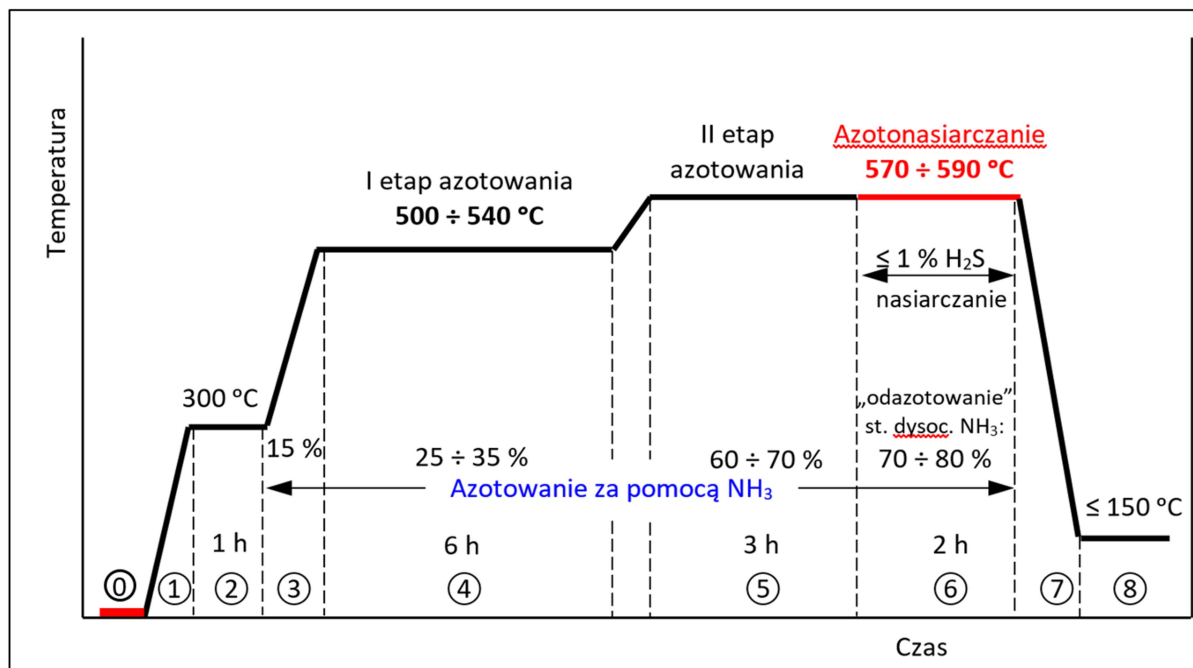
Rodzinie, przyjaciołom i najbliższym

za okazane wsparcie, motywacje i wyrozumiałe dzielenie się czasem niezbędnym do odbycia studiów doktoranckich

Najważniejsze wyniki z przeprowadzonych badań:



Wyniki badań zużycia na testerze T-05 po różnych wariantach azotowania.



Program procesu azotonasiarczania gazowego w atmosferze $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$ powierzchni detali pokrytych wcześniej MoS_2 .

Spis treści

1. WPROWADZENIE

2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

2.1. Azotowanie gazowe i jego warianty technologiczne

2.2. Struktura warstwy azotowanej i jej związek z własnościami użytkowymi

2.3. Technologie azotonasiarczania

2.3.1. Przegląd wybranych patentów na temat azotonasiarczania

2.3.2. Współczesne procesy azotonasiarczania

2.3.3. Podsumowanie przeglądu patentów

2.3.4. Uwagi ogólne o azotonasiarczaniu gazowym

2.4. H₂S jako źródło siarki podczas obróbki cieplno-chemicznej

2.4.1. Przegląd literatury

2.4.2. Rozkład termiczny H₂S

2.4.3. Rozkład katalityczny H₂S

2.5. MoS₂ - charakterystyka

2.6. Cele rozprawy

2.6.1. Tezy

2.6.2. Zakres rozprawy

2.6.3. Cele rozprawy

3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

3.1. Materiały do badań

3.2. Aparatura badawcza

3.3. Eksperymenty

4. WYNIKI BADAŃ

4.1. Badania dysocjacji H₂S oraz kontrola trwałości MoS₂ w warunkach azotowania – Eksperymenty nr 1 i 2

4.2. Badania struktury po poszczególnych wariantach obróbki cieplno-chemicznej – Eksperymenty nr 3 ÷ 6

4.3. Badania tribologiczne – Eksperyment nr 7

4.4. Zbiorcze plansze z wybranymi wynikami badań

5. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

- 5.1. Wykonalność azotonasiarczania w atmosferze $\text{NH}_3 + 1\% \text{H}_2\text{S}$
- 5.2. Wykonalność obróbek cieplno-chemicznych w obecności MoS_2 na obrabianej powierzchni próbek
- 5.3. Analiza struktury po obróbkach cieplno-chemicznych
- 5.4. Wpływ wariantów obróbki cieplno-chemicznej na odporność na zużycie badanych materiałów
- 5.5. Struktury miejsc wytarcia po testach tribologicznych
- 5.6. Problem występujący podczas analiz EDS
- 5.7. Analiza zgładów wykonywanych na próbkach nachylonych względem płaszczyzny szlifowania
- 5.8. Propozycja parametrów ulepszonej technologii azotonasiarczania
- 5.9. Zalety ulepszonej technologii

6. PODSUMOWANIE

7. WNIOSKI

8. LITERATURA

- 8.1. Literatura cytowana
- 8.2. Literatura uzupełniająca o azotonasiarczaniu
- 8.3. Literatura uzupełniająca z zakresu tribologii kosmicznej
- 8.4. Literatura uzupełniająca z zakresu smarów stałych
- 8.5. Inne

STRESZCZENIE

Przedmiotem badań w rozprawie było:

- 1) opracowanie technologii azotonasiarczania powierzchni stali za pomocą atmosfery $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$ oraz
- 2) ocena możliwości dodatkowej poprawy własności użytkowych warstwy wierzchniej przez wprowadzenie do niej sproszkowanego smaru suchego w postaci dwusiarczku molibdenu.

Starano się sprawdzić wykonalność takiego procesu oraz możliwość zwiększenia trwałości eksploatacyjnej części stalowych z tak azotonasiarczaną warstwą. Jako kryterium oceny warstwy wierzchniej uzyskanej w nowym procesie technologicznym wybrano odporność na zużycie w warunkach tarcia suchego. Na materiał do badań wybrano popularną stal do ulepszania cieplnego tj. C45 oraz proszek MoS_2 w formie płatków o granulacji do $0,85 \mu\text{m}$. W badaniach wykorzystano następującą aparaturę badawczą: spektrometr masowy Hiden Analytical do badania gazów w komorze reakcyjnej, ponadto mikroskop skaningowy Hitachi S-3500N (SEM/EDS), dyfraktometr rentgenowski Siemens D500 wyposażony w monochromator, profilografometr Sensofar S NEOX oraz tribotester T-05 typu rolka/klocek. Azotowanie i azotonasiarczanie przeprowadzono w laboratorium na stanowisku badawczym do azotowania (piec rurowy ogrzewany oporowo).

Wyniki badań potwierdzają, iż wykonalne jest azotonasiarczanie w atmosferze $\text{NH}_3 + 1\% \text{H}_2\text{S}$ a siarkowodór jest dobrym źródłem siarki w procesie azotonasiarczania w zakresie ferrytycznym. Dwusiarek molibdenu można wprowadzać do powłoki przed procesem azotonasiarczania co jest nową propozycją w stosunku do obecnego stanu techniki i wykazano, iż podnosi on odporność na zużycie warstw azotonasiarczanych. Przedstawiono dwa nowe warianty technologii azotonasiarczania oraz azotonasiarczania z udziałem MoS_2 w atmosferze $\text{NH}_3 + 1\% \text{H}_2\text{S}$, prowadzące do poprawy własności użytkowych elementów stalowych. Obecność MoS_2 na obrabianej powierzchni przed obróbką cieplno-chemiczną przyczynia się prawdopodobnie do przyśpieszenia dysocjacji H_2S i dlatego obserwowano efekt synergii (wspólnego wpływu azotonasiarczania i obecności MoS_2 w powłoce) na zwiększoną poprawę odporności na zużycie w warunkach tarcia suchego.

Słowa kluczowe: azotonasiarczanie, azotowanie, odporność na zużycie, tarcie suche, warstwa wierzchnia, mikrostruktura warstwy, smar stały, MoS_2

ABSTRACT

The subject of the research described in this thesis was:

- 1) to develop sulfur nitriding of steel surface using MoS_2 by means of $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$ atmosphere.
- 2) to check the possibility of additionally improving the functional properties of the new surface layer by introducing powdered dry lubricant in the form of molybdenum disulfide.

An attempt was made to check the feasibility of such a process and whether it is possible to increase the operational durability of steel parts with such a sulfur-nitrided layer. Wear resistance under dry friction conditions was selected as the criterion for assessing the surface layer obtained in the new technological process. The popular heat-tempered steel was chosen as the material for testing, i.e. C45 as well as MoS_2 powder (in the form of flakes with granulation up to $0.85 \mu\text{m}$). The following research equipment was used in the research: a Hiden Analytical mass spectrometer for examining gases in the reaction chamber, a Hitachi S-3500N scanning microscope (SEM/EDS), a Siemens D500 X-ray diffractometer equipped with a monochromator, a Sensofar S NEOX profilographometer and a T-05 roller/block type tribotester. Nitriding and sulfur nitriding was carried out in a laboratory, at a research stand for nitriding (resistance-heated tube furnace).

The test results confirm that sulfur nitriding in the $\text{NH}_3 + 1\% \text{H}_2\text{S}$ atmosphere is feasible and hydrogen sulfide is a good source of sulfur in the process of sulfur nitriding within the ferritic range. Molybdenum disulfide can be introduced into the coating before the sulfur nitriding process, which is a new solution in relation to the current state of the art and has been shown to increase the wear resistance of sulfur nitriding layers. Two new variants of sulfur nitriding and sulfur nitriding technology using MoS_2 were presented in the $\text{NH}_3 + 1\% \text{H}_2\text{S}$ atmosphere, leading to improved functional properties of steel elements. The presence of MoS_2 on the treated surface before thermo-chemical treatment probably contributes to the acceleration of H_2S dissociation and the synergy effect (the combined effect of sulfur nitriding and the presence of MoS_2 in the coating was observed) for increased improvement in wear resistance under dry friction conditions.

Key words: *sulfur nitriding, nitriding, wear resistance, dry friction, surface layer, microstructure layer, solid lubricant, MoS_2*

Wykaz skrótów i oznaczeń, objaśnienia

SEM - Scanning Electron Microscope

EDS - X-ray Energy Dispersive Spectroscopy

XRD - X-ray Diffraction

WDS - Wavelength Dispersive Spektrometry

Warstwa związków – to wierzchnia warstwa powstająca po azotowaniu (zwana też „białą warstwą”) złożona zazwyczaj z dwóch stref: górnej strefy w postaci fazy ϵ o wzorze Fe_3N oraz leżącej pod nią strefy z fazą γ' o wzorze Fe_4N . Pod warstwą związków występuje tzw. strefa dyfuzyjna będąca fazą **Fe- α**

Faza α – strefa dyfuzyjna, międzywęzłowy roztwór azotu w żelazie α z obszarem wydzielenia azotków Fe_4N (czasami także z azotkami Fe_{16}N_2) we wnętrzu ziaren.

Faza ϵ – podpowierzchniowy fragment białej warstwy z azotku Fe_3N o wysokiej zawartości azotu – powyżej 7 % (faza międzywęzłowa o sieci heksagonalnej A3), z reguły porowata.

Faza γ' – fragment białej warstwy z azotków Fe_4N o niższej zawartości azotu (faza międzywęzłowa o sieci regularnej A1) leżąca poniżej fazy ϵ .

Punkt libracyjny L2 – miejsce w przestrzeni, w układzie dwóch ciał powiązanych grawitacją, w którym ciało o pomijalnej masie może pozostawać w spoczynku względem ciał układu. Dla układu Słońce-Ziemia jest pięć takich punktów. W punkcie L2 ulokowano w 2022 roku teleskop Jamesa Webba.

Punkt Bielajewa – przy kontakcie dwóch ciał w parze ciernej maksymalne naprężenie styczne pojawia się nie na powierzchni tarcia, ale na pewnej głębokości pod powierzchnią (w tzw. punkcie Bielajewa). Głębokość zalegania maksymalnego naprężenia stycznego wynosi $y = 0,78 \cdot a$ gdzie a - połowa długości powierzchni rzeczywistego styku – **Rys. 9 i 10**; wartość naprężenia stycznego wynosi w tym miejscu około $0,30 p_{\max}$ (p – siła nacisku).

Gaz egzotermiczny – jeden z rodzajów gazu generatorowego. Atmosfery generatorowe wytwarza się poprzez częściowe lub całkowite spalanie gazu ziemnego i zazwyczaj są one tańsze od gazów z butli lub innych zbiorników ciśnieniowych.

c-ch – ciepło chemiczne

1. WPROWADZENIE

Trwałość części stalowych z warstwami azotowanymi pracującymi w miejscach tarcia dwóch współpracujących detali można zwiększyć przez nasiarczenie warstwy powierzchniowej. Pomimo zaawansowanej wiedzy o azotonasiarczaniu i smarach stałych ciągle poszukiwane są nowe rozwiązania w zakresie obróbki cieplno-chemicznej modyfikującej warstwy przeciwzużyciowe. Celem tych poszukiwań jest nie tylko opracowanie warstw wierzchnich o lepszych własnościach użytkowych, ale także poszukiwanie tańszych procesów do ich wytwarzania. W niniejszej rozprawie skoncentrowano uwagę na opracowaniu ekonomicznego i łatwego w wykonaniu sposobu nasiarczenia powierzchni stali z wykorzystaniem siarkowodoru podczas ferrytycznego azotowania gazowego w amoniaku. I chociaż o takiej możliwości wspomina się w literaturze, to istniały obawy o aplikacyjną realizację pomysłu ponieważ z posiadanych informacji wynikało, że pełny rozkład siarkowodoru, który jest źródłem siarki, zachodzi powyżej 1500°C.

[1]

Technologia azotonasiarczania gazowego jest przedmiotem rosnącego zainteresowania, czego dowodem są dostępne informacje literaturowe i patenty jakie ukazały się w ostatnich dwóch dekadach. O ile wiadomo było od dawna, że warstwy azotowane wykazują niski współczynnik tarcia (oprócz innych zalet takich jak podwyższona odporność na zużycie, podwyższona wytrzymałość zmęczeniowa, dobre cechy antykorozyjne), to po azotonasiarczaniu obserwuje się dalszą poprawę współczynnika tarcia i przede wszystkim podwyższenie odporności na zużycie i zatarcie. Technologia azotonasiarczania ma duży potencjał rozwojowy i możliwości zastosowania wszędzie tam, gdzie w ruchomych połączeniach stosowane są smary w stanie stałym. Początkowy zamiar badań skupiający się na doskonaleniu procesu azotonasiarczania gazowego za pomocą niewielkiego dodatku siarkowodoru do atmosfery azotującej zawierającej amoniak. Autor pracy zainspirowany zastosowaniem MoS₂ w technologiach kosmicznych poszerzył badania o wpływ dodatku MoS₂ do powłoki azotowanej na zużycie węzła ciernego.

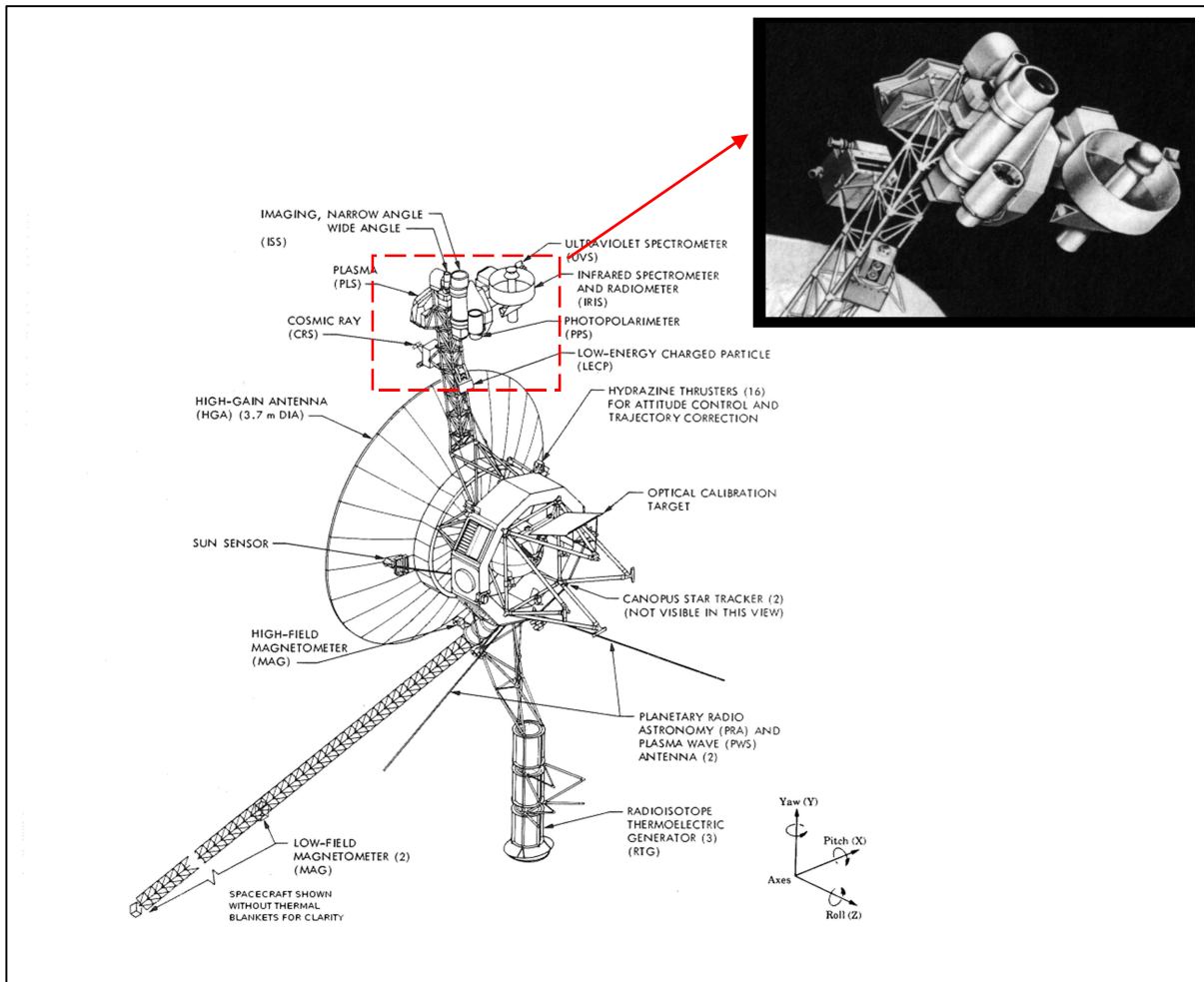
W połowie 2022 r. światowym wydarzeniem technicznym w ramach międzynarodowego projektu był sukces związany z umieszczeniem nowego teleskopu – Jamesa Webba (JWST – James Webb Space Telescope) - na orbicie odległej ponad 1,5 mln km od Ziemi (w punkcie libracyjnym L₂) a więc poza zasięgiem możliwości naprawczych jak miało to

miejsce przy teleskopie Hubble. To oznaczało konieczność zwiększenia niezawodności części użytych do jego budowy. Przy okazji tego wydarzenia autor rozprawy natrafił na pewne szczegóły związane ze smarowaniem ruchomych części w tym teleskopie (łożyska, wały, koła zębate przekładni, elementy ślizgowe). Najkrócej mówiąc wykorzystano tam w węzłach tarcia smar stały w postaci - **MoS₂**.

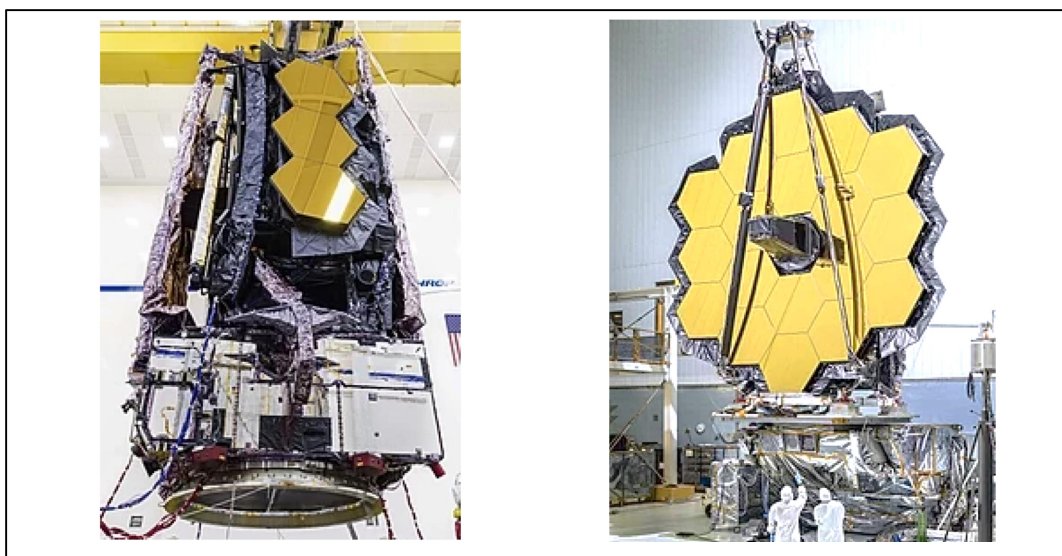
W ramach powszechnego trendu, aby zrobić coś „szybciej, lepiej i taniej” postanowiono przetestować możliwość uzyskania warstwy azotonasiarczanej z dodatkiem MoS₂ według własnego pomysłu i w warunkach laboratoryjnych stworzonych w ZUT w Szczecinie. W związku z tym postanowiono poszerzyć badania własne o analizę wpływu na własności tribologiczne dodatku MoS₂ do warstwy wierzchniej, przy czym MoS₂ był наносzony na powierzchnię próbek przed azotonasiarczaniem.

Problem smarowania ruchomych części pracujących w warunkach kosmicznych ma swoją historię i stał się przedmiotem szczegółowych badań prowadzonych przez NASA (wysoka próżnia, duże zmiany temperatury po nasłonecznionej i zacienionej stronie statku kosmicznego). Badania podjęto po przykrych doświadczeniach misji Voyager 1 i Voyager 2, które omal nie zakończyły się klęską z powodu zacięcia się suwliwych detali. Przykładowo Sonda Voyager 1 była już w odległości 130 mln km, kiedy okazało się, że zacina się platforma skanująca. Co prawda misję po jakimś czasie częściowo udało się uratować, ale przy okazji stwierdzono, że sprawom tarcia za pomocą smarów stałych do pracy w kosmosie należy poświęcić więcej uwagi. Awaria kluczowego elementu w wyniku problemów ze smarowaniem mogła przełożyć się na fiasko misji i straty rzędu miliarda dolarów. Przy teleskopie Webba zastosowano już dobrze przetestowane smary stałe na bazie dwusiarczku molibdenu, co wyeliminowało niepotrzebne ryzyko podczas jego rozkładania po wyniesieniu na orbitę.

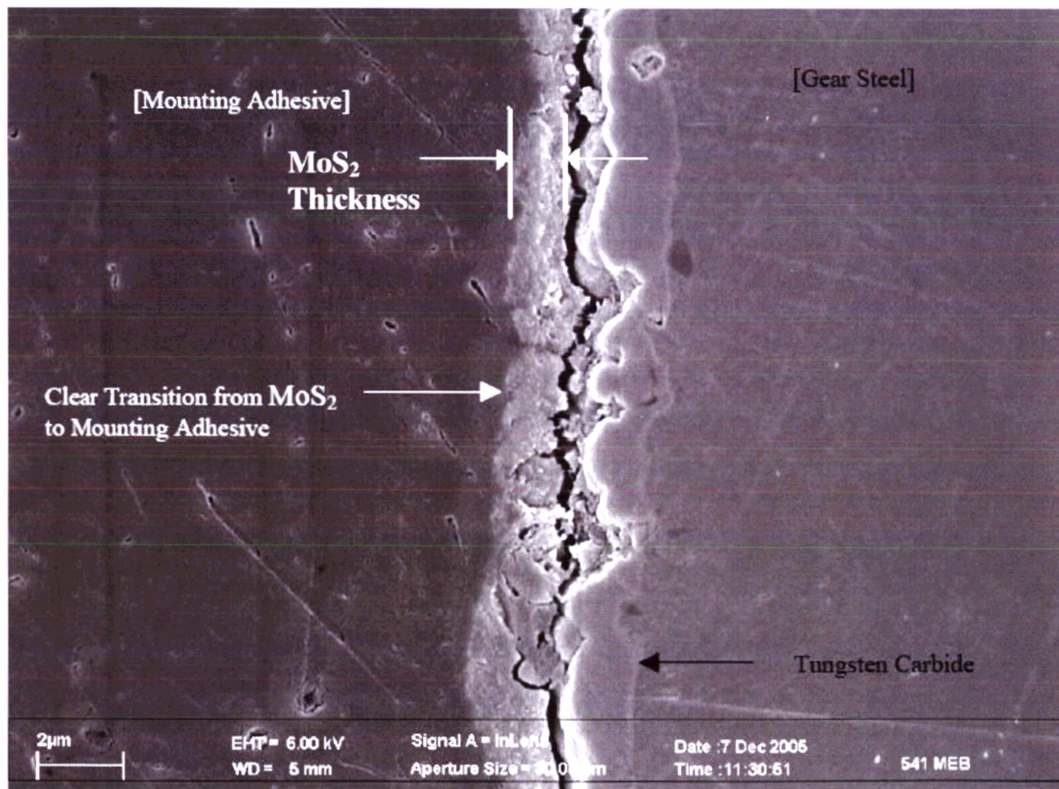
W ten sposób narodziła się nowa dyscyplina naukowa w postaci „tribologii kosmicznej”. W niniejszej rozprawie ograniczono się jedynie do podania wiadomości o korzyściach zastosowania MoS₂ na powierzchni detali umieszczonych w kosmosie i że ta informacja była motywacją do rozszerzenia badań własnych o dodatek MoS₂ przy testowanym azotonasiarczaniu. Wybrane pozycje literaturowe nt. „tribologii kosmicznej” zestawiono w punkcie 8.3.



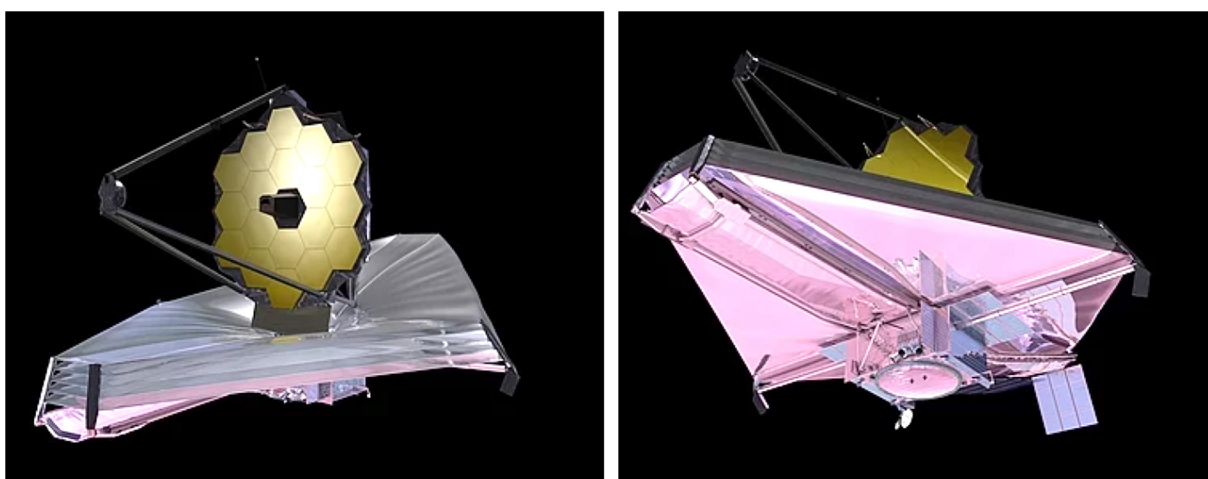
Rys. 1. Sonda Voyager-1 po rozwinięciu i zaznaczony fragment platformy skanującej, w której wystąpiły problemy ze smarowaniem. Źródło: NASA.



Rys. 2. Teleskop JWST w stanie złożonym do wysyłki i jego zwierciadło główne po rozwinięciu (w fazie testów - NASA).



Rys. 3. Przykładowy wygląd warstwy MoS₂ na węglu wolframu po testach na jednej z badanych przekładni dla statku kosmicznego. [2]



Rys. 4. Widok rozkładanych osłon przeciwsłonecznych z dwóch stron - po stronie zacienionej (po lewej) i od strony Słońca (po prawej). [3]

2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Proces azotowania gazowego jest znany i stosowany od już od około 100 lat i wykorzystuje się go do obróbki cieplno-chemicznej kół zębatach, wałów korbowych, popychaczy, części zaworów, wtryskiwaczy, sprężyn stosowanych w motoryzacji, śrub do wyciskania, matryc kuźniczych, form do tworzyw i w wielu innych przypadkach. W okresie międzywojennym siłą napędową rozwoju azotowania był dynamicznie rozwijający się przemysł lotniczy a w ślad za nim rozwój branży motoryzacyjnej. Technologia azotowania gazowego osiągnęła swoją dojrzałość pozwalającą na przemysłowe zastosowanie o niskim koszcie produkcji w latach 70-tych XX wieku i jest nadal rozwijana. Obecnie istnieje kilka modyfikacji azotowania gazowego z wykorzystaniem amoniaku.

2.1. Azotowanie gazowe i jego warianty technologiczne

Jedną z powszechnie uznanych metod utwardzania powierzchni jest azotowanie gazowe, które pozwala na zwiększenie odporności na zużycie przez tarcie, zwiększenie twardości powierzchni oraz poprawienie wytrzymałości zmęczeniowej dzięki rozpuszczeniu w stali azotu i wydzieleniu twardych azotków. Główne typy azotowania gazowego przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1

Główne typy gazowego azotowania ferrytycznego [4]

Proces	Definicja	Gaz procesowy
Azotowanie	Obróbka cieplno-chemiczna wzbogacania powierzchni obrabianych detali w azot	NH ₃
Azotonawęglanie	Obróbka cieplno-chemiczna do wzbogacania powierzchni obrabianych detali w azot i węgiel	NH ₃ + CO/CO ₂
Tlenoazotowanie	Obróbka cieplno-chemiczna do wzbogacania powierzchni obrabianych detali w azot i tlen	NH ₃ + H ₂ O (lub powietrze)
Azotonasiarczanie	Obróbka cieplno-chemiczna do wzbogacania powierzchni obrabianych detali w azot i siarkę	Tabela 4
Siarkoazotonawęglanie	Obróbka cieplno-chemiczna do wzbogacania powierzchni obrabianych detali w N, C i S	

Klasyfikacja przedstawiona w Tabeli 1 dotyczy azotowania w zakresie ferrytycznym za pomocą amoniaku i nie uwzględnia procesów prowadzonych w roztopionych solach, procesów azotowania jonowego (w atmosferze azotu), procesów azotowania w zakresie

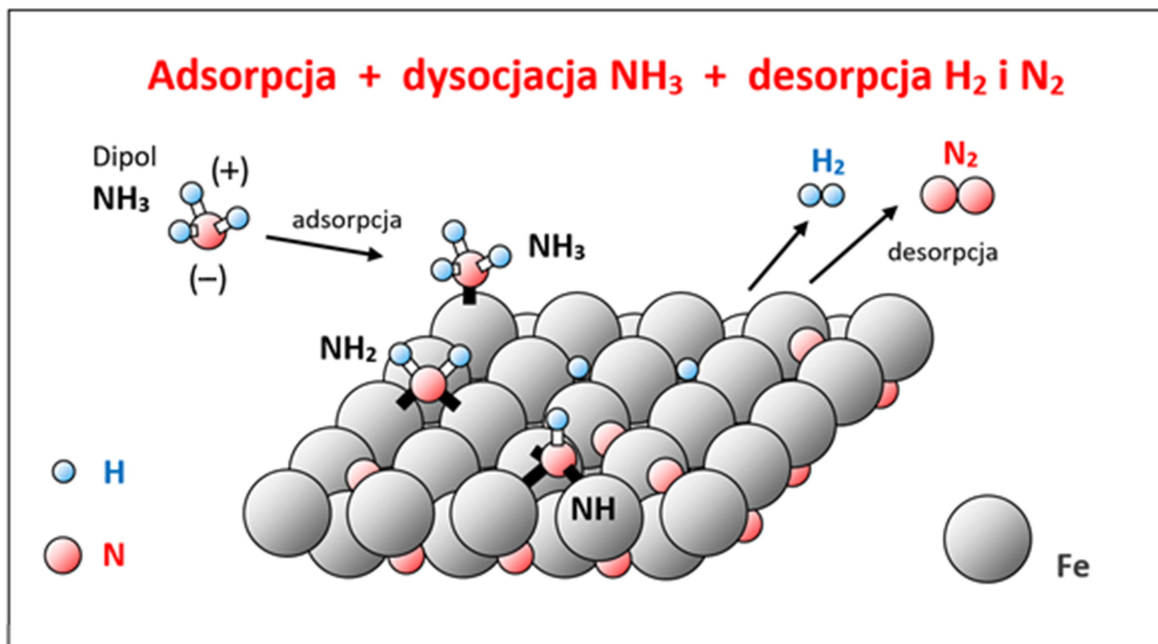
austenitycznym, procesu wysokotemperaturowego azotowania stali nierdzewnych powyżej 1100°C. Więcej o samym azotowaniu i azotonasiarczaniu na potrzeby niniejszej rozprawy opisano w następnych rozdziałach.

Najwyższe twardości po azotowaniu uzyskuje się na stalach zawierających pierwiastki azotkotwórcze i stąd bierze się wydzielona grupa tzw. „stali do azotowania”. [5] Nie należy ich mylić za „stalami azotowymi”, które z założenia w analizie wytopowej mają podwyższoną zawartość azotu w całej objętości i stanowią osobną kategorię stali wysokostopowych. [6]

Głównymi dodatkami w stalach do azotowania są Al, Cr i Mo, które tworzą twarde azotki zapewniające wysoką twardość warstwy powierzchniowej dzięki czemu stale te wykazują wysoką odporność na naprężenia stykowe – cecha ta jest szczególnie przydatna w kołach zębatych. Przed azotowaniem gazowym wyrób stalowy powinien zostać poddany ulepszeniu cieplnemu, przy czym przyjmuje się zasadę, że temperatura wysokiego odpuszczania po hartowaniu powinna być o ok. 30 stopni wyższa od temperatury procesu azotowania.

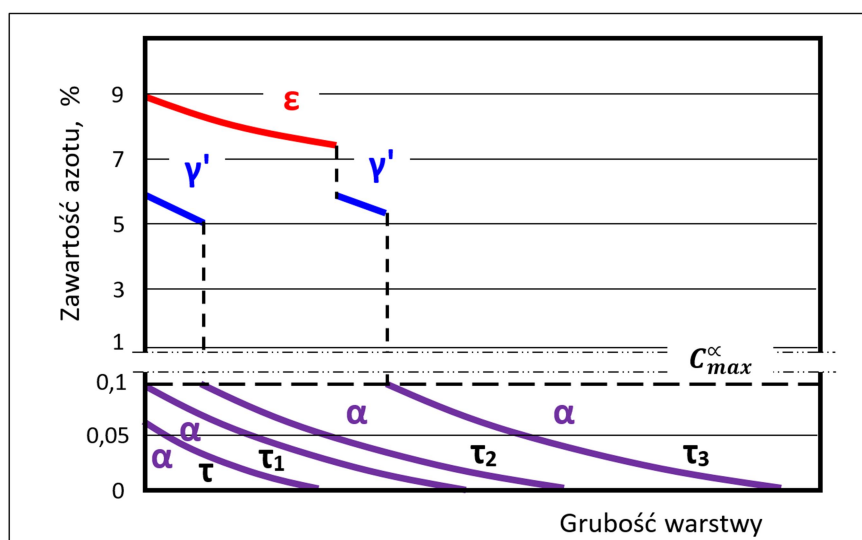
Proces azotowania gazowego prowadzony jest w zakresie ferrytycznym, zwykle w przedziale temperatur 500 ÷ 540°C. Źródłem azotu jest amoniak ulegający dysocjacji katalitycznej na powierzchni wsadu stalowego według schematu pokazanego na **Rys. 5**. Utwardzona warstwa po azotowaniu składa się z dwóch podstawowych stref:

- **białej warstwy** (strefy związków) podzielonej na dwie podwarstwy będące różnymi fazami:
 - podpowierzchniową warstwą fazy ϵ o wysokiej zawartości azotu – powyżej 7 % (faza międzywęzłowa o sieci heksagonalnej), która jest z reguły porowata
 - warstwą fazy γ' o niższej zawartości azotu (faza międzywęzłowa o sieci regularnej) leżącą poniżej fazy ϵ
- **strefy dyfuzyjnej** (międzywęzłowy roztwór azotu w żelazie α z obszarem wydzieleni azotków we wnętrzu ziaren).



Rys. 5. Ilustracyjny schemat wyjaśniający mechanizm rozpadu amoniaku podczas azotowania. Dysocjacja NH_3 zachodzi w pojedynczej warstwie adsorpcyjnej na powierzchni katalizatora (wsadu metalowego). [7]

Strukturę białej warstwy można kontrolować warunkami azotowania tj. czasem procesu, temperaturą, ciśnieniem i potencjałem azotowym atmosfery azotującej. Różne warianty powłok otrzymywanych po azotowaniu pokazano na **Rys. 6**.

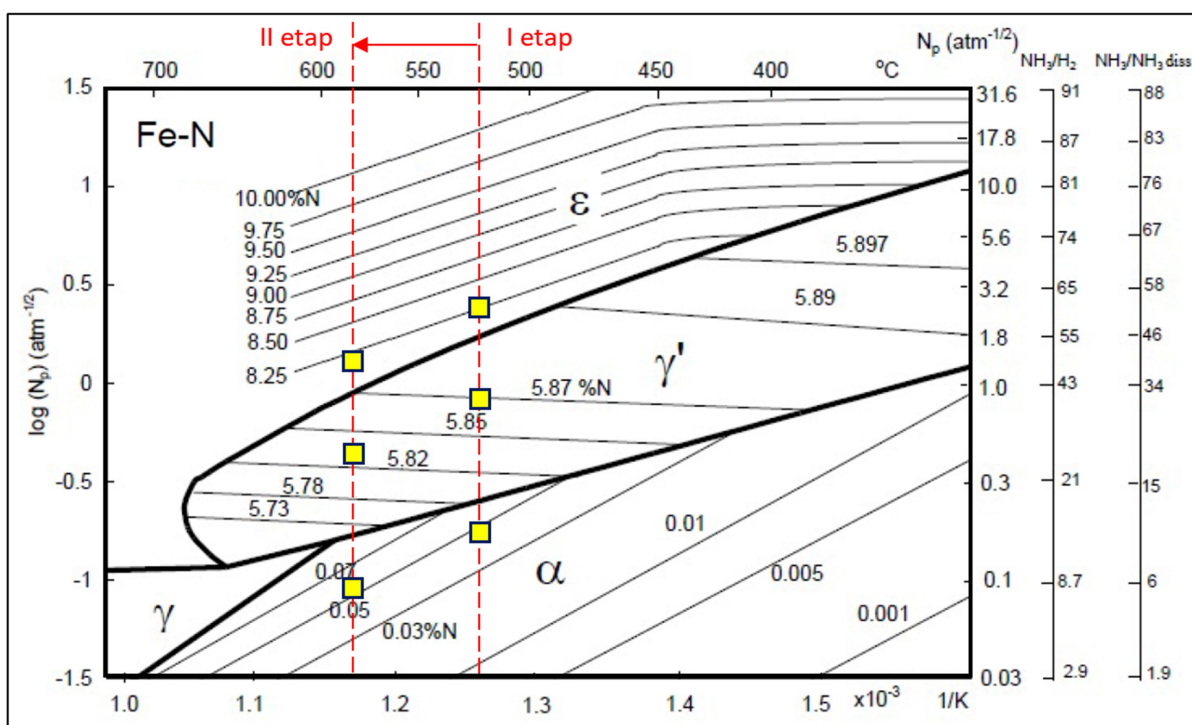


Rys. 6. Schemat budowy warstwy utwardzonej i jej składu fazowego po azotowaniu w zależności od czasu trwania procesu. [8]

Jak widać z powyższego rysunku możliwe są do uzyskania trzy rodzaje warstw utwardzonych po azotowaniu:

- bez białej warstwy (tylko strefa dyfuzyjna - α) - po czasie τ_1
- biała warstwa złożona tylko z fazy γ' a pod nią strefa dyfuzyjna - po czasie τ_2 oraz
- biała warstwa złożona z faz ϵ i γ' a pod nimi strefa dyfuzyjna – po czasie τ_3 .

Sterowanie typem azotowanej warstwy wierzchniej możliwe jest przez wykorzystanie diagramu Lehrera zmodyfikowanego przez Małdzińskiego [9] - **Rys. 7**. Sterując potencjałem azotowym atmosfery można uzyskać pożądany skład fazowy warstwy azotowanej. Regulację potencjału azotowego można uzyskać przez zmianę składu atmosfery azotującej, prędkość przepływu gazów lub przez zmianę ciśnienia w komorze reakcyjnej.



Rys. 7. Diagram Lehrera zmodyfikowany przez Małdzińskiego z naniesionym dwuetapowym azotowaniem wg procesu Floe ze wskazanymi wartościami potencjału azotowego w zależności od pożądanego składu fazowego warstwy azotowanej.[9]

Na **Rys. 7** pokazano przykład wykorzystania diagramu Lehrera do prowadzenia procesu Floe tj. dwuetapowego azotowania w zależności od składu fazowego warstwy jaki chcemy uzyskać po procesie. W pierwszym etapie prowadzonym w niższej temperaturze

(na **Rys. 7** czerwoną linią zaznaczono ok. 520°C) aby uzyskać fazę ϵ w warstwie wierzchniej to potencjał azotowy atmosfery powinien być utrzymany na wysokim poziomie, tutaj ok. 8,25%, lub więcej. Jeśli technolog będzie miał za zadanie uzyskać w powłoce fazę γ' to powinien utrzymywać w piecu azotującym potencjał azotowy np. 5,87% N lub zbliżony, mieszczący się w polu fazy γ' . Jeżeli zadanie techniczne będzie zdefiniowane tak by uzyskać tylko fazę α (po azotowaniu - bez białej warstwy) wtedy atmosfera w piecu powinna mieć jeszcze niższy potencjał azotowy, w zakresie setnych części % N.

W drugim etapie – przy temperaturze podwyższonej do 580°C, żeby zachować założone fazy w warstwie azotowanej należy odpowiednio obniżyć potencjały azotowe w każdym wariancie, tak jak pokazano to na **Rys. 7**.

2.2. Struktura warstwy azotowanej i jej związek z własnościami użytkowymi

Elementy struktury warstwy azotowanej i jej związek z własnościami użytkowymi obrabianego wyrobu przedstawiono w ramce na **Rys. 8**.

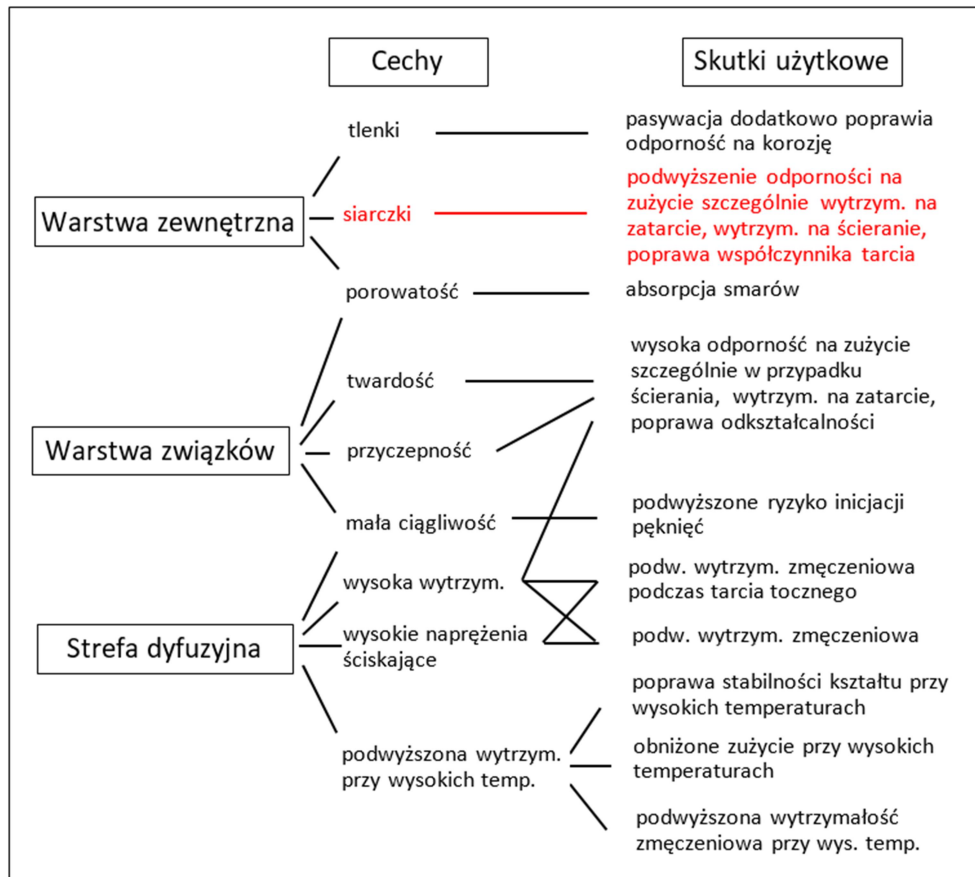
Największe naprężenia styczne związane z obciążeniem występują w pewnej odległości od powierzchni i tam może być generowany zarodek pęknięcia zmęczeniowego. Zaletą warstwy azotowanej jest obecność naprężeń ściskających po obróbce cieplno-chemicznej co niweluje naprężenia styczne w trakcie eksploatacji pochodzące od obciążenia. Tym samym powłoka po azotowaniu przyczynia się do redukcji uszkodzeń zmęczeniowych.

Wpływ na trwałość przekładni zębatych mają cechy warstwy utwardzonej utworzonej na powierzchni kół zębatych. O żywotności przekładni decydują: [11]

- wytrzymałość zmęczeniowa stykowa (odporność na pitting)
- odporność na zatarcie powierzchni pracującej zęba.

Żeby uzyskać dobrą odporność na pitting to grubość warstwy powinna być dwukrotnie większa od położenia punktu Bielajewa – **Rys. 9 i 10**.

Natomiast o odporności na zatarcie powierzchni bocznej zęba decyduje cienka warstwa powierzchniowa o głębokości z reguły 2 - 3 μm w obrębie obszaru na którym dochodzi do styku i poślizgu zębów podczas pracy przekładni.



Rys. 8. Struktura i cechy warstwy w powiązaniu ze skutkami jakie wywołują po azotowaniu. Na czerwono zaznaczono dodatkowe korzyści po azotonasiarczaniu, które są przedmiotem głównej uwagi w badaniach prowadzonych w ramach niniejszej pracy doktorskiej. [10]

Trwałość przekładni w najnowszych turbinach wiatrowych oblicza się na 25 lat. Przy obecnych kontraktach na usługi serwisowe takich przekładni trwających nawet do 35 lat (zależne od warunków w danej lokalizacji), oczekiwany okres bezawaryjnej pracy wydłuża się o kolejne 10 lat. W związku z tym poszukiwane są sposoby wydłużenia ich żywotności. Dominującą technologią obróbki cieplnej kół zębatych do przekładni w turbinach wiatrowych jest nawęglanie z późniejszym hartowaniem i odpuszczaniem. Widoczne są jednak trendy wykorzystania azotowania do obróbki cieplno-chemicznej kół zębatych.

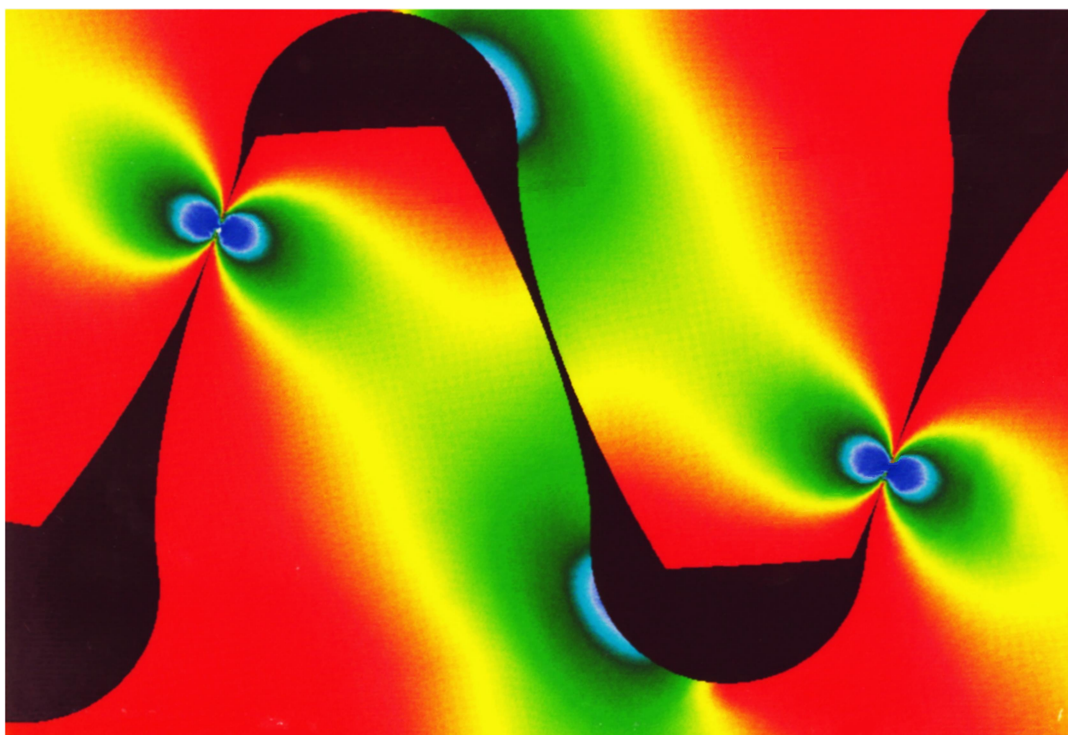
Azotowanie kół zębatych ma wiele zalet i stosuje się je w przypadku przekładni niezbyt obciążonych. W przypadku przekładni wiatrowych, gdzie panują zmienne obciążenia o dużym

natężeniu potrzebne są grubsze warstwy utwardzone tak aby objęły głębiej położony punkt Bielajewa. I to jest obecnie wiodący kierunek badań azotowania w celu uzyskania warstw typu „deep nitriding”.

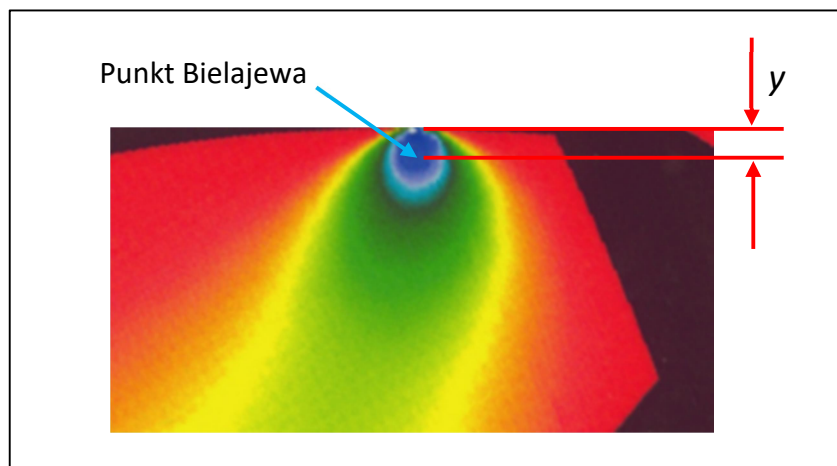
W opisie jednej z technologii azotowania kół zębatych do elektrowni wiatrowych [12] wymieniono potrzebę następujących zmian istotnych parametrów w stosunku do tradycyjnego procesu azotowania regulowanego:

- podniesienie temperatury procesu do 550 °C (celem zwiększenia kinetyki wzrostu warstwy)
- wydłużenie czasu azotowania do około 60-80 godzin oraz
- obniżenie potencjału azotowego atmosfery w II i III etapie procesu do wartości 0,3 i 0,2.

Wskazane przez autorów parametry azotowania miały na celu uzyskanie grubej warstwy azotowanej (0,6 ÷ 0,8 mm) bez azotków żelaza ze względu na występowanie dużych nacisków powierzchniowych w zębach obrabianych kół. Z **Rys. 7** odcytujemy – na podstawie temperatury 550 °C i przyjętych potencjałów azotowych - że II etap procesu azotowania odbywa się w zakresie istnienia fazy γ' natomiast III etap w zakresie fazy α .



Rys. 9. Rozkład naprężeń na styku dwóch zębów w kołach zębatych przekładni (za zgodą Dr. Daniela Herringa, opracowanie Lufkin Industries, Missouri City, Texas dzięki uprzejmości Twin Disc Corporation, Racine, Wisconsin).



Rys. 10. Fragment z Rys. 9 - jak wynika z przedstawionej symulacji komputerowej dla naprężeń występujących w kołach zębatych pod obciążeniem największe naprężenia styczne występują w pewnej odległości „y” od powierzchni. Położenie tego punktu w naszej literaturze często określane jest jako „punkt Bielajewa”.

2.3. Technologie azotonasiarczania

Azotonasiarczanie to innowacyjna technologia, młodsza od klasycznego azotowania i w wersji gazowej rozwijana jest od około pięciu dekad. Stosowana jest w przypadku potrzeby ulepszenia utwardzonej powłoki przez podniesienie jej odporności na zużycie (przez tarcie) oraz poprawę odporności na zatarcie. Proces ten oraz budowa warstwy po azotonasiarczaniu przypomina wszystkie cechy warstwy azotowanej ale wzbogaconej o związki siarki FeS w powierzchniowej strefie fazy ϵ . Proces azotonasiarczania gazowego prowadzony jest tak jak azotowanie w zakresie ferrytycznym ale przy wyższej temperaturze tj. w przedziale $570 \div 580^\circ\text{C}$. Po takiej obróbce cieplno-chemicznej obrobiony detal staje się odporny na zużycie, wykazuje niski współczynnik tarcia oraz pełną odporność na zacieranie. Są to cechy szczególnie przydatne w przypadku elementów i mechanizmów maszyn użytkowanych w warunkach tarcia suchego lub granicznego.

2.3.1. Przegląd wybranych patentów na temat azotonasiarczania

Odkrycie procesu azotonasiarczania i pożytków z niego wynikających związane jest z pracami nad rozwojem kąpielowego azotonawęglania w roztopionych solach. Pierwszeństwo do praw autorskich w zakresie azotonasiarczania przypisywane jest Francuzom. Późniejszy rozwój procesu związany jest z piecami atmosferycznymi i innymi

modyfikacjami technologicznymi polegającymi na wprowadzaniu siarki lub związków siarki na powierzchnię obrabianych cieplno-chemicznie detali. Chronologicznie ustawione zdarzenia w poszczególnych latach, związane z rozwojem technologii azotonasiarczania miały kolejność przedstawioną poniżej.

1947 – po II Wojnie Światowej Francuzi pracują nad własnym procesem azotonawęglania, testując inne sole z wykorzystaniem dodatków zawierających związki siarki (najczęściej siarczku sodu). [13] W ten sposób francuskie stowarzyszenie Societe' d'Applicationdes Traitments de Surface (Zastosowań Obróbki Powierzchni) wypracowało proces **azotonawęglania połączony z nasiarczaniem o nazwie handlowej „Sulfinuz” wykonywany w roztopionej kąpeli solnej.**

1948 – zgłoszenie przez firmę Citroen pierwszego patentu na azotonasiarczanie gazowe [14]

1952 – zgłoszony zostaje do patentowania wynalazek polegający na uzyskaniu powłoki azotonasiarczanej w dwu kolejnych osobnych procesach (azotowania i nasiarczania) przy czym dopuszczalne jest stosowanie procesów zarówno w kąpielach solnych jak i w procesach gazowych. [15]

1952 – zgłoszony zostaje do opatentowania brytyjski wynalazek na azotonasiarczanie gazowe w którym źródłem siarki mogą być takie gazy jak dwutlenek siarki, siarkowodór, organiczne związki siarki takie jak dwusiarczek węgla, merkaptan i inne gazy uzyskiwane w wyniku krakingu w zakresie temperatur $550 \div 750^{\circ}\text{C}$ ze związków zawierających siarkę. [16]

1953 – brytyjska firma ICI – Imperial Chemical Industries Ltd. kupuje od Francuzów licencję na proces Sulfinuz. Proces zyskuje w krajach zachodnich popularność pomimo pewnych wad.

Istnieje zgodność poglądów różnych badaczy, że **siarka wpływa bardzo korzystnie na poprawę wytrzymałości na zacieranie ale przy ograniczonych ilościach związków siarki – w przeliczeniu na siarkę do 0,35 %S.**

Do wad procesu azotonasiarczania (siarkowęgloazotowania) w roztopionych solach należą:

- toksyczność kąpeli cyjanowych i potencjalne narażenie pracowników zatrudnionych przy procesie
- starzenie się kąpeli solnej
- spadek zawartości cyjanku i siarki w trakcie procesu na skutek zużywania się składników
- konieczność wstępnego podgrzewania detali do ok. $300 \div 400^{\circ}\text{C}$ (celem osuszenia i zapobiegnięciu obniżenia temperatury kąpeli solnej)
- konieczność optukiwania obrabianych części po procesie; jest ono ułatwione jeśli bezpośrednio po procesie części są chłodzone w gorącej wodzie ($80 \div 90^{\circ}\text{C}$)
- konieczność krótkotrwałego wytrawiania ($5 \div 10$ sekund) po płukaniu, celem usunięcia z powierzchni nadmiaru osadu w postaci siarczku żelaza

1954 – firma Degussa uruchamia produkcję soli cyjanowo-cyjanianowych do azotonawęglania kąpielowego o nazwie „**Tenifer**”

Inne nazwy pod jakimi pojawiają się później procesy ferrytycznego azotonawęglania w solach to: FNC, Badnitrieren, Weichnitrieren, Bath Nitriding, Soft Nitriding, Activated Nitriding o nazwach handlowych takich jak:

Tuffride TF1, Tuffride Q, Melonite (znany również jako **Meli 1**), **Nu-Tride** (zwany także niepoprawnie **Kolene** od nazwy firmy), **Tenoplus** (dwustopniowy proces przy różnych temperaturach: najpierw przy 625°C a w II etapie przy 580°C), **Nitriersaltz W** (VeB. Hartoelwerk) oraz **ARCOR**

Inne procesy azotonasiarczania jakie pojawiły się jako konkurencyjne do Sulfinuzu to **Sursulf.** a także firmy ICI - **Cassel (Sulfinuz C.C.)**

1958 – na XIV Międzynarodowym Sympozjum Obróbki Ciepłej w Wiesbaden J. Müller (z firmy Degussa-Durferit) stwierdził, że wytrzymałość zmęczeniową próbek ze stali niskowęglowej po procesie „soft nitriding” (czyli azotonawęglanych - w solach) jest wyższa od próbek obrabianych klasycznymi metodami a zwiększona wytrzymałość zmęczeniowa wynika ze stosowania szybkiego chłodzenia po procesie, podczas którego uzyskuje się wyższe przesylenie azotem w żelazie alfa. Dalsze zwiększenie wytrzymałości zmęczeniowej uzyskuje się przez zastosowanie wyżarzania odprężającego w zakresie 100 ÷ 200°C.

Azotonasiarczaniu można poddawać stale węglowe, żeliwo, staliwo, stale szybko tnące wolframowe i molibdenowe, stale chromowe do pracy na gorąco, stale nierdzewne i żaroodporne, Nimoniki i Monele. Według francuskiego patentu można również w procesie Sulfinuz obrabiać stopy miedzi takie jak brąz i mosiądz, o ile nie zawierają aluminium i ołowiu.

1961 – brytyjska firma Joseph Lucas Industries pod koniec lat 50-tych eksperymentuje z gazowym azotonawęglaniem, które jest pozbawione wad azotonawęglania kąpielowego i zgłasza patent GB1011580 autorstwa E. Mitchell’a i C. Dawes’a, opublikowany 1.12.1965 r.

Ten patent stanowi początek rozwoju azotonawęglania gazowego oraz jego odmiany w postaci azotonasiarczania (rozumianego także jako azotonawęglania z nasiarczaniem). [17]

Pojawia się cała seria nazw tego procesu:

kontrolowane węgloazotowanie , miękkie azotowanie (soft nitriding) i próżniowe węgloazotowanie lub pod nazwami handlowymi:

UltraOx , Nitrotec , Nitemper, Nikotrier, Oxycad, Deganit , Triniding , Corr-I-Dur , Nitroc , NITREG-C i Nitrowear, Nitroneg [18]

1964 – dwie francuskie firmy - Automobile M. Berliet i Hydromecanique et Frottement - zgłaszają wspólnie wynalazek autorstwa J.J. Caubet’a na proces wprowadzania pierwiastków z grupy metaloidów takich jak siarka, selen lub tellur do warstwy azotonawęglanej stali nadeutektoidalnej zawierającej co najmniej 11 % Mn. Wprowadzanie wykonuje się w kąpeli solnej lub w atmosferze gazowej, w zakresie temperatur 400 ÷ 590°C. [19]

1964 – Francuz J.J. Caubet zgłasza do opatentowania metodę elektrolitycznego nakładania siarczku żelaza przez zanurzenie obrabianej części w roztopionym rodanku/tiocyanianu

(potasu, sodu, amonu etc.) o stężeniu $20 \div 100 \%$, korzystnie $30 \div 100 \%$ i o temperaturze nie przekraczającej 350°C . Proces znany jest odtąd jako „proces Caubet’a”. [20]

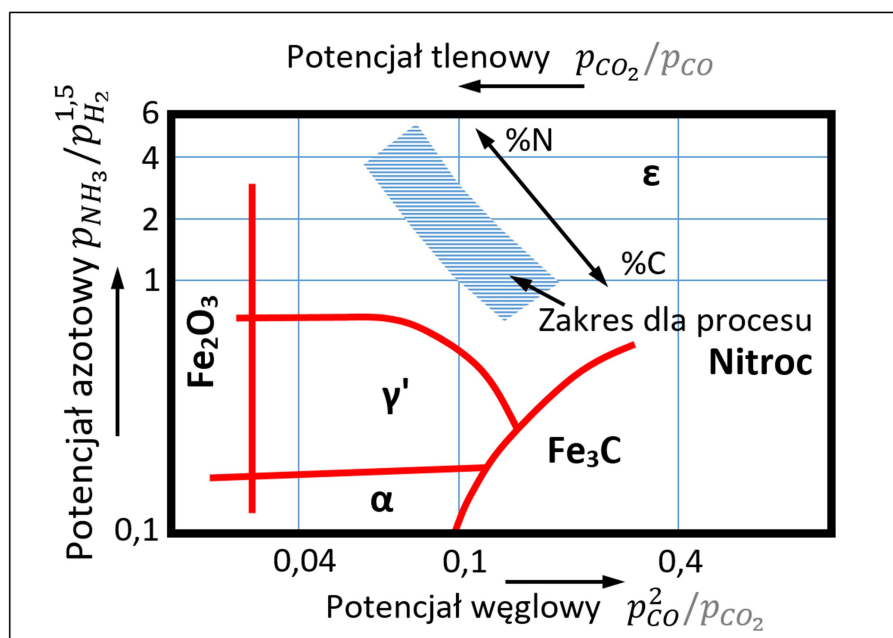
1971 – Japończycy zgłosili do opatentowania wynalazek polegający na uzyskaniu powierzchni azotonasiarczanej przez natryskiwanie na powierzchnię ślizgową tłoków warstwy składającej się ze stopu żelaza zawierającego więcej niż 2 procent S, ale mniej niż ilość stechiometryczna w przeliczeniu na FeS_2 , czyli $20 \div 95\%$ wag. procent stopu żelaza i 80 - 5% wag. co najmniej jednego składnika wybranego z grupy obejmującej W, Mo, stop Ni-Cr, stop Ni-Al i ich mieszaniny. [21]

1971 – zespół w składzie Z. Haś (Politechnika Łódzka), J. Gramsz i W. Jarosz (Elterma) zgłaszają w Polsce patent na azotonasiarczanie gazowe. [22] Procesowi nadano nazwę handlową **SULFONIT**.

Proces polega na jednoczesnym wprowadzaniu do komory pieca amoniaku o stopniu dysocjacji $20 \div 90 \%$ i par siarki, przy czym temperatura procesu mieści się w zakresie $400 \div 720^\circ\text{C}$, czas 0,5 do 20 godz., zaś ilość par siarki podawanej do komory pieca zależy od temperatury stopionej siarki w zakresie $108 \div 444,5^\circ\text{C}$ oraz od wielkości powierzchni parowania.

1974 – J. Wüning z firmy Aichelin [23] publikuje metodę **Nitroc** (**Nitr** - nitrogenium/azot, **O** - oxygen/tlen i **C** – carbon/węgiel), która polegała na azotonawęglaniu w mieszaninie amoniaku i atmosfery egzotermicznej.

Proces Nitroc jest podstawą późniejszego procesu tlenoazotonasiarczania – **Rys. 11**.

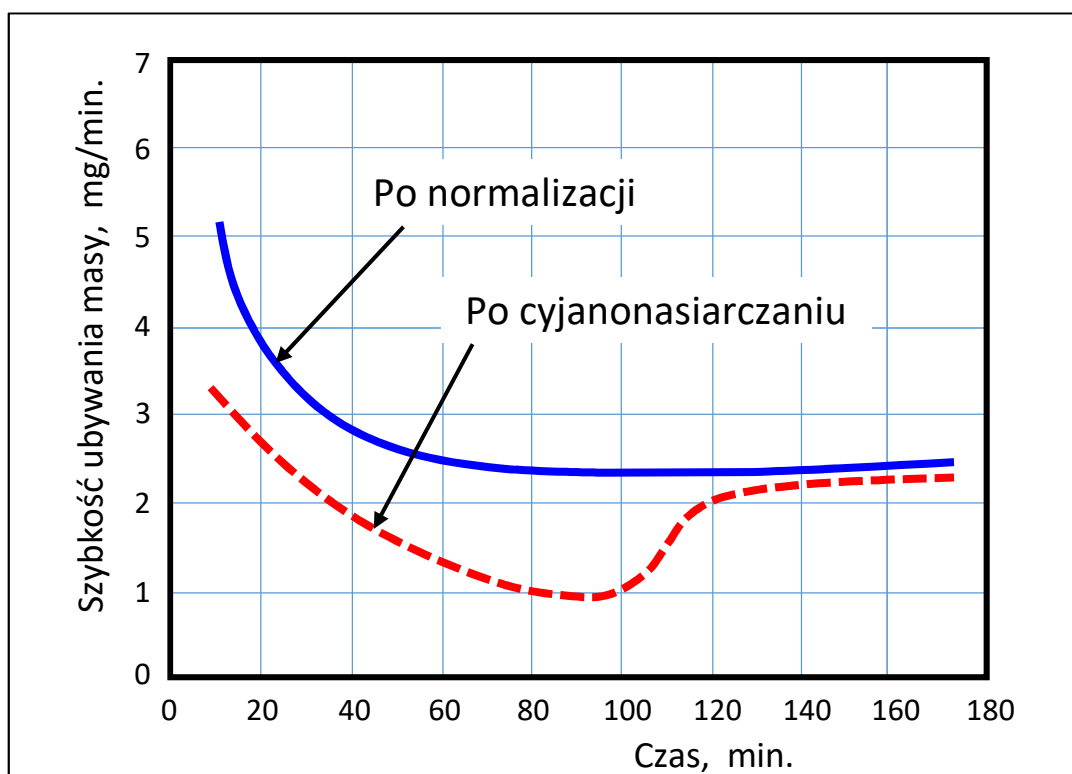


Rys. 11. Wpływ składu atmosfery tleno-węglo-azotującej na równowagę faz żelaza przy temperaturze 570°C (J. Wüning) [23]

W tym przypadku gaz egzotermiczny zawiera 90% N₂ i 10% CO₂. Temperatura procesu azotonawęglania wynosi 570°C a czas 2-5 h. Kontrola atmosfery polega na sprawdzaniu zawartości wodoru powstałego z rozpadu amoniaku. Wprowadzenie do atmosfery pieca gazu zawierającego tlen zwiększa szybkość powstawania warstwy. Tak więc im wyższy jest potencjał tlenowy tym szybciej przebiega proces azotonawęglania. Nagrzewanie wsadu do 400°C odbywa się tylko w obecności gazu egzotermicznego. Płukanie pieca w pierwszej fazie powinno się prowadzić aż do obniżenia zawartości tlenu poniżej 1% (ze względu na możliwość wybuchu). Powyżej 400°C wprowadza się amoniak, który jest obecny w piecu także w okresie chłodzenia po procesie – do temperatury 400°C. Późniejsze chłodzenie odbywa się bez udziału amoniaku, tylko w gazie egzotermicznym.

W trakcie dysocjacji amoniaku i węglowodorów, wytwarza się wodór, który poniżej 750°C nie spala się. W połączeniu z tlenem wodór tworzy mieszkankę wybuchową. Dlatego gaz wylotowy z pieca zawierający także amoniak niezdysonowany - który w połączeniu z węglowodorami może tworzyć kwas węglowy i cyjanowodór (kwas pruski) – poddaje się dopalaniu przed wypuszczeniem do atmosfery.

1974 – w Polsce T. Krzysztofowicz i K. Steller przedstawiają wyniki badań stali niskowęglowych po cyjanonasiarczeniu (w roztopionych solach) wykazując, że azotonasiarczenie powoduje podwyższenie odporności na ścieranie do czasu zniszczenia powłoki – **Rys. 12.** Słabą stroną tej pracy, podkreśloną przez recenzenta, jest niewłaściwie dobrany proces odniesienia. [24]



Rys. 12. Szybkość niszczenia próbek w funkcji czasu. [24]

1975 – niemiecka firma produkująca sole - Degussa - zastąpiła sole cyjankowe NS2 solą TF1 zawierającą cyjaniany i węglany sodu i potasu (w USA - Melonite) a potem wprowadziła kąpiel chłodzącą AB-1 (w USA – KQ-500).

Dla podkreślenia dodatkowego zabiegu utleniania podczas chłodzenia proces ten nazwano **Tenifer Q** (Melonite Q); **Q** od *quench - chłodzenie*.

W przypadku zastosowania po azotonawęglaniu obróbki wygładzającej (polerowanie, kulowanie czy obróbkę luźnym ścierniwem) taki proces określono **QP** (**P** od *polish- polerowanie*).

Dla przywrócenia odporności korozyjnej po polerowaniu (i przywrócenia innych własności sprzed polerowania) wykonuje się powtórne utlenianie w kąpeli AB-1, przy temperaturze 400°C, a potem szybkie chłodzenie i nasączenie olejem przy temperaturze 130°C. Taki proces oznacza się literami **QPQ**. Tak więc obróbka z dogładzaniem powierzchni i powtórным utlenianiem to **Tenifer QPQ**.

Pojawienie się nowych soli na rynku wynika z zagrożenia jakie stwarzają sole cyjankowe. To zagrożenie było także siłą napędową rozwoju gazowych metod azotowania w latach 70. i 80. XX wieku. Nawet firma Degussa, producent soli, opracowała własny proces azotowania gazowego o nazwie **Deganit** (nazwa utworzona z pierwszych liter zwrotu: **D**egussa **g**as **n**itriding), pomimo tego, że przy wszelkich okazjach starała się udowodnić, że procesów solnych nie da się zastąpić gazowymi.

1975 – Kazimierz Szczeciński z Politechniki Szczecińskiej zgłasza do opatentowania technologię tlenoazotonasiarczania wprowadzając do amoniaku dodatek SO_2 . [25]

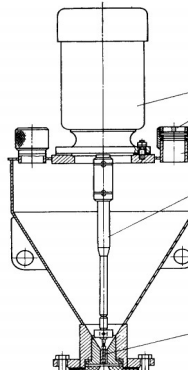
Do komory grzewczej z obrabianymi detalami w zakresie 350 ÷ 750°C, korzystnie przy 570°C, wraz z amoniakiem wprowadza się dwutlenek siarki w ilości odpowiedniej do powierzchni oraz temperatury obrabianych elementów.

1976 – Prof. Zdzisław Haś z Politechniki Łódzkiej zgłasza do opatentowania proces azotonasiarczania w piecu przy obniżonym ciśnieniu. [26] Proces pod obniżonym ciśnieniem otrzymuje nazwę handlową **NITROVAC**.

Proces według wynalazku prof. Hasia prowadzony jest w zakresie temperatur 420÷700°C w atmosferze amoniaku lub w mieszaninie amoniaku i związków organicznych zawierających węgiel oraz pary siarki, przy czym podciśnienie w komorze piecowej mieści się w przedziale od 10^{-3} Tora do 750 Torów.

Obniżone ciśnienie w tym procesie ułatwia regulowanie ilości dyfundujących pierwiastków do osnowy podłoża.

1982 – Rosjanie publikują informację o azotonasiarczaniu wsadu w piecu przez dozowanie proszkowej mieszaniny mocznika - $(NH_2)_2CO$ i siarki, której składniki podlegają procesowi pirolizy przy temperaturze procesu dostarczając potrzebne pierwiastki: azot, węgiel i siarkę. [27] – **Rys. 13**.



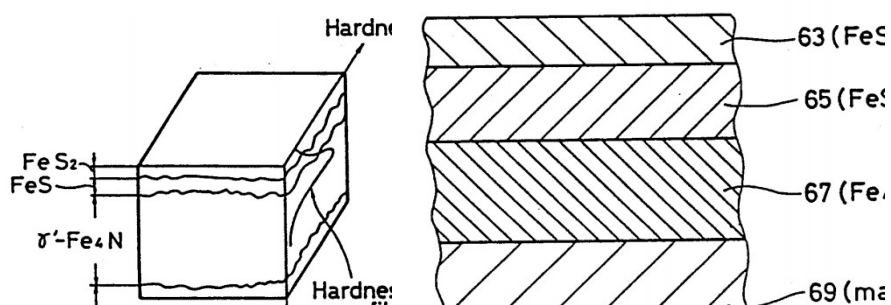
Rys. 13. Dozownik mieszanki mocznika i siarki skonstruowany na potrzeby procesu pirolizy. [27]

1986 – na konferencji Engineering of Surface, w Londynie, ogłoszono opracowanie dwóch nowych technologii: azotonawęglania - **Nitrotec** oraz **azotonasiarczania - Nitrox**.

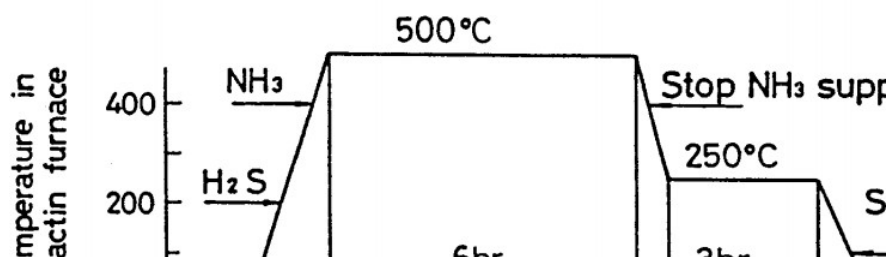
Nitrotec to proces azotonawęglania w kąpeli solnej opracowany przez firmę Lucas Engineering, którego cechą charakterystyczną jest chłodzenie wsadu po procesie w emulsji wodno-olejowej w wyniku czego na powierzchni tworzy się bardzo cienka warstewka tlenkowa (0,001 mm), o dobrej przyczepności do podłoża i podwyższająca odporność na korozję. Warstwa ta ma czarny kolor, estetyczny wygląd i doskonałe własności tribologiczne.

Nitrox to proces azotonawęglania w kąpeli solnej charakteryzujący się tym, że powierzchniowa warstwa zawiera **siarkę**, która jest utleniana w trakcie procesu. Utlenianie obejmuje także warstwę porowatą. Takie warstwy charakteryzują się dużą odpornością na ścieranie i zatarcie.

1991 – Japończycy zgłaszają do opatentowania proces azotonasiarczania w mieszaninie amoniaku i siarkowodoru, prowadzący do uzyskania dwuwarstwowej strefy siarczków nad strefą gamma prim: **FeS₂** na powierzchni a pod tą warstwą FeS. [28]– **Rys. 14 i 15.**

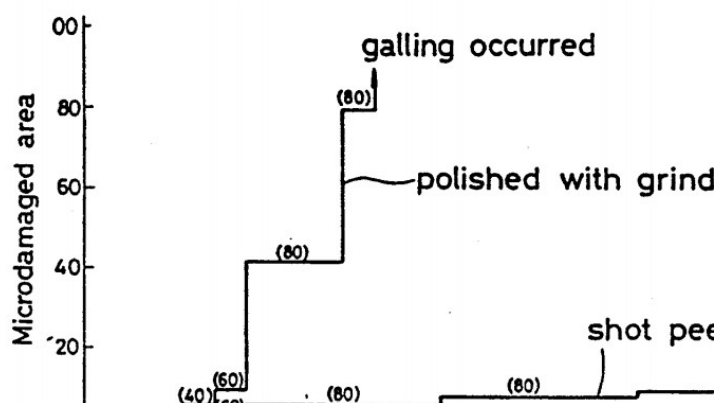


Rys. 14. Struktura warstwy po procesie wg patentu [28]



Rys. 15. Kolejność operacji w procesie opisywanym przez patent US5187017. [28]

Na uwagę zasługuje informacja o korzystnym wpływie na własności warstwy związków kulowanie zastosowane po azotonasiarczeniu - Rys. 16.



Rys. 16. Wpływ kulowania po procesie azotonasiarczenia na odporność na zatarcie (galling). [28]

1998 – Japończycy zgłaszają patent na proces azotonasiarczenia po którym biała warstwa jest mieszaniną tlenku żelaza, siarczku żelaza i azotku żelaza. Proces jest realizowany w mieszaninie gazu nazwanego generatorowym (bezbardwy i żółty siarczek amonu) z azotem, amoniakiem i niewielkim dodatkiem H_2S (0,1 – 1 % ilości amoniaku). Proces prowadzony jest w przedziale 460-600°C po czym reaktor ze wsadem jest powoli schładzany z prędkością 30-25°C/h. [29]

1999 – zgłoszony zostaje europejski patent na blachy pancerne z wykorzystaniem powłoki azotonasiarczonej. [30]

2000 – Japońska firma piecowa Chugai Ro zgłasza do opatentowania dwukomorowy piec wg pomysłu Yuki Asada i Kinva Kisoda, realizujący azotonasiarczenie gazowe [31] z udziałem H_2S .

2000 – w japońskim opisie patentowym opisane jest zastosowanie azotonasiarczenia w kłatkach łożyskowych. [32] Wśród zalet tej technologii wymienia się:

- poprawę odporności na ścieranie
- obecność tlenków na powierzchni zapobiega „sklejaniu się” klatki stalowej z elementami łożyska
- poprawę odporności na zatarcie
- poprawę wytrzymałości zmęczeniowej
- zmniejszenie hałasu pracującego łożyska
- możliwość impregnacji warstwy porowatej smarem (poprawia wszystkie wskaźniki)
- możliwość aktywacji powierzchni stali nierdzewnej przed azotowaniem przez H_2S

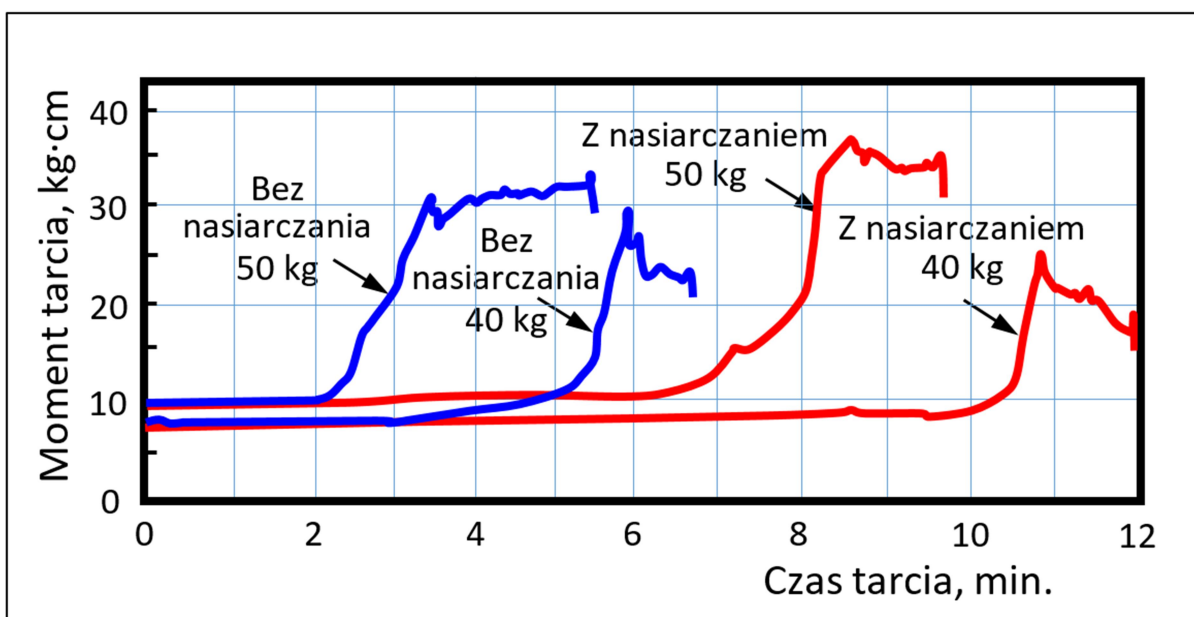
co sprawia, że w porównaniu do azotowania konwencjonalnego azotonasiarczenie gazowe oferuje znacznie większe korzyści i jest technologią bardziej atrakcyjną.

2004 – ukazuje się artykuł J. Baranowskiej i K. Szczecińskiego z Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie - o kompozytowej warstwie na tlenoazotonasiarczanych próbkach. [33]

2006 – chiński opis patentowy przewiduje prowadzenie procesu azotonasiarczenia w atmosferze zdysocjowanego amoniaku z dodatkiem etanolu oraz wprowadzeniem siarki do atmosfery reakcyjnej. [34]

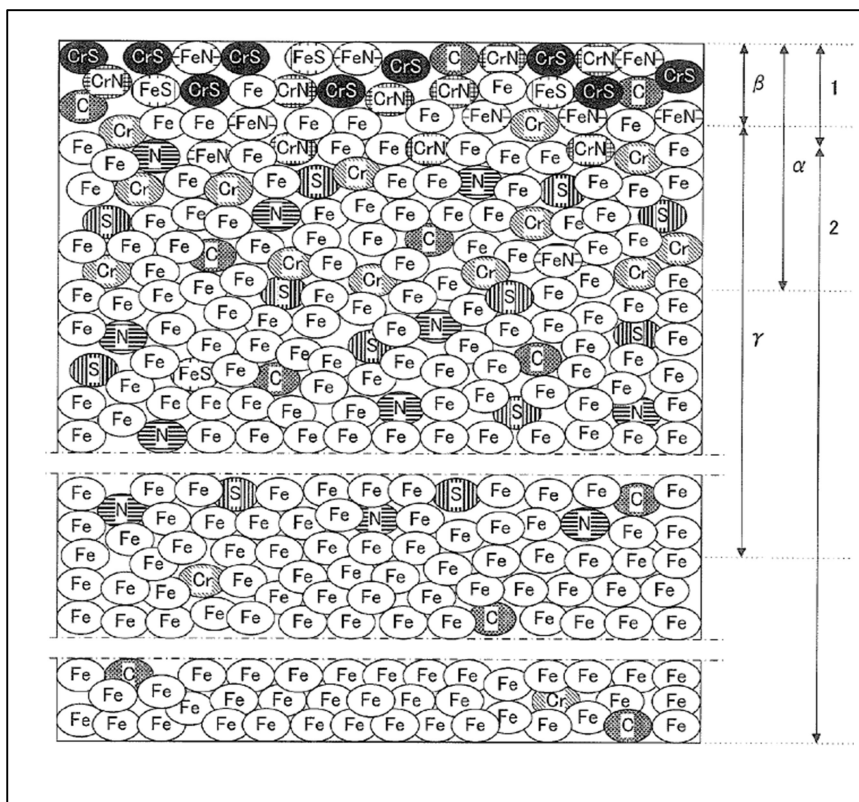
2008 – w Chinach zgłoszono patent na proces azotonasiarczenia w warunkach obniżonego ciśnienia, który składa się z następujących etapów (na podstawie angielskiego streszczenia): wytworzenie próżni, podniesienie temperatury, okres azotowania, okres azotonasiarczenia i chłodzenie z likwidacją próżni. [35] Dalsze szczegóły procesu są niedostępne ze względu na barierę językową.

2012 – Wang i in. publikują porównawcze wyniki pomiaru tarcia granicznego dla wyrobów z powłoką po azotonasiarczeniu i bez nasiarczenia. Pomiar tarcia granicznego wykonuje się najczęściej za pomocą maszyny typu Falex. [36] Przykładowe wyniki badań przedstawiono na **Rys. 17**.



Rys. 17. Zmiana momentu tarcia przy dwóch różnych obciążeniach próbek z warstwą azotowaną nasiarczoną i bez nasiarczenia. [37]

2014 – w Japonii zgłoszono patent na azotonasiarczenie narzędzi (matryc). [38] Budowę warstwy pokazano schematycznie na **Rys. 18**.



Rys. 18. Budowa warstwy na azotonasiarczanej matrycy wg patentu US20160074930. [38]

2.3.2. Współczesne procesy azotonasiarczania

Siedem dekad rozwoju azotonasiarczania pozwoliło na wypracowanie różnych procesów technologicznych a ich zestawienie przedstawiono w **Tabeli 2**.

Obecnie w Polsce najbardziej znane i szeroko stosowane są dwie krajowe technologie:

- a) opracowana w 1971 r. przez zespół w składzie: prof. Z. Haś (Politechnika Łódzka), J. Gramsz i W. Jarosz (Elterma) [41] - technologia azotonasiarczania o handlowej nazwie **SULFONIT**, polegająca na wprowadzeniu do pieca podczas azotowania amoniaku wraz z oparami siarki z nadtopionej siarki oraz
- b) opracowana w 1975 r. przez prof. Kazimierza Szczecińskiego [42] z Politechniki Szczecińskiej technologia **tlenoazotonasiarczania**, polegająca na wprowadzaniu do atmosfery azotującej SO_2 , która znalazła zastosowanie przemysłowe w kilkunastu zakładach.

Tabela 2

Współcześnie znane metody nasiarczania podczas azotowania/azotonawęglania [39]

Klasyfikacja	Metoda	Medium nasiarczające	Temperatura obróbki, °C	Inne parametry
Nasiarczanie w proszkach	Piroliza substancji stałych	Węgiel drzewny z zaadsorbowanym H ₂ S	200 ÷ 600	1 ÷ 3 h
		Mieszanka proszkowa mocznika i siarki [40]	b.d.	b.d.
Nasiarczanie gazowe	Wprowadzanie gazu	H ₂ S	250 ÷ 600	3 h
	Wprowadzanie gazów	H ₂ S + H ₂	200 ÷ 600	Kilka h
	SULFONIT	Opary z nad roztopionej siarki	400 - 720	0,5 – 20 h
	NITROVAC + opary S	Opary z nad roztopionej siarki	420- 700	Podciśnienie 10 ⁻³ do 750 Torr
	Wprowadzanie gazu	SO ₂	350 – 750	b.d.
	NH ₃ + NH ₃ -zdysocj. + pole magnetyczne 20 ÷ 2000 Oe	0,1- 2 % obj. siarki	580	0,5 ÷ 15 h
Nasiarczanie kąpielowe	Roztwory wodne	(NH ₂) ₂ CS	90 ÷ 180	1 h
	Roztopione sole	NaCN, NaCNO, Na ₂ SO ₃	500 ÷ 600	2 ÷ 3 h
	Metoda elektrolityczna	NaSCN, KSCN, etc.	190 ^{±10}	2,5 A/dm ³
Nasiarczanie jonowe	Jonizacja gazów	H ₂ S, CS ₂ , pary S, etc.	160 ÷ 500	1,33 Pa, 2h

b.d. – brak danych

Z innych krajowych opracowań (brak informacji o ich wdrożeniu) w zakresie azotonasiarczania wymienić można:

- technologię firmy ORTEM z Katowic w której podczas azotowania do retorty pieca wprowadza się ciekłą mieszaninę trójetanoloaminy zawierającą siarczek amonu (PL68844 – 1970 r.)
- technologię azotonasiarczania autorstwa zespołu F. Staniczek, S. Zagórski i M. Gryc, w której proces wprowadzania siarki do warstwy powierzchniowej odbywa się przez wprowadzanie do komory pieca azotującego monoetanoloaminy z dodatkiem siarczku amonu, przy temperaturach powyżej 500 °C (PL109650 – 1975 r.),
- technologię azotonasiarczania autorstwa prof. Z. Hasia prowadzoną pod obniżonym ciśnieniem (PL100621 – 1976 r.),
- technologię cyjanonasiarczania zgłoszoną przez Zakłady Mechniczne „PZL-Wola”, która wykorzystuje pirolizę roztworu rodanku amonu NH₄CNS w alkoholu etylowym, w obecności amoniaku (PL114314 – 1977 r.)
- technologię gazowego azotonasiarczania dyfuzyjnego wykorzystującą **zmiennie pole magnetyczne** w wynalazku opisanym przez zespół: J. Panasiuk, J. Zyśk, I. Sułkowski,

A. Szlachta oraz J. Tacikowski, która podzielona jest na dwa etapy: pierwszy polega na azotowaniu a pod koniec procesu przez 0,1 do 1,5 godziny prowadzi się tylko nasiarczanie przy malejącej zawartości aktywnego azotu (PL127404 – 1980 r.)

- technologię prof. Z. Hasia wytwarzania warstw azotonasiarczanych lub azotowanych o obniżonym współczynniku tarcia przez wprowadzenie na obrabianą powierzchnię dwusiarczku molibdenu i/lub wolframu metodą natryskową lub przez zanurzenie w zawieszynie z tymi siarczkami po czym tak obrabione detale poddaje się wygrzewaniu w atmosferze pary wodnej przy temperaturze w przedziale 347 – 647 °C (PL149444 – 1988 r.)

Słabą stroną ostatniej technologii wydaje się być stosowanie wygrzewania z udziałem pary wodnej. Według aktualnego stanu wiedzy taki zabieg będzie prowadził do degradacji dwusiarczku molibdenu w warunkach utleniania – **Tabela 5.**

2.3.3. Podsumowanie przeglądu patentów

Odkrycie korzyści wynikających z azotonasiarczania w solach spowodowało poszukiwanie nowych rozwiązań z powodu początkowych wad tej technologii. Atrakcyjnym rozwiązaniem okazało się azotonasiarczanie gazowe. Rozwojowi procesów azotowania gazowego (w tym także azotonawęglania i azotonasiarczania) towarzyszyły badania porównawcze z powłokami uzyskanymi w kąpielach solnych. Ogólna odpowiedź z tych badań jest taka, że wyniki badań zużycia warstw uzyskanych w procesach solnych i gazowych są porównywalne.

Jeżeli chodzi o grubości warstw azotowanych i ich wpływ na zacieranie to barierą stosowania wielkości wierzchnich warstw jest zjawisko porowatości, które pojawia się przy grubości powyżej 0,020 mm. Przyjmuje się, że warstwy w zakresie do 0,020 mm są bardziej odporne na zacieranie.

Grubość strefy azotków lub węglikoazotków (białej warstwy) nie wpływa na wytrzymałość zmęczeniową. Nie ma znaczenia także rodzaj procesu (kąpielowy czy gazowy), jak również twardość powierzchni. Wytrzymałość zmęczeniowa zależy od naprężeń w strefie azotowania wewnętrznego (w strefie dyfuzyjnej) a więc w rejonie żelaza alfa przesyconego azotem. Stopniem przesylenia azotem w Fe- α można regulować wytrzymałość zmęczeniową według zasady: im większe przesylenie tym wyższa wytrzymałość zmęczeniowa. Stopień przesylenia zależy od szybkości chłodzenia po azotowaniu. Po szybkim chłodzeniu wzrasta granica plastyczności w strefie ferrytu i związana z tym wytrzymałość zmęczeniowa. [43] Generalnie przyjmuje się, że wszystkie metody azotowania i azotonasiarczania (tak solne jak

i gazowe) są równorzędne, pod warunkiem takiego doboru parametrów procesu, który zapobiega tworzeniu się porów w białej warstwie.

Przy nieregulowanym azotowaniu przyjmuje się, że optymalna grubość białej warstwy mieści się w przedziale 0,015 do 0,025 mm a grubość strefy dyfuzyjnej 0,3 do 0,8 mm. Pomiar białej warstwy jest stosunkowo łatwy do wykonania za pomocą mikroskopii świetlnej. Natomiast wyznaczanie grubości strefy dyfuzyjnej w umowny sposób wykonuje się przez pomiar strefy zalegania igieł azotku ψ' na zglądzie metalograficznym, po wygrzaniu próbki przy 300°C/2h.

Porównanie procesów solnych i gazowych pod względem technologicznym prowadzi do konkluzji, że procesy gazowe wykazują więcej cech pozytywnych, co tłumaczy ich zdecydowanie silniejszy rozwój w ostatnich czterech dekadach.

Przy porównywaniu azotonasiarczania z innymi procesami azotowania niektórzy badacze informują o zwiększonej grubości strefy porowatej w przypadku azotonasiarczania co wywołuje negatywną cechę w postaci zmniejszonej odporności na korozję. Niemniej jednak z porównań wynika, że najlepsze wyniki w zakresie odporności na zatarcie i na zużycie przez tarcie wykazały próbki azotonasiarczane. Próbki nawęglane o wysokiej twardości po hartowaniu nie dają gwarancji odporności na **tarcie ślizgowe** w odróżnieniu od **tarcia ściernego**. Zarówno azotonasiarczanie jak i fosforanowanie opóźniają skutki zacierania bardziej niż powierzchnie hartowane. Ten interesujący efekt jest jednak widoczny tylko do czasu starcia nałożonych powłok. Po zniknięciu tych powłok efekt odporności na zacieranie zanika.

Mechanizm wyjaśniający działanie siarki - przy tarcu ślizgowym - w książce J. Zyśka jest przedstawiony następująco: [44]

„Korzystne działanie siarki przy tarcu ślizgowym tłumaczone jest tym, że tarcu ślizgowemu towarzyszy znaczne wydzielanie się ciepła w najwyższych punktach stykających się powierzchni, gdzie naciski są duże. Wówczas powstaje bardzo cienka warstewka płynnej siarki z warstwy powierzchniowej zapobiegająca zacieraniu się powierzchni przy bardzo szybkim docieraniu”.

2.3.4. Uwagi ogólne o azotonasiarczaniu gazowym

Azotonasiarczanie gazowe to metoda obróbki cieplno-chemicznej wywodząca się z technologii azotowania stali. Proces prowadzony jest z reguły w takich samych piecach, temperaturach i czasach obróbki oraz w obecności w atmosferze amoniaku dodatkowego czynnika będącego źródłem siarki. W okresie wprowadzania czynnika będącego źródłem siarki dochodzi do wytworzenia w fazie ϵ siarczku żelaza o heksagonalnej sieci krystalicznej mającej własności smarującej. Ma to bardzo istotne znaczenie w eksploatacji takich połączeń części maszynowych w których dochodzi do tarcia stykających się powierzchni. Siarczki powodują separację stykających się powierzchni i ułatwiają ich poślizg. Rezultatem ich obecności jest wzrost odporności na zużycie, zmniejszone opory tarcia i odporność na zatarcie.

Sterując parametrami procesu można kształtować odpowiednią strukturę warstwy oraz ilość powstałego siarczku żelaza. Grubość warstwy związków po procesie azotonasiarczania (nie przekracza z reguły 0,4 mm) zależy od gatunku stali, parametrów procesu i zastosowania obrabianych części maszyn.

Warstwy azotonasiarczane na gatunkach stali niestopowych a także na żeliwach uzyskują twardość właściwą dla azotków żelaza tj. ok. 700 HV. Dlatego warstwy azotonasiarczane w takich przypadkach mogą przenosić małe lub co najwyżej średnie obciążenia. Natomiast na stalach stopowych zawierających pierwiastki azotkotwórcze, które cechuje duża twardość białej warstwy (nawet do 1300 HV) to azotonasiarczane warstwy wierzchnie mogą pracować w węzłach tarcia o dużych obciążeniach.

Technologia azotonasiarczania jest szczególnie przydatna do obróbki elementów maszyn pracujących w warunkach tarcia suchego lub granicznego.

Azotonasiarczanie gazowe można wykorzystać także do aktywacji powierzchni przed azotowaniem stali wysokochromowych (nierdzewnych, żaroodpornych i kwasoodpornych).

2.4. H₂S jako źródło siarki podczas obróbki cieplno-chemicznej

2.4.1. Przegląd literatury

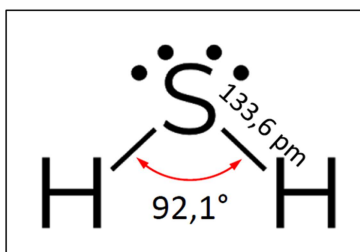
Podstawowe informacje o H₂S

Siarkowodor jest toksycznym gazem bezbarwnym. Znaczne ilości siarkowodoru powstają jako produkt odpadowy w przemyśle petrochemicznym. Przy niskich zawartościach ma

zapach podobny do zgniłych jaj. H_2S jest rozpuszczalny w wodzie i w wielu innych cieczach. Granica wybuchowości występuje przy zaledwie 4 % w powietrzu. Mieszanina taka ulega zapłonowi w obecności źródła ciepła rzędu 232 °C. Jego gęstość jest 1,136 x większa od powietrza, co oznacza jego gromadzenie się w dolnych partiach pomieszczeń bez wentylacji.

Budowa cząsteczki H_2S

Cząsteczka H_2S ma dipolowy charakter co jest rezultatem różnicy w elektroujemności atomów wodoru i atomu siarki. Geometria cząsteczki jest niesymetryczna z dwoma samotnymi parami elektronów walencyjnych po przeciwnej stronie do atomów wodoru. Kąt nachylenia atomów wodoru związanych z siarką wynosi 92,1° - **Rys. 19**.



Rys. 19. Geometria cząsteczki H_2S . [45]

Zastosowanie H_2S

H_2S jest głównym źródłem siarki elementarnej. Wykorzystywany jest głównie do produkcji kwasu siarkowego. Rolnicy używają go jako środek dezynfekujący, znajduje się także w olejach maszynowych. W przemyśle papierniczym służy przy wytwarzaniu pulpy.

Katalizator dla reakcji dysocjacji H_2S

Według najnowszego patentu [46] dobrym katalizatorem dla rozkładu H_2S , zwłaszcza w obecności amoniaku i/lub metanu są siarczki żelaza i molibdenu. Katalizatory te można wykorzystać przy produkcji wodoru z siarkowodoru.

Metody dekompozycji H_2S

Możliwe sposoby rozkładu H_2S są następujące [47]: termiczny, katalityczny, na fotokatalizatorze, za pomocą zimnej plazmy, metodą termochemiczną, za pomocą elektrolizy oraz w procesach biologicznych.

Do celów niniejszej dysertacji interesujące są dwa pierwsze procesy obecne w technologii azotonasiarczania tj. **termiczny** oraz **katalityczny** rozkład siarkowodoru.

2.4.2. Rozkład termiczny H₂S

W fazie gazowej formowanie H₂ z H₂S przy temperaturze 600°C jest reakcją homogeniczną. Standardowa energia swobodna Gibbs'a oraz entalpia dysocjacji dla H₂S wynoszą odpowiednio: $\Delta G^0 = 33,0$ kJ/mol oraz $\Delta H^0 = 20,4$ kJ/mol.

Obliczenia termodynamiczne wskazują, że przy temperaturze 860 °C mniej niż 10% H₂S ulega rozkładowi, przy 1000°C dysocjuje 20% H₂S a 50% można osiągnąć dopiero powyżej 1375°C (AG De Crisci). Wyższe stopnie dysocjacji H₂S można osiągnąć w obecności katalizatora, obniżając ciśnienie w komorze reakcyjnej (patrz **Tabela 3**) lub też przez zastosowanie membran oddzielających powstający wodór od siarki.

W kontekście tych informacji w rozprawie postanowiono przetestować przebieg rozkładu H₂S w warunkach azotonasiarczania i sprawdzić jak w roli katalizatora sprawdza się wsad stalowy jak również powłoka MoS₂ na powierzchni azotonasiarczanych próbek.

Termiczny rozkład H₂S na H₂ i siarkę jest procesem energochłonnym i w przemysłowych warunkach szuka się odpowiednich katalizatorów przyspieszających przebieg tej reakcji.

Tabela 3

Wpływ temperatury i ciśnienia na stopień dysocjacji w reakcji $2\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{S}_2$ [48]

Temperatura °C	K_p , atm	% rozłożonego H ₂ S		
		$P_i = 0,1$ atm	$P_i = 0,5$ atm	$P_i = 1$ atm
600	$4,76 \times 10^{-6}$	4,6	2,7	2,1
700	$5,25 \times 10^{-5}$	9,7	5,9	4,7
800	$3,80 \times 10^{-4}$	17,4	10,7	8,6
900	$1,95 \times 10^{-3}$	27,4	17,4	14,2
1000	$7,94 \times 10^{-3}$	39,0	25,9	21,4
1100	$2,63 \times 10^{-2}$	50,5	35,3	29,8
1200	$7,36 \times 10^{-2}$	60,8	44,8	38,4
1300	$1,83 \times 10^{-1}$	69,6	54,0	47,0
1400	$4,07 \times 10^{-1}$	76,6	61,1	55,0
1500	$8,32 \times 10^{-1}$	81,8	68,8	62,1

Stała równowagi reakcji ma postać:

$$K_p = \frac{[\text{H}_2]^2[\text{S}_2]}{[\text{H}_2\text{S}]^2}$$

Dane z tabeli wskazują, że obniżenie ciśnienia procesu azotonasiarczania będzie korzystniejsze z punktu widzenia ilości powstającej siarki zdolnej do nasiarczania wsadu.

2.4.3. Rozkład katalityczny H₂S

Z patentu EP37660309 wynika, że dobrze w roli katalizatora dysocjacji H₂S sprawdza się dwusiarczek molibdenu MoS₂. Dane literaturowe wskazują, że w obecności MoS₂ przy temperaturze 500°C rozkładowi ulega nawet do 95 % H₂S. [49, 50, 51]

Ta informacja pozwala przypuszczać, że nałożona na próbki warstwa proszku MoS₂ przed azotonasiarczaniem w środowisku NH₃ + H₂S będzie czynnikiem sprzyjającym procesowi azotonasiarczania i stanowiła też motywację do podjęcia próby eksperymentalnej weryfikacji takiego założenia.

2.5. MoS₂ - charakterystyka

Występujący w naturze dwusiarczek molibdenu to nieorganiczny związek chemiczny, który może mieć jedną z dwu postaci krystalicznych: heksagonalną lub romboedryczną. Dwusiarczek w formie heksagonalnej występuje zdecydowanie częściej i ten podlega wydobywaniu w postaci rud. Możliwe jest także uzyskanie MoS₂ w formie materiału syntetycznego. W potocznym języku jego heksagonalna odmiana o charakterze warstwowym jest znana pod nazwą *molykote* (lub *molikot*) [52] i znajduje szerokie zastosowanie jako smar stały.

Heksagonalna forma MoS₂ charakteryzuje się warstwami w których jedna monowarstwa to gęsto ułożone atomy molibdenu otoczone są dwiema warstwami atomów siarki.

W takim materiale siły wiązania pomiędzy poszczególnymi monowarstwami struktury A3 są tak małe, że na styku atomów siarki z poszczególnych monowarstw występuje ułatwiony poślizg. Z tego powodu dwusiarczek molibdenu zaliczany jest umownie do materiałów dwuwymiarowych – 2D (bo tak naprawdę nie jest to zgodne z definicją materiałów 2D ponieważ monowarstwa posiada trzyatomową grubość).

Poślizg pomiędzy warstwami MoS₂ można porównać do ruchu „nowych kart do gry na wypolerowanej pokrywie fortepianu”. Ta cecha dwusiarczku molibdenu przydatna jest w warunkach smarowania suchego (lub granicznego) tam gdzie współpracują ze sobą ruchome części metalowe. Jego rewelacyjne właściwości tribologiczne docenili użytkownicy wyczynowych silników motocyklowych i samochodowych, którzy wykorzystują dwusiarczek molibdenu do poprawienia parametrów silnika głównie zmniejszenia tarcia. Mniejsze tarcie

wiąże się z wytwarzaniem mniejszej temperatury tak więc MoS_2 sprawdza się także w silnikach mocno obciążonych termicznie. Zastosowanie MoS_2 zmniejsza tarcie w silniku aż o 60 % co skutkuje zmniejszonym zużyciem paliwa o 10 – 25 %.

Inne spektakularne zastosowanie MoS_2 znaleźć można w technice kosmicznej o czym wspomniano w punkcie 1.

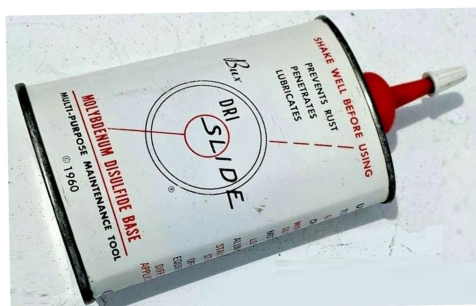
Kolejnym zastosowaniem testowanym z powodzeniem w ostatnich dwóch dekadach jest wykorzystanie MoS_2 jako katalizatora w przemyśle petrochemicznym przy produkcji wodoru z siarkowodoru wszechobecnego przy złożach gazu ziemnego. Katalizatory molibdenowe są odporne na związki siarki i w ich przypadku nie występuje często spotykany efekt „zatrucia katalizatora przez siarkę” co można zaobserwować przy innych katalizatorach. Dla podtrzymania dobrej wydajności katalitycznego procesu produkcji wodoru z siarkowodoru pożądane jest systematyczne usuwanie produktów reakcji tj. wodoru i siarki. W procesie azotonasiarczania nie powinno to być problemem bo powstająca siarka wchodzi w reakcję ze wsadem co jest okolicznością pożądaną. Tworzący się wodór niekorzystnie wpływa na proces, ale negatywne skutki jego powstawania można zmniejszyć poprzez zwiększenie przepływu gazów przez piec do procesu azotonasiarczania.

Przy rozkładzie siarkowodoru w procesach pozyskiwania wodoru powstaje produkt uboczny tej reakcji, którym jest siarka. Siarka następnie ulega reakcji z żelazem i to jest punktem zainteresowań w niniejszej rozprawie podczas badania procesu azotonasiarczania powierzchni stalowej z nałożoną warstwą MoS_2 .

MoS_2 może być nie tylko katalizatorem dla rozkładu H_2S ale także suchym smarem na powierzchni azotowanej stali. Jego zaletą jest nie tylko ułatwienie poślizgu ale też nośność złącza ruchomego. Silne wiązania kowalencyjne pomiędzy atomami molibdenu i siarki sprawiają, że związek ten posiada zwiększoną wytrzymałość mechaniczną i dlatego świetnie sprawuje się jako środek smarny w warunkach wysokich obciążeń. Odnotowano nawet możliwość jego zastosowania do przenoszenia tak dużych obciążeń w niektórych przypadkach, że przekraczających nawet 1700 MPa.

Dobre własności smarne MoS_2 znane są od czasów zakończenia II Wojny Światowej. Jednym ze słynniejszych zastosowań było wykorzystanie tego smaru do zacinających się amerykańskich karabinów powtarzalnych M16. Ten lekki karabin nie sprawdzał się

w warunkach bojowych w Wietnamie zacinając się, ponieważ władze wojskowe nie przewidywały jego czyszczenia i konserwacji. Amerykańscy żołnierze sami wpadli na pomysł jak rozwiązać problem i prywatnie sprowadzali sobie w paczkach rodzinnych na Boże Narodzenie środek o nazwie „Dri-Slide” zawierający MoS_2 , wyręczając przy tym władze wojskowe – **Rys. 20**.



Rys. 20. DRI-SLIDE. [53]

Przy okazji okazało się, że środek ten poprawia własności balistyczne broni i poprawia celność strzelania ponieważ ułatwia pociskowi gładkie przejście przez gwintowaną lufę. Poza tym dwusiarczek molibdenu może być wykorzystywany jako dodatek do tworzyw sztucznych i kompozytów polimerowych. MoS_2 posiada dobrą przewodność cieplną i elektryczną a jego obojętny charakter sprawia, że jest doskonałym inhibitorem korozji.

Wadą sproszkowanego MoS_2 są trudności z nałożeniem na powierzchnię i dlatego prowadzi się różne badania mające to umożliwić. Taką próbę podjęto też w badaniach relacjonowanych w tej rozprawie. Założeniem podjętych badań było wykonać tę operację w możliwie najprostszy i najtańszy sposób unikając skomplikowanych technologii.

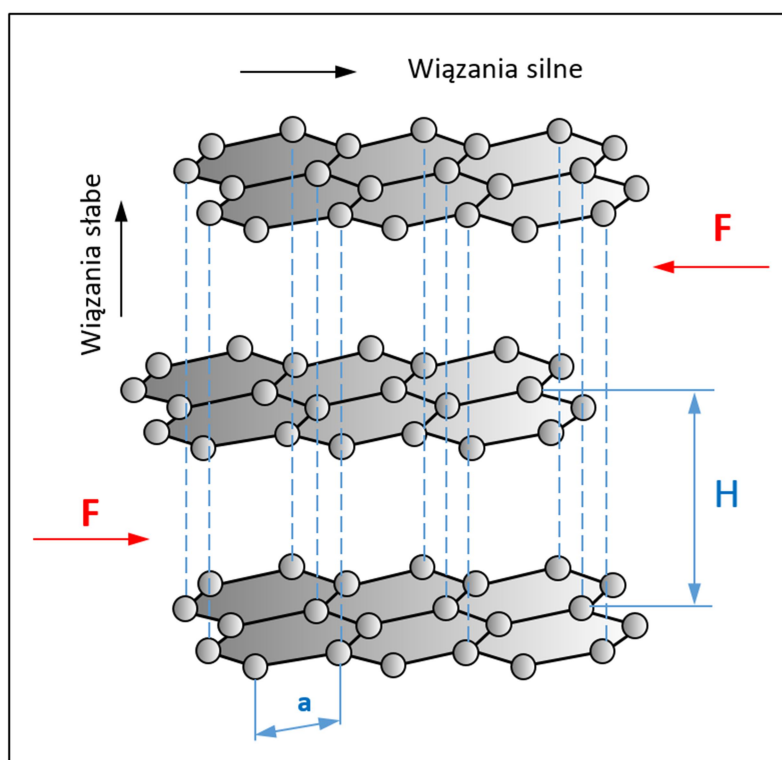
Różne próby wykorzystywania MoS_2 jako smaru stałego bazowały na proszku o granulacji w przedziale $1 \div 100 \mu\text{m}$. Z patentu amerykańskiego [54] wynika, że proponowano już metodę nakładania MoS_2 na białą warstwę ale **po** azotowaniu lub **po** azotonasiarczeniu. [55] W badaniach przeprowadzonych w ramach niniejszej dysertacji MoS_2 nakładano na próbki **przed** azotowaniem wykorzystując do tego płatkową formę MoS_2 o granulacji do **0,85** μm .

Wśród materiałów wykorzystywanych jako smary stałe wyróżnia się takie, które:

- mają specjalną płytkową budowę krystaliczną (jak np. grafit)
- działają na zasadzie mechanicznej
- tworzą film metaliczny
- są substancjami aktywnymi chemicznie.

Do tej pierwszej grupy zaliczany jest zarówno siarczek żelaza jak również dwusiarczek molibdenu.

Niektóre substancje o płytkowej, heksagonalnej strukturze krystalicznej mają anizotropowe własności i pod wpływem niewielkiego nawet naprężenia ścinającego, wykazują tendencję do łatwego przemieszczania się poszczególnych warstw kryształu. Wielkość potrzebnego naprężenia ścinającego do wywołania poślizgu zależy od odległości H na **Rys. 21**. Im jest ona większa tym mniejsze jest potrzebne naprężenie ścinające powodujące poślizg.

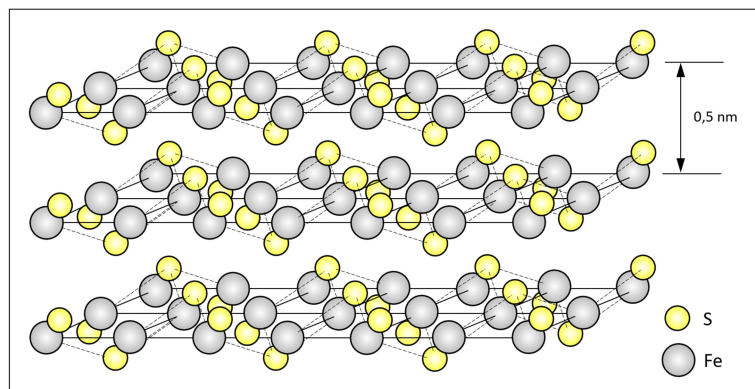


Rys. 21. Grafit jako przykład substancji należącej do „grupy materiałów 2D” o płytkowej strukturze krystalicznej. [56]

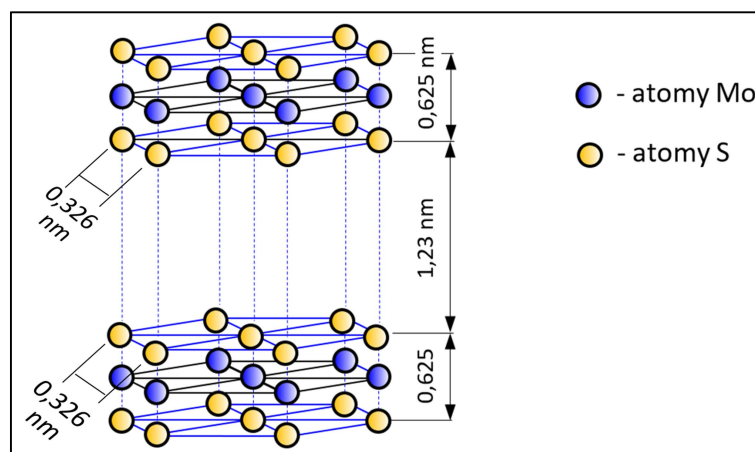
F - siła ścinająca powodująca ślizganie się po sobie poszczególnych warstw grafitu,
 H – odległość między warstwami (parametr „ c ” w sieci heksagonalnej), a – parametr sieci (odległość między atomami w płaszczyźnie 0001 sieci heksagonalnej).

Przykład warstwowej struktury FeS pokazano na **Rys. 22**. Poszczególne warstwy atomów żelaza otoczone są z obydwu stron atomami siarki co wyjaśnia powód słabych wiązań pomiędzy monowarstwami.

Przykład struktury atomowej monowarstw MoS_2 przedstawiono na kolejnym rysunku – **Rys. 23**. Porównanie struktur FeS oraz MoS_2 wskazuje na znacznie większą liczbę atomów siarki rozdzielających warstwy atomów molibdenu. Tym tłumaczone są lepsze właściwości poślizgowe dwusiarczku molibdenu.



Rys. 22. Struktura warstwowa siarczku żelaza FeS . [57]



Rys. 23. Przykład warstwowej struktury krystalicznej dwusiarczku molibdenu MoS_2 , w której sąsiadują ze sobą dwie warstwy siarki, oddalone od siebie o 1,23 nm. [58] Siły wiązania pomiędzy atomami w warstwie są znaczne, natomiast pomiędzy warstwami bardzo słabe co umożliwia poślizg.

Wpływ środowiska na właściwości smarów stałych

Z badań Hallner'a [59] oraz Savage'a [60] wynika, że współczynnik tarcia w próżni i w powietrzu niektórych smarów stałych ulega zmianie. Dla niektórych materiałów rośnie a dla innych maleje – **Tabela 4**.

Tabela 4.

Współczynniki tarcia wybranych materiałów o sieci heksagonalnej [59, 60]

Ciało stałe	Powietrze	Próżnia
Grafit naturalny	0,19	0,44
MoS₂	0,18	0,07

Trwałość termiczna smarów stałych uzależniona jest też od środowiska w którym zachodzi tarcie. Na przykład grafit w próżni jest termicznie trwały do 3500 °C a w atmosferze powietrza do 550 °C zaś dwusiarczek molibdenu wg badań Vineal'a [61] wykazuje niższą trwałość termiczną ale i tak znaczną bo w próżni do 1200 °C a w powietrzu do ok. 400 °C –

Tabela 5.

Tabela 5.Stopień przereagowania w reakcji utleniania MoS₂ po różnych czasach i temperaturach ogrzewania (w %). [62]

Temp. °C	Czas ogrzewania, h							
	1	3	6	18	24	48	72	96
250	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,4	0,5	0,6
300	1,0	3,2	5,0	15,0	19,5	24,3	26,0	27,3
400	2,9	12,1	16,0	22,5	24,5	27,9	27,0	46,0
500	57,2	74,5	79,3	80,2	84,7	94,7	96,0	96,5

Na podstawie tych wyników badań przyjmuje się że MoS₂ w warunkach utleniających jest trwały w zakresie poniżej 400°C. Takiego ograniczenia nie ma w warunkach kosmicznych i stąd wynika atrakcyjność dwusiarczku molibdenu jako smaru stałego do zastosowań w próżni.

Dwusiarczek molibdenu jest minerałem łatwo dostępnym. Można go pozyskać jako surowiec kopalny lub syntetyczny. W Polsce produkcję syntetycznego dwusiarczku molibdenu opracowali Haś [63] i Maciaszek. [64]

2.6. Cele rozprawy

2.6.1. Tezy

Na użytek obecnej rozprawy sformułowano dwie tezy:

- 1) „Znaczący wzrost trwałości eksploatacyjnej części stalowych z warstwą azotowaną można uzyskać przez nasiarczanie w procesie azotowania gazowego wykorzystującym mieszaninę amoniaku z dodatkiem siarkowodoru – H_2S . Uzyskana warstwa wierzchnia wykazuje charakter gradientowy, posiada wysoką twardość i odporność na zużycie w wyniku ścierania oraz odporność na zatarcie”.
- 2) „Dalszy wzrost cech użytkowych nasiarczonej wierzchniej warstwy możliwy jest przez modyfikację warstwy azotonasiarczonej polegającą na wbudowaniu do niej podczas azotowania submikronowych cząstek dwusiarczku molibdenu, który dodatkowo poprawia warunki pracy w węźle tarcia”.

2.6.2. Zakres rozprawy

Słuszność obydwu tez będzie testowana eksperymentalnie według schematu przedstawionego na **Rys. 5**, a badania mają za zadanie udzielenia odpowiedzi na poniższe pytania wyznaczające zarazem granice rozprawy.

W celu **weryfikacji pierwszej tezy** zaplanowano:

2.6.3. Badania dysocjacji siarkowodoru

2.6.3.1. Oznaczenie temperatury rozkładu H_2S

2.6.3.2. Badanie procesu azotonasiarczania w atmosferze NH_3 z dodatkiem H_2S

2.6.4. Azotonasiarczanie w atmosferze $NH_3 + H_2S$

2.6.4.1. Optymalizacja parametrów procesu azotonasiarczania w atmosferze $NH_3 + H_2S$

2.6.4.2. Charakterystyka struktury i budowy fazowej warstwy azotonasiarczonej w atmosferze $NH_3 + H_2S$

2.6.4.3. Ulepszenie metody metalograficznej pozwalającej przedstawić budowę białej warstwy po azotonasiarczaniu

W celu **weryfikacji drugiej tezy** zaplanowano:

2.6.5. Badania trwałości MoS_2 w atmosferze $NH_3 + H_2S$

2.6.5.1. Badania wpływ temperatury, składu atmosfery, czasu procesu na stabilność termiczną i chemiczną dwusiarczku molibdenu w warunkach azotonasiarczania

2.6.6. Azotowanie w atmosferze NH_3 próbek pokrytych przed obróbką cieplno-chemiczną powłoką MoS_2

2.6.6.1. Analiza możliwości wbudowania w warstwę azotowaną płatków MoS_2

2.6.6.2. Charakterystyka warstwy azotowanej z dodatkiem MoS_2

2.6.7. Azotonasiarczanie w atmosferze $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$ próbek pokrytych warstwą MoS_2 przed obróbką cieplno-chemiczną

2.6.7.1. Analiza możliwości wbudowania w warstwę azotonasiarczaną płatków MoS_2

2.6.7.2. Charakterystyka warstwy azotonasiarczanej z dodatkiem MoS_2

Ilościową i porównawczą ocenę wyników badań z obydwu tez zamykają badania tribologiczne przeprowadzone przy użyciu tribotestera T-05. Zastosowaną metodę badawczą wykorzystano do odpowiedzi na pytanie: jak na zużycie tribologiczne wpływają następujące warianty powłoki:

- bez powłoki
- z warstwą azotowaną
- z warstwą azotowaną z dodatkiem MoS_2 przed obróbką cieplno-chemiczną
- z warstwą po azotonasiarczaniu
- z warstwą po azotonasiarczaniu próbek pokrytych MoS_2 przed obróbką cieplno-chemiczną

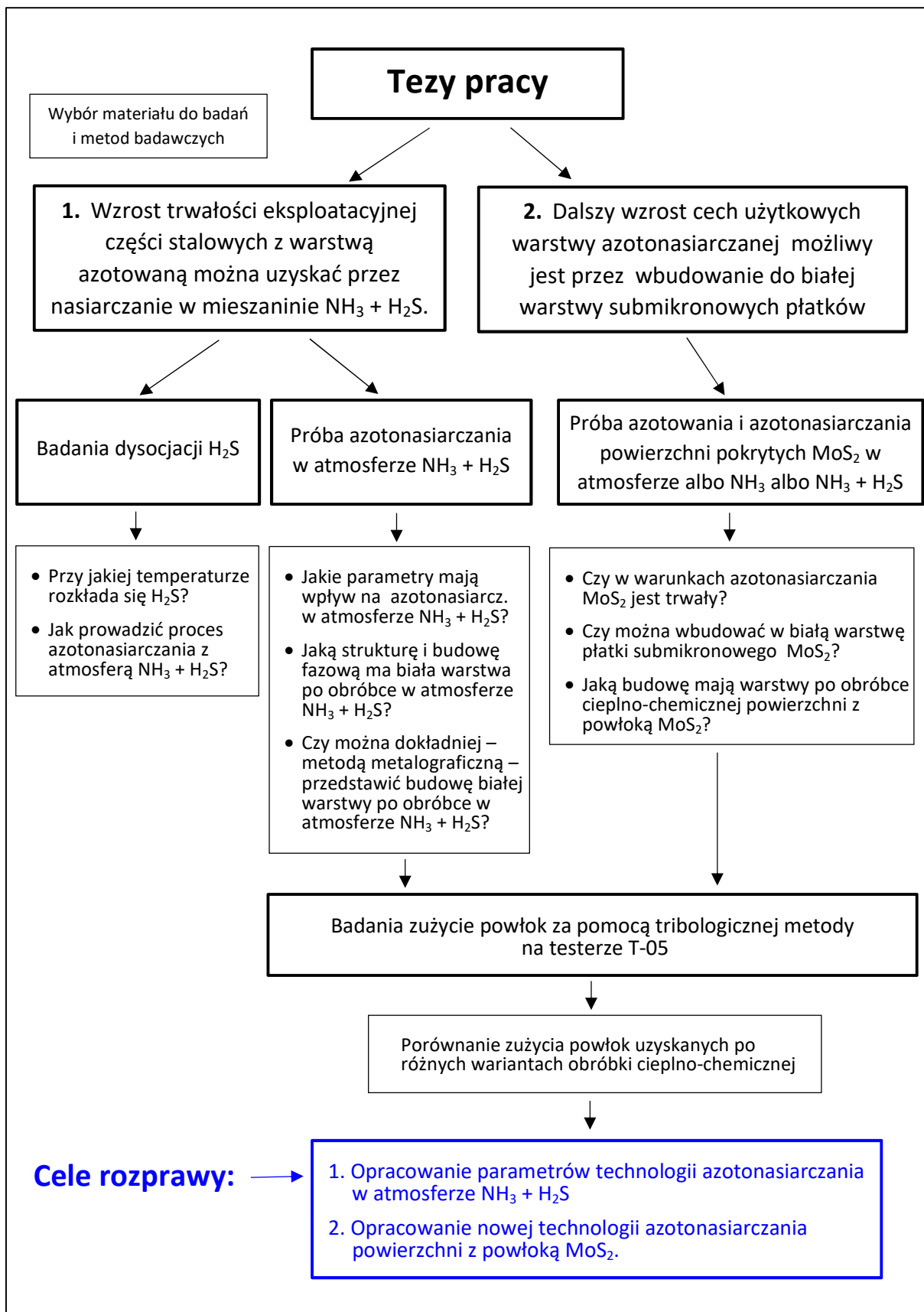
Odpowiedzi na powyższe pytania są przedstawione w punkcie 5. WYNIKI BADAŃ wraz z omówieniem badanych zagadnień. Całość rozprawy zakończono propozycją schematu ulepszonych procesu technologicznego dla azotonasiarczania.

2.6.3. Cele rozprawy

Celem rozprawy jest opracowanie propozycji dwóch wariantów technologii wytwarzania warstw azotonasiarczanych na częściach stalowych:

- a) procesu azotonasiarczania gazowego w atmosferze NH_3 z dodatkiem H_2S
- b) drugiego wariantu tej samej technologii jak w a) z dodatkiem MoS_2 do warstwy wierzchniej.

Charakterystykę warstw otrzymanych nową technologią wykonywano w oparciu o aparaturę do badania struktury (SEM, EDS, XRD). Skład fazy gazowej w piecu do azotonasiarczania określano za pomocą spektrometru masowego. Natomiast zużycie elementów podczas próby suchego tarcia określano na przyrządzie T-05 a chropowatość mierzono za pomocą profilografometru.



Schematyczne przedstawienie zaplanowanych prac eksperymentalnych.

3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

3.1. Materiały do badań

Stale

Na próbki do testów wytypowano popularny gatunek niestopowej stali średniowęglowej **C45** przeznaczonej zwykle do ulepszania cieplnego (hartowania i wysokiego odpuszczania). W Tabeli 6 zamieszczono skład chemiczny stali C45.

Tabela 6.

Skład chemiczny próbek ze stali C45 wg PN/EN 10083-2

Zakres	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cr+Mo+Ni	S	P
min.	0,42	0,10	0,50	-	-	-	-	-	-
max	0,50	0,40	0,80	0,40	0,40	0,10	0,63	0,045	0,045

Części maszyn z tego gatunku stali często po ulepszeniu cieplnym poddaje się azotowaniu.

Na przeciwpróbki do testów wytypowano stal stopową **18HGT** konstrukcyjną do nawęglania. W Tabeli 7 zamieszczono skład chemiczny stali 18HGT.

Tabela 7.

Skład chemiczny przeciwpróbek ze stali **18HGT** wg PN-89/H-84030/02

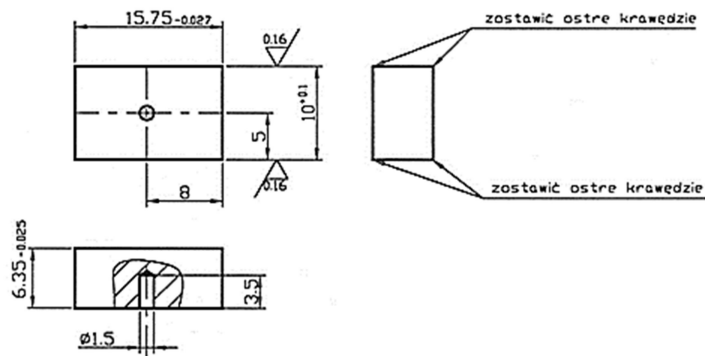
Zakres	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Cu	V	S	P
min.	0,17	0,17	0,80	1,00	-	-	-	-	-	-
max	0,23	0,37	1,10	1,30	0,30	0,20	0,30	0,05	0,035	0,035

Stal **18HGT** jest stosowana na silnie obciążone części konstrukcyjne o dużej wytrzymałości rdzenia, np.: koła zębate i wałki

Próbki do badań

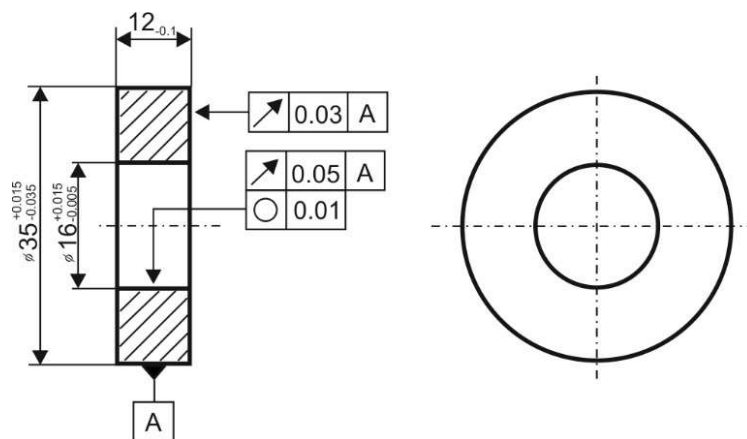
Prostopadłościennie próbki do badań ze stali **C45** miały kształt i wymiary próbek/klocków do testów tribologicznych za pomocą aparatu T-05. Próbki przed procesem azotowania poddano hartowaniu na martenzyt z temperatury 850°C, a następnie wykonano niskie odpuszczanie przy temperaturze 180°C/3h.

Wyjątkowo inne rozmiary próbek przyjęto w jednym przypadku - dla próbek badanych pod kątem 2,8°. Były to prostopadłościany o wymiarach 30x10x7 mm.



Rys. 24. Wymiary próbek ze stali C45 do badań tribologicznych na testerze T-05.

Przeciwpróbki/rolki wykorzystywane w tribotesterze T-05, miały kształt pierścieni – **Rys. 25** - wykonanych ze stali **18HGT**. Przeciwpróbki nawęglono na warstwę o grubości 0,5 mm, zahartowano i poddano niskiemu odpuszczaniu. Twardość rolek/przeciwpróbek wynosiła 58 HRC.



Rys. 25. Wymiary przeciwpróbek ze stali **18HGT** do badań tribologicznych na testerze T-05.

Zgłady metalograficzne wykonywano na przekrojach prostopadłych do powierzchni obrabianych cieplno-chemicznie. Kolejność operacji była następująca: wycinanie próbki na zgład, zatapianie w żywicy, szlifowanie na papierach ściernych o różnych coraz drobniejszych gradacjach, polerowanie w zawieszynie proszku diamentowego i wytrawianie za pomocą 2% roztworu kwasu azotowego (V) w alkoholu etylowym.

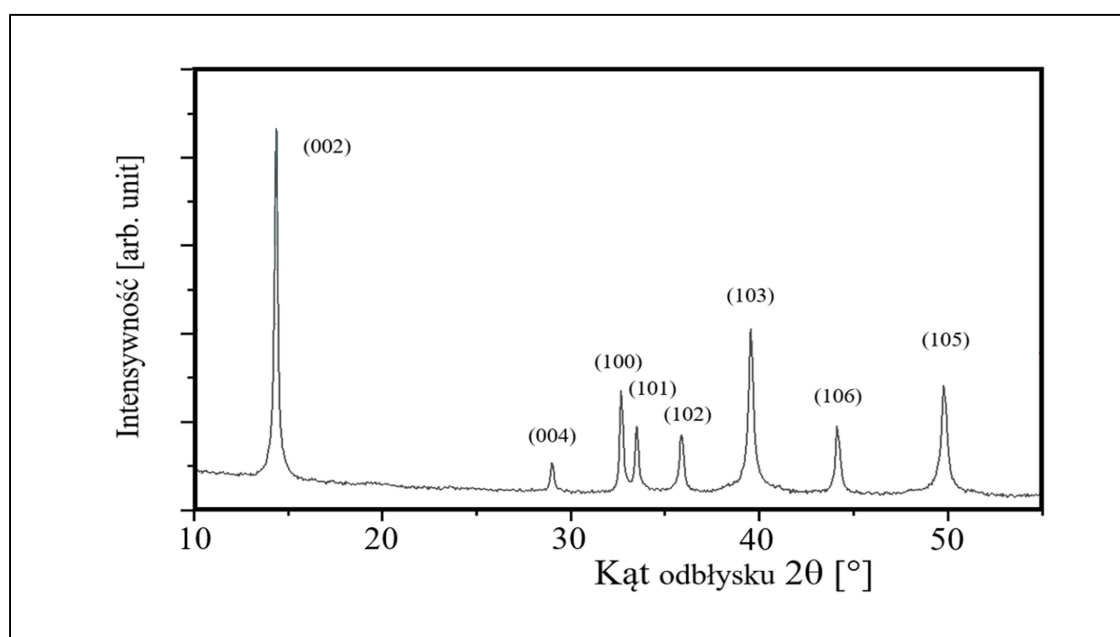
Badania za pomocą SEM powierzchni po obróbce cieplno-chemicznej a także powierzchni wytarcia po teście na T-05 nie wymagały specjalnego przygotowywania próbek i próbki zakładano wprost do mikroskopu skaningowego.

Dwusiarczek molibdenu

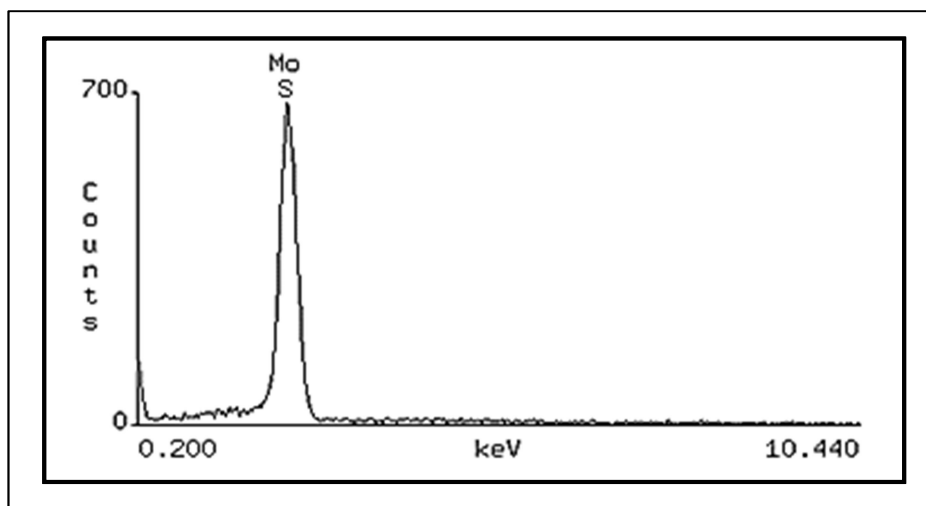
Proszek MoS_2 nakładany na powierzchnie próbek przed obróbką cieplno-chemiczną miał formę płatków o najmniejszej dostępnej na rynku granulacji do $0,85 \mu\text{m}$. Morfologię proszku MoS_2 obserwowaną pod mikroskopem skaningowym pokazano na **Rys. 26**, natomiast analizę fazową na **Rys. 27**. Analizę pierwiastkową proszku MoS_2 pokazano na **Rys. 28**.



Rys. 26. Etykieta proszku MoS_2 stosowanego w eksperymentach i jego struktura przy powiększeniu 2000x, SEM.



Rys. 27. Analiza fazowa proszku MoS_2 (w stanie dostawy) za pomocą XRD.



Rys. 28. Analiza pierwiastkowa proszku MoS₂ za pomocą EDS w stanie dostawy. Piki od siarki i molibdenu leżą tak blisko siebie, że są nierozróżnialne metodą EDS. Dlatego w spektrum widoczny jest tylko jeden sumaryczny pik pochodzący od obydwu pierwiastków.

Powyzsze badania kontrolne potwierdzaja czystosc proszku MoS₂. Identyfikacja molibdenu oraz siarki za pomoca EDS nastrecza trudnosci – piki od tych pierwiastkow sie nakladaja – o czym bedzie mowa w dalszej czesci rozprawy.

3.2. Aparatura badawcza

W badaniach wykorzystano nastepujaca aparature badawcza:

- **spektrometr masowy** Hiden Analytical do analizy gazow w komorze reakcyjnej
- **mikroskop skaningowy** Hitachi S-3500N (SEM/EDS); we wszystkich przypadkach stosowano napiecie przyspieszajace 20 kV - dla obrazow utworzonych za pomoca detektora SE i dla analiz przystawka EDS Thermo NORAN. Czas zliczania impulsow podczas analizy na EDS we wszystkich przypadkach byl taki sam tj. 30 sekund.
- **dyfraktometr rentgenowski** Siemens D500 wyposazony w monochromator; w badaniach wykorzystywano promieniowanie lampy o anodzie miedzianej $\lambda_{Cu\alpha} = 0,154$ nm, w klasycznej symetrycznej geometrii Bragga-Brentano oraz asymetrycznej geometrii stalego kata padania przy kacie nachylenia $\alpha = 1^\circ$ i 3° . Zakres katowy 2θ wynosil od 30 do 90° z krokiem katowym $\Delta 2\theta = 0,04^\circ$ i czasem ekspozycji 10 s/krok. Jakościowa analiza fazowa zostala wykonana w oparciu o baze wzorcow PDF (Powder Diffraction File) z bazy ICDD (The International Centre for Diffraction Data).

- **profilografometr** Sensofar S NEOX – dokonano na nim pomiary chropowatości Ra powierzchni próbek po obróbce cieplno-chemicznej oraz Ra powierzchni przeciwpróbek (rolek) testowanych na aparacie T-05.
- **tribotester T-05** typu rolka/klocek; przyrząd pozwala na przeprowadzenie badań zużycia warstw azotowanych zgodnych z normami amerykańskimi ASTM D 2714, D 3704, D298 i G77

Tabela 8

Parametry techniczne testera T-05 podczas prób na sucho

Średnica rolki/przeciwpróbki (ze stali 18HGT)	35 mm
Szerokość klocka/próbki (ze stali C45)	6,35 mm
Prędkość obrotowa rolki	180 obr/min
Obciążenie styku	300 N
Czas próby	600 sekund

Obróbki cieplno-chemiczne (azotowanie i azotonasiarczanie) wykonywano na laboratoryjnym stanowisku badawczym do azotowania (piec rurowy ogrzewany oporowo), istniejącym już w ZUT w Katedrze Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych. Stanowisko to zmodyfikowano na potrzeby własnych eksperymentów przez uzupełnienie konstrukcji o przepływomierze masowe dla amoniaku i siarkowodoru pozwalające na programowanie natężenia przepływu obydwu gazów wprowadzanych do komory reakcyjnej.

3.3. Eksperymenty

Prace doświadczalne przeprowadzono w siedmiu eksperymentach. **Eksperyment nr 1** dotyczył rozpoznania temperatury rozkładu siarkowodoru i ocenę czy możliwe jest wykorzystanie H₂S jako źródła siarki w zakresie temperatur typowych dla procesu azotowania ferrytycznego.

W **Eksperymentcie nr 2** testowano trwałość proszku MoS₂ w atmosferze amoniaku przy temperaturze azotowania. Potrzebna była gwarancja, że w warunkach obróbki cieplno-chemicznej disiarczek molibdenu jest trwały pod względem termicznym jak i chemicznym, co przekłada się na trwałe własności tego smaru stałego po procesie obróbki cieplno-chemicznej.

Celem kolejnych eksperymentów było przetestowanie i porównanie pod względem odporności na zużycie warstw azotowanych uzyskanych po różnych wariantach obróbki, dla których zastosowano następujące oznaczenia:

- **A** – po azotowaniu (**Eksperyment nr 3**)
- **AMoS₂** – po azotowaniu z MoS₂ nałożonym przed azotowaniem (**Eksperyment nr 4**)
- **AH₂S** – po azotonasiarczaniu w atmosferze NH₃ + 1% H₂S (**Eksperyment nr 5**)
- **AH₂SMoS₂** – po azotonasiarczaniu w atmosferze NH₃ + 1% H₂S – z warstwą MoS₂ nałożoną przed azotowaniem (**Eksperyment nr 6**)
- **S** – literą „S” oznaczono próbki przed obróbką cieplno-chemiczną („surowe”)

W **Eksperyment nr 7** wykonano badania tribologiczne – pomiary zużycia próbek i przeciwpróbek (za pomocą T-05) oraz pomiary chropowatości powierzchni próbek i przeciwpróbek.

Eksperyment nr 1

Badania dysocjacji termicznej i katalitycznej siarkowodoru

Przed próbami azotonasiarczania przez wprowadzenie do atmosfery azotującej dodatku H₂S jako źródła siarki, potrzebne było ustalenie pożądanej temperatury procesu dla rozkładu siarkowodoru. Potrzeba takiego badania wynikała z jednej strony z informacji literaturowej o wysokiej temperaturze potrzebnej do dysocjacji H₂S (powyżej 850°C) a z drugiej strony były doniesienia literaturowe informujące o wykorzystaniu H₂S w procesie azotonasiarczania prowadzonym w znacznie niższej temperaturze. Istniało ryzyko, że próby się nie udażą przez brak rozkładu H₂S bowiem procesy azotowania generalnie prowadzi się w zakresie ferrytycznym przy górnej dopuszczalnej teoretycznie temperaturze 590°C a w praktyce nie stosuje się temperatur wyższych niż 580°C.

Sprawdzano zatem jak w warunkach stanowiska badawczego będzie przebiegać dysocjacja siarkowodoru:

- a) bez wsadu stalowego (ocena przebiegu dysocjacji termicznej H₂S)
- b) w obecności wsadu stalowego (ocena przebiegu dysocjacji katalitycznej).

W tym celu jako komorę reakcyjną wykorzystano rurę kwarcową a termoparę umieszczono także w osłonie kwarcowej aby uniknąć efektu katalitycznego rozkładu H₂S na

powierzchni metalowej termopary. W tak zaprojektowanym eksperymencie z komory reakcyjnej całkowicie wyeliminowano obecność metali mogących wpłynąć na przebieg dysocjacji siarkowodoru. Z wcześniejszych doświadczeń przy badaniu dysocjacji amoniaku wiadomo już było, że nawet niewielkie ilości metalu (jak np. w postaci końcówki termopary) wprowadzone do komory reakcyjnej mają wpływ na przebieg dysocjacji NH_3 . Stąd podjęto starania aby warunki eksperymentu zabezpieczyć przed ewentualnym zakłócającym wpływem metali na przebieg termicznego rozkładu H_2S .

Eksperymenty prowadzono przy temperaturach w zakresie od temperatury otoczenia do 800°C , (górny zakres temperaturowy stanowiska badawczego). Siarkowódór podawano do komory reakcyjnej w mieszaninie z gazem obojętnym (argonem). Mieszanka obydwu gazów powstawała przez wprowadzanie do komory $50\text{ cm}^3/\text{min}$ argonu i $10\text{ cm}^3/\text{min}$ siarkowodoru. Na wylocie atmosfery z pieca pobierano gaz do analizy za pomocą spektrometru masowego i oceniano stopień dysocjacji siarkowodoru.

Eksperyment nr 2

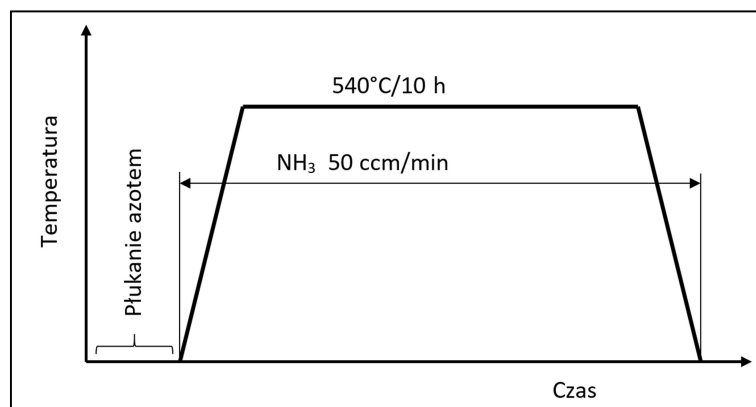
Sprawdzanie trwałości MoS_2 w warunkach azotowania ferrytycznego

Celem tego eksperymentu było wyżarzenie proszku MoS_2 w atmosferze amoniaku dla sprawdzenia czy w warunkach azotowania zachodzą w nim niepożądane zmiany. Eksperyment przeprowadzono przy temperaturze 580°C w atmosferze przepływającego amoniaku o natężeniu $50\text{ cm}^3/\text{min}$ na próbce proszku, który wcześniej scharakteryzowano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego. Po wyżarzeniu próbki przez 2 godziny analizę fazową za pomocą XRD powtórzono.

Eksperyment nr 3

Azotowanie próbek – oznaczenie „A”

Azotowanie próbek wykonano na laboratoryjnym stanowisku do obróbki cieplno-chemicznej przy następujących parametrach procesu: temperatura - 540°C , atmosfera - NH_3 , czas azotowania – 10 h, przepływ amoniaku - $50\text{ cm}^3/\text{min}$. Schemat procesu **A** pokazano na **Rys. 29**.



Rys. 29. Schemat procesu azotowania próbek.

Próbki tylko azotowane (**A**) będą stanowiły wariant odniesienia dla pozostałych trzech przypadków obróbki cieplno-chemicznej tj. **AMoS₂** (Eksperyment nr 4), **AH₂S** (Eksperyment nr 5) oraz **AH₂S MoS₂** (Eksperyment nr 6).

Późniejsze badania obejmowały ocenę struktury za pomocą SEM po azotowaniu i ocenę struktury oraz wielkości zużycia po próbie zużycia na testerze T-05

Eksperyment nr 4

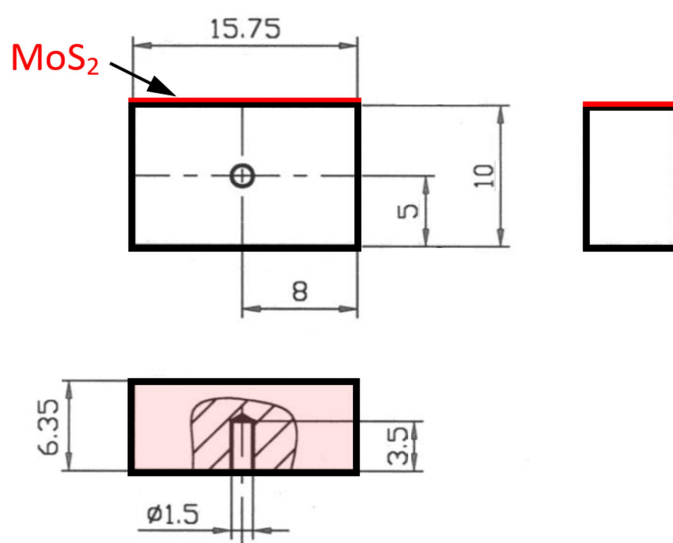
Azotowanie próbek z nałożoną wcześniej warstwą MoS₂ – oznaczenie „AMoS₂”

W tym eksperymencie azotowanie wykonano przy takich samych parametrach jak w procesie **A** przy czym, na jedną stronę próbek naniesiono proszek MoS₂ - **Rys. 30**.

Oszacowanie masy MoS₂ w warstwie nałożonej na próbkę

Do nakładania proszku na badaną powierzchnię posłużono się zawiesiną granulatu w acetonie zdyspergowaną w myjce ultradźwiękowej. Do 20 ml acetonu dodano 0,2 g MoS₂. Tak sporządzoną zawiesinę dozowano na badaną powierzchnię za pomocą kroplomierza trzykrotnie. Jak wynika z przeliczenia przy objętości pojedynczej kropli wynoszącej 0,2 ml znajduje się w niej 0,002 g MoS₂.

Po każdej nałożonej kropli czekano aż do jej wyschnięcia i wtedy nakładano następną warstwę. Kolejne warstwy powstawały przez równomierny rozptyw kropli na pokrywanej powierzchni. Ponieważ krople nakładano trzykrotnie to oznacza, że powierzchnię o wymiarach 6,35 x 15,75 mm = 100,12 mm² (tj. ok. 1 cm²) pokryto 0,006 g proszku MoS₂. Zatem masa MoS₂ przypadająca na jednostkę powierzchni wynosiła 0,006 g/cm².

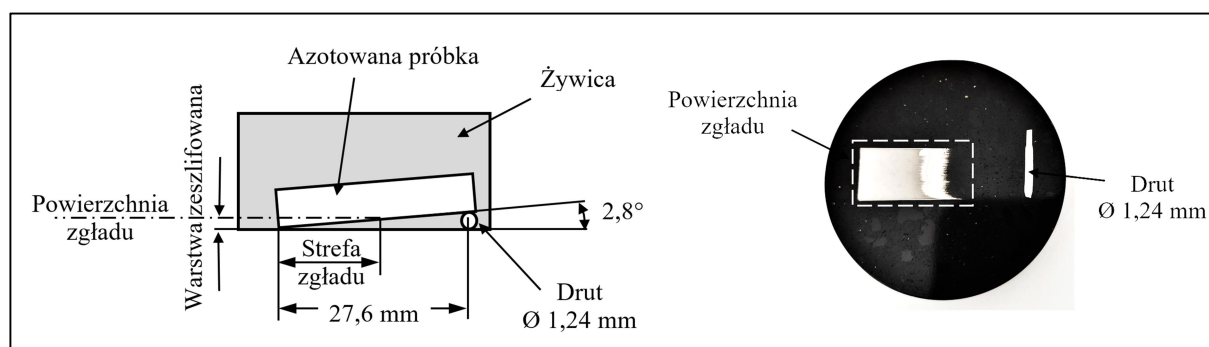


Rys. 30. Pozycję powierzchni próbek powlekanych MoS_2 zaznaczono na czerwono.

W ramach Eksperymentu nr 4 przeprowadzono także:

Badania struktury powłoki po azotowaniu (z MoS_2) na próbce nachylonej do powierzchni zglądu o $2,8^\circ$ - Rys. 31.

Badania przeprowadzono na próbkach z powłoką MoS_2 . Azotowanie wykonano według procesu opisanego dla wariantu obróbki **AMoS2**.

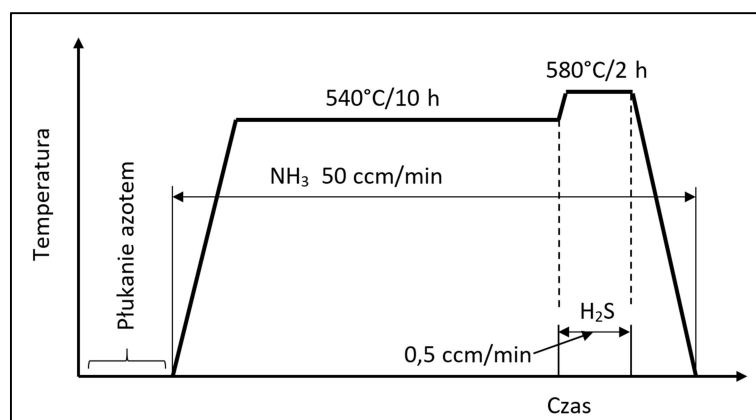


Rys. 31. Schemat ustawienia azotowanej próbki nachylonej do powierzchni zglądu przed zatopieniem w żywicy oraz wygląd próbki po zatopieniu i wypolerowaniu.

Eksperyment nr 5

Azotonasiarczanie próbek w mieszaninie gazowej $\text{NH}_3 + 1\% \text{H}_2\text{S}$ – oznaczenie „AH2S”

Azotonasiarczanie próbek wykonano w następujący sposób. Po załadowaniu próbek najpierw płukano piec za pomocą azotu celem usunięcia powietrza. Po przepłukaniu azotem rozpoczynano nagrzewanie, które prowadzono w amoniaku o natężeniu przepływu $49,5 \text{ cm}^3/\text{min}$. Pierwszy etap wytrzymania po osiągnięciu temperatury 540°C prowadzono przez 10 godzin po czym podnoszono temperaturę do 580°C i wprowadzano do komory reakcyjnej dodatkowo – siarkowodór o natężeniu przepływu $0,5 \text{ cm}^3/\text{min}$. W drugim etapie proces był prowadzony przez 2 godziny. Po zakończeniu drugiego etapu wyłączano przepływ siarkowodoru oraz grzanie pieca pozostawiając przepływ amoniaku aż do powolnego schłodzenia do temperatury otoczenia. Schemat procesu azotonasiarczania przedstawiono na **Rys. 32**.



Rys. 32. Schemat procesu azotonasiarczania

Eksperyment nr 6

Azotonasiarczanie próbek z powłoką MoS_2 w mieszaninie gazowej $\text{NH}_3 + 1\% \text{H}_2\text{S}$ – oznaczenie „AH2SMoS2”

Azotonasiarczanie próbek z powłoką MoS_2 wykonano według tego samego cyklu co w Eksperymencie nr 5, według schematu przedstawionego na **Rys. 32**.

Eksperyment nr 7

W ramach tego eksperymentu przeprowadzono badania tribologiczne za pomocą testera T-05 oraz pomiary chropowatości powierzchni za pomocą profilometru.

4. WYNIKI BADAŃ

4.1. Badania dysocjacji H₂S oraz kontrola trwałości MoS₂ w warunkach azotowania – Eksperymenty nr 1 i 2

Badania dysocjacji H₂S – Eksperyment nr 1

Do przebiegu procesu azotonasiarczania gazowego z udziałem siarkowodoru potrzebny jest rozpad H₂S w zakresie temperatur azotowania. W procesach przemysłowych reakcję termicznego rozkładu siarkowodoru prowadzi się w zakresie 850 ÷ 1600 °C.¹

Żeby ustalić temperaturę dysocjacji H₂S wykonano dwa warianty nagrzewania gazu w rurze kwarcowej różniące się składem ogrzewanej atmosfery:

a) atmosferę zawierającą ok. 16,6 % H₂S rozcieńczonego w argonie

wariant **a1)** - bez katalizatora stalowego (rura kwarcowa, termopara w osłonie ze szkła kwarcowego, brak wsadu metalowego, argon jako gaz nośny)

wariant **a2)** – w obecności katalizatora stalowego o rozwiniętej powierzchni (rurę kwarcową wypełniono odtłuszczonymi w acetonie wiórami z tokarki)

b) atmosferę przyszłego procesu azotonasiarczania tj. NH₃ + 1% H₂S

Wariant a1) jest odpowiednikiem sytuacji neutralnej w której na siarkowodór oddziałuje tylko jeden czynnik tj. temperatura. W tym wariantcie w komorze reakcyjnej wyeliminowano obecność metali mogących zakłócać przebieg dysocjacji. W dalszym opisie ten wariant obróbki nazywany jest „dysocjacją termiczną”.

W wariantcie a2) na przebieg dysocjacji H₂S wpływa nie tylko temperatura ale także obecność wiórów stalowych spełniających rolę katalizatora. Ten wariant nazywany jest dalej „dysocjacją katalityczną”.

W wariantcie b) zastosowano docelową mieszaninę na azotonasiarczanie tj. amoniak z 1% dodatkiem siarkowodoru. Taki poziom stężenia H₂S przyjęto na podstawie danych literaturowych z pracy Osamu Momose.²

W trakcie obróbki wg wariantów a1) i a2) do komory reakcyjnej wprowadzano siarkowodór o natężeniu przepływu 10 cm³/min oraz argon, którego natężenie przepływu wynosiło 50 cm³/min.

W trakcie obróbki wg wariantu b) przepływ doprowadzanego amoniaku wynosił 50 cm³/min natomiast przepływ siarkowodoru ustawiono na poziomie 0,5 cm³/min.

Wyniki badań w ramach Eksperymentu nr 1 przedstawiono w **Tabeli 9** i graficznie na **Rys. 33** oraz **34**.

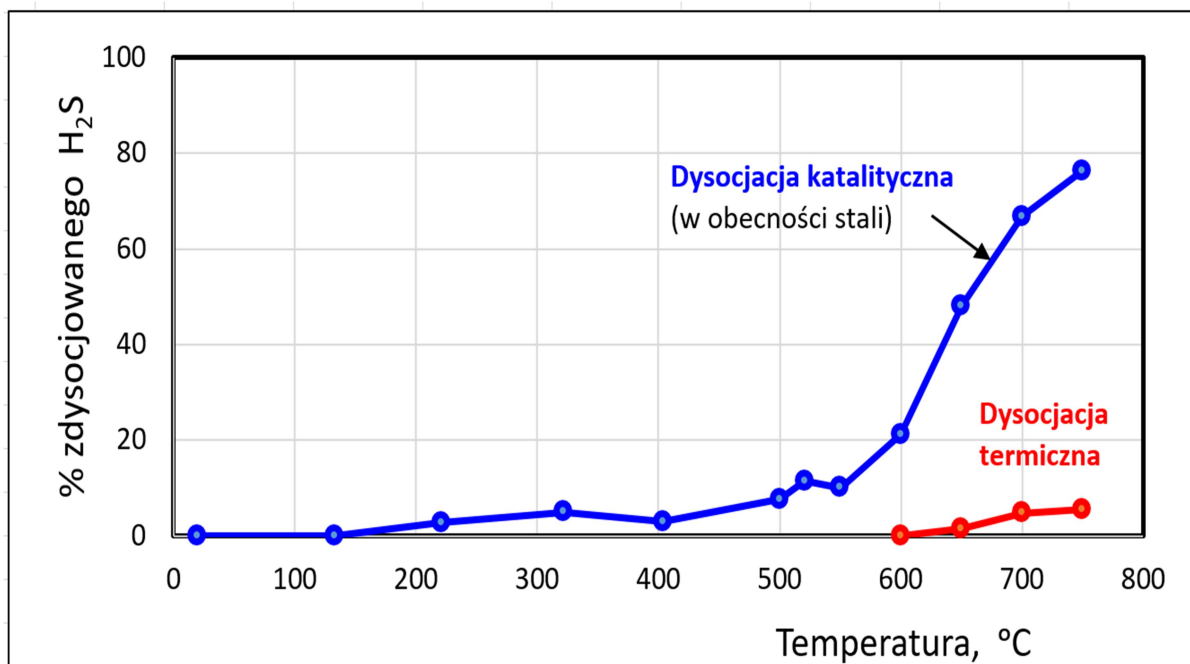
¹ L. Hellmer, G. Keunecke, R. Lell, G.R. Al-Muddarris, R. Puchaly, A. Stauffer, V.R. Vangala - Patent US4302434, Nov. 24, 1981 „Process for producing hydrogen and sulphur from hydrogen sulphide”.

² O. Momose „Gas Sulfonitriding of Steels in a N₂-NH₃-H₂S Atmosphere”, Materials Transactions, JIM, Vol. 31, No. 9 (1990), pp. 810-813

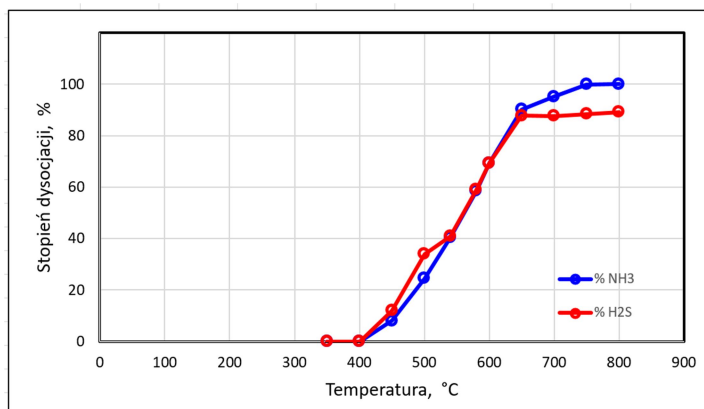
Tabela 9

Dysocjacja H₂S oraz NH₃. Dwa warianty atmosfery, z udziałem w komorze reakcyjnej wsadu stalowego (dysocjacja katalityczna) i bez tego wsadu (dysocjacja termiczna)

Temp. °C	Dysocjacja H ₂ S, %			
	Atmosfera: argon + ok. 16,6% H ₂ S		Atmosfera: NH ₃ + ok. 1% H ₂ S + wióry Fe	
	Termiczna	Katalityczna	NH ₃	H ₂ S
20	-	0	-	-
120	-	0	-	-
220	-	2,7	-	-
320	-	5,0	-	-
350	-	-	0	0
400	-	3,0	0	0
450	-	-	8	12
500	-	7,6	24,5	34
520	-	11,5	-	-
540	-	-	40,3	40,9
550	-	10,1	-	-
580	-	-	58,5	59
600	0	21,2	99,9	69,3
650	1,6	48,1	90,2	87,7
700	4,8	66,8	95,2	87,6
750	5,6	76,3	99,9	88,4
800	-	-	100	89,1

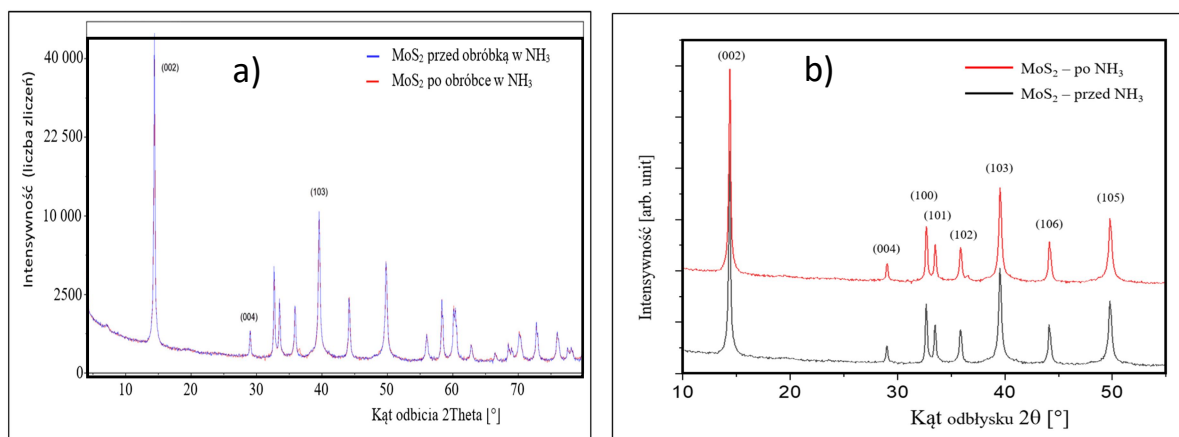


Rys. 33. Krzywe rozkładu H₂S (rozcieńczonego argonem) w komorze reakcyjnej - bez stali (dysocjacja termiczna) i w obecności stali (dysocjacja katalityczna).



Rys. 34. Dysocjacja gazów mieszaniny $\text{NH}_3 + 1\% \text{H}_2\text{S}$ w rurze kwarcowej wypełnionej katalizatorem (w postaci wiórów stalowych).

Badania kontrolne MoS_2 w warunkach azotowania – Eksperyment nr 2

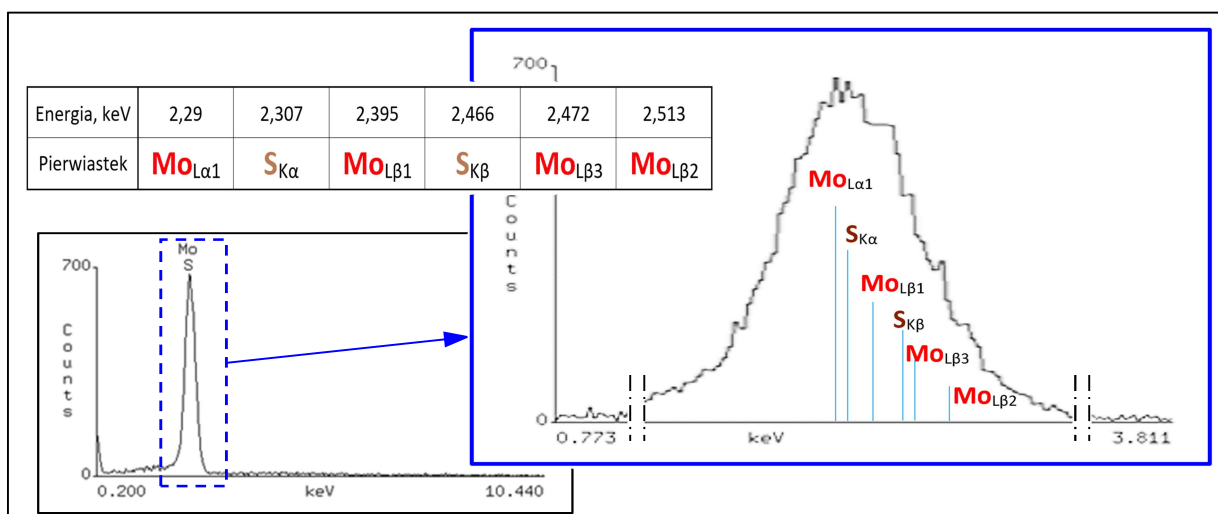


Rys. 35. Analiza fazowa za pomocą XRD dla proszku MoS_2 przed i po obróbce w atmosferze amoniaku: a) dyfraktogramy dokładnie się na siebie nakładają, b) rozsunięte dyfraktogramy z rys. a).

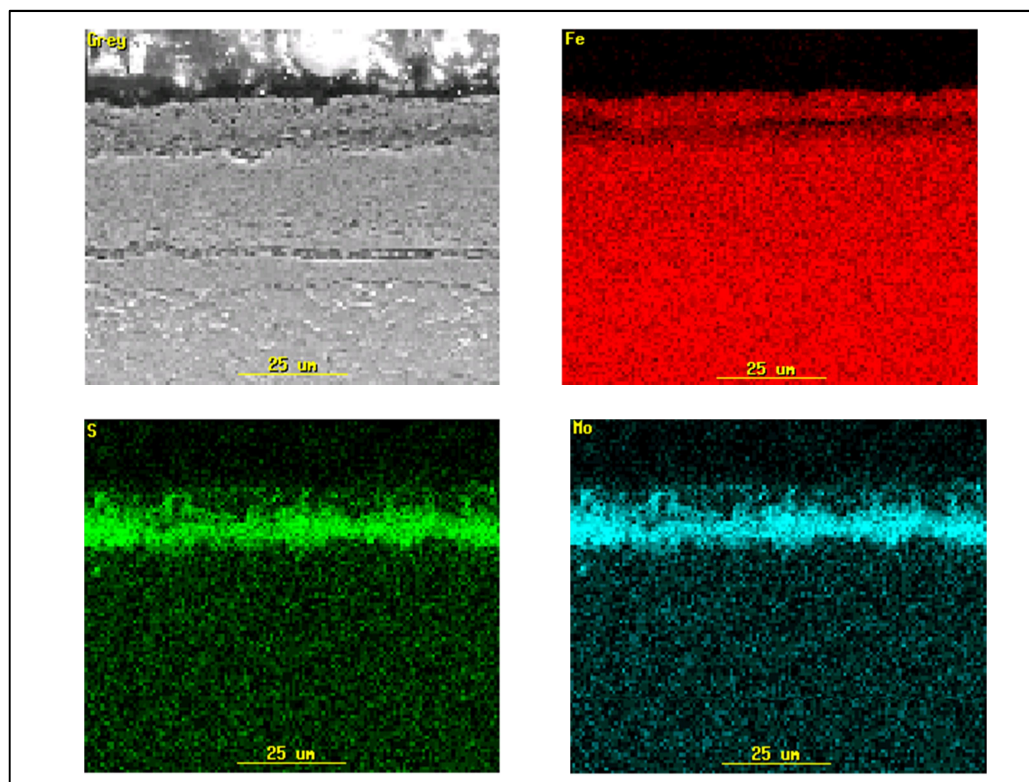
W przypadku analizy pierwiastkowej proszku MoS_2 pojawił się problem polegający na tym, że najsilniejszy pik dla molibdenu pochodzący od linii spektralnej $\text{La}1$ nakłada się na najsilniejszy pik dla siarki pochodzący od linii $\text{K}\alpha$. Ponadto słabsze piki też leżą blisko tych dwóch wymienionych (patrz zestawienie w tabelce na **Rys. 36**) i ostateczny rezultat na widmie EDS widoczny jest w postaci jednego sumarycznego piku wspólnego dla obydwu pierwiastków. W pewnych przypadkach rozciągnięcie skali poziomej pozwala na częściowe ich rozdzielenie, ale nie zawsze taki efekt obserwowano.

Powyższa uwaga ma znaczenie dla takiego przypadku obróbki cieplno-chemicznej, w której zastosowano azotonasiarczenie próbek z MoS_2 i zachodzi potrzeba rozróżnienia siarczku żelaza powstałego podczas azotonasiarczenia od dwusiarczku molibdenu.

W takim przypadku jedynym sposobem było wykonanie mapowania rozkładu pierwiastków a identyfikację MoS_2 można dokonać na podstawie pozycji molibdenu tak jak pokazano to na **Rys. 37**. Pewną wskazówką jest też intensywność sygnału od siarki na mapie jej rozkładu, ale takie wnioskowanie nie jest jednoznaczne.



Rys. 36. Analiza EDS samego proszku MoS_2 – przed nałożeniem na próbki - za pomocą spektrometru. W wyniku analizy uzyskuje się jeden pik, który *de facto* jest sumą kilku składowych od Mo i S. W niebieskiej ramce pokazano pik w powiększeniu z zaznaczeniem pozycji możliwych pików składowych.

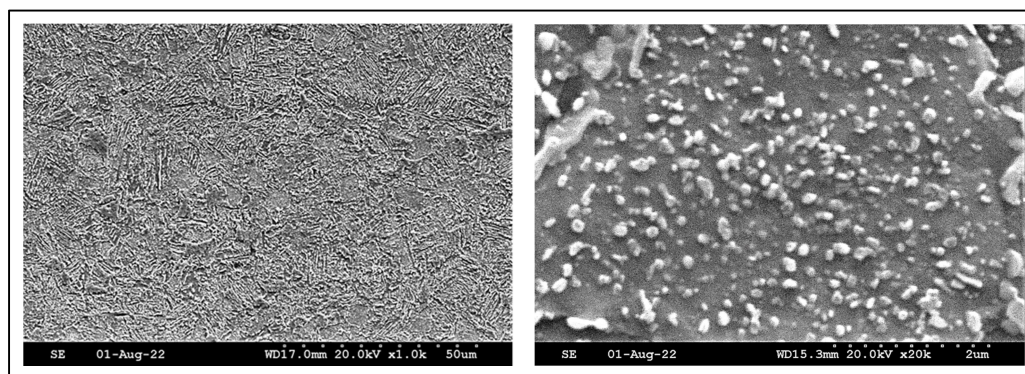


Rys. 37. Przykład jednoznacznej identyfikacji pozycji zalegania MoS_2 metodą EDS – analizowany obszar oraz mapy rozkładu pierwiastków Fe, S oraz Mo.

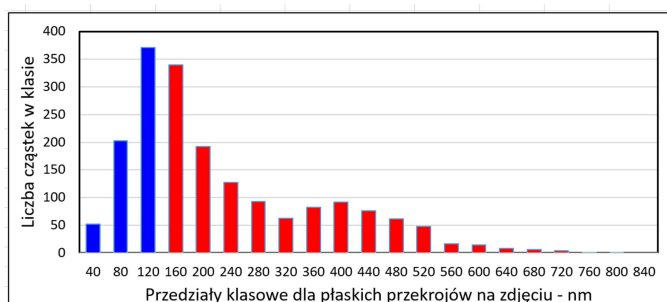
4.2. Badania struktury po poszczególnych wariantach obróbki cieplno-chemicznej – Eksperymenty 3 ÷ 6

Struktura rdzenia próbek po obróbce cieplno-chemicznej

Zgodnie z oczekiwaniami w całej objętości rdzenia próbek uzyskano wydzielenia cementytu o kształcie zbliżonym do sferoidalnego, którego drobne cząstki są równomiernie rozłożone w osnowie ferrytycznej - we wnętrzach ziaren a także po granicach ziaren, co pokazano na **Rys. 38**. Rozkład wielkości wydzielań ma charakter dwuwierzchołkowy. Większy pik dotyczy wielkości wydzielań we wnętrzu ziaren natomiast niższy dotyczy wielkości wydzielań po granicach ziaren. Z obliczeń metodą Scheila-Schwartz-Sałytkowa³ wynika, że średnia średnica przekrojów wydzielań widocznych na zdjęciu wynosi 225,5 nm. Wielkość niektórych wydzielań węglkowych leży w zakresie skali nanometrycznej co zaznaczono niebieskim kolorem na **Rys. 39**. Taki zakres rozkładu wielkości wydzielań bardzo dobrze służy własnościom rdzenia: uzyskuje się wtedy podwyższoną wytrzymałość przy zachowaniu bardzo dobrej ciągliwości. Dowodzi to dobrze dobranej temperatury azotowania.



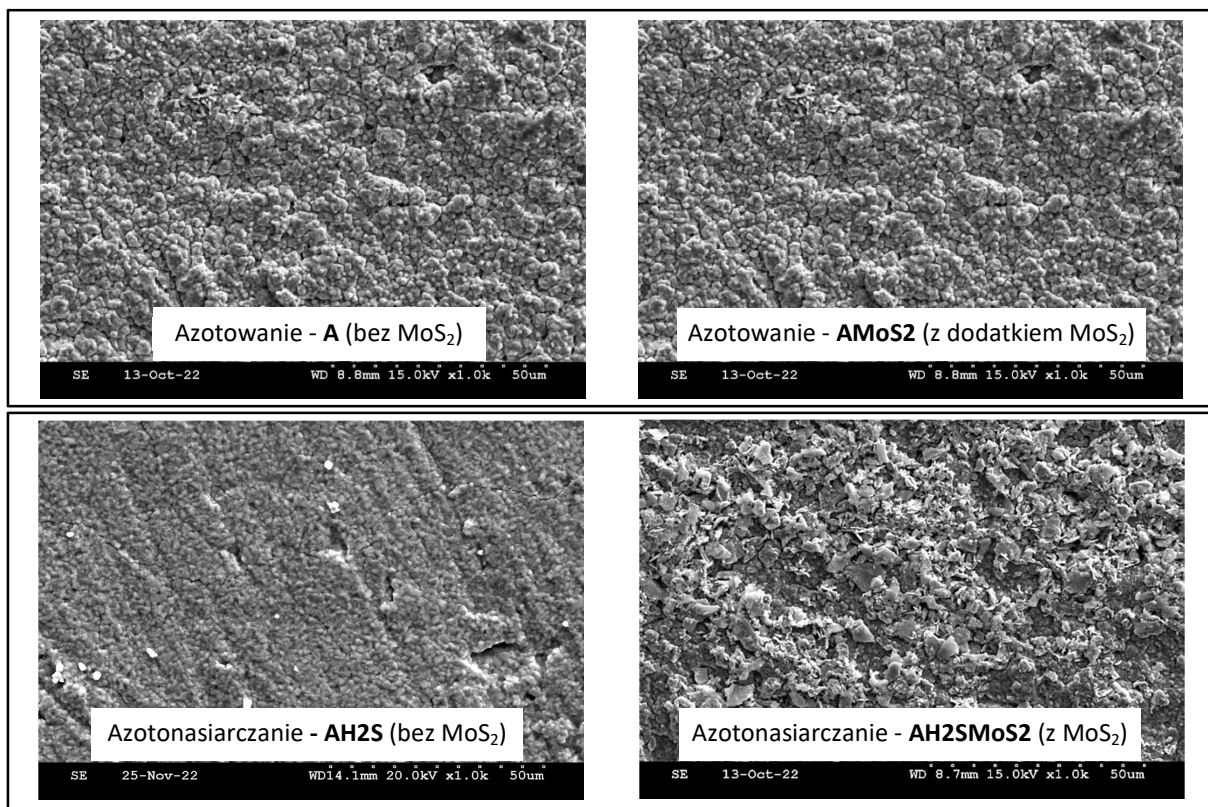
Rys. 38. Mikrostruktura rdzenia (poza strefą dyfuzyjną) obserwowana za pomocą SEM po azotowaniu przy 540°C/10h, na zgładzie trawionym Nitałem, Pow. 1000x i 20 000x.



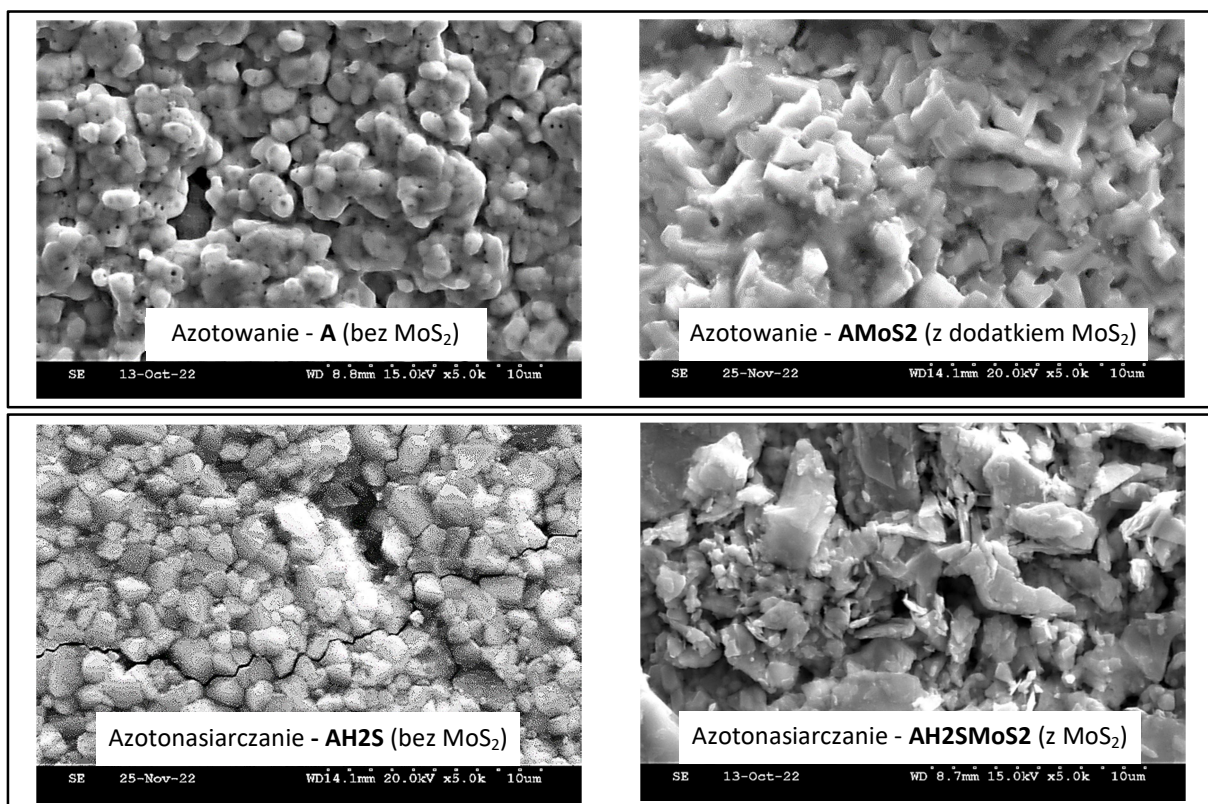
Rys. 39. Dwuwierzchołkowy rozkład wielkości wydzielań Fe₃C po azotowaniu przy 540°C/10h.

³ Jerzy Stodolny „Metoda Scheila-Schwartz-Sałytkowa”, Wyd. REMIX S.A., Świebodzin, 2018

Struktury powierzchni warstw po obróbkach cieplno-chemicznych - Rys. 40



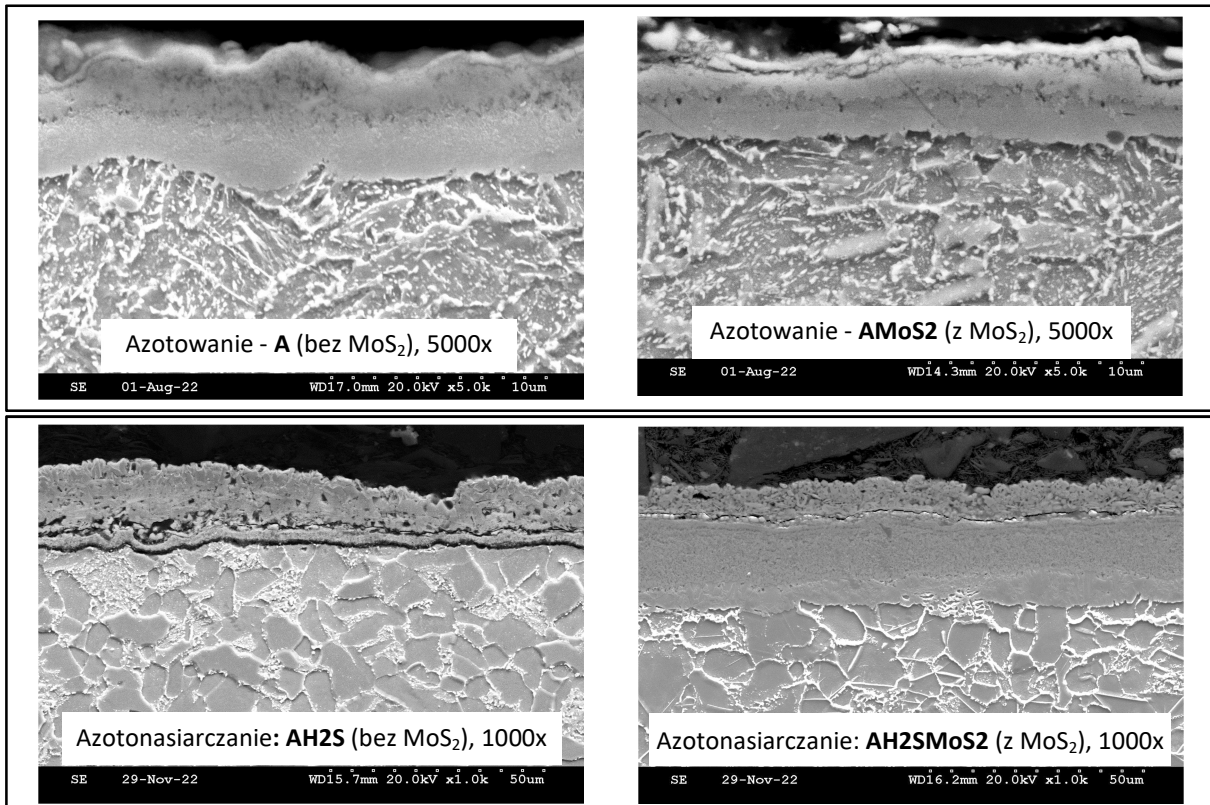
a) Powiększenie 1000x



b) Powiększenie 5000x.

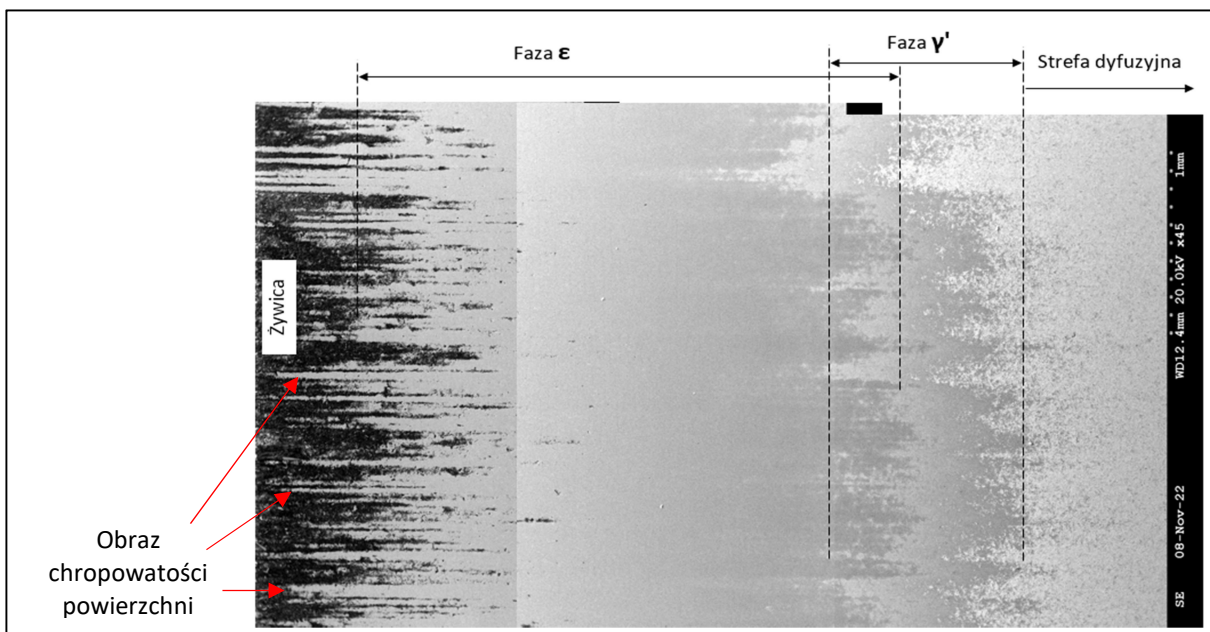
Rys. 40. Różnice w obrazach powierzchni obserwowane na mikroskopie SEM.

Struktury na zglądach prostopadłych do warstw po obróbkach c-ch - Rys. 41



Rys. 41. Struktury po obróbkach cieplno-chemicznych obserwowane na zglądach wykonanych prostopadle do obrabianych powierzchni. SEM.

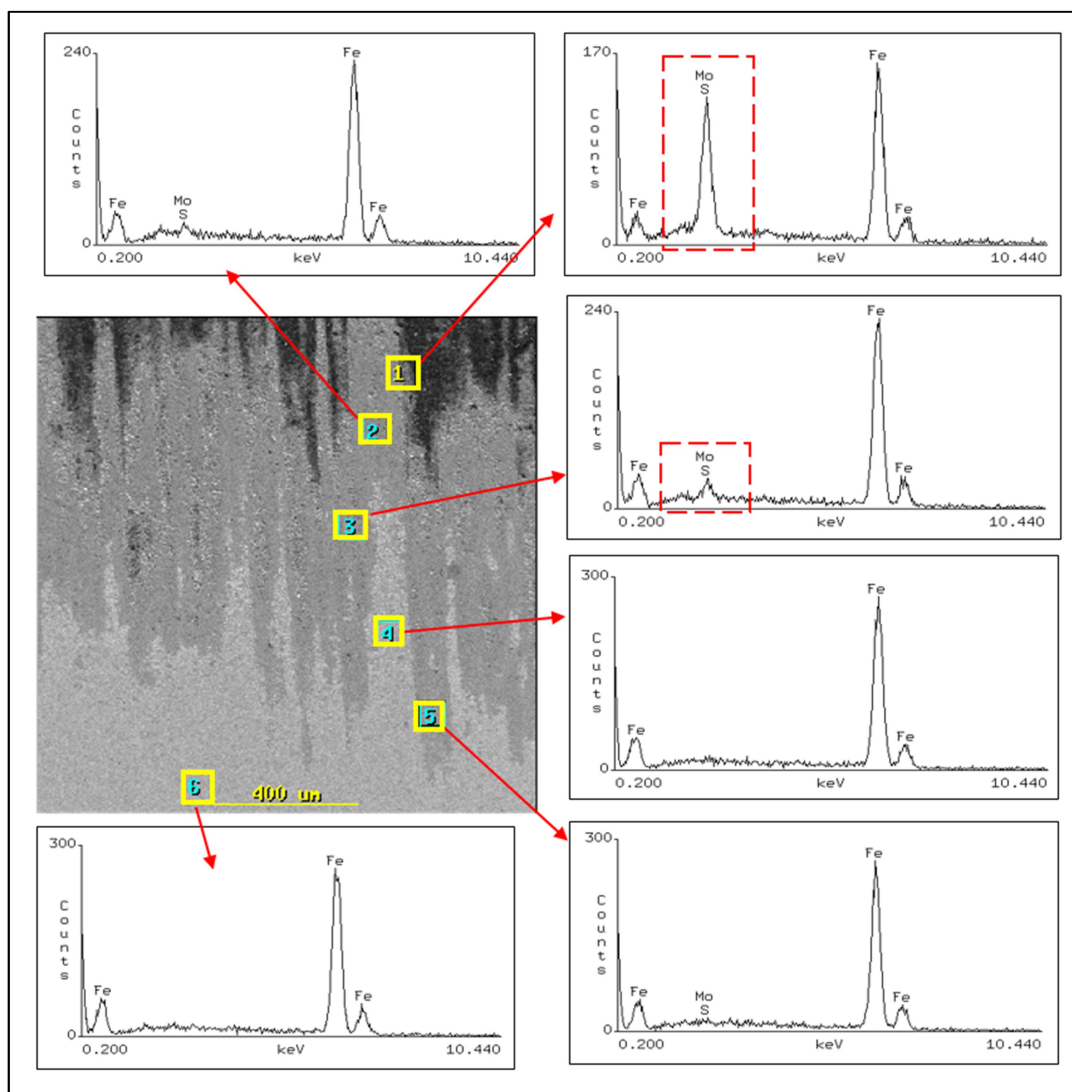
Badania na próbce nachylonej do powierzchni zglądu – Rys. 42.



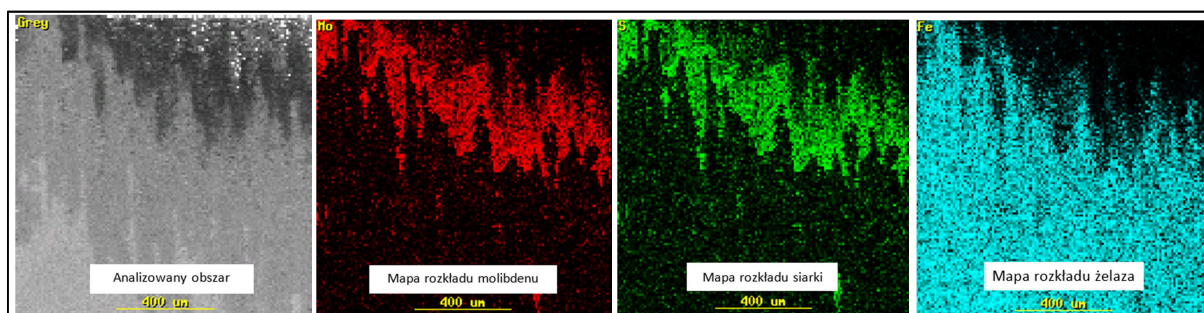
Rys. 42. Rozciągnięty obraz struktury białej warstwy (wariant **A**) w wyniku nachylenia próbki o kąt 2,8° względem płaszczyzny szlifowania. Zgląd nietrawiony. Pow. 45x.

Analizy EDS

Analizy EDS w wersji punktowej i w postaci mapowania rozkładu pierwiastków pokazano na Rys. 43 oraz 44.



Rys. 43. Punktowe analizy pierwiastkowe (EDS) w białej warstwie wariantu AMoS2.



Rys. 44. Mapy rozkładu siarki, molibdenu i żelaza w białej warstwie na próbce AMoS2 nachylonej pod kątem 2,8°.

4.3. Badania tribologiczne - Eksperyment nr 7.

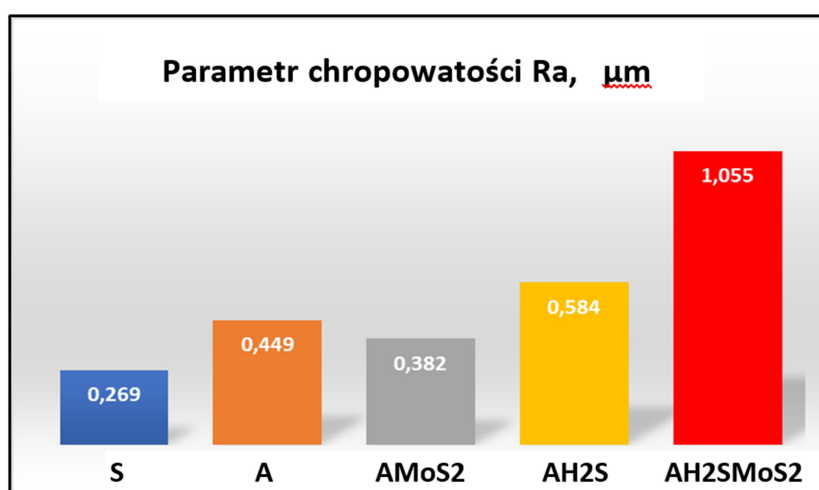
Wyniki pomiarów za pomocą przyrządu Sensofar S NEOX

Wyniki pomiarów parametru Ra na powierzchniach badawczych próbek (klocków) po różnych wariantach obróbki cieplno-chemicznej oraz przeciwpróbek zestawiono w Tabeli 10.

Tabela 10.

Parametry detali biorących udział w teście klocek-rolka na aparacie T-05. Podane wartości są średnimi arytmetycznymi z trzech pomiarów.

Detal	Parametr	Wariant obróbki cieplno-chemicznej				
		S	A	AMoS2	AH2S	AH2SMoS2
Próbka (klocek)	Ra, μm	0.269	0.449	0.382	0.584	1.055
Przeciwpróbka (rolka)	HRC	58	58	58	58	58
	Ra, μm	0.780	0.795	0.775	0.783	0.788



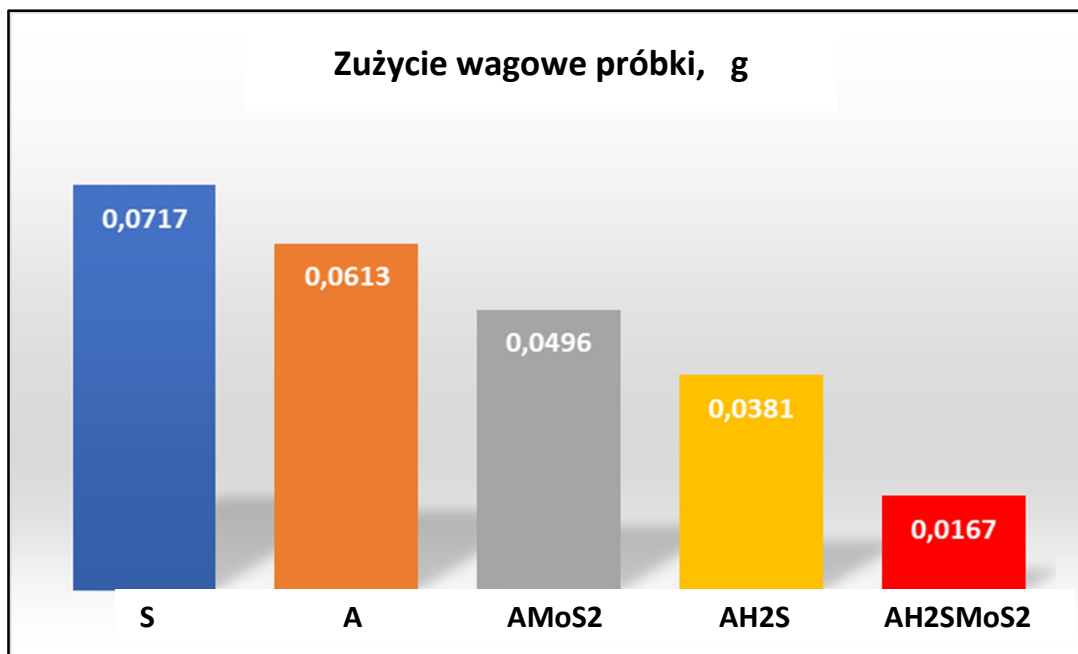
Rys. 45. Parametr Ra chropowatości powierzchni po obróbkach cieplno-chemicznych (S – próbka przed obróbką cieplną).

Wyniki pomiarów zużycia wagowego wykonanych za pomocą przyrządu T-05

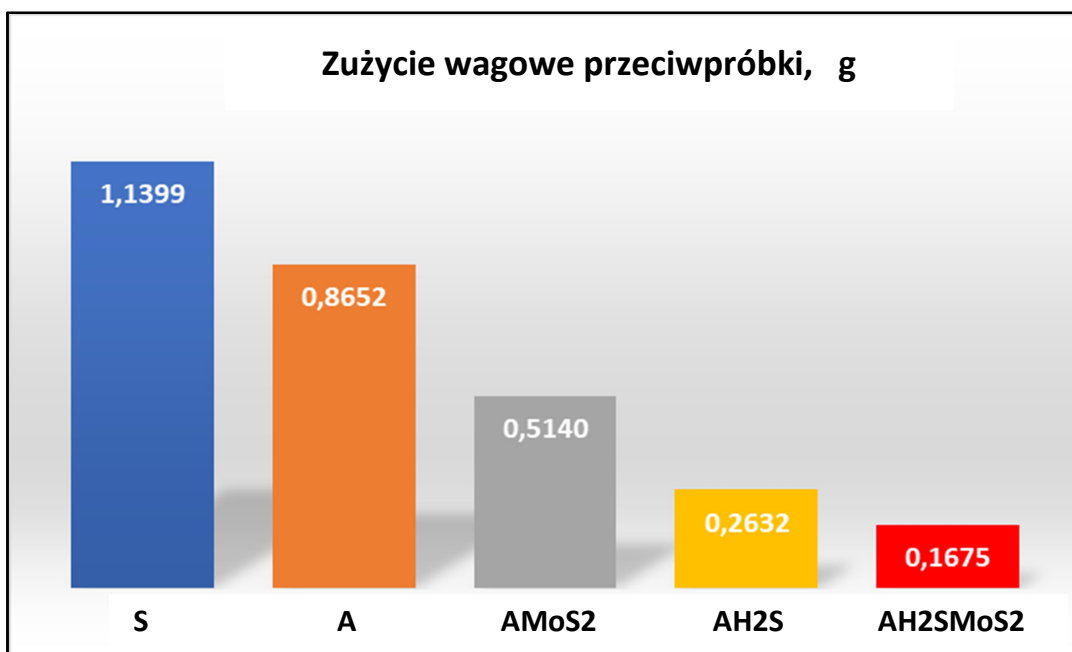
Wyniki pomiarów zestawiono w Tabeli 11 oraz na Rys. 46 i 47.

Tabela 11 - Zużycie wagowe próbek i przeciwpróbek w teście klocek-rolka na aparacie T-05

Detal	Zużycie wagowe [g]				
	S	A	AMoS ₂	AH ₂ S	AH ₂ SMoS ₂
Próbka (klocek)	0.0717	0.0613	0.0496	0.0381	0.0167
Przeciwpróbka (rolka)	1.1399	0.8652	0.5140	0.2632	0.1675



Rys. 46. Zużycie wagowe próbki w teście tribologicznym – tester T-05

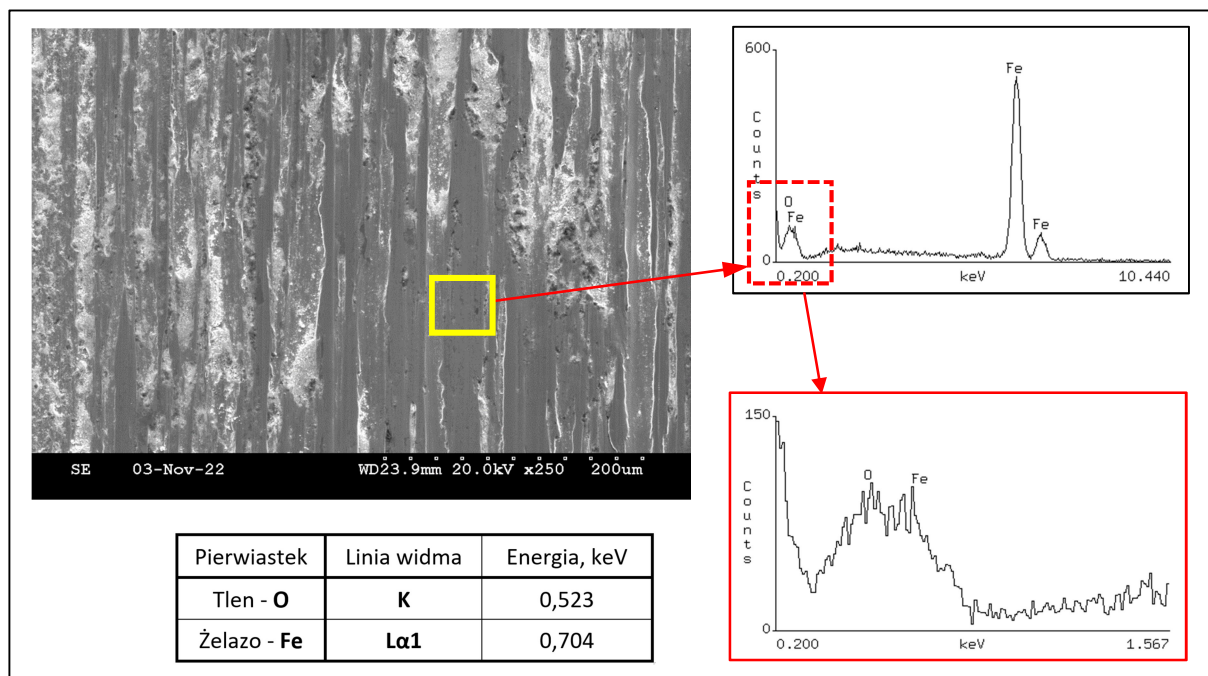


Rys. 47. Zużycie wagowe przeciwpróbki w teście tribologicznym – tester T-05.

Obserwacje miejsc wytarcia

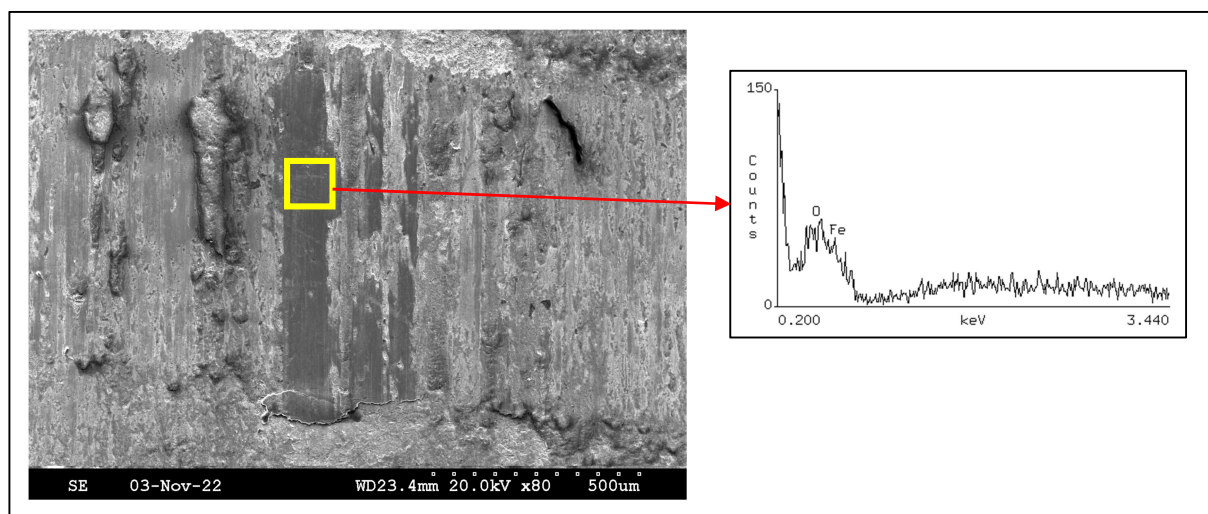
Miejsca wytarcia obserwowane za pomocą mikroskopu skaningowego pokazano na Rys. 48 ÷ 52.

Próbka **S** – bez obróbki cieplno-chemicznej



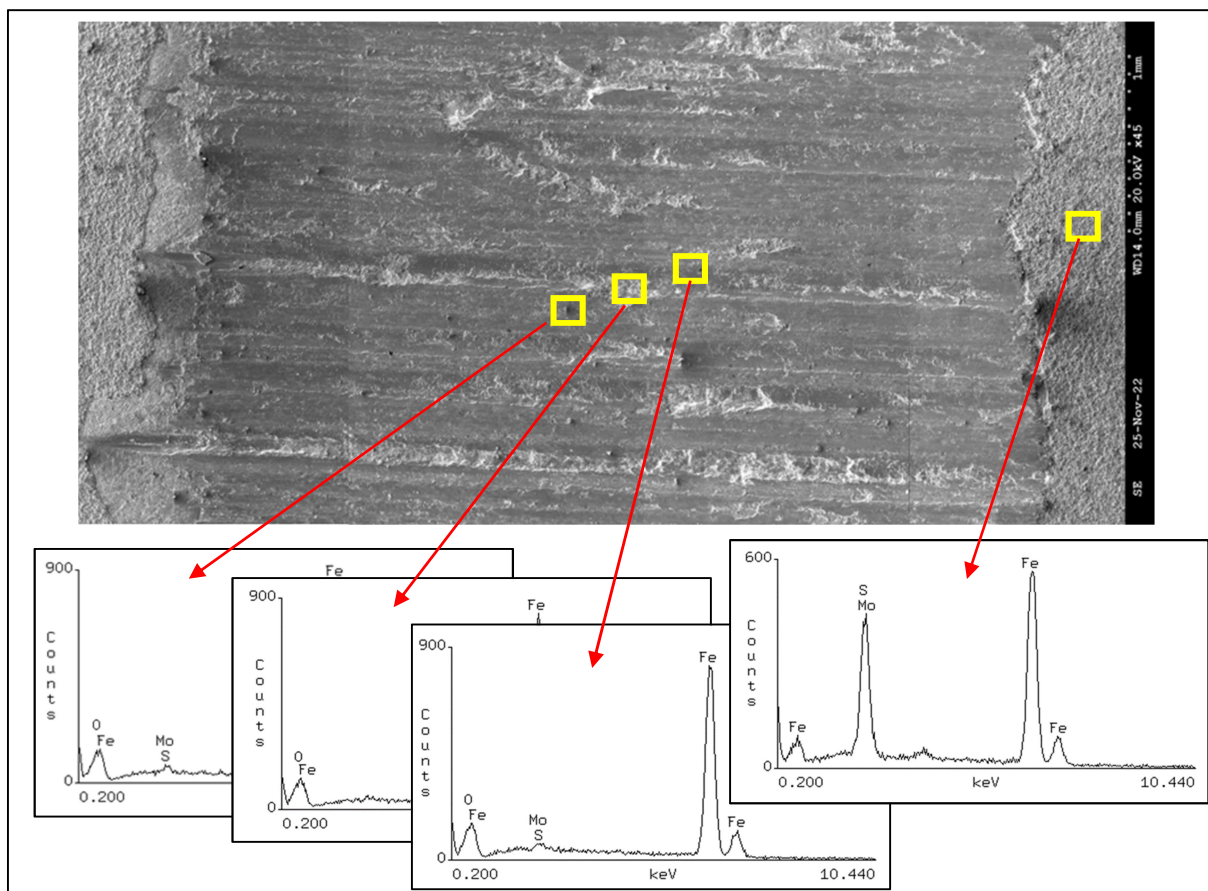
Rys. 48. Analiza z miejsca wytarcia w próbce **S** wskazuje na duży udział tlenu w badanej powierzchni.

Próbka **A** – po azotowaniu



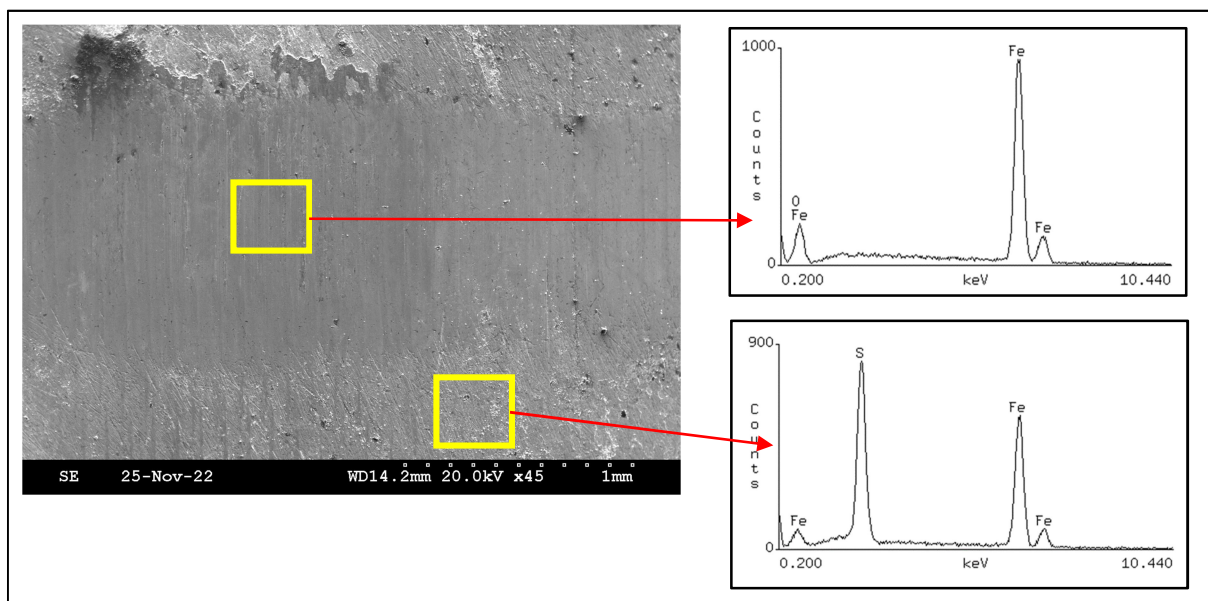
Rys. 49. Analiza z miejsca wytarcia próbki **A**.

Próbka **AMoS2** – po azotowaniu z MoS₂ na powierzchni.



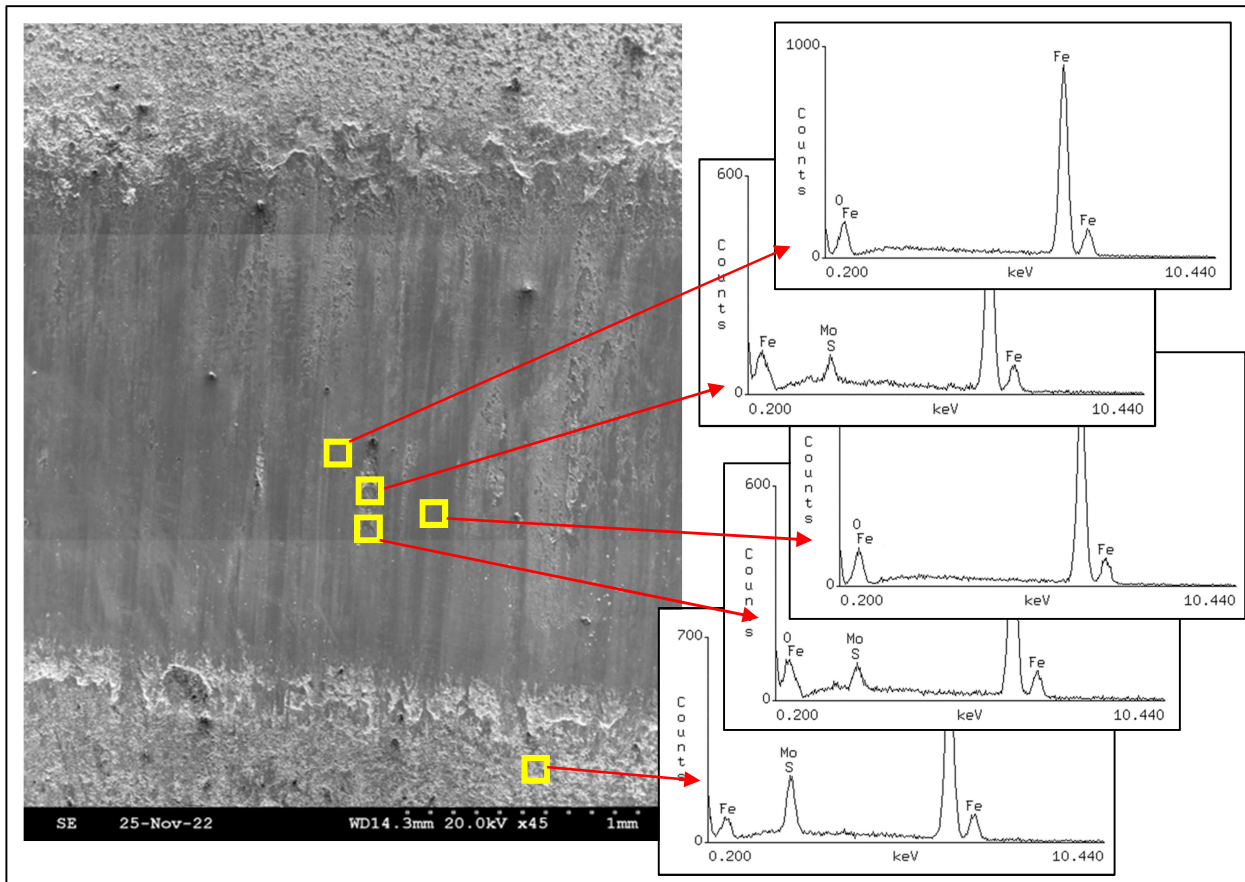
Rys. 50. Miejsce wytarcia na próbce **AMoS₂**. W ciemniejszych miejscach oprócz tlenków obecne są niewielkie ilości cząstek MoS₂.

Próbka **AH2S** – po azotowaniu w atmosferze NH₃ + 1% H₂S.



Rys. 51. Próbka **AH2S** – strefa wytarcia jest utleniona, bez śladów siarki. W warstwie azotowanej (poza miejscem wytarcia) wykazano silny pik od siarki.

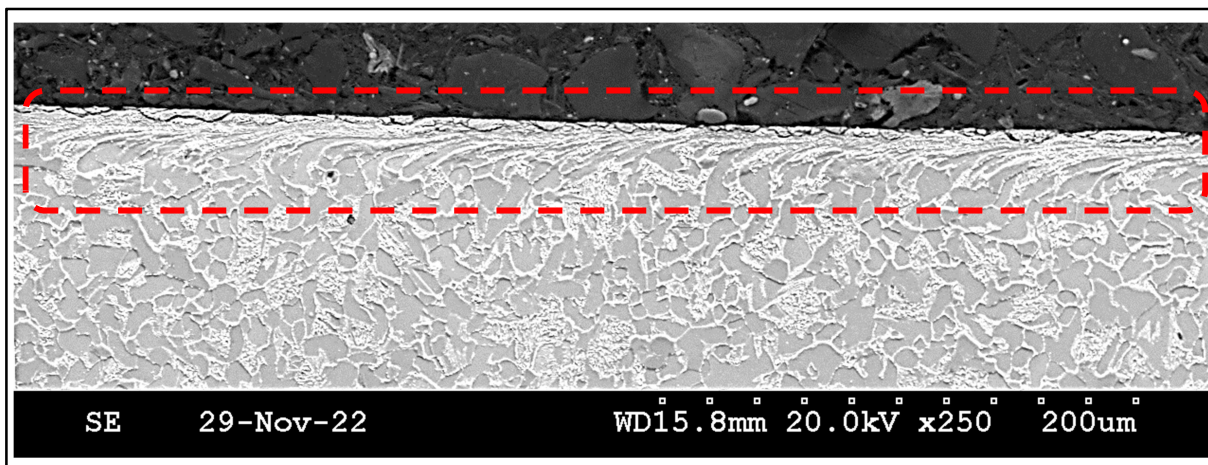
Próbka **AH2SMoS2** – po azotonasiarczaniu z MoS_2 .



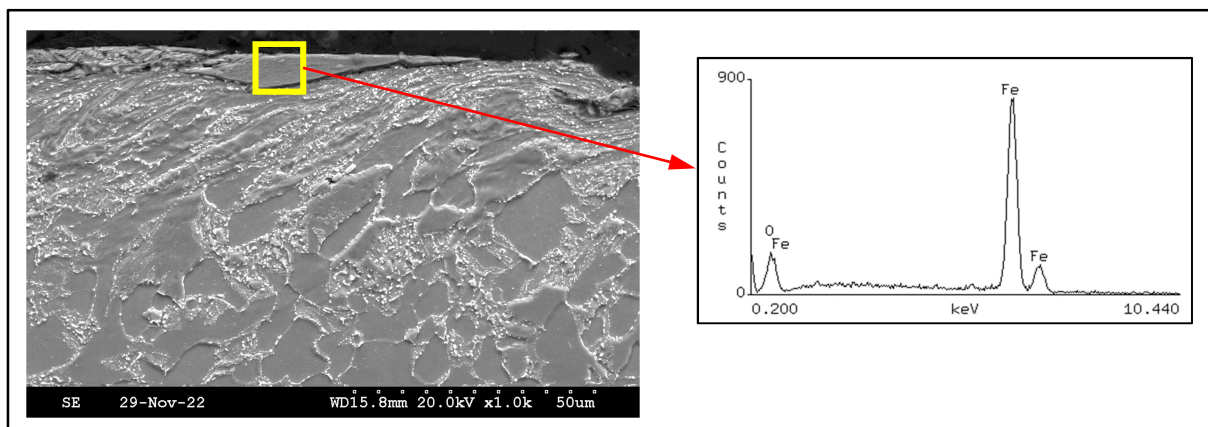
Rys. 52. Miejsce wytarcia w próbce **AH2SMoS2**. Oprócz tlenków żelaza na wytartej powierzchni wykazano lokalnie obecność wprasowanych cząstek MoS_2 .

Obserwacje rejonów wytarcia na zglądach prostopadłych do powłok

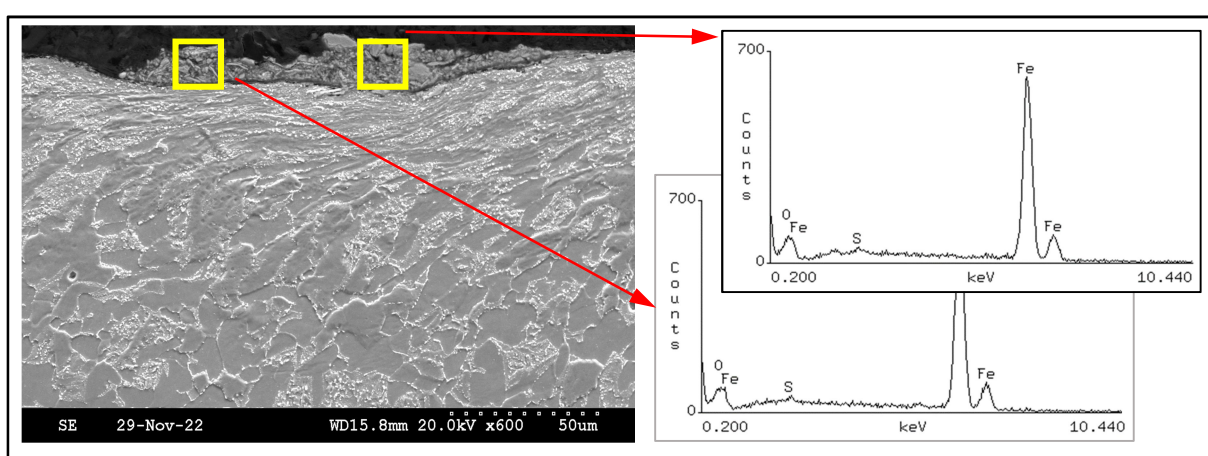
Strukturę przekrojów prostopadłych do powierzchni wytarcia obserwowano na zglądach metalograficznych – Rys. 53 ÷ 55.



Rys. 53. Przykład powierzchni wytarcia badanej pod mikroskopem na przekroju poprzecznym posiada liczne cząstki wprasowane w odkształconą warstwę podpowierzchniową. SEM, pow. 250x.



Rys. 54. Przykład tlenku wgniecionego w powierzchnię wytarcia. SEM/EDS, pow. 1000x.

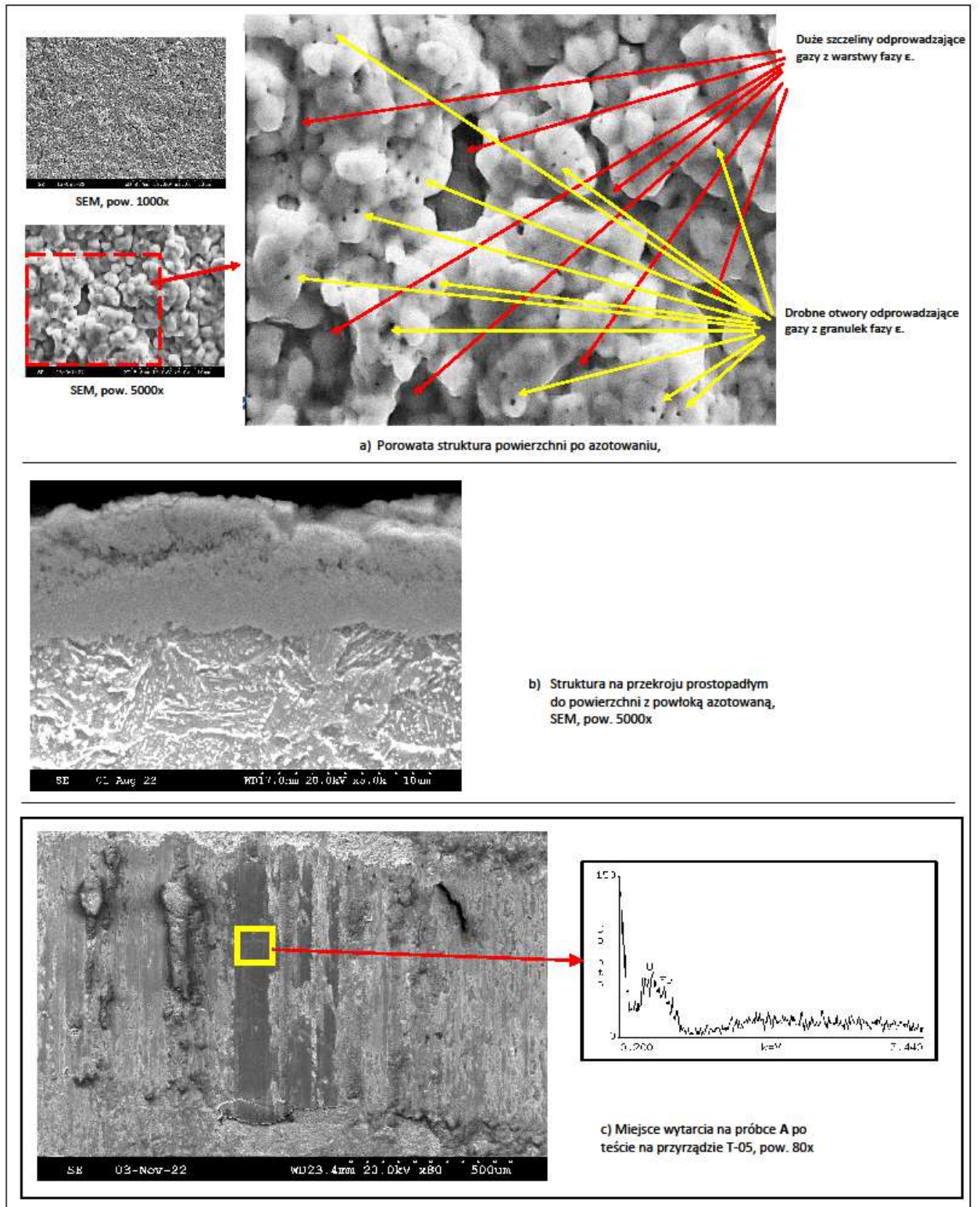


Rys. 55. Przykład mieszaniny tlenków i śladowych ilości siarczków wprasowanych w powierzchnię wytarcia próbki AH2S. SEM/EDS, pow. 600x.

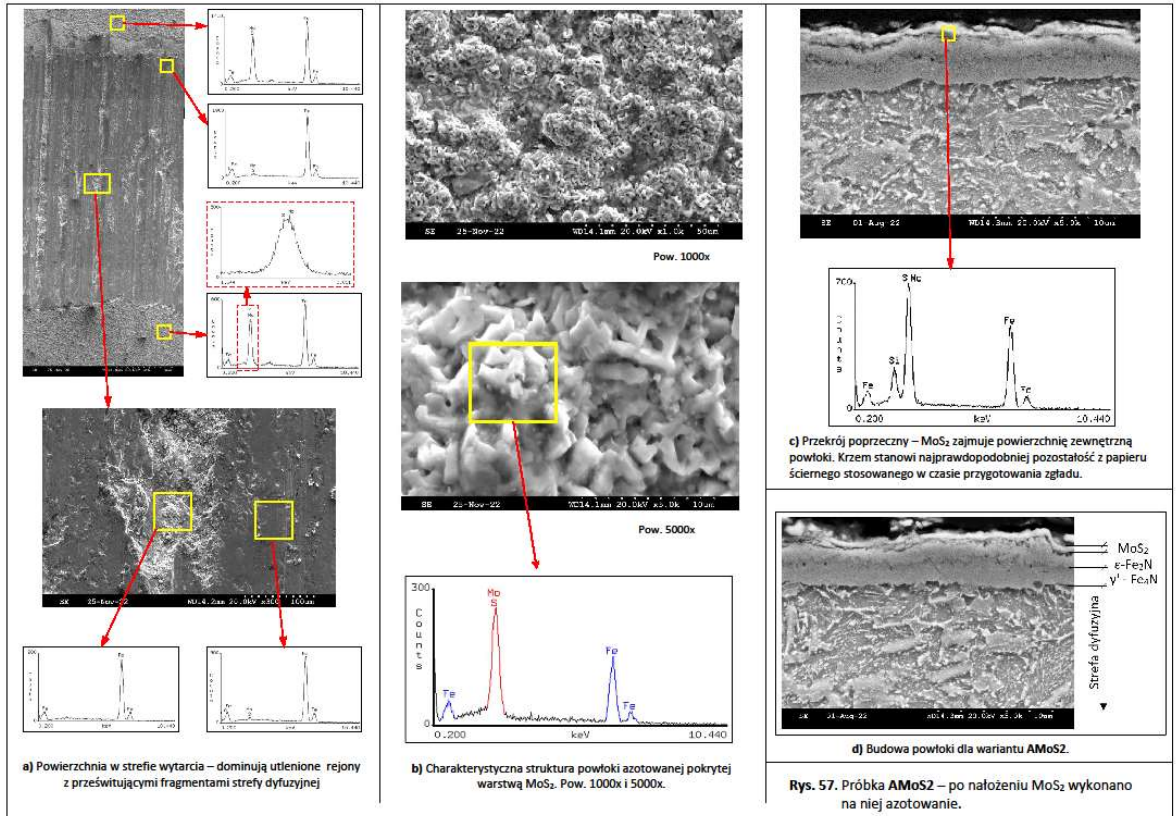
Obserwacje miejsc wytarcia dają ważne informacje na temat tego jak przebiega proces wyniszczenia eksploatacyjnego. Na przedstawionych obrazach miejsc wytarcia widać wyraźnie skutki zużycia powstałe w trakcie testu na aparacie T-05. Zużycie elementów współpracujących par ciernych w trakcie eksploatacji przy zastosowanym obciążeniu polegało *de facto* na zniszczeniu warstwy wierzchniej.

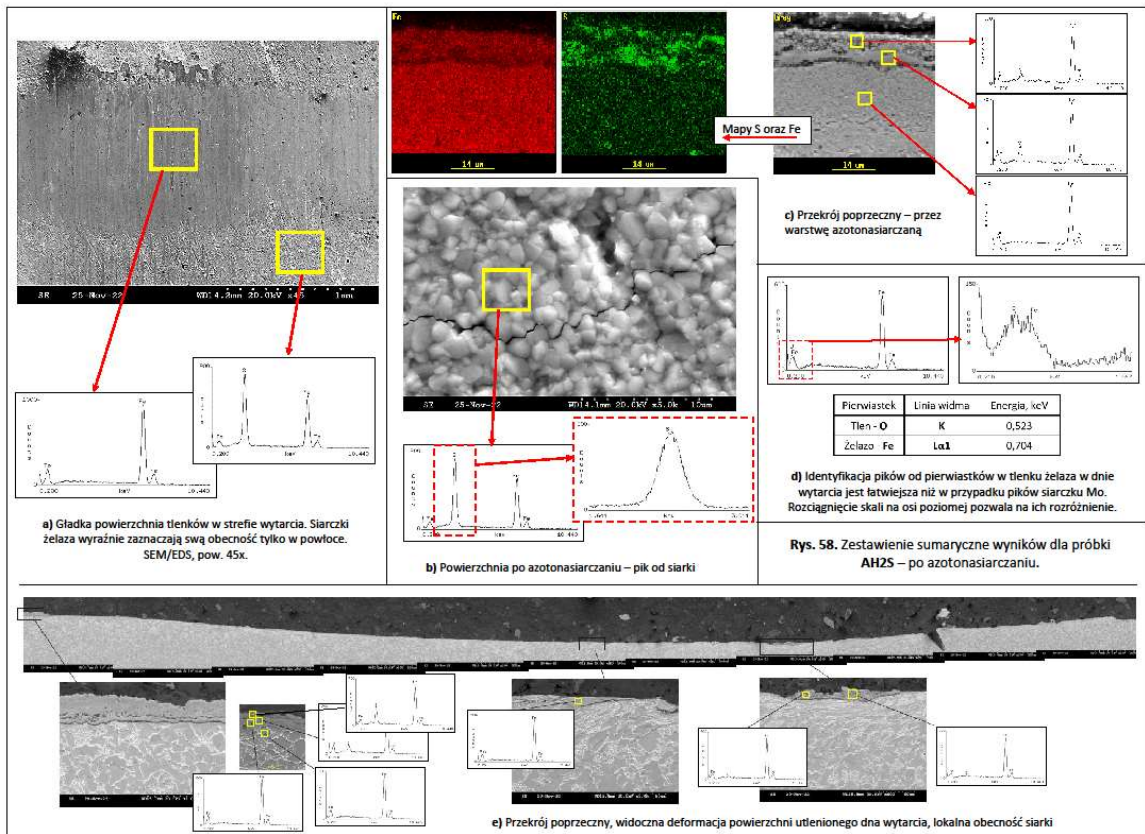
4.4. Zbiorcze plansze z wybranymi wynikami badań

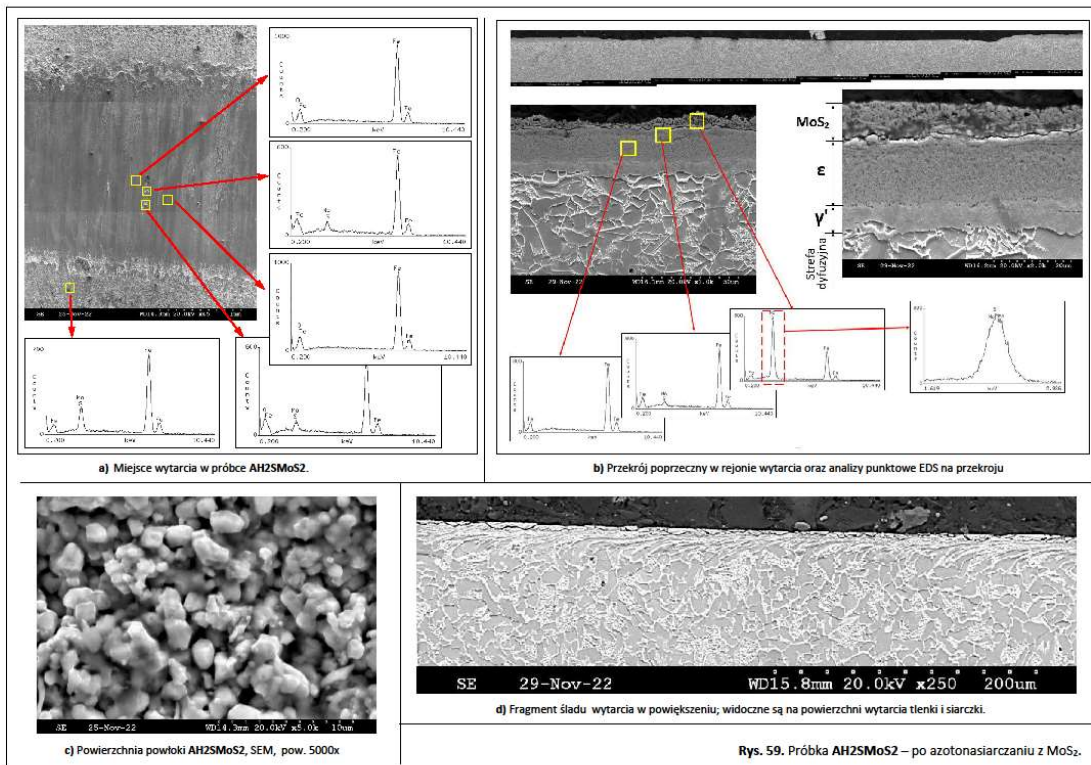
Na załączonych planszach zbiorczych w formacie A3 dla ułatwienia analizy uzyskanych wyników badań zebrano ważniejsze rezultaty dla poszczególnych wariantów obróbki cieplno-chemicznej. I tak **Rys. 56** – dotyczy wariantu „A”, **Rys. 57** – dotyczy wariantu „AMoS2”, **Rys. 58** – odnosi się do wariantu „AH2S” natomiast **Rys. 59** – opisuje wariant „AH2SMoS2”.



Rys. 56. Wyniki badań próbki A – tj. z powłoką po azotowaniu.







5. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

5.1. Wykonalność azotonasiarczania w atmosferze $\text{NH}_3 + 1\% \text{H}_2\text{S}$

Do eksperymentów z azotonasiarczaniem za pomocą dodatku H_2S do amoniaku przystępowano z obawą czy taki proces będzie zachodził. Do nasiarczania stali w zakresie ferrytycznym potrzebny jest rozkład siarkowodoru poniżej 580°C a z informacji literaturowych wynikało, że rozkład siarkowodoru prowadzony w innych procesach przemysłowych prowadzi się w zakresie temperatur $850\div 1600^\circ\text{C}$. [1] Dlatego istniały obawy czy eksperymenty z azotonasiarczaniem prowadzone przy 580°C za pomocą dodatku H_2S do amoniaku będą skuteczną metodą nasiarczania. Analiza patentów oraz literatury wskazywała jednak na możliwości wykorzystania H_2S w procesie azotonasiarczania. Wątpliwości postanowiono rozstrzygnąć eksperymentalnie. Przyjęto następujące założenia do testów: temperaturę ustalono na najwyższym bezpiecznym poziomie tj. 580°C (w układzie Fe-N temperatura eutektoidalna wynosi 590°C), stężenie siarkowodoru w amoniaku przyjęto za danymi Momose tj. na poziomie 1%. [64] Test polegający na przepuszczaniu H_2S przez nagrzaną komorę pieca postanowiono przeprowadzić w dwóch wariantach: bez wsadu stalowego i z udziałem wsadu stalowego. Takie podejście miało dać odpowiedź na pytanie czy jest różnica pomiędzy dysocjacją termiczną (bez wsadu stalowego) a dysocjacją katalityczną (ze wsadem stalowym. Przyjęto, że stal, której głównym składnikiem jest żelazo może być katalizatorem dla rozkładu H_2S).

Uzyskane wyniki badań w Eksperymentcie nr 1 dały informację o wyraźnej różnicy pomiędzy dysocjacją termiczną i katalityczną siarkowodoru. Wyciągnięto z tego eksperymentu wniosek, że w warunkach procesu prowadzonego na stanowisku laboratoryjnym przy temperaturze 580°C będą zachodziły warunki do nasiarczania. Wystąpi dysocjacja H_2S a pochodząca z tej reakcji siarka przereaguje z powierzchnią, co stanowi pożądany proces nasiarczania. Z eksperymentu można wysnuć także wniosek, że w obecności wsadu stalowego ilość dostępnej siarki oznaczanej za pomocą spektrometru masowego jest wystarczająco duża aby uzyskać efekt nasiarczenia obrabianych próbek. Stwierdzono też, że wsad stalowy spełnia rolę katalizatora dla reakcji rozpadu siarkowodoru. Obserwacja ta była podstawą do dalszych eksperymentów i przystąpiono do kolejnych testów z azotonasiarczaniem tym razem już na przygotowanych próbkach.

Model azotonasiarczania za pomocą H₂S

Przeprowadzone eksperymenty wskazują, że rozkład **termiczny** siarkowodoru przy temperaturze procesu azotonasiarczania ferrytycznego (580°C) jest niemal śladowy – **Rys. 33**. Do zauważalnego rozkładu H₂S bez udziału katalizatora (pusta rura kwarcowa) wymagane są wyższe temperatury tj. powyżej 850°C.

Obecność wsadu stalowego powoduje obniżenie temperatury rozkładu H₂S do zakresu ferrytycznego tj. poniżej temperatury 590°C – **Rys. 33**, co oznacza, że stal spełnia w tym przypadku rolę katalizatora dla rozkładu siarkowodoru. Możemy zatem mówić o **dysocjacji katalitycznej**, która odbywa się w górnym zakresie temperatur azotowania.

W atmosferze podczas azotonasiarczania w mieszaninie NH₃ + H₂S można oczekiwać poniżej wymienionych gazów. W warunkach azotowania (tj. poniżej 590 °C) rozpad siarkowodoru nie zachodzi w 100% dlatego atmosfera komory reakcyjnej będzie zawierała nierozłożony H₂S. Podobnie będzie w przypadku amoniaku. Azot powstający w wyniku rozkładu amoniaku, częściowo przereaguje z powierzchnią stali, natomiast reszta w postaci N₂ przejdzie do fazy gazowej. Powstający w reakcji rozkładu siarkowodoru oraz amoniaku wodór też przejdzie do fazy gazowej. W formie gazowej wystąpi w atmosferze także część siarki, która desorbowała z powierzchni stali gdzie przebiega katalityczny rozkład H₂S. Będzie to ta część siarki, która nie została przechwycona przez powierzchnię obrabianych detali. Zatem w atmosferze pieca do procesu azotonasiarczania można się spodziewać występowania następujących gazów: NH₃, H₂S, N₂, H₂ i S₈.

Ilość siarkowodoru należy dobierać do wielkości powierzchni obrabianego wsadu kierując się maksymalizacją poprawy parametrów użytkowych powierzchni azotonasiarczanych elementów.

5.2. Wykonalność obróbek cieplno-chemicznych w obecności MoS₂ na powierzchni próbek

Przed procesem azotowania (a także azotonawęglania, azotonasiarczania itd.) istnieje potrzeba przygotowania powierzchni o czystości na najwyższym możliwym poziomie. Temu zagadnieniu poświęca się dużo uwagi i w tym celu stosuje się różne sposoby przygotowania powierzchni oraz jej aktywacji po to aby azotowanie przebiegało efektywnie i w sposób powtarzalny. Prawdopodobnie dlatego pomysł wprowadzenia do warstwy azotowanej MoS₂

rozważano dotychczas jedynie po wykonaniu procesu azotowania. Takie podejście zastosowano np. w dwóch patentach amerykańskich. W obydwu przypadkach MoS₂ nakładano **po** azotowaniu (US42048860) lub **po** azotonasiarczaniu (US5630668).

W badaniach własnych postanowiono sprawdzić czy nakładanie MoS₂ na powierzchnię próbek **przed** wykonaniem azotowania jest celowe tj. czy azotowanie i azotonasiarczanie będą w ogóle zachodzić. Motywacją do takiego eksperymentu była chęć uzyskania cząstek smaru stałego (MoS₂) **pod** warstwą azotowaną lub **pod** warstwą azotonasiarczaną albo jeszcze lepiej „wtopionego” **w** warstwą azotonasiarczaną. W tym drugim przypadku oczekiwano podwójnej warstwy smaru stałego: na powierzchni w postaci FeS a pod warstwą związków w postaci MoS₂.

Przed wykonaniem obróbki cieplnej proszek dwusiarczku molibdenu nakładano po starannym oczyszczeniu powierzchni w acetonie zarówno próbek jak i proszku MoS₂ za pomocą myjki ultradźwiękowej.

Wiadomym jest, że dobre działanie smaru stałego na powierzchni trwa dopóki warstwa powierzchniowa nie zostanie całkowicie starta. Można się było spodziewać, że zbudowanie utwardzonej warstwy o większej grubości niż po tradycyjnym azotonasiarczaniu (np. przez dodanie MoS₂ przed obróbką) przyczyni się do wydłużenia czasu eksploatacji w warunkach tarcia. Oczekiwano zatem, że wprowadzanie MoS₂ do warstwy wierzchniej spowolni jej zużycie przez dobre smarowanie smarami stałymi. Nie znany był jednak wpływ obecności MoS₂ na obrabianej powierzchni na sam proces azotowania oraz azotonasiarczania. Dlatego postawiono następujące pytania:

- Czy MoS₂ w warunkach azotowania (temperatura, amoniak) będzie stabilny termicznie oraz chemicznie?
- Jaki wpływ będzie miała obecność MoS₂ na strukturę warstwy po azotowaniu/azotonasiarczaniu?
- Jak będzie rozmieszczony MoS₂ w białej warstwie po obróbce cieplno-chemicznej?
- Jaki będzie wpływ wspólnego działania dwóch smarów stałych tj. FeS oraz MoS₂ na właściwości użytkowe obrabianych elementów np. na właściwości tribologiczne?

Żeby znaleźć odpowiedź na pierwsze pytanie zaplanowano Eksperyment nr 2, polegający na poddawaniu proszku MoS₂ działaniu atmosfery amoniaku w temperaturze 580°C. Ocenę jego stabilności oparto o analizę fazową na dyfraktometrze XRD oraz analizę pierwiastkową

za pomocą SEM/EDS. Badania wykazały, że w planowanych warunkach eksperymentów nie zachodzą żadne zauważalne zmiany MoS₂.

Odpowiedzi na dwa następne pytania miały dać cztery dalsze eksperymenty (o numerach 3-6), które polegały na wykonaniu azotowania i azotonasiarczania z MoS₂ nałożonym na powierzchnię próbek przed obróbką cieplną. Odniesieniem były analogiczne eksperymenty azotowania i azotonasiarczania jednak bez MoS₂ na powierzchni elementów.

Z kolei Eksperyment nr 7 miał za zadanie w sposób ilościowy ocenić różne warianty azotowania/azotonasiarczania pod względem zużycia w tym dać też odpowiedź na czwarte z wyżej wymienionych pytań.

5.3. Analiza struktury po obróbkach cieplno-chemicznych

Struktura rdzenia próbek

Jakkolwiek zagadnienie struktury rdzenia próbek leży poza tytułowym zagadnieniem rozprawy to warto podkreślić, że zastosowana przed obróbką cieplno-chemiczną obróbka polegająca na hartowaniu i niskim odpuszczaniu w połączeniu z warunkami azotowania/azotonasiarczania daje bardzo dobrą strukturę wydzielen cementytu – **Rys. 38**, gwarantującą wysoką wytrzymałość i ciągliwość materiału – cechy kluczowe np. w wałach korbowych silników i innych mechanizmów.

Struktury powierzchni po obróbkach cieplno-chemicznych

Obrazy powierzchni po obróbkach zostały przedstawione na **Rys. 40**. W dwóch wariantach, w których na powierzchni przed obróbką był nałożony proszek MoS₂, zaobserwowano, że znajduje się on na samej powierzchni próbek (po azotowaniu – AMoS₂ i po azotonasiarczaniu – AH₂SMoS₂). Proszek MoS₂ ma budowę płatkową – **Rys. 26** i ta cecha pozwala na jego wizualną identyfikację na podstawie kształtu cząstek. Jest to szczególnie widoczne przy dużym powiększeniu. Potwierdzającym dowodem na to, że jest to proszek MoS₂ są analizy EDS zrobione z fragmentów powierzchni powłok – **Rys. 57 b) i c)** oraz **Rys. 59 b)**.

Struktury przekrojów na zglądach metalograficznych

Głównym celem badań było określenie położenia siarki i molibdenu w strukturze białej warstwy, ponieważ jest to kluczowy czynnik warunkujący uzyskanie niskiego zużycia warstwy wierzchniej w teście T-05. Dobrze do tego celu nadają się zglądy metalograficzne robione na przekrojach próbek prostopadłych do warstwy azotowanej uzyskanej po obróbkach cieplnych. Struktury wszystkich czterech wariantów obróbek cieplno-chemicznych są w pierwszym przybliżeniu podobne tj. uzyskuje się po nich warstwy gradientowe złożone z białej warstwy (zawierającej fazę ϵ przy powierzchni i pod nią fazę γ') a pod białą warstwą znajduje się strefa dyfuzyjna. W obserwowanych przekrojach skupiono uwagę na rozłożeniu siarki i molibdenu na całym zglądzie metalograficznym. Potwierdzono przez obserwację zglądów i mapowanie za pomocą analizy EDS, że siarczki znajdują się w rejonach powierzchniowych i co więcej – w przypadku MoS_2 – dwusiarczku molibdenu stanowi wyraźną odrębną warstewkę na samej powierzchni po azotowaniu/azotonasiarczaniu – **Rys. 57 c) i d)** oraz **Rys. 59 b)**.

Na podstawie powyższej obserwacji można wyprowadzić następujące wnioski dotyczące mechanizmu azotowania oraz azotonasiarczania, które są ważne z technologicznego punktu widzenia:

- Przebieg procesu azotowania powierzchni stali **nie** został ograniczony przez obecność cząstek MoS_2 na powierzchni próbek przed azotowaniem
- proces azotowania przebiegał **pod** warstwą dwusiarczku molibdenu a narastająca biała warstwa wypychała przez cały okres wzrostu cząstki MoS_2 do góry

Nie uzyskano zatem pożądanego rozrzutu cząstek MoS_2 w objętości białej warstwy. Niemniej jednak, jak wykazały późniejsze badania tribologiczne, nawet taka obecność MoS_2 na białej warstwie dała znaczą poprawę wyników wytrzymałości na zużycie w warunkach tarcia suchego.

Drugim ważnym wnioskiem z tych eksperymentów jest to, że odpowiednio oczyszczona powierzchnia detalu oraz aplikacja proszkowego MoS_2 o wysokiej czystości zapewnia prawidłowy przebieg procesu azotowania lub azotonasiarczania.

Struktura próbki nachylonej pod kątem 2,8°

Na podstawie badań struktury przeprowadzonych na próbce nachylonej (azotowanej z wariantu AMoS₂) – **Rys. 42-44** można zauważyć, że:

- charakterystyka powierzchni techniką SEM pozwala zobrazować chropowatość powierzchni oraz granice przejścia pomiędzy fazami ϵ/γ' oraz γ'/α
- technika SEM dokładnie ukazuje strefę w której rozlokowane są płatki MoS₂.

Nachylenie próbki pozwala na rozciągnięcie obrazu białej warstwy, co przekłada się na lepszą charakterystykę drobnych szczegółów struktury. Jego wadą natomiast jest brak możliwości wykonania dokładnych pomiarów odległości, ponieważ niewielka tylko zmiana kąta wprowadza bardzo duży błąd w pomiarach i ten rodzaj analizy odległości jest nieużyteczny. Jedynie analizy punktowe i mapy rozkładu analizowanych pierwiastków dają poprawną ocenę jakościową obrazu w zakresie składu chemicznego.

5.4. Wpływ wariantów obróbki cieplno-chemicznej na odporność na zużycie badanych materiałów

Główne zainteresowanie w badaniach skupiało się na tarcu suchym powłoki azotonasiarczanej z dodatkiem MoS₂, której funkcjonowanie zależy od czynników tribologicznych warunkujących wzajemne oddziaływanie powierzchni trących. Wiadomo, że nieuchronnym skutkiem tarcia jest zjawisko zużywania się współpracujących powierzchni a obserwowalnym objawem zużycia są następujące zmiany, które można obserwować i które są podstawą do oceny powierzchni współpracujących podczas tarcia:

- ubytek materiału z powierzchni tarcia oraz
- zmiany w warstwie powierzchniowej.

Obydwa zagadnienia przeanalizowano na 4 wariantach obróbki cieplno-chemicznej tj. **A**, **AMoS₂**, **AH₂S** oraz **AH₂SMoS₂** i porównano ze stanem materiału sprzed takiej obróbki – **S**.

Wyniki testów na zużycie wykonanych na próbkach z tych czterech wariantów obróbki cieplno-chemicznej - przedstawione na **Rys. 46** - wskazują na obecność efektu synergii wynikającego ze wspólnego działania siarczków żelaza i dwusiarczku molibdenu w poprawieniu zużycia wytworzonej warstwy po azotonasiarczaniu. Z tego diagramu wynika, że próbki azotowane tylko z samym MoS₂ lub tylko azotonasiarczane nie osiągają tak niskiej wartości zużycia wagowego powłoki jak w przypadku wspólnego zastosowania

azotonasiarczania z MoS₂. Zjawisko synergii można tłumaczyć tym, że MoS₂, jako katalizator rozkładu H₂S przyspiesza proces nasiarczania. Dlatego dodanie MoS₂ po procesie azotonasiarczania jak również tylko azotowanie powierzchni w obecności MoS₂ daje gorsze rezultaty.

Z opisanym zjawiskiem zużycia wagowego próbek po różnych wariantach obróbki cieplno-chemicznej korelują wyniki zużycia przeciwpróbek, które przedstawiono na **Rys. 47**.

Odporność na zużycie

Zmiany zachodzące na powierzchniach pary czarnej są rezultatem wzajemnego oddziaływania współpracujących powierzchni. Intensywność i czas zużycia (przy rozważaniu tarcia suchego) będą zależały od stanu powierzchni tj. od jej chropowatości, twardości, wielkości obciążenia oraz obecności faz stanowiących smar stały ułatwiających poślizg. W przeprowadzonych testach tribologicznych zastosowano takie samo obciążenie. Także czas próby we wszystkich przypadkach był jednakowy. Jednakowe też były przeciwpróbki a **zmienne były jedynie warstwy wierzchnie samych próbek** badanych w testach na przyrządzie T-05.

5.5. Struktury miejsc wytarcia po testach tribologicznych

Po testach na przyrządzie T-05 przeprowadzono mikroskopowe obserwacje zmian zachodzących w rejonie powierzchni po testach. Struktury miejsc wytarcia i analizy z interesujących miejsc przedstawiono na **Rys. 48 do 52**. Dominującą informacją z analiz EDS jest stwierdzenie obecności tlenków na powierzchniach wytarcia. W tej warstwie tlenków można znaleźć miejsca ze śladami siarczków wprasowanych podczas tarcia suchego w trakcie testu.

Obecność siarczków w strefie bogatej w tlenki potwierdzono także na przekrojach poprzecznych próbek – **Rys. 53 do 55**.

5.6. Problem występujący podczas analiz EDS

Analizy pierwiastkowe EDS mają tę zaletę, że wykonuje się je szybko i istnieje zarówno możliwość wykonania analizy punktowej w określonym miejscu jak również mapowania

rozkładu analizowanego pierwiastka na powierzchni. W dwóch przypadkach wystąpiły jednak kłopotliwe sytuacje z analizą z powodu nakładania się pików od badanych pierwiastków.

Analiza MoS₂ za pomocą EDS

W analizie EDS główne piki od siarki i od molibdenu pokrywają się. Rezultatem analizy MoS₂ był zatem jeden pik o znacznej intensywności tak jak pokazano to na **Rys. 28** i **36**. Próby rozciągnięcia skali na osi poziomej nie zawsze dawały zaznaczenie w profilu widma obecności obydwu pierwiastków. Mogły mieć na to wpływ także dodatkowe piki od siarki i molibdenu też leżące w pobliżu pików o największej intensywności – **Rys. 36**. Zastosowanie analizy WDS tj. spektroskopii z dyspersją długości fali a nie energii mogłoby pomóc w rozwiązaniu tego problemu jednak podczas prowadzonych badań dostępu do tej techniki nie było. W identyfikacji proszku MoS₂ radzono sobie w niektórych przypadkach za pomocą analizy XRD (np. **Rys. 27**). W wielu jednak przypadkach posiłkowano się informacją czy próbkę pokrywano przed obróbką proszkiem MoS₂.

Analiza tlenków żelaza za pomocą EDS

W tym przypadku problem wystąpił przy badaniu powierzchni wytarcia, które jak się okazało pokryte były filmem tlenkowym powstałym podczas testu w warunkach tarcia suchego. Linia K od tlenu leży bardzo blisko linii L α_1 od żelaza i występuje tu podobne zjawisko jak przy analizie MoS₂. Tak się jednak szczęśliwie składa, że odległości tych dwóch linii spektralnych (od Fe i O) są większe niż dla siarki i molibdenu w przypadku MoS₂ i przez powiększenie skali na osi poziomej można pokazać te dwa piki tak jak pokazano to na **Rys. 48**. O obecności tlenu w danym analizowanym miejscu można było się przekonać w ten prosty sposób – przez powiększenie skali na osi poziomej dla widma EDS.

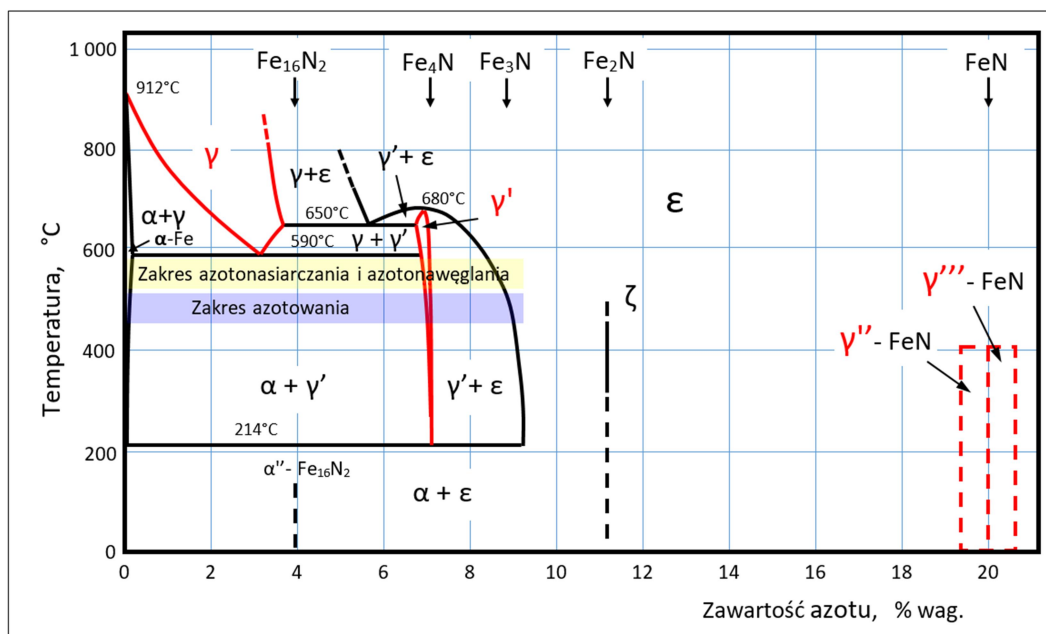
5.7. Analiza zgładów wykonywanych na próbkach nachylonych względem płaszczyzny szlifowania.

Zaletą tej metody wykonywania zgładów metalograficznych jest możliwość „rozciągnięcia” obrazu badanego miejsca. Pozwala to podczas obserwacji na mikroskopie SEM/EDS na dokładniejszy wybór szczegółów struktury do analizy. Wadą niestety są niedokładności w ustaleniu rozmiarów badanych fragmentów. Niewielka zmiana kąta nachylenia powoduje znaczne zmiany wymiarowe i związane z tym błędy.

W analizowanym przypadku dobrze pokazany został sposób rozkładu pierwiastków metodą ich mapowania, jednak jest to technika trudna ze względu na małą dokładność kąтового ustalenia próbki w stosunku do zglądu metalograficznego. Wniosek z tego jest taki, że można się tym sposobem przygotowania zglądów posługiwać w wyjątkowych przypadkach kiedy zależy na zwiększeniu obszaru mapowania pierwiastków, a nieistotne są pomiary grubości analizowanej warstwy.

5.8. Propozycja parametrów ulepszonej technologii azotonasiarczania

Nasiarczanie powierzchni należy prowadzić pod koniec procesu obróbki cieplno-chemicznej kiedy warstwa azotowana jest już utworzona. Stężenie siarkowodoru nie powinno przekraczać 1% a temperatura procesu azotonasiarczania powinna być możliwie najwyższa co w praktyce oznacza temperaturę ok. 580°C. Temperaturę przyjmuje się na poziomie podobnym jak dla azotonawęglania co pokazano na **Rys. 60** – nie powinno się przekraczać temperatury przemiany eutektoidalnej (590°C). Sugerowane stopnie dysocjacji amoniaku na poszczególnych etapach procesu pokazano na **Rys. 61 i 62**.

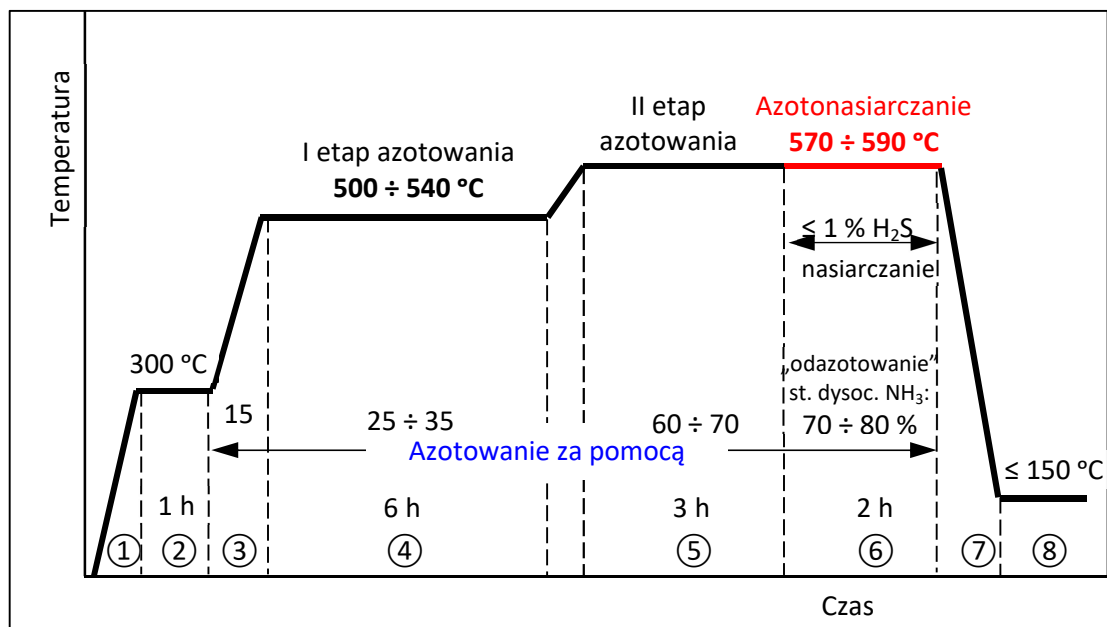


Rys. 60. Układ Fe-N z naniesionymi temperaturowymi zakresami azotowania (kolor jasnoniebieski) oraz azotonawęglania i azotonasiarczania (kolor żółty).⁴ Na czerwono zaznaczono fazy o strukturze A1 i zakresy ich występowania

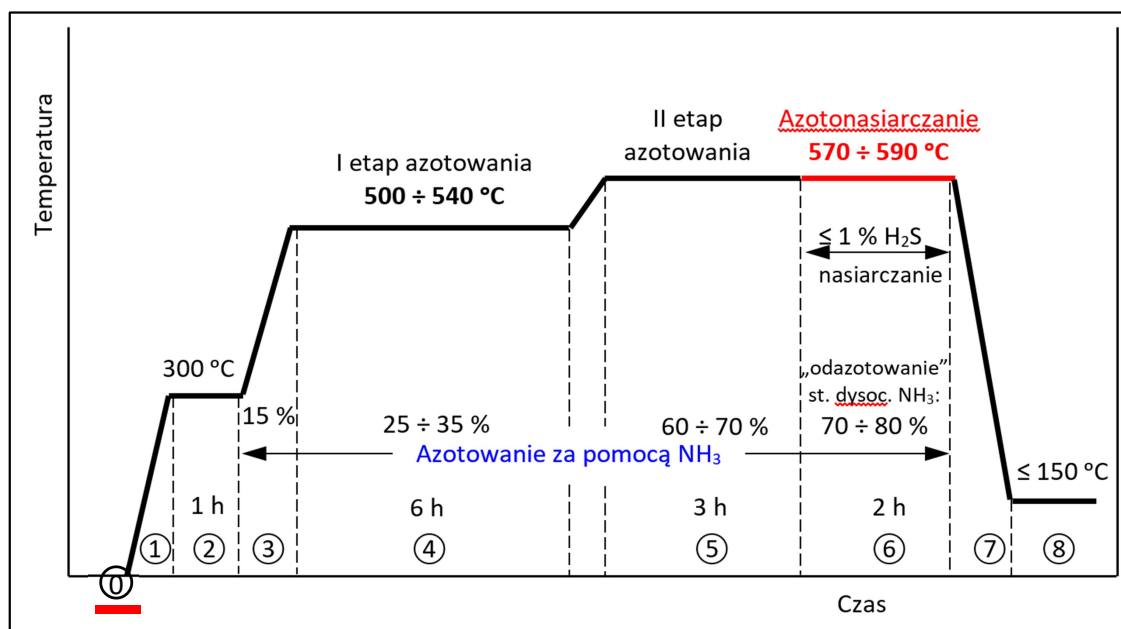
⁴ Wykres układu Fe-N na podstawie: Zhang Y., Mi W., Wang X., et al., 2015, Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 15435 cytowani w artykule: Lu Qi-Hai, Tang Xiao-Li, Song Yu-Zhe, Zuo Xian-Wei, Han Gen-Liang, Yan Peng-

Propozycja procesu azotonasiarczania gazowego w atmosferze $\text{NH}_3 + 1\% \text{H}_2\text{S}$

Schematy dwóch wariantów procesu azotonasiarczania w atmosferze $\text{NH}_3 + 1\% \text{H}_2\text{S}$ przedstawiono na Rys. 61 oraz 62.



Rys. 61. Proponowany schemat procesu technologicznego dla azotonasiarczania AH_2S .



Rys. 62. Proponowany schemat procesu azotonasiarczania powierzchni z nałożoną warstwą $\text{MoS}_2 - \text{AH}_2\text{SMoS}_2$.

Opis poszczególnych etapów procesów AH2S i AH2SMoS2

Etap 0 – Pokrywanie powierzchni - warstwą MoS₂ - przeznaczonych do azotonasiarczania (etap występujący tylko w procesie AH2SMoS2)

Etap 1 – Po załadowaniu wsadu do pieca rozpoczyna się nagrzewanie:

a) w przypadku technologii AH2S – w atmosferze powietrza do temperatury 300°C

b) w przypadku technologii AH2SMoS2 – w atmosferze gazu obojętnego (wprowadzonego po odpompowaniu powietrza pompą próżniową)

Etap 2 – przy 300°C nieprzereagowane powietrze lub gaz obojętny są usuwane z komory pieca przez ich odpompowanie za pomocą pompy próżniowej do poziomu poniżej 50 mbar.

Etap 3 – wprowadzanie do pieca amoniaku lub jego mieszaniny z azotem i/lub wodorem i kontynuacja nagrzewania do temperatury pierwszego etapu azotowania. W tym okresie w komorze reakcyjnej utrzymywany jest stopień dysocjacji amoniaku na poziomie ok. 15%; temperatura docelowa: 500 ÷ 540°C dla I etapu azotowania

Etap 4 – czas trwania I etapu – ok. 6h; proces przebiega przy temperaturze 500 ÷ 540°C przy stopniu dysocjacji amoniaku na poziomie 25 ÷ 35%

Etap 5 – w II etapie procesu w najpierw samo azotowanie przez ok. 3h; stopień dysocjacji NH₃ na poziomie 60 ÷ 70%, temperatura: 570 ÷ 590 °C

Etap 6 – druga część II etapu azotowania połączona z nasiarczaniem, czas ok. 2h; stopień dysocjacji NH₃ - ok. 70-80%, nasiarczanie polega na wprowadzaniu siarkowodoru H₂S, którego stężenie w atmosferze nie może przekroczyć 1%, temperatura nadal 570 ÷ 590°C

Etap 7 – to chłodzenie po zakończonym procesie; zamykany jest dopływ gazów procesowych i w ich miejsce wprowadzany jest gaz obojętny (najczęściej azot); wymiana atmosfery może się też odbyć przez odpompowanie za pomocą pompy próżniowej (do poziomu poniżej 50 mbar) po czym wprowadzany jest azot, który jest utrzymywany aż do ochłodzenia wsadu poniżej 150°C.

Etap 8 – zapowietrzanie komory reakcyjnej i dalsze schładzanie wsadu powietrzem przed wyjęciem z pieca stosowane jest po obniżeniu temperatury poniżej 150°C celem uniknięcia barw nalotowych na obrabianych częściach.

5.9. Zalety ulepszonej technologii

Celem podjętych badań było dążenie do tego by okres eksploatacji pary ciernej był jak najdłuższy a więc by intensywność zużywania się współpracujących powierzchni była mała. Temu mają służyć procesy azotonasiarczania oraz sposoby wprowadzania dodatkowych składników mających spełniać rolę smaru stałego.

Zaproponowane i przebadane sposoby wprowadzania siarki do procesu azotowania przez nasiarczanie za pomocą siarkowodoru wykazuje następujące przewagi nad znanymi krajowymi procesami azotonasiarczania:

- W porównaniu do technologii wprowadzania par siarki – przewaga w przypadku stosowania H_2S polega na łatwiejszym oraz bardziej precyzyjnym dozowaniu czynnika nasiarczającego
- W porównaniu do technologii opartej na wprowadzaniu SO_2 – przewaga polega na możliwości azotonasiarczania powierzchni pokrytych proszkiem MoS_2 . W procesie stosującym SO_2 , utleniający charakter atmosfery może niszczyć MoS_2 przekształcając go w tlenek molibdenu.

Najważniejszą zaletą nowej technologii zaproponowanej w rozprawie jest sumaryczny wpływ (na zużycie pary ciernej) siarczków żelaza wytworzonych w procesie azotonasiarczania oraz dodatku MoS_2 wprowadzonego na powierzchnię przed azotonasiarciem. Wykazano eksperymentalnie, że samo azotowanie z dodatkiem MoS_2 (**AMoS2**) jak również samo azotonasiarczanie (**AH2S**) nie dają tak dużego obniżenia zużycia w warunkach tarcia suchego jak właśnie w przypadku sumarycznym (**AH2SMoS2**). Jest to najprawdopodobniej spowodowane katalitycznym przyspieszeniem rozkładu H_2S na powierzchni azotonasiarczanych elementów przez MoS_2 , który jest znanym z przemysłu katalizatorem rozkładu H_2S .

Niskie wartości zużycia wykazane dla procesu azotonasiarczania z MoS_2 (**AH2SMoS2**) przekładają się na wysoką trwałość elementów pary ciernej. Oznacza to także obniżenie współczynnika tarcia i eliminację możliwości zacierania elementów maszyn. Ponadto azotonasiarczanie gazowe w odróżnieniu od innych technologii jest procesem bezpiecznym i nie prowadzi do zanieczyszczenia środowiska.

6. PODSUMOWANIE

Cele rozprawy

Prawdziwość tez postawionych na wstępie przed rozpoczęciem badań potwierdzono eksperymentalnie i wykorzystano uzyskane wyniki rozprawy do opracowania propozycji dwóch wariantów technologii obróbki cieplno-chemicznej:

- azotonasiarczania w atmosferze $\text{NH}_3 + 1\% \text{H}_2\text{S}$
- azotonasiarczania w atmosferze $\text{NH}_3 + 1\% \text{H}_2\text{S}$ powierzchni stalowych pokrytych warstwą MoS_2 .

Cele rozprawy zostały osiągnięte.

Rozprawa kończy się opisem propozycji dwóch wariantów technologicznych takiej obróbki cieplno-chemicznej. I chociaż ten etap prac rozpoznawczych został zakończony sukcesem to jednak przed przemysłowym wykorzystaniem proponowanych technologii potrzebne są dalsze badania o charakterze wdrożeniowym. Rozprawa może być wstępem do dalszych badań wprowadzenia zaproponowanych rozwiązań do praktyki produkcyjnej.

Badania wdrożeniowe

Ze względu na atrakcyjne wyniki jakie uzyskano w zakresie:

- wykorzystania H_2S jako gazu będącego źródłem siarki w procesie azotonasiarczania
- wykorzystania dodatkowo MoS_2 jako smaru stałego w powłokach azotonasiarczanych

można przystąpić do badań wdrożeniowych. Potrzebny jest do tego kontrahent zainteresowany tą technologią i skłonny do poniesienia potrzebnych na to wydatków.

Aby technologie wypracowane w skali laboratoryjnej uzyskały akceptację do przemysłowego wdrożenia to muszą być przeprowadzone dalsze badania weryfikacyjne na dużą skalę oraz dalsza optymalizacja parametrów procesu w większej skali. Trzeba mieć świadomość, że systemy zapewnienia jakości w przemyśle przewidują procesy walidacyjne, w ramach których można wprowadzać ewentualne korekty procesu obróbki cieplno-chemicznej w zależności od lokalnych warunków. Ten zakres prac wykracza już poza ramy rozprawy doktorskiej i poza możliwości finansowania dalszych badań przez ZUT w Szczecinie.

Uwagi na temat dalszego rozwoju technologii azotonasiarczania gazowego

Produkcja części maszyn i narzędzi o wysokiej twardości i coraz wyższej odporności na zużycie oraz odpornych na korozję, w połączeniu z innymi cechami użytkowymi takimi jak ciągliwy rdzeń o wysokiej wytrzymałości są od lat celem starań zarówno wytwórców stali jak również konstruktorów, którzy ją wykorzystują. Nie bez znaczenia jest też koszt uzyskania wysokich własności użytkowych wyrobu z odpowiednią warstwą wierzchnią.

Te cele dobrze spełnia utwardzona warstwa na powierzchni utworzona w technologii azotowania odkrytej na początku XX wieku. Technologia ta z latami była często poprawiana. Pół wieku temu ulepszono ją przez wprowadzanie do zewnętrznej powierzchni warstwy azotowanej siarki, która wiążąc się z żelazem daje siarczek żelaza. Pomysł okazał się trafionym udoskonaleniem ponieważ obecność na powierzchni heksagonalnego siarczku żelaza, który ma cechy smaru stałego, poprawia trwałość części pracujących w warunkach tarcia.

Nowe rozwiązania technologiczne z reguły były zgłaszane jako wynalazki do opatentowania w związku z czym użytkowanie nowej idei możliwe było albo przez zakup licencji albo zmuszały do obejścia patentów przez opracowanie nowych rozwiązań. Powstała w ten sposób silna motywacja do poszukiwania coraz to nowszych sposobów, co starano się pokazać w krótkim przeglądzie patentów i z tego przeglądu daje się zauważyć, że ten trend utrzymuje się nadal.

Z literatury można wysnuć ogólny wniosek taki, że badania naukowe prowadzone w kraju i na świecie dotyczą generalnie dwóch zagadnień tematycznych związanych z warstwami wierzchnimi tj.:

- **wytwarzania** – tu badania zmierzają do zrozumienia zjawisk i mechanizmów zachodzących na powierzchniach trących podczas tarcia oraz
- **eksploatacji** – tu badania zmierzają do wytworzenia w warstwie powierzchniowej cech zwiększających odporność na zużycie w czasie pracy.

Poznanie kolejnych cząstkowych informacji z wymienionych zagadnień może być podstawą do ich kompilacji stając się podstawą do dalszego ulepszania własności użytkowych wyrobów. Obecne tempo postępu nie ma już tak skokowego charakteru jak przełomowe prace Adolfa Fry i innych odkrywców z okresu międzywojennego. Wiadomo,

że każda para cierna z czasem użytkowania ulega degradacji w wyniku niszczących czynników środowiska w którym pracuje (wielkość obciążenia, jego pulsacja, warunki konserwacji itp.) dlatego prace współczesne nakierowane są na takie poprawianie warstw powierzchniowych, które powoduje wydłużenie czasu życia układu ciernego. Sprzyjać temu będzie zapewnienie warstwie możliwie małych i wolnych zmian zachodzących podczas eksploatacji warstwy w warunkach tarcia.

Istotną motywacją do podjęcia badań związanych z MoS₂ była informacja z roku 2022 podana przez NASA do publicznej wiadomości i dotycząca jednego szczegółu związanego z umieszczeniem na orbicie nowego teleskopu James'a Webb'a. Chodziło o stwierdzenie, że części ruchome w teleskopie pokryte zostały warstwą smaru stałego w postaci dwusiarczku molibdenu. MoS₂ nie jest jedynym smarem stałym co było znane od lat. Ważne jest w tym przypadku to, że spośród wielu smarów ten właśnie wybrano jako gwarantujący niezawodność w trudnych warunkach kosmicznych. Z tego m.in. powodu wybrano do testów omawianych w niniejszej rozprawie dodatek MoS₂ do nowego sposobu azotonasiarczania w atmosferze NH₃ + H₂S.

7. WNIOSKI

- 1) Wykazano eksperymentalnie, że H_2S ulega rozkładowi w obecności stali w zakresie ferrytycznym i w ten sposób może być źródłem siarki dla procesu azotonasiarczania gazowego.
- 2) Azotonasiarczanie gazowe można wykonywać skutecznie za pomocą mieszaniny gazowej $NH_3 + 1\% H_2S$.
- 3) Zaproponowano dwa nowe warianty technologii azotonasiarczania oraz azotonasiarczania z udziałem MoS_2 w atmosferze $NH_3 + 1\%H_2S$, prowadzące do poprawy własności użytkowych elementów stalowych
- 4) Źródło siarki w formie gazowej (H_2S) wprowadzane do procesu azotonasiarczania ma tę zaletę, że ilość podawanego gazu jest precyzyjnie mierzalna (w przeciwieństwie do metody stosowanej w procesie wykorzystującym pary z nadtopionej siarki) i można go dokładnie dozować za pomocą przepływomierza masowego, co ułatwia dokładne prowadzenie obróbki cieplno-chemicznej.
- 5) Istnieje korelacja właściwości użytkowych warstw azotonasiarczanych gazowo z ich specyficzną budową strukturalną.
- 6) Odporność na zużycie warstw azotonasiarczanych można wzmocnić niewielkim dodatkiem do powłoki smaru suchego w postaci MoS_2 .
- 7) Dwusiarczek molibdenu można wprowadzać do powłoki przed procesem azotonasiarczania co jest nową propozycją w stosunku do obecnego stanu techniki.

Zastosowanie azotonasiarczania do powierzchni pokrytej MoS_2 daje efekt synergii i uzyskuje się wyjątkowo małe zużycie obrobionej powierzchni na skutek wspólnego działania siarczków żelaza i dwusiarczku molibdenu. Efekt ten jest spowodowany najprawdopodobniej katalitycznym przyśpieszeniem rozkładu H_2S przez MoS_2 w trakcie procesu azotonasiarczania

8. LITERATURA

8.1. Literatura cytowana

- 1) A. Zagoruiko, P. Mikenin – „Decomposition of hydrogen sulfide into elements in the cyclic chemisorption-catalytic regime”. *Catalysis Today* [Volume 378](#), 15 October 2021, Pages 176-188; <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.12.004>
- 2) K. Hale and R. Sharma – “JWST NIRSpec Cryogenic Light Shield Mechanism”, *Proceedings of the 38 Aerospace Mechanisms Symposium, Langley Research Center, May 15-17, 2006*
- 3) https://en.wikipedia.org/wiki/James_Webb_Space_Telescope; dostęp: 6.03.2023
- 4) M.J. Korwin, Ch.D. Morawski, G.J. Tymowski, W.K. Liliental – „Nitrided and Nitrocarburized Materials: Design”. *Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys*. 2015, Taylor & Francis, pp. 2317-2356; DOI: 10.1081/E-EISA-120053071
- 5) PN-EN ISO 683-5:2021-10 „Stale do obróbki cieplnej, stale stopowe i stale automatowe – Część 5. Stale do azotowania” (norma jest w języku angielskim)
- 6) H. Leda – „Stale azotowe”, Rozprawa nr 247, Politechnika Poznańska, Poznań 1992
- 7) Rysunek niepublikowany – J. Stodolny, na podstawie pomysłu Klauza Hermanna z Fritz-Haber-Institut, Berlin; Galery of BALSAC pictures; www.fhi-berlin.mpg.de/~hermann/Balsac/pictures.html
- 8) J.M. Lachtin, J.D. Kogan – „Azotirovanie stali”, *Maszynostrojenie*, Moskwa, 1976
- 9) J. Kowalska – „Symulator kinetyki wzrostu warstwy azotowanej – narzędzie wspomagające projektowanie procesów azotowania”. *Eksplatacja i testy. Autobusy*, 12/2016, s. 1075-1081
- 10) Na podstawie: H-J Spies and A. Dalke Chapter 12.14 „Case Structure and Properties of Nitrided Steels” in “*Comprehensive Materials Processing*”, Elsevier Ltd., 2014, Vol 12, pp. 439-488; DOI: 10.1016/B978-0-08-096532-1.01216-4
- 11) Z. Gawroński – „Technologiczna warstwa wierzchnia w kołach zębatych i mechanizmach krzywkowych”, Politechnika Łódzka, Monografie 2005
- 12) L. Małdziński, J. Tacikowski, M. Bazel, M. Korecki, A. Miliszewski, T. Przygoński – Przemysłowe zastosowania azotowania gazowego metodą „ZeroFlow”. *Inżynieria Powierzchni*, nr 3, 2010, s. 48-53
- 13) FR942387 - “Procédé pour obtenir sur les pièces en alliage ferreux une couche superficielle de grande résistance à l'usure”. Data zgłoszenia: 19.04.1947, publikacja patentu: 7.02.1949 r.
- 14) FR1011240 - “Procédé d'amélioration des surfaces métalliques”. Komunikat Societe Anonyme Andre Citroën. Data zgłoszenia: 31.12.1948, publikacja: 20.06.1952 r.
- 15) FR1057237 - „Procédé de traitement thermique superficiel des métaux ferreux”. Data zgłoszenia: 19.05.1952, opublikowanie patentu: 5.03.1954

- 16) GB 701685 - „Improvements in or relating to Methods of Improving Iron or Steel Surfaces”. Twórca: W. W. Triggs. Data zgłoszenia: 4.04.1952, publikacja patentu: 30.12.1953 r.
- 17) C. Dawes: „Nitrocarburizing and its Influence on Design in the Automotive Sector”. Heat Treatment of Metals, 1990, 1 p. 19-30.
- 18) https://pl.qaz.wiki/wiki/Ferritic_nitrocarburizing
- 19) US3321338 - „Friction elements especially resistant to wear by abrasion”. Twórca: J. Caubet. Data zgłoszenia: 10.12.1964, publikacja: 23.05.1967 r.
- 20) US3467585 – „Method for Treating Steel by Electrolysis in a Molten Thiocyanate”. 28.05.1964. Patent opublikowano w USA w 1969 r.
- 21) US3853602 - „Sliding member”. Twórca: Nakamura Y. – Nippon Piston Ring Co Ltd, Japonia. Data zgłoszenia: 3.12.1971, publikacja patentu: 10.12.1974 r.
- 22) PL72531 – Z. Haś, J. Gramsz, W. Jarosz: „Sposób obróbki cieplno-chemicznej części stalowych i żeliwnych”. 19.06.1971
- 23) J. Wünning – Nitroc Verfahren. ZwF. 1974, Nr 2 (69), s. 80-85 cytowany w: J. Zyśk „Rozwój azotowania gazowego stopów żelaza”, Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa 2008
- 24) T. Krzysztofowicz, K. Steller – „Odporność cyjanonasiarczanych stali niskowęglowych na działanie kawitacji”. Prace Instytutu Maszyn Przepływowych PAN, Poznań, 1974, Zeszyt 64, s. 125-133.
- 25) PL106379 – Sposób obróbki cieplno-chemicznej powierzchni metalu, zwłaszcza elementów maszyn narażonych na ścieranie. 24.06.1975
- 26) PL100621 - „Sposób azotonasiarczania gazowego”. Twórca: Z. Haś, Politechnika Łódzka. Data zgłoszenia: 11.12.1976, publikacja patentu: 15.02.1979 r.
- 27) A.V. Kriulin and K.Yu. Syrov: “Gas Sulfocyaniding in Products of Carbamide and Sulfur Pyrolysis”. Tłumaczenie z czasopisma: Mietałłowiedienie i Termiczeskaya Obrabotka Metałłov, No. 4, pp. 21-25, April, 1982.
- 28) US5187017 - „Sliding member, and method and apparatus for producing the same by gas sulphonitriding”. Twórcy: K. Hatano, K. Ichikira – obydwaj z firmy Ibaraki, M. Tamura – Tsuchira, E. Kometani – Abiko, Y. Gotoh – Tsuchira, N. Hidao – Kashiwa. Wszyscy z Japonii. Zgłaszający: Hitachi Construction Machinery Co., Ltd. Data zgłoszenia: 27.06.1991, publikacja patentu: 16.02.1993 r.
- 29) US5985428 - „Steel member for use under hot or warm conditions and method for producing same”. Twórca: Yositaka Chiba, Hitachi metals Co., Japonia. Data zgłoszenia: 30.06.1998, publikacja patent 16.11.1999 r.
- 30) EP1008659 - “Process for producing a maraging steel sheet”. Twórcy: C. Christoph, U. Hofman, C. Just, H.-J. Roegele, H. Schoenberger, J. Vogt, z huty Dillinger Huettenwerke AG, Niemcy. Data zgłoszenia: 20.11.1999, publikacja patentu: 14.06.2000 r.

- 31) JP2002053945 - „Two-chamber-type gas sulfonitriding furnace”. Twórcy: Kisoda Kinya, Asada Yuki z firmy Chugai Ro, Japonia. Data zgłoszenia 01.08.2000, publikacja patentu: 19.02.2002 r.
- 32) US6431761 - „Cage for rolling bearing”. Twórcy: Kwijiro Yamaguchi, Koji Ueda, Manabu Ohori z firmy NSK Ltd. Data zgłoszenia: 20.07.2000, publikacja patentu: 13.08.2002 r.
- 33) J. Baranowska, K. Szczeciński: „S_O_N Composite layers improving the wear resistance of the steel”. Surface and Coating Technology 180-181 (2004) 97-101; www.sciencedirect.com dostęp: 4.03.2021 r.
- 34) CN100999810 - „Gaseous sulphur nitrogen conitriding proces”. Twórca: Liu Yang Pan. Data zgłoszenia: 22.12.2006, publikacja patentu: 18.07.2007 r.
- 35) CN101270464 – „Semi-vacuum gas sulfo-nitriding method”. Twórcy patent: Guiqi Pan, Yang Liu, z firmy Tieling Xinlong Machinery Mfg, Data zgłoszenia i publikacji: 16.05.2008
- 36) <http://www.tribologia.eu/ptt/try/tr09.htm> dostęp: 8.03.2021 r.
- 37) Haidou Wang, Binshi Xu, Jiajun Liu: “Micro and Nano Sulfide Solid Lubrication”. Science Press Beijing and Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012
- 38) US20160074930 „Method for Reinforcing Die and Reinforced Die”. Twórca: Motohiro Inoue, firma SODICK CO, Ltd, Kanagawa Japonia, Data zgłoszenia: 17.08.2014, Data publikacji 17.03. 2016
- 39) Opracowanie zestawienia dokonano z częściowym wykorzystaniem danych z książki - Haidou Wang, Binshi Xu, Jiajun Liu: “Micro and Nano Sulfide Solid Lubrication”, Springer 2012.
- 40) A.V. Kriulin and K.Yu. Syrov: “Gas Sulfo-cyaniding in Products of Carbamide and Sulfur Pyrolysis”. Artykuł tłumaczony z czasopisma: *Mietałłowodienie i Termiczeskaya Obrabotka Metałłov*, No. 4, pp. 21-25, April, 1982.
- 41) PL72531 – Z. Haś, J. Gramsz, W. Jarosz: „Sposób obróbki cieplno-chemicznej części stalowych i żeliwnych”. 19.06.1971
- 42) PL106379 – Sposób obróbki cieplno-chemicznej powierzchni metalu, zwłaszcza elementów maszyn narażonych na ścieranie. 24.06.1975
- 43) E.N. Drużynina, W.N. Volynskij, S.P. Vomin: *Isledovanije poverchnostnovo słoja i mechaniczeskich svoistv konstrukcionnych stalej posle niskotemperaturnoj nitrocementacii*. *Maszinstrojenie*, 1969, nr 7, s. 115-119.
- 44) J. Zyśk: „Rozwój azotowania gazowego stopów żelaza”. Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa, 2008, str. 40.
- 45) Rysunek na podstawie: <https://pl.wikipedia.org/wiki/Siarkowod%C3%B3r>
- 46) EP3760309, data publikacji: 2021-01-06
- 47) A.G. De Crisci, et al., Hydrogen from hydrogen sulfide: towards a more sustainable hydrogen economy, *International Journal of Hydrogen Energy* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.035>

- 48) F. Faraji, I. Safarik, O.P. Strausz, E. Yildirim, M.E. Torres – “The Direct Conversion of Hydrogen Sulfide to Hydrogen and Sulfur.” *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 23, No. 6, pp. 451-456, 1998
- 49) M. Sugioka, K. Aomura “A possible mechanism for catalytic decomposition of hydrogen sulfide over molybdenum disulfide”. *Int. J. Hydrogen Energy* 1984; 9(11): 891-4.
- 50) V.E. Kaloidas, N.G. Papayannakos. “Kinetic studies on the catalytic decomposition of hydrogen sulfide in a tubular reactor”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991; 30(2): 345-51.
- 51) K. Fukuda, M. Dokiya, T. Kameyama, Y. Kotera “Catalytic decomposition of hydrogen sulfide”. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1978; 17(4): 243-8.
- 52) J. Lipski: „Napędy i sterowania hydrauliczne.” Warszawa: Wydaw. Komun. i łączn., 1981.
- 53) <https://www.m14forum.com/threads/i-need-a-good-research-historian-to-tell-me.508158/>
- 54) US4204886 – F.P. Bens, “Method for Improving and Article Having Improved Wear resistance”, Apr. 24, 1979
- 55) US5630668 – K. Ikezawa i in. „Thrust Needle-Shaped Roller Bearing, Rolling Bearing, and Cage of the Thrust Needle-Shaped Roller Bearing”, Aug. 21, 1995
- 56) <http://tribologia.eu/ptt/try/tr04.htm>
- 57) Adaptacja graficzna na podstawie: Y. Yuan, L. Wang, & L. Gao, (2020). *Nano-Sized Iron Sulfide: Structure, Synthesis, Properties, and Biomedical Applications. Frontiers in Chemistry*, 8. DOI: 10.3389/fchem.2020.0081
- 58) Strona PTT <http://www.tribologia.eu/ptt/try/tr04.htm> dostęp: 7.07.2022
- 59) A.J. Hallner: “Sliding Behavior of Some Layer Lattice Compounds in Ultrahigh Vacuum”. *ASLE Trans.* 1966 vol. 9 pp. 136-139
- 60) R.H. Savage: “Graphite Lubrication”. *J. Appl. Phys.* 1948 vol. 19 pp. 1-10
- 61) G.J. Vineal: “Oxide Formation from Molybdenum Disulfide”. *Scient. Lubr.* 1961 vol. 21 pp. 21-24
- 62) G.J. Vineal: “Oxide Formation from Molybdenum Disulfide”. *Scient. Lubr.* 1961 vol. 21 pp. 21-24
- 63) Z. Haś: „Własności tarciove syntetycznego MoS₂ oraz nowego związku smarującego WS₂”. *Przegląd Mechan.* 1960 t. 19 nr 9 s. 244-249
- 64) S. Maciaszek: „Dwusiarczek molibdenu jako środek smarujący”. *Chemik* 1965 t. 18 nr I s. 20-23

8.2. Literatura uzupełniająca o azotonasiarczaniu

- 1) O. Momose – “Gas Sulfonitriding of Steels in a $N_2-NH_3-H_2S$ Atmosphere”, *Materials Transactions, JIM*, Vol. 31, No. 9 (1990), pp. 810 to 813
- 2) P. Waldner and A.D. Pelton - Thermodynamic Modeling of the Fe-S System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* Vol. 26 No. 1 2005, pp. 23-38.
DOI: 10.1361/15477030522455
- 3) Z. Haś, P. Kula, Z. Gawroński – „Budowa strukturalna warstw azotonasiarczanych na stalach nierdzewnych i żaroodpornych”, *Archiwum Nauki o Materiałach*, 1980, t. 1, z. 4, str. 137-150.
- 4) K. Szczeciński, M. Wysiecki and W. Warzynski – „Heat Treatment of Powdered Metal Parts in Gaseous NH_3-SO_2 Atmospheres”. *J. Heat Treating, American Society for Metals*, Vol. 3, No. 3, June 1984, pp. 249-253
- 5) R. Pietrasik, A. Rzepkowski, A. Rzepkowski, T. Przygoński, J. Stodolny – „Technologia i nowoczesne wyposażenie do procesu azotonasiarczania”, XI Seminarium SecoWarwick, Łagów 2007.
- 6) M. Nanko, K. Horie, R. Nakagan, S. Kadowaki and Y. Kuwabara – „Kinetics and Microstructure Development on Sulfonitriding of Die-Steels”, 2017, [ECS Transactions, Volume 75, Number 28](#), pp. 37-41
- 7) P. Kula, R. Pietrasik - “Technologiczne perspektywy zastosowania technologii azotonasiarczania gazowego”, Konferencja „Węgiel brunatny – Energetyka – Środowisko”. IV Międzynarodowy Kongres Górnictwo węgla brunatnego. Bełchatów, 6-8 czerwca 2005 r.
- 8) Z. Haś, J. Gramsz and W. Jarosz – “Gas sulfonitriding”, *Wear*, 64 (1980) 333-338
- 9) S. Lesz, E. Kalinowska-Ozgowicz, K. Gołombek, M. Kleczka – „Structure and properties of Surface layers of selected constructional steels after sulfonitriding”, *Archives of Materials Science and Engineering*, Vol. 42, Issue 1, March 2010, pp. 21 – 28
- 10) L. Piaseczny – “Technologia naprawy okrętowych silników spalinowych”, Wydawnictwo Morskie, Gdańsk 1992
- 11) M. Branzei, M. O. Cojocar, L. N. Druga, M. Ion – „Obtaining the Controlled Sulphonitrocarburized Layer Phase Compositions by the Variation of the Solid Powdery medium Components”, *Revista de Chimie.*, 71 (7), 2020, 225-233, <https://doi.org/10.37358/RC.20.7.8240>
- 12) B.G. Wendler – “Low Friction Selflubricating Coatings for Environmentally Friendly Aviation & Cars”, prezentacja na PolSCA Meeting: “Environmentally friendly cars & road Vehicles, Brussels, 12.12.2011, <https://polsca.pan.pl/ppt/111212/BW.pdf> dostęp: 21.07.2022
- 13) A. Łętocha, D. Toboła, T. Miller – „Surface topography analysis of Vanadis 6 tool steel after selected sequential surface treatment processes”. *Mechanik*, No.12 (2018), DOI: <https://doi.org/10.17814/mechanik.2018.12.200>

- 14) M. Binienda, P. Just, J. Komorowski, M. Pokrzywa, E. Wołowiec – wpływ procesu azotonasiarczania na zmianę wymiarów czopa wału korbowego odlanego metodą *Lost Foam* ze sferoidyzacją „INMOLD”. *Mechanika – Czasopismo Techniczne Politechniki Krakowskiej*, 9-M/2012, zeszyt 26, s. 33 – 39.
- 15) Yu. A. Geller, E.S. Golubeva and L.P. Pavlova – “Sulfonitriding of steels for pressure casting molds”. Moscow Machine-Tool Institute. Translated from *Metallovedenie I Termichskaya Obrabotka Metallov*, No. 12, pp. 40-43, December, 1971.
- 16) L. Klimek, A. Krasieński, E. Wołowiec-Korecka – „Field tests of components regenerated using the MULTIPLEX technology”. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol. 78, 2, October 2016, pp. 59-64.
- 17) A. Krasieński, L. Klimek, P. Kula – „Badanie odporności na zacieranie warstw regeneracyjnych uzyskiwanych metodą MULTIPLEX”. *Tribologia*, 2005, nr 4, s. 113-120.
- 18) Shin-Ichi Anzawa, Hidekazu Takizawa, Hiroroh Nomura, Ko-Ichi Sugimoto and Mitsuyuki Kobayashi – „Wear Properties of Gas-Sulfonitrided Stainless Steels”. 4th ASM Heat Treatment and Surface Engineering Conference in Europe. Florence, Italy 19021 October 1998, Proceedings Vol. 1, pp. 253-262.
- 19) H. Selg – “Nitriding of Fe-Mo Alloys and Maraging Steel: Structure, Morphology and Kinetics of Nitride Precipitation”, Dissertation an der Universität Stuttgart, November 2012.
- 20) S. Pietrowski – “Wearing Quality of Austenitic, Duplex Cast Steel, Gray and Spheroidal Graphite Iron”. *Archives of Foundry Engineering*, Vol. 12, 2/2012, pp. 235-244, DOI: 10.2478/v10266-012-0067-0
- 21) A.V. Kriulin and K.Yu. Syrov – “Gas Sulfocyaniding in Products of Carbamide and Sulfur Pyrolysis”. Leningrad Institute of Water Transport. Translated from *Metallovedenie I Termicheskaya Obrabotka Metallov*, No. 4, pp. 21-25, April, 1982.
- 22) D.M. Larinin, L.M. Kleiner, A.A. Shatsov, E.V. Cherepakhin and I.V. Ryaposov – “Sulfonitrocarburizing of Low-Carbon Martensitic Steel 12Kh2G2NMFT”. *Metal Science and Heat Treatment*, Vol. 49, Nos. 5-6, 2007.
- 23) J. Zyśk „Rozwój azotowania gazowego stopów żelaza”. Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa 2008.
- 24) J. Baranowska, K. Szczeciński: „S_O_N Composite layers improving the wear resistance of the steel”. *Surface and Coating Technology* 180-181 (2004) 97-101; www.sciencedirect.com dostęp: 4.03.2021 r.
- 25) W. Pawlak, R. Atraszkiewicz, B.G. Wendler and M. Zak – „Tribological investigation of low friction duplex Surface treatment based on modified molybdenum disulphide coating”. *Tribology*, 2011, Vol. 5, No. 4, pp. 148-152.
- 26) Haidou Wang, Binshi Xu, Jiajun Liu – “Micro and Nano Sulfide Solid Lubrication”. Science Press Beijing, Springer, 2012.

- 27) J. Kazior, C. Janczur, T. Pieczonka, J. Ploszczak – „Thermochemical treatment of Fe-Cr-Mo alloys”. *Surface and Coatings Technology* 151-152 (2002) 333-337.
- 28) J.C. Gregory – “Salt Bath Treatment to Improve the Resistance of Ferrous Metals to Scuffing, Wear, Fretting and Fatigue”. *Wear*, 9 (1966) 249-281.
- 29) B. Major – Wykład: „Nowoczesne technologie w inżynierii powierzchni”. IMiM PAN w Krakowie, http://www.imim.pl/files/wyklady_prof_Major/WykladSDIIIrokInzPow.pdf, dostęp: 28.09.2022.
- 30) M. Szkudlarek – „Technická analýza možné náhrady karbonitridace procesem sulfonitridace s cílem snížení pasivních odporů a zvýšení životnosti”. Praca dyplomowa, TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI, Liberec 2008
- 31) P. Kula – „Inżynieria warstwy wierzchniej”. Monografie. Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź 2002
- 32) „Solid Lubricants”. Materiały informacyjne firmy MOSIL Lubricants, <https://www.mosil.com/blog/solid-lubricants/> dostęp: 28.09.2022
- 33) D. Tobała, J. Kalisz, K. Czechowski, I. Wrońska and Z. Machynia – „Surface Treatment for Improving Selected Physical and Functional Properties of Tools and Machine Parts – A Review”. *Journal of Applied Materials Engineering*, 2020, 60(1), 23-36; DOI: 10.35995/jame60010003
- 34) Ye Yuan, Liping Wang and Lizeng Gao – “Nano-Sized Iron Sulfide: Structure, Synthesis, Properties and Biomedical Applications”. *Frontiers in Chemistry*, September 2020, Vol. 8, Article 818, pp. 1-16; DOI: 10.3389/chem.2020.00818
- 35) D. Tobała – “impact of Mechanical Processes as a Pre-Sulphonitriding Treatment on Tribology Properties of Selected P/M Tool Steels”. *Materials* **2019**, 12, 3431, pp.1-15; doi:10.3390/ma12203431
- 36) K.-M. Winter – „Gas Nitriding and Gas Nitrocarburizing of Steels”. *ASM Handbook*, Vol. 4A, *Steel Heat Treating Fundamentals and Processes*. Editors J. Dossett and G.E. Totten, ASM International 2013, pp. 647-679, DOI: 10.31399/asm.hb.v04a.a0005806
- 37) J. Senatorski, J. Tacikowski, E. Roliński, S. Lampman – „Tribology of Nitrided and Nitrocarburized Steels”. *ASM Handbook Vol. 18 Friction, Lubrication and Wear technology*, Ed. G.E. Totten, ASM International, 2017, pp. 638-652; DOI: 10.31399/asm.hb.v18.a0006355
- 38) G.Z. Ma, B.S. Xu, H.D. Wang, G.L. Li, S. Zhang – “The low-temperature ion sulfurizing technology and its applications”. *Physics Procedia* 50 (2013) 131 – 138.
- 39) G.A. Fontalvo, C. Mitterer and G. Reithofer – „Tribological Behaviour of Plasma Nitrided and Plasma Sulfonitrided Cold Work Steels”. *Surface Engineering*, 2004, Vol. 20, No. 6, pp. 474-478. DOI: 10.1179/174329404X7180
- 40) A. Rutkowska – “Techniki wytwarzania” t. II, *Wybrane zagadnienia z obróbki cieplnej i cieplno-chemicznej*, Politechnika Krakowska, Kraków 1998, s.103.
- 41) L. Klimek, A. Krasieński – „Technologia Multiplexowa w zastosowaniu do rolek łuszczarki”. *Inżynieria Powierzchni*, Nr 2, 2006, s. 14

- 42) J. Baranowska, K. Szczeciński, M. Wysiecki, J. Bielawski – „Charakterystyka właściwości tribologicznych warstw azotowanych na stali konstrukcyjnej”. Inżynieria Materiałowa, Nr 4/2010, s. 852-855
- 43) K. Szczeciński, J. Baranowska, M. Wysiecki, J. Bielawski – „Charakterystyka warstw tleno-siarko-azotowanych na stali”. Inżynieria Materiałowa 5 (2005) s. 470-473.
- 44) J.C. Gregory – “Sursulf – Improving the resistance of ferrous materials to scuffing, wear, fretting and fatigue by treatment in a non-toxic salt bath”. Heat Treatment of Metals 2 (1975) 55-64
- 45) O. Momose, S. Uchida, “Gas sulphuritriding steels in CS₂ and NH₃ atmosphere”, Wear, 1987, vol. 116, n 1, 19-24.
- 46) Z. Przyłęcki, M. Nożownik – “Obróbka cieplno-chemiczna narzędzi i drobnych części maszyn”. Przegląd Mechaniczny, zeszyt 2/84, s. 14-25.
- 47) W. Pawlak, R. Atraszkiewicz, P. Nolbrzak, B. Wendler – „Niskotarciowe powłoki MoS₂(Ti, W) osadzone metodą magnetronową na azotowanej i azotonasiarczanej stali szybko tnącej Vanadis 23”. Inżynieria Materiałowa nr 4/2010, s. 1157-1161.
- 48) T. Burakowski, J. Senatorski, J. Tacikowski – „Własności trybologiczne warstw dyfuzyjnych”. Tworzywa Konstrukcyjne, Zeszyt 17/83, s. 17-22.
- 49) „Przemysłowe środki smarne”. Poradnik firmy Total, Rozdz. II - Podstawy techniki smarowniczej., s. 1-27. Warszawa 2003.
https://www.total.com.pl/system/files/atoms/files/rozdzial_02_podstawy_tekniki_smarowniczej.pdf Dostęp: 30.04.2021 r.
- 50) W. Sienicki “Interkalowane disiarczki i diselenki molibdenu i wolframu”. Monografia nr 81 Wydziału Mechanicznego Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2001.
- 51) J. Radomski, W.M. Rećko, M. Ketling-Szemley Itme „Własności azotku boru i metody jego otrzymywania”. https://rcin.org.pl/Content/18453/WA901_11450_M1_r1979-z1-25_Mater-Elektron-Rad_i.pdf dostęp: 3.05.2021 r.
- 52) S. Deshayes, P. Jacquot and E. Denisse “The sulfonitrocarburizing process SULF IONIC®”. Materials Science Forum Vols. 163-165 (1994) pp. 293-308
- 53) F.D. Waterfall “ICI’s **Sulf BT** Surface Treatment Process Reduces Scuffing and Wear”. Industrial Lubrication and Tribology, 1972, Vol. 24, No. 6, pp. 277-278.
<https://doi.org/10.1108/eb053030>
- 54) S. Płonka, M. Pepek, K. Dybowski, R. Pietrasik „Effect of Thermochemical Treatment on a Selected Properties of Surface Layer of 41CrAlMo7 Steel”. Archiwum Technologii Maszyn i Automatyzacji, 2011, Vol. 31, nr 1, s. 47-56..
- 55) P.K. Williamson “Wear of low temperature nitride steels under different wear processes”. Tribology International, April 1980, pp. 51-59.
- 56) S. Pietrowski, G. Gumienny „Wear resistance of cast iron”. Archives of Foundry Engineering, 3/2008, pp. 173-180.

- 57) M.O. Cojocaru, M. Branzei, S. Ciuca, I.A. Gherghescu, M. Ion, L.N. Druga and C.M. Cotrut "Sulfonitrocarburizing of High-Speed Steel Cutting Tools: Kinetics and Performances". *Materials* **2021**, 14, 7779. <https://doi.org/10.3390/ma14247779>.
- 58) R. Marappan, A. Ramamohana Rao „Performance Studies on SURSULF-Treated Plain Carbon Steel Journal Bearings under Mixed Lubrication Conditions”. *Wear*, 121 (1988) 239-253.
- 59) "Gas sulfonitriding". <file:///C:/Users/Lenovo/Downloads/gazsulf.pdf>, dostęp: 29.09.2022

8.3. Literatura uzupełniająca z zakresu tribologii kosmicznej

- 1) Chapter 19 "Space Tribology" w książce: Shizu Wen, Ping Huang "Principles of Tribology". John Wiley and Sons, Inc., 2018, pp. 453-465
- 2) R.L. Fusaro "Preventing Spacecraft Failures Due to Tribological Problems". April 2001, Report NASA/tm-2001-210806
- 3) E. Nyberg, Didac Llopart i Cervallo and Ichiro Minami "Tribology in Space Robotic Actuators: Experimental Method for Evaluation and Analysis of Gearboxes". *Aerospace* 2021, 8, 75, pp. 1-20. DOI: 10.3390/aerospace8030075.
- 4) H.M. Briscoe "Why space tribology?". *Tribology International*, April 1990, Vol. 23, No. 2, pp. 67-74.
- 5) M.R. Hilton and P.D. Fleischauer „Applications of solid lubricant films in spacecraft". *Surface and Coatings Technology*, 54/55 (1992) 435-441.
- 6) E.D. Miner "Voyager 2's Encounter with the Gas Giants". *Physics Today*, July 1990, pp. 41-47.
- 7) R.L. Fusaro "Lubrication of Space Systems". 1994, NASA Technical Memorandum 106392.
- 8) E.L. McMurtrey "Lubrication Handbook for the Space Industry". December 1985, NASA Technical Memorandum 86556.
- 9) E. Wyn Roberts, M. Eiden "A Space Tribology Handbook". *ESA Bulletin* 94, May 1998
- 10) E.W. Roberts Topical Review "Space tribology: its role in spacecraft mechanisms". *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012) 503001 (17pp). DOI: 10.1088/0022-3727.45/50/503001
- 11) R.A. Rowntree and M.J. Todd "A Review of European Trends in Space Tribology and its Application to Spacecraft Mechanism Design". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 140, pp. 21-34. 1989 Materials Research Society.
- 12) Kazuhisa Miyoshi "Aerospace Mechanisms and Tribology technology: Case Studies". NASA Technical Memorandum 107249, August 1999, Chapter 7.

- 13) "Space tribology" 2 February 2022,
https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Space_tribology&oldid=1069389692
dostęp: 1.10.2022
- 14) "The European Space Tribology Laboratory". Industrial Lubrication and tribology (1975),
Vol. 27 Iss 2 pp. 49-50
- 15) "ESTL's Space Tribology Course (STC)".
<https://www.esrtechnology.com/index.php/centres-of-excellence/estl/space-tribology-course-stc> dostęp: 30.09.2022
- 16) Harsvardhan Singh "Space tribology – An overview of application of tribology in space
technology". 28.10.2016, [Space tribology – An overview of application \(archive.org\)](#) dostęp:
2.10.2022
- 17) D.H. Buckley "Friction, Wear and lubrication in Vacuum". NASA Lewis Research Center,
Report NASA SP-277, 1971.
- 18) M. Buttery, S. Lewis, A. Kent, R. Bingley and M. Cropper "Long-Term Storage
Considerations for Spacecraft Lubricants". Lubricants 2020, 8, 32, pp.1-15; DOI:
10.3390/lubricants8030032
- 19) P. Serles, K.Gaber, S.Pajovic, G. Colas and T. Filleter "High Temperature Microbiological
Studies of MoS₂ Lubrication for Low Earth Orbit". Lubricants 2020, 8, 49, pp.1-11; DOI:
10.3390/lubricants8040049
- 20) J.R. Lince "Effective Application of Solid Lubricants in Spacecraft Mechanisms".
Lubricants 2020, 8, 74, pp.1-74; DOI: 10.3390/lubricants8070074
- 21) G. Colas, A. Saulot, Y. Michel, T. Filleter and A. Merstallinger "Experimental Analysis of
Friction and Wear of Self-Lubricating Composites Used for Dry Lubrication of Ball
Bearing for Space Applications". Lubricants 2021, 9, 38, pp.1-31; DOI:
10.3390/lubricants9040038
- 22) N. McGuire "Solid lubricants for the aerospace industry". August 2020,
https://www.stle.org/files/TLTArchives/2020/08_August/Solid_Lubricants.aspx dostęp:
11.07.2022
- 23) A. Balzer, K. Fajardo, E. Henderson, K. Carpenter, J. Wiseman, K. Hartnett, J. Jeletic and
V. Thomas "Hubble Focus. The Lives of Stars". Goddard Space Flight Center NASA, May
2021.
- 24) "James Webb Space Telescope". 19 July 2022,
https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=James_Webb_Space_Telescope&oldid=1099120481
- 25) Y. Smith "Mirrors Aligned: Webb Telescope's First Full-Color Images Due in July". [Mirrors Aligned: Webb Telescope's First Full-Color Images Due in July | NASA](#) dostęp:
19.07.2022
- 26) M. Usidus "Kosmiczne oko". <https://mlodytechnik.pl/technika/30909-wielki-teleskop-jamesa-webba-kosmiczne-oko-na-rzeczy-dotad-nie-widziane> dostęp: 17.07.2022

- 27) „Spacecraft Gyroscopes And Reaction Wheels. You Can Never Have Enough”.
<https://www.universetoday.com/143152/spacecraft-gyroscopes-and-reaction-wheels-you-can-never-have-enough/> dostęp: 2.10.2022

8.4. Literatura uzupełniająca z zakresu smarów stałych

- 1) M.R. Hilton and P.D. Fleischauer „Applications of Solid Lubricant Films in Spacecraft”. 1 September 1994, Raport Space and Missile Systems Center Air Force Materiel Command, Los Angeles, USA
- 2) J.R. Lince and P.D. Fleischauer “Solid Lubrication fir Spacecraft Mechanisms”, 15 june 1997, Raport Space and Missile Systems Center Air Force Materiel Command, Los Angeles, USA
- 3) “Dry Lubricant Smooths the Way for Space Travel, Industry”. 2015, [Dry Lubricant Smooths the Way for Space Travel, Industry | NASA Spinoff](#) dostęp: 19.072022
- 4) “Dry lubricant” 28 February 2022, Wikipedia;
https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Dry_lubricant&oldid=1074405526 dostęp: 1.10.2022
- 5) B. Wendler – „Low Friction Selflubricating Coatings for Environmetally Friendly Aviation & Cars”, POLSCA MEETING: Environementally friendly cars & road vehicles, Brussels, 12.12.2011, <https://polsca.pan.pl/ppt/111212/BW.pdf> dostęp: 21.07.2022
- 6) M.T. Dugger, B.L. Nation, J.F. Curry, N. Argibay, M.E. Chandross, A. Hinkle and A. Korenyi-Both "Environmental Sensitivity and Aging of Composite Solid Lubricant Coatings". STLE Annual Meeting, 20-23 May 2019, Nashville, TN, USA.
- 7) Aditya V. Ayyagari, Kalyan C. Mutyala & Anirudha V. Sumant “Towards developing robust solid lubricant operable in multifarious envronments”. 2020, www.nature.com/scientificreports
- 8) Harshvardhan Singh “Nanoparticles as lubricant additives”. 28.03.2022, <https://www.tribonet.org/news/atomistic-tribology/nanoparticles-as-lubricant-additives/> dostęp: 16.07.2022
- 9) N. Fleischer, M. Genut, L. Raspport, R. Tenne „New Nanotechnology Solid Lubricants for Superior Dry Lubrication”. August 2003, <https://www.researchgate.net/publication/234205069>
- 10) “Product data of 13: Lubricants”.
<https://www.spacematdb.com/spacemat/datasearch.php?name=13:%20Lubricants>
dostęp: 11.07.2022
- 11) „Solid lubricants for space gear”. <https://cordis.europa.eu/article/id/90590-solid-lubricants-for-space-gear> dostęp: 11.07.2022
- 12) „Solid Lubricants”. Folder firmy MOSIL, <https://www.mosil.com/blog/wp-content/uploads/2020/04/Solid-Lubricants.pdf> dostęp: 1.10.2022

- 13) P. Sutor „Solid Lubricants: Overview and recent Developments”. MRS Bulletin, May 1991, pp. 24-38.
- 14) Yuan, Y., Wang, L., & Gao, L. (2020). *Nano-Sized Iron Sulfide: Structure, Synthesis, Properties, and Biomedical Applications*. *Frontiers in Chemistry*, 8. doi:10.3389/fchem.2020.0081
- 15) „Przemysłowe środki smarne”. Poradnik firmy Total, Rozdz. II - Podstawy techniki smarowniczej., s. 1-27. Warszawa 2003.
https://www.total.com.pl/system/files/atoms/files/rozdzial_02_podstawy_tech_niki_smarowniczej.pdf Dostęp: 30.04.2021 r.
- 16) M. Lijewski, T. Wiśniewski, M. Janczak, V. Leshchynsky „Wpływ procesu azotowania i modyfikacji warstwy wierzchniej nanokompozytem smarów stałych na właściwości tribologiczne i trwałość części układów pracujących w trudnych warunkach eksploatacyjnych”. *Obróbka Plastyczna Metali t. XXII nr 3 (2011)*, s. 163-176.
- 17) Merbin John and Pradeep L. Menezers “Self-Lubricating Materials for Extreme Condition Applications”. *Materials* 2021, 14, 5588, pp. 1-21; DOI: 10.3390/ma14195588
- 18) H. [Wang, B. Xu, J. Liu „Micro and Nano Sulfide Solid Lubrication”. Science Press Beijing, Springer, 2012](#)

8.5. Inne

- 1) Patent PL213904 - B. Szeptycka: „Elektrolityczna nanostrukturalna powłoka kompozytowa o małym współczynniku tarcia, zużyciu ściernym i korozji”, Uprawniony z patentu: IMP Warszawa, Data zgłoszenia: 22.12.2009, Data publikacji: 31.05.2013
- 2) M.A.J. Somers „IFHTSE Global 21: heat treatment and surface engineering in the twenty-first century”. *International Heat Treatment and Surface Engineering*, 2021, Vol. 5, No. 1, pp. 1-16; DOI 10.1179/17495