

Dr hab. inż. Ireneusz Kocemba
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Politechnika Łódzka
ul. Żeromskiego 116
90-924 Łódź

Łódź, 1.06.2016 r.

Recenzja

pracy doktorskiej mgr inż. **Izabeli Moszyńskiej**

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

Przedłożona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. **Izabeli Moszyńskiej** została wykonana w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Promotorem pracy był dr hab. inż. Rafał Wróbel.

Określony w tytule temat pracy dotyczył badań nad procesem gazowego azotowania nanokrystalicznego żelaza za pomocą amoniaku. Warto nadmienić, że tematyka badawcza związana z badaniem procesów azotowania nanokrystalicznego żelaza, jest od kilku lat z dużym powodzeniem realizowana w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska ZUT.

Azotowanie żelaza, czy szerzej stopów żelaza, to znany i od lat stosowany proces przemysłowy, polegający na dyfuzyjnym nasyceniu powierzchni metalu azotem. W efekcie tego procesu tworzy się warstwa, która wykazuje zwiększoną odporność na zużycie ściernie, twardość, odporność zmęczeniową czy odporność na korozję. Mimo rozwoju alternatywnych technik azotowania, nadal najważniejszą pozostaje technika azotowania gazowego za pomocą amoniaku.

Mechanizm azotowania za pomocą amoniaku i proces tworzenia się azotków jest w zasadzie dobrze poznany w odniesieniu do materiałów litych, stanowiących np. części maszyn. Natomiast w odniesieniu do materiałów nanokrystalicznych nie jest jednoznacznie określony. W tym zakresie trwają intensywne prace badawcze. Praca doktorska Pani mgr inż. **Izabeli Moszyńskiej** wpisuje się w tą tematykę badawczą oraz w dyskusję na temat mechanizmów procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza. Zatem temat pracy jest jak najbardziej aktualny i ważny zarówno z praktycznego jak i poznawczego punktu widzenia.

Głównym celem pracy było zbadanie procesu azotowania nanokrystalicznego katalizatora żelazowego, redukcji otrzymanych azotków oraz próba wyjaśnienia zjawisk zachodzących w czasie tego procesu.

Otrzymane wyniki i ich interpretacja stanowią treść ocenianej rozprawy. Została ona przygotowana w sposób tradycyjny. Zawiera 138 stron, 60 rysunków oraz 8 tabel. Jej zawartość została podzielona na 16 rozdziałów zebranych w dwóch częściach, literaturowej (34 str., 7 rozdziałów) oraz doświadczalnej (75 str., 6 rozdziałów). Ponadto, w skład rozprawy wchodzi części zatytułowane: Wstęp, Cel pracy, Podsumowanie, Wnioski końcowe, Spis cytowanej literatury, liczący 160 pozycji, Spis najważniejszych symboli oraz Spis opublikowanych artykułów, w których doktorantka opisała swoje wyniki (6 publikacji) oraz lista wystąpień konferencyjnych krajowych i międzynarodowych, na których wyniki były prezentowane (8 wystąpień). Układ rozprawy nie budzi zastrzeżeń i odpowiada ogólnie przyjętemu schematowi.

W części literaturowej autorka przedstawia najważniejsze zagadnienia związane z tematyką swojej pracy doktorskiej. Omówione zostały metody otrzymywania azotków żelaza, zagadnienia związane z modelami reakcji chemicznych w układach ciało stałe - płyn. Przedstawiono i omówiono proces azotowania oraz układy równowagowe żelazo - azot. Ta część rozprawy jest dobrym wprowadzeniem w tematykę pracy. Autorka w sposób kompetentny omawia najważniejsze zagadnienia i poglądy dotyczące tematyki podjętych badań. Pomijając drobne potknięcia edytorskie, do których odniosę się w dalszej części recenzji, ta część rozprawy została przygotowana bardzo dobrze.

W części doświadczalnej rozprawy zawarto opis stosowanej aparatury i metodyki badań oraz opis i charakterystykę fizykochemiczną badanego katalizatora, którym był przemysłowy katalizator żelazowy do syntezy amoniaku.

Doktorantka zastosowała następujące metody i techniki badawcze:

- Dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD),
- Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES),
- Transmisyjna i Skaningowa mikroskopia elektronowa,
- Pomiary powierzchni właściwej metodą BET,
- Pomiary termograwimetryczne.

W kolejnych rozdziałach części doświadczalnej rozprawy przedstawiono wyniki badań wraz z ich dyskusją. Przyjęta w ten sposób kolejność przedstawiania wyników badań jest oczywiście jak najbardziej słuszna. Systematyzuje przeprowadzone badania i umożliwia śledzenie ich toku. Część doświadczalna rozprawy została podsumowana we Wnioskach

końcowych. Odnosząc te wnioski do przedstawionego wcześniej głównego celu pracy uważam, za najbardziej godne uwagi stwierdzenie, że w układzie nanokrystaliczne żelazo – amoniak – wodór istnieją, w zależności od kierunku procesu (azotowanie czy redukcja) obszary współistnienia jednej, dwóch lub trzech faz krystalicznych. W przypadku substancji litych przy danym potencjale azotującym obserwowana jest tylko jedna faza krystalograficzna. Oznacza to, że opracowany w latach trzydziestych ubiegłego wieku, i powszechnie do dziś stosowany tzw. diagram Lehrera określający granice występowania poszczególnych faz azotków żelaza, dla próbek nanokrystalicznych ma ograniczone zastosowanie. Doktorantka stwierdziła, że dla tych próbek w szerokim zakresie temperatur możliwe jest współistnienie dwóch czy nawet trzech faz Fe-(N), których diagram Lehrera nie przewiduje. Z drugiej strony, aby to stwierdzenie pozostawało w zgodzie z reguła faz Gibbsa, doktorantka podkreśliła, że obserwowane odchylenia od zachowania układu Fe-(N), których nie przewiduje diagram Lehrera, nie wynikają z faktu, że badane cząstki są rozmiarów nanometrycznych tylko z faktu, że badane próbki zawierają kryształy żelaza o niejednorodnej wielkości, które ulegają procesowi azotowania przy różnych potencjałach azotujących.

Praca jest ciekawa, dobrze napisana, zawiera elementy nowości naukowej. Uważam, że zakres wykonanych badań, a także dobór metod badawczych i sposób opracowania wyników i ich interpretacja odpowiadają oczekiwaniom, jakim sprostać powinni kandydaci do uzyskania stopnia naukowego doktora.

Praca doktorska, podobnie jak każda inna rozprawa naukowa, zawiera również elementy dyskusyjne, polemiczne lub te, które wymagają dodatkowych wyjaśnień. Z przywileju, ale również i z obowiązku recenzenta pragnę wskazać najważniejsze elementy polemiczne i dyskusyjne.

Jestem ciekaw poznać opinię doktorantki w odniesieniu do następujących kwestii:

- Mam wątpliwości, czy założony model reakcji w obszarze adsorpcyjnym może mieć zastosowanie do procesu azotowania realizowanego w temperaturze 500 i 550 °C ? Zgodnie z tym modelem, szybkość dysocjatywnej adsorpcji amoniaku limituje szybkość całego procesu (str. 41). Doktorantka stwierdziła, że w tych temperaturach szybkość rozkładu amoniaku jest bardzo duża (str. 94). Z tego powodu maksymalna wartość logarytmu potencjału azotującego atmosfery gazowej otrzymana w tej temperaturze wynosiła zaledwie -5,30. Z drugiej strony, rozkład amoniaku oznacza jego dysocjatywną adsorpcję. W związku z tym wydaje się, że w

temperaturach 500 i 550 °C szybkość rozkładu amoniaku nie może być etapem limitującym proces azotowania? Etapem limitującym może być natomiast dyfuzja amoniaku do powierzchni katalizatora.

- Mam również wątpliwości związane z zastosowaniem modelu reakcji w obszarze adsorpcyjnym do wyjaśnienia zmian wielkości krystalitów nanokrystalicznego żelaza zachodzące podczas procesu azotowania. Omawiając w części literaturowej pracy ten model doktorantka stwierdziła, że:

„Zgodnie z tym modelem podczas procesów azotowania i nawęglania następuje wzrost średniego rozmiaru krystalitów” (str. 42), *„na początku reagują krystality małe, potem większe a na końcu największe”* (str. 41). Natomiast z rezultatów przedstawionych w rozdziale 14.1.1. wynika jednoznacznie, że podczas procesu azotowania średnia wielkość krystalitów maleje zarówno dla produktu jak i substratu reakcji. Ponadto, we wnioskach końcowych zostało stwierdzone, że: *„ W procesie azotowania nanokrystalicznego żelaza najpierw reagują krystality największe, a na końcu najmniejsze”* (str. 122).

- Szkoda, że doktorantka swoje badania ograniczyła tylko do jednej próbki nanokrystalicznego katalizatora. Na tej podstawie trudno dokonać uogólnień. Niemniej jestem ciekaw opinii doktorantki, czy w danej temperaturze stopień zaazotowania będzie zależny od składu chemicznego powierzchni nanokrystalitów żelaza? Jak mogą się zmieniać minimalne potencjały azotujące, przy których obserwowano pojawienie się określonych faz azotków dla nanokrystalicznego żelaza w zależności od średniego rozmiaru krystalitów? Jak będzie zmieniała się „szerokość” histerezy dla próbek o różnym rozmiarze krystalitów? Jak będą zamieniały się zakresy współistnienia faz na diagramie Lehrera i dla jakiego zakresu nanocząstek żelaza będą one powtarzalne?

- Na stronie 61 zostało stwierdzone, że:

„dyfuzja wewnątrz ziarna nie limituje szybkości procesu azotowania dla ziaren nanokrystalicznego żelaza poniżej 2,0 mm średnicy”

Czy nie ma tu błędu? Materiał o takiej średnicy ziaren trudno nazwać nanokrystalicznym. Jeżeli jest błąd, to, od jakiej średnicy ziaren proces dyfuzji limituje szybkości procesu azotowania?

Jak wspomniano wcześniej, praca jest napisana dobrze z uwzględnieniem starań o stronę graficzną. Wszystkie przedstawione w pracy rysunki oraz tabele są czytelne i dobrze

opisane. Niemniej autorce nie udało się uniknąć drobnych niezręczności, błędów, niejasnych sformułowań czy nieścisłości. Do obowiązków recenzenta należy ich odnotowanie. Wśród uchybień i błędów, które tego wymagają zauważyłem:

- nieprecyzyjne określenia dotyczące rozmiarów krystalitów, np. „krystality o dużych wielkościach” (str. 118) czy „duże rozmiary cząstek” (str. 96),
- na rysunku 17 i 42 brakuje opisu osi y,
- brak konsekwencji w numerowaniu równań,
- zastosowanie niewłaściwego czasu gramatycznego przy definiowaniu celów pracy,
- brak zdefiniowania stopnia zaazotowania,
- nieprecyzyjne podpisy pod rysunkami nr 11, 102, 105, 114,
- wniosek 5 na stronie 122 nie jest wnioskiem, a zdaniem podsumowującym.
- stwierdzenie *„Azotki metali przejściowych charakteryzują się wieloma właściwościami i w związku z tym, mają różnorakie zastosowanie w praktyce”*, każde ciało materialne charakteryzuje się wieloma właściwościami,
- podpisy rysunków i tytuły tabel nie kończą się kropką.

Inne uchybienia stylistyczne, błędy literowe czy wyrażenia nieprecyzyjne lub żargonowe użyte w recenzowanej pracy, których waga nie jest duża, nie zostały odnotowane w recenzji, ale naniósłem je na moim egzemplarzu pracy i przekazałem doktorantce.

Oczywiście wymienione niedoskonałości pracy nie podważają jej merytorycznej zawartości.

Wniosek końcowy

Praca nie budzi żadnych istotnych zastrzeżeń zarówno pod względem formalnym, jak i merytorycznym. Stwierdzam więc, że rozprawa doktorska **mgr inż. Izabeli Moszyńskiej** zgodnie z rozporządzeniem MENiS z dnia 15 stycznia 2004 (Dz. U. z 2004 r., nr 15 poz.128 z późniejszymi zmianami) oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 pozycja 595 z późniejszymi zmianami) w pełni odpowiada wymogom określonym przez wyżej wymienione ustawy. Zwracam się, więc do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z wnioskiem o **przyjęcie pracy** oraz dopuszczenie mgr inż. Izabeli Moszyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

.....*I. Kowal*.....