

Streszczenie pracy doktorskiej mgr inż. Izabeli Moszyńskiej:

pt. : „*Badania procesów azotowania nanokrystalicznego żelaza w atmosferach o zmiennym potencjale azotującym*”

Rozprawa doktorska podejmuje problematykę azotowania nanokrystalicznego żelaza oraz redukcji azotków żelaza w układzie nanokrystaliczne Fe-NH₃-H₂. Wyjściowym substratem był katalizator do syntezy amoniaku o strukturze nanokrystalicznej. W ramach pracy, przy użyciu technik termogravimetrycznych, wytworzono serię próbek – azotków żelaza o różnym stopniu zaazotowania. Zbadano różne czynniki wpływające na przebieg badanych procesów, ze szczególnym uwzględnieniem temperatury i potencjału azotującego. Badania prowadzono w czterech temperaturach: 400, 450, 500 oraz 550 °C. Potencjał azotujący zmieniano w zakresie od $1,23 \cdot 10^{-4}$ do $0,97 \text{ Pa}^{-1/2}$. Procesy prowadzono zarówno w kierunku wzrastającego stężenia amoniaku, jak i w kierunku przeciwnym. Na podstawie przeprowadzonych badań, stwierdzono odstępstwa od klasycznego układu żelazo-azot. Zarówno w procesie azotowania nanokrystalicznego żelaza, jak i redukcji nanokrystalicznych azotków żelaza, ustalają się stany stacjonarne. W zależności od kierunku procesu, przy określonym potencjale azotującym, w stanach stacjonarnych powstają produkty o różnej zawartości azotu – czyli stwierdzono zjawisko histerezy cyklu azotowanie - redukcja. Wykonano rentgenowską analizę strukturalną otrzymanych azotków żelaza. Wybrane pomiary rentgenograficzne przeprowadzono w komorze reakcyjnej dyfraktometru rentgenowskiego. Analizowano przebieg przemian fazowych zachodzących w układzie nanokrystaliczne Fe-NH₃-H₂. W zależności od kierunku procesu istnieją warunki współistnienia jednej, dwóch lub trzech faz krystalicznych. W procesie azotowania zaobserwowano mieszaniny dwuskładnikowe $\alpha\text{-Fe(N)} + \gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ oraz $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N} + \varepsilon\text{-Fe}_x\text{N}$. W procesie redukcji azotków żelaza zaobserwowano współistnienie trzech faz krystalograficznych $\alpha\text{-Fe(N)} + \gamma'\text{-Fe}_4\text{N} + \varepsilon\text{-Fe}_x\text{N}$. Badano zmiany parametrów strukturalnych obserwowanych faz krystalicznych. Stała sieciowa a w fazie $\alpha\text{-Fe(N)}$ zmienia się w zakresie od 0,2881 do 0,2885 nm podczas procesu azotowania żelaza, a podczas procesu redukcji azotków żelaza, w zakresie od 0,2883 do 0,2882 do nm. Stała sieciowa a w azotku $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ zmienia się od 0,3805 do 0,3811 nm podczas azotowania i od 0,3810 do 0,3808 nm podczas redukcji. Zmiany stałych sieciowych a i c w azotku $\varepsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ są znacznie większe. Podczas azotowania stała a zmienia się od 0,4688 do 0,4821 nm, a stała c od 0,4444 do 0,4691 nm. Podczas redukcji azotków żelaza zaobserwowano zmianę stałej a w zakresie od 0,4826 do 0,4650, a stała c

zmieniała się od 0,4660 do 0,4444 nm. Określono także zmiany średniej wielkości krystalitów faz obserwowanych w układzie Fe-NH₃-H₂ podczas omawianych procesów. W procesie azotowania nanokrystalicznego żelaza średnia wielkość krystalitów żelaza i produktów reakcji zmniejsza się wraz z postępem reakcji. Najpierw reagują krystality największe, a na końcu najmniejsze. Przemiany fazowe zachodzą w kolejności malejącej wielkości cząstek. Opracowano statystyczny model zmian średniej wielkości krystalitów w trakcie przemian fazowych w procesie azotowania nanokrystalicznego żelaza. Na podstawie wyników badań termograwimetrycznych oraz rentgenograficznych, zmodyfikowano diagram Lehrera dla układu nanokrystaliczne Fe-NH₃-H₂. Przedstawiono również fizyczny model azotowania mieszaninami gazowymi o różnym potencjale azotującym.