

Dr hab. inż. Marcin Madej, prof. AGH

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej
Al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków

Recenzja pracy doktorskiej

mgr inż. Grzegorza Kazimierskiego

pod tytułem: „Technologia azotonasiarczania powierzchni stali z udziałem cząstek MoS₂ za pomocą atmosfery NH₃ + H₂S”

przygotowanej pod kierunkiem promotora Pana dr hab. inż. Rafała J. Wróbla, prof. ZUT i promotora pomocniczego Pana dr inż. Jerzego Stodolnego.

1. Podstawa opracowania

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.).

Opinia dotycząca przedmiotowej rozprawy doktorskiej zawiera trzy elementy:

- 1) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie inżynieria materiałowa;
- 2) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktoranta ubiegającego się o nadanie stopnia doktora;
- 3) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

2. Charakterystyka i opis rozprawy

2.1. Ocena ważności i celowości podjętej tematyki badawczej

Przedłożona do recenzji praca mgr inż. Grzegorza Kazimierskiego pt.: „Technologia azotonasiarczania powierzchni stali z udziałem cząstek MoS₂ za pomocą atmosfery NH₃ + H₂S” napisana pod opieką Pana dr hab. inż. Rafała J. Wróbla, prof. ZUT i promotora pomocniczego Pana dr inż. Jerzego Stodolnego zawiera szereg interesujących wyników dotyczących własności użytkowych stali z naniesioną podczas azotonasiarczania warstwy wierzchniej oraz próby poprawy właściwości tej warstwy poprzez wprowadzenie do niej cząstek stałych środka smarnego w postaci MoS₂. Głównym kryterium, które stanowiło o poprawie tych własności, była odporność na zużycie w warunkach tarcia na sucho. Rozprawa doktorska stanowi zatem znaczący wkład w aktualny stan wiedzy, prezentując się jako oryginalne i cenne opracowanie, które łączy elementy zarówno naukowe, jak i użytkowe. Tytuł pracy należy uznać za właściwy i w pełni odpowiadający treściom prezentowanym w rozprawie.

Zmiana własności wierzchnich stali pod kątem zwiększania odporności na zużycie tarcia stanowi bardzo ważny aspekt obecnie prowadzonych badań. Azotonasiarczanie jest jedną z metod skutecznie poprawiających odporność na zużycie powierzchni stali, znacznie

przedłużając jej użytkowanie. Jednakże w określonych warunkach tarcia może okazać się to efektem krótkotrwałym. Zaimplementowanie do wnętrza warstwy azotonasiarczanej cząstek o tak dobrych własnościach smarnych, jakie posiada MoS_2 może być rewolucyjnym rozwiązaniem w dziedzinie ulepszania warstw wierzchnich pod kątem ich własności tribologicznych. Opracowanie skutecznej technologii, która w sposób trwały utwierdzałaby te cząstki, co powinno skutkować wydłużeniem okresu eksploatacyjnego wielu części maszyn w wysoko obciążonych węzłach tarcia, np. elementów turbin wiatrowych. Zaprezentowana technologia stanowi impuls rozwojowy w kierunku opracowania technologii, która umożliwiłaby wprowadzenie cząstek stałych smarujących do warstw wierzchnich wytwarzanych poprzez obróbkę cieplno-chemiczną.

Podjęty przez Doktoranta temat wpisuje się w najnowsze trendy inżynierskie, jest interesujący z punktu widzenia zagadnień związanych z powierzchnią materiałów. Stanowi istotny wkład w rozwój warstw wierzchnich materiałów przeznaczonych na elementy pracujące w warunkach tarcia na sucho pod dużymi obciążeniami.

Dlatego też uważam, że podjęcie badań w tym zakresie jest w pełni uzasadnione i celowe. Mogę także jednoznacznie stwierdzić, że opiniowana praca wpisuje się w dyscyplinę naukową Inżynieria Materiałowa, w której została przedstawiona.

2.2. Ocena układu rozprawy doktorskiej oraz ocena zastosowanego piśmiennictwa

Rozprawa ma typowy dla dysertacji doktorskich układ, składa się z ośmiu rozdziałów, całość liczy 103 stron, w tym 38 stron stanowi analizę stanu zagadnienia, zawiera spis literatury obejmujący 64 pozycje cytowanych oraz 106 pozycji, które określone są jako dodatkowe lub uzupełniające. Przegląd piśmiennictwa jest opracowany starannie, cytowane pozycje literaturowe obejmują artykuły naukowe, opracowania książkowe, materiały konferencyjne, patenty. Brak jest w pracy spisu rysunków oraz spisu tabel - natomiast po rozdziale p.t.: Streszczenie zamieszczono wykaz skrótów i oznaczeń zastosowanych w pracy, co ułatwia analizę tekstu. Niepotrzebnie również rozdziałowi p.t.: *Literatura* nadano numerację. Proporcje pomiędzy częścią literaturową, a eksperymentalną są właściwe. Sumarycznie praca zawiera 62 rysunki i 11 tabel, nie wliczając tabel z wynikami analizy składu chemicznego przypisanych do odpowiednich rysunków i będących ich częścią. Struktura rozprawy jest przejrzysta, treść poszczególnych rozdziałów i podrozdziałów odpowiada ich tytułom. Podział rozprawy zaproponowany przez Doktoranta można uznać za prawidłowy.

Pierwszy rozdział pracy to *Streszczenie, w którym opisano przedmiot badań oraz ich genezę i oczekiwania co do możliwych uzyskanych wyników, oraz zestawienie rezultatów.* Drugi rozdział zatytułowano: *Część teoretyczna* i podzielono go na podrozdziały przyporządkowane poszczególnym zagadnieniom istotnym dla tematyki pracy, a mianowicie: azotowanie gazowe, struktura warstwy azotowanej oraz opisano azotonasiarczenie i podstawowe własności dwusiarczku molibdenu MoS_2 . Część z podrozdziałów stanowi chronologiczny w czasie opis patentów i publikacji dotyczących omawianych procesów azotowania i azotonasiarczenia, co można uznać wręcz za kronikarskie podejście.

Analizując daty publikacji przytaczanych źródeł literaturowych stwierdzam, że w pracy wykorzystano zarówno podstawowe pozycje z lat już odległych, jak i pozycje z ostatnich dziesięciu lat. Stwierdzam tym samym, że Autor zapoznał się z aktualnym stanem wiedzy wystarczająco starannie, a przytaczane publikacje starsze nawiązują do wręcz kronikarskiego podejścia do omawiania chronologii metod np. azotowania. Mocną stroną

doboru źródeł jest ich różnorodność, ponieważ Autor cytuje zarówno książki, artykuły naukowe, referaty konferencyjne, patenty oraz inne dokumenty branżowe. Spis literatury wykonany jest starannie. Można tylko się zastanawiać, dlaczego część publikacji, określona jako *literatura uzupełniająca* nie została zacytowana w pracy, lub pojawiła się w formie odnośników.

Podsumowując tę część pracy należy stwierdzić, że zebrane dane literaturowe stanowią z reguły dobrze opracowany zbiór odpowiadający tematowi pracy. Rozdział nr 2, pt.: Część teoretyczna stanowi wystarczającą podstawę teoretyczną do realizacji podjętego tematu prac badawczych.

2.3. Ocena tez i celów pracy

Tezy i Cele pracy zostały przedstawione w podrozdziale 2.5 pracy zatytułowanym moim zdaniem niefortunnie: Cele rozprawy, można było podkreślić w tytule rozdziału obecność tez.

Postawiono dwie tezy, jeśli chodzi o stawiane w nich dogmaty, druga stanowi uzupełnienie pierwszej. Pierwsza z postawionych tez dotyczy możliwości poprawy własności eksploatacyjnych części stalowych poprzez azotonasiarczanie w atmosferze będącej mieszaniną amoniaku i H₂S oraz uzyskanie w wyniku tego procesu gradientowej warstwy o wyższych własnościach w odniesieniu do materiału wyjściowego. Uważam, że ta teza jest oczywista i wynika z informacji opisanych w podrozdziałach 2.2 i 2.3 i mogła by ona stanowić wstęp do postawienia właściwej tezy, która jest ta oznaczona nr 2. Teza nr 2 wskazująca na możliwość dalszej poprawy własności eksploatacyjnych warstwy wierzchniej na powierzchni elementu stalowego poprzez wprowadzenie do niego submikronach cząstek MoS₂, szczególnie w węźle tarcia; stanowi nowatorski i bardzo ważny kierunek badań w zakresie poprawy właściwości eksploatacyjnych materiałów pracujących w obciążonych węzłach tarcia, w których panują warunki tarcia na sucho.

Po postawieniu tez pracy, przed wyznaczeniem celów pracy, Autor dysertacji zamieszcza podrozdział 2.5.2, który zatytułowano *Zakres rozprawy*. Jest to pierwsza wzmianka tak szczegółowa o planowanym zakresie badań, który ściśle związany jest z postawionymi w podrozdziale 2.5.3 celami pracy. Jest to oryginalne podejście autora do prezentacji celów pracy, jednakże nie można stwierdzić, że to odwrócenie kolejności niekorzystnie wpływa na czytelność postawionych celów. Dodatkowo graficznie, w postaci schematu na stronie 47 zestawiono tezy z celami pracy.

Uważam, że cele pracy zostały sformułowane adekwatnie do tematyki pracy, a przyjęty program badawczy obejmujący: zarówno określenie możliwości stosowania określonych technik nanoszenia warstw, późniejszego ich nanoszenia skuteczną metodą zarówno w postaci azotonasiarczania, azotonasiarczania powierzchni z naniesionym MoS₂, jak i późniejszych badań mikrostruktury warstw wierzchnich przy zastosowaniu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) i badań rentgenowskich oraz ich właściwości eksploatacyjnych w oparciu o testy tribologiczne – pozwoliły na ich realizację.

2.4. Ocena stosowanej metodologii, opisu badań własnych, dyskusji wyników i uwagi o charakterze merytorycznym do dyskusji

W rozdziale zatytułowanym *Metodyka badań i Aparatura badawcza*, Autor niniejszej rozprawy opisał zarówno materiał do badań, jak i metody badawcze w połączeniu z opisem urządzeń badawczych – jednak są to informacje rozdzielone. Do badań wytypowano bardzo popularny gatunek stali, a mianowicie C 45. Jest to gatunek stali przeznaczony do ulepszenia cieplnego, który często w warunkach przemysłowych poddawanych jest różnego

rodzaju modyfikacjom powierzchni, np. azotowaniu w celu poprawy jego odporności na zużycie. Zatem wybór takiej stali wydaje się być korzystny, zarówno z naukowego jak i użytkowego punktu widzenia. W rozdziale tym poświęcono sporo uwagi również stali zastosowanej na przeciwpróbkę do badań tribologicznych. Zastosowano stal 18HGT nie jest stalą dedykowaną do testów przy zastosowaniu testera typu rolka – klocek, która wynika z niektórych norm ASTM – zatem wykonane badania nie pozwalają porównać ich do jakichkolwiek innych wyników z literatury, wykonanych podczas testów w układzie rolka klocek obciążanym poprzez nacisk siły zewnętrznej na próbkę. **Z korzyścią dla pracy byłoby wyjaśnienie celowości zamiany materiału przeciwpróbki, szczególnie że np. twardość obydwu jest zbliżona.** W rozdziale tym Doktorant przedstawił podział badań na eksperymenty, zaprezentowano 7 eksperymentów w których wymieniono urządzenia badawcze stosowane do ich realizacji. Uważam, że można było zunifikować te dwa podrozdziały i poszerzyć opis urządzeń w podrozdziale *Eksperymenty* kosztem podrozdziału *Aparatura badawcza*. Opisując kolejne zaplanowane eksperymenty Doktorant przedstawił zarówno próby technologiczne dotyczące poszczególnych etapów azotonasiarczania, azotonasiarczania powierzchni stali z naniesionym MoS₂, oraz etapy badania własności tak uzyskanych materiałów. Z reguły wszystkie eksperymenty opisano są wystarczająco, jednak pojawiają się także pytania co do niektórych procedur, np. **w eksperymencie nr 4 nanoszono zawiesziną acetonu z dwusiarczkiem molibdenu, nanoszono pojedynczą kroplę, a kolejną dopiero po jej „wyschnięciu”. Jak oceniano kiedy kropla odparowała? Czy jako kryterium przyjęto czas, czy może jakieś inne?** Ponieważ duży nacisk położono na badania tribologiczne, przydałby się szerszy opis metody badawczej stosowanej w niniejszej dysertacji. W pracy brakuje schematu metody, **uzasadnienia wybrania właśnie tej metody na tle np. najpowszechniej stosowanej metody ball/pin on disc.**

Podsumowując stwierdzam, że opis zastosowanych metod badawczych jest na ogół poprawny, przedstawiony w postaci numerowanych eksperymentów plan badań jest czytelny. **Na podkreślenie zasługuje wiele wykorzystanych technik badawczych oraz fakt, że zostały dobrane rozważnie i każde badanie dostarczyło cennych wyników, które wnoszą wartość dodaną dla pracy. Przyjęty plan badawczy jest obszerny i obejmuje nie tylko badania i analizy własności gotowych materiałów, ale także projektowanie i proces ich wytwarzania.**

W rozdziale pracy pt. *Wyniki badań* Autor kolejno przedstawia uzyskane wyniki badań zgodnie z zaprezentowaną w podrozdziale 3.3 pt.: *Eksperymenty* kolejnością. Pierwszy eksperyment wykazał, że jest możliwe przeprowadzenie azotonasiarczania przy zastosowaniu atmosfery z udziałem H₂S w niższej temperaturze, niż wymagana do dysocjacji termicznej, w obecności wiórów stalowych. Jest to niewątpliwym sukcesem badań, jednakże w tekście brak jest wskazania, **czy pierwiastkiem to ułatwiającym jest żelazo, czy wymagana jest stal, a jeśli tak to jakim minimalnym składzie chemicznym?** Także podczas opisu eksperymentu nr 1 pojawia się w pracy nowy zapis literatury, jako przypisów z rozszerzeniem na dole strony. Po wykazaniu możliwości zastosowania azotonasiarczania w temperaturze w zakresie ferrytu w dalszej części pracy przedstawiono wyniki dotyczące wytwarzania takich warstw, ich mikrostruktury i własności oraz możliwości implementacji MoS₂ do warstwy azotonasiarczanej. W części tej zaprezentowano wyniki obserwacji morfologii powierzchni poszczególnych typów warstw na szeregu zdjęć zamieszczonych na rysunku 40. Niepotrzebnie zamieszczono w podpisie wielkość powiększenia stosowaną podczas wykonywania zdjęć, na zdjęciach należało nanieść znaczniki z podziałką – wtedy dostajemy właściwy obraz wielkości obiektów obserwowanych na zdjęciach. Przedstawiono również zarówno przekroje prostopadłe do

powierzchni, gdzie możemy obserwować mikrostrukturę w zależności od odległości od powierzchni, jak i ciekawy wariant prezentacji przekroju – ale obserwowanego pod odpowiednim kątem (rys. 42). Autor rozprawy zaznacza jednak, że ten sposób jest nieodpowiedni do określania grubości poszczególnych stref. W celu określenia składu chemicznego i fazowego warstw wykonano analizy przy zastosowaniu metody EDS, zarówno punktowo, jak i poprzez wykonanie map rozkładu pierwiastków. Uważam, że badania te zaplanowano starannie a ich przedstawienie i omówienie daje obraz co do wytworzonych przez Doktoranta warstw.

Kluczowym elementem badań było określenie właściwości tribologicznych próbek ze stali C45 z naniesionymi warstwami po wszystkich analizowanych rodzajach obróbek powierzchniowych. Badania wykonano przy zastosowaniu testera z układem trącym o charakterze rolka – klocek. Jest to jeden z bardziej uniwersalnych testerów, jakie można spotkać w ośrodkach badawczych, jednakże wyniki uzyskane przy jego zastosowaniu są rzadko prezentowane w literaturze, dominują wyniki z testerów opartych o układ rolka – klocek, trzpień – klocek, powoduje to ograniczone możliwości w porównywaniu wyników do uzyskanych w innych ośrodkach. Dlatego ważnym elementem tych badań jest zachowanie parametrów zgodnych z normami, do których dostosowany jest niniejszy tester, a jednym z nich jest materiał i twardość przeciwpróbki. Niniejszy rozdział 4.3 otwierają wyniki badań chropowatości powierzchni próbek przeznaczonych do badań tribologicznych. Chropowatość to bardzo istotny czynnik w węźle tarcia, mający znaczny wpływ na przebieg tarcia zwłaszcza w jego początkowym etapie (docieranie). **Próbki były poddane badaniom w stanie po obróbce powierzchniowej, jednak w tabeli nr 10 zaprezentowano również chropowatość przeciwpróbek – czy one również były poddawane azotonasiarczaniu co wynika z zapisu tabeli?** Wcześniej wspomniano o nawęglaniu i obróbce cieplnej. W pracy zawarto informację, że wykonano po 3 pomiary chropowatości profilometrem, w związku z tym nasuwa się pytanie **czy pomiary wykonano losowo na powierzchni, czy w obszarze kontaktu tribologicznego?**

Kolejno w pracy zaprezentowano wyniki badań tribologicznych w postaci ubytków masy zarówno próbki, jak i przeciwpróbki oraz obrazowanie wycinków powierzchni po tarcu uzupełnione o badania składu chemicznego w wybranych punktach tych powierzchni w celu identyfikacji zjawisk występujących w czasie tarcia. Rodzi się pytanie **dlaczego nie zamieszczono wykresów obrazujących przebiegi tarcia oraz nie podjęto próby wyznaczenia średniego współczynnika tarcia?** Moim zdaniem ułatwiło by to kompleksowy opis uzyskanych wyników i pomogło w opisie morfologii powierzchni po tarcu pod kątem identyfikacji mechanizmów zużycia, zwłaszcza że ważną rolę w tak krótkim procesie tarcia odgrywało docieranie wynikające z chropowatości powierzchni badanych próbek. Obecność tlenu na powierzchniach po tarcu i jego rozłożenie świadczą o znaczącym udziale procesu utleniania w czasie testu tribologicznego. Pomimo rozmieszczenia MoS₂ z reguły na powierzchni warstwy, udało się Autorowi wykazać jego pozytywny wpływ na ograniczenie zużycia w badanym układzie, jest to bardzo cenna wskazówka oraz motywacja do dalszych badań w tym zakresie, zwłaszcza możliwości wprowadzenia dwusiarczku molibdenu do całej objętości warstwy azotonasiarczonej.

Kolejno zamieszczono, w formie wręcz posterowej, zestawienie wyników dla poszczególnych wariantów obróbek powierzchniowych w podrozdziale 4.4 zatytułowanym *Zbiórce plansze z wybranymi wynikami badań*, co ułatwia podsumowanie uzyskanych wyników i wyrobienie sobie zdania o poszczególnych wariantach obróbki cieplno-chemicznej.

Analiza uzyskanych wyników to osobny rozdział niniejszej dysertacji, oznaczony numerem 5 i zatytułowany Omówienie wyników badań. Analizę uzyskanych wyników rozpoczyna omówienie badań wykonalności procesu azotonasiarczania w zakresie

ferrytycznym oraz ocena wykonalności tej obróbki w obecności MoS₂ na powierzchni stali C45. Autor ponownie wskazuje na to, że stal której głównym składnikiem jest żelazo sprzyja katalitycznemu rozkładowi H₂S na wodór i atomy siarki, które mogą brać udział w nasiarczaniu powierzchni stali. **Ponownie zapytam, czy tym czynnikiem jest żelazo, czy stal, czy wynika to z jakichś wzmianek literaturowych?** Ponieważ dla stali musielibyśmy prawdopodobnie znać jakiś minimalny skład chemiczny, korzystny dla procesu katalitycznego rozpadu H₂S. W procesie tym w atmosferze otaczającej stal pojawia się wodór, na str. 77 wspomniano o tym fakcie, jednak nie skomentowano wpływu wodoru na własności stali i niebezpieczeństw z tego wynikających. **Czy wodór znajdujący się w atmosferze dyfunduje do stali i jakie może mieć on konsekwencje dla własności użytkowych stali?** Kolejno przedstawiono mikrostruktury uzyskanych warstw, których opis sprowadza się do analizy wyników badań SEM oraz rentgenowskich. Omówiono także wyniki badań tribologicznych Opis mikrostruktur otwiera opis stali C45, w którym autor podkreśla korzystny kształt wydzielen cementytu. Przedstawiona na rysunku 38 mikrofotografia ujawnia sferoidalny kształt wydzielen, który jest wynikiem wyżarzania stali, które było realizowane podczas azotonasiarczania, na co nie miało wpływu niskie odpuszczanie po hartowaniu tej stali, co zbyt mało podkreślono w pracy. Głównym wnioskiem z analiz mikrostruktury jest uzyskany charakter warstwy po azotonasiarczaniu próbek z naniesioną warstwą dwusiarczku molibdenu, który zgodnie z informacjami zawartymi w pracy ulokował się nad warstwą azotonasiarczaną, co oczywiście okresowo wpłynie na odporność na zużycie uzyskanych materiałów, jednakże po pewnym czasie, warstewka ta zostanie zużyta i za odporność i współczynnik tarcia będzie odpowiedzialna warstwa azotonasiarczana. Sumarycznie daje to korzystny efekt, jednakże koncepcja postawiona w pracy, polegająca na próbie rozmieszczenia MoS₂ wewnątrz warstwy azotonasiarczanej jest słuszna i wymaga dalszych prac badawczych.

Zgodnie z ideą prac wdrożeniowych w podrozdziale 5.8 zatytułowanym *Propozycja parametrów ulepszonej technologii azotonasiarczania* otrzymujemy dokładne parametry obróbki cieplnochemicznej, zarówno w wariacie azotonasiarczania jak azotonasiarczania materiału z naniesioną warstwą MoS₂. Procesy przedstawione są w formie graficznej na rysunkach nr 61 i 62, jak i w formie szczegółowego opisu „krok po kroku” na stronie 86. Pragnę zauważyć, że zbyt mało wykazano różnic pomiędzy obydwoma technologiami na rysunkach 61 i 62, znalezienie drobnej różnicy w postaci punktu 0 w technologii z MoS₂ wymaga ich głębszej analizy. Wykazano także zalety zmiany SO₂ na H₂S w procesie, głównie podkreślając precyzyjniejsze dozowanie siarki w procesie. **Autor wskazuje także na możliwość reakcji SO₂ z dwusiarczkiem molibdenu, stąd moje pytanie czy są ku temu jakieś wzmianki literaturowe, lub doświadczenia autora dysertacji?**

Pracę kończy podsumowanie, w którym autor wykazuje, że zrealizował postawione cele – z czym się zgadzam, wskazuje nawet potencjalne kierunki dalszego rozwoju opracowanej technologii, które mogą umożliwić lepsze zaimplementowanie dwusiarczku molibdenu w proponowanej technologii. Rozdział 7 to *Wnioski*, które zawężono do kilku punktów podsumowania odpowiadającym zaproponowanym eksperymentom.

Chciałbym jednoznacznie zaznaczyć, że rozprawa nie budzi większych zastrzeżeń merytorycznych w obszarze realizowanych badań, a przedstawione powyżej uwagi/pytania mają charakter polemiczny i zostały zamieszczone w celu wyjaśnienia niektórych kwestii szczegółowych.

2.5. Strona edycyjna pracy oraz poprawność językowa i stylistyczna

Korekta edytorska pracy jest nienaganna. Tekst napisany jest poprawnym językiem, z wykorzystaniem na ogół powszechnie przyjętej terminologii. Całość jest czytelna i spójna,

co sprzyja płynności lektury. Autor umiejętnie wzbogaciła opisy, dodając interesujące rysunki, wykresy oraz zdjęcia mikrostruktury, co znacznie zwiększa atrakcyjność pracy. Autor nie ustrzegł się pewnych błędów językowych i redakcyjnych. Sporadycznie spotykamy w pracy potoczne określenie np. w odniesieniu do niektórych technik badawczych: na stronie 61 Autor pisze o „mapowaniu rozkładu pierwiastków”, *miejsce wytarcia, powierzchnia wytarcia* – co jest stosowane do opisu morfologii powierzchni po tarcia, próbka do tarcia opisana jest jako „*detał*”, badania przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego określane są ogólnie jako *technika SEM*. W manuskrypcie można znaleźć również literówki, przejęzyczenia, które nie wpływają jednak na moją końcową pozytywną ocenę pracy. Niektóre z podpisów pod rysunkami powinny być bardziej uzupełnione o odnośniki literaturowe, zamiast cytowania źródeł w ich tytułach, np. rysunki 9 i 10, rysunki 15 i 16 są ucięte z prawej strony. W podrozdziale 2.4.2 Autor podaje energię Gibbsa H_2S bez informacji o źródle wiedzy, również w ramce na stronie 25 podano nazwy handlowe kilku procesów azotonawęglania – można by podać źródła, np. patenty, materiały firmowe. W podpisach do rysunków przedstawiających mikrostruktury lub morfologie powierzchni uzyskane przy zastosowaniu mikroskopu skaningowego niepotrzebnie zapisano powiększenia przy jakich wykonywano zdjęcia, gdyż mają się one nijak do tego co widzimy na rysunkach w pracy, rys 40, 41, 53, 55. Można by też poprawić czytelność zamieszczanych na rysunkach analiz rentgenowskich składu fazowego, gdyż niepotrzebnie je zmniejszono, np. rys 35. Na rysunkach tych dostajemy również w podpisie osi x określenie „*kąt odbłyску 2 θ* ” w zupełności wystarczyło by zapisanie 2θ . Jest też jedno pojęcie na które chciałbym zwrócić uwagę, a mianowicie zamienne stosowanie słów struktura i mikrostruktura, jednakże od razu dodam że stało się to niestety powszechne zarówno w literaturze krajowej jak i międzynarodowej.

Pragnę podkreślić, że zauważone w pracy usterki o charakterze redakcyjnym nie mają istotnego wpływu na końcową ocenę rozprawy i nie zmieniają mojego pozytywnego jej odbioru.

3. Podsumowanie i wniosek końcowy

Zdaniem recenzenta, oceniana dysertacja stanowi oryginalne rozwiązanie postawionego problemu, dowodzi ogólnej wiedzy teoretycznej Doktoranta w zakresie inżynierii materiałowej, a także potwierdza umiejętności prowadzenia samodzielnej pracy naukowej. Niewątpliwym osiągnięciem Doktoranta jest zapoczątkowanie badań dotyczących technologii azotonasiarczania stali z naniesioną warstwą MoS_2 , co znacznie podnosi własności użytkowe w postaci odporności na zużycie warstw wierzchnich wyrobów stalowych na silnie obciążone elementy maszyn.

W świetle powyższej opinii, stwierdzam, że recenzowana rozprawa Pana mgr inż. Grzegorza Kazimierskiego pt. „Technologia azotonasiarczania powierzchni stali z udziałem cząstek MoS_2 za pomocą atmosfery $NH_3 + H_2S$ ” spełnia wymagania ustawy określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn.zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

.....
(podpis recenzenta)