Kraków, 24 sierpnia 2023

Prof. dr hab. Inż. Henryk Adrian
Emerytowany profesor AGH
Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej
Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica
Al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków
e-mail: adrian@agh.edu.pl

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Marcina Monety

„Badanie procesu azotowania stali ze szczególnym uwzględnieniem obniżonego ciśnienia”

wykonana na zlecenie Przewodniczącej i Rady Dyscypliny Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technicznego w Szczecinie

1. Uwagi ogólne

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska zawiera 128 stron tekstu, w tym 15 tabel oraz 73 rysunki (część wielopunktowych) przedstawiających schematy, wykresy, fotografie mikrostruktur uzyskanych przy pomocy mikroskopu optycznego i elektronowego mikroskopu skaningowego. Rozprawa zawiera również cztery załączniki prezentujące opracowany schemat ideowy pionowego pieca do azotowania, projekt poziomego pieca do azotowania, ich schematy instalacji i sterowania.

Praca dotyczy procesu azotowania gazowego stali, zjawisk fizycznych zachodzących w procesie azotowania, wpływu parametrów procesu na powstającą mikrostrukturę i uzyskiwane własności mechaniczne warstwy wierzchniej badanych stali. Podjęta tematyka ma ważne znaczenie praktyczne, gdyż procesy azotowania wyrobów stalowych są szeroko stosowane w obróbce cieplnej stali i pełne poznanie mechanizmów zachodzących podczas azotowania jest istotne dla projektowania składów chemicznych stali jak i modyfikacji procesów azotowania, zapewniających uzyskiwanie pożądanych własności mechanicznych po obróbce cieplno-chemicznej.

Treść pracy jest zgodna z tytułem. Praca składa się z 10 rozdziałów. W rozdziałach 1÷4 przedstawiono aktualny stan wiedzy dotyczącej mechanizmu azotowania gazowego, czynników wpływających na efekty procesu azotowania, takich jak parametry procesu (temperatura, czas), skład chemiczny stali, potencjał azotowy. Opisano kinetykę i zalety azotowania stali pod obniżonym ciśnieniem oraz przedstawiono zwięzłą charakterystykę stosowanych obecnie technologii azotowania wykorzystujących obniżone ciśnienie. Przegląd literatury obejmujący 115 pozycji. jest ściśle związany z tematyką rozprawy. Na podstawie przeglądu literatury sformułowano cele, tezy i zakres rozprawy. Część eksperymentalna opisana jest w rozdziałach 5÷10. Główny cel pracy to opracowanie technologii do koncepcji uniwersalnego pieca do azotowania. W części eksperymentalnej przygotowano stanowisko badawcze do procesu azotowania stali modyfikując istniejące stanowisko

badawcze w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym dla zapewnienia wymaganej powtarzalności prowadzonych procesów azotowania. Na przygotowanym stanowisku do azotowania gazowego stali przeprowadzono szereg wariantów azotowania kilku stali konstrukcyjnych (C45, 41Cr4, 42CrMo4) i i narzędziowych (WLV, WCL, 80CrMo12-6) mających na celu zbadanie wpływu azotkotwórczych pierwiastków stopowych (Cr, Mo, V) oraz wybranych parametrów procesu technologicznego (temperatury - ***T***, czasu azotowania **- *t***, oraz ciśnienia atmosfery azotującej - ***p***NH3, stanu powierzchni azotowanej) na mikrostrukturę i własności mechaniczne warstwy azotowanej. Do badań zastosowano szereg metod badawczych, jak mikroskopia świetlna i skaningowa, metody rentgenowskie, pomiary chropowatości powierzchni, analiza profilów twardości warstwy naazotowanej.

W rozprawie doktorskiej przedstawiono opracowane projekty dwu przemysłowych pieców (pionowego i poziomego) do azotowania stali:

Dobór tematu, teza i cel pracy

Spośród czterech rodzajów obróbki cieplnej metali (obróbka cieplna zwykła, cieplno-chemiczna, cieplno-plastyczna i cieplno-magnetyczna) w przypadku stopów żelaza w praktyce przemysłowej ważną rolę odgrywają procesy obróbki cieplno-chemicznej wywołujące silne zmiany mikrostruktury i własności mechanicznych warstwy wierzchniej wyrobów stalowych, przez zmianę jej składu chemicznego drogą dyfuzyjnego wprowadzania do warstwy wybranych pierwiastków. Wyróżnia się trzy rodzaje obróbki cieplno-chemicznej: dyfuzyjne nasycanie warstwy wierzchniej metalami, niemetalami i dyfuzyjne nasycanie kompleksowe, podczas którego do warstwy wierzchniej wprowadzane są jednocześnie dwa lub trzy pierwiastki. Wśród drugiego rodzaju obróbki cieplno-chemicznej stali ważną rolę odgrywa azotowanie. Stanowi ono jedną z najbardziej efektywnych metod poprawy zarówno właściwości mechanicznych (np. twardości, elastyczności), jak i właściwości antykorozyjnych warstw. Azotowanie gazowe, przeprowadza się w atmosferach zawierających amoniak w zakresie temperatur zależnych od wymaganych własności warstwy wierzchniej. Dla zwiększenia twardości warstwy wierzchniej stosuje się azotowanie długookresowe (utwardzające) przeprowadzane w zakresie temperatur 480÷560°C przez okres od kilkunastu do kilkudziesięciu godzin. W celu poprawy odporności antykorozyjnej stosowane jest azotowanie krótkookresowe prowadzone w zakresie temperatur 600÷800°C w czasie 1÷6 godzin. Głównym składnikiem atmosfery azotującej jest amoniak NH_3. W zależności od parametrów technologicznych procesu, temperatury, czasu, składu chemicznego azotowanej stali i atmosfery azotującej, jej ciśnienia, uzyskuje się zróżnicowaną: strukturę determinującą własności mechaniczne warstwy wierzchniej. W warstwie tej można wyróżnić dwie strefy: zewnętrzna strefa związków (azotki ε, $\varepsilon+\gamma'$ i γ') oraz strefa dyfuzyjna o malejącej zawartości rozpuszczonego azotu w miarę wzrostu odległości od powierzchni azotowanego przedmiotu. Budowa warstwy zewnętrznej zależy od parametrów procesu. Przy azotowaniu konwencjonalnym w zewnętrznej strefie związków, w zależności od parametrów procesu technologicznego azotowania i składu chemicznego stali mogą występować pory obniżające własności mechaniczne warstwy pod którą występuje wewnętrzna strefa lita o wysokiej twardości. Dla uniknięcia zewnętrznej warstwy porowatej stosuje się azotowanie regulowane lub pod obniżonym ciśnieniem. Wówczas przy powierzchni powstaje zwarta warstwa azotków o wysokiej twardości pod którą znajduje się warstwa dyfuzyjna o malejącej zawartości rozpuszczonego azotu w miarę wzrostu odległości od powierzchni. Struktura i własności mechaniczne warstwy naazotowanej zależą

również od składu chemicznego stali a w szczególności od zawartości pierwiastków azotkotwórczych, takich jak Ti, Al., V, Cr, Mo, które wpływają na rozpuszczalność azotu w ferrycie (rozpuszczają się w azotkach ε i γ') jak również mogą tworzyć azotki MN. Dla uzyskania warstwy azotowanej o pożądanej strukturze i własnościach fizycznych konieczna jest znajomość mechanizmów występujących podczas azotowania. Szczególnie istotne jest rozszerzenie wiedzy o wpływie obniżonego ciśnienia na proces azotowania gazowego.

Dlatego też koncepcja pracy, wynikająca z aktualnego stanu wiedzy i stawiająca szereg celów, jak badanie wpływu wybranych parametrów procesu (temperatury, czasu, podciśnienia, składu chemicznego stali), zmian chropowatości powierzchni azotowanej, szczegółowa analiza strefy związków jest poprawna i ważna zarówno z poznawczego jak i praktycznego punktu widzenia. Uzyskane wyniki badań wykorzystano do opracowania projektu pieca do azotowania stali.

2. Ocena wartości merytorycznej

Doktorant wykazał dobre rozeznanie przedmiotu rozprawy. Dla zrealizowania założonych celów pracy poprawnie zaplanował i zrealizował badania laboratoryjne, które umożliwiły ocenę wpływu warunków procesu azotowania na strukturę i własności mechaniczne warstwy azotowanej badanych stali. Do badań Doktorant wykonał stanowisko badawcze umożliwiające prowadzenie procesu azotowania w różnych warunkach, w tym pod obniżonym ciśnieniem. Opracowana została zaawansowana metodyka badania struktury i twardości warstwy naazotowanej. Na uwagę zasługuje szczegółowa analiza składu fazowego warstwy związków z zastosowaniem elektronowego mikroskopu skaningowego, dyfrakcji rentgenowskiej XRD i spektroskopii elektronów XPS. Badanie twardości strefy związków stali zawierającej azotkotwórcze pierwiastki stopowe potwierdziło znany fakt wzrostu twardości tej strefy powodowany wydzielaniem się twardych azotków tych metali, twardszych w porównaniu z azotkami żelaza. Przy niższych temperaturach azotowania (490 i 540 °C) twardość strefy związków w stali narzędziowej, WCL, zawierającej V, Mo i najwyższą zawartość Cr była dwukrotnie wyższa w porównaniu ze stalą niestopową C45. Wyniki badań potwierdziły również zmniejszenie grubości strefy dyfuzyjnej w stali zawierającej większe zawartości pierwiastków azotkotwórczych.

Przeprowadzone szczegółowe badania wpływu chropowatości powierzchni stali azotowanej ujawniły istotny wpływ chropowatości na strefę dyfuzyjną. Potwierdzono obserwowany w dostępnych publikacjach wzrost grubości strefy dyfuzyjnej ze wzrostem chropowatości powierzchni azotowanych stali. Uzyskano również wyraźną warstwę naazotowaną na powierzchni wypolerowanej próbki. Jest to nowa informacja w stosunku do dotychczas publikowanych danych dotyczących tego zagadnienia.

Badania wpływu obniżonego ciśnienia atmosfery azotującej potwierdziły istotny wpływ tego parametru na charakterystykę warstwy naazotowanej. Stwierdzono obniżenie grubości strefy związków przy zachowaniu jej twardości i brak wpływu ciśnienia na grubość strefy dyfuzyjnej.

Dla zrealizowania celów pracy doktorant zastosował właściwe metody a uzyskane wyniki w miarę poprawnie i starannie zinterpretował. Uzyskane wyniki wnoszą istotne treści merytoryczne, dotyczące zjawisk zachodzących w procesie azotowania stali i wpływu parametrów azotowania oraz składu chemicznego stali na strukturę i własności mechaniczne warstwy wierzchniej azotowanej stali, poszerzając dotychczasową wiedzę dotyczącą tego ważnego procesu obróbki cieplno-chemicznej.

Na szczególne uznanie zasługują następujące elementy opiniowanej pracy:

- Przygotowanie stanowiska badawczego do azotowania stali
- Szeroki i właściwy dobór metod badawczych do zrealizowania założonego celu
- Opracowanie zaawansowanej metodyki badania mikrostruktury warstwy naazotowanej
- Opracowanie metodyki dokładnego pomiaru rozkładu twardości w strefie związków
- Opracowanie projektu pieca do azotowania przemysłowego

Uzyskane wyniki wzbogacają bazę danych na temat procesu azotowania stali, wpływu składu chemicznego stali na strukturę i własności mechaniczne warstwy naazotowanej.

W pracy występują również pewne elementy dyskusyjne i niedokładności:

1. Zastrzeżenia budzą stwierdzenia na str. 105: „W początkowym stadium obróbki efektywność procesu jest najbardziej wydajna a szybkość dyfuzji azotu wewnątrz materiału najwyższa" i na str. 113: „W późniejszym czasie szybkość dyfuzji ulegała coraz to większemu zmniejszeniu". Czy szybkość dyfuzji azotu zależy od czasu?
2. W rozdziale 8 nie przedstawiono związku pomiędzy uzyskanymi wynikami badań i koncepcją pieca do azotowania
3. Wniosek 11 jest nieprecyzyjny
4. Dlaczego nie podano wartości grubości strefy dyfuzyjnej dla stali C45 po azotowaniu w różnych temperaturach?
5. Przy badaniu wpływu temperatury na proces azotowania stali należało zaznaczyć, że azotowanie prowadzono w pozostałych warunkach standardowych (ciśnienie, przepływ amoniaku, czas austenityzowania)
6. W pracy zamieszczono wykaz symboli i oznaczeń. Moim zdaniem zbyt szczegółowy. Symbole stosowanych związków chemicznych – HCl, H_2, N_2, N_20, NH_3 są znane na poziomie szkół średnich. Natomiast symbol „atm" jest nieprecyzyjny. Jeśli to jest jednostka ciśnienia to należało precyzyjnie określić o którą jednostkę chodzi – atmosferę fizyczną czy techniczną
7. W kilku miejscach (str.32) Doktorant używa „sieć krystalograficzna". Poprawnie: „sieć krystaliczna". Przy płaszczyznach używamy przymiotnika krystalograficzna
8. Jednostki siły oznaczamy dużymi literami. Wartości obciążenia powinny być opisane symbolem G, a nie g (str.32, 47, 62)

W pracy występuje szereg usterek redakcyjnych:

1. Str. 14 podpis pod Rys. 2 jest: „oraz wynikających z nich", poprawnie: „oraz wynikające z nich",
2. Str. 14, w.10↑, „zastosowanie narzędziach", poprawnie: „zastosowanie w narzędziach",
3. Str. 14, w.7↑, „warstwa azotowaną", poprawnie: „warstwa azotowana",
4. Str. 14, w.7↑, „tej warstw", poprawnie: „tej warstwy",
5. Str. 15, w. 3↑, jest „590°C", poprawnie: „592°C" – rys. 3
6. Str. 16, w.6↓, jest: „b=6,29", poprawnie: „c=6,29"
7. Str. 16, w.3↑, jest „b=0,446 Å", poprawnie: „a=0,446 Å dla $\gamma```$"

8. Str. 21, i 22 – brak jednostek przy symbolach wielkości
9. Str. 23, w4↓, jest: „największym”, poprawnie: „wysokim”
10. Str. 25, w. 3↓ jest „T-Np.”, poprawnie: „Np-T”
11. Str. 32, w. 7↑ jest: „właściwości mechanicznego”, poprawnie: „właściwości mechaniczne”
12. Str. 34, w. 13↓ jest: „dłuższego czas”, poprawnie: „dłuższego czasu”,
13. Str. 43, w. 2↓, jest: „który został zmodyfikowany”, poprawnie: „które zostało zmodyfikowane”
14. Str. 44, w. 5↑, jest: „którą umiejscowiona została w urządzeniu grzejnego zawierającą”, poprawnie: „która umiejscowiona została w urządzeniu grzejnym zawierającym”
15. Str. 45, w. 7↑, str. 112, w.10↓, jest: „stale stopowe”, poprawnie: „stale niskostopowe”
16. Str. 47, w. 6↓, jest: „d_1 i d_2”, poprawnie: „d_1 i d_2, wyrażone w mm”,
17. Str. 51, w. 6↑, jest: „szereg geometrycznych.”, poprawnie: „szereg geometrycznych elementów.”
18. Str. 60, w. 12↑, jest: „Rys. 34”, poprawnie: „Rys. 33”
19. Str. 68, w. 4↑, str. 81, w. 2↓, str. 110, w.2↓ jest: „pracy dyplomowej”, poprawnie: „pracy doktorskiej”
20. Str. 70, w.↑2, jest: „strefy związków”, poprawnie: „strefy dyfuzyjnej”
21. Str. 79, w. 10↑, jest: „badania”, poprawnie: „badaniami”
22. Str. 79, w. 7↑, jest: „Otrzymane badania”, poprawnie: „Otrzymane wyniki badań”
23. Str. 80, w. 16↑, jest: „397,5 eV”, poprawnie: „397,6 eV”
24. Str. 92, w. 12↓. Jest: „równego 490°C”. poprawnie: „równej 490°C”.
25. Str. 93, w. 14↑, jest: „spadkami wartości części rdzenia”, poprawnie: „spadkami wartości twardości rdzenia”,
26. Str. 107, w.8↑, jest: „po schodzeniu”, poprawnie: „po schłodzeniu”
27. Str. 111, w.10↓, jest: „Innym istotną zaletą”, poprawnie: „Inną istotną zaletą”,
28. Str. 112, w. 14↓, jest: „co umożliwiło na potwierdzenie”, poprawnie: „co umożliwiło potwierdzenie”,
29. Str. 112, w. 4↑, jest: „stosowania azotowania austenitycznego azotowania”, poprawnie: „stosowania azotowania austenitycznego”
30. Str. 113, w. 3↓, jest: „wyraźnego korelacji”, poprawnie: „wyraźnego wpływu”

Wszystkie wymienione uwagi nie obniżają w sposób istotny wartości pracy. Sądzę jednak, że zostaną wykorzystane przy opracowaniu publikacji uzyskanych wyników badań.

3. Ocena końcowa pracy

Przedstawioną pracę oceniam jako bardzo dobrą. Doktorant osiągnął założony cel i rozwiązał podjęte zadanie badawcze. Wykazał gruntowną wiedzę metaloznawczą, opanowanie warsztatu naukowego jak również umiejętność prowadzenia eksperymentów technologicznych oraz opracowania i oceny uzyskanych wyników. Recenzowana praca ma duże znaczenie praktyczne, w sposób istotny wzbogaca wiedzę o mechanizmie przemian zachodzących podczas azotowania stali, wpływie parametrów procesu na strukturę i własności mechaniczne warstwy azotowanej.

Stwierdzam, że **recenzowana rozprawa doktorska spełnia warunki określone w artykule 187 Ustawy „Prawo o szkolnictwie wyższym" z dnia 20 lipca 2018 roku** i dlatego wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Marcina Monety do publicznej obrony rozprawy przed Radą Dyscypliny Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technicznego w Szczecinie

Henryk Adrian