

Recenzja pracy doktorskiej pt.

Technologia azotonasiarczania powierzchni stali z udziałem cząstek MoS₂ za pomocą atmosfery NH₃ + H₂S

Autor pracy: mgr inż. Grzegorz Kazimierski

Promotor: dr hab. inż. Rafał J. Wróbel, prof. ZUT

Promotor pomocniczy: dr inż. Jerzy Stodolny

Podstawą opracowania recenzji jest pismo Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna ZUT prof. dr hab. inż. Zofii Lendzion-Bieluń z dnia 25 czerwca 2024 roku.

1 Charakterystyka pracy

Opiniowana praca jest poświęcona technologii azotonasiarczania stali za pomocą atmosfery NH₃ + H₂S oraz nowej koncepcji poprawy właściwości użytkowych warstwy wierzchniej polegającej na wprowadzeniu do niej w trakcie azotonasiarczania cząstek smaru suchego. Proces azotonasiarczania to obróbka cieplno-chemiczna części maszyn i narzędzi prowadzona w celu uzyskania azotowanej warstwy wierzchniej wzbogaconej o siarczki żelaza, co ma istotne znaczenie dla właściwości eksploatacyjnych materiału. Poddany takiej obróbce element wykazuje zmniejszone opory tarcia oraz ma zwiększoną odporność na zużycie i zacieranie.

Autor skoncentrował się na doskonaleniu procesu azotonasiarczania gazowego prowadzonego w mieszaninie amoniaku i siarkowodoru oraz zaproponował modyfikację procesu azotowania i azotonasiarczania polegającą na wprowadzeniu do warstwy azotowanej cząstek dwusiarczku molibdenu. Praca składa się z 8 rozdziałów, z czego w rozdziałach od 1 do 7 przedstawiono jej główne treści, natomiast rozdział 8 zawiera spis literatury.

W rozdziale 1, czyli *Wprowadzeniu*, Doktorant przedstawił genezę i uzasadnił podjęcie tematu pracy. Rozdział 2, zatytułowany *Podstawy teoretyczne*, obejmuje 32 strony i zawiera m.in. bardzo dobrze opracowany przegląd wybranych patentów oraz rys historyczny rozwoju technologii azotowania i azotonasiarczania, informacje dotyczące wykorzystania H₂S jako źródła siarki podczas obróbki cieplno-chemicznej oraz krótką charakterystykę dotyczącą budowy i właściwości dwusiarczku molibdenu. Na podstawie przeprowadzonych w tym rozdziale analiz

teoretycznych Autor sformułował tezy i cele rozprawy oraz zdefiniował zakres niezbędnych do przeprowadzenia prac eksperymentalnych. W Rozdziale 3 przedstawiono opis przyjętej metodyki badawczej, scharakteryzowano zastosowane materiały, kształt i wymiary próbek, wskazano zakres zastosowanych parametrów azotowania i azotonasiarczania oraz omówiono zastosowane w pracy metody i narzędzia badawcze. Rozdziały 4 i 5 zawierają odpowiednio prezentacje i syntetyczną dyskusję uzyskanych wyników, natomiast rozdziały 6 i 7 to *Podsumowanie* oraz najważniejsze *Wnioski* wynikające z realizacji pracy. Dodatkowo praca zawiera wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń wykorzystanych w rozprawie, jednostronicowe streszczenia w języku polskim i angielskim oraz obszerne zestawienie bibliograficzne.

2 Ocena pracy

2.1 Ocena wyboru tematyki

Opracowanie dostępnej, taniej i elastycznej technologii ulepszania właściwości warstwy wierzchniej części maszyn i narzędzi pozwalającej na zwiększenie jej twardości i odporności na zużycie, przy równoczesnym zachowaniu ciągliwości rdzenia jest od wielu lat istotnym obszarem badań i innowacji. Wdrożenie i rozwój technologii azotowania wpisuje się w te działania. Badania w tym obszarze doprowadziły m.in. do opracowania procesu azotonasiarczania gazowego, czyli procesu prowadzonego w atmosferze amoniaku i dodatkowego związku będącego źródłem siarki. Dzięki temu w warstwie azotowanej powstaje siarczek żelaza o heksagonalnej sieci krystalicznej, który ma własności smaru stałego. W rezultacie uzyskuje się warstwę wierzchnią o podwyższonej odporności na zużycie, zmniejszonych oporach tarcia i wysokiej odporności na zatarcie. Technologia azotonasiarczania gazowego jest szczególnie przydatna do kształtowania właściwości elementów maszyn i mechanizmów pracujących w warunkach tarcia suchego lub granicznego.

W trakcie realizacji pracy Autor został zainspirowany zastosowaniem dwusiarczku molibdenu do smarowania części ruchomych w teleskopach kosmicznych i prowadzone badania nad procesem azotonasiarczania zostały rozszerzone o określenie wpływu dodatku dwusiarczku molibdenu na właściwości powłoki azotowanej. Dodatkowym argumentem za przeprowadzeniem tych badań były informacje literaturowe wskazujące, że w odpowiednich warunkach dwusiarczek molibdenu jest katalizatorem dysocjacji H_2S , co powinno sprzyjać procesowi azotonasiarczania.

Pomimo, że podjęta przez Pana mgr inż. Grzegorza Kazimierskiego tematyka badawcza jest rozwijana od wielu lat, zagadnienia te mają nadal duży potencjał rozwojowy i możliwości aplikacyjne. Wskazane powyżej przesłanki uzasadniają potrzebę realizacji podjętych przez Autora badań. Uważam, że wybór tego tematu wpisuje się w aktualne trendy inżynierii warstwy wierzchniej oraz wiąże się z wysokim potencjałem naukowym, badawczym i wdrożeniowym.

2.2 Ocena merytoryczna

Celem pracy było opracowanie propozycji dwóch wariantów technologii wytwarzania warstw azotonasiarczanych na częściach stalowych tj.: (1) procesu azotonasiarczania gazowego w atmosferze NH_3 z dodatkiem H_2S oraz (2) wariantu tej samej technologii z dodatkiem MoS_2 . Na użytek rozprawy Doktorant sformułował dwie tezy wskazujące na: (1) wzrost trwałości eksploatacyjnej części stalowych wynikający z nasiarczania w procesie azotowania gazowego prowadzonego w mieszaninie amoniaku z dodatkiem siarkowodoru oraz (2) możliwość poprawy cech użytkowych ulepszonej warstwy wierzchniej poprzez wprowadzenie do niej w trakcie azotonasiarczania cząstek dwusiarczku molibdenu.

Badanym materiałem był popularny gatunek niestopowej stali średniowęglowej C45 z której wykonano prostopadłościennie próbki do badań o wymiarach zgodnych z wymaganiami aparatury do testów tribologicznych. W ramach części badawczej przeprowadzono siedem eksperymentów, które objęły.:

- badania dysocjacji termicznej i katalitycznej siarkowodoru,
- sprawdzanie trwałości MoS_2 w warunkach azotowania ferrytycznego,
- azotowanie oraz azotonasiarczanie próbek w mieszaninie gazowej $\text{NH}_3 + 1\% \text{H}_2\text{S}$,
- azotowanie oraz azotonasiarczanie z nałożoną wcześniej warstwą MoS_2 ,
- badania tribologiczne oraz pomiary chropowatości powierzchni po ulepszeniu cieplnym przeprowadzonym zgodnie z w/w wariantami.

Badania azotowania i azotonasiarczania przeprowadzono w przystosowanym do tego piecu rurowym ogrzewanym oporowo, który na potrzeby realizacji pracy został wyposażony w przepływomierze masowe do pomiaru przepływu amoniaku i siarkowodoru. W trakcie realizacji prób azotowania i azotonasiarczania skład fazy gazowej w piecu określano za pomocą spektrometru masowego. Autor przeprowadził także analizę morfologii, analizę fazową oraz pierwiastkową zastosowanego proszku MoS_2 .

Do scharakteryzowania otrzymanych warstw wierzchnich użyto adekwatnych technik pozwalających na analizę ich struktury (SEM, EDS, XRD). Wskaźniki zużycia określono podczas próby suchego tarcia na urządzeniu T-05 w teście klocek-rolka, a chropowatość powierzchni zmierzono na profilografometrze Sensofar S NEOX.

Przeprowadzone przez Doktoranta badania i analizy doprowadziły do poszerzenia wiedzy na temat procesu azotonasiarczenia gazowego. Uzyskane w warunkach laboratoryjnych wyniki potwierdzają wykonalność procesu azotonasiarczenia w atmosferze $\text{NH}_3 + 1\% \text{H}_2\text{S}$ oraz wskazują, że siarkowodor jest dobrym źródłem siarki w procesie azotonasiarczenia w zakresie ferrytycznym. **Nowością w stosunku do obecnego stanu techniki jest zaproponowana przez Doktoranta modyfikacja procesu azotonasiarczenia wykorzystująca właściwości smarne dwusiarczku molibdenu.** Autor wykazał, że rozłożenie na ulepszanej powierzchni warstwy dwusiarczku molibdenu prowadzi do wytworzenia odrębnej cienkiej warstwy MoS_2 na powierzchniach po azotowaniu/azotonasiarczeniu, która poprawia odporności na zużycie w warunkach tarcia suchego.

Efektem użytecznym przeprowadzonych badań jest przedstawienie przez Autora dwóch nowych wariantów technologii azotonasiarczenia oraz azotonasiarczenia w obecności MoS_2 prowadzonych w atmosferze $\text{NH}_3 + 1\% \text{H}_2\text{S}$. Warto jednak zaznaczyć, że przedstawione przez Autora wnioski i rekomendacje zostały sformułowane na podstawie testów przeprowadzonych w warunkach laboratoryjnych i wykorzystanie tej wiedzy w warunkach przemysłowych wymaga dalszych prac zorientowanych na wdrożenie. Praca otwiera także nowe kierunki badawcze związane chociażby z wyjaśnieniem efektu synergii wynikającej z obecności w strefie azotonasiarczenia cząstek MoS_2 i jego wpływu na poprawę właściwości eksploatacyjnych ulepszanej powierzchni.

Uwzględniając powyższe uzasadnienie pracę pod względem merytorycznym oceniam pozytywnie. Rozprawa stanowi zamkniętą całość, a postawione przez Doktoranta cele badawcze zostały w zrealizowane. Pragnę również podkreślić, że w realizacji pracy Autor wykazał się interdyscyplinarną wiedzą z zakresu inżynierii chemicznej, inżynierii materiałowej oraz inżynierii mechanicznej.

2.3 Ocena strony formalnej rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa napisana została w języku polskim i wraz z wykazem ważniejszych skrótów i oznaczeń, bibliografią oraz streszczeniami w języku polskim i angielskim obejmują 103 strony. Autor podczas przygotowania rozprawy skorzystał ze 170 pozycji bibliograficznych, z czego 64 pozycje zostały zacytowane w pracy, a pozostałe 106 stanowi literaturę uzupełniającą dotyczącą głównie technologii azotonasiarczenia (59 pozycji), tri-

bologii kosmicznej (27 pozycji), smarów stałych (18 pozycji). Doktorant swoje rozważania udokumentował wieloma zdjęciami, tabelami i schematami. Rozprawa jest napisana generalnie poprawnym technicznie językiem i posiada starannie opracowaną szatę graficzną oraz stojącą na dobrym poziomie dokumentację z badań własnych. Zamieszczony materiał ilustracyjny został dobrze dobrany i w odpowiedni sposób uzupełnia prowadzoną dyskusję wyników. Autor nie ustrzegł się pewnych błędów edytorskich i redakcyjnych, a do najważniejszych uchybień w tym zakresie należy zaliczyć brak numeracji stron w spisie treści, co w pewnym stopniu utrudnia analizę przedstawionego materiału, jednak nie wpływa na wartość i ocenę merytoryczną pracy.

3 Uwagi krytyczne

Po wnikliwym przestudiowaniu pracy należy stwierdzić, że jest ona generalnie poprawna pod względem merytorycznym i metodycznym, jednak wybrane aspekty dotyczące zastosowanej przez Autora metodyki oraz uzyskanych wyników wymagają wyjaśnienia i sprecyzowania. Poniżej wymienione zostały uwagi krytyczne odnoszące się do wybranych aspektów dysertacji:

- przedstawiony przez Autora przegląd literatury, zamiast na analizie istniejących publikacji naukowych, koncentruje się głównie na wymaganiach technologicznych dotyczących analizowanego procesu technologicznego. Pewien niedosyt budzi również brak wniosków z analizy literatury, które wskazywałyby lukę w wiedzy oraz uzasadniały podjęty problem badawczy;
- w pracy brak jest szczegółowych informacji dotyczącej liczby przebadanych próbek dla każdego z analizowanych wariantów obróbki. Nie przedstawiono również analizy statystycznej dotyczącej powtarzalności przeprowadzonych eksperymentów, co w aspekcie dużej liczby czynników losowych determinujących przebieg badanych procesów (choćby trudny do ustabilizowania przyjęty przez Doktoranta sposób nakładania proszku) należy ocenić negatywnie;
- wybór parametru chropowatości R_a jako wskaźnika charakteryzującego właściwości tribologiczne uzyskanych powierzchni jest niefortunny. R_a jest parametrem uśrednionym i w najmniejszym stopniu charakteryzuje właściwości eksploatacyjne powierzchni. Bardziej adekwatnym do opis tych właściwości byłyby parametry charakteryzujące nośność powierzchni;
- zgodnie ze sformułowanymi przez Autora wnioskami (str. 80), realizacja procesu azotonasiarczania w obecności MoS_2 nie prowadzi do dyfuzji tych cząstek w głąb warstwy

białej, tylko na powierzchni materiału powstaje wyraźna odrębna warstwa dwusiarczku molibdenu. Zasadnym byłoby więc sprawdzenie jakie są parametry i własności tak otrzymanej warstwy adhezyjnej, co dałoby podstawy do wnioskowania o stabilności uzyskanych efektów w trakcie eksploatacji ulepszonych w ten sposób elementów;

- wnioski o charakterze poznawczym, utylitarnym i rozwojowym zostały rozproszone w treści trzech ostatnich rozdziałów pracy. Wydaje się, że o wiele lepszym rozwiązaniem byłoby ich syntetyczne zestawienie w rozdziale poświęconym podsumowaniu.

Powyższe uwagi wskazują, że Doktorant nie wykorzystał w pełni potencjału naukowego wynikającego z podjętej problematyki badawczej. Nie dotyczą one jednak zasadniczych zagadnień metodycznych oraz merytorycznych i nie wpływają na moją ostateczną pozytywną ocenę pracy. Warto jednak, aby Doktorant zwrócił uwagę na wymienione powyżej zagadnienia w swoich kolejnych pracach badawczych.

4 Wniosek końcowy

Uwzględniając powyższe stwierdzam, że **praca doktorska mgra inż. Grzegorza Kazimierskiego** pt.: *Technologia azotonasiarczania powierzchni stali z udziałem cząstek MoS_2 za pomocą atmosfery $NH_3 + H_2S$* stanowi oryginalne rozwiązanie postawionego problemu badawczego, a uzyskane przez Autora wyniki wskazują na wysoki potencjał rozwojowy i aplikacyjny zaproponowanych rozwiązań. **Praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy, jej tematyka mieści się w dyscyplinie inżynieria chemiczna i może być dopuszczona do publicznej dyskusji przed Radą Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.**

