

Bydgoszcz, 07-11-2024 r

Recenzja rozprawy doktorskiej

Autor: mgr inż. Mohanad J. Hameed Al-Karawi

Tytuł rozprawy: Carbon Nanotubes Applications for Friction Reduction in Transport Engineering (Zastosowania nanorurek węglowych w inżynierii transportu w celu zmniejszenia tarcia)

Promotor: dr hab. inż. Jarosław Kałużny prof. PP

Promotor pomocniczy: dr inż. Marek Nowicki

Praca wykonana w Instytucie Napędów i Lotnictwa Wydziału Inżynierii Lądowej i Transportu Politechniki Poznańskiej

Dobór, znaczenie tematu i cel pracy

Odkrycie ponad 30 lat temu nanorurek węglowych otworzyło nowy rozdział zarówno w fizykochemii materiałów węglowych, jak też w naukach inżynieryjnych. Ważnym obszarem zastosowań nanorurek ze względu na ich współczynnik kształtu, wytrzymałość mechaniczną, doskonałe przewodnictwo cieplne i elektryczne jest tribologia. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Mohanada J. Hameeda Al-Karawiego dotycząca wpływu nanorurek węglowych na obniżenie strat tarcia oraz redukcję drgań w silnikach tłokowych o spalaniu wewnętrznym bardzo dobrze wpisuje się w ten nurt badań.

Przedmiotem badań Doktoranta był wpływ nanorurek węglowych stosowanych jako modyfikator powierzchni tłoka oraz jako modyfikator oleju smarującego na właściwości tarcia, zużycia oraz drgań silnika. Z jednej strony chodziło o pogłębienie wiedzy na temat mechanizmów działania tribologicznego nanorurek, z drugiej o możliwość wykorzystania tych mechanizmów do poprawy parametrów pracy silnika. W eksperymencie silnikowym Autor mierzył i analizował takie parametry pracy silnika, jak szybkość obrotowa, masa wtryskiwanego paliwa, temperatura cieczy chłodzącej, temperatura oleju i powietrza, moment obrotowy oraz przyspieszenie drgań w warunkach w warunkach napędu

zewnętrznego oraz w warunkach pracy silnika. Dodatkowo Doktorant podjął się testowania modyfikowanych smarów plastycznych w aparacie Amslera. Do oceny morfologii powierzchni Doktorant stosował metody profilometryczne oraz mikroskopowe (SEM, mikroskopia optyczna). Skład chemiczny powierzchni tarcia był określany metodami spektroskopowymi (spektroskopia Ramana, spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDS). Autor również modelował właściwości tarcia grafenu i nanorurek na miedzi metodą dynamiki molekularnej.

Jako główny cel rozprawy Autor obrał sprawdzenie i zrozumienie mechanizmów tribologicznych, które wpływają na zmiany właściwości tarcia po wprowadzeniu do środków smarnych domieszki wielościennych nanorurek węglowych.

Ocena formalna i merytoryczna pracy

Praca doktorska Pana mgr. inż. M. J. H. Al-Karawiego ma układ typowy dla prac doświadczalnych. Rozprawa składa się 6 rozdziałów, przy czym w którym rozdziale 6 Autor zawarł wnioski i rekomendacje. Praca wraz ze spisami ilustracji (87), tabel (24), skrótów, symboli, streszczeniami w języku angielskim i polskim oraz spisem literatury liczy łącznie 123 strony. Zarówno stan badań, obrane metody badawcze, jak też prezentacja i dyskusja uzyskanych wyników jest podparta 180 odwołaniami do literatury przedmiotu.

W **rozdziale pierwszym** stanowiącym wstęp Autor formułuje cele badawcze oraz wyczerpująco uzasadnia podjęte zagadnienie badawcze, pokazując, że jego rozwiązanie może przyczynić się do powstania olejów silnikowych nowej generacji, które mogą znacząco poprawić ich sprawność.

Rozdział drugi jest poświęcony roli nanomateriałów w inżynierii mechanicznej. Autor skupia się przede wszystkim na opisie właściwości nanorurek węglowych, ich zastosowań ze szczególnym uwzględnieniem obecnego stanu wiedzy w zakresie ich zastosowań tribologicznych. W rozdziale tym Autor zawarł również budowę silnika Diesla z uwzględnieniem czynników wpływających na jego zużycie. Zagadnienia te są ważne z punktu widzenia całości pracy, jednakże są raczej luźno związane z nanomateriałami. Bardziej logiczne byłoby potraktowanie tego podrozdziału jako oddzielnego rozdziału.

Rozdział trzeci dotyczy metodologii badań. Zawiera on opisy procedur przygotowawczych stosowanych materiałów, sposobów osadzania warstw nanorurek na płaszczu tłoka, przygotowywania olejów smarnych modyfikowanych nanorurkami węglowymi. Autor opisuje również metody charakteryzacji właściwości fizykochemicznych powierzchni, metody charakteryzacji właściwości trybologicznych. W rozdziale przedstawione zostało stanowisko testowe do pomiaru strat tarcia w mechanizmie korbowym silnika, stanowisko testowe silnika wyposażone w wał do pomiaru momentu obrotowego silnika oraz układ czujników do pomiaru wibracji na kadłubie silnika w układzie trzech osi prostopadłych.

Rozdział czwarty stanowi omówienie wyników symulacji tarcia pomiędzy grafenem/nanorurką węglową a powierzchnią miedzi metodą dynamiki molekularnej. Dużą część tego rozdziału dotyczy metodyki obliczania siły stycznej na międzypowierzni miedzi i grafenu bądź nanorurki, w związku z czym powinna znaleźć się w rozdziale dotyczącym metodologii. W omówieniu wyników symulacji brakuje przedstawienia obliczonych współczynników tarcia. W tekście jest odwołanie do rys. 4.11 i 4.12, jednakże rysunki o tych numerach przedstawiają coś innego. Z wyników numerycznych zestawionych w tabeli 4.1 wynika, że współczynnik tarcia $n=FT/FN$ w większości przypadków jest większy od 1. Wymaga to komentarza.

Najobszerniejszy **rozdział piąty** stanowi omówienie wyników eksperymentalnych. W **podrozdziale 5.2** opisane zostały wyniki testów mających na celu określenie wpływu osadzenia nanorurek na powierzchni tłoka na osiągi silnika. Autor wykazał, że osadzenie nanorurek na powierzchni tłoka prowadzi do spadku momentu obrotowego silnika w warunkach napędu zewnętrznego silnika o 16%, co wiąże ze znaczącym spadkiem strat tarcia na płaszczu tłoka. W tej części pracy Autor zbadał również wpływ osadzenia nanorurek na powierzchnię cylindra i tłoka. Podczas pracy silnika następowało ścieranie warstwy nanorurek na powierzchni tłoka. Po testach nie stwierdzono również zauważalnego zużycia tulei cylindra. Badania SEM-EDS powierzchni tłoka po testach wykazywały jedynie śladowe ilości glinu i żelaza, które były produktem ścierania powierzchni tłoka w wyniku tarcia. W podrozdziale 5.2 Autor prezentuje również wyniki badań wstępnych nad pokrywaniem powierzchni tłoka metodą elektroosadzania. Jak utrzymuje Autor, metoda ta zapewnia lepszą adhezję nanorurek do podłoża, same warstwy nanorurek są zaś lepiej uporządkowane. Szczegóły tego eksperymentu nie zostały jednak opisane. W pracy również pojawia się określenie IG-type CNTs, które nie zostało objaśnione.

Podrozdział 5.3 stanowi omówienie wyników badań nad wpływem domieszki nanorurek w stężeniu masowym 0,03% w oleju smarnym na parametry pracy silnika. Testy nagrzewania silnika wykazały 6% spadek strat tarcia. Ponadto zaobserwowano znaczące zmniejszenie przyspieszenia drgań. Obserwacje w mikroskopie optycznym wskazują znacznie poprawioną dyspersję nanorurek w oleju po teście silnika w stosunku do oleju wyjściowego. W wyniku pracy silnika, długość nanorurek w oleju uległa skróceniu. Analizy fourierowskie przyspieszenia drgań wskazują również wpływ domieszki nanorurek na charakterystyki częstotliwościowe, jak również maksymalne wartości przyspieszenia drgań. Ogólnie obecność nanorurek w oleju powoduje obniżenie częstości maksimum drgań oraz spadek maksymalnej wartości przyspieszenia drgań. Testy dotyczyły różnych czasów pracy silnika, prędkości obrotowych 1200 rpm oraz 2500 rpm. Autor pokazał, że spadek przyspieszenia drgań silnika wywołany obecnością nanorurek może wynosić 39% w warunkach napędu zewnętrznego oraz 25% przy pracującym silniku. Przesunięcie się maksimum częstości drgań jak również obniżenie ich natężenia Autor wyjaśnia przez zmniejszenie sztywności warstwy oleju i zwiększenie jej grubości. To wyjaśnienie jest spójne z obserwowanym spadkiem strat wywołanych tarcie.

W podsumowaniu tego podrozdziału Autor wskazuje, że dalsze badania powinny koncentrować się na uzyskaniu jeszcze lepszych dyspersji nanorurek przez dobór oleju bazowego. Nanorurki mogą odgrywać istotną rolę w rozkładzie temperatury warstwy oleju smarnego, co ma wpływ na tarcie i drgania silnika. Warte uwagi są oddziaływania nanorurek z dodatkami przeciwzużyciowymi w oleju. Autor wysuwa również wniosek, że zmniejszenie drgań wywołanych tarcie jest spowodowane zaburzeniem symetrycznego ułożenia molekuł oleju w warstwie.

Ostatni **podrozdział 5.4** dotyczy wpływu nanorurek na właściwości środków smarnych o wysokiej lepkości, które były testowane za pomocą aparatu Amslera. W testach tarcia o wydłużonym czasie trwania, zużycie zaobserwowane na powierzchniach próbek polimerowych smarowanych smarem na bazie CNT było niemal o 50% niższe niż zaobserwowane w przypadku referencyjnego, wysokiej jakości smaru litowego. W rozdziale tym Autor pokazał również, że nanorurki węglowe bardzo dobrze dyspergują się w smarach litowych. Jak pokazały testy, ze względu na słabą przyczepność nanorurek do powierzchni metalowych, domieszka nanorurek nie sprawdza się w przypadku smarowania powierzchni metalowych. Przedstawione w tej części pracy wyniki są bardzo interesujące, choć nieco odbiegają od głównej tematyki badawczej.

W **rozdziale szóstym** Autor przedstawił wnioski z przeprowadzonych badań oraz sformułował rekomendacje. Dotyczą one pokrywania warstwami nanorurek płaszcza tłoka, modyfikacji silnikowego oleju smarnego z wykorzystaniem nanorurek oraz testów smarnych plastycznych.

Ostatni rozdział pracy doktorskiej stanowi podsumowanie uzyskanych wyników badań.

Przedstawiona praca posiada elementy nowości naukowej i stanowi oryginalny wkład do problematyki redukcji strat tarcia, która jest jednym z kluczowych wyzwań inżynierii transportu. Zastosowanie nanorurek węglowych, czyli nanomateriału o wysokim współczynniku kształtu, który dodatkowo charakteryzuje się bardzo dobrym przewodnictwem cieplnym i stosunkowo dobrym przewodnictwem elektrycznym oraz odpornością chemiczną i termiczną, był trafnym wyborem. Doktorant właściwie dobrał metodykę badawczą, która uwzględniała dotychczasowy stan wiedzy, dzięki czemu osiągnął założony cel badawczy, czyli wykazał znaczący potencjał nanorurek jako modyfikatora redukującego tarcie ślizgowe, a przede wszystkim drgania silnika.

W szczególności za osiągnięcia Doktoranta uważam:

- wykazanie, że pokrycie płaszcza tłoka silnika warstwą nanorurek węglowych przyczynia się do spadku momentu obrotowego w warunkach napędu zewnętrznego, sięgającego przy wysokich obrotach i niskim obciążeniu nawet 16%;
- wykazanie, że zauważalny, 6% spadek momentu obrotowego uzyskuje się już przy 0,03% koncentracji nanorurek w oleju smarnym;

- wykazanie, że już przy tak niskiej koncentracji nanorurek następuje znacząca redukcja przyspieszenia drgań silnika, wynosząca niemal 40% w warunkach napędu zewnętrznego;
- wykazanie, że w trakcie pracy silnika poprawia się dyspersja nanorurek węglowych w oleju smarnym.

Przedstawione wyniki potwierdzają tezę badawczą, że mechanizmy odpowiedzialne za właściwości trybologiczne mają złożony charakter obejmujący (1) transport ciepła przez nanorurki, (2) tworzenie się węglowej warstwy ochronnej w węzłach tarcia, (3) zapobieganie tworzenia się w skutek działania sił ścinających obszarów o uporządkowanym ułożeniu molekuł oleju bazowego oraz (4) stabilizację chemiczną dodatków przeciwzużyciowych w olejach smarnych.

W ogólnej ocenie zawartości merytorycznej pracy należy również podkreślić jej walor praktyczny, polegający na wykazaniu, że zastosowanie nanorurek węglowych może znacząco poprawić działanie i sprawność tłokowego silnika spalinowego.

Uwagi krytyczne do pracy i pytania do dyskusji

Uwagi krytyczne dotyczą w dużej mierze redakcyjnej strony pracy. Część rozdziału 2 dotycząca nanorurek węglowych jest napisana chaotycznie. Przykładowo, na stronie 20 dwukrotnie pojawia się informacja, że atomy węgla mają ułożenie plastra miodu. Na tej samej stronie Autor podaje, że maksymalne gęstości prądu, które mogą być przenoszone przez sznury nanorurek i indywidualne nanorurki jednościenne wynoszą 107 A/cm^2 oraz 10^{13} A/m^2 (chodziło o 10^7 A/cm^2 oraz 10^{13} A/m^2). Rozróżnienie na nanorurki jednościenne i wielościenne jest wprowadzone dwukrotnie, w podrozdziale 2.3 i 2.4. W omówieniu właściwości nanorurek brakuje istotnych z punktu widzenia tribologii informacji o ponad stukrotnie większej od stali wytrzymałości nanorurek na rozciąganie rzędu 10^2 GPa oraz ekstremalnie wysokiej przewodności cieplnej rzędu $3 \cdot 10^3 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. Dla porównania przewodność cieplna dwusiarczku molibdenu wynosi ok. $35 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. Porównanie tych parametrów jeszcze bardziej wzmocniłoby uzasadnienie podjęcia tej tematyki. Biorąc pod uwagę współczynnik kształtu nanorurek rzędu co najmniej tysiąca, wielkości te mają raczej znaczący wpływ na właściwości trybologiczne olejów smarnych przy bardzo niskich koncentracjach rzędu setnych procenta.

W rozdziale 2 dotyczącym nanomateriałów w inżynierii mechanicznej znalazł się podrozdział dotyczący budowy silnika Diesla. Lepiej byłoby, gdyby stanowił on oddzielny rozdział pracy. W omówieniu parametrów wyjściowych silnika nie wymienia się momentu obrotowego silnika w warunkach napędu zewnętrznego (*Engine Motoring Torque*).

Rozprawa byłaby bardziej przejrzysta, gdyby szczegóły obliczeń dotyczących symulacji współczynnika tarcia (podrozdziały 4.1-4.5) znalazły się w rozdziale 3 dotyczącym metodologii.

Powyższe uwagi są raczej natury edytorskiej nie wpływają na ogólną, pozytywną ocenę wartości merytorycznej pracy.

Kwestie, do których prosiłbym o ustosunkowanie się Doktoranta w trakcie obrony, to:

1. Tabela 4.1 na str. 78, w której zostały zestawione wartości siły stycznej i normalnej. Z zestawienia wynika, że współczynnik tarcia $n=F_T/F_N$ w większości przypadków jest większy od 1. Wymaga to komentarza.
2. W bardzo lapidarnym podrozdziale 5.2.4 dotyczącym zaawansowanych technik tworzenia powłok z nanorurek metodą elektroosadzania pojawia się termin „nanorurki typu IG”. Prosiłbym rozwinięcie tego skrótu i wyjaśnienie, co sprawiło, że właśnie ten rodzaj nanorurek został wybrany do elektroosadzania.
3. Technika eksperymentalną dającą wszechstronną wiedzę na temat oddziaływania nanorurek z medium (naprężenia i przeniesienie ładunku pomiędzy nanorurką i medium) jest spektroskopia rymanowska. W zestawie widm na rysunku 5.24 widoczny jest wzrost natężenia pasma G przy każdym kolejnym pomiarze. Czy Autor analizował również zmianę położenia tego pasma w stosunku do surowych nanorurek? Jeśli zmiana położenia zachodzi, byłoby to dowodem na oddziaływanie nanorurek z medium.

Wnioski końcowe

Podsumowując rozprawę doktorską Pana mgr. inż. Mohanada J. H. Al-Karawiego oceniam ją pozytywnie. Rozprawa jest znaczącym dorobkiem naukowym Autora. W szczególności rozprawa posiada elementy nowości naukowej i stanowi oryginalny wkład w poszerzenie wiedzy naukowej i technicznej dotyczącej wykorzystania nanorurek węglowych w pojazdach samochodowych.

Wobec powyższego stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pt. „Zastosowania nanorurek węglowych w inżynierii transportu w celu zmniejszenia tarcia” („Carbon Nanotubes Applications for Friction Reduction in Transport Engineering”) spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr. inż. Mohanada J. H. Al-Karawiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Paweł Szroeder