



Prof. dr hab. inż. Izabela Madura
Katedra Chemii Nieorganicznej
Email: izabela.madura@pw.edu.pl

Warszawa, 17 marca 2025 r

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. **Aleksandra Jana Albrechta**

p.t. **BADANIE PRZEMIAN FAZOWYCH NANOKRYSTALICZNYCH AZOTKÓW
ŻELAZA O OKREŚLONEJ WIELKOŚCI KRYSTALITÓW**

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Aleksandra Jana Albrechta została przygotowana na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie pod kierunkiem dr hab. inż. Dariusza Moszyńskiego, prof. ZUT. Przedmiotem rozprawy było zbadanie wpływu wielkości kryształitów na proces azotowania i odazotowania żelaza oraz analiza zmian strukturalnych zachodzących w trakcie tych procesów w różnych temperaturach.

Azotki żelaza są materiałem wykorzystywanym do zwiększania twardości, odporności na zużycie oraz ścieranie powierzchni stopów żelaza i stali. Stosowane są również do produkcji magnesów stałych o kontrolowanych właściwościach zależnych od stopnia zaazotowania. Najnowsze badania pokazują, że w formie nanokrystalicznej mogą one być wykorzystane między innymi w diagnostyce medycznej, elektronice czy w uzdatnianiu gleb i wody. W grupie prof. Moszyńskiego badano zmiany właściwości materiałów żelazo-azot i ich struktur krystalicznych w procesach azotowania i odazotowania w warunkach izotermicznych i zauważono wpływ wielkości kryształitów żelaza na przebieg procesu oraz właściwości końcowych produktów. Celem niniejszej rozprawy było zbadanie zmian struktury krystalicznej zachodzących w kontrolowanych warunkach i stężeniu czynnika azotującego (tzw. potencjału azotującego) w zależności od rozmiaru wyjściowych kryształitów żelaza. Dodatkowo, Doktorant wysunął hipotezę, że wraz ze zmniejszaniem średniej wielkości kryształitów, zainicjowanie przemian fazowych w kierunku materiałów o większej zawartości azotu wymaga zastosowania wyższego potencjału azotującego.



Ponadto, założył, że w rzeczywistych materiałach nanokrystalicznych, rozkład wielkości kryształitów będzie wpływał na przebieg procesu inaczej niż w przypadku materiałów grubokrystalicznych. Podjęty przez Doktoranta temat systematycznego przebadania materiałów o rozmiarach nanometrycznych i wyjaśnienia różnic wpływających z rozmiaru ziaren wyjściowego żelaza na końcowy materiał wymaga dobrze zaplanowanych, przeprowadzonych i zinterpretowanych eksperymentów oraz weryfikacji istniejących założeń teoretycznych. Uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca w pełni wpisuje się w aktualne trendy w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Praca mgr inż. Aleksandra Albrechta została przygotowana w formie tradycyjnej, a opisane w niej badania były prowadzone na macierzystym wydziale oraz w Max-Planck-Institut für Eisenforschung w Düsseldorfie w ramach stażu odbytego przez Doktoranta w Niemczech, a finansowanego ze stypendium im. Bekkera przyznawanego przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej (NAWA). Należy dodać, że w 2019 r. Pan Albrechet był również laureatem „Diamentowego Grantu”, który pozwolił na finansowanie części badań opisanych w pracy.

Od strony formalnej, rozprawę doktorską stanowi 187 stronicowe opracowanie zawierające 96 rysunków lub zdjęć oraz 15 tabel, a bibliografia liczy 285 pozycji literaturowych. W pracy znalazły się również streszczenie w języku polskim wraz ze słowami kluczowymi, spis symboli i pojęć stosowanych w pracy, spis rysunków oraz załączniki. Praca została niezwykle starannie przygotowana od strony redakcyjnej i napisana jest poprawnym językiem, a wszelkie anglicyzmy czy wyrażenie specjalistyczne zostały wyjaśnione w spisie symboli i pojęć zamieszczonym przed częścią literaturową pracy. Jedynym drobnym błędem związanym z formatowaniem są wielokrotne odwołania w tekście do sekcji 0.

Od strony merytorycznej, rozdział zatytułowany „Część literaturowa” to 27-stronicowe, syntetyczne zaznajomienie czytelnika z najważniejszymi pojęciami omawianymi w pracy. Znalazły się tu informacje na temat właściwości i struktur azotków żelaza, sposobów ich otrzymywania oraz metod badawczych służących do charakterystyki właściwości fizyko-chemicznych materiałów i wyznaczania wielkości kryształitów. Szczególnie ciekawą częścią jest krytyczna analiza zebranej



wiedzy na temat wpływu wielkości krystalitów na kinetykę i termodynamikę procesu gazowego azotowania i odazotowania żelaza, na podstawie której Doktorant mógł precyzyjnie sformułować hipotezy badawcze swoich badań. Podstawy metod badawczych przedstawione w rozdziałach 2 i 3 odnoszą się przede wszystkim do licznych technik zastosowanych w pracy i są zredagowane w sposób pokazujący, że Doktorant w pełni rozumie ich fizyczną naturę.

W mojej ocenie Doktorant prezentuje bardzo dobrą wiedzę teoretyczną w tematyce podjętych przez niego badań, a forma prezentacji danych literaturowych potwierdza słuszność postawionych celów i hipotez badawczych.

Kolejną część pracy, zatytułowaną jako „Część eksperymentalna”, rozpoczyna opis metodyki badań z integralnym schematem ideowym badań. Jest to bardzo dobrze przemyślany i czytelnie przedstawiony koncept, który można uznać za dojrzałe podejście do problemu badawczego. Jedyna uwaga, to niefortunne użycie terminu „mieszanina dwuskładnikowa” do mieszaniny fizycznej nanoproszków żelaza o różnych średnich rozmiarach krystalitów. Składnikiem tej mieszaniny jest przecież tylko żelazo. *Czy dałoby się zastosować inny termin?* Bardzo dobrze zaprezentowanym i opisanym rozdziałem jest opis zastosowanych metod badawczych. Znajduje się tu bardzo szczegółowy opis aparatury i jej ustawień pozwalający na dokładne odtworzenie przeprowadzanych badań i obliczeń. Każdorazowo Doktorant odnosił się do literatury, ograniczeń technicznych, jak i przeprowadził analizę błędów, które wiążą się z zastosowanymi pomiarami i procedurami. Uważam, że ta część może służyć kolejnym pokoleniom Doktorantów jako wzorzec dobrej praktyki badawczej. Należy zaznaczyć, że techniki badawcze są wysoce zaawansowane i wymagają od prowadzącego eksperymenty dużego doświadczenia zarówno w przygotowaniu próbek, doborze właściwych parametrów przeprowadzenia eksperymentu, opanowaniu i zrozumieniu oprogramowania zintegrowanego z aparaturą, jak i wiedzy teoretycznej pozwalającej na właściwą interpretację wyników. W mojej ocenie, mgr inż. Aleksander Albrecht w pełni wykazał się znajomością i głębokim zrozumieniem podstaw fizycznych i chemicznych stosowanych technik.



Kluczowa część pracy (ponad 80-stronicowa) dotyczy wyników badań i ich dyskusji. W rozdziale 6 zostały omówione wyniki badań eksperymentalnych dotyczące pełnej charakterystyki materiałów wyjściowych o różnych wielkościach ziaren (20 nm, 50 nm, 100 nm) deklarowanych przez producenta oraz mieszanin oznaczonych jako Fe20/50 i Fe20/100. Przeprowadzone analizy dotyczyły składu fazowego, rozkładu wielkości ziaren, morfologii materiału oraz składu pierwiastkowego, a wykorzystane techniki badawcze to rentgenowska dyfraktometria proszkowa (łącznie z metodą Rietvelda i Warrena-Averbacha), skaningowa (SEM) i transmisyjna (TEM) mikroskopia elektronowa oraz atomowa spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES). Wszystkie wyniki są dokładnie opisane i bardzo dobrze zaprezentowane na wykresach i fotografiach. Jedynym zastrzeżeniem są wartości parametrów sieci podane do 6 cyfr znaczących (np. str. 69), mimo iż w rozdziale dotyczącym metodyki badań oszacowano, że niepewność pomiarowa tego parametru wynosi $3 \cdot 10^{-4}$ Å. *Zastanawia mnie też, czy procentowy udział Fe i Fe₃O₄ w badanych mieszaninach o różnym stopniu uziarnienia jest wielkością powtarzalną?*

Z kolei w rozdziale 7. Doktorant omówił wpływ temperatury na proces azotowania i odazotowania na podstawie badań przeprowadzonych dla materiału o najmniejszych krystalitach, oznaczonego jako Fe20. Na początku przeanalizowana została zmiana masy próbki w trakcie zaprogramowanego procesu azotowanie/odazotowania w warunkach izotermicznych, rejestrowana *in situ* z użyciem metody termogravimetrycznej. Badania te pozwoliły na zobrazowanie różnic w kształcie histerezy dla procesów azotowania i odazotowania dla wybranych temperatur oraz wskazanie, że w przypadku najwyższej badanej temperatury (500°C) obserwowany stopień zaazotowania jest najmniejszy. Doktorant, na podstawie bardzo skrupulatnej analizy zmian strukturalnych (badania *in situ* PXRD), składu fazowego w danych warunkach oraz oszacowania średniej wielkości krystalitów wyróżnił 10 etapów zachodzących w temperaturach 350-450°C oraz tylko 6 dla temperatury 500°C. Następnie, w powiązaniu z obliczoną rozszerzalnością cieplną oraz stopniem niedopasowania struktury dla każdej ze zidentyfikowanych faz wykazał, że istotnym parametrem w wyjaśnianiu zachodzących procesów może być występowanie



zjawiska spójności granic fazowych. Jednocześnie wykazał, że w najwyższej temperaturze zachodzi spiekanie materiału oraz ze względu na zjawisko rekombinacji i desorpcji azotu w tych warunkach obserwuje się niższy stopień zaazotowania w porównaniu do procesów prowadzonych w niższych temperaturach.

Należy zaznaczyć, że wykonane badania są niezwykle czaso- i pracochłonne, stąd uzasadnione było analogiczne badanie próbek o innych wielkościach ziaren jedynie w dwóch temperaturach: 400 i 500°C. Badania te przedstawiono na początku rozdziału 8, gdzie głównym wątkiem było przanalizowanie wpływu wielkości krystalitów na przebieg opisanych w rozdziale poprzedzającym zmian strukturalnych. Wykresy zamieszczone na rysunkach 41-42, 46-47, 51-52 oraz 56-57 pozwalają w łatwy sposób zobaczyć zidentyfikowane różnice wynikające z wielkości krystalitów w przebiegu histerezy azotowania/odazotowania. Podobnie, konsekwentnie i bardzo czytelnie przedstawione wykresy dotyczące obszarów zmian strukturalnych pozwalają zauważyć wpływ wielkości krystalitów.

Podrozdział 8.5 przedstawia analizę morfologii próbek wykonaną *ex-situ* z użyciem mikroskopu elektronowego dla wybranych obszarów strukturalnych dla materiałów o największych rozmiarach krystalitów. Badania te pozwoliły na zasugerowanie, że mechanizm wzrostu fazy azotkowej może odpowiadać modelowi kurczącego się rdzenia oraz wskazaniu znaczenia dyfuzji azotu dla ziaren o rozmiarach mikrometrycznych. Z kolei w rozdziale 8.6 Autor omówił szczegółowo zidentyfikowane wcześniej przemiany fazowe zachodzące w materiałach o różnej wielkości krystalitów. Analizowane były osobno procesy azotowania i odazotowania w dwóch badanych temperaturach. Doktorant zauważył, że w zależności od wielkości ziaren materiału startowego, w trakcie procesów azotowania i odazotowania średnia wielkości krystalitów ulega zmianie. Co więcej, udowodnił, że podstawowym zjawiskiem wpływającym na różnice w warunkach termodynamicznych do zainicjowania przemiany fazowej jest istnienie spójnych granic fazowych pomiędzy fazami.

W rozdziale 9. Zatytułowanym „Podsumowanie” Doktorant zaproponował na podstawie swoich badań mechanizm reakcji azotowania i odazotowania w zależności od wielkości krystalitów żelaza w zakresie 20-100 nm, a następnie odniósł go do



Wydział Chemiczny

Politechnika Warszawska

istniejących teorii i uogólnił na przypadki teoretyczne. W efekcie, opracował teoretyczny przebieg przemian fazowych w układzie Fe-N w pełnym zakresie potencjału azotowego dla procesów azotowania i odazotowania. Uważam, że jest to niezwykle cenne osiągnięcie, nie tylko jako wynik kilkuletnich badań Doktoranta, ale również istotne w szczegółowym zrozumieniu procesów na poziomie atomowym, co z kolei powinno być uwzględniane przy projektowaniu procesów technologicznych.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandra Jana Albrechta zatytułowana „*Badanie przemian fazowych nanokrystalicznych azotków żelaza o określonej wielkości kryształitów*” spełnia wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018, poz. 1668 z późn. zm.) i wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna ZUT o dopuszczenie mgr inż. Aleksandra Jana Albrechta do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę złożoność problemu badawczego przedstawionego w pracy i sposób jego niezwykle dokładnej analizy z wykorzystaniem wysoce zaawansowanych technik badawczych, a także umiejętność pozyskiwania środków na badania na tak wczesnym etapie kariery naukowej, wnoszę do Rady Dyscypliny wniosek o wyróżnienie rozprawy Pana mgr inż. Aleksandra Jana Albrechta.

Izabela Madura

Izabela Madura