

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

„Badanie mechanizmu procesów azotowania nanokrystalicznego żelaza i rozkładu nanokrystalicznych azotków żelaza”

Autor: mgr inż. Katarzyna Skulmowska-Polok

Promotor: prof. dr hab. inż. Walerian Arabczyk

Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Rafał Pelka, prof. ZUT

Celem pracy doktorskiej było poznanie mechanizmu procesów azotowania katalizatora żelazowego, którego głównym składnikiem jest nanokrystaliczne żelazo, i redukcji nanokrystalicznych azotków żelaza γ' -Fe₄N w atmosferze amoniak-wodór-azot.

Badania prowadzono w prototypowej instalacji zbudowanej w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, umożliwiającej pomiar szybkości reakcji nanokrystalicznych materiałów z gazami o różnym składzie chemicznym w warunkach *in situ* pod normalnym ciśnieniem w temperaturach do 750°C. W ramach realizacji pracy doktorskiej, w czasie prowadzonych badań, modernizowano reaktor, zmniejszając jego pojemność reakcyjną i wbudowując czujnik do pomiarów przenikalności magnetycznej. Wprowadzono również kontrolę ciśnienia i automatyczną regulację przepływów gazów na wejściu do reaktora oraz zwiększono czułość pomiarów masy i składu fazy gazowej. Wprowadzone modernizacje umożliwiły otrzymanie dokładniejszych wyników pomiarów prowadzonych reakcji chemicznych.

Badano kinetykę procesów azotowania nanokrystalicznego α -żelaza do nanokrystalicznego azotku żelaza ϵ -Fe₃₋₂N w zakresie temperatur 325°C -375°C w atmosferze amoniaku i redukcji nanokrystalicznego azotku ϵ do żelaza w mieszaninach wodorowo-azotowych o różnym stężeniu wodoru w temperaturze 400°C poprzez pomiar masy, składu fazy gazowej i temperatury.

Stwierdzono, że w procesach azotowania i redukcji szybkość reakcji ($\frac{dx_{N_2}}{dt}$) obu procesów jest zależna od stopnia zaazotowania i zależność ta jest cykliczna. Zaobserwowano występowanie cyklicznych zmian szybkości reakcji chemicznej w fazie stałej. Taki proces oscylacyjny wcześniej nie był opisany. Po raz pierwszy zatem wykazano, że w układach nanokrystaliczne ciało stałe – gaz, procesy są cykliczne. Zaobserwowano 6 cykli zmian szybkości reakcji azotowania nanokrystalicznego żelaza i redukcji azotku γ' -Fe₄N. Oscylacje są wynikiem zachodzących po sobie reakcji sorpcji azotu w objętości nanokrystalitów żelaza i transformacji sieci nanokrystalicznej żelaza z α -Fe do γ' -Fe₄N. Wyjaśniono mechanizm

obserwowanego zjawiska, biorąc pod uwagę procesy zachodzące w objętości fazy stałej. Zmiany szybkości oscylacyjnej opisanych procesów dowodzą niemonotonicznego stopnia pokrycia powierzchni azotem, co jest spowodowane skokową zmianą swobodnej entalpii segregacji azotu. Na podstawie obliczeń modelowych określono zmiany swobodnej entalpii segregacji w procesie zarówno azotowania, jak i redukcji azotków oraz zaproponowano modyfikację równania Fowlera-Guggenheima.

Badano proces azotowania nanokrystalicznego żelaza w temperaturze 350°C w atmosferze amoniaku, mierząc dodatkowo w trakcie reakcji przenikalność magnetyczną próbki katalizatora. Poprzez pomiar szybkości procesu azotowania i względnej przenikalności magnetycznej zaobserwowano trzy obszary reakcji o zmiennej przenikalności magnetycznej w zależności od stopnia zaazotowania. Określono rozkład wielkości nanokrystalitów żelaza w zależności od właściwej powierzchni aktywnej nanokryształu i stwierdzono, że katalizator jest bimodalny jako suma dwóch rozkładów Gaussa, różniących się również wartością względnej przenikalności magnetycznej. Względna przenikalność magnetyczna małych kryształów α -Fe w stosunku do dużych kryształów jest wyższa o 0,02. W obszarze przemiany $\alpha \rightarrow \gamma'$ zmieniają się zależności przenikalności magnetycznej, co dowodzi istnienia dwóch mechanizmów zmiany struktury α -Fe w przemianie α -Fe $\rightarrow \gamma'$ Fe₄N. W pierwszym obszarze powstaje roztwór α -Fe(N) z ciągłą i nieznaczną zmianą parametrów sieci krystalicznej żelaza. W drugim obszarze następuje skokowa, oscylacyjna zmiana parametrów sieci krystalicznej żelaza w Fe_xN. W trzecim obszarze przemiany γ' -Fe₄N $\rightarrow \epsilon$ -Fe₃₋₂N powstaje roztwór o stężeniu azotu zmieniającym się w zakresie 0,25-0,45 [mol/mol]. W końcowej fazie procesu azotowania, przy stałej wartości względnej przenikalności magnetycznej, wzrasta jedynie stężenie azotu w roztworze ϵ -Fe₃₋₂N. Szybkość procesu jest limitowana przez dyfuzję azotu przez granicę faz – między ciałem stałym a fazą gazową. Oszacowano wartość współczynnika dyfuzji azotu, zmieniającą się wykładniczo wraz ze stopniem zaazotowania.

26.08.2024r.

Katarzyna Skudmowska-Polok