

















POLITECHNIKA SZCZECIŃSKA

Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej  
i Inżynierii Środowiska

# Badanie procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza

mgr inż. Rafał Wróbel

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem:  
prof. dr. hab. inż. Waleriana Arabczyka

Szczecin 2004

47995

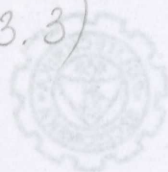


D

A-107

546.72'171.1: 544.4 (043.3)

POLITECHNIKA SZCZECIŃSKA



Instytut Chemii i Inżynierii Środowiska



CHI.16419

Biblioteka Główna  
Politechniki Szczecińskiej

CHI.16419



003-016419-00-0

Praca doktorska w dziedzinie inżynierii  
prof. dr hab. inż. Waldemar Anchojda

Styczeń 1994

D.472/2004

## CZĘŚĆ REFERATOWA

|                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Wstęp .....                                                   | 7  |
| 2. Metody anizowania i utrzymywania szkieł .....                 | 8  |
| 3. Charakterystyka układu żelazo-azot .....                      | 11 |
| 4. Układ fazowy żelazo-azot .....                                | 11 |
| 5. Charakterystyka fizyko-chemiczna faz układu żelazo-azot ..... | 16 |
| 6. Utrzymywanie szkieł żelaza w wyniku reakcji z gazem .....     | 20 |

## Podziękowania

|                                                      |    |
|------------------------------------------------------|----|
| 7.1 Dyfuzja .....                                    | 23 |
| 7.2 Adsorpcja i dysocjacja cząsteczki amoniaku ..... | 25 |

*Serdecznie Dziękuję:*

*prof. dr hab. inż. Walerianowi Arabczykowi za wieloletnią opiekę naukową, pomoc i dyskusję podczas prowadzenia badań;*

*dr hab. inż. Barbarze Grzmil za wprowadzenie w świat dyfrakcji promieni rentgenowskich;*

*prof. dr hab. inż. Kazimierzowi Kałuckiemu za konstruktywną krytykę mojej pracy;*

*dr hab. inż. Urszuli Narkiewicz za życzliwą i szczerą pomoc podczas redagowania publikacji w języku angielskim;*

*dr hab. inż. Agnieszce Pattek-Janczak z Uniwersytetu Jagiellońskiego za wykonanie badań Mössbauerowskich;*

*and last, but not least*

*mojej Żonie za cierpliwość i wyrozumiałość jakiej mi nie szczędziła podczas tworzenia tej pracy.*





## CZĘŚĆ REFERATOWA

|                                                                                     |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Wstęp .....</b>                                                               | <b>7</b>  |
| <b>2. Metody azotowania i otrzymywania azotków .....</b>                            | <b>8</b>  |
| <b>3. Charakterystyka układu żelazo-azot .....</b>                                  | <b>11</b> |
| 3.1 Układ fazowy żelazo-azot.....                                                   | 11        |
| 3.2. Charakterystyka fizyko-chemiczna faz układu żelazo-azot .....                  | 16        |
| <b>4. Otrzymywanie azotków żelaza w wyniku reakcji z gazem .....</b>                | <b>20</b> |
| 4.1 Informacje ogólne .....                                                         | 20        |
| 4.2. Elementarne etapy procesu azotowania żelaza amoniakiem .....                   | 22        |
| 4.2.1 Dyfuzja .....                                                                 | 23        |
| 4.2.2 Adsorpcja i dysocjacja cząsteczki amoniaku .....                              | 25        |
| 4.2.3 Reakcja z ciałem stałym .....                                                 | 25        |
| <b>5. Kinetyka procesu azotowania żelaza .....</b>                                  | <b>28</b> |
| 5.1. Wpływ pary wodnej na azotowanie katalizatora żelazowego .....                  | 30        |
| <b>6. Kinetyka katalitycznego rozkładu amoniaku na katalizatorze żelazowym ....</b> | <b>31</b> |
| 6.1. Wpływ pary wodnej na katalityczny rozkład amoniaku .....                       | 32        |
| <b>7. Stan równowagi w układzie żelazo-amoniak-wodór .....</b>                      | <b>33</b> |
| <b>8. Cel pracy .....</b>                                                           | <b>35</b> |

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

|                                                                               |           |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>9. Metody badawcze i aparatura .....</b>                                   | <b>37</b> |
| 9.1. Metoda spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP) .....      | 37        |
| 9.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) .....                           | 37        |
| 9.3. Transmisyjna Mikroskopia elektronowa (TEM) .....                         | 38        |
| 9.4. Termograwimetria (TG) .....                                              | 38        |
| 9.5. Pomiar powierzchni właściwej metodą desorpcji cieplnej gazów (BET) ..... | 39        |
| 9.6. Metoda spektroskopii Mössbauerowskiej .....                              | 39        |
| 9.7. Metoda dyfrakcji promieni rentgenowskich ( XRD) .....                    | 39        |
| 9.7.1. Określanie składu fazowego .....                                       | 40        |
| 9.7.2. Pomiar średniej wielkości krystalitów .....                            | 40        |
| 9.7.3. Precyzyjny pomiar stałych sieciowych .....                             | 41        |



|                                                                                                         |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 9.7.4. Określenie względnego udziału faz .....                                                          | 42        |
| <b>10. Charakterystyka badanego materiału .....</b>                                                     | <b>43</b> |
| 10.1 Opis ogólny .....                                                                                  | 43        |
| 10.1. Energia powierzchniowa żelaza .....                                                               | 48        |
| 10.2. Wyznaczenie rozkładu wielkości krystalitów .....                                                  | 48        |
| 10.3. Wyznaczenie wielkości powierzchni aktywnej .....                                                  | 49        |
| <b>11. Instalacja badawcza.....</b>                                                                     | <b>50</b> |
| 11. 1. Opis Instalacji .....                                                                            | 50        |
| 11.2. Wyznaczanie stężenia amoniaku w gazach .....                                                      | 53        |
| <b>12. Opis przeprowadzenia pomiarów.....</b>                                                           | <b>54</b> |
| 12.1. Redukcja formy preredukowanej katalizatora .....                                                  | 54        |
| 12.2. Azotowanie nanokrystalicznego żelaza .....                                                        | 54        |
| 12.3. Redukcja azotków żelaza .....                                                                     | 55        |
| 12.4. Rozkład azotków w atmosferze inertyj .....                                                        | 55        |
| 12.5. Stan równowagi .....                                                                              | 55        |
| 12.6. Badanie katalitycznego rozkładu amoniaku .....                                                    | 56        |
| 12.7. Badanie procesu adsorpcji pary wodnej na nanokrystalicznym żelazie .....                          | 56        |
| <b>13. Wyniki .....</b>                                                                                 | <b>56</b> |
| 13.1. Wpływ wielkości ziarna na katalityczny rozkład amoniaku .....                                     | 56        |
| 13.2. Azotowanie nanokrystalicznego żelaza .....                                                        | 57        |
| 13.3. Kinetyka azotowania .....                                                                         | 63        |
| 13.4. Dyskusja wyników .....                                                                            | 65        |
| 13.5. Modelowanie procesu, którego szybkość jest limitowana szybkością reakcji<br>powierzchniowej ..... | 67        |
| 13.5.1. Założenia modelu procesu .....                                                                  | 67        |
| 13.5.2. Pojedynczy krystalit .....                                                                      | 69        |
| 13.5.3. Zbiór izolowanych krystalitów .....                                                             | 72        |
| 13.5.4. Uwzględnienie przemiany fazowej .....                                                           | 73        |
| 13.5.5. Wpływ funkcji entalpii swobodnej segregacji $\Delta G$ .....                                    | 74        |
| 13.5.6. Wpływ rozkładu wielkości krystalitów .....                                                      | 76        |
| 13.6. Modelowanie procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza .....                                    | 77        |
| 13.6.1. Dopasowanie krzywej teoretycznej do eksperymentalnej .....                                      | 77        |
| 13.6.2. Dyskusja parametrów uzyskanych w wyniku modelowania .....                                       | 80        |
| 13.7. Badanie kinetyki redukcji azotków żelaza .....                                                    | 82        |

|                                                                                       |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 13.8. Badanie stanu równowagi .....                                                   | 87         |
| 13.9. Termiczny rozkład azotków .....                                                 | 88         |
| 13.10. Katalityczny rozkład amoniaku .....                                            | 89         |
| 13.11. Adsorpcja pary wodnej .....                                                    | 92         |
| <b>14. Podsumowanie .....</b>                                                         | <b>93</b>  |
| <b>15. Główne osiągnięcia w pracy .....</b>                                           | <b>94</b>  |
| <b>16. Wykaz publikacji .....</b>                                                     | <b>95</b>  |
| <b>Dodatek A – Metoda oznaczania rozkładu wielkości krystalitów .....</b>             | <b>96</b>  |
| <b>Dodatek B – Metoda wydzielania frakcji krystalitów o pożądanym rozmiarach.....</b> | <b>107</b> |
| <b>Dodatek C – Kody źródłowe programów .....</b>                                      | <b>110</b> |
| <b>Dodatek D - Elementy termodynamiki procesu segregacji.....</b>                     | <b>124</b> |
| <b>Spis literatury .....</b>                                                          | <b>127</b> |

- CZĘŚĆ REFERATOWA





## - CZĘŚĆ REFERATOWA

## CZĘŚĆ REFERATOWA





## 1. Wstęp

Proces azotowania stali, a tym samym otrzymywanie azotków żelaza, jest stosowany powszechnie w technologii obróbki cieplno-chemicznej ze względu na poprawę własności powierzchniowych bez zmiany własności wnętrza wyrobu. W wyniku azotowania rośnie twardość oraz odporność na korozję i ścieranie [Ull02]. Azotowane przedmioty ze stali mogą pracować w temperaturach do 850K dzięki czemu jednym z pierwszych zastosowań było wydłużenie czasu użytkowania narzędzi tnących. Proces azotowania może wydłużyć nawet pięciokrotnie czas użytkowania narzędzi [Chi83]. Jeżeli stal ma być stosowana na rdzenie transformatorów to stosowany jest proces odwrotny – odazotowanie stali w atmosferze wodoru [Oel67, Jen74].

Azotki żelaza stosowane są również ze względu na własności magnetyczne np. jako głowice magnetyczne do zapisu i odczytu danych oraz jako nośniki danych [Woh85, Xia94]. Własności magnetyczne zależą od rozmiarów ziaren materiału i ulegają istotnym zmianom przy nanometrowych rozmiarach. Dlatego ostatnio obserwowany jest wzrost zainteresowania nanokrystalicznymi materiałami magnetycznymi takimi jak tlenki i azotki żelaza [Ber01].

Azotki żelaza w postaci cienkich filmów stosuje się poza metalurgią również jako materiał do budowy przyrządów magnetycznych, pracujących w obszarach wysokich i średnich częstotliwości [Shi94, Nao93]. Azotki stosowane są także jako materiał na osłony silników spalinowych [Koi92].

Zjawiska związane z powstawaniem azotków metali nie są w zadawalający sposób zrozumiane. Wiele azotków metali posiada interesujące własności fizykochemiczne, ale ich otrzymanie w czystej postaci albo dużych ilościach jest obecnie bardzo trudne, albo wręcz niemożliwe. Przykładem może być tutaj azotek galu stosowany w produkcji niebieskich laserów, na który obecnie istnieje duże zapotrzebowanie, lecz otrzymanie go w niezdefektowanej formie wiąże się ze stosowaniem ogromnych ciśnień powyżej 2000 bar [Kar84]. Lepsze poznanie procesu powstawania i rozkładu azotków żelaza może być pomocne w zrozumieniu analogicznych procesów w przypadku innych metali. Zrozumienie zjawisk związanych z powstawaniem azotków może być także pomocne w zapobieganiu występowania zjawiska azotowania tam gdzie jest ono niekorzystne. Przykładem może być erozja



aparatury stalowej w wyniku powstawania grubych warstw azotków i ich łuszczenia się [Sat88a,Gri87].

Azotowanie stosowane w obróbce cieplno-chemicznej stali jest praktycznie prowadzone w sposób opracowany empirycznie, czyli ze słabym zrozumieniem zjawisk zachodzących w wyniku tego procesu. W azotowaniu gazowym stali stopowych, które są materiałami grubokrystalicznymi, można wyróżnić dwa etapy. W pierwszym etapie, w wyniku dysocjatywnej adsorpcji amoniaku, powstaje cienka warstwa azotku na powierzchni azotowanego przedmiotu. Na tym etapie dyfuzja azotu ze względu na niewielką grubość warstwy azotku jest szybka i szybkość procesu jest limitowana dysocjatywną adsorpcją amoniaku na powierzchni stalowego przedmiotu. W miarę trwania procesu wzrasta grubość warstwy azotku i szybkość dyfuzji azotu maleje. Etap drugi zaczyna się gdy dyfuzja poprzez warstewkę powstałego azotku zaczyna limitować szybkość procesu. W przypadku azotowania materiałów grubokrystalicznych etap pierwszy jest krótki, a przez to trudny do badania. W niniejszej pracy w badaniach stosowano żelazo nanokrystaliczne, na którym mogą powstać tylko cienkie warstwy azotku. Zastosowanie nanokrystalicznego żelaza umożliwiło dobranie takich warunków azotowania gazowego by cały proces przebiegał w etapie pierwszym. Prowadzenie procesu w etapie pierwszym umożliwia badanie zjawisk takich jak adsorpcja gazu, dysocjacja cząsteczki gazu na powierzchni, przemiany fazowe. Wszystkie te zjawiska występują w procesie azotowania grubokrystalicznej stali, ale ze względu na to, że etap pierwszy jest krótki są one trudne do badania.

## 2. Metody azotowania i otrzymywania azotków

W celu wytworzenia azotków metali konieczne jest doprowadzenie czynnika azotującego do kontaktu z metalem, oraz wytworzenie odpowiednich warunków do zajścia reakcji. Różne sposoby azotowania związane są z różnymi czynnikami azotującymi, oraz różnymi sposobami zapewniania warunków prowadzenia procesu.

Metody azotowania można podzielić na powszechnie stosowane w przemyśle oraz na laboratoryjne. Do metod stosowanych w przemyśle należą azotowanie gazowe, azotowanie w stopionych solach oraz azotowanie jonowe.

W azotowaniu gazowym czynnikiem azotującym jest zazwyczaj mieszanina amoniakalno-azotowo-wodorowa. W warunkach przemysłowych proces azotowania



proceedzi się w zakresie temperatur 750-800 K [Haf87, Mon90]. Zaletą azotowania gazowego jest łatwość regulowania szybkości procesu poprzez zmianę temperatury lub stężenia czynnika azotującego. Poprzez dobranie odpowiedniego stężenia amoniaku w mieszaninie azotującej można otrzymać azotki żelaza  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>3-2</sub>N,  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N [Leh30a, Met78].

Często proces otrzymywania azotków żelaza powiązany jest z równoległym wprowadzaniem do sieci żelaza atomów węgla czyli tzw. cyjanowaniem. Jeden ze sposobów cyjanowania polega na azotowaniu w stopionych solach, najczęściej cyjanianów sodu lub potasu [Deg63, Deg64, The75]. Proces prowadzony jest w temperaturze 850 K. Cyjanian ulega katalitycznemu rozkładowi na powierzchni przedmiotu, a uwolniony w tej reakcji azot atomowy dyfunduje do wnętrza przedmiotu [Per02].

Proces azotowania można prowadzić azotem po wcześniejszym jego zjonizowaniu – tzw. *azotowanie jonowe* lub *azotowanie plazmowe*. Azotowanie jonowe polega na wytwarzaniu warstw azotków poprzez bombardowanie powierzchni jonami azotu (ang. - Ion implantation), [Vre92]. Ze względu na wysokie energie kinetyczne jonów azotu (0,1-0,7 MeV) możliwe jest wytworzenie metastabilnych azotków żelaza, których nie można wytworzyć sposobami tradycyjnymi. Grubość warstwy można zmieniać w granicach 1 nm do kilku  $\mu$ m, zależnie od energii padającej wiązki. Poza tym grubość warstwy można z dużą dokładnością przewidzieć na podstawie istniejących teorii oddziaływania jonów z materią [Enc93].

Szczególnym przypadkiem azotowania jonowego jest *azotowanie plazmowe*, polegające na poddaniu powierzchni metalu działaniu plazmy azotowej. Uzyskane warstwy są w dużym stopniu zdefektowane ze względu na towarzyszące azotowaniu rozpylanie powierzchni materiału (ang. - sputtering) [Enc93].

Oprócz powyższych stosowanych w przemyśle metod otrzymywania azotków istnieją metody laboratoryjne, które przeważnie ze względów ekonomicznych nie są stosowane na szeroką skalę. Jedną z takich metod jest technika *reaktywnego katodowego napyłania* (ang. - reactive sputtering). Technika katodowego napyłania polega na bombardowaniu jonami argonu materiału, którym napyłany jest nośnik. W wyniku bombardowania atomy materiału są wybijane i uzyskują dodatni ładunek. Nośnik, na którym wytwarzana jest warstwa jest jednocześnie katodą, przez co przyciąga ładunki dodatnie. Proces prowadzi się przy niskich ciśnieniach. Jeżeli w komorze, w której prowadzony jest proces będzie się znajdował reaktywny gaz



to będzie on reagował z materiałem, którym się napyła. Filmy azotków otrzymane metodą reaktywnego katodowego napyłania są najczęściej stekstrowane [Bre97]. W Pracy [Bar01] badano wpływ napyłania katodowego na własności powierzchni przedmiotów przeznaczonych do azotowania gazowego. Stwierdzono, że wstępne napyłanie katodowe przedmiotów stalowych przyspiesza proces powstawania warstw azotków w procesie azotowania gazowego.

Inną techniką wytwarzania warstw azotków jest technika *narastania epitaksjalnego*. Materiał potrzebny do wytworzenia warstwy azotków - żelazo oraz czynnik azotujący, są dostarczane poprzez fazę gazową w postaci związków chemicznych lub atomowej [Kom90], (ang. - VPE Vapor Phase Epitaxy). Materiał może być dostarczony także jako tzw. wiązka molekularna w warunkach wysokiej próżni (ang. - MBE Molecular Beam Epitaxy) [Ull02]. Proces narastania epitaksjalnego prowadzi się w próżni, na podłożu o parametrach sieci zbliżonych do sieci otrzymywanego azotku.

Techniką umożliwiającą wytwarzanie azotków metali w dużych ilościach jest *azotowanie mechano-chemiczne*. Polega ono na prowadzeniu procesu azotowania z jednoczesnym mieleniem materiału np. w młynie kulowym. W wyniku mielenia punktowo wytwarzane są warunki wysokich ciśnień i temperatur tzw. *hot spots*, które sprawiają, że możliwe jest otrzymanie materiałów niemożliwych do wytworzenia tradycyjnymi metodami. Duża liczba zmiennych wpływających na własności produktu końcowego (np. rozmiary kul w młynie, czas i szybkość mielenia, typ atmosfery azotującej itd.) sprawiają, że w literaturze jest wiele wyników doświadczalnych otrzymywania azotków, ale zrozumienie zjawisk odpowiedzialnych za przebieg procesu jest niewielkie [Che99,Koy91,Koy92]. Zastosowanie żelaza w postaci nanokrystalicznej przyspiesza reakcję azotowania prowadzonego mechano-chemicznie [Kac95].

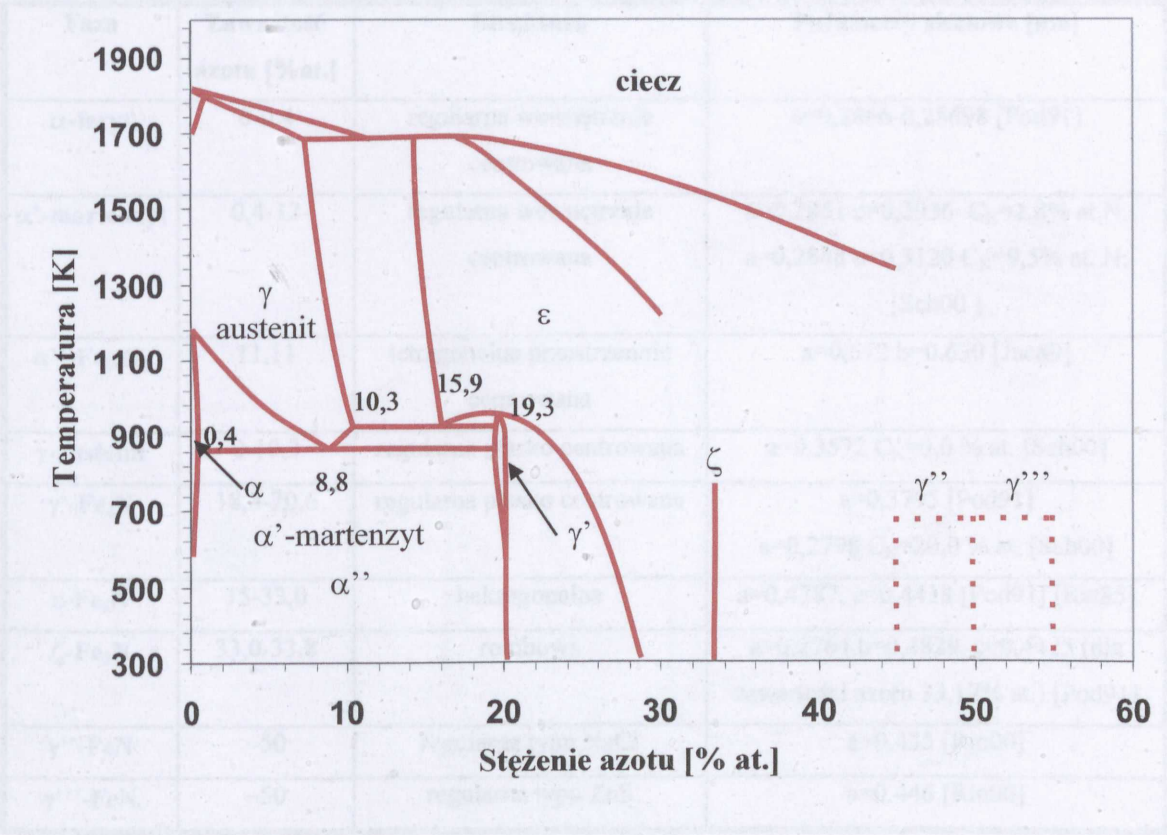
Oprócz powyżej wymienionych technik powstało wiele ich odmian, charakterystycznych ze względu na sposób doprowadzania energii do układu. Na przykład reakcja z diazotem aktywowanym w pobliżu powierzchni żelaza wiązką laserową [Sch02, Sch95, Cal90]. Innym sposobem dostarczenia energii i dysocjacji cząstki jest przepuszczanie czynnika azotującego przez rozgrzaną dyszę [Mij98], lub poprzez wytworzenie plazmy w gazie mikrofalami [Gra03].



### 3. Charakterystyka układu żelazo-azot

#### 3.1. Układ fazowy żelazo-azot

Układ żelazo-azot jest intensywnie badany od przeszło 150 lat. Reakcja żelaza z gazowym amoniakiem została pierwszy raz zaobserwowana przez Savarta w 1828 roku [Sav28]. Struktura powstających w ten sposób azotków żelaza była badana przez Hägga w pierwszej połowie ubiegłego wieku [Hag28,Hag28]. Termodynamika układu żelazo-zot była badana teoretycznie i empirycznie przez Frya [Fry23,Fry23] i Lehrera [Leh30,Leh30]. Pierwszą szczegółową analizę układu żelazo-azot wraz z usystematyzowaniem ówczesnego stanu wiedzy przeprowadził Jack [Jac48, Jac48, Jac50, Jac51, Jac51, Jac52, Jac73]. Jack stwierdził występowanie w układzie żelazo-azot stałych roztworów międzywęzłowych jak i związków  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>3-2</sub>N,  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N. W latach pięćdziesiątych na podstawie prac własnych jak i innych badaczy [Leh30, Leh30,Eis30, Par50] Jack opracował powszechnie uznawany układ fazowy żelazo-azot.



Rys. 1. Układ fazowy żelazo-azot [Wri87,Gui94].

Jedynymi różnicami układu fazowego podanego przez Jacka z obecnie akceptowanym układem podanym przez Wriedta, Gokcena i Nafziger [Wri87],



sprawdają się do węższych przedziałów występowania faz  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N i  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N. Istnieją jednak rozbieżności wyników co do wyglądu układu żelazo-azot w obszarach trudnych do badania. Dla przykładu wg. pracy [Mar02] poniżej temperatury 487K faza  $\alpha$  współlistnieje z fazą  $\epsilon$ , a nie z  $\gamma'$ .

Na rysunku 1 przedstawiony został układ fazowy Fe-N Wriedta, Gokcena i Nafziger rozszerzony teoretycznie powyżej temperatury 1200 K [Wri87,Gui94]. Układ składa się z roztworów międzywęzłowych ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ ), związków chemicznych ( $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N) i faz metastabilnych ( $\alpha'$ -martenzyt,  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>). Na rysunku naniesione zostały wartości stężeń atomowych azotu, odpowiadające punktom potrójnym (punkty wspólne dla trzech linii).

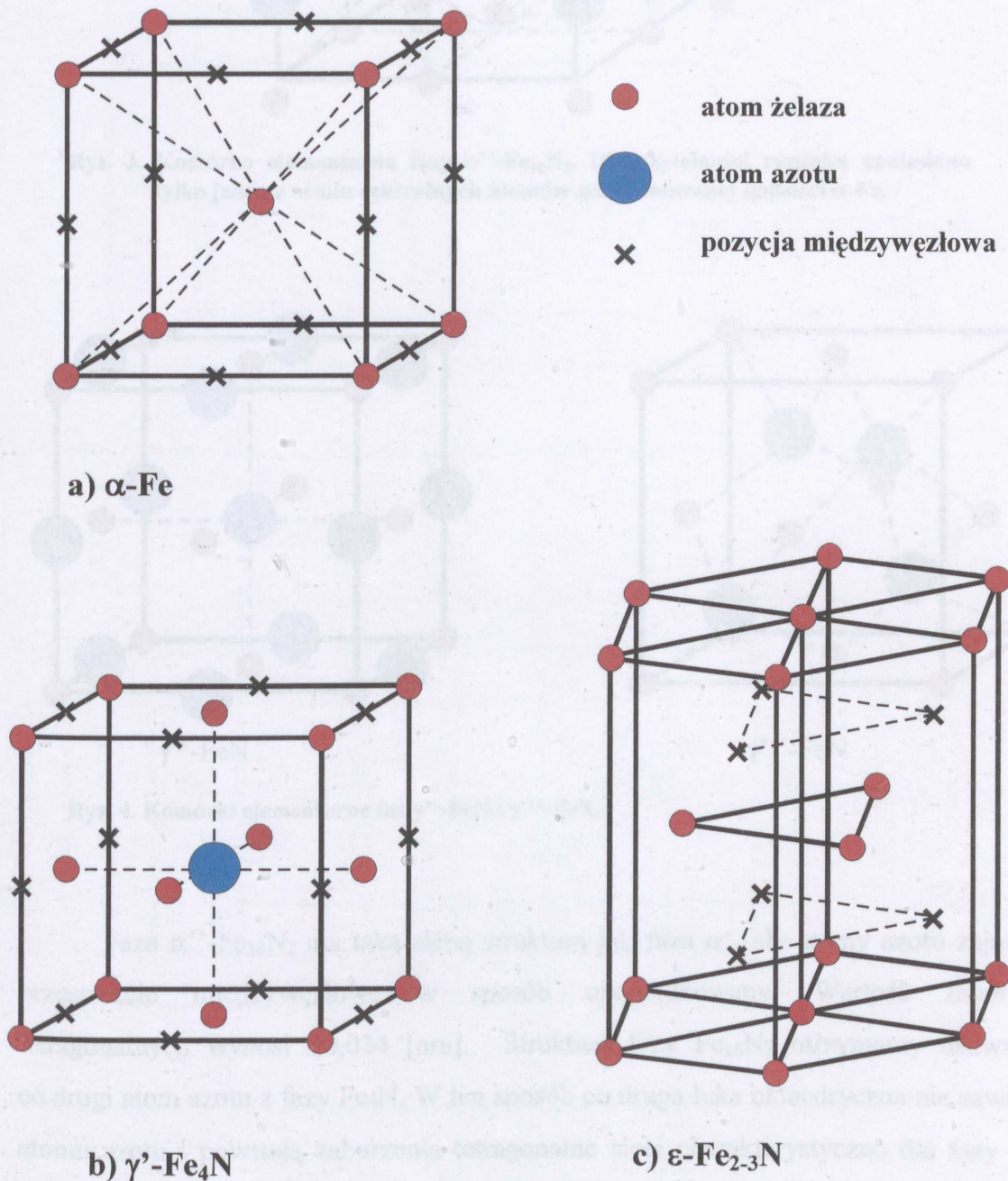
Komórki elementarne faz,  $\alpha$ -Fe,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>3-2</sub>N,  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>,  $\gamma''$ -FeN i  $\gamma'''$ -FeN przedstawiono na rysunkach odpowiednio 2,3 i 4. Charakterystykę faz układu żelazo-azot oraz odpowiadające im typy struktury zamieszczono w tabeli 1.

| Faza                                        | Zawartość azotu [%at.] | Struktura                             | Parametry sieciowe [nm]                                                                         |
|---------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\alpha$ -feryt                             | 0-0,4                  | regularna wewnątrznie centrowana      | $a=0,2866-0,28698$ [Pod91]                                                                      |
| $\alpha'$ -martenzyt                        | 0,4-12                 | regularna wewnątrznie centrowana      | $a=0,2861$ $c=0,2936$ $C_N=2,8\%$ at.N.<br>$a=0,2848$ $c=0,3120$ $C_N=9,5\%$ at. N.<br>[Sch00 ] |
| $\alpha''$ -Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub> | 11,11                  | tetragonalna przestrzennie centrowana | $a=0,572$ $b=0,630$ [Jac89]                                                                     |
| $\gamma$ -austenit                          | 0-10,3                 | regularna płasko centrowana           | $a=0,3572$ $C_N=0,0\%$ at. [Sch00]                                                              |
| $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N                | 18,8-20,6              | regularna płasko centrowana           | $a=0,3795$ [Pod91]<br>$a=0,2798$ $C_N=20,0\%$ at. [Sch00]                                       |
| $\epsilon$ -Fe <sub>x</sub> N               | 15-33,0                | heksagonalna                          | $a=0,4787$ , $c=0,4418$ [Pod91] [Rat85]                                                         |
| $\zeta$ -Fe <sub>2</sub> N                  | 33,0-33,8              | rombowa                               | $a=0,2764$ , $b=0,4829$ , $c=0,4425$ (dla zawartości azotu 33,17% at.) [Pod91]                  |
| $\gamma''$ -FeN                             | ~50                    | regularna typu NaCl                   | $a=0,435$ [Rin00]                                                                               |
| $\gamma'''$ -FeN                            | ~50                    | regularna typu ZnS                    | $a=0,446$ [Rin00]                                                                               |

Tabela 1. Charakterystyka faz żelazo-azot.

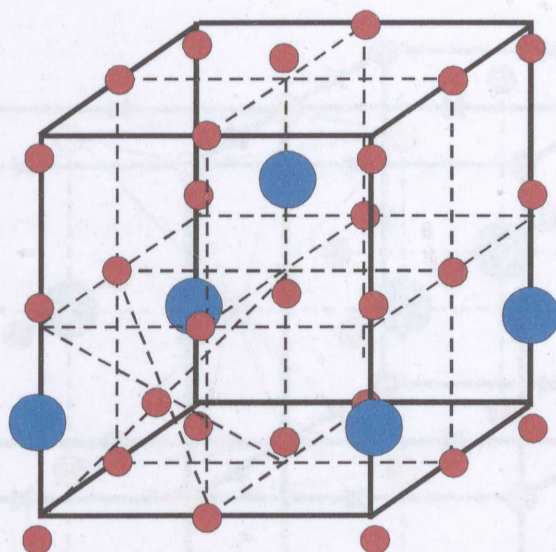
Maksymalna rozpuszczalność azotu w  $\alpha$ -Fe wynosi 0,4 % at. w temperaturze 865K [Sch02, Fas76]. Przy wyższych stężeniach azotu komórka elementarna regularna

wewnętrznie centrowana (bcc) ulega zaburzeniom tetragonalnym [Sch02], tzn. atomy żelaza są przesunięte w kierunku „z”, tak jak to ma miejsce w przypadku fazy  $\alpha'$ . Taka faza jest nazywana fazą  $\alpha'$  (typ struktury bct). W fazie  $\alpha'$  przestrzenie międzywęzłowe są obsadzone przez atomy azotu w sposób przypadkowy, tworząc roztwór stały azotu w  $\alpha'$ -żelazie.

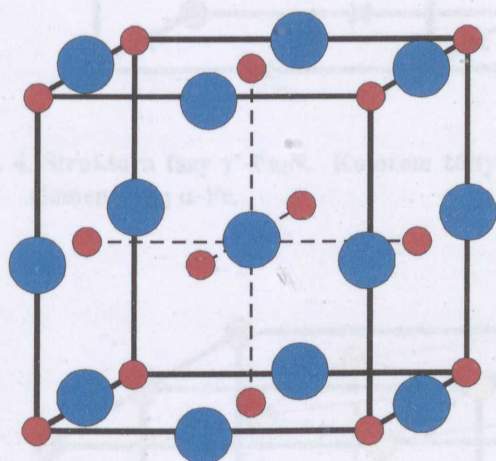


Rys. 2. Komórki elementarne faz: a)  $\alpha$ -Fe, b)  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, c)  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N.

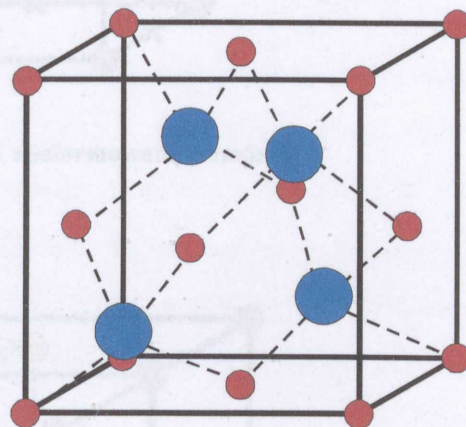




Rys. 3. Komórka elementarna fazy  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ . Dla czytelności rysunku naniesiono tylko jeden z ośmiu centralnych atomów zdeformowanej podsieci  $\alpha\text{-Fe}$ .



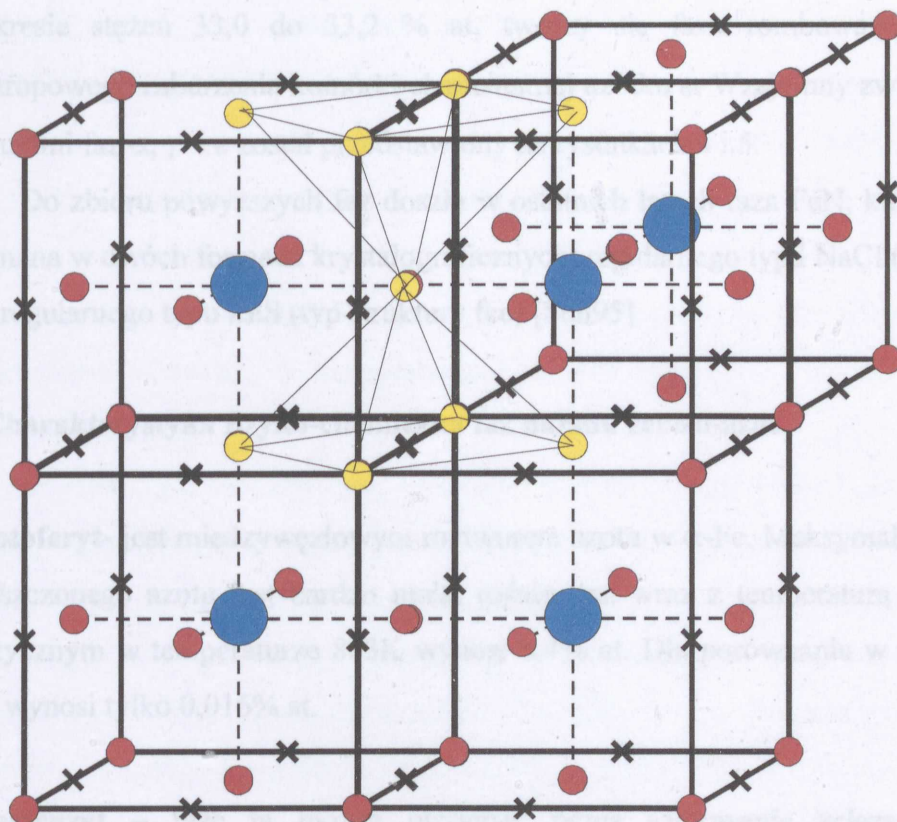
$\gamma''\text{-FeN}$



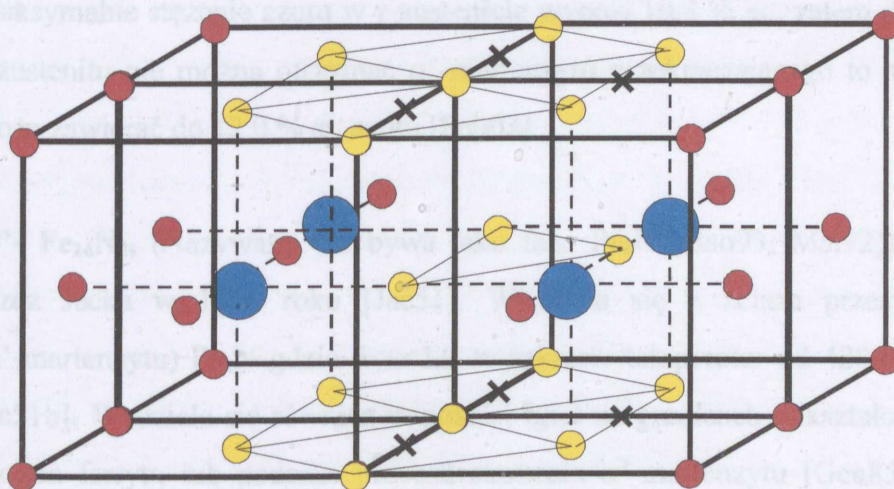
$\gamma'''\text{-FeN}$

Rys. 4. Komórki elementarne faz  $\gamma''\text{-FeN}$  i  $\gamma'''\text{-FeN}$ .

Faza  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  ma taką samą strukturę jak faza  $\alpha'$ , ale atomy azotu zajmują przestrzenie międzywęzłowe w sposób uporządkowany. Wartość zaburzeń tetragonalnych wynosi  $\pm 0,034$  [nm]. Strukturę fazy  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  otrzymamy usuwając co drugi atom azotu z fazy  $\text{Fe}_4\text{N}$ . W ten sposób co druga luka oktaedryczna nie zawiera atomu azotu i powstają zaburzenia tetragonalne sieci charakterystyczne dla fazy  $\alpha''$  [Coe94a]. Przy wyższych stężeniach azotu podsieć żelaza ulega transformacji z typu regularnego wewnątrznie centrowanego w typ regularny płasko centrowany (typ struktury fcc).



Rys. 4. Struktura fazy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Kolorem żółtym wyróżniono zdeformowaną komórkę elementarną  $\alpha$ -Fe.



Rys. 5. Struktura fazy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Kolorem żółtym wyróżniono zdeformowaną komórkę elementarną  $\epsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N.

Taką strukturę ma faza  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N (Rys. 2b). Przy jeszcze wyższych stężeniach azotu podsić żelaza ulega transformacji w podsić heksagonalną (typ struktury hcp) i jest nazywana fazą  $\epsilon$ . Faza  $\epsilon$  może zawierać azot w zakresie stężeń od 15% do 33% at.



W zakresie stężeń 33,0 do 33,2 % at. tworzy się faza rombowa  $\xi$  w wyniku anizotropowego zaburzenia komórki elementarnej azotku  $\epsilon$ . Wzajemny związek między strukturami faz  $\alpha$ ,  $\gamma$  i  $\epsilon$  został przedstawiony na rysunkach 4 i 5.

Do zbioru powyższych faz doszła w ostatnich latach faza FeN, która może być otrzymana w dwóch formach krystalograficznych: regularnego typu NaCl (typ struktury fcc) i regularnego typu ZnS (typ struktury fcc) [Sch95].

### 3.2. Charakterystyka fizyko-chemiczna faz układu żelazo-azot

**$\alpha$ -Azotoferyt** - jest międzywęzłowym roztworem azotu w  $\alpha$ -Fe. Maksymalna zawartość rozpuszczonego azotu jest bardzo mała, rośnie ona wraz z temperaturą i w punkcie eutektycznym w temperaturze 863K wynosi 0,4% at. Dla porównania w temperaturze 470K wynosi tylko 0,016% at.

**$\alpha'$ -martenzyt** – fazę tą można otrzymać przez azotowanie żelaza mieszaniną amoniakalno-wodorową o stosunku objętościowym od 1:7 do 1:10 w temperaturze 920-970K, a następnie szybkie schłodzenie powstałego  $\gamma$ -austenitu [Met94]. W ten sposób powstaje  $\alpha'$ -martenzyt, który jest metastabilny w temperaturze pokojowej. Maksymalne stężenie azotu w  $\gamma$ -austenicie wynosi 10,3 % at., zatem drogą schładzania  $\gamma$ -austenitu nie można otrzymać  $\alpha'$ -martenzytu przekraczającego to stężenie. Faza  $\alpha'$  może zawierać do 12,0 % at. azotu [Sch02].

**$\alpha''$ -  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$** , (Nazywany też bywa jako faza  $\text{Fe}_8\text{N}$  [Bao93, Mat92]). Został odkryty przez Jacka w 1951 roku [Jac51]. Wydziela się z żelaza przesyconego azotem ( $\alpha'$ -martenzytu)  $\text{Fe}_x\text{N}$  gdzie  $6 < x < 11$ , w zakresie temperatur od 420 do 570K [Met94, Jac51b]. Wydziela się również w postaci igieł na granicach odkształceń przesyconego azotem ferrytu lub podczas procesu starzenia  $\alpha'$ -martenzytu [Gen85, Sat88b, Wat89, Wat91a, Wat91b]. Próby wytworzenia  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  na drodze reakcji  $\alpha$ -Fe i  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  nie powiodły się [Bao93]. Otrzymanie czystej fazy jak dotąd udało się jedynie w postaci cienkich filmów osadzonych na substratach takich jak MgO(100) [Nak89, Tak93, Sug94], GaAs(100) [Kom89],  $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}(100)$  [Kom91]. W wyniku azotowania cienkich folii żelaznych otrzymano 40% udział fazy  $\alpha''$  [Coe94b]. Drogą azotowania proszków o rozmiarach krystalitów 6-9  $\mu\text{m}$  uzyskano 50% udział fazy  $\alpha''$  [Met94].



W przypadku proszków o mniejszych cząstkach uzyskano co najwyżej 38% udział fazy  $\alpha''$  [Met94]. Nie jest możliwe otrzymanie zawartości azotu w  $\gamma$ -austenicie tak dużej jak 11,11 % at. (Stężenie azotu odpowiadające stechiometrycznemu azotkowi  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ ), a tym samym nie można otrzymać czystej fazy  $\alpha''$  drogą szybkiego schładzania  $\gamma$ -austenitu i wygrzewania  $\alpha'$ -martenzytu [Met94]. Autorzy pracy [Kun90] stwierdzają, że nie jest możliwe powstawanie fazy  $\alpha''$  z  $\alpha$ -Fe i gazowej mieszaniny azotującej amoniakalno-wodorowej. W temperaturze 420-470K faza  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  ulega rozpadowi do azotku  $\text{Fe}_4\text{N}$  i żelaza.

W roku 1972 stwierdzono, że  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  wytworzone w postaci filmu wykazuje moment magnetyczny  $2,9 \mu_B$  na atom żelaza [Kim72]. Wartość ta jest dużo większa niż oszacowana z eksperymentalnej zależności Slater'a-Paulinga dla stopów metali przejściowych. Dla porównania zmierzony eksperymentalnie moment magnetyczny  $\alpha$ -żelaza wynosi  $2,22 \mu_B$  na atom żelaza [Kwo99]. W nowszej pracy potwierdzono występowanie dużego momentu magnetycznego [Sug91]. Wielu innych badaczy badało własności magnetyczne fazy  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  [Coe94a, Met94, Wal94, Tak94, Nak97, Abd03]. Z kolei w pracy [Tak93] stwierdzono, że film  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  nie wykazuje dużego momentu magnetycznego, a powtórzony eksperyment z pracy [Kim72] nie prowadził do powstania  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  [Tak91]. Wielu badaczy wykonało obliczenia teoretyczne układu Fe-N w celu wyjaśnienia występowania tak dużego momentu magnetycznego [Sak91, Min92, Ish92, Coe93a, Umi96]. Otrzymane przez nich wyniki dla fazy  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  wynoszą od  $2,37$  do  $2,50 \mu_B$  na atom żelaza. Wartości te są znacznie mniejsze od otrzymanych eksperymentalnie do  $3,5 \mu_B$  na atom żelaza [Kim72, Nak90, Gao93, Kom90, Kom91, Xia94, Sug91]. Jak dotąd nie udało się jednoznacznie wyjaśnić przyczyny występowania tak dużego momentu magnetycznego w azotku  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ . W pracy [Coe93b] sugeruje się, że w obliczu rozbieżności w wynikach różnych badaczy duża wartość momentu magnetycznego fazy  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  może być wynikiem błędów pomiarowych, a nie wynikać z rzeczywistych własności tej fazy.



### $\gamma$ -austenit

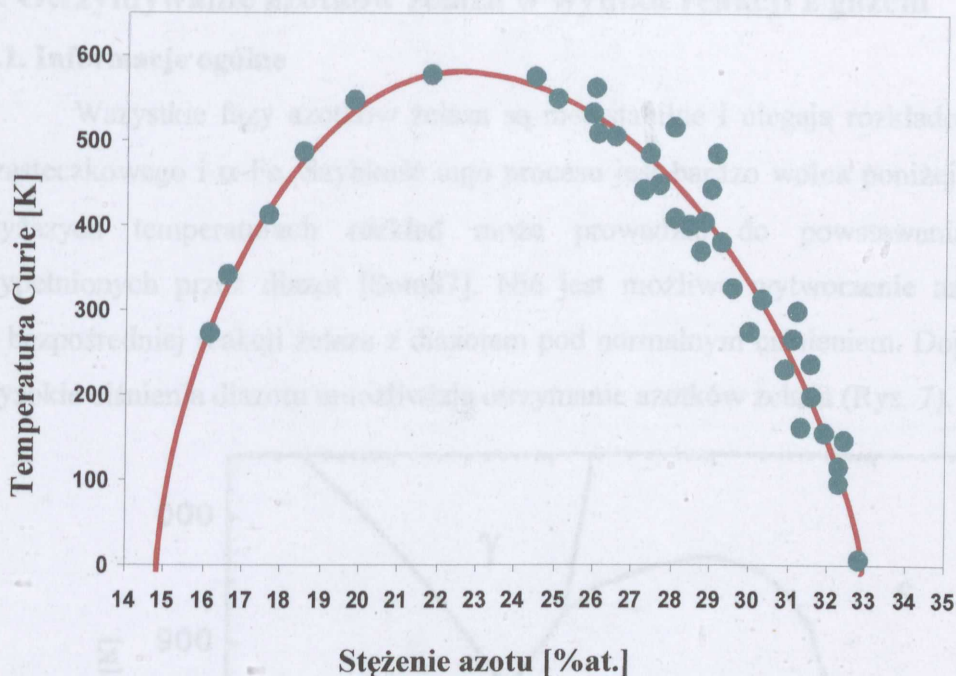
Jest roztworem międzywęzłowym azotu w  $\gamma$ -żelazie. Maksymalna rozpuszczalność azotu w  $\gamma$ -Fe jest w temperaturze 923K i wynosi 10,3 % at. Poniżej temperatury 863K faza  $\gamma$  rozpada się na azotek  $\text{Fe}_4\text{N}$  (faza  $\gamma'$ ) i azotoferyt (faza  $\alpha$ ).

$\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  Azotek ten jest pod względem odporności termicznej azotków w inertej atmosferze najtrwalszy. Ulega on rozkładowi w temperaturze 640K do żelaza i diazotu. Azotek  $\text{Fe}_4\text{N}$  jest określany jako faza  $\gamma'$ , ze względu na taki sam typ ułożenia atomów żelaza jak w żelazie  $\gamma$ . Zawartość azotu w azotku  $\text{Fe}_4\text{N}$  może odbiegać od stechiometrycznego i zawierać się w granicach od 5,7 do 6,1 %wag (tzw. obszar homogeniczności). Ze wzrostem temperatury zmienia się obszar homogeniczności, w temperaturze 673K zawartość azotu waha się w granicach 19,13 do 20,57 % at.; w 773K - 19,13-20,29 % at., w 873K - 18,83-20,00 % at., w 953K - 19,42 - 19,71 % at. [Pod91]. Ciepło tworzenia fazy  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  wynosi -10,68 [kJ/mol] [Per02].

Azotek  $\text{Fe}_4\text{N}$  można otrzymać przez wygrzewanie w 680K, mieszaniny  $\text{Fe}_2\text{N}$  i żelaza oraz przez termiczny rozkład  $\text{Fe}_2\text{N}$  w temperaturze 650K [Sam69].  $\text{Fe}_4\text{N}$  z domieszką  $\text{Fe}_3\text{N}$  otrzymuje się w reakcji wodorotlenków lub szczawianów żelaza z mieszaniną amoniakalno-wodorową przy zawartości amoniaku w mieszaninie azotującej w granicach 50-70% [Sam78]. Jeżeli mieszanina azotująca zawiera tylko 30-50% amoniaku, to w reakcji z wodorotlenkami lub szczawianami powstaje azotek  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  zawierający domieszkę azotowanego  $\alpha$ -żelaza.

$\epsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$ , można otrzymać przez termiczny rozkład  $\text{Fe}_2\text{N}$  w temperaturze 600K. Do tworzenia  $\epsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$  prowadzi również termiczny rozkład  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  w temperaturze 870K w strumieniu amoniaku [Fun64]. Azotek  $\text{Fe}_3\text{N}$  otrzymuje się również poprzez azotowanie wodorotlenków lub szczawianów żelaza mieszaniną amoniakalno-wodorową, przy zawartości  $\text{NH}_3$  w gazowej mieszaninie wynoszącej więcej niż 70% [Thi73]. Azotek  $\text{Fe}_3\text{N}$  w inertej atmosferze ulega rozkładowi do azotku  $\text{Fe}_4\text{N}$  i diazotu powyżej 620K. Temperatura Curie fazy epsilon zmienia się wraz z zawartością azotu od 535K w przypadku  $\text{Fe}_3\text{N}$  do 0K dla  $\text{Fe}_2\text{N}$  [Wri87] co przedstawiono na rysunku 6.





Rys. 6. Temperatura Cuire dla fazy  $\epsilon$  [Wri87].

$\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  można otrzymać podczas azotowania żelaza w atmosferze amoniaku. Rozkład termiczny  $\text{Fe}_2\text{N}$  do azotku  $\text{Fe}_3\text{N}$  i diazotu następuje powyżej 600K. Odporność termiczna  $\text{Fe}_2\text{N}$  w atmosferze wodoru jest mniejsza. Redukcja  $\text{Fe}_2\text{N}$  jest już zauważalna w temperaturze 470K. Proces utleniania  $\text{Fe}_2\text{N}$  do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  w powietrzu zachodzi już w temperaturze 470K. Azotek  $\text{Fe}_2\text{N}$  nie jest odporny na działanie stężonych i rozcieńczonych kwasów ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ), alkaliów oraz chloru i bromu. W reakcji z węglem w temperaturze 670K tworzy się węglik  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ . Entalpia tworzenia azotku  $\text{Fe}_2\text{N}$  wynosi +10,9 kJ/mol [Bab03, Smi92]. W innym źródle podają entalpię tworzenia  $\text{Fe}_2\text{N}$  -3,8 kJ/mol [Lan99].

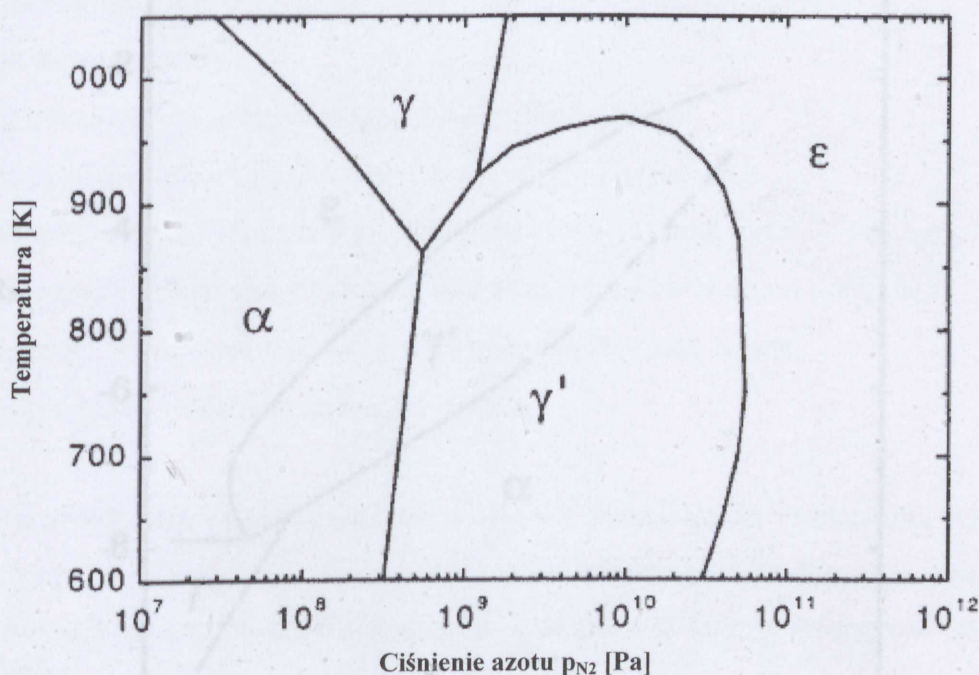
$\gamma''$ -FeN  $\gamma'''$ -FeN Fazy te otrzymano jak dotąd jedynie w postaci filmów, co pozwoliło na określenie struktury krystalograficznej [Kaw99, Nak91, Ris96, Ris98, Ris00]. W pracy [May98] podano metodę otrzymywania czystej fazy FeN w postaci filmu metodą reaktywnego napylania katodowego (reactive sputtering). Faza FeN jest stabilna do temperatury 623K zarówno w próżni jak i w atmosferze amoniaku, natomiast w atmosferze wodoru struktura FeN jest stabilna do 523K [Ris00].



## 4. Otrzymywanie azotków żelaza w wyniku reakcji z gazem

### 4.1. Informacje ogólne

Wszystkie fazy azotków żelaza są metastabilne i ulegają rozkładowi do azotu cząsteczkowego i  $\alpha$ -Fe. Szybkość tego procesu jest bardzo wolna poniżej 673K. Przy wyższych temperaturach rozkład może prowadzić do powstawania defektów wypełnionych przez diazot [Som87]. Nie jest możliwe wytworzenie azotku żelaza w bezpośredniej reakcji żelaza z diazotem pod normalnym ciśnieniem. Dopiero bardzo wysokie ciśnienia diazotu umożliwiają otrzymanie azotków żelaza (Rys. 7).



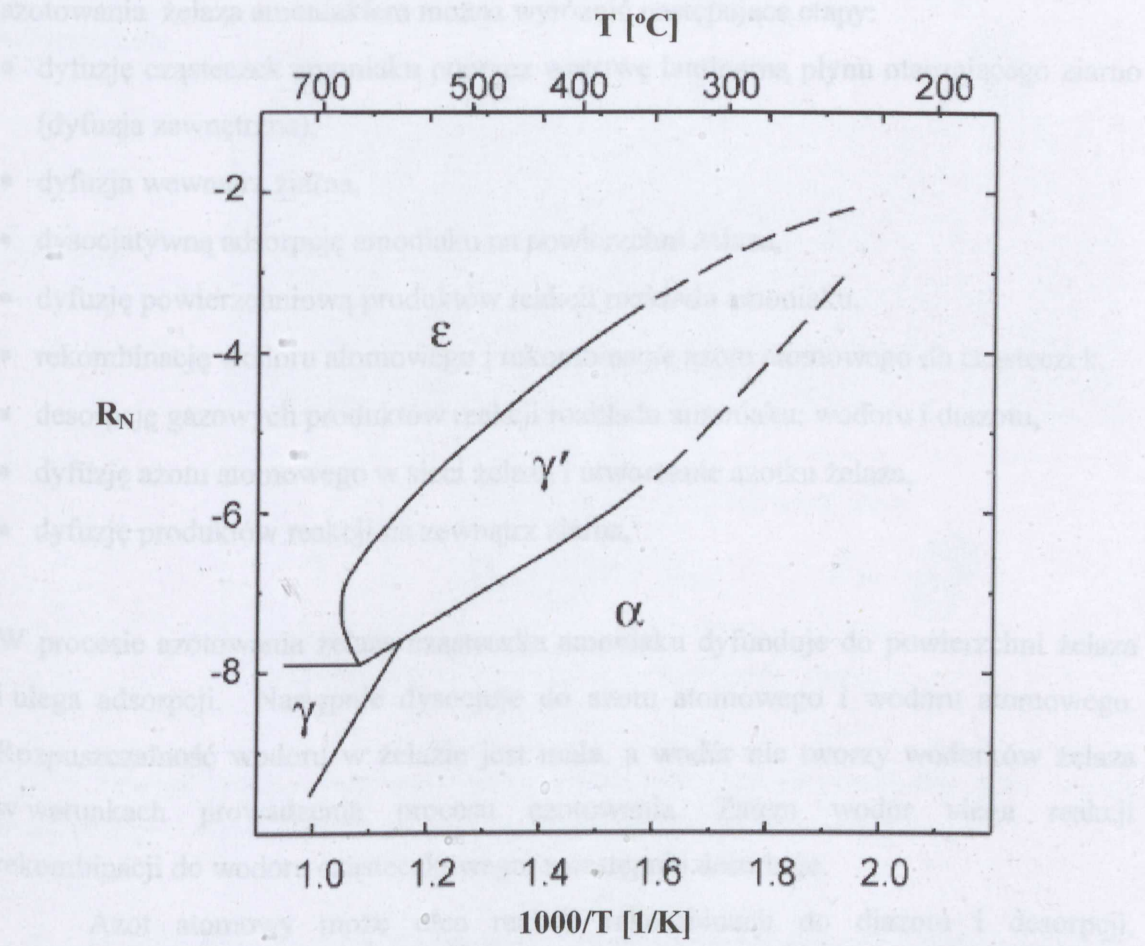
Rys. 7. Diagram T-p dla gazowego azotu ( $N_2$ ) i żelaza [Du93].

W temperaturze 600K faza  $\gamma'$  powstaje powyżej ciśnienia 2000 bar, a faza  $\epsilon$  powyżej 200 000 bar. Tak niska reaktywność cząsteczki azotu związana jest z bardzo wysoką energią potrzebną do zerwania potrójnego wiązania w cząsteczce (950 kJ/mol) [Per02]. Dlatego w procesie azotowania stosuje się reakcję z mieszaniną gazową amoniakalno-wodorową, w wyniku której można otrzymać fazy  $\gamma'$ ,  $\epsilon$ ,  $\zeta$  oraz przekształcać jedną z tych faz w inną [Leh30a]. Współrzędne termodynamiczne występowania faz  $\alpha$ ,  $\gamma'$ ,  $\epsilon$  opisuje diagram Lehrer'a [Leh30a, Mał98] przedstawiony na rysunku 8. Na osi rzędnych odłożono potencjał azotujący mieszaniny azotującej amoniakalno-wodorowej  $R_N$  zdefiniowany zależnością 1.

$$R_N = \ln \frac{p_{NH_3}^{\frac{1}{3}}}{p_{H_2}^{\frac{1}{2}}}$$

(1)

Prężności amoniaku i wodoru są wyrażone w Pascalach.



Rys. 8. Diagram Lehrera.

Z diagramu Lehrera wynika, że przy danej aktywności mieszaniny azotującej i stałej temperaturze, istnieje tylko jedna faza azotku żelaza bądź roztworu azotu w żelazie. Natomiast przejściu jednej fazy w drugą w danej temperaturze odpowiada ściśle określona aktywność mieszaniny azotującej.



#### 4.2. Elementarne etapy procesu azotowania żelaza amoniakiem

Proces azotowania żelaza amoniakiem jest związany z procesem rozkładu amoniaku do diazotu i wodoru. Proces rozkładu amoniaku w fazie gazowej w umiarkowanych temperaturach zachodzi bardzo powoli. Katalizatorami tej reakcji są m.in. powierzchnie metali przejściowych takich jak żelazo. Podczas procesu azotowania żelaza amoniakiem można wyróżnić następujące etapy:

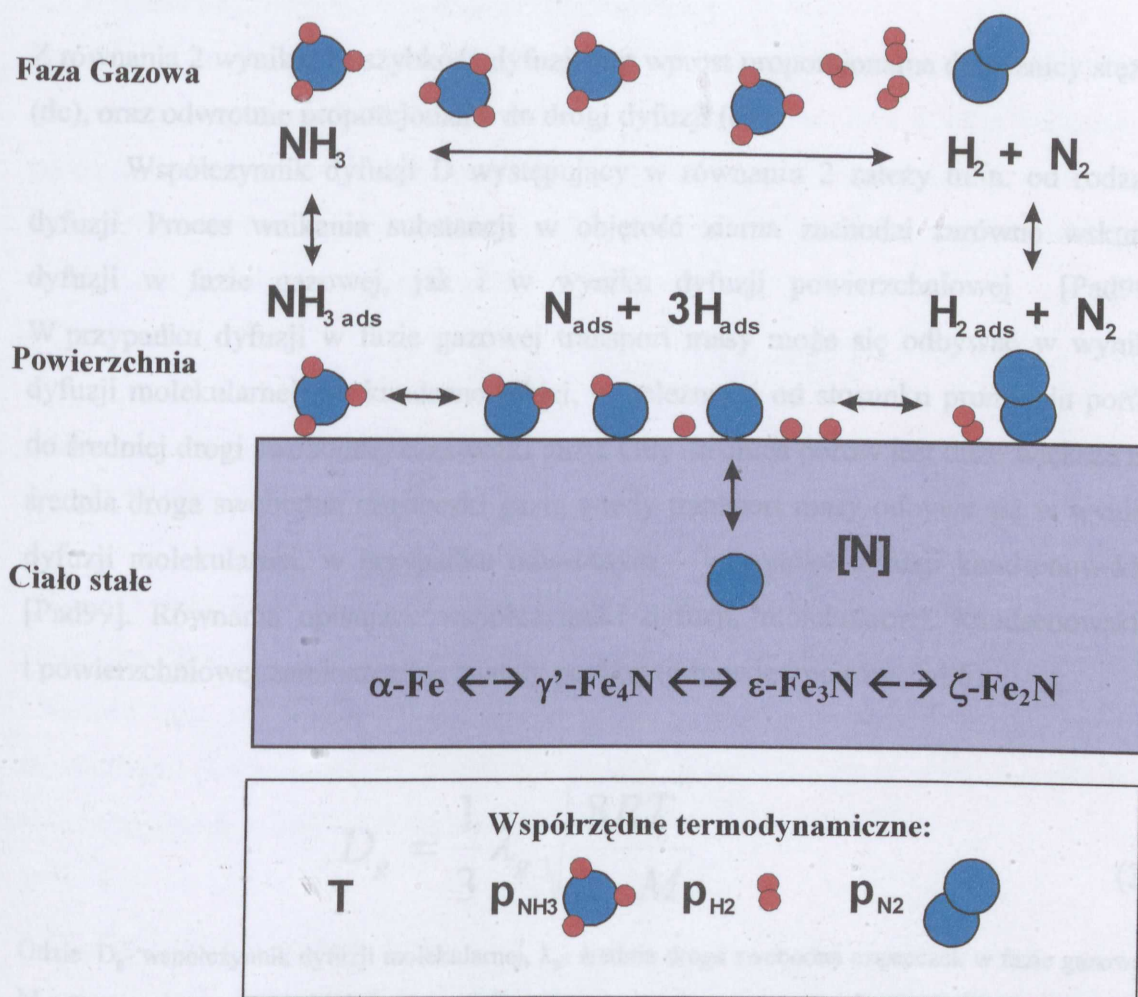
- dyfuzję cząsteczek amoniaku poprzez warstwę laminarną płynu otaczającego ziarno (dyfuzja zewnętrzna),
- dyfuzja wewnątrz ziarna,
- dysocjatywną adsorpcję amoniaku na powierzchni żelaza,
- dyfuzję powierzchniową produktów reakcji rozkładu amoniaku,
- rekombinację wodoru atomowego i rekombinację azotu atomowego do cząsteczek,
- desorpcję gazowych produktów reakcji rozkładu amoniaku: wodoru i diazotu,
- dyfuzję azotu atomowego w sieci żelaza i utworzenie azotku żelaza,
- dyfuzję produktów reakcji na zewnątrz ziarna,

W procesie azotowania żelaza cząsteczka amoniaku dyfunduje do powierzchni żelaza i ulega adsorpcji. Następnie dysocjuje do azotu atomowego i wodoru atomowego. Rozpuszczalność wodoru w żelazie jest mała, a wodór nie tworzy wodorków żelaza w warunkach prowadzenia procesu azotowania. Zatem wodór ulega reakcji rekombinacji do wodoru cząsteczkowego, a następnie desorbuje.

Azot atomowy może ulec reakcji rekombinacji do diazotu i desorpcji, lub reagować z żelazem i tworzyć azotki. Schemat ideowy procesu azotowania amoniakiem przedstawiono na rysunku 9.

Zaznaczone na rysunku 9 współrzędne termodynamiczne takie jak prężności parcjale gazów i temperatura decydują o zawartości azotu w żelazie. Wszystkie przedstawione reakcje są odwracalne. Tylko reakcja rekombinacji azotu atomowego pod ciśnieniem normalnym jest silnie przesunięta w stronę produktu. Szybkość reakcji dysocjacji diazotu zwiększa się przy wysokich ciśnieniach gazu o niskim stężeniu amoniaku (Warunki takie panują przy syntezie amoniaku gdzie żelazo jest katalizatorem reakcji).





Rys. 9. Schemat procesu azotowania żelaza amoniakiem. Schemat uwzględnia także reakcje katalitycznego rozkładu i syntezy amoniaku oraz reakcje redukcji azotków żelaza.

O szybkości procesu azotowania decyduje etap najwolniejszy. Często zdarza się, że etap limitujący procesu zmienia się w trakcie jego trwania. Przy badaniu procesu azotowania wskazane jest zatem poznanie etapów cząstkowych. Dlatego zostaną one omówione poniżej.

#### 4.2.1. Dyfuzja

Dyfuzję opisują prawa Ficka. Strumień dyfuzji  $J$  składnika dyfundującego wyraża *Pierwsze prawo Ficka* (Równ. 2)

$$J = -D \cdot dc/dx \quad (2)$$

gdzie:  $D$  - współczynnik dyfuzji,  $dc/dx$  - gradient stężenia pierwiastka dyfundującego.



Z równania 2 wynika, że szybkość dyfuzji jest wprost proporcjonalna do różnicy stężeń ( $dc$ ), oraz odwrotnie proporcjonalna do drogi dyfuzji ( $dx$ ).

Współczynnik dyfuzji  $D$  występujący w równaniu 2 zależy m.in. od rodzaju dyfuzji. Proces wnikanie substancji w objętość ziarna zachodzi zarówno wskutek dyfuzji w fazie gazowej, jak i w wyniku dyfuzji powierzchniowej [Pad99]. W przypadku dyfuzji w fazie gazowej transport masy może się odbywać w wyniku dyfuzji molekularnej lub knudsenowskiej, w zależności od stosunku promienia porów do średniej drogi swobodnej cząsteczki gazu. Gdy średnica porów jest dużo większa niż średnia droga swobodna cząsteczki gazu, wtedy transport masy odbywa się w wyniku dyfuzji molekularnej, w przypadku odwrotnym – w wyniku dyfuzji knudsenowskiej [Pad99]. Równania opisujące współczynniki dyfuzji, molekularnej, knudsenowskiej i powierzchniowej zamieszczone zostały poniżej (odpowiednio rów. 3,4,5):

$$D_g = \frac{1}{3} \lambda_g \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M}} \quad (3)$$

Gdzie:  $D_g$ - współczynnik dyfuzji molekularnej,  $\lambda_g$ - średnia droga swobodna cząsteczek w fazie gazowej,  $M$  – masa molowa cząsteczki dyfundującej,  $R$ - stała gazowa,  $T$  – temperatura bezwzględna.

$$D_K = 97r \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (4)$$

Gdzie:  $D_K$ - współczynnik dyfuzji knudsenowskiej,  $r$ - promień porów.

$$D_s = \frac{1}{2} w_s \lambda_s e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (5)$$

Gdzie:  $D_s$ - współczynnik dyfuzji powierzchniowej,  $w_s$  – średnia prędkość cząstek gazu dwuwymiarowego,  $\lambda_s$ - średnia droga swobodna cząsteczek w fazie powierzchniowej,  $E_d$  – energia aktywacji procesu dyfuzji powierzchniowej.



#### 4.2.2. Adsorpcja i dysocjacja cząsteczki amoniaku

Grabke badał proces rozkładu amoniaku w zakresie temperatur 300-800°C. Stwierdził on, że przy niskich prężnościach parcyjnych amoniaku etapem limitującym proces azotowania żelaza w początkowej fazie procesu jest dysocjacja na powierzchni żelaza cząsteczki amoniaku do  $\text{NH}_2$  i  $\text{H}$  [Gra68, Gra73]. Jeżeli ten etap jest limitujący to szybkość procesu opisuje równanie 7 [Ini99].

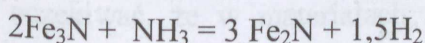
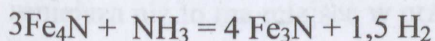
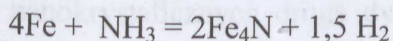
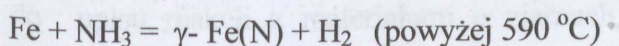
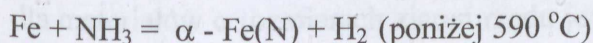
$$r = k_{ads} \cdot p_{\text{NH}_3} \cdot (1 - \theta) \quad (7)$$

Gdzie:  $r$  – szybkość reakcji azotowania,  $k_{ads}$  – stała zależna od temperatury,  $\theta$  – stopień pokrycia powierzchni przez  $\text{N}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{NH}_2$  i  $\text{NH}_3$ .

O zawartości azotu w żelazie decyduje szybkość reakcji rozkładu i tworzenia amoniaku [Ini96]. Szybkości te z kolei zależą od prężności parcyjnych amoniaku i wodoru oraz od temperatury. Szybkość reakcji dysocjacji amoniaku jest zależna od wielkości powierzchni, jej struktury i składu. Obecność pary wodnej w atmosferze reakcyjnej zwalnia rozkład amoniaku [Hud64, Kor69].

#### 4.2.3. Reakcja z ciałem stałym

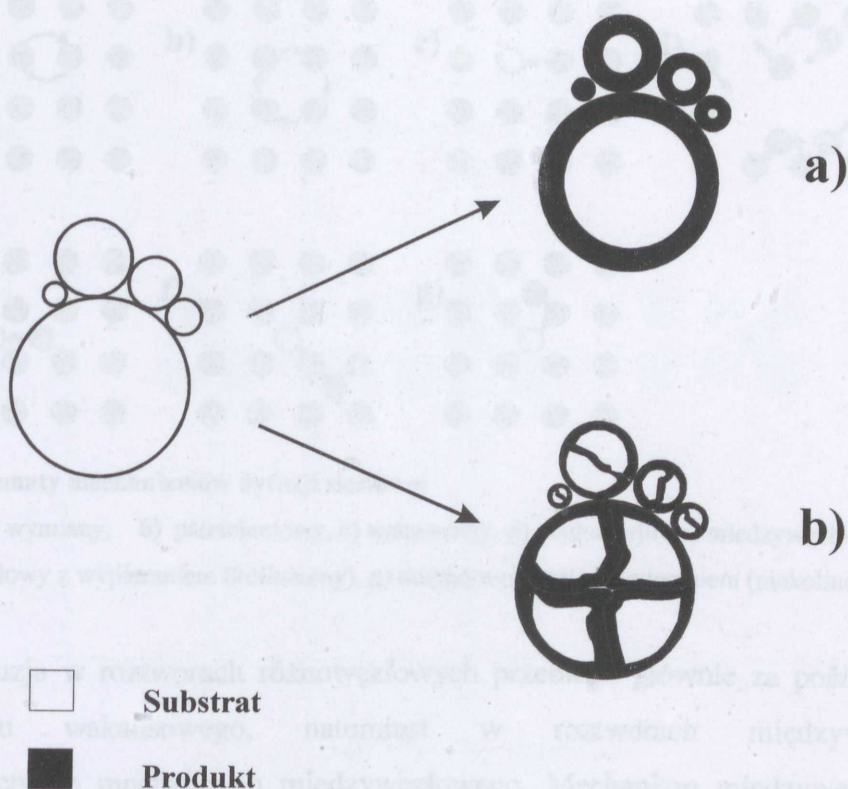
Powstający w wyniku dysocjacji cząsteczki amoniaku azot atomowy reaguje z żelazem, a potem z powstałymi azotkami tworząc azotki o coraz większej zawartości azotu. Stechiometryczny zapis reakcji wygląda następująco:



Dwie pierwsze reakcje przedstawiają tworzenie roztworów w sieci odpowiednio  $\alpha$  i  $\gamma$  żelaza. Trzy dalsze przedstawiają reakcje następcze tworzenia azotków w temperaturze poniżej 590°C.

Reakcja tworzenia azotków jest typową reakcją gazu z ciałem stałym. Znane modele reakcji gazu z ciałem stałym z wytworzeniem produktu stałego przedstawiono na rysunku 13.





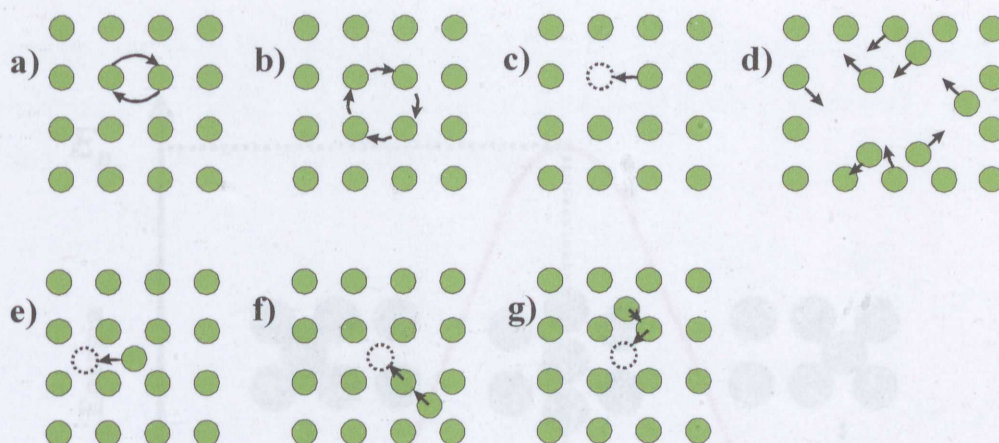
Rys. 13. Modele reakcji gazu z ciałem stałym: a) model kurczącej się kulki [Set65], b) model pękającego rdzenia [Lev75].

W modelu kurczącej się kulki [Set65] powstający produkt tworzy warstwę na substracie. W czasie trwania reakcji wzrasta grubość warstwy, a tym samym droga dyfuzji cząsteczki gazu do substratu. Model kurczącej się kulki został opracowany dla materiałów o rozmiarach ziaren rzędu jednego centymetra, ale był także stosowany do opisu reakcji z materiałami o ziarnach mniejszych. W przypadku materiałów nanokrystalicznych droga dyfuzji  $dx$  do wnętrza krystalitu (Równ. 2) jest znacznie mniejsza niż to ma miejsce w przypadku materiałów grubokrystalicznych. Można zatem oczekiwać, że w materiałach nanokrystalicznych szybkość dyfuzji będzie znacznie większa niż w grubokrystalicznych.

Model pękającego rdzenia [Lev75] jest modyfikacją modelu kurczącej się kulki. W pierwszym etapie ziarno pęka na ziarna mniejsze, a następnie te ziarna reagują wg. modelu kurczącej się kulki.

Dyfuzja w sieci krystalitu może przebiegać wg. schematów zamieszczonych na rysunku 11.





Rys. 11. Schematy mechanizmów dyfuzji sieciowej

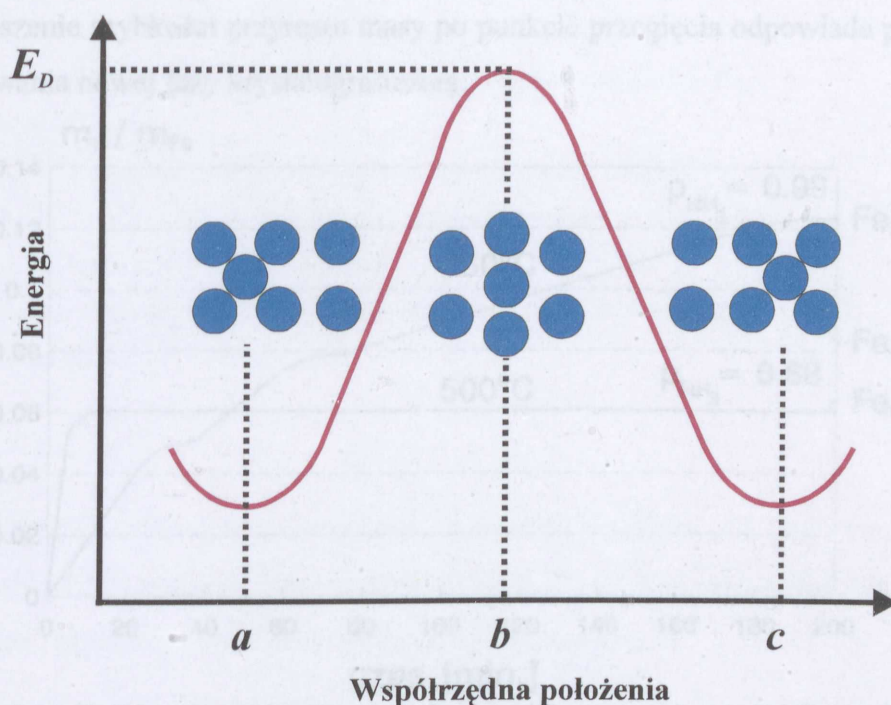
a) podwójnej wymiany, b) pierścieniowy, c) wakansowy, d) relaksacyjny e) międzywęzłowy  
f) międzywęzłowy z wypieraniem (kolinearny), g) międzywęzłowy z wypieraniem (niekolinearny).

Dyfuzja w roztworach różnowęzłowych przebiega głównie za pośrednictwem mechanizmu wakansowego, natomiast w roztworach międzywęzłowych za pośrednictwem mechanizmu międzywęzłowego. Mechanizm międzywęzłowy jest charakterystyczny dla dyfuzji atomów węgla i azotu w stopach żelaza [Dob95]. Obecność atomów w lukach sieci powoduje jej zniekształcenia, objawiające się najczęściej zwiększeniem stałych sieciowych [Boj86].

Dyfuzja w sieci kryształu, a więc przeskoki atomów, są wynikiem drgań cieplnych. Dla większości ciał stałych częstość drgań atomów lub jonów w sieci jest rzędu  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ; częstość natomiast przeskoków atomów jest o kilka rzędów mniejsza. Na przykład w temperaturze ok. 1000K częstość przeskoków atomów jest rzędu  $10^8 \text{ s}^{-1}$ . Oznacza to, że raz na sto tysięcy drgań pojawia się fluktuacja cieplna dostatecznie duża na to, aby atom mógł pokonać barierę energetyczną, oddzielającą go od następnego stabilnego położenia w strukturze krystalicznej.

Na rysunku 12 przedstawiono schematycznie trzy stadia procesu przechodzenia atomu międzywęzłowego w prostej sieci regularnej z jednej przestrzeni międzywęzłowej do drugiej oraz wykreślono energię tego atomu w funkcji współrzędnej położenia. Atom przechodzi przez barierę energetyczną  $E_D$ , której maksimum leży w połowie odległości pomiędzy dwoma stabilnymi położeniami międzywęzłowymi. Analogiczną barierę energetyczną musi pokonać atom przemieszczający się wg innych mechanizmów dyfuzji. Energia ta nosi nazwę *energii aktywacji dyfuzji* [Mro82,Mro89].





Rys. 12. Schemat energetyczny stadiów przechodzenia atomu międzywęzłowego z jednej przestrzeni międzywęzłowej do drugiej.

Energia aktywacji dyfuzji - wielkość występująca w prawach Ficka - jest związana z współczynnikiem dyfuzji, następującą zależnością:

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_D / (k \cdot T)) \quad (6)$$

gdzie:  $D$  - współczynnik dyfuzji,  $D_0$  - stała, zależna od struktury krystalicznej metalu,  $T$  - temperatura w skali bezwzględnej,  $k$  - stała Boltzmanna,  $E_D$  - energia aktywacji dyfuzji.

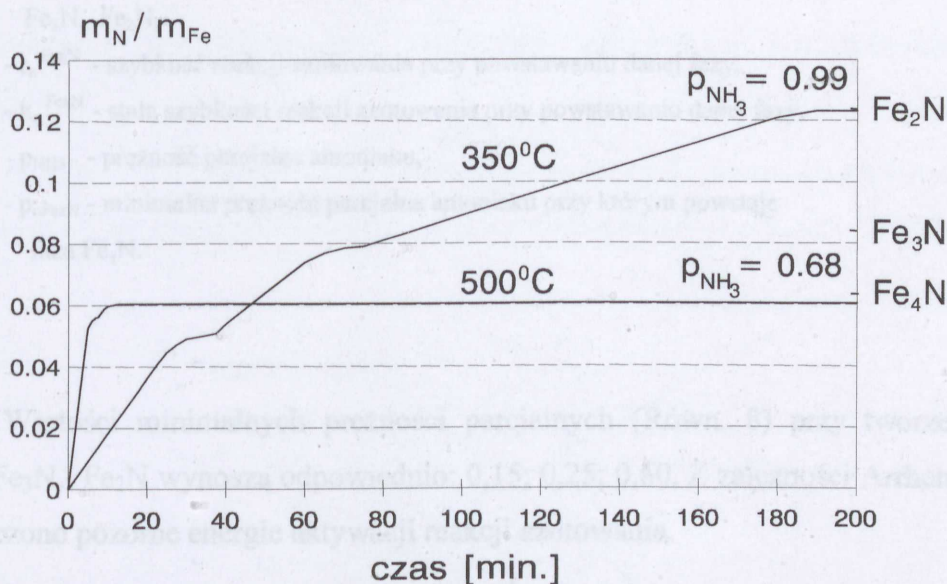
Energia aktywacji  $E_D$  będzie tym większa im większe będzie oddziaływanie pomiędzy atomami matrycy, w której dyfunduje atom (w przypadku metali im większe atomowe ciepło tworzenia tym większe oddziaływanie [Enc93]). Z kolei energia aktywacji  $E_D$ , będzie tym mniejsza im mniejsze będą rozmiary dyfundującego atomu.

## 5. Kinetyka procesu azotowania żelaza,

Na rysunku 14 przedstawiono krzywe termogravimetryczne procesu azotowania katalizatora żelazowego [Zam01]. Prostoliniowe odcinki krzywych TG odpowiadają dysocjatywnej adsorpcji amoniaku na żelazie, który jest najwolniejszym etapem reakcji (obszar kinetyczny). Przegląd krzywej TG mogą być wytłumaczone zmianą



limitującego etapu na dyfuzję atomów azotu do wnętrza krystalitu (obszar dyfuzyjny). Przyspieszenie szybkości przyrostu masy po punkcie przegięcia odpowiada początkowi zarodkowania nowej fazy krystalograficznej.



Rys. 14. Zależność zmian stosunku masy azotu do masy żelaza zawartego w katalizatorze ( $m_N/m_{Fe}$ ) od czasu (Katalizator BASF dwupromotowany) [Zam01].

W próbce o  $m_N/m_{Fe}$  równym 0,04 stwierdzono obecność fazy  $\alpha$ -Fe i  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. W próbce o wartości stosunku  $m_N/m_{Fe} = 0,07$  zaobserwowano obecność fazy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N i  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N. Zarodkowanie fazy  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N zaczyna się jeszcze przy obecności w próbce nieprzereagowanego żelaza.

Różnice w przyroście masy próbki w stanie równowagi w różnych temperaturach mogą być wytłumaczone wpływem katalitycznego rozkładu amoniaku na prężność parcjalaną amoniaku w reaktorze. Stwierdzono, że szybkość azotowania rośnie wraz z prężnością amoniaku w mieszaninie azotującej, oraz że obecność potasu powoduje wzrost szybkości azotowania. Im wyższa prężność parcjalaną amoniaku w reaktorze tym wyższa zawartość azotu w próbce po osiągnięciu stanu równowagi.

Na podstawie prostoliniowych odcinków krzywych TG wyznaczono szybkości powstawania faz Fe<sub>4</sub>N, Fe<sub>3</sub>N i Fe<sub>2</sub>N. Stwierdzono, że zależność szybkości powstawania tych faz jest liniową funkcją prężności amoniaku. Zależności azotowania katalizatora opisano ogólnym równaniem kinetycznym (Równ.8). Przy czym równanie opisuje szybkość reakcji azotowania dla składu mieszaniny azotującej, w którym prężność parcjalaną wodoru jest trzy razy większa od prężności parcjalaną diazotu.



$$r_a^{\text{FexN}} = k_a^{\text{FexN}} (p_{\text{NH}_3} - p_{\text{oFexN}}) \quad (8)$$

gdzie:

- x - przyjmuje wartości 4,3,2, odpowiednio przy powstawaniu faz:  $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$ ,  $\text{Fe}_2\text{N}$ ,
- $r_a^{\text{FexN}}$  - szybkość reakcji azotowania przy powstawaniu danej fazy,
- $k_a^{\text{FexN}}$  - stała szybkości reakcji azotowania przy powstawaniu danej fazy,
- $p_{\text{NH}_3}$  - prężność parcyjna amoniaku,
- $p_{\text{oFexN}}$  - minimalna prężność parcyjna amoniaku przy którym powstaje faza  $\text{Fe}_x\text{N}$ .

Wartości minimalnych prężności parcyjnych (Równ. 8) przy tworzeniu faz  $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$ ,  $\text{Fe}_2\text{N}$  wynoszą odpowiednio: 0,15; 0,25; 0,60. Z zależności Arrheniusa (9) wyznaczono pozorne energie aktywacji reakcji azotowania.

$$k_a = k_0^a \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

gdzie:  $k_0^a$  - współczynnik przedeksponencjalny stałej szybkości reakcji,  $E_a$  - pozorna energia aktywacji procesu azotowania.

Wynoszą one odpowiednio dla tworzenia  $\text{Fe}_4\text{N} = 38 \text{ kJ/mol}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N} = 43 \text{ kJ/mol}$  i dla  $\text{Fe}_2\text{N} = 100 \text{ kJ/mol}$ . Współczynniki przedeksponencjalne stałych szybkości reakcji powstawania poszczególnych azotków wynoszą odpowiednio dla  $\text{Fe}_4\text{N} = 0,13$ ,  $\text{Fe}_3\text{N} = 0,37$  i dla  $\text{Fe}_2\text{N} = 81,68$ .

Stwierdzono, że zawartość potasu nie wpływa bezpośrednio na szybkość azotowania, ale tylko pośrednio – katalizator bez potasu lepiej katalizuje reakcję rozkładu amoniaku, a przez to zmniejsza jego prężność parcyjną, co z kolei zmniejsza szybkość azotowania (Równ. 8).

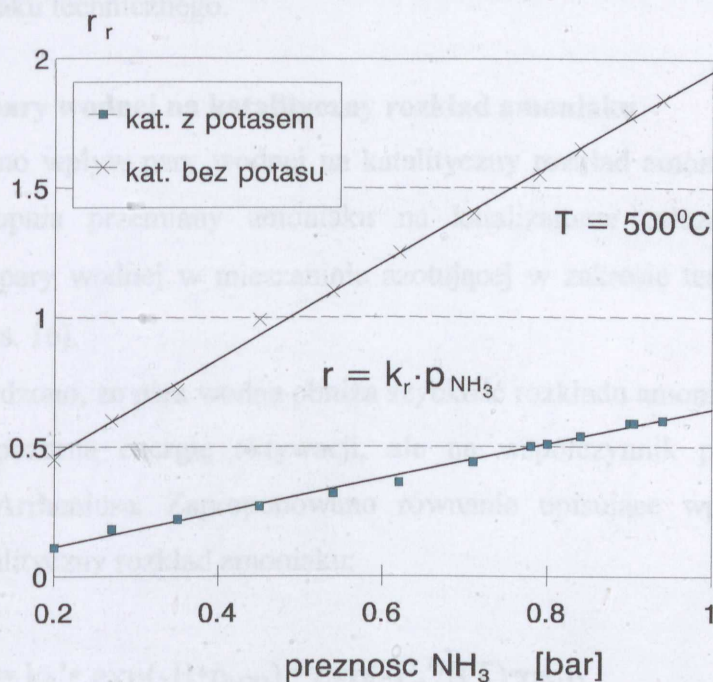
### 5.1. Wpływ pary wodnej na proces azotowania katalizatora żelazowego

Stwierdzono, że zawartość pary wodnej w mieszaninie azotującej nie wpływa na najwolniejszy etap procesu azotowania żelaza – dysocjatywną adsorpcję amoniaku. Obecność pary wodnej w mieszaninie gazowej powoduje utrudnienie rekombinacji atomów azotu atomowego do diazotu podobnie jak zawarty w katalizatorze potas, a przez to powoduje wzrost prężności parcyjnej amoniaku i przyspieszenie reakcji

azotowania. Zaobserwowany wpływ pary wodnej w atmosferze reakcyjnej jest zgodny z wynikami prac innych badaczy [Hud64, Kor69].

## 6. Kinetyka katalitycznego rozkładu amoniaku na katalizatorze żelazowym

Zależność szybkości reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku na katalizatorze żelazowym od prężności parcjalej amoniaku przedstawiono na rysunku 15 [Zam01].



Rys. 15. Zależność szybkości rozkładu amoniaku od jego prężności w mieszaninie gazowej [Zam01].

Stwierdzono liniowe zależności szybkości reakcji rozkładu amoniaku od prężności amoniaku (Rys. 15) i opisano je równaniem 12:

$$r_r = k_r \cdot p_{\text{NH}_3} \quad (12)$$

gdzie:  $k_r$  - stała szybkości reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku.

Wyznaczone pozorne energie aktywacji reakcji rozkładu amoniaku wynoszą dla katalizatora bez potasu  $E_a^r = 87 \text{ kJ/mol}$ , a dla katalizatora z potasem  $E_a^r = 96 \text{ kJ/mol}$ . Współczynniki przedeksponentalne stałych szybkości reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku wynoszą odpowiednio: dla katalizatora bez potasu  $k_0^r = 14,8 \cdot 10^4 \text{ [1/s]}$ , dla katalizatora z potasem  $k_0^r = 66,6 \cdot 10^4 \text{ [1/s]}$ .



Stwierdzono, że stałe szybkości katalitycznego rozkładu amoniaku dla katalizatora bez potasu są około czterokrotnie wyższe niż dla katalizatora z potasem. Różnice w stałych szybkości reakcji wytłumaczono utrudnieniem rekombinacji azotu atomowego do diazotu przez obecne na powierzchni katalizatora atomy potasu. Wyniki dotyczące wpływu potasu są sprzeczne z wynikami uzyskanymi przez Kowalczyka [Kow97]. Przyczyną rozbieżności w wynikach może być różna czystość gazu użyta przez badaczy. Zamłynny, w przeciwieństwie do Kowalczyka, prowadził badania przy użyciu amoniaku technicznego.

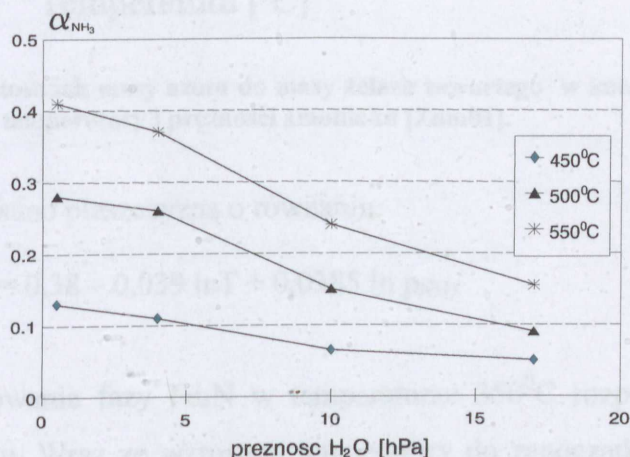
### 6.1. Wpływ pary wodnej na katalityczny rozkład amoniaku

Zbadano wpływ pary wodnej na katalityczny rozkład amoniaku i wyznaczono zależność stopnia przemiany amoniaku na katalizatorze żelazowym bez potasu od prężności pary wodnej w mieszaninie azotującej w zakresie temperatur od 450°C do 550°C (Rys. 16).

Stwierdzono, że para wodna obniża szybkość rozkładu amoniaku, przy czym nie wpływa na pozorną energię aktywacji, ale na współczynnik przedekspotencjalny w równaniu Arrheniusa. Zaproponowano równanie opisujące wpływ pary wodnej opisujące katalityczny rozkład amoniaku:

$$r_r = k_0' \cdot \exp(-B \cdot p_{H_2O}) \cdot \exp(-E_a^r/RT) \cdot p_{NH_3} \quad (16)$$

gdzie:  $k_0'$  - współczynnik przedekspotencjalny stałej szybkości reakcji rozkładu amoniaku przy  $p_{H_2O} = 0$ ,  $B$  - współczynnik, (wyznaczone współczynniki dla katalizatora BASF wynoszą:  $k_0' = 21,5 \cdot 10^5$  i  $B = 0,115$ ,  $E_a^r = 87$  kJ/mol).

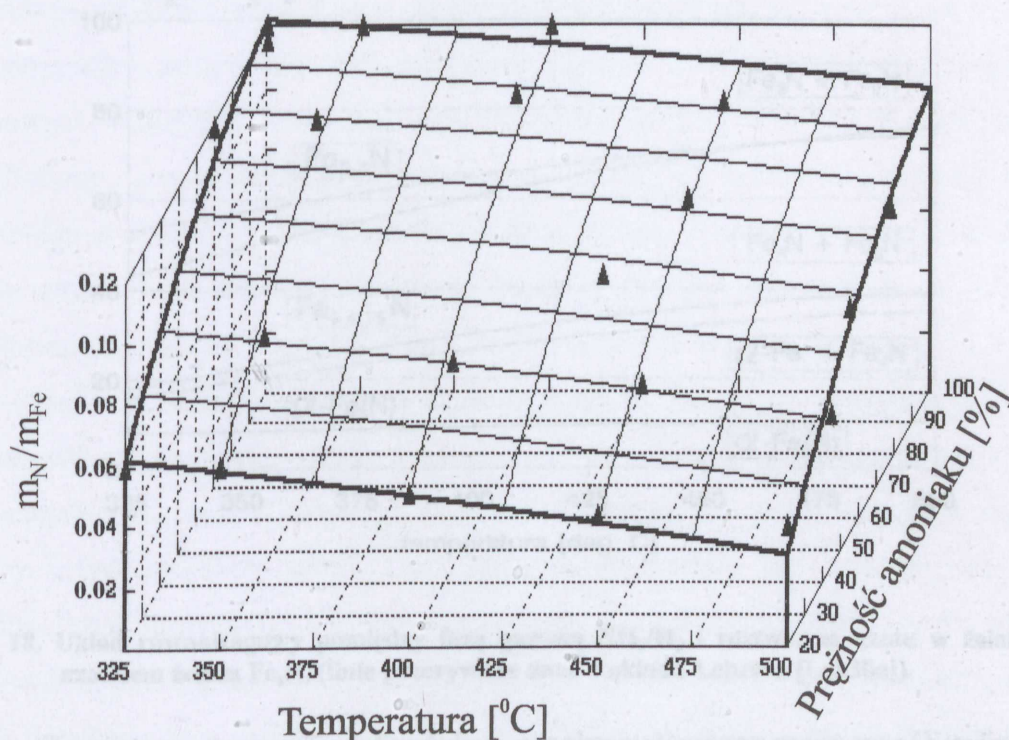


Rys. 16. Zależność stopnia przemiany w procesie katalitycznego rozkładu amoniaku na katalizatorze żelazowym bez potasu od prężności parcjalej pary wodnej w mieszaninie gazowej [Zam01].



## 7. Stan równowagi w układzie żelazo-amoniak-wodór

W pracy [Zam01] badano stan równowagi w układzie żelazo-amoniak-wodór. Za osiągnięcie stanu równowagi uznano osiągnięcie przez próbkę stabilnej masy próbki azotowanej przy ustalonych zmiennych termodynamicznych. Stwierdzono, że równowagowe stężenie azotu w próbkach rośnie monotonicznie wraz ze wzrostem stężenia amoniaku w mieszaninie gazowej i maleje ze wzrostem temperatury (Ry.17.). Maksymalna równowagowa zawartość azotu w azotkach żelaza wyrażona jako stosunek wagowy azotu do żelaza wynosi 0,125 i odpowiada stechiometrycznemu składowi fazy  $\text{Fe}_2\text{N}$ .



Rys. 17. Równowagowy stosunek masy azotu do masy żelaza zawartego w katalizatorze ( $m_N/m_{Fe}$ ) w zależności od temperatury i prężności amoniaku [Zam01].

Punkty pomiarowe opisano płaszczyzną o równaniu:

$$m_N/m_{Fe} = 0,38 - 0,039 \ln T + 0,0385 \ln p_{\text{NH}_3} \quad (17)$$

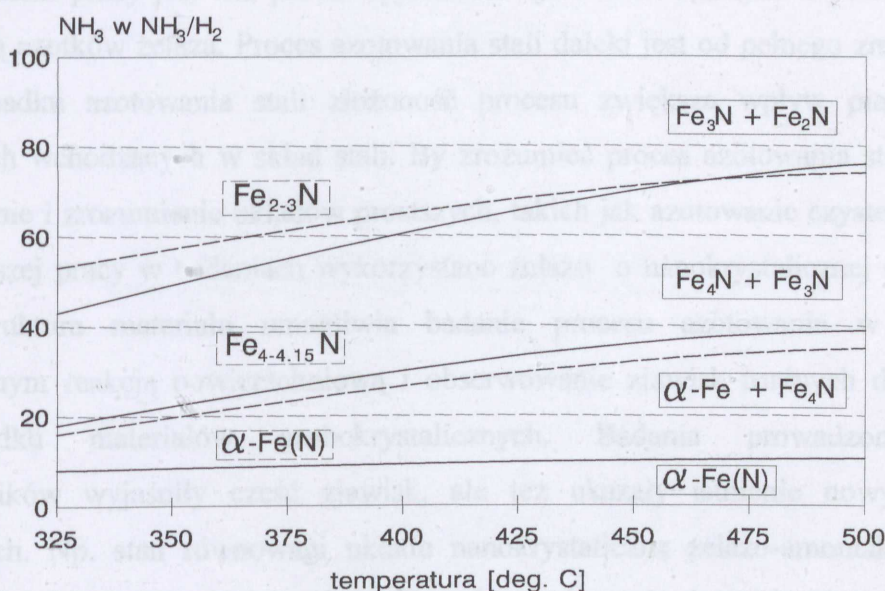
Proces zarodkowania fazy  $\text{Fe}_4\text{N}$  w temperaturze  $350^{\circ}\text{C}$  rozpoczyna się przy stężeniu 8 % amoniaku. Wraz ze wzrostem temperatury do zapoczątkowania procesu zarodkowania fazy  $\text{Fe}_4\text{N}$  jest potrzebne coraz wyższe stężenie amoniaku.



W temperaturze 500°C proces zarodkowania fazy  $\text{Fe}_4\text{N}$  rozpoczyna się przy stężeniu amoniaku równym 10,5 %.

Na podstawie danych termograwimetrycznych i analiz rentgenograficznych sporządzono fazowy układ równowagowy  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{-Fe}_x\text{N}$  dla katalizatora żelazowego (tj. nanokrystalicznego żelaza) w zakresie temperatur od 325°C do 500°C (Rys.18) i porównano go z analogicznym diagramem Lehrera.

Liniami przerywanymi opisano układ równowagowy  $\text{NH}_3/\text{H}_2 - \text{Fe}_x\text{N}$  znany z literatury [Mał98]. Linie ciągłe opisują układ równowagowy sporządzony w oparciu o wyniki termograwimetryczne i rentgenograficzne drobnokrystalicznego katalizatora żelazowego [Zam01].



Rys. 18. Układ równowagowy pomiędzy fazą gazową  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  i roztworem azotu w żelazie lub azotkiem żelaza  $\text{Fe}_x\text{N}$ , (linie przerywane dane z układu Lehrera [Leh30a]).

Zauważono, że w przypadku żelaza nanokrystalicznego mogą współistnieć dwie fazy przy danych współrzędnych termodynamicznych. W przypadku klasycznego diagramu Lehrera opracowanego dla żelaza grubokrystalicznego przy danych współrzędnych termodynamicznych, oprócz tych odpowiadających liniom przerywanym, może istnieć tylko jedna faza krystalograficzna.



## 8. Cel pracy

Jak wykazano w części referatowej, zastosowanie azotków żelaza nie ogranicza się tylko do procesu azotowania stali. Celem pracy jest opracowanie metody otrzymywania nanokrystalicznych azotków żelaza. W tym celu konieczne jest zbadanie kinetyki procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza oraz stanu równowagi w układzie żelazo-amoniak-wodór. Wyniki badań umożliwią określenie warunków koniecznych do wytworzenia azotków żelaza o ściśle określonej zawartości azotu. Tym samym będzie możliwe wykorzystanie odpadowego katalizatora żelazowego do produkcji azotków o cennych własnościach fizykochemicznych.

Celem pracy jest też, próba wyjaśnienia zjawisk związanych z powstawaniem i redukcją azotków żelaza. Proces azotowania stali daleki jest od pełnego zrozumienia. W przypadku azotowania stali złożoność procesu zwiększa wpływ pierwiastków stopowych wchodzących w skład stali. By zrozumieć proces azotowania stali celowe jest badanie i zrozumienie układów prostszych, takich jak azotowanie czystego żelaza. W niniejszej pracy w badaniach wykorzystano żelazo o nanokrystalicznej strukturze. Taka struktura materiału umożliwia badanie procesu azotowania w obszarze limitowanym reakcją powierzchniową i obserwowanie zjawisk trudnych do badania w przypadku materiałów grubokrystalicznych. Badania prowadzone przez poprzedników wyjaśniły część zjawisk, ale też ukazały istnienie nowych dotąd nieznanych. Np. stan równowagi układu nanokrystaliczne żelazo-amoniak wymaga dalszych wnikliwszych badań. Opis kinetyki azotowania jest niepełny, ponieważ opisuje tylko prostoliniowe odcinki krzywych TG. Reakcja odwrotna do procesu azotowania, redukcja azotków żelaza, może mieć istotny wpływ na proces azotowania, a jak dotąd nie była badana. By osiągnąć wyżej wymienione cele szczególny nacisk został położony na badanie techniką dyfrakcji rentgenowskiej przemian fazowych towarzyszących procesowi powstawania azotków.









## 9. Metody badawcze i aparatura

### 9.1. Metoda spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym (ang. *ICP - Inductively Coupled Plasma*)

Metoda polega na wprowadzeniu do palnika aparatu rozpylonej cieczy roztworu oznaczanego. Pierwiastki obecne w cieczy przechodzą w stan plazmy (ulegają wzbudzeniu), a następnie podlegają relaksacji emitując kwanty promieniowania charakterystycznego dla danego pierwiastka. Mierzac natężenie promieniowania charakterystycznego i porównując je z natężeniem odpowiadającym roztworowi wzorcowemu możliwe jest określenie stężenia pierwiastka w badanym roztworze. Szczegóły techniki ICP zawarte są w pracy [Bou87].

Metodą spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym oznaczono skład pierwiastkowy katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku, który został użyty w pracy jako żelazo o nanokrystalicznej strukturze. Oprócz głównego składnika, jakim jest żelazo, oznaczono pierwiastki glin, wapń i potas. W badaniach wykorzystano spektrometr emisyjny JY 238 ULTRACE firmy JOBIN-YVON. Do kalibracji instrumentu wykorzystano wzorce firmy Merck.

Przygotowanie próbki polegało na roztworzeniu 1 grama katalizatora w 10 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu solnego cz.d.a. Roztwarzanie prowadzono w kolbie miarowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup>. Zalany kwasem katalizator zostawiano na 24 godziny, aż do całkowitego rozpuszczenia, a następnie kolbę uzupełniano wodą redestylowaną do kreski miarowej.

### 9.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *SEM - Scanning Elektron Microscopy*)

Metoda polega na umieszczeniu badanej próbki w komorze próżniowej i skanowaniu jej wiązką elektronów o średnicy rzędu kilku nanometrów. Podczas skanowania (bombardowania elektronami) próbki zachodzi szereg zjawisk: wybicie elektronów wtórnych, odbicie elektronów pierwotnych, emisja promieniowania rentgenowskiego poprzez atomy próbki. Natężenie emitowanych elektronów wtórnych bombardowanego elementu próbki jest zależne od topografii tego elementu. Przekładając natężenie elektronów na jasność piksela na ekranie monitora uzyskuje się obraz topografii próbki. Możliwe jest także wykorzystanie charakterystycznego



promieniowania rentgenowskiego do oznaczania rozkładu powierzchniowego pierwiastków w badanej próbce. Szczegóły techniki SEM zawarte są w pracach [Dob87,Pro81].

Badania przeprowadzono przy użyciu dwóch aparatów: mikroskopu firmy Zeiss DSM 962 oraz mikroskopu JEOL JSM6100 z mikroanalizatorem rentgenowskim EDS Link ISIS 300 do badania składu pierwiastkowego.

### 9.3. Transmisyjna Mikroskopia elektronowa (ang. *TEM - Transmission Electron Microscopy*)

Metoda polega na wykonaniu próbki na tyle cienkiej by możliwe było przez nią przejście elektronów przyspieszonych napięciem rzędu dziesiątek kV. Zatem grubość próbki musi być rzędu kilkudziesięciu nanometrów. Technika umożliwia otrzymanie powiększeń dużo większych niż metoda SEM. Szczegóły techniki TEM zawarte są w pracach [Dob87,Pro81].

W badaniach użyto transmisyjnego mikroskopu elektronowego JEOL typu JEM 1200 EX. Z utartego nanokrystalicznego żelaza w ilości 0,1 g wykonywano zawiesinę w alkoholu etylowym. Zawiesinę nanoszono na siatkę miedzianą. Po odparowaniu alkoholu w oczkach siatki tworzyły się błony z drobinami nanokrystalicznego żelaza na tyle cienkie, że umożliwiały przejście elektronów przez próbkę.

### 9.4. Termograwimetria (TG)

Metoda umożliwia pomiar zmiany masy towarzyszący reakcji chemicznej. Pomiary wykonane były przy użyciu termowagi wykonanej specjalnie na potrzeby badań prowadzonych w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska. Konstrukcja termowagi sprawia, że można ją traktować jako reaktor różniczkowy, możliwe jest utrzymanie pożądanej atmosfery gazowej oraz temperatury do 800°C. Na rysunku 26 przedstawiono konstrukcję termowagi.

W celu umożliwienia dokładniejszych pomiarów został napisany przez autora nowy program do obsługi termowagi (w języku Pascal v.7.0), umożliwiający wielokrotne sczytywanie danych pomiarowych. Głównym zakłóceniem w pomiarach są drgania oscylacyjne sprężyny pomiarowej. Drgania te wzajemnie się znoszą przy uśrednianiu pomiarów. Wielokrotne sczytywanie danych umożliwiło zatem zwiększenie wartości stosunku sygnału pomiarowego do szumów.

Szczegóły techniki TG zawarte są w pracach [Pro81,Hur82].



### 9.5. Pomiar powierzchni właściwej metodą desorpcji cieplnej gazów (BET)

Metoda pomiaru powierzchni właściwej metodą desorpcji cieplnej oparta jest na pomiarze adsorpcji gazów obojętnych (azot, argon). Na podstawie izoterm adsorpcji oraz teorii sformułowanej przez Brunauera, Emmetta i Tellera możliwe jest wyznaczenie powierzchni właściwej badanego materiału oraz rozkładu por. Informacje o technice zawarte są w pracy [Grz93].

### 9.6. Metoda spektroskopii Mössbauerowskiej

Spektroskopia Mössbauera umożliwia uzyskanie informacji o sąsiedztwie atomu w sieci krystalicznej ciała stałego, składzie fazowym i ilościowym. W przeciwieństwie do metody XRD umożliwia badanie materiałów amorficznych. Szczegóły techniki zawarte są w pracy [Gre71].

### 9.7. Metoda dyfrakcji promieni rentgenowskich (ang. *XRD - X-ray Diffraction*)

Metoda wykorzystuje dyfrakcję promieni rentgenowskich na materiałach krystalicznych. Przy oświetlaniu próbki proszkowej monochromatycznym promieniowaniem rentgenowskim natężenie odbitego promieniowania rentgenowskiego jest zależne od kąta padania wiązki. Przy pewnych charakterystycznych dla danej substancji kątach, występują szczególnie silne odbicia (tzw. refleksy lub piki), których intensywność zależy m.in. od stężenia substancji w próbce. Położenie katowe refleksów i ich intensywność umożliwia analizę jakościową i ilościową oraz pomiar stałych sieciowych. Z kolei na podstawie profilu refleksu dyfrakcyjnego możliwe jest określenie średniej wielkości kryształitów oraz rozkładu wielkości kryształitów.

Pomiary wykonano przy użyciu zmodyfikowanego aparatu HZG-4 produkcji NRD z komputerowym zbieraniem danych. Próbkę ucierano w moździerz agatowy, a następnie umieszczano w pleksiglasowej kuwecie. Kuwetę z próbką mocowano w aparacie po czym wykonywano dyfraktogram. Zakres katowy w przypadku analizy jakościowej wynosił  $30-110^{\circ}$  w skali  $2\theta$ . Stosowany był pomiar krokowy o wartości  $0,05^{\circ}$  i czas zliczania 3 sekundy. Napięcie przyspieszające elektrony w lampie rentgenowskiej wynosiło 32 000 [V], a natężenie 0,025 [A]. Użyto lampy kobaltowej o długości fali promieniowania  $K_{\alpha} = 0,1788920$  [nm]. Składową  $K_{\beta}$  usuwano filtrem żelaznym. Składową  $K_{\alpha 2}$  usuwano programowo metodą Rachingera [Boj95]. Analizowane dyfraktogramy gładzono wykonując tzw. średnią pięciopunktową.



### 9.7.1. Określanie składu fazowego techniką XRD

Skład fazowy próbek określano na podstawie dyfraktogramów przy użyciu programu napisanego przez autora w języku Delphi 5.0, poprzez porównanie z kartami wzorcowymi JCPDC wszystkich faz: żelaza, azotków żelaza i tlenków żelaza.

### 9.7.2. Pomiar średniej wielkości krystalitów techniką XRD

Pomiar średniej wielkości krystalitów przeprowadzono wykorzystując równanie Scherrera [Boj95].

$$d_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (18)$$

gdzie:

$d_{hkl}$  = średnia wielkość krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzny odbicia o wskaźnikach Millera  $hkl$ ,

$k$  - stały współczynnik zależny od kształtu krystalitów. Dla krystalitów o kształcie kulistym lub kubicznym równy w przybliżeniu jedności,

$\lambda$  - długość fali promieniowania,

$\beta$  - poszerzenie refleksu spowodowane wielkością krystalitów i zniekształceniami sieciowymi,

$\theta$  - kąt Bragga analizowanego piksu.

Na szerokość refleksu w połowie wysokości **B** wpływają oprócz wielkości krystalitów i zniekształceń sieciowych także parametry związane z budową aparatu. Wpływ parametrów związanych z budową aparatu na poszerzenie refleksu nazywany jest poszerzeniem aparaturowym i oznaczany jako **b**. Parametr  $\beta$  jest związany z szerokością refleksu **B** i poszerzeniem aparaturowym **b** następującymi zależnościami:

$$\beta = B - b \quad (19)$$

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (20)$$

W pracy korzystano z zależności 19.

Parametr **b** wyznaczany jest na podstawie połowicznej szerokości refleksu substancji wzorcowej, dla której nie występuje poszerzenie refleksu związane z wielkością krystalitów i zniekształceniami sieciowymi. Parametr **b** wyznaczono dla następujących substancji wzorcowych: krzem, miedź oraz grubokrystaliczne żelazo. Parametr **b** jest funkcją kąta  $\theta$  dlatego zmierzono poszerzenie refleksów odpowiadające różnym kątom



$\theta$  i wyznaczono funkcję  $b=f(2\theta)$ . Funkcjami były wielomiany pierwszego i drugiego stopnia. Po wyznaczeniu funkcji wyznaczano poprawkę aparaturową  $b$  dla kąta  $2\theta$  odpowiadającego analizowanemu refleksowi. W przypadku, kiedy wzorcem była miedź obliczono poprawkę aparaturową stosując wielomian pierwszego i drugiego stopnia. W obu przypadkach otrzymane wartości niewiele się od siebie różniły: odpowiednio  $b = 0,341^\circ$   $b = 0,345^\circ$  w skali  $2\theta$ . Wykonano także obliczenia poprawki dla grubokrystalicznego żelaza otrzymując wartość  $b = 0,305^\circ$ . Wartość ta jest mniejsza od wartości dla wzorca miedzianego, co wskazuje na to, że grubokrystaliczne żelazo jest lepiej skryształizowane i stanowi lepszy wzorzec. Dlatego w obliczeniach średnich wielkości kryształitów żelaza dla refleksu (211) stosowano poprawkę  $b = 0,305^\circ$ . Wartość tej poprawki jest wyznaczona dla kąta  $99,8^\circ$  w skali  $2\theta$  (promieniowanie lampy kobaltowej). Obliczenia poprawki dla refleksu pochodzącego od fazy azotku  $Fe_4N$  dokonano wykorzystując liniową ekstrapolację poprawki dla refleksu żelaza. Ekstrapolację wykonano na podstawie równania  $b=a(2\theta) + c$ . Widoczny w równaniu parametr „a” jest współczynnikiem nachylenia prostej, którego wartość przyjęto identyczną jak w równaniu liniowym dobranym dla wzorca miedzianego. Otrzymana poprawka dla refleksu (311) pochodzącego od  $Fe_4N$  wynosi  $b = 0,313^\circ$ .

### 9.7.3. Precyzyjny pomiar stałych sieciowych techniką XRD

Precyzyjny pomiar stałych sieciowych przeprowadzono wykorzystując metodę wzorca wewnętrznego. Badana substancja jest mieszana z wzorcem. Metoda polega na wykonaniu dokładnego dyfraktogramu wybranych refleksów, pochodzących od badanej substancji i wzorca. Z dyfraktogramu odczytuje się odległość kątową  $\Delta\theta$  pomiędzy położeniami refleksów. Znajomość  $\Delta\theta$  i stałej sieciowej wzorca jest wystarczająca do precyzyjnego określenia stałej sieciowej badanej substancji. Dzięki dodatkowi wzorca unika się błędów aparaturowych związanych ze sposobem zamontowania próbki w kamerze dyfraktometru i z ograniczoną dokładnością bezwzględnego położenia goniometru.

Jako substancję wzorcową zastosowano metaliczną miedź, ponieważ jej stała sieciowa jest znana z dużą dokładnością, a piki wzorca nie pokrywają się z pikami analizowanych substancji  $\alpha$ -Fe i azotku żelaza  $Fe_4N$ .

Wybrano refleks wzorca o wskaźnikach Millera (311) położony przy kącie  $110,30552^\circ$  w skali  $2\theta$  (współrzedną kątową wyznaczono na podstawie parametru sieci



miedzi  $a=0,36148[\text{nm}]$ ). Stałe sieciowe faz  $\alpha\text{-Fe}$  i azotku żelaza  $\text{Fe}_4\text{N}$  wyznaczono na podstawie refleksów odpowiednio (211) i (311). Położenie katowe tych refleksów wynosi odpowiednio  $99,8^\circ$  i  $102,95^\circ$  w skali  $2\theta$ . Próbki do pomiarów przygotowano mieszając badany materiał z wzorcem w stosunku wagowym 3:1. Następnie wykonano dyfraktogramy w zakresach katowych  $99,0\text{--}103,5$  i  $109,5\text{--}111,0$ ; o kroku  $0,01^\circ$  i czasie zliczania dla jednego kroku wynoszącym 15 sekund. Z dyfraktogramów odczytano odległości w skali  $2\theta$ , między refleksem pochodzącym od wzorca a refleksami badanymi. Aby zwiększyć dokładność pomiarów, pomiary dla danej próbki przeprowadzano pięciokrotnie, a wyniki uśredniano. Takie postępowanie pozwala zmniejszyć wpływ błędów przypadkowych, ale nie zmniejsza wpływu błędów systematycznych [Boj95].

Na podstawie średniej odległości pomiędzy refleksami wzorca i fazy badanej obliczano parametr sieci. Wykorzystano następującą zależność wiążącą parametr sieci „a” z odległością  $\Delta 2\theta$ :

$$a = \frac{\lambda \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \cdot \sin\left(\frac{2\theta_{\text{Cu}} - \Delta 2\theta}{2}\right)} \quad (21)$$

gdzie:  $a$  – stała sieciowa,  $\lambda$  – długość fali promieniowania rentgenowskiego,  $hkl$  – wskaźniki Millera refleksu fazy badanej,  $2\theta_{\text{Cu}}$  – położenie katowe refleksu (311) miedzi,  $\Delta 2\theta$  – odległość katowa pomiędzy refleksami fazy badanej i fazy wzorca.

#### 9.7.4. Określenie względnego udziału poszczególnych faz metodą XRD na podstawie intensywności pików

Do szacowania względnej zawartości faz przyjęto założenie, że wysokość refleksu pochodzącego od danej fazy jest proporcjonalna do zawartości tej fazy w badanej próbce. Do przyjęcia takiego założenia przeprowadzono następujące rozumowanie: Jeżeli współczynniki pochłaniania promieniowania rentgenowskiego analizowanych faz A i B są zbliżone, wielkość krystalitów jest stała dla analizowanych próbek, oraz gęstości fazy A i B są podobne (co jest prawdziwe w przypadku azotków żelaza), to wysokość refleksu pochodzącego od danej fazy można wyrazić wzorem 22 [Boj95].



$$I_A = k \cdot m_A \quad (22)$$

gdzie:

$I_A$  – wysokość refleksu pochodzącego od fazy A,

$m_A$  – udział masowy fazy A w mieszaninie,

$k$  – stała,

Z równania wynika, że wysokość refleksu pochodzącego od fazy A jest zależna liniowo od udziału masowego fazy A. Powyższe założenia upraszczające przyjęto za wystarczające, lecz do dokładniejszych pomiarów należałoby przyjąć, że powierzchnia pod krzywą pików jest proporcjonalna do zawartości danej fazy w próbce. Fakt ten może mieć istotne znaczenie ze względu na rodzaj badanego materiału. Katalizator żelazowy i powstające z niego azotki mają średnią wielkość krystalitów mniejszą od 100 nm. Jest to powodem poszerzenia pików, a tym samym odpowiedniego zmniejszenia ich wysokości (powierzchnia powinna być stała) w porównaniu do faz o dużych krystalitach. Może to powodować efekt zaniżania zawartości badanej fazy w przypadku gdy składa się ona z krystalitów o rozmiarach poniżej 100 nm.

Do celów analizy wykonano dyfraktogramy badanych próbek zachowując takie same warunki pomiarowe. Jako wysokości pików przyjęto ilość zliczeń w maksimum pików po odjęciu składowej  $K_{\alpha 2}$  i wygładzeniu.

## 10. Charakterystyka badanego materiału

### 10.1. Opis ogólny

W badaniach stosowano przemysłowy katalizator żelazowy do syntezy amoniaku w formie preredukowanej jako nanokrystaliczne żelazo. W celu zbadania wpływu składu chemicznego oraz struktury stosowano trzy wersje katalizatora: KMIR, KMIR z usuniętym na drodze gotowania potasem oraz katalizator BASF. W dalszej części pracy będą one nazywane odpowiednio **KMIR<sup>+K</sup>**, **KMIR<sup>-K</sup>**, **BASF<sup>+K</sup>**. Katalizator **KMIR<sup>+K</sup>** był używany w większości badań i będzie nazywany w dalszej części pracy **żelazem nanokrystalicznym** lub **katalizatorem**. W trakcie omawiania badań dotyczących katalizatorów **KMIR<sup>-K</sup>** i **BASF<sup>+K</sup>** zostanie specjalnie podkreślone, że to one zostały użyte do przeprowadzenia badań.

Katalizator żelazowy do syntezy amoniaku otrzymywany jest poprzez stapianie magnetytu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  z promotorami  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  i  $\text{K}_2\text{O}$ . Szczegóły procesu opisuje praca



[Ara96]. Powstałą lawę po schłodzeniu i zestaleniu, rozdrabnia się i redukuje wodorem lub też gazem syntezowym zawierającym wodór. W wyniku redukcji powstaje żelazo o strukturze nanokrystalicznej, które stanowi formę aktywną katalizatora. Po procesie redukcji katalizator poddaje się procesowi pasywacji, celem wytworzenia warstewki tlenku żelaza chroniącej przed utlenianiem. Formę spasywowaną nazywana się powszechnie formą preredukowaną katalizatora.

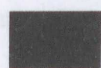
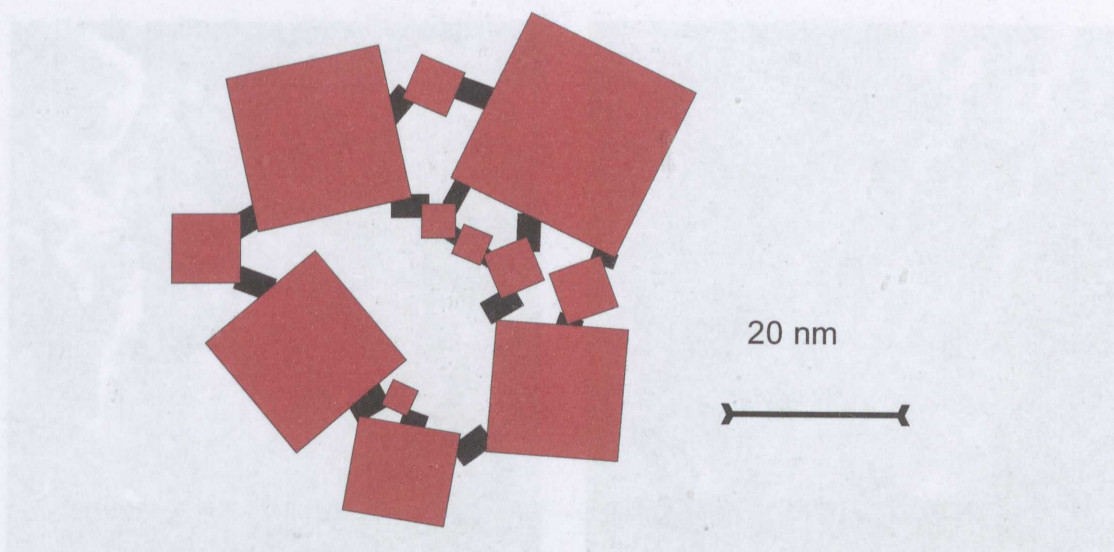
W badaniach wykazujących, że dyfuzja wewnątrz ziarna nie limituje szybkości procesu azotowania stosowano frakcje katalizatora o rozmiarach ziaren 1,0-1,2; 1,2-1,6; 1,6-2,0 mm. W pozostałych badaniach stosowano frakcję 1,0-1,2 mm.

Skład pierwiastkowy katalizatora KMIR<sup>+K</sup> określony metodą ICP wyrażony w procentach wagowych był następujący: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,3; CaO 2,8; K<sub>2</sub>O 0,65; tlen w postaci tlenków 6,5, żelazo dopełnienie do 100%. Powierzchnia właściwa, wyznaczona metodą desorpcji cieplnej po procesie redukcji w temperaturze 773K, wynosiła 11 m<sup>2</sup>/g oraz 20 m<sup>2</sup>/g w przypadku katalizatora KMIR<sup>-K</sup>. Współczynnik porowatości wynosił  $\epsilon \approx 0,5$ . Średnia wielkość krystalitów żelaza katalizatorów KMIR<sup>+K</sup> oraz KMIR<sup>-K</sup> określona metodą Scherrer'a [Boj88] wynosiła 17 nm.

Skład pierwiastkowy katalizatora BASF<sup>+K</sup> określony metodą ICP wyrażony w procentach wagowych był następujący: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,3; CaO 3,2; K<sub>2</sub>O 0,8; żelazo i tlen stanowiły dopełnienie do 100%. Powierzchnia właściwa wyznaczona metodą desorpcji cieplnej wynosiła 11 m<sup>2</sup>/g. Współczynnik porowatości wynosił  $\epsilon \approx 0,5$ . Średnia wielkość krystalitów żelaza określona metodą Scherrer'a wynosiła 32 nm. Katalizator BASF<sup>+K</sup> używany był podczas badań w pracy [Zam01].

Maksymalna temperatura w jakiej przeprowadzano badania wynosiła 773K. W tej temperaturze nanokrystaliczna struktura katalizatora jest stabilna i nie ulega spiekaniu dzięki promotorom strukturotwórczym – tlenkom glinu i wapnia [Ert82, Ert91, Ert98]. Dwuwymiarowy schemat struktury formy zredukowanej katalizatora przedstawiono na rysunku 19 [Sch91]. Promotory strukturotwórcze tworzą mostki pomiędzy krystalitami żelaza. Tlenek potasu stanowi promotor aktywujący, który wprowadzany jest do katalizatora żelazowego w celu polepszenia własności katalitycznych w procesie syntezy amoniaku. Schemat powierzchni katalizatora żelazowego zaproponowany w pracach [Ara93, Ara94, Ara95] przedstawiono na rysunku 20.



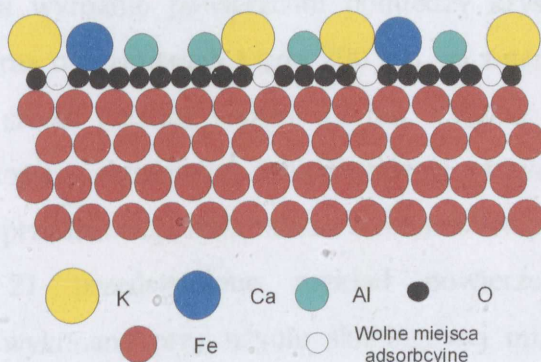


- Promotory strukturotwórcze ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ )



- Krystality żelaza

Rys. 19. Schemat struktury katalizatora żelazowego.

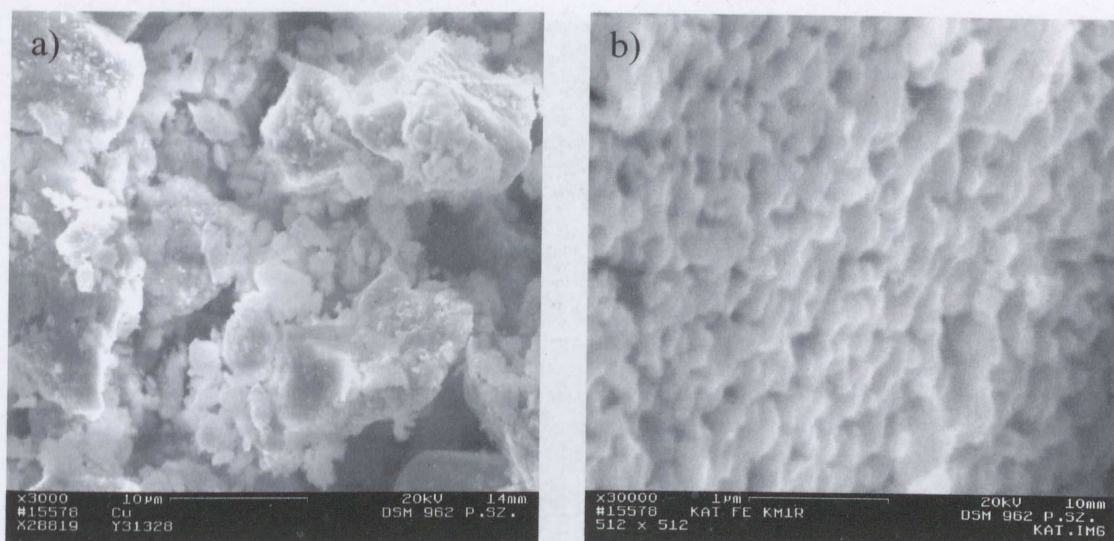


Rys. 20. Model powierzchni katalizatora żelazowego.

Jak wynika z powyższego schematu atomy potasu i innych promotorów są połączone poprzez atomy tlenu z powierzchniowymi atomami żelaza. Atomy pierwiastków promotorów nie są obecne wewnątrz krystalitów żelaza.

Na rysunku 21a przedstawiono zdjęcie nanokrystalicznego żelaza wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Na zdjęciu widoczne są ziarna materiału złożone z mikroziaren. Na rysunku 21b przedstawiono zdjęcie próbki przy większym powiększeniu.



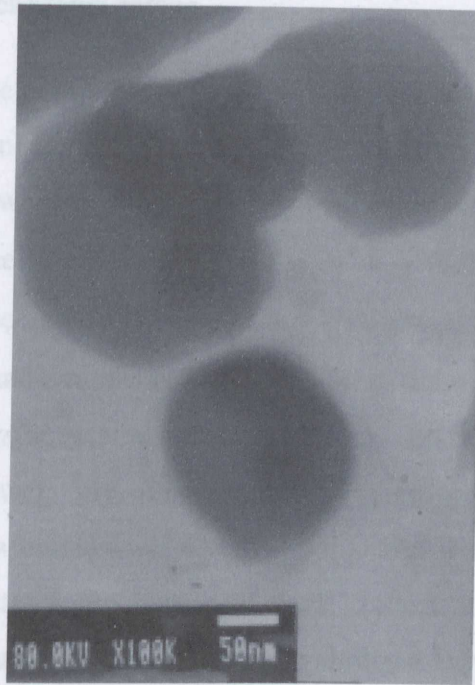


Rys. 21. Zdjęcie nanokrystalicznego żelaza wykonane techniką SEM, a) 3000x, b) 30000x.

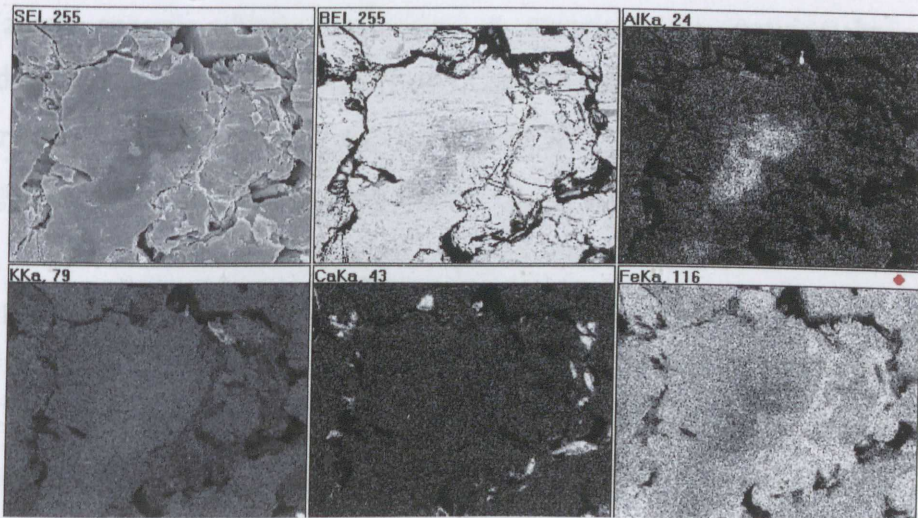
Na rysunku 21b można wyróżnić mikroziarna materiału o rozmiarach rzędu 200 nm. Technika elektronowej mikroskopii skaningowej trudno o lepszej jakości zdjęcia. Z drugiej strony wiadomo, że średni rozmiar krystalitów wyznaczony przy użyciu dyfrakcji promieni rentgenowskich wynosi 17 nm. Ziarno materiału może być zlepkiem wielu krystalitów o strukturze przedstawionej na rysunku 19. W przypadku tzw. bliźniaków nie można wyróżnić powierzchni pomiędzy krystalitami. Widoczne na rysunku 21b mikroziarna o rozmiarach rzędu 200 nm, są zatem zlepkami mniejszych krystalitów, których średni rozmiar wynosi 17 nm. Zdjęcia wykonane przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej umożliwiające otrzymanie dużo większych powiększeń (Rys. 22), przedstawiają mikroziarna o rozmiarach poniżej 100 nm.

Na rysunku 21 przedstawiono rozkład powierzchniowy pierwiastków promotorów i żelaza wykonany przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej z sondą wykorzystującą charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie do określania składu pierwiastkowego próbki. Na rysunku można wyróżnić obszar, który przed procesem redukcji stanowił pojedynczy krystalit magnetytu. Na około tego obszaru można wyróżnić zwiększoną zawartość wapnia – pierwiastka strukturotwórczego. Pozostałe pierwiastki są rozproszone w materiale równomiernie. Użyta technika badania składu pierwiastkowego próbki, jest ograniczona do stosunkowo niewielkich powiększeń i w tej skali homogeniczność próbki jest zgodna ze schematem katalizatora z rysunku 19.





Rys. 22. Zdjęcie nanokrystalicznego żelaza wykonane techniką TEM, pow. 100 000x, [Kon04].



Rys. 23. Obrazy mikroskopowe oraz rozkład pierwiastków przy powiększeniu 500x: a) obraz pochodzący od elektronów wtórnych, b) obraz pochodzący od elektronów wstecznie rozproszonych, c) rozkład glinu, d) rozkład potasu, e) rozkład wapnia, f) rozkład żelaza.



### 10.1. Energia powierzchniowa żelaza

Nanokrystaliczne żelazo charakteryzuje powierzchnia właściwa rzędu  $11 \text{ [m}^2/\text{g]}$ . Rozwinięcie powierzchni zazwyczaj związane jest ze wzrostem energii układu. Wzrost energii układu może powodować różnice w wyglądzie układu fazowego żelazo-azot np. niższą temperaturę przejścia żelaza z formy  $\alpha$  w  $\gamma$ . Jeżeli wzrost energii układu powodował by przesunięcie występowania fazy  $\gamma$  do temperatur niższych, to zmieniałoby to całkowicie mechanizm przemiany fazowej  $\alpha$ -żelaza w  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ . Podstawowa metoda badań wykorzystana w pracy, analiza XRD próbek przeprowadzana w temperaturze pokojowej, nie umożliwia zaobserwowania tego efektu. Dlatego oszacowano energię powierzchniową wykorzystując metodę podaną w pracy [How97]. Do obliczeń wykorzystano entalpię sublimacji żelaza wynoszącą  $415,5 \text{ [kJ/mol]}$  w  $298\text{K}$  [Lan99]. Wyznaczona energia powierzchniowa wynosi  $2,2 \text{ [J/m}^2]$ . Uzyskana wartość energii powierzchniowej żelaza jest porównywalna z innymi metalami np. energia powierzchniowa złota wynosi  $1,51 \text{ [J/m}^2]$  [Tys77].

Wzrost energii układu związany z rozwinięciem powierzchni wynosi w przypadku katalizatora KMIR<sup>+K</sup>  $24 \text{ [J/g]}$  ( $2,2\text{J/m}^2 \cdot 11\text{m}^2/\text{g}$ ). Pojemność cieplna żelaza w temperaturze  $773 \text{ K}$  wynosi  $C_w=0,57 \text{ [Jg}^{-1}\text{K}^{-1}]$  [Ull02]. Wzrost temperatury  $\Delta T$  jednego grama żelaza o pojemności ciepłej  $C_w$  po dostarczeniu  $24 \text{ J}$  energii wynosi  $42 \text{ K}$ .

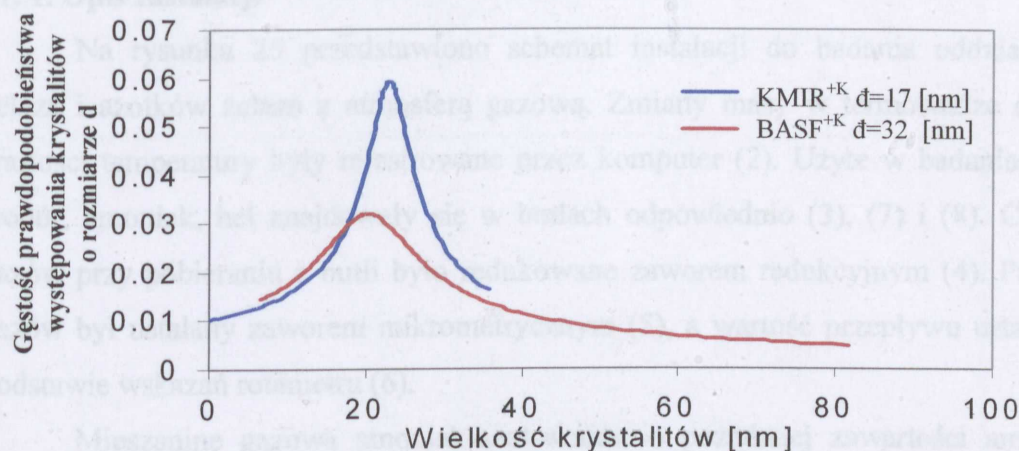
Z powyższego rozumowania można wysnuć wniosek, że efekt energetyczny związany z rozwinięciem powierzchni nie może powodować występowania fazy  $\gamma$  poniżej temperatury  $773\text{K}$ . Azotowanie prowadzono maksymalnie w temperaturze  $773\text{K}$ , a faza  $\gamma$  występuje od temperatury  $863\text{K}$ . Jak sugerowano w pracach [Ara93,Ara94,Ara95] wzrost energii układu związany z rozwinięciem powierzchni jest kompensowany spadkiem energii układu związanym z pokrywaniem powierzchni poprzez atomy tlenków promotorów. Zatem oszacowane efekty energetyczne mają jeszcze mniejszy wpływ.

### 10.2. Wyznaczenie rozkładu wielkości krystalitów

Wynikiem niniejszej pracy jest nowa metoda oznaczania rozkładu wielkości krystalitów, której ideę przedstawiono w dodatku A. Metodą oznaczono rozkłady



wielkości kryształitów katalizatorów  $\text{KMIR}^{+K}$  i  $\text{BASF}^{+K}$ . Wyniki przedstawiono na rysunku 24.



Rys. 24. Rozkłady wielkości kryształitów katalizatorów żelazowych.

### 10.3. Wyznaczenie wielkości powierzchni aktywnej

Na podstawie wyników adsorpcji pary wodnej w atmosferze wodoru w temperaturze 673K, wyznaczono wielkość powierzchni aktywnej, czyli powierzchni zdolnej do chemisorpcji. Wyznaczona wielkość powierzchni aktywnej katalizatora  $\text{KMIR}^{+K}$  wynosi 1,3 [ $\text{m}^2/\text{g}$ ].

Powyższą wartość wyznaczono w wyniku następującego rozumowania: cząsteczka wody może się zaadsorbować na miejscu aktywnym, przy czym ze względu na warunki redukcyjne (atmosfera wodoru, temperatura 673K) nie powstaje tlenek żelaza. Przyjęto, że jedna cząsteczka wody zajmuje jedno miejsce adsorpcyjne, oraz że jeden powierzchniowy atom żelaza nie związany z tlenem pochodzącym z tlenków promotorów, stanowi jedno miejsce adsorpcyjne. Dodatkowo przyjęto, że liczba miejsc adsorpcyjnych na metrze kwadratowym powierzchni aktywnej jest taka sama jak liczba atomów na powierzchni (111) żelaza ( $1,4 \cdot 10^{19} \text{at}/\text{m}^2$ ). Termogravimetrycznie określono przyrost masy próbki związany z adsorpcją pary wodnej przy prężnościach parcyjnych pary wodnej wynoszących 0,76 i 2,98 [kPa]. Pomimo czterokrotnej różnicy w prężności pary wodnej przyrost masy wynosił w obu wypadkach 0,00055 [ $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{katalizatora}}$ ]. Brak wpływu prężności pary wodnej na stopień pokrycia oznacza osiągnięcie maksymalnego pokrycia powierzchni aktywnej.



## 11. Instalacja badawcza

### 11. 1. Opis Instalacji

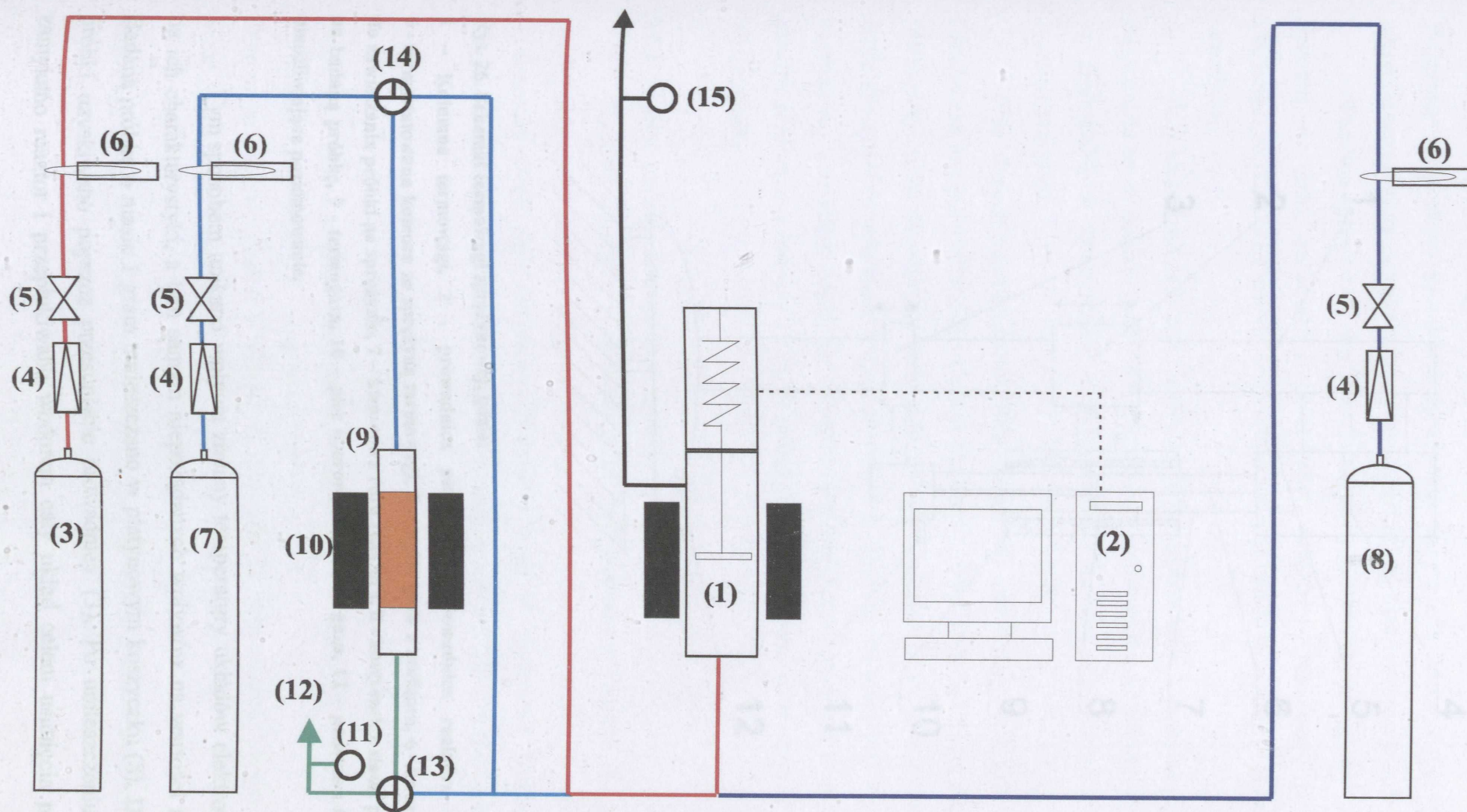
Na rysunku 25 przedstawiono schemat instalacji do badania oddziaływania żelaza i azotków żelaza z atmosferą gazową. Zmiany masy w termowadze (1) oraz wartości temperatury były rejestrowane przez komputer (2). Użyte w badaniach gazy wodór, amoniak, hel znajdowały się w butlach odpowiednio (3), (7) i (8). Ciśnienie gazów przy pobieraniu z butli było redukowane zaworem redukcyjnym (4). Przepływ gazów był ustalany zaworem mikrometrycznym (5), a wartość przepływu ustalana na podstawie wskazań rotametu (6).

Mieszaninę gazową amoniak-azot-wodór, o pożądanej zawartości amoniaku, wytwarzano poprzez katalityczny rozkład amoniaku w reaktorze (9). Reaktor zawierał złożę katalizatora niklowego. Stopień przemiany amoniaku do produktów rozkładu regulowano poprzez zmianę temperatury reaktora za pomocą pieca oporowego (10). Stopień przemiany amoniaku mierzono acydymetrycznie pobierając analizowany gaz w punkcie (11). Przed przystąpieniem do reakcji w reaktorze termowagi (1) ustalano przepływ amoniaku przez reaktor (9) oraz temperaturę reaktora. Przy ustalonym przepływie amoniaku i temperaturze reaktora (9) osiągnęto stały skład gazu na wylocie z reaktora, przy czym gaz odprowadzano do komina (12) z pominięciem termowagi. Efekt ten uzyskiwano poprzez odpowiednie ustawienie zaworów trójdrożnych (13) i (14). Amoniak ulega reakcji rozkładu do wodoru i diazotu również na powierzchni badanej próbki. Dlatego konieczny był pomiar stężenia amoniaku w gazach wylatujących z reaktora termowagi w punkcie (15).

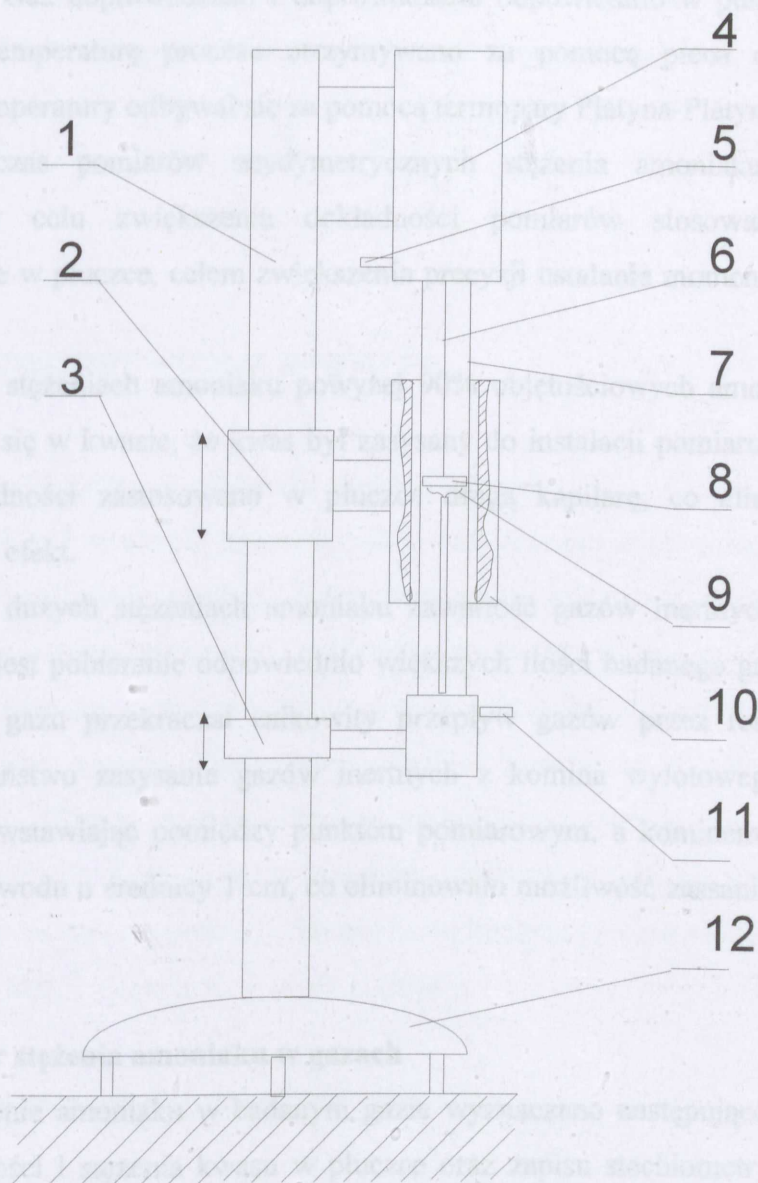
Na rysunku 26 przedstawiono schemat termowagi sprężynowej przystosowanej do pracy z amoniakiem i wodorem. Termowaga, była głównym urządzeniem używanym podczas przeprowadzania badań. Za jej pomocą wykonano badanie kinetyki azotowania i redukcji azotków żelaza, badano stan równowagi azotków żelaza z fazą gazową, oraz wykonano próbki o określonej zawartości azotu do dalszych badań techniką XRD.

Przed rozpoczęciem pomiarów przez godzinę stabilizowano temperaturę komory ze sprężyną (4), ponieważ na wychylenie sprężyny oprócz parametru badanego tj. zmiany masy, wpływa również temperatura. Godzinę przed pomiarem był włączany sprzęt elektroniczny, służący do rejestrowania wyników i kontroli temperatury.





Rys. 25 Schemat instalacji do badania reakcji azotowania i redukcji azotków żelaza, gdzie: 1- termowaga, 2 - komputer, 3 – butla z wodorem, 4 – zawór redukujący, 5 – zawór mikrometryczny, 6 - rotametr, 7 –butla z amoniakiem, 8 – butla z helem, 9 – reaktor rozkładający amoniak, 10 – piec oporowy, 11,15 - punkty pomiarowe stężenia amoniaku, 12 – wylot gazów do komina, 13, 14 – zawory trójdrożne.



Rys. 26. Schemat termowagi sprężynowej, gdzie:

1 – Kolumna termowagi, 2 – prowadnica pieca, 3 – prowadnica reaktora rurowego, 4 – termostatowana komora ze sprężyną termowagi, 5 – wylot gazu z reaktora, 6 – kwarcowy pręt do zawieszania próbki na sprężynie, 7 – kwarcowa rura reaktora, 8 – koszyczek z siatki platynowej na badaną próbkę, 9 – termopara, 10 – piec oporowy, 11 – wlot gazu, 12 – podstawa termowagi umożliwiająca poziomowanie.

Tym sposobem unikano wpływu zmiany temperatury układów elektronicznych na ich charakterystyki, a tym samym niepożądanych wpływów na wartości mierzone. Badaną próbkę o masie 1 gram umieszczano w platynowym koszyczku (8). Dostęp do próbki uzyskiwano poprzez przesunięcie prowadnicy (3). Po umieszczeniu próbki, zamykano reaktor i przepłukiwano wodorem cały układ celem usunięcia powietrza



z instalacji. Gaz doprowadzano i odprowadzano odpowiednio w punktach (11) i (5). Pożądaną temperaturę procesu utrzymywano za pomocą pieca oporowego (10), a pomiar temperatury odbywał się za pomocą termopary Platyna-Platyna/Rod (9).

Podczas pomiarów acydymetrycznych stężenia amoniaku w atmosferze gazowej w celu zwiększenia dokładności pomiarów stosowano mieszadełko magnetyczne w płuczce, celem zwiększenia precyzji ustalania momentu zmiany barwy wskaźnika.

Przy stężeniach amoniaku powyżej 90% objętościowych amoniak tak szybko rozpuszczał się w kwasie, że kwas był zasysany do instalacji pomiarowej. By uniknąć tej niedogodności zastosowano w płuczce długą kapilarę, co eliminowało wyżej wymieniony efekt.

Przy dużych stężeniach amoniaku zawartość gazów inertnych jest niewielka i konieczne jest pobieranie odpowiednio większych ilości badanego gazu. Jeżeli pobór mierzonego gazu przekraczał całkowity przepływ gazów przez reaktor to istniało niebezpieczeństwo zasysania gazów inertnych z komina wylotowego. Problem ten rozwiązano wstawiając pomiędzy punktem pomiarowym, a kominem wylotowym 10 metrów przewodu o średnicy 1 cm, co eliminowało możliwość zassania gazu z komina wylotowego.

## 11.2. Pomiar stężenia amoniaku w gazach

Stężenie amoniaku w badanym gazie wyznaczano następująco. Na podstawie znanej objętości i stężenia kwasu w płuczce oraz zapisu stechiometrycznego reakcji, wyznaczano ilość moli pobranego amoniaku  $n_{\text{NH}_3}$  w momencie zmiany barwy wskaźnika. Ilość moli gazów inertnych wyznaczano z równania gazów doskonałych:

$$n_{\text{in}} = \frac{p_{\text{in}} \cdot V}{R \cdot T} \quad (23)$$

Gdzie:  $n_{\text{in}}$  – ilość moli gazów inertnych,  $p_{\text{in}}$  – ciśnienie gazów inertnych,  $V$  – objętość gazów inertnych,  $R$  – stała gazowa,  $T$  – temperatura otoczenia.

Przy czym objętość gazów  $V$  obecna w równaniu 23 była objętości wody wypartej przez gazy inertne. Ciśnienie  $p_{\text{in}}$  było wyznaczane z zależności (24)

$$p_{\text{in}} = p_{\text{atm}} - \Delta p - p_{\text{Hg}} - p_{\text{H}_2\text{O}} \quad (24)$$

Gdzie:  $p_{\text{atm}}$  – ciśnienie atmosferyczne,  $\Delta p$  – różnica ciśnień odczytana z manometru różnicowego,  $p_{\text{Hg}}$  – prężność par rtęci w temperaturze otoczenia,  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  – prężność wody w temperaturze otoczenia.



Na podstawie ilości moli amoniaku  $n_{\text{NH}_3}$  i gazów inertnych  $n_{\text{in}}$  wyznaczano stężenie amoniaku wyrażone w postaci ułamka molowego  $X_{\text{NH}_3}$  z równania 25.

$$X_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{NH}_3} + n_{\text{in}}} \quad (25)$$

## 12. Opis przeprowadzenia pomiarów

### 12.1. Redukcja formy preredukowanej katalizatora

Katalizator w formie preredukowanej umieszczano w termowadze sprężynowej i poddawano procesowi redukcji. Ziarna katalizatora żelazowego o masie 1 gram były umieszczane jednowarstwowo w koszyczku platynowym zawieszonym w termowadze. Budowa termowagi i ułożenie ziaren próbki sprawiały, że termowagę można było traktować jako reaktor różniczkowy. Próbkę ogrzewano do temperatury 773K z szybkością 15K/min w atmosferze przepływającego wodoru. Próbkę wygrzewano w temperaturze 773K do momentu ustalenia się masy próbki, co było równoznaczne z zakończeniem procesu redukcji. Szczegółowe badania procesu redukcji katalizatorów  $\text{KMIR}^{+\text{K}}$  i  $\text{KMIR}^{-\text{K}}$  zawarte są w pracy [Lub04].

### 12.2. Azotowanie nanokrystalicznego żelaza

Po procesie redukcji i wygrzaniu nanokrystalicznego żelaza w temperaturze 773K w atmosferze wodoru, ustawiano pożądaną temperaturę reaktora i azotowano próbkę. Azotowanie przeprowadzano zmieniając atmosferę gazową reaktora z wodoru na amoniak. Zmianę masy próbki towarzyszącą reakcji azotowania rejestrowano termograwimetrycznie. Na wylocie z reaktora oznaczano acydymetrycznie stężenie amoniaku.

Wytworzono serię próbek o różnej zawartości azotu poprzez zamrażanie procesu azotowania. Ze względu na wysoką reaktywność nanokrystalicznego żelaza i azotków żelaza z tlenem zawartym w powietrzu, przeprowadzono pasywację próbek przed ich wyjęciem z reaktora. Skład próbek określono metodą XRD oraz wyznaczono średnie wielkości krystalitów faz  $\alpha\text{-Fe}$  i  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  metodą Sherrer'a.



### 12.3. Redukcja azotków żelaza

Próbki żelaza o określonej zawartości azotu uzyskiwano w wyniku procesu azotowania. Po ustaleniu się masy próbki na stałym poziomie (różnym w zależności od temperatury, ze względu na katalityczny rozkład amoniaku), zamykano dopływ amoniaku i redukowano próbkę wodorem. Redukcję przeprowadzano w zakresach przepływu wodoru 9-100 Ndm<sup>3</sup>/h.

Wytworzono serię próbek o różnej zawartości azotu otrzymanych w wyniku zamrażania procesu redukcji prowadzonego w temperaturze 673K. Przeprowadzono pasywację próbek przed ich wyjęciem z reaktora. Skład próbek określono metodą XRD oraz wyznaczono średnie wielkości krystalitów faz  $\alpha$ -Fe i  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N metodą Sherrer'a.

### 12.4. Rozkład azotków w atmosferze inertej

Próbkę o zawartości azotu odpowiadającej fazie  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N schłodzono do temperatury 473K w atmosferze amoniaku, a następnie zamieniono atmosferę amoniaku na atmosferę helu. Przeprowadzono politermiczny rozkład azotku podnosząc temperaturę reaktora do 773K.

### 12.5. Badanie stanu równowagi

Konieczny do badań gaz o różnym stężeniu amoniaku uzyskano rozkładając katalitycznie amoniak do pożądanego stopnia przemiany. Reaktor do katalitycznego rozkładu amoniaku stanowi część instalacji przedstawionej na rysunku 25. Pożądany stopień rozkładu amoniaku uzyskiwano ustalając temperaturę reaktora (Rys. 25 - 9) przy stałym przepływie amoniaku. Nanokrystaliczne żelazo otrzymane w wyniku procesu redukcji formy preredukowanej katalizatora azotowano aż do osiągnięcia stanu równowagi. Stan równowagi badano w temperaturze 773K ze względu na szybkość ustalania się masy próbki. W temperaturach 723K i 673K obserwowano powolne ustalanie się masy badanej próbki i wykonano w tych temperaturach tylko kilka punktów pomiarowych. Osiągnięcie przez próbkę stabilnej masy uważano za osiągnięcie stanu równowagi z atmosferą gazową. Po ustaleniu się stanu równowagi mierzono stężenie amoniaku w gazach wylotowych z reaktora.

Badania przeprowadzano na dwa sposoby: pierwszy polegał na zamianie atmosfery wodorowej w reaktorze ze zredukowaną próbką na atmosferę o danym



stopniu rozkładu amoniaku oraz rejestracji przyrostu masy związanego z azotowaniem próbki.

Drugi sposób polegał na azotowaniu próbki czystym amoniakiem do wysokich zawartości azotu w próbce i następnej zamianie atmosfery amoniakalnej, na atmosferę o niższym stężeniu amoniaku. W wyniku takiej zamiany następował proces redukcji azotków w próbce i ustalenie się masy próbki na danym poziomie.

## 12.6. Badanie katalitycznego rozkładu amoniaku

Przeprowadzono katalityczny rozkład amoniaku na katalizatorze żelazowym  $\text{KMIR}^{+K}$  i  $\text{KMIR}^{-K}$ . Szybkość reakcji rozkładu określano na podstawie pomiaru przepływu amoniaku, oraz stężeń amoniaku na wlocie i wylocie z reaktora.

## 12.7. Badanie procesu adsorpcji pary wodnej na nanokrystalicznym żelazie

Nanokrystaliczne żelazo otrzymane w wyniku redukcji formy preredukowanej katalizatora poddawano w temperaturze 673K działaniu wodoru nasyconego parą wodną w temperaturach 273K i 297K. W wyniku nasycania parą wodną wodoru osiągnięto prężności parcjale pary wodnej odpowiednio 0,76 i 2,98 kPa. Obserwowano niewielki przyrost masy związany z adsorpcją pary wodnej na powierzchni nanokrystalicznego żelaza.

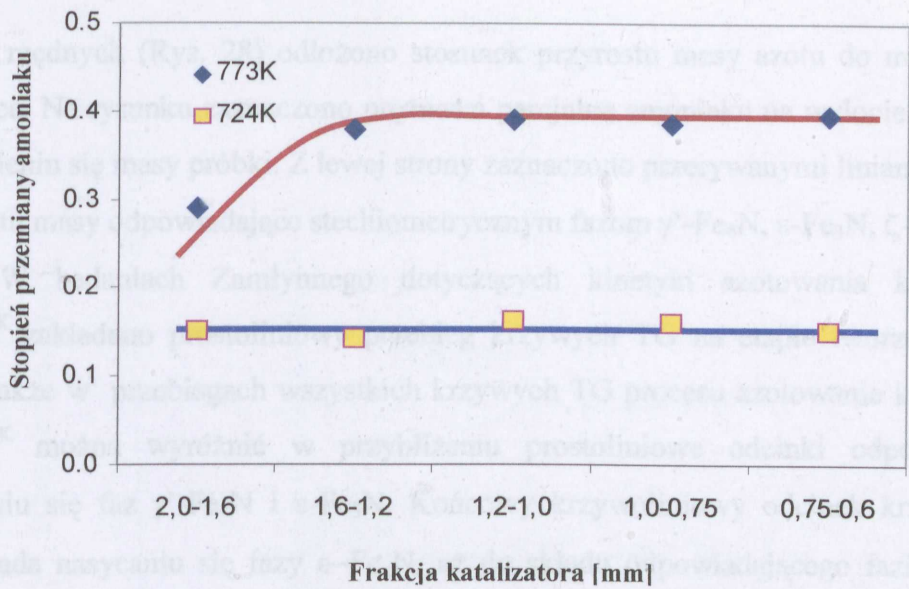
# 13. Wyniki

## 13.1. Wpływ wielkości ziarna na katalityczny rozkład amoniaku

Jak wykazano w części referatowej o szybkości procesu decyduje jego najwolniejszy etap, którym może być dyfuzja zewnętrzna, wewnętrzna lub reakcja powierzchniowa. W niniejszej pracy badania prowadzono w warunkach umożliwiających by dysocjatywna adsorpcja cząsteczki amoniaku była limitującym etapem procesu. W pracy [Zam01] wykazano, że na szybkość procesu rozkładu amoniaku nie ma wpływu dyfuzja zewnętrzna i wewnętrzna.

W obecnej pracy zbadano wpływ dyfuzji wewnętrznej w warunkach prowadzenia procesu. Test polegał na określeniu wpływu wielkości ziarna katalizatora na rozkład amoniaku (Rys. 27) Z rysunku można wysnuć wniosek, że dla ziaren o rozmiarach poniżej 1,6 mm dla temperatur niższych niż 773K, proces dyfuzji wewnętrznej nie jest limitującym etapem procesu katalitycznego rozkładu amoniaku.



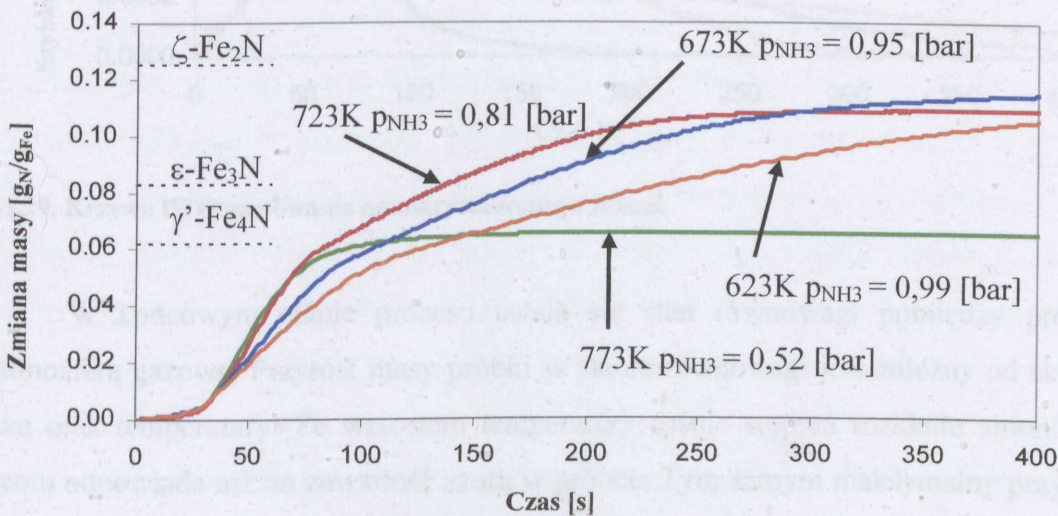


Rys. 27. Test sprawdzający czy dyfuzja wewnętrzna jest najwolniejszym etapem procesu.

Brak wpływu wielkości ziarna na szybkość rozkładu amoniaku oznacza, że parametr ten nie ma również wpływu na szybkość azotowania żelaza. Używaną do badań była wyłącznie frakcja 1,0-1,2, zatem dyfuzja wewnątrz ziarna nie mogła być limitującym etapem procesu w całym zakresie temperatur.

13.2. Azotowanie nanokrystalicznego żelaza

Typowe krzywe TG azotowania nanokrystalicznego żelaza i odpowiadające im krzywe DTG przedstawiono na rysunkach odpowiednio 28 i 29.

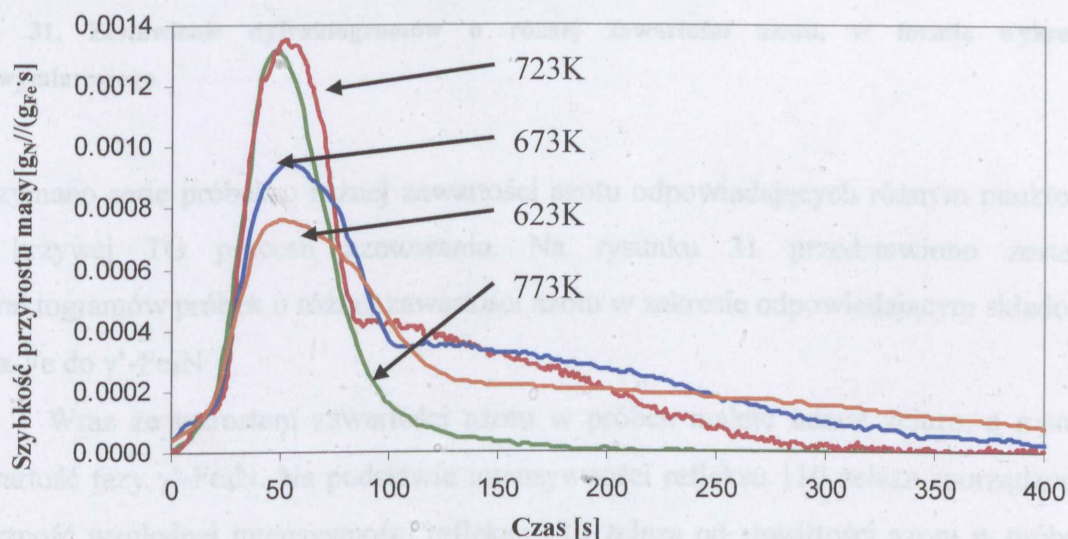


Rys.28. Krzywe TG azotowania nanokrystalicznego żelaza.



Na osi rzędnych (Rys. 28) odłożono stosunek przyrostu masy azotu do masy żelaza w próbce. Na rysunku zaznaczono prężności parcjale amoniaku na wylocie z reaktora po ustaleniu się masy próbki. Z lewej strony zaznaczono przerywanymi liniami wartości przyrostu masy odpowiadające stechiometrycznym fazom  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N,  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N.

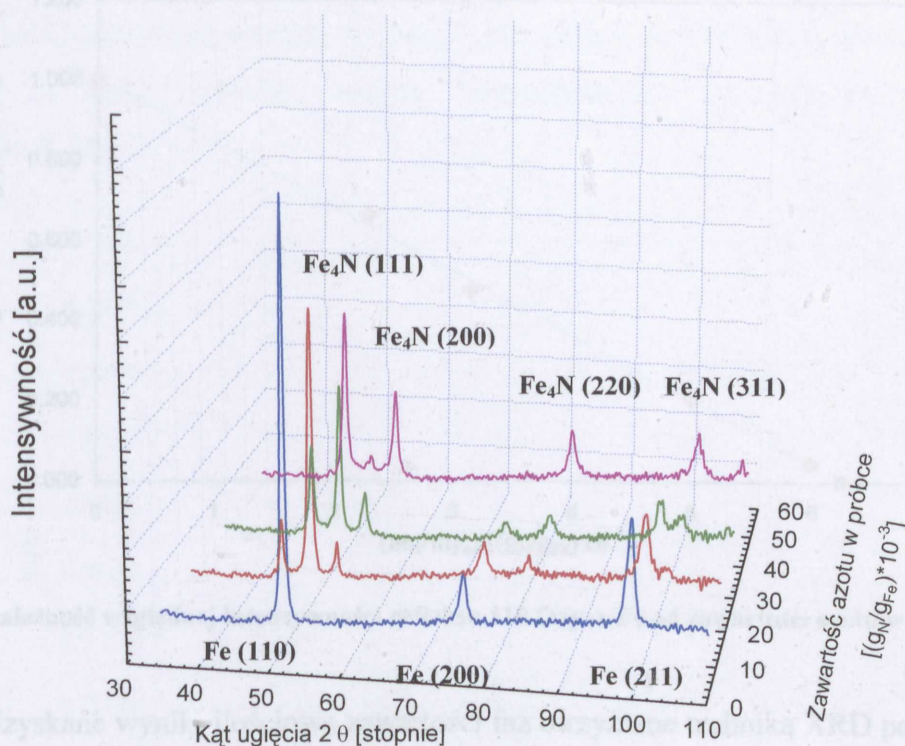
W badaniach Zamłynnego dotyczących kinetyki azotowania katalizatora BASF<sup>+</sup>K zakładano prostoliniowy przebieg krzywych TG na etapie tworzenia danej fazy. Także w przebiegach wszystkich krzywych TG procesu azotowania katalizatora KMIR<sup>+</sup>K można wyróżnić w przybliżeniu prostoliniowe odcinki odpowiadające tworzeniu się faz  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N i  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N. Końcowy krzywoliniowy odcinek krzywej TG odpowiada nasycaniu się fazy  $\epsilon$ -Fe<sub>x</sub>N, aż do składu odpowiadającego fazie  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N. Wyraźne maksima krzywych DTG przedstawionych na rysunku 29 wskazują, że badanie kinetyki azotowania na podstawie odcinków prostoliniowych jest dalekim przybliżeniem i celowe jest szukanie lepszego opisu tego zjawiska.



Rys.29. Krzywe DTG azotowania nanokrystalicznego żelaza.

W końcowym etapie procesu ustala się stan równowagi pomiędzy próbką a atmosferą gazową. Przyrost masy próbki w stanie równowagi jest zależny od składu gazu oraz temperatury. Ze wzrostem temperatury rośnie stopień rozkładu amoniaku, czemu odpowiada niższa zawartość azotu w próbce. Tym samym maksymalny przyrost masy próbki azotowanej w temperaturze 773K odpowiada składowi fazy Fe<sub>4</sub>N, ponieważ prężność amoniaku wynosząca 0,52 bara, zgodnie z diagramem Lehrera [Leh30a], nie umożliwia tworzenia się fazy  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N.

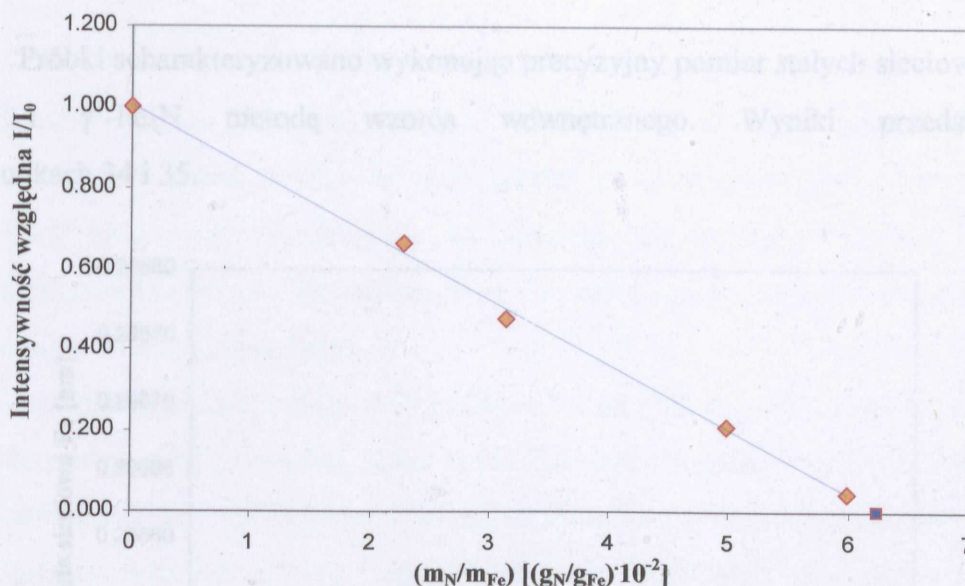




Rys. 31. Zestawienie dyfraktogramów o różnej zawartości azotu, w formie wykresu trójwymiarowego.

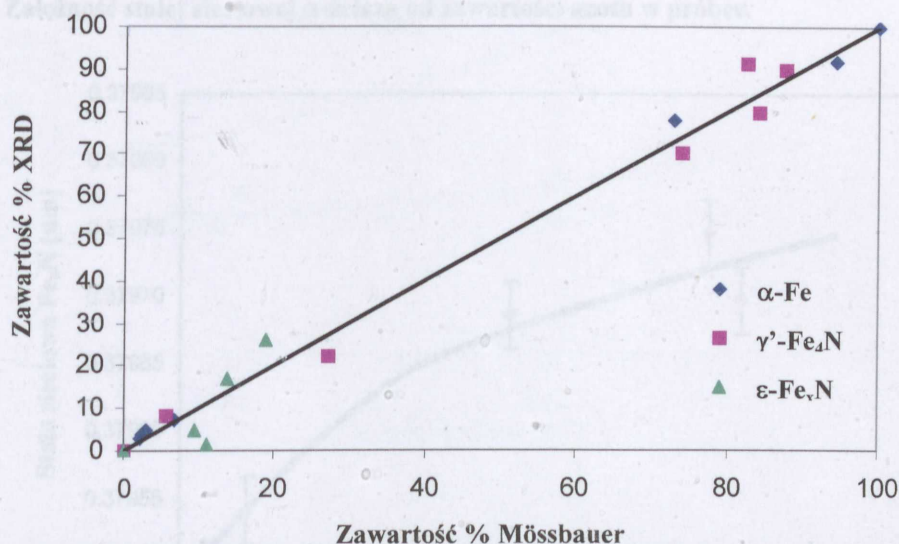
Otrzymano serię próbek o różnej zawartości azotu odpowiadających różnym punktom na krzywej TG procesu azotowania. Na rysunku 31 przedstawiono zestaw dyfraktogramów próbek o różnej zawartości azotu w zakresie odpowiadającym składom od  $\alpha$ -Fe do  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

Wraz ze wzrostem zawartości azotu w próbce maleje udział żelaza, a rośnie zawartość fazy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Na podstawie intensywności refleksu 110 żelaza sporządzono zależność względnej intensywności refleksu 110 żelaza od zawartości azotu w próbce (Rys. 32). Na osi rzędnych odłożono stosunek intensywności ( $I$ ) refleksu żelaza z próbki o danej zawartości azotu do intensywności ( $I_0$ ) refleksu żelaza z próbki poddanej tylko procesowi redukcji i pasywacji. Na osi odciętych odłożono zawartość azotu w próbce wyrażoną stosunkiem masy azotu do masy żelaza. Zależność ma charakter prostoliniowy i poprzez ekstrapolację można wyznaczyć zawartość azotu w próbce odpowiadającą całkowitej konwersji żelaza w fazę  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Wartość stosunku  $m_N/m_{Fe}$  wyznaczona z ekstrapolacji wynosi 0,061, co odpowiada stechiometrycznej zawartości azotu w fazie  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.



Rys. 32. Zależność względnej intensywności refleksu 110 fazy  $\alpha$ -Fe od zawartości azotu w próbce.

Uzyskane wyniki ilościowe zawartości faz otrzymane techniką XRD porównano z wynikami otrzymanymi techniką Mössbauera (Rys. 33).

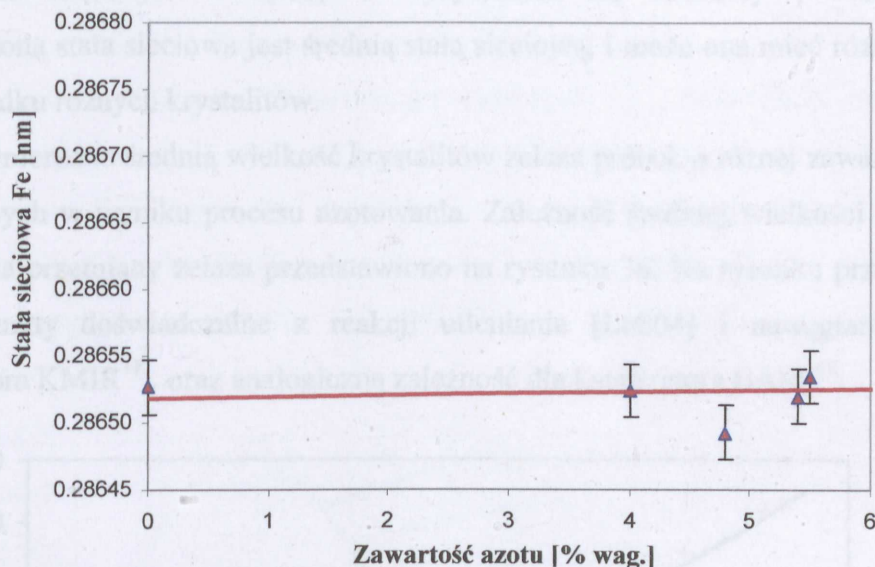


Rys. 33. Porównanie wyników zawartości faz azotowanych próbek uzyskanymi technikami XRD i spektroskopii Mössbauera.

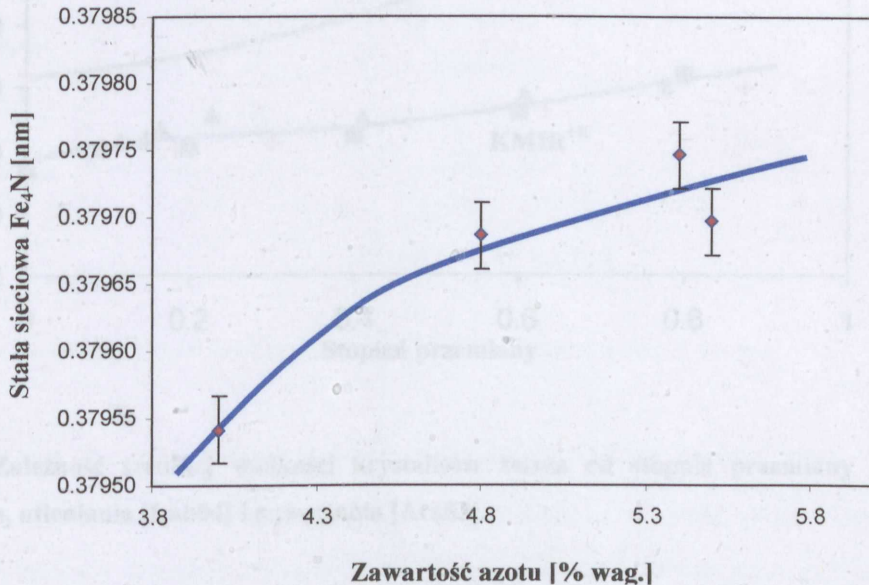
Na rysunku widoczne są trzy rodzaje punktów odpowiadające fazom  $\alpha$ -żelaza, azotku  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N i azotku  $\epsilon$ -Fe<sub>x</sub>N. Linia prosta odpowiada punktom o 100% zgodności wyników obu metod. Punkty eksperymentalne są skorelowane z prostą, a ich odchylenie można przypisać błędom pomiarowym. Obie metody wykazały istnienie tych samych faz.



Próbki scharakteryzowano wykonując precyzyjny pomiar stałych sieciowych faz  $\alpha$ -Fe i  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N metodą wzorca wewnętrznego. Wyniki przedstawiono na rysunkach 34 i 35.



Rys. 34. Zależność stałej sieciowej  $\alpha$ -żelaza od zawartości azotu w próbce.

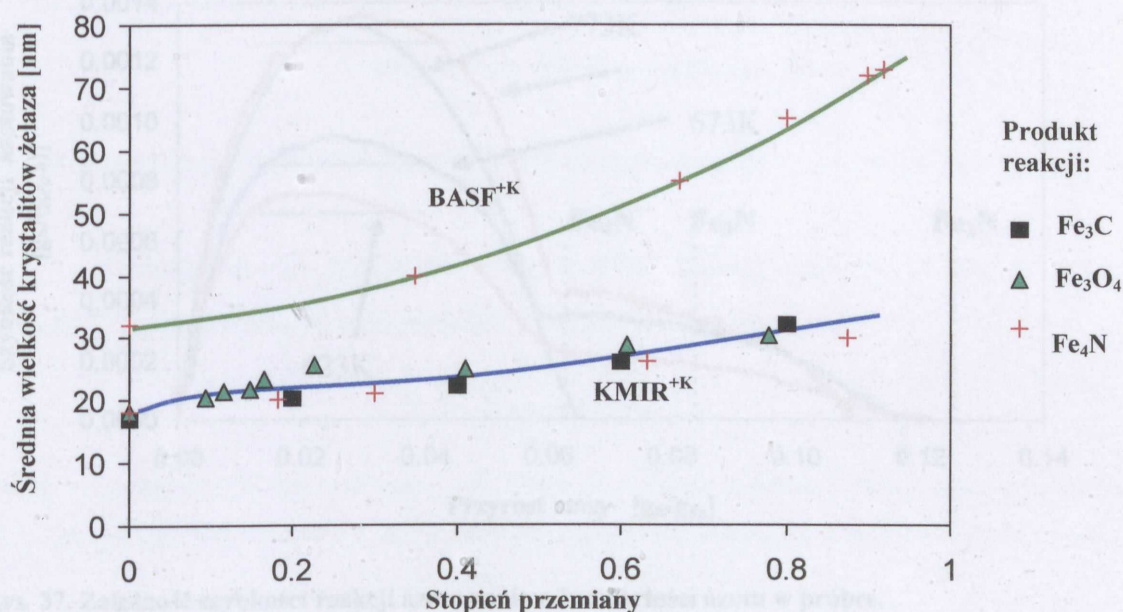


Rys. 35. Zależność stałej sieciowej azotku  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N od zawartości azotu w próbce.

Stała sieciowa żelaza wzrasta w niewielkim stopniu wraz ze wzrostem zawartości azotu w próbce. Wzrost stałej sieciowej może być spowodowany wzrostem stężenia rozpuszczonego azotu w sieci żelaza. Jednak rozpuszczalność azotu w żelazie jest niewielka, co odpowiada niewielkiej zmianie stałej sieciowej.

Stała sieciowa azotku  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N zmienia się w znacznym stopniu. Azotek  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N posiada tzw. zakres homogeniczności – czyli trwałą strukturę krystalograficzną, w zakresie stężeń azotu 5,7-6,1 % wag. Wzrost stałej sieciowej wraz ze wzrostem zawartości azotu jest związany z wysycaniem się struktury  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N azotem. Wyznaczona stała sieciowa jest średnią stałą sieciową, i może ona mieć różne wartości w przypadku różnych krystalitów.

Zmierzono średnią wielkość krystalitów żelaza próbek o różnej zawartości azotu otrzymanych w wyniku procesu azotowania. Zależność średniej wielkości krystalitów od stopnia przemiany żelaza przedstawiono na rysunku 36. Na rysunku przedstawiono także punkty doświadczalne z reakcji utleniania [Lub04] i nawęglania [Ara03] katalizatora KMIR<sup>+K</sup>, oraz analogiczną zależność dla katalizatora BASF<sup>+K</sup>.



Rys. 36. Zależność średniej wielkości krystalitów żelaza od stopnia przemiany w reakcjach azotowania, utleniania [Lub04] i nawęglania [Ara03].

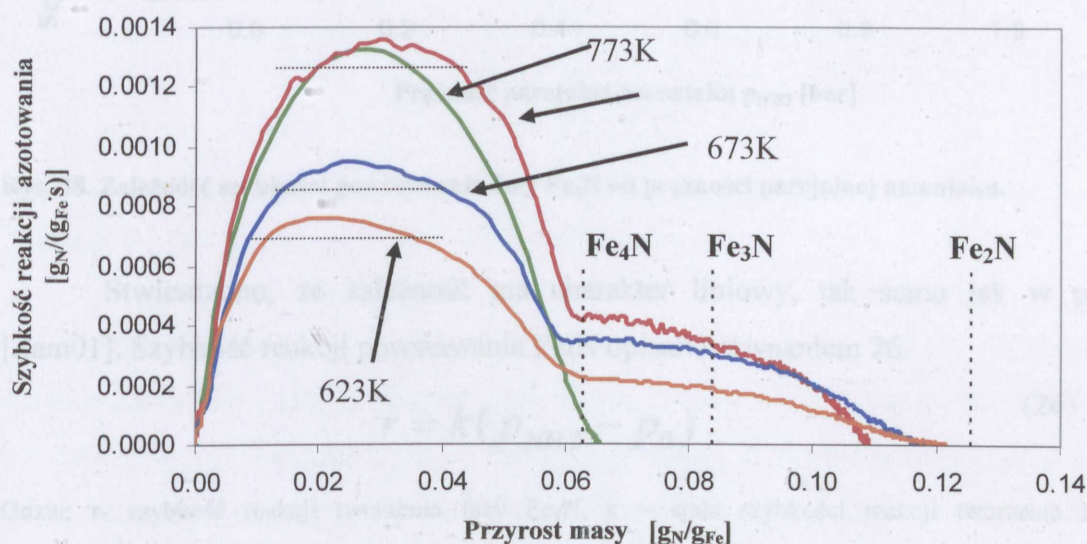
Obie zależności są rosnące. Krzywe odpowiadające reakcji azotowania katalizatorów BASF<sup>+K</sup> i KMIR<sup>+K</sup> mają wyraźnie różny przebieg. Z kolei punkty eksperymentalne otrzymane w wyniku reakcji azotowania, nawęglania i utleniania katalizatora KMIR<sup>+K</sup> można opisać jedną krzywą. Różnice w przebiegu krzywych mogą wynikać z różnic w rozkładzie wielkości krystalitów katalizatorów BASF<sup>+K</sup> i KMIR<sup>+K</sup>. Natomiast taki sam wynik dla trzech różnych reakcji z katalizatorem KMIR<sup>+K</sup>, sugeruje taki sam mechanizm zarodkowania nowej fazy w wyniku przebiegu reakcji.



### 13.3. Kinetyka azotowania

Kształt krzywych TG (Rys. 28) wskazuje, że szybkość reakcji tworzenia faz  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N i  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N jest w przybliżeniu stała przy zmiennym stopniu przemiany próbki w znacznej części procesu. Fakt ten jest spójny z tym, że etapem limitującym szybkość procesu azotowania jest dysocjatywna adsorpcja amoniaku na powierzchni krystalitów żelaza i azotków żelaza. W przebiegu krzywych TG azotowania obserwowane są zmiany szybkości przyrostu masy związane z początkiem zarodkowania nowej fazy.

Krzywe DTG wygodniej jest interpretować gdy są funkcją przyrostu masy, niż funkcją czasu. Wtedy możliwe jest porównanie etapów odpowiadających tym samym stopniom przemiany. Krzywe DTG w funkcji przyrostu masy przedstawiono na rysunku 37.

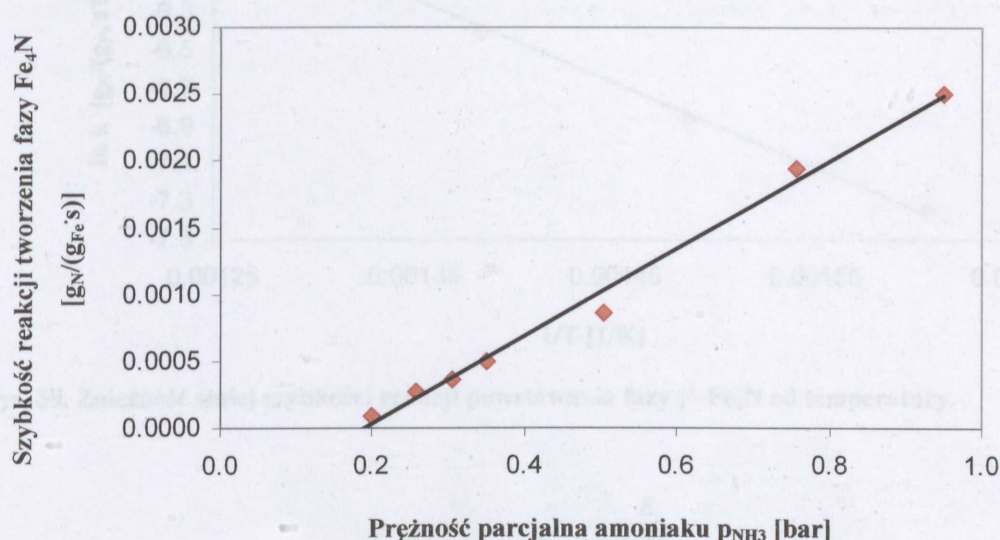


Rys. 37. Zależność szybkości reakcji azotowania od zawartości azotu w próbce.

Obserwowane jest nietypowe zjawisko wzrostu szybkości reakcji wraz ze stopniem przemiany  $\alpha$ -żelaza. Krzywa DTG odpowiadająca tworzeniu fazy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N charakteryzuje się szerokim maksimum. Zaznaczone linią przerywaną poziome odcinki odpowiadają w przybliżeniu stałej szybkości reakcji. Z rysunku można wnioskować, że spadek szybkości przyrostu masy jest powiązany z końcem przemiany  $\alpha$ -żelaza w fazę  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Po tym etapie następuje przemiana fazy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N do  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N, a szybkość reakcji na tym etapie jest w przybliżeniu stała. Powyżej składu odpowiadającego  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N następuje nasycanie fazy  $\epsilon$ -Fe<sub>x</sub>N i związany z tym spadek szybkości reakcji. W przypadku krzywych DTG procesu azotowania katalizatora BASF<sup>+</sup>K obserwowane są minima szybkości reakcji [Zam01].



W celu określenia równania opisującego szybkość reakcji tworzenia fazy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, zbadano zależność szybkości odpowiadającej prostoliniowemu odcinkowi krzywej DTG od prężności parcyjnej amoniaku w temperaturze 773K (Rys. 38).



Rys. 38. Zależność szybkości powstawania fazy Fe<sub>4</sub>N od prężności parcyjnej amoniaku.

Stwierdzono, że zależność ma charakter liniowy, tak samo jak w pracy [Zam01]. Szybkość reakcji powstawania Fe<sub>4</sub>N opisano równaniem 26.

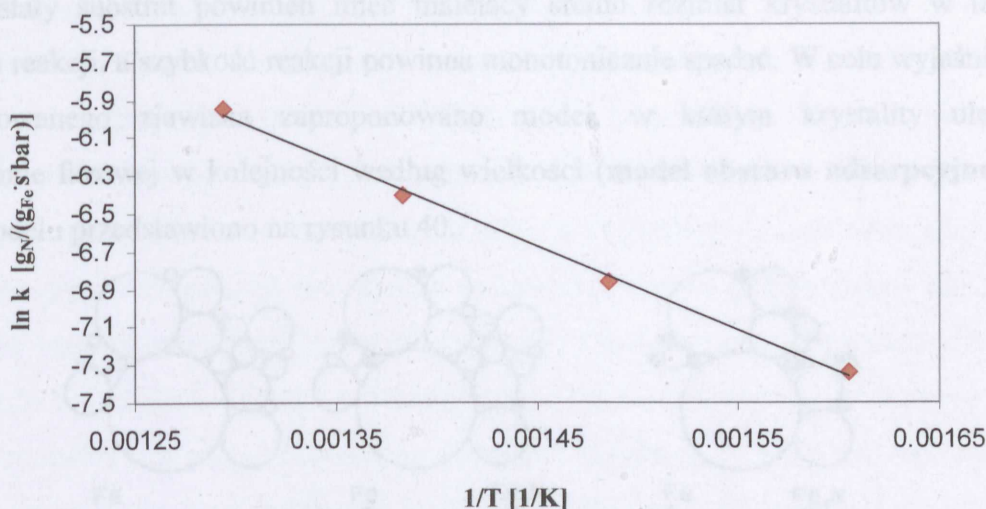
$$r = k(p_{NH_3} - p_0) \quad (26)$$

Gdzie:  $r$  - szybkość reakcji tworzenia fazy Fe<sub>4</sub>N,  $k$  - stała szybkości reakcji tworzenia Fe<sub>4</sub>N,  $p_{NH_3}$  - prężność parcyjna amoniaku,  $p_0$  - minimalna prężność amoniaku, przy której powstaje faza Fe<sub>4</sub>N.

Wyznaczone współczynniki równania 26 wynoszą  $k = 0,0032 \text{ [g}_N/(g_{Fe} \cdot s \cdot \text{bar})]$ ,  $p_0 = 0,19 \text{ [bar]}$ .

Na podstawie równania 26 wyznaczono stałe szybkości reakcji tworzenia fazy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N dla temperatur 773K, 723K, 673K, 623K. Zależność stałej szybkości reakcji od temperatury przedstawiono na rysunku 39. Poprzez dopasowanie linii prostej metodą najmniejszych kwadratów, wyznaczono współczynniki równania Arrheniusa (Równ.27) wynoszące: pozorna energia aktywacji  $E_a = 37 \text{ kJ/mol}$ , współczynnik przedeksponentyjny  $k_0 = 0,79 \text{ [g}_N/(g_{Fe} \cdot s \cdot \text{bar})]$ .





Rys. 39. Zależność stałej szybkości reakcji powstawania fazy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N od temperatury.

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (27)$$

Gdzie:  $k$  – stała szybkości reakcji,  $k_0$  – współczynnik przedeksponentialny,  $E_a$  – pozorna energia aktywacji,  $R$  – stała gazowa,  $T$  – temperatura bezwzględna.

Dla porównania pozorna energia aktywacji reakcji azotowania nanokrystalicznego żelaza wyznaczona przez Zamłyńskiego wynosi  $E_a=38$  kJ/mol, a współczynnik przedeksponentialny  $k_0=0,13$  [Zam01]. Praktycznie taka sama wartość energii aktywacji i znaczne różnice we współczynniku  $k_0$  wskazują na to, że mechanizm reakcji jest ten sam, a różnice w szybkości wynikają z czynników powierzchniowych, takich jak mniejsza powierzchnia właściwa, inny skład powierzchni.

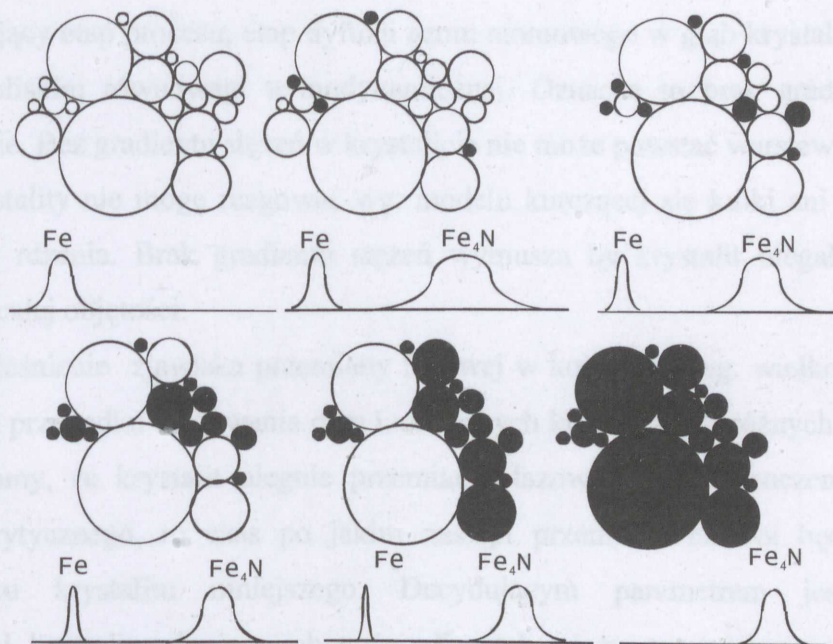
Wyniki dotyczące procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza, zarówno katalizatora KMIR<sup>+K</sup>, jak i katalizatora BASF<sup>+K</sup> pomimo znacznych różnic w szybkości reakcji można opisać takimi samymi równaniami kinetycznymi. Opis ten jest jednak dobrym przybliżeniem w przypadku opisu kinetyki procesu dla odcinków prostoliniowych krzywych TG.

### 13.4. Dyskusja wyników

W części referatowej na rysunku 13 przedstawione zostały znane modele reakcji gazu z ciałem stałym, w których jednym z produktów jest ciało stałe. Rosnący charakter krzywych z rysunku 36 nie może być wytłumaczony modelem kurczącej się kulki ani modelem pękającego rdzenia. Jeżeli proces przebiegał by według tych modeli



to pozostały substrat powinien mieć malejący średni rozmiar krystalitów w miarę postępu reakcji, a szybkość reakcji powinna monotonicznie spadać. W celu wyjaśnienia obserwowanego zjawiska zaproponowano model, w którym krystality ulegają przemianie fazowej w kolejności według wielkości (**model obszaru adsorpcyjnego**). Ideę modelu przedstawiono na rysunku 40.



Rys. 40. Poglądowy schemat przebiegu reakcji według proponowanego modelu oraz wpływ stopnia przemiany na poszerzenie refleksu dyfrakcyjnego (wpływ na intensywność refleksu został celowo pominięty).

Rysunek przedstawia sześć etapów reakcji zbioru sferycznych krystalitów, które ulegają reakcji do produktu w kolejności według wielkości. Na rysunku przedstawiono także poglądowy wpływ stopnia przemiany na poszerzenie refleksu dyfrakcyjnego faz substratu i produktu. Poszerzenie refleksu jest bezpośrednio związane ze średnią wielkością krystalitów zależnością Scherrer'a (Równ.18). Krystality w wyniku reakcji nie zmieniają swoich rozmiarów, nie ulegają spiekaniu, ani pękaniu. W konsekwencji średni rozmiar krystalitów zarówno substratu jak i produktu odpowiednio na początku i na końcu reakcji jest identyczny. Jednak w trakcie trwania reakcji średni rozmiar substratu rośnie ponieważ krystality małe ulegają przemianie do produktu i stają się „niewidoczne” jako substrat w sensie techniki XRD.

Model wyjaśnia przebieg krzywych z rysunku 36, ale żeby poznać przyczynę dla której krystality ulegają przemianie fazowej w całej objętości w kolejności wg. wielkości, konieczne jest rozważenie, który etap limituje szybkość procesu.



Przyjęcie dysocjatywnej adsorpcji cząsteczki amoniaku jako najwolniejszego etapu reakcji oznacza, że pozostałe etapy reakcji muszą być w stanie bliskim równowagi chemicznej. Amoniak adsorbuje się na powierzchni żelaza, a następnie dysocjuje do atomowego azotu. Azot atomowy może dyfundować do krystalitu żelaza i tworzyć roztwór w  $\alpha$ -żelazie lub azotek żelaza. Ze względu na dysocjatywną adsorpcję jako limitujący etap procesu, etap dyfuzji azotu atomowego w głąb krystalitu musi być w stanie bliskim równowagi termodynamicznej. Oznacza to brak gradientu stężeń w krystalicie. Bez gradientu stężeń w krystalicie nie może powstać warstewka produktu. Zatem krystality nie mogą reagować wg. modelu kurczącej się kulki ani wg. modelu pękającego rdzenia. Brak gradientu stężeń wymusza by krystalit ulegał przemianie fazowej w całej objętości.

Wyjaśnienie zjawiska przemiany fazowej w kolejności wg. wielkości wymaga rozważenia przypadku azotowania dwu izolowanych krystalitów o różnych rozmiarach. Jeżeli uznamy, że krystalit ulegnie przemianie fazowej po przekroczeniu pewnego stężenia krytycznego, to czas po jakim nastąpi przemiana fazowa będzie krótszy w przypadku krystalitu mniejszego. Decydującym parametrem jest stosunek powierzchni krystalitu do jego objętości. Krystalit duży ma większą powierzchnię i więcej substancji adsorbuje się na nim w jednostce czasu, ale ma jednocześnie o wiele większą objętość, niż krystalit mały. Większa objętość powoduje późniejsze osiągnięcie stężenia przy, którym następuje przemiana fazowa w całej objętości krystalitu. Stężenie to będzie dalej nazwane stężeniem krytycznym.

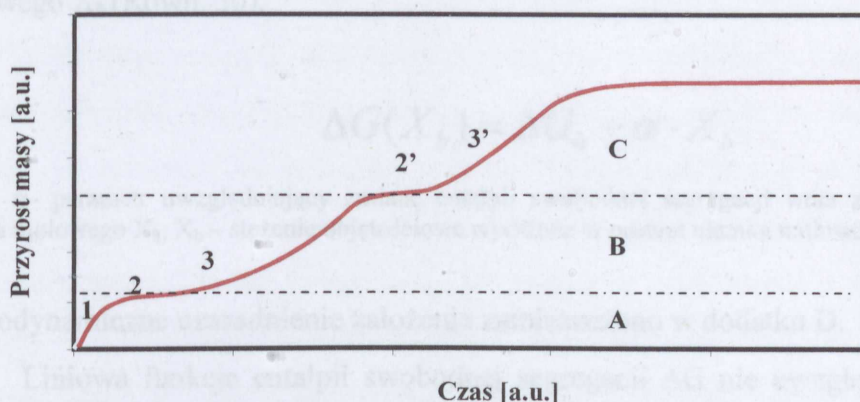
### **13.5. Modelowanie procesu, którego szybkość jest limitowana szybkością reakcji powierzchniowej**

#### **13.5.1. Założenia modelu**

Na podstawie powyższych spostrzeżeń podjęto próbę modelowania procesu, którego szybkość jest limitowana szybkością reakcji powierzchniowej. Model został opracowany dla procesów, w których występuje reakcja pomiędzy gazem i ciałem stałym gdzie jednym z produktów jest faza stała. Znane z literatury charakterystyczne przebiegi krzywych TG nie mogą być wytłumaczone w oparciu o znane do tej pory modele. Na rysunku 41 przedstawiono krzywą TG procesu, którego szybkość jest limitowana szybkością reakcji powierzchniowej. W wyniku reakcji zachodzą dwie przemiany fazowe.



W etapie 1 i 2 za przyrost masy odpowiedzialne są dwa procesy adsorpcja na powierzchni i rozpuszczanie się reagenta w objętości krystalitów. Na tym etapie nie występuje przemiana fazowa i przedział, w którym występuje tylko jedna faza jest oznaczony literą A. W punkcie 3 następuje zarodkowanie nowej fazy i obserwowany jest wzrost szybkości przyrostu masy. Przedział, w którym następuje przemiana fazowa fazy A w B oznaczono literą B. Punkty 2'; 3' odpowiadają analogicznym etapom 2; 3 i występują jeżeli po końcu przemiany fazowej A w B następuje zarodkowanie fazy kolejnej B w C (etap oznaczony literą C).



Rys. 41. Krzywa TG procesu, którego szybkość jest limitowana szybkością reakcji powierzchniowej.

By zrozumieć proces limitowany dysocjatywną adsorpcją na polikrystalicznym materiale zacznijmy od rozważenia przypadku pojedynczego krystalitu. Szybkość adsorpcji gazu na powierzchni krystalitu wg. Langmuira [Lan18] wyraża równanie 28.

$$r = p \cdot k_{ads} \cdot S \cdot (1 - \theta)^n - k_{des} \cdot S \cdot \theta^n \quad [\text{mol/s}] \quad (28)$$

Gdzie:  $r$  – szybkość adsorpcji,  $p$  – ciśnienie parcjale gazu (adsorbentu),  $k_{ads}$  – stała adsorpcji,  $k_{des}$  – stała desorpcji,  $S$  – powierzchnia krystalitu,  $n$  – liczba miejsc adsorpcyjnych zajmowanych przez jedną molekułę zaadsorbowanego gazu,  $\theta$  – stopień pokrycia.

Jak zauważono wcześniej występuje stan równowagi chemicznej pomiędzy substancją zaadsorbowaną na powierzchni krystalitu, a substancją rozpuszczoną w objętości. Równowagę tą można opisać równaniem McLean'a-Langmuir'a [Ben83] (Równ.29).



$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{X_b}{1-X_b} \cdot \exp \frac{-\Delta G}{RT} \quad (29)$$

Gdzie:  $X_b$  - stężenie substancji w objętości wyrażone w postaci ułamka molowego,  $\Delta G$  - entalpia swobodna segregacji substancji,  $R$  - stała gazowa,  $T$  - temperatura bezwzględna.

W przypadku ogólnym entalpia swobodna segregacji substancji jest funkcją objętościowego ułamka molowego  $X_b$ . W niniejszym rozumowaniu założono, że entalpia swobodna segregacji substancji zależy liniowo od objętościowego ułamka molowego  $X_b$  (Równ. 30).

$$\Delta G(X_b) = \Delta G_0 + \alpha \cdot X_b \quad (30)$$

Gdzie:  $\alpha$  - parametr uwzględniający zmianę entalpii swobodnej segregacji wraz ze zmianą wartości ułamka molowego  $X_b$ ,  $X_b$  - stężenie objętościowe wyrażone w postaci ułamka molowego.

Termodynamiczne uzasadnienie założenia zamieszczono w dodatku D.

Liniowa funkcja entalpii swobodnej segregacji  $\Delta G$  nie uwzględnia przemiany fazowej krystalitu i podejście takie jest poprawne w zakresie stężeń od zera do stężenia krytycznego ( $X_{bcr}$ ), powyżej którego następuje przemiana fazowa. Przemianie fazowej odpowiada gwałtowna zmiana wartości funkcji  $\Delta G$  (nieciągłość w punkcie  $X_{bcr}$ ). W dalszych rozważaniach założono, że powyżej stężenia  $X_{bcr}$  funkcję  $\Delta G$  także można opisać funkcją liniową, przy czym w punkcie  $X_{bcr}$  występuje nieciągłość funkcji.

### 13.5.2. Pojedynczy krystalit

Rozważmy przypadek pojedynczego krystalitu złożonego z atomów metalu. Można założyć, że w przypadku metali jeden atom powierzchniowy jest jednym miejscem adsorpcyjnym. Zatem liczba miejsc adsorpcyjnych uwzględniając różne orientacje krystalograficzne ścian jest rzędu  $1 \cdot 10^{19}$  miejsc na metr kwadratowy. Stopień pokrycia  $\theta$  występujący w równaniach 28 i 29 można wyrazić jako stosunek zajętych miejsc adsorpcyjnych do liczby wszystkich miejsc adsorpcyjnych. Zakładając kształt i rozmiary krystalitu możemy wyznaczyć wartości powierzchni i objętości krystalitu. Znając objętość krystalitu i gęstość materiału z jakiego składa się krystalit, możemy obliczyć liczbę atomów z jakich składa się krystalit. Na podstawie masy molowej reagentów można obliczyć z równań 28, 29 i 30 zmianę stopnia pokrycia i zmianę



stężenia w objętości krystalitu w czasie trwania procesu. Na podstawie rozmiarów krystalitu i zależności czasowych stężeń powierzchniowego i w objętości krystalitu możemy wyznaczyć zależność przyrostu masy w czasie. Taka zależność odpowiada eksperymentalnej krzywej TG.

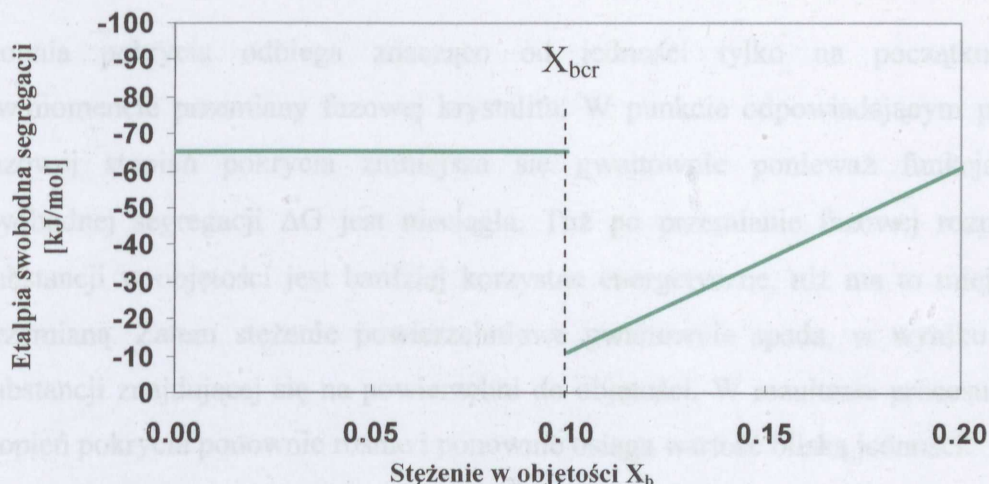
Dla uproszczenia w dalszych rozważaniach założono, że szybkość desorpcji substancji z powierzchni krystalitu jest zanedbywalnie mała w porównaniu do szybkości adsorpcji. Założono również, że jedna molekula/atom adsorbowanej substancji zajmuje jedno miejsce adsorpcyjne, więc  $n$  jest równe jedności w równaniu 28.

Obliczenia mogą być wykonane następująco: zakładamy rozmiary krystalitu, gęstość materiału, maksymalną liczbę miejsc adsorpcyjnych na metr kwadratowy, temperaturę procesu. Na początku procesu stopień pokrycia  $\theta$  wynosi zero. Ilość adsorbowanej substancji na powierzchni krystalitu jest wyznaczana z równania 28. W tym celu przyjmuje się, że adsorpcja występuje na powierzchni o zerowym stopniu pokrycia w czasie krótkiego odcinka czasu. W następnym kroku na podstawie ilości zaadsorbowanej substancji jest wyznaczany z równania 29 i 30 stopień pokrycia  $\theta$  i ułamek molowy w objętości  $X_b$  dla krystalitu o powierzchni  $S$  i objętości  $V$ . W ten sposób adsorbat jest dzielony na część pozostającą na powierzchni i część znajdującą się w objętości. Efektem tego podziału jest zmiana wartości stopnia pokrycia  $\theta$  i stężenia w objętości  $X_b$ , co wpływa na szybkość adsorpcji (Równ. 28) i wartość entalpii segregacji (Równ. 30). Następnie cała procedura jest iterowana. Schemat blokowy, oraz kod źródłowy procedury iteracyjnej został zamieszczony w dodatku C.

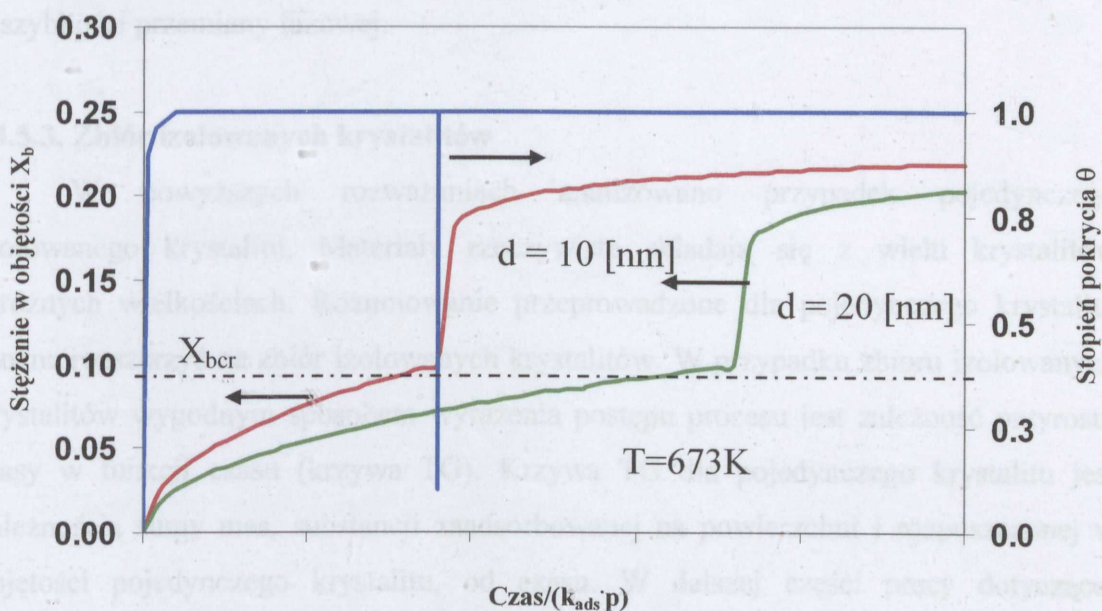
Powyższa procedura iteracyjna została zastosowana do modelowania dwóch sferycznych izolowanych krystalitów o średnicach 10 i 20 nm. Założono  $1,4 \cdot 10^{19}$  miejsc adsorpcyjnych na metr kwadratowy oraz objętość molową materiału  $7,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Arbitralnie założona funkcja  $\Delta G$  jest przedstawiona na rysunku 42.

Funkcja ma jeden punkt nieciągłości występujący przy stężeniu krytycznym  $X_{bcr}$  odpowiadający przemianie fazowej krystalitu. Na podstawie równań 28, 29, 30 i założonej funkcji  $\Delta G$  zostało przeprowadzone modelowanie. Rezultaty modelowania przedstawiono na rysunku 43.





Rys. 42. Zależność entalpii swobodnej segregacji od stężenia w objętości  $X_b$ .



Rys. 43. Zmiana stężenia w objętości i stopnia pokrycia w czasie.

Linia kreskowana odpowiada stężeniu krytycznemu w objętości oznaczonym jako  $X_{bcr}$ . Można zaobserwować, że stężenie w objętości  $X_b$  rośnie szybciej w czasie w krystalicie o mniejszej średnicy. Ze wzrostem rozmiarów krystalitów rośnie czas osiągnięcia przez krystalit stężenia krytycznego  $X_{bcr}$ . Zatem małe krystality osiągają wartość stężenia krytycznego  $X_{bcr}$  wcześniej niż krystality duże. Małe krystality mają większą wartość stosunku wielkości powierzchni do objętości niż krystality duże i dlatego ulegają wcześniej przemianie fazowej. Po przekroczeniu wartości stężenia krytycznego  $X_{bcr}$  szybkość przyrostu stężenia w objętości wzrasta. Na rysunku 43 przedstawiono również zmianę stopnia pokrycia  $\theta$  w czasie, dla krystalitu o średnicy 10 nm. Stopień pokrycia rośnie szybko w czasie i osiąga wartość bliską jedności. Wartość



stopnia pokrycia odbiega znacząco od jedności tylko na początku procesu i w momencie przemiany fazowej krystalitu. W punkcie odpowiadającym przemianie fazowej stopień pokrycia zmniejsza się gwałtownie ponieważ funkcja entalpii swobodnej segregacji  $\Delta G$  jest nieciągła. Tuż po przemianie fazowej rozpuszczanie substancji w objętości jest bardziej korzystne energetycznie, niż ma to miejsce przed przemianą. Zatem stężenie powierzchniowe gwałtownie spada, w wyniku przejścia substancji znajdującej się na powierzchni do objętości. W rezultacie procesu adsorpcji stopień pokrycia ponownie rośnie i ponownie osiąga wartość bliską jedności.

W modelowaniu założono kulisty kształt krystalitów. W przypadku gdy kształt krystalitu jest inny niż kulisty wartość stosunku powierzchni do objętości decyduje o szybkości przemiany fazowej.

### 13.5.3. Zbiór izolowanych krystalitów

W powyższych rozważaniach analizowano przypadek pojedynczego izolowanego krystalitu. Materiały rzeczywiste składają się z wielu krystalitów o różnych wielkościach. Rozumowanie przeprowadzone dla pojedynczego krystalitu można rozszerzyć na zbiór izolowanych krystalitów. W przypadku zbioru izolowanych krystalitów wygodnym sposobem wyrażenia postępu procesu jest zależność przyrostu masy w funkcji czasu (krzywa TG). Krzywa TG dla pojedynczego krystalitu jest zależnością sumy mas, substancji zaadsorbowanej na powierzchni i rozpuszczonej w objętości pojedynczego krystalitu, od czasu. W dalszej części pracy dotyczącej modelowania przyrost masy będzie wyrażany jako stosunek molowy ilości substancji zadsorbowanej do ilości substancji substratu. Stosunek ten będzie oznaczany jako  $n_g/n_A$ .

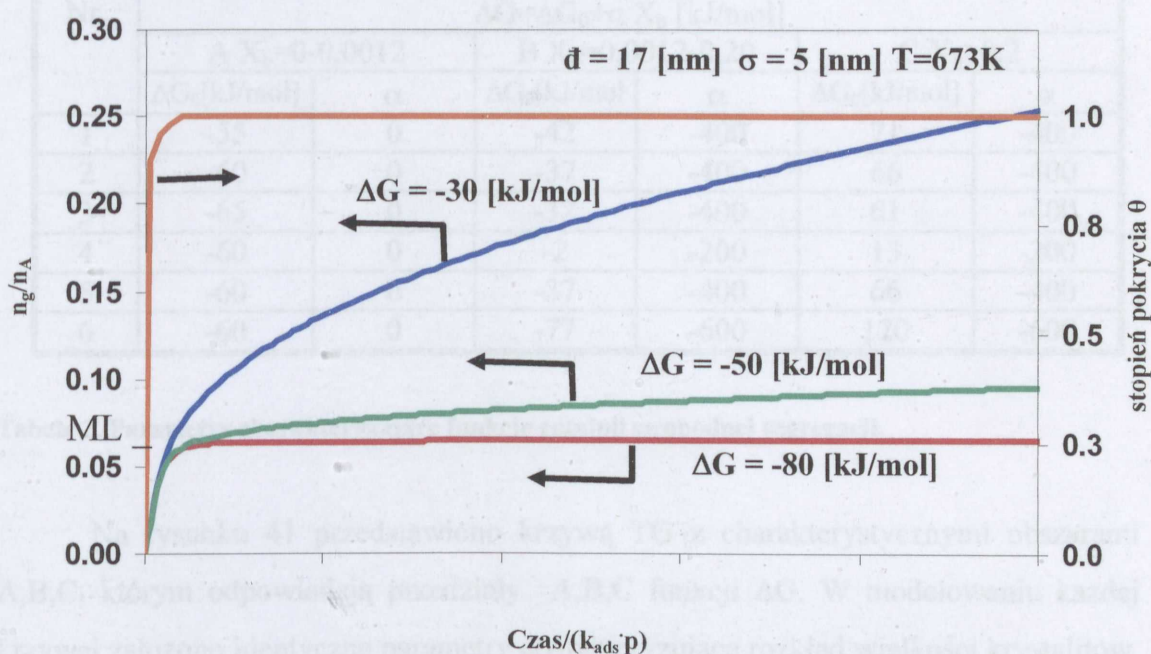
Krzywa TG dla zbioru izolowanych krystalitów jest sumą ważonych krzywych TG dla pojedynczych krystalitów. Wagami są udziały frakcji krystalitów o danych rozmiarach. Zbiór krystalitów można scharakteryzować rozkładem wielkości krystalitów (GSD). Do dalszych rozważań założono, że rozkład wielkości krystalitów jest typu gaussowskiego (normalnego) i może być opisany równaniem 31.

$$GSD(d, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\bar{d}-d)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (31)$$

Gdzie: GSD – funkcja rozkładu wielkości krystalitów,  $\sigma$  – odchylenie standardowe,  $\bar{d}$  – średnia wielkość krystalitów,  $d$  – wielkość krystalitów.



Rozważmy przypadek dla zbioru izolowanych krystalitów o średniej wielkości krystalitów 17 nm i odchyleniu standardowym 5 nm. W najprostszym przypadku zachodzi tylko proces adsorpcji i rozpuszczania substancji w objętości krystalitów. Nie występuje przemiana fazowa krystalitów, a funkcja  $\Delta G$  jest funkcją stałą o danej wartości. Modelowe krzywe TG tworzenia roztworu stałego oraz odpowiadający im stopień pokrycia  $\theta$  dla różnych wartości  $\Delta G$  przedstawiono na rysunku 44.



Rys. 44. Krzywa TG tworzenia roztworu stałego.

Stopień pokrycia szybko osiąga wartość bliską jedności i jest praktycznie niezależny od  $\Delta G$ . Jednakże maksymalne stężenie substancji w objętości silnie zależy od wartości  $\Delta G$ . Dla dużych wartości funkcji  $\Delta G$  rozpuszczalność substancji w objętości krystalitów jest pomijalnie mała i przyrost masy jest związany tylko z substancją zaadsorbowaną na powierzchni krystalitów. Ma to miejsce w przypadku krzywej TG odpowiadającej  $\Delta G$  równej -80 kJ/mol. Maksymalny przyrost masy odpowiada w przybliżeniu obliczonej masie monowarstwy zaadsorbowanej substancji i jest oznaczony jako ML na osi rzędnych.

#### 13.5.4. Uwzględnienie przemiany fazowej

W celu uwzględnienia w modelowaniu przemiany fazowej założono arbitralnie zestaw funkcji  $\Delta G$  z dwoma punktami nieciągłości każda (Tab. 2). Celem doboru różnych funkcji  $\Delta G$  było określenia wpływu parametrów na kształt modelowanych



krzywych TG. Każda funkcja składa się z trzech przedziałów A,B,C. Przedziały określają zakresy występowania faz krystalograficznych. Punkty nieciągłości funkcji  $\Delta G$  znajdują się na granicy przedziałów A-B i B-C i odpowiadają stężeniom krytycznym ( $X_{bcr}$ ), przy których następuje przemiana fazowa w objętości całego krystalitu.

| Nr. | $\Delta G = \Delta G_0 + \alpha \cdot X_b$ [kJ/mol] |          |                         |          |                       |          |
|-----|-----------------------------------------------------|----------|-------------------------|----------|-----------------------|----------|
|     | A $X_b = 0 - 0,0012$                                |          | B $X_b = 0,0012 - 0,20$ |          | C $X_b > 0,2$         |          |
|     | $\Delta G_0$ [kJ/mol]                               | $\alpha$ | $\Delta G_0$ [kJ/mol]   | $\alpha$ | $\Delta G_0$ [kJ/mol] | $\alpha$ |
| 1   | -55                                                 | 0        | -42                     | -400     | 71                    | -400     |
| 2   | -60                                                 | 0        | -37                     | -400     | 66                    | -400     |
| 3   | -65                                                 | 0        | -32                     | -400     | 61                    | -400     |
| 4   | -60                                                 | 0        | -2                      | -200     | 13                    | -200     |
| 5   | -60                                                 | 0        | -37                     | -400     | 66                    | -400     |
| 6   | -60                                                 | 0        | -77                     | -600     | 120                   | -600     |

Tabela 2. Parametry charakteryzujące funkcję entalpii swobodnej segregacji.

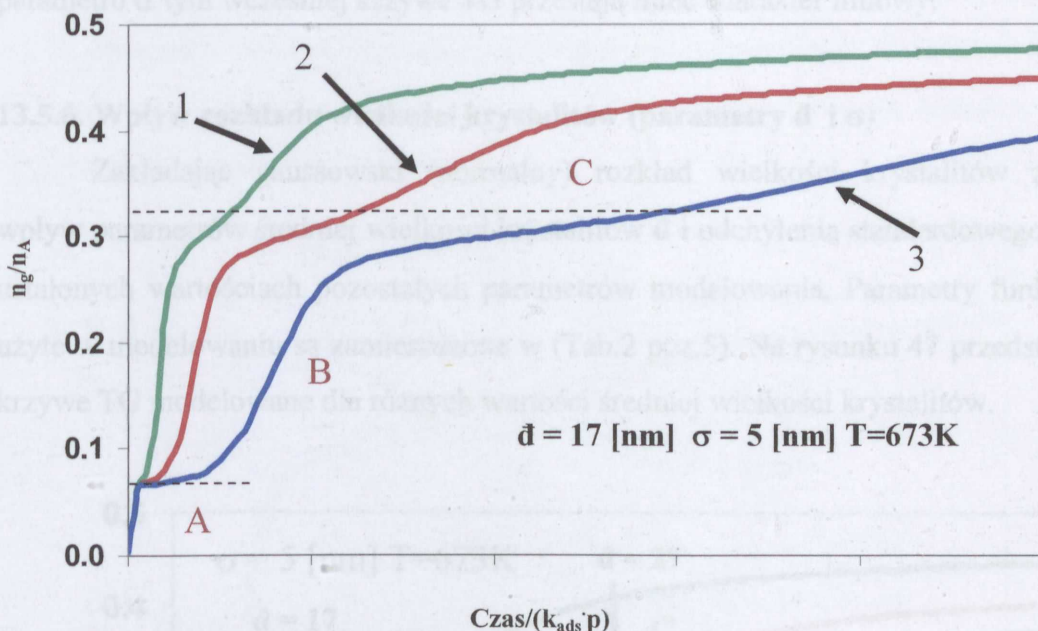
Na rysunku 41 przedstawiono krzywą TG z charakterystycznymi obszarami A,B,C, którym odpowiadają przedziały A,B,C funkcji  $\Delta G$ . W modelowaniu każdej krzywej założono identyczne parametry charakteryzujące rozkład wielkości krystalitów. Granice pomiędzy przedziałami A i B oraz B i C (kreskowane poziome linie) zostały obliczone poprzez zsumowanie masy substancji zaadsorbowanej na powierzchni krystalitów i masy substancji rozpuszczonej w objętości krystalitów przy stężeniu krytycznym ( $X_{bcr}$ ). Przedział „A” odpowiada adsorpcji i rozpuszczaniu substancji bez przemiany fazowej krystalitów. Wpływ parametrów funkcji  $\Delta G$  na etap „A” krzywej TG został omówiony powyżej (Rys. 44). Wzrost szybkości procesu (punkt przegięcia krzywej TG) po przedziale „A” jest związany z przemianą fazową najmniejszych krystalitów (zarodkowanie fazy B). Analogiczna przemiana fazowa fazy B w C zachodzi w przedziale „C”. Krzywa TG w dużej części przedziału „B” jest w przybliżeniu linią prostą, co oznacza stałą szybkość procesu.

13.5.5. Wpływ funkcji  $\Delta G$  (parametry  $\Delta G_0$  i  $\alpha$ )

W celu pokazania wpływu parametru  $\Delta G_0$  na kształt krzywej TG, zostały obliczone trzy krzywe dla różnych wartości parametru  $\Delta G_0$  pozostawiając pozostałe



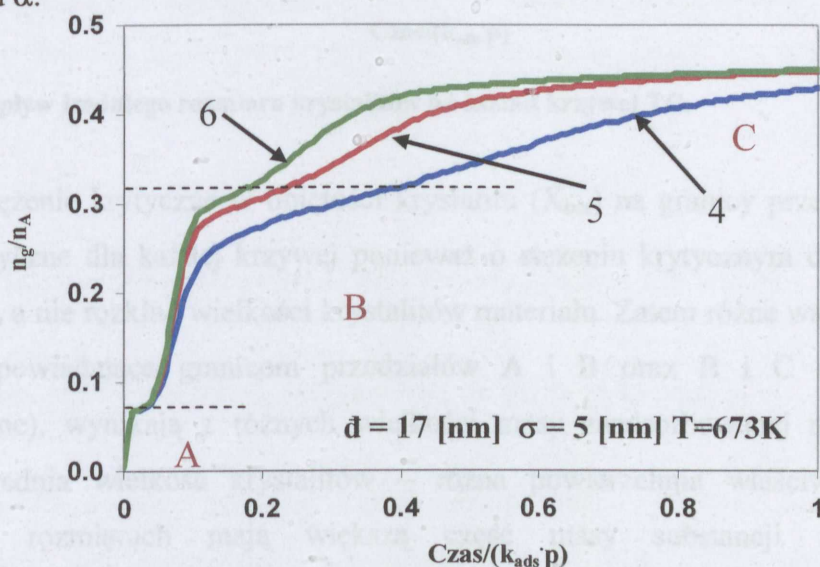
parametry identyczne (Rys. 45). Numery linii odpowiadają różnym funkcjom  $\Delta G$  z tabeli 1 – odpowiednio pozycje 1,2,3.



Rys. 45. Krzywa TG obliczona dla różnych wartości parametru  $\Delta G_0$ .

Z rysunku można wnioskować, że im wyższa wartość parametru  $\Delta G_0$  tym wcześniej zaczyna się zarodkowanie nowej fazy (przemiana fazowa) i tym szybciej zachodzi proces w obszarze odpowiadającym liniowej części krzywej TG.

Na rysunku 46 przedstawiono trzy krzywe TG obliczone dla różnych wartości parametru  $\alpha$ .



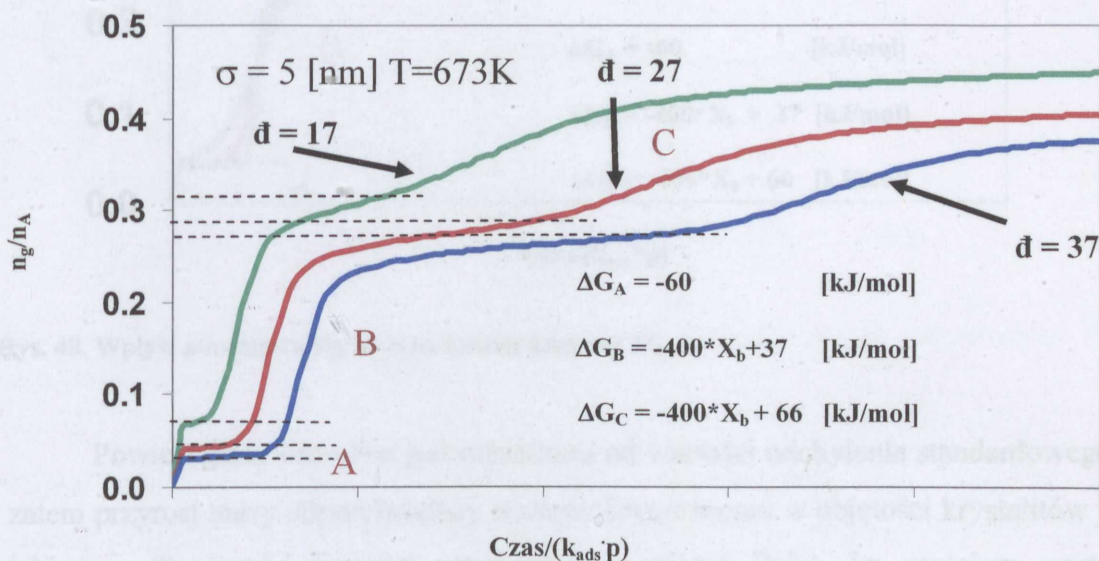
Rys. 46. Krzywa TG obliczona dla różnych wartości parametru  $\alpha$ .

Parametry odpowiednich funkcji  $\Delta G$  są zamieszczone w tabeli 1 pozycje 4,5,6.

Szybkość procesu odpowiadająca liniowej części krzywej TG i początek zarodkowania nowej fazy nie zależą od wartości parametru  $\alpha$ . Im wyższa wartość parametru  $\alpha$  tym wcześniej krzywe TG przestają mieć charakter liniowy.

### 13.5.6. Wpływ rozkładu wielkości krystalitów (parametry $\bar{d}$ i $\sigma$ )

Zakładając gaussowski (normalny) rozkład wielkości krystalitów zbadano wpływ parametrów średniej wielkości krystalitów  $\bar{d}$  i odchylenia standardowego  $\sigma$  przy ustalonych wartościach pozostałych parametrów modelowania. Parametry funkcji  $\Delta G$  użyte w modelowaniu są zamieszczone w (Tab.2 poz.5). Na rysunku 47 przedstawiono krzywe TG modelowane dla różnych wartości średniej wielkości krystalitów.



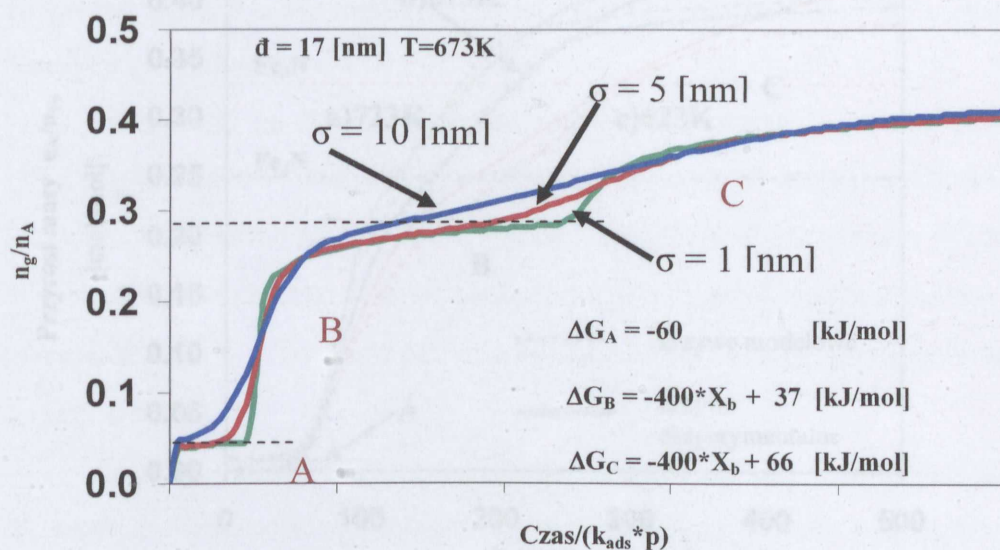
Rys. 47. Wpływ średniego rozmiaru krystalitów na kształt krzywej TG.

Stężenie krytyczne w objętości krystalitu ( $X_{bcr}$ ) na granicy przedziałów A i B jest identyczne dla każdej krzywej ponieważ o stężeniu krytycznym decyduje rodzaj materiału, a nie rozkład wielkości krystalitów materiału. Zatem różna wartość przyrostu masy odpowiadające granicom przedziałów A i B oraz B i C (poziome linie kreskowane), wynikają z różnych wielkości masy zaadsorbowanej na powierzchni (różna średnia wielkość krystalitów – różna powierzchnia właściwa). Krystality o małych rozmiarach mają większą część masy substancji zaadsorbowaną na powierzchni niż krystality duże.



W przedziale B nachylenie odcinków liniowych krzywych TG jest takie same, co odpowiada stałej szybkość procesu. Podobnie jest w przedziale C. Im mniejsza jest średnia wielkość krystalitów tym wcześniej ma miejsce zarodkowanie nowej fazy.

Drugim parametrem charakteryzującym gaussowski rozkład wielkości krystalitów jest odchylenie standardowe  $\sigma$ . Wpływ parametru  $\sigma$  na kształt krzywych TG jest przedstawiony na rysunku 48.



Rys. 48. Wpływ parametru sigma  $\sigma$  na kształt krzywej TG.

Powierzchnia właściwa jest niezależna od wartości odchylenia standardowego  $\sigma$  zatem przyrost masy odpowiadający stężeniu krytycznemu w objętości krystalitów jest taki sam dla każdej krzywej (przerywana pozioma linia). Im mniejsza wartość parametru  $\sigma$  tym większe nachylenie jest krzywych TG.

## 13.6. Modelowanie procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza

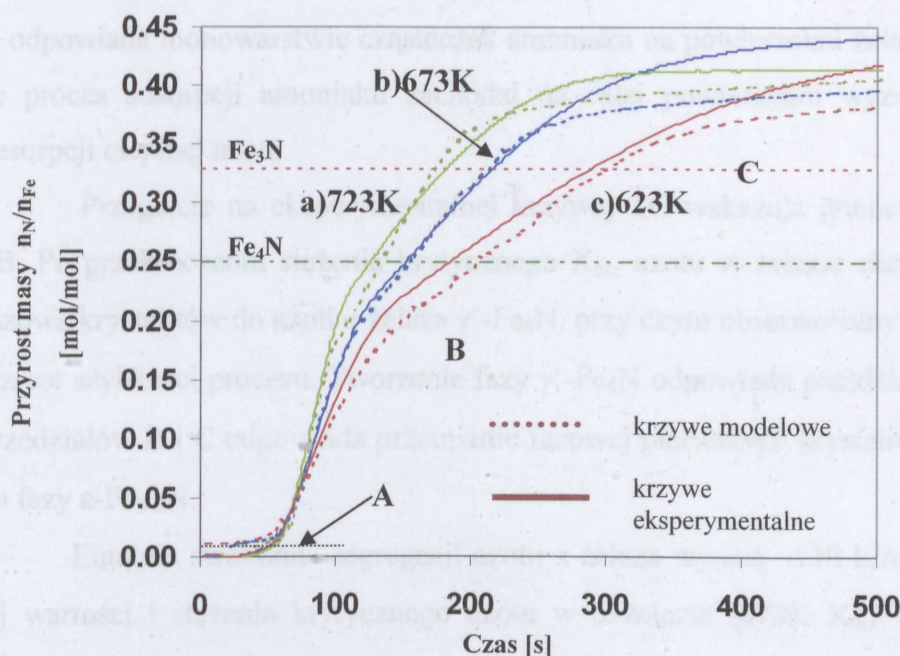
### 13.6.1. Dopasowanie krzywej teoretycznej do eksperymentalnej

Zaprezentowany powyżej model reakcji gazu z ciałem stałym umożliwia modelowanie numeryczne badanych układów. W wyniku modelowania dopasowano krzywą TG teoretyczną do eksperymentalnej krzywej TG procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza (Rys. 49, krzywa b673K). Następnie na podstawie określonych w wyniku modelowania parametrów wyznaczono, zmieniając w modelu



temperaturę i rozpuszczalność azotu w żelazie, odpowiednio  $X_{\text{bcr}}=0,0008$ ,  $X_{\text{bcr}}=0,0016$  [Kun90] krzywe teoretyczne dla temperatur 623K i 723K.

Parametry niezbędne podczas modelowania zostały przyjęte w wyniku poniższego rozumowania. Proces azotowania prowadzony był w temperaturze 673K.



Rys. 49. Krzywe TG eksperymentalne (ciągłe linie) z dopasowanymi teoretycznymi (linie przerywane) dla temperatur a) 723K, b) 673K, c) 623K.

Parametrami charakterystycznymi dla badanego materiału były:

Średnia wielkość krystalitów 17 nm wyznaczony metodą Scherrera [Boj95]. Został założony sferyczny kształt krystalitów i gaussowski rozkład wielkości krystalitów. Na podstawie metody przedstawionej w dodatku A zostało wyznaczone odchylenie standardowe  $\sigma$  równe 4 [nm]. Obliczona powierzchnia właściwa dla sferycznych krystalitów o podanym rozkładzie wielkości wynosi 44 [m<sup>2</sup>/g]. Zmierzona eksperymentalnie metodą desorpcji cieplnej powierzchnia właściwa wynosi 11 [m<sup>2</sup>/g]. Oznacza to, że na 25% całkowitej powierzchni krystalitów jest możliwy proces adsorpcji amoniaku. Wprowadzono zatem współczynnik o wartości 0,25 w modelowaniu by zmniejszyć powierzchnię właściwą sferycznych krystalitów.

Proces azotowania spełnia założenia zaproponowanego modelu obszaru adsorpcyjnego. W krzywej TG można wyróżnić trzy charakterystyczne przedziały. Przyrost masy w przedziale A jest wynikiem adsorpcji amoniaku na powierzchni żelaza i rozpuszczania azotu atomowego w objętości krystalitów. Stężenie krytyczne azotu



w żelazie wynosi w temperaturze 673K  $X_{\text{bcr}}=0,0012$  [Kun90] i całkowity przyrost masy w przedziale A jest spowodowany głównie poprzez adsorpcję amoniaku zaadsorbowanego na powierzchni. Przyrost masy w przedziale A jest dużo mniejszy niż analogiczny prezentowany przy omawianiu modelowania (np. Rys.48) z powodu czterokrotnie mniejszej powierzchni właściwej materiału. Przyrost masy w przedziale A odpowiada monowarstwie cząsteczek amoniaku na powierzchni żelaza. Wskazuje to, że proces adsorpcji amoniaku zachodzi na całej powierzchni wyznaczonej metodą desorpcji cieplnej azotu.

Przebieg na eksperymentalnej krzywej TG wskazuje granice przedziałów A i B. Po przekroczeniu stężenia krytycznego  $X_{\text{bcr}}$  azotu w żelazie zachodzi przemiana fazowa krystalitów do azotku żelaza  $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$ , przy czym obserwowany jest jednoczesny wzrost szybkości procesu. Tworzenie fazy  $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$  odpowiada przedziałowi B. Granica przedziałów B i C odpowiada przemianie fazowej pierwszych krystalitów fazy  $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$  do fazy  $\epsilon\text{-Fe}_{3,2}\text{N}$ .

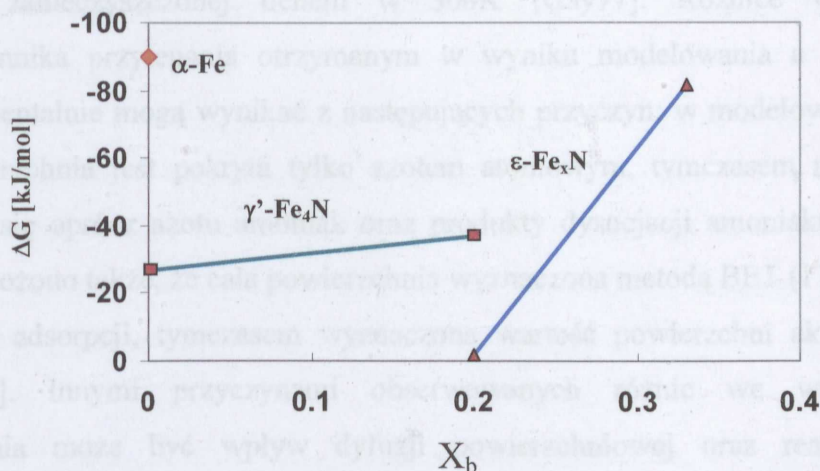
Entalpia swobodna segregacji azotu z żelaza wynosi  $-110\text{ kJ/mol}$  [Gra76]. Dla tej wartości i stężenia krytycznego azotu w  $\alpha$ -żelazie (673K  $X_{\text{bcr}}=0,0012$  [Kun90]) krytyczny stopień pokrycia powierzchni wynosi ( $\theta_{\text{cr}}=0,999998$ ) zgodnie z równaniem 29.

W wyniku dopasowania krzywej TG teoretycznej do eksperymentalnej otrzymano funkcję  $\Delta G$  i wartość stałej adsorpcji  $k_{\text{ads}}$ . Otrzymane rezultaty zostały zaprezentowane na rysunku 49 krzywa „b”. Na rysunku 50 przedstawiona została uzyskana zależność entalpii swobodnej segregacji azotu z żelaza  $\Delta G$  od stężenia azotu w objętości krystalitu wyrażonego w postaci ułamka molowego. Parametry tej funkcji zamieszczono także w tabeli 3.

| $\Delta G=\Delta G_0+\alpha\cdot X_b\text{ [kJ/mol]}$ |          |                     |          |              |          |
|-------------------------------------------------------|----------|---------------------|----------|--------------|----------|
| A $X_b=0-0,0012$                                      |          | B $X_b=0,0012-0.20$ |          | C $X_b>0,2$  |          |
| $\Delta G_0$                                          | $\alpha$ | $\Delta G_0$        | $\alpha$ | $\Delta G_0$ | $\alpha$ |
| -90                                                   | 0        | -27                 | -50      | 120          | -610     |

Tabela 3. Parametry funkcji entalpii swobodnej segregacji azotu z żelaza.





Rys. 50. Zależność entalpii swobodnej segregacji azotu z żelaza od ułamka molowego azotu w objętości  $X_b$ .

### 13.6.2. Dyskusja parametrów uzyskanych w wyniku modelowania

Otrzymany w wyniku modelowania czynnik  $p \cdot k_{\text{ads}} \cdot S$  wynosi 0,079 [mol/s]. Biorąc pod uwagę fakt, że prężność parcjalna amoniaku  $p$  podczas eksperymentu wynosiła 1 bar, a zmierzona powierzchnia właściwa  $S$  wynosiła 11 m<sup>2</sup>/g została wyznaczona stała adsorpcji  $k_{\text{ads}} = 0,007$  [mol·g·bar<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>]. Parametr  $p \cdot k_{\text{ads}} \cdot S$  może być oszacowany na podstawie teorii kinetycznej gazów (Równ. 32).

$$p \cdot k_{\text{ads}} \cdot S = z \cdot s_0 \cdot S = \frac{1}{N_a} \cdot \frac{p}{\sqrt{2\pi \cdot M \cdot k \cdot T}} \cdot s_0 \cdot S \quad [\text{mol/s}] \quad (32)$$

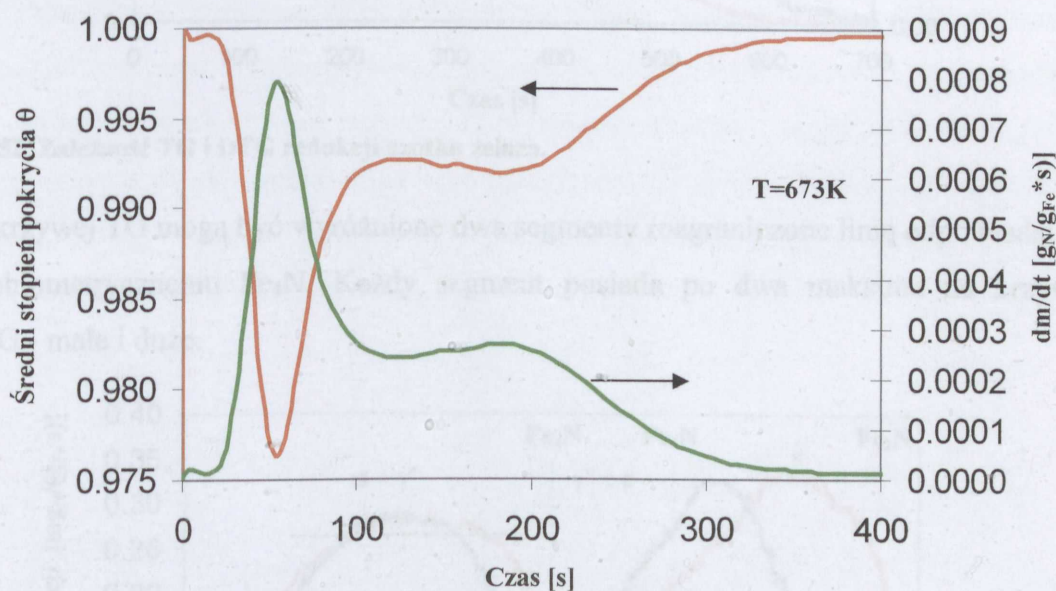
Gdzie:  $N_a$  – liczba Avogadro,  $k$  – stała Boltzmanna,  $s_0$  – współczynnik przylegania dla  $\theta = 0$ ,  $S$  – powierzchnia,  $M$  – masa molowa cząsteczki uderzającej o powierzchnię,  $z$  – liczba zderzeń cząsteczek w ciągu sekundy.

Wyznaczona liczba zderzeń  $z$  cząsteczek amoniaku z powierzchnią żelaza w warunkach procesu azotowania wynosi 130 [mol/(s·m<sup>2</sup>)]. Powierzchnia właściwa  $S$  nanokrystalicznego żelaza wynosi 11 [m<sup>2</sup>/g]. Zatem całkowita liczba zderzeń wynosi 1430 [mol/s]. Znając te wartości i liczbę zderzeń cząsteczek amoniaku uzyskaną w wyniku modelowania, wyznaczono współczynnik przylegania.  $s_0 = 0,000055$  w temperaturze 673K (Równ.32). Odpowiednie wartości literaturowe wynoszą  $s_0 = 0,16$  na powierzchni żelaza Fe(100) w temperaturze 20K [Wei79] i  $s_0 = 0,03$  na powierzchni



Fe(111) zanieczyszczonej tlenem w 300K [Gay77]. Różnice w wartościach współczynnika przylegania otrzymanym w wyniku modelowania a wyznaczonymi eksperymentalnie mogą wynikać z następujących przyczyn: w modelowaniu założono, że powierzchnia jest pokryta tylko azotem atomowym, tymczasem na powierzchni znajdują się oprócz azotu amoniak oraz produkty dysocjacji amoniaku - grupy  $\text{NH}_2$  i  $\text{NH}$ . Założono także, że cała powierzchnia wyznaczona metodą BET ( $11 \text{ [m}^2/\text{g}]$ ) bierze udział w adsorpcji, tymczasem wyznaczona wartość powierzchni aktywnej wynosi  $1,3 \text{ [m}^2/\text{g}]$ . Innymi przyczynami obserwowanych różnic we współczynnikach przylegania może być wpływ dyfuzji powierzchniowej oraz reakcja desorpcji amoniaku, które to zjawiska założono, że nie występują.

Na rysunku 51 przedstawiono zmianę obliczonego średniego stopnia pokrycia żelaza w czasie odpowiadający krzywej "b" z rysunku 49. Na rysunku 51 zamieszczono także szybkość reakcji azotowania wyrażoną w  $[\text{g}_\text{N}/(\text{g}_\text{Fe}\cdot\text{s})]$ . Szybkość reakcji wyznaczono na podstawie pierwszej pochodnej krzywej TG po czasie ( $\text{dm}/\text{dt}$ ). Proces przebiega ze stopniem pokrycia bliskim jedności za wyjątkiem etapu początkowego.



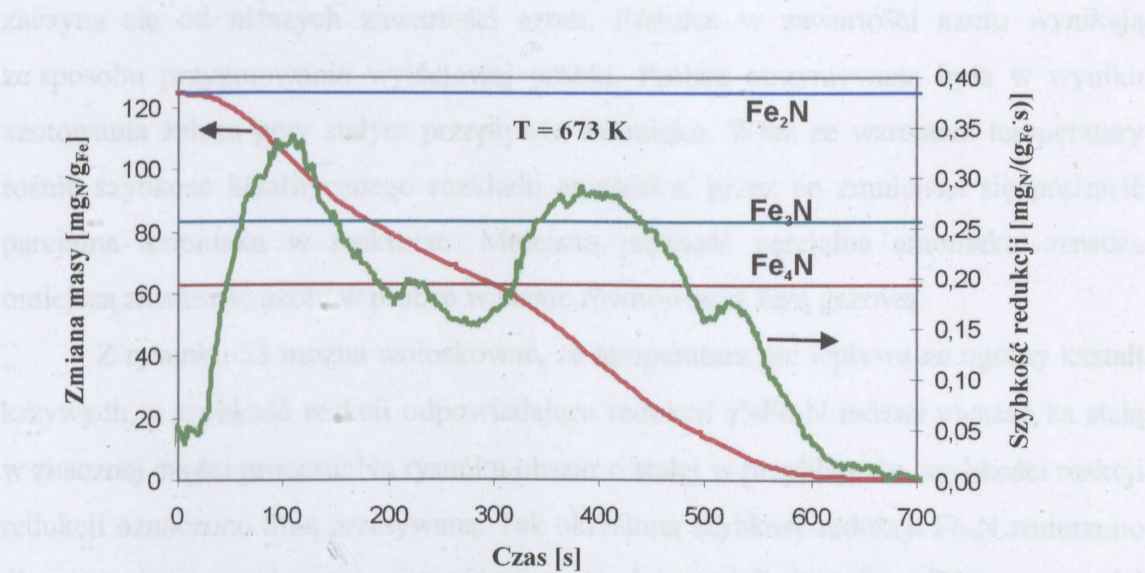
Rys. 51. Wyznaczony średni stopień pokrycia oraz szybkość zmiany masy.

Kształt ujemnej pierwszej pochodnej krzywej TG ("b673K" - Rys. 49) jest identyczny z kształtem zależności średniego stopnia pokrycia (Rys. 51). Jeżeli szybkość procesu limitowana jest adsorpcją to wg. równania 28 szybkość procesu azotowania powinna być proporcjonalna do średniego stopnia pokrycia. W konsekwencji zależność

średniego stopnia pokrycia od czasu, określa całkowicie kształt krzywej TG procesu azotowania.

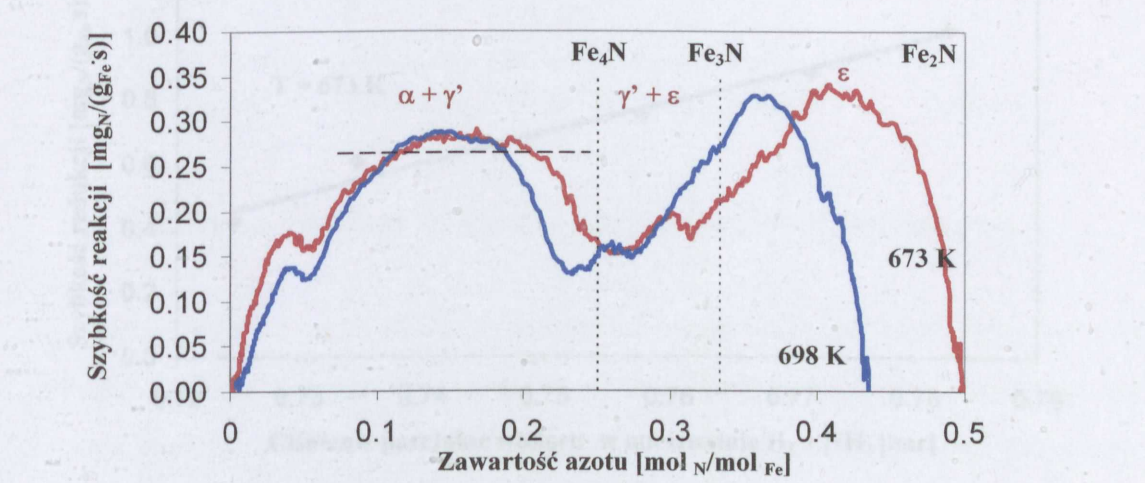
13.7. Badanie kinetyki redukcji azotków żelaza

Na rysunku 52 przedstawiono krzywą TG i DTG procesu redukcji wodorem próbki o zawartości azotu odpowiadającej fazie Fe<sub>2</sub>N, prowadzonego w temperaturze 673K, przy obciążeniu wodorem 10 Ndm<sup>3</sup>/(h·g<sub>katalizatora</sub>).



Rys. 52. Zależność TG i DTG redukcji azotku żelaza.

W krzywej TG mogą być wyróżnione dwa segmenty rozgraniczone linią odpowiadającą stechiometrycznemu Fe<sub>4</sub>N. Każdy segment posiada po dwa maksima na krzywej DTG - małe i duże.



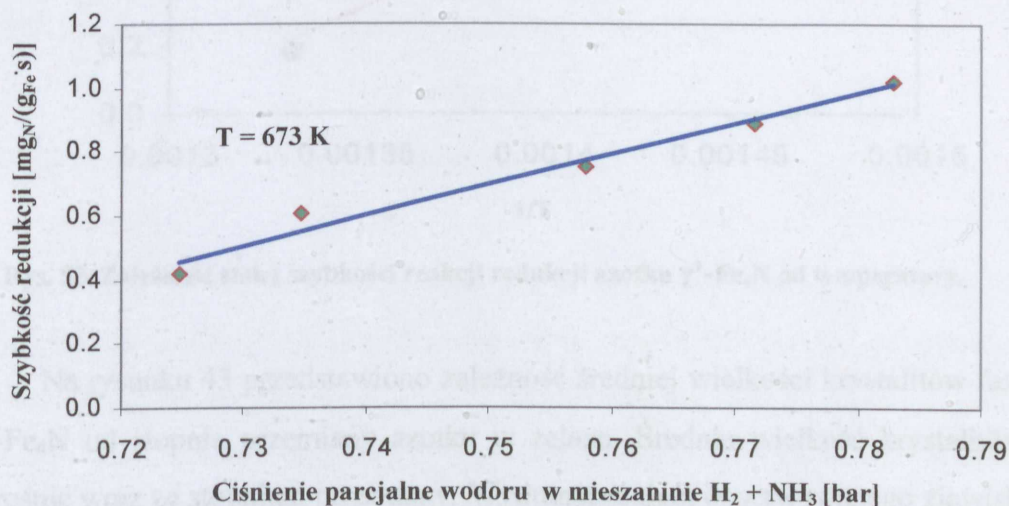
Rys. 53. Zależność szybkości redukcji od zawartości azotu.



Na podstawie analizy XRD stwierdzono, że skład podczas procesu redukcji zmienia się w następujący sposób: na początku procesu występuje tylko faza  $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ , poniżej linii odpowiadającej stechiometrycznemu  $\text{Fe}_3\text{N}$  występuje mieszanina faz  $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  i  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ . Poniżej linii odpowiadającej stechiometrycznemu  $\text{Fe}_4\text{N}$  występuje mieszanina faz  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  i  $\alpha\text{-Fe}$ .

Na rysunku 53 przedstawiono szybkości redukcji w funkcji zawartości azotu w próbce dla dwóch różnych temperatur. Krzywa odpowiadająca wyższej temperaturze zaczyna się od niższych zawartości azotu. Różnice w zawartości azotu wynikają ze sposobu przygotowania wyjściowej próbki. Próbka otrzymywana była w wyniku azotowania żelaza przy stałym przepływie amoniaku. Wraz ze wzrostem temperatury rośnie szybkość katalitycznego rozkładu amoniaku, przez co zmniejsza się prężność parcjalna amoniaku w reaktorze. Mniejsza prężność parcjalna amoniaku oznacza mniejszą zawartość azotu w próbce w stanie równowagi z fazą gazową.

Z rysunku 53 można wnioskować, że temperatura nie wpływa na ogólny kształt krzywych, a szybkość reakcji odpowiadająca redukcji  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  można uważać za stałą w znacznej części procesu. Na rysunku obszar o stałej w przybliżeniu szybkości reakcji redukcji oznaczono linią przerywaną. Tak określoną szybkość redukcji  $\text{Fe}_4\text{N}$  zmierzono dla procesów prowadzonych przy różnej prężności parcjalnej wodoru. Różne prężności parcjalne wodoru osiągnięto zmieniając przepływ wodoru w reaktorze i uwzględniając spadek stężenia wodoru spowodowany produktami reakcji redukcji azotku. Uzyskaną zależność przedstawiono na rysunku 54.



Rys. 54. Zależność szybkości redukcji fazy  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  od prężności parcjalnej wodoru.



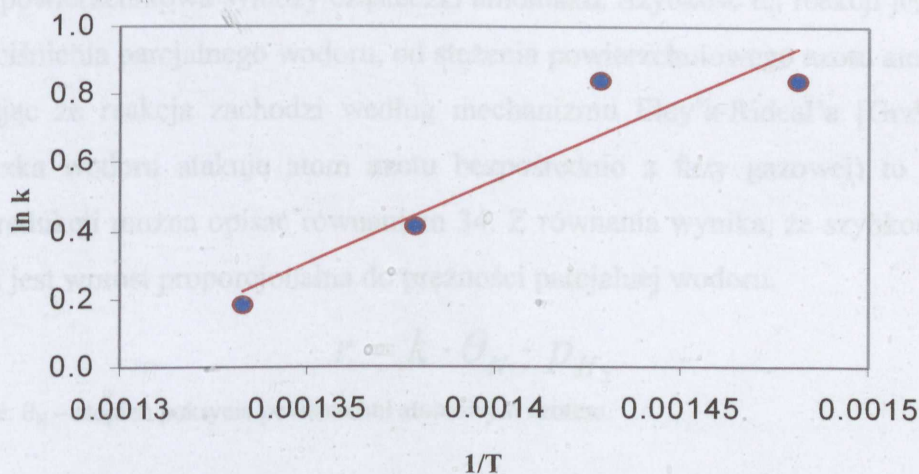
Można zauważyć, że zależność szybkości redukcji fazy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N od prężności parcjalej wodoru jest postaci liniowej. Zależność można opisać równaniem 33.

$$r = p \cdot k \cdot (p_{H_2} / p - p_0 / p) = f(\theta_N \cdot p_{H_2}) \quad (33)$$

Gdzie:  $p$  – ciśnienie gazów (suma ciśnień parcjalej amoniaku i wodoru),  $r$  – szybkość reakcji redukcji,  $k$  – stała szybkości reakcji,  $p_{H_2}$  – ciśnienie parcjalej wodoru,  $p_0$  – równowagowa prężność parcjalej wodoru w mieszaninie NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>,  $\theta_N$  – stężenie powierzchniowe azotu.

Na podstawie równania 33 i krzywej z rysunku 54 wyznaczono współczynnik  $p_0/p$ , który wynosi 0,67 w temperaturze 673K. Wartość ta jest prawie identyczna jak ta odpowiadająca granicy występowania faz  $\alpha$ -Fe i  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N ( $p_0/p=0,7$   $T=673K$ ) na diagramie Lehrera [Leh30a].

Na rysunku 55 przedstawiono zależność stałej szybkości reakcji od temperatury. Wyznaczona pozorna energia aktywacji wynosi -40 kJ/mol. Zwraca uwagę fakt, że pozorna energia aktywacji ma wartość ujemną.

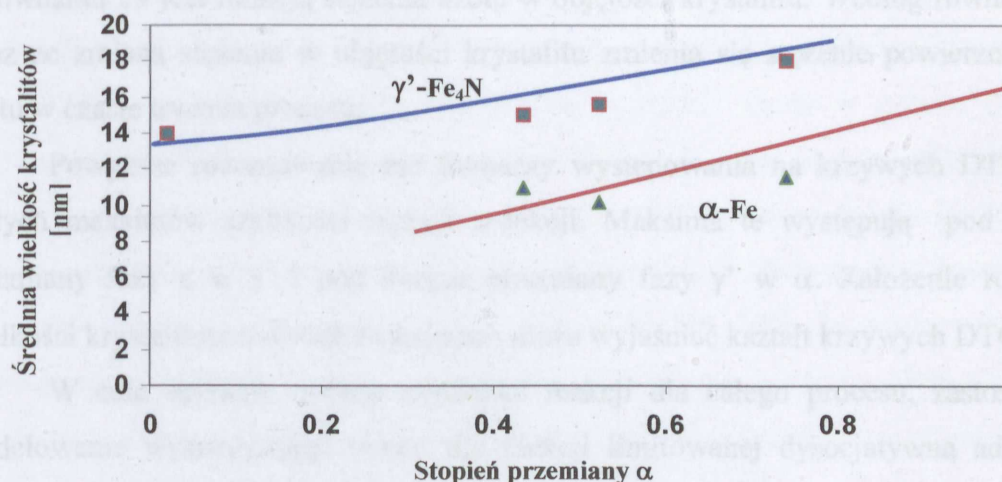


Rys. 55. Zależność stałej szybkości reakcji redukcji azotku  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N od temperatury.

Na rysunku 43 przedstawiono zależność średniej wielkości krystalitów faz  $\alpha$ -Fe i  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N od stopnia przemiany azotku w żelazo. Średnia wielkość krystalitów obu faz rośnie wraz ze stopniem przemiany. Wytlumaczeniem obserwowanego zjawiska jest model obszaru adsorpcyjnego zaproponowany podczas omawiania reakcji azotowania nanokrystalicznego żelaza. Reakcja redukcji różni się tym od reakcji azotowania, że w przypadku redukcji najmniejszymi krystalitami substratu, które ulegają przemianie



fazowej do produktu, są krystality fazy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, podczas gdy w reakcji azotowania są nimi krystality żelaza.



Rys. 56. Zależność średniej wielkości krystalitów od stopnia przemiany.

Reakcja wg. modelu obszaru adsorpcyjnego wskazuje na reakcję powierzchniową jako najwolniejszy etap procesu redukcji. W związku z tym ujemna wartość pozornej energii aktywacji może być wytłumaczona następująco: najwolniejszym etapem procesu jest reakcja powierzchniowa syntezy cząsteczki amoniaku. Szybkość tej reakcji jest zależna oprócz ciśnienia parcjalego wodoru, od stężenia powierzchniowego azotu atomowego. Zakładając że reakcja zachodzi według mechanizmu Eley'a-Rideal'a [Grz93,Sto04] (cząsteczka wodoru atakuje atom azotu bezpośrednio z fazy gazowej) to szybkość reakcji redukcji można opisać równaniem 34. Z równania wynika, że szybkość reakcji redukcji jest wprost proporcjonalna do prężności parcjalej wodoru.

$$r = k \cdot \theta_N \cdot p_{H_2} \quad (34)$$

Gdzie:  $\theta_N$  – stopień pokrycia powierzchni atomowym azotem.

Azot atomowy obecny na powierzchni jest w stanie równowagi termodynamicznej z objętością krystalitu ponieważ najwolniejszym etapem jest reakcja powierzchniowa. Równowagę tą można opisać równaniem McLean'a-Langmuir'a (Równ. 29). Zgodnie z równaniem 29 stężenie azotu atomowego na powierzchni jest zależne od temperatury. Im wyższa temperatura tym niższe stężenie powierzchniowe azotu. Niższe stężenie powierzchniowe azotu oznacza niższą szybkość redukcji. Dlatego szybkość redukcji zmniejsza się wraz z temperaturą, a pozorna energia aktywacji jest ujemna.

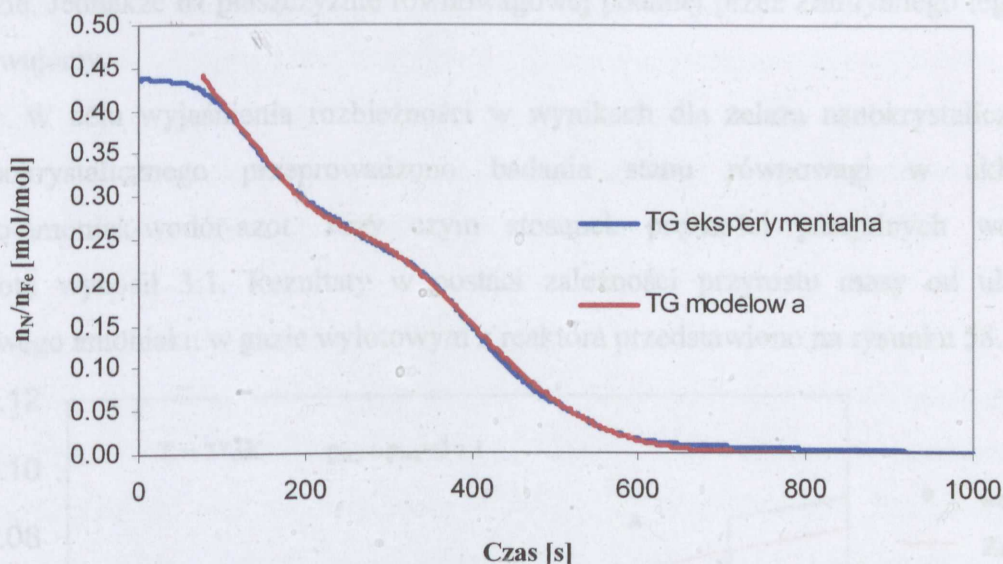


Równanie 33 opisuje w przybliżeniu szybkość reakcji redukcji tylko dla odcinków prostoliniowych krzywej DTG. Entalpia swobodna segregacji azotu  $\Delta G$  w równaniu 29 jest funkcją stężenia azotu w objętości krystalitu. Według równania 29 wraz ze zmianą stężenia w objętości krystalitu zmienia się stężenie powierzchniowe azotu w czasie trwania procesu.

Powyższe rozumowanie nie tłumaczy występowania na krzywych DTG dwu małych maksimów szybkości reakcji redukcji. Maksima te występują pod koniec przemiany fazy  $\epsilon$  w  $\gamma'$  i pod koniec przemiany fazy  $\gamma'$  w  $\alpha$ . Założenie rozkładu wielkości krystalitów o dwóch maksimach może wyjaśniać kształt krzywych DTG.

W celu opisanie zmiany szybkości reakcji dla całego procesu, zastosowano modelowanie wykorzystując model dla reakcji limitowanej dysocjatywną adsorpcją na powierzchni ciała stałego.

Na rysunku 57 przedstawiono porównanie krzywej TG eksperymentalnej i modelowej. Krzywą modelową wyznaczono na podstawie takich samych wartości parametrów średniej wielkości krystalitów, odchylenia standardowego i funkcji entalpii swobodnej segregacji azotu (Tab. 3.).



Rys. 57. Krzywa TG eksperymentalna i modelowa procesu redukcji azotku w temperaturze 673K.

Dobre dopasowanie krzywej teoretycznej do eksperymentalnej, przy takich samych parametrach entalpii swobodnej segregacji azotu z żelaza, potwierdza tezę, że redukcja azotków żelaza oraz azotowanie nanokrystalicznego żelaza zachodzą wg. modelu obszaru adsorpcyjnego.

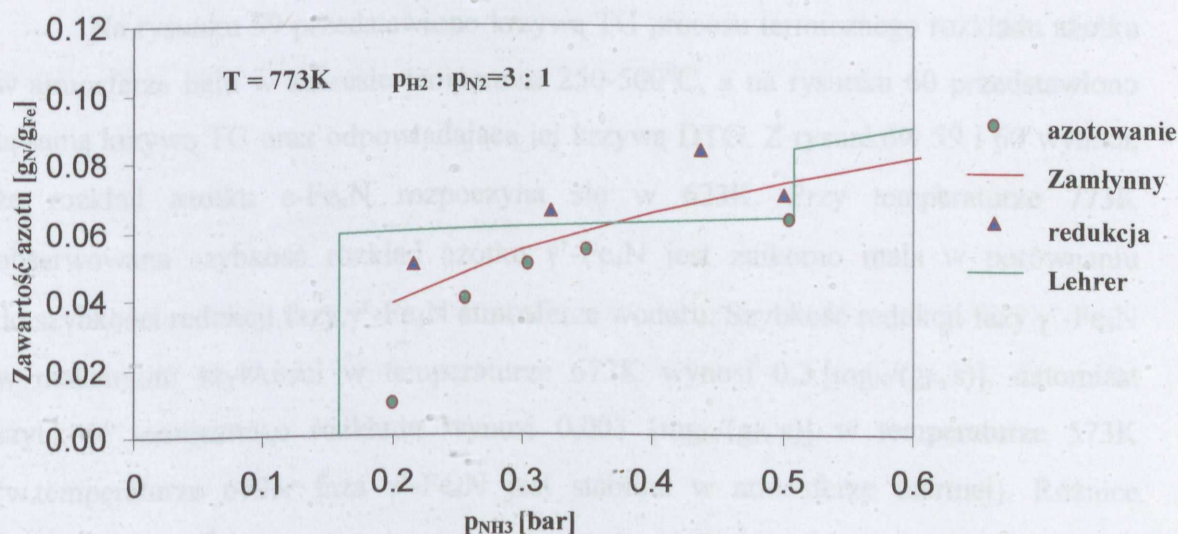


### 13.8. Badanie stanu równowagi

Stan równowagi w układzie żelazo-amoniak-wodór, był intensywnie badany już poprzednio [Leh30a]. Niemniej jednak badania dotyczące stanu równowagi dla układu z żelazem nanokrystalicznym [Zam01] znacznie różnią się w wynikach od klasycznych prac Lehrera. Z układu Lehrera wynika, że zawartość azotu w żelazie powinna się zmieniać skokowo przy przekroczeniu określonych stężeń amoniaku w danej temperaturze. Płaszczyzna równowagowa (Rys. 17) sugeruje, że zawartość azotu w żelazie zmienia się płynnie wraz ze stężeniem amoniaku w atmosferze gazowej.

Płaszczyzna równowagi zaczyna się od stężeń 20% amoniaku. Czytelnik analizujący płaszczyznę może ekstrapolować płaszczyznę w stronę niższych stężeń i oczekiwać tam występowania faz azotków żelaza. Jednakże w samej pracy Zamłyńskiego podane jest graniczne stężenie amoniaku wyrażone w postaci prężności parcjalej ( $p_{\text{NH}_3}=0,15$ ), poniżej którego nie występuje powstawanie fazy  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ . Zatem płaszczyzna zaczyna się od jakiegoś granicznego stężenia, co jest oczekiwane zgodnie z diagramem Lehrera. Zgodnie z diagramem Lehrera oczekiwany jest także drugi gwałtowny skok zawartości azotu w próbce wraz ze wzrostem stężenia amoniaku w gazie. Jednakże na płaszczyźnie równowagowej podanej przez Zamłyńskiego tego nie obserwujemy.

W celu wyjaśnienia rozbieżności w wynikach dla żelaza nanokrystalicznego i grubokrystalicznego przeprowadzono badania stanu równowagi w układzie żelazo-amoniak-wodór-azot. Przy czym stosunek prężności parcjalnych wodoru do azotu wynosił 3:1. Rezultaty w postaci zależności przyrostu masy od ułamka molowego amoniaku w gazie wylotowym z reaktora przedstawiono na rysunku 58.



Rys.58. .Krzywe równowagowe układu żelazo-wodór-amoniak-azot.



Zielone punkty z rysunku 58 przedstawiają krzywą równowagową osiągniętą w wyniku procesu azotowania żelaza. Poniżej prężności parcjalej amoniaku wynoszącej 0,17 [bar], nie obserwuje się przyrostu masy związanego z azotowaniem. Po przekroczeniu tej prężności amoniaku zawartość azotu w próbce gwałtownie rośnie wraz z prężnością amoniaku w atmosferze azotującej, lecz nie jest to zmiana skokowa, jak by to wynikało z diagramu Lehrera. Przy dalszym wzroście prężności amoniaku krzywa równowagowa zmierza asymptotycznie do poziomu odpowiadającego składowi fazy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Obserwowany jest niewielki wzrost masy próbki w zakresie prężności amoniaku od 0,3 do 0,5 bara.

Punkty niebieskie z tego samego rysunku odpowiadają zawartości azotu w próbkach otrzymanych w wyniku procesu redukcji. Nie pokrywa się ona z punktami otrzymanymi w wyniku azotowania. Zawartości azotu w próbce przy tym samym stężeniu amoniaku w atmosferze azotującej są większe.

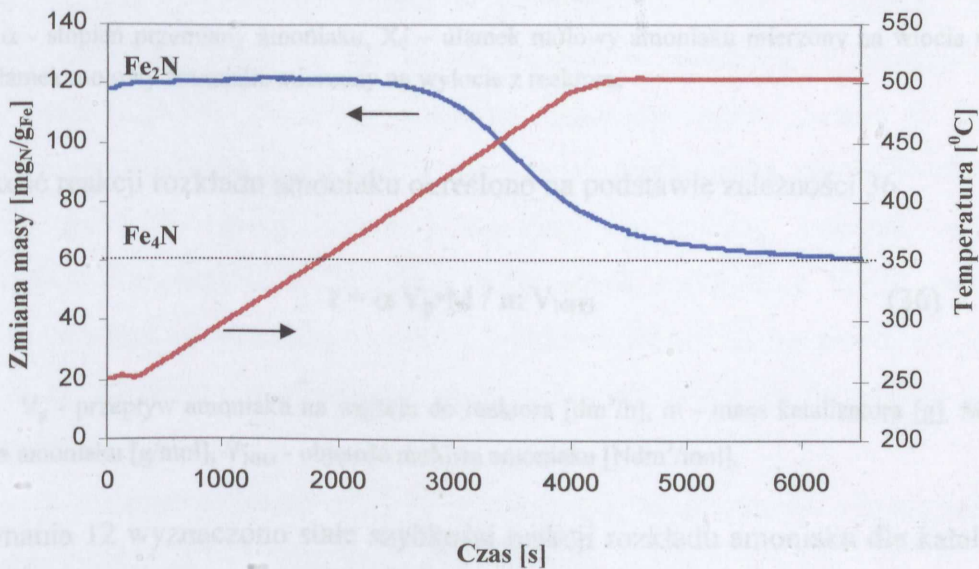
Nie udało się jednoznacznie wyjaśnić przyczyny powstawania zaobserwowanej histerezy. Stan równowagi termodynamicznej próbki z atmosferą nie może zależeć od drogi, na jakiej stan taki osiągnięto, tylko od współrzędnych termodynamicznych takich jak temperatura, prężność parcjalej amoniaku. Zatem obecność histerezy wskazuje, że nie występuje stan równowagi pomiędzy krystalitami a fazą gazową. Duże krystality dochodzą wolniej do stanu równowagi, niż krystality małe. Zatem czas dochodzenia do stanu równowagi może być na tyle długi, że można mówić o metastabilności otrzymanych faz azotków względem atmosfery azotującej.

### 13.9. Termiczny rozkład azotków

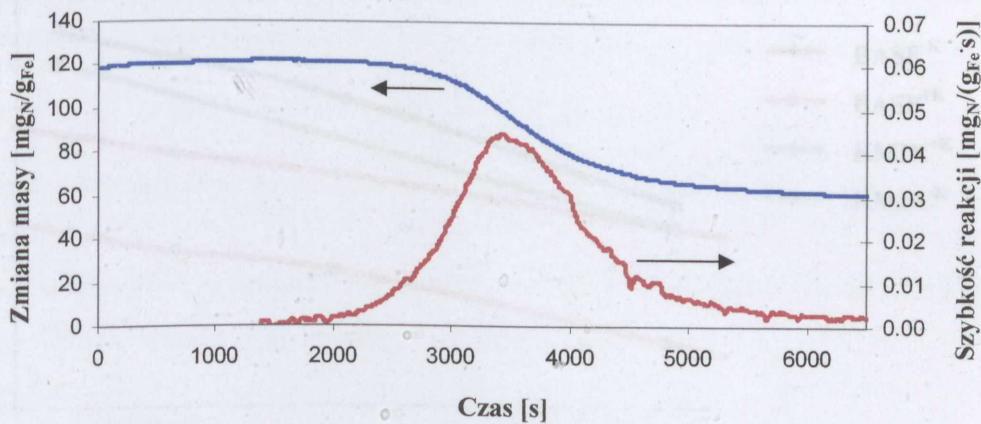
Na rysunku 59 przedstawiono krzywą TG procesu termicznego rozkładu azotku w atmosferze helu w zakresie temperatur 250-500°C, a na rysunku 60 przedstawiono tą samą krzywą TG oraz odpowiadającą jej krzywą DTG. Z rysunków 59 i 60 wynika, że rozkład azotku  $\epsilon$ -Fe<sub>x</sub>N rozpoczyna się w 623K. Przy temperaturze 773K obserwowana szybkość rozkład azotku  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N jest znikomo mała w porównaniu do szybkości redukcji fazy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N atmosferze wodoru. Szybkość redukcji fazy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N w maksimum szybkości w temperaturze 673K wynosi 0,3 [mg<sub>N</sub>/(g<sub>Fe</sub>s)], natomiast szybkość termicznego rozkładu wynosi 0,003 [mg<sub>N</sub>/(g<sub>Fe</sub>s)] w temperaturze 573K (w temperaturze 673K faza  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N jest stabilna w atmosferze inertej). Różnice szybkości redukcji i termicznego rozkładu azotku  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N wskazują, że azot atomowy



obecny na powierzchni azotku żelaza w procesie redukcji ulega głównie reakcji syntezy do cząsteczki amoniaku, a w znikomym stopniu reakcji rekombinacji do diazotu.



Rys. 59. Krzywa TG politermicznej redukcji azotowanej próbki w atmosferze inertej (hel).



Rys. 60. Krzywe TG i DTG politermicznej redukcji w atmosferze inertej.

### 13.10. Katalityczny rozkład amoniaku

Szybkość katalitycznego rozkładu mierzono na podstawie znajomości przepływu gazu oraz stężenia na wlocie i wylocie z reaktora. Stopień przemiany amoniaku określano na podstawie zależności:

$$\alpha = \frac{X_0 - X_w}{X_0 \cdot X_w + X_0} \quad (35)$$

gdzie:  $\alpha$  - stopień przemiany amoniaku,  $X_0$  - ułamek molowy amoniaku mierzony na wlocie reaktora,  $X_w$  - ułamek molowy amoniaku mierzony na wylocie z reaktora.

Szybkość reakcji rozkładu amoniaku określono na podstawie zależności 36.

$$r = \alpha V_p \cdot M / m V_{NH_3} \quad (36)$$

gdzie  $V_p$  - przepływ amoniaku na wejściu do reaktora [ $dm^3/h$ ],  $m$  - masa katalizatora [g],  $M$  - masa molowa amoniaku [g/mol],  $V_{NH_3}$  - objętość molowa amoniaku [ $Ndm^3/mol$ ].

Z równania 12 wyznaczono stałe szybkości reakcji rozkładu amoniaku dla katalizatora  $KMIR^{+K}$  i katalizatora  $KMIR^{-K}$ , dla różnych temperatur. Zależności stałej szybkości reakcji od temperatury przedstawiono na rysunku 61 (krzywe zielone).



Rys. 61. Zależności stałej szybkości rozkładu amoniaku od temperatury dla różnych katalizatorów.

Rysunek przedstawia także analogiczne zależności wyznaczone przez Zamłyńskiego dla katalizatora BASF [Zam01] (krzywe czerwone). Na podstawie równania 27 wyznaczono współczynniki przedeksponentyalne  $k_0$  i pozorne energie aktywacji. Wynoszą one dla katalizatora  $KMIR^{+K}$   $k_0 = 16 \cdot 10^5$  [ $g_{NH_3}/(g_{Fe} \cdot s)$ ]  $E_a = 132$  [kJ/mol] i dla katalizatora  $KMIR^{-K}$   $k_0 = 25 \cdot 10^4$  [ $g_{NH_3}/(g_{Fe} \cdot s)$ ]  $E_a = 124$  [kJ/mol]. Dla porównania wyniki otrzymane przez Zamłyńskiego [Zam01] wynoszą dla katalizatora  $BASF^{+K}$   $k_0 = 66,6 \cdot 10^4$  [1/s]  $E_a = 96$  [kJ/mol] i dla katalizatora  $BASF^{-K}$   $k_0 = 14,8 \cdot 10^4$  [1/s]



$E_a = 87$  [kJ/mol]. Stwierdzono, że szybkości reakcji rozkładu amoniaku w przypadku katalizatorów  $\text{BAS}^{\text{+K}}$ ,  $\text{BAS}^{\text{-K}}$  są znacząco mniejsze niż w przypadku katalizatorów  $\text{KMIR}^{\text{+K}}$ ,  $\text{KMIR}^{\text{-K}}$ . Obecność potasu w katalizatorze  $\text{KMIR}^{\text{+K}}$  zwiększa szybkość rozkładu amoniaku podobnie jak to ma miejsce w wynikach otrzymanych przez Kowalczyka [Kow97]. Zamłynny stwierdził odwrotny wpływ potasu na szybkość katalitycznego rozkładu amoniaku. Przyczyną w rozbieżności wyników może być czystość gazu. W pracy [Zam01] stosowano techniczny amoniak, natomiast w badaniach Kowalczyka i badaniach dotyczących katalizatora KMIR stosowano amoniak o wysokim stopniu czystości. Dodatkowo wszystkie katalizatory różnią się składem chemicznym i wielkościami powierzchni właściwej, co dodatkowo utrudnia porównywanie wyników.

Na podstawie równań 37 i 38 wyznaczono współczynniki przylegania  $s$  dla katalizatorów  $\text{KMIR}^{\text{+K}}$  i  $\text{KMIR}^{\text{-K}}$ .

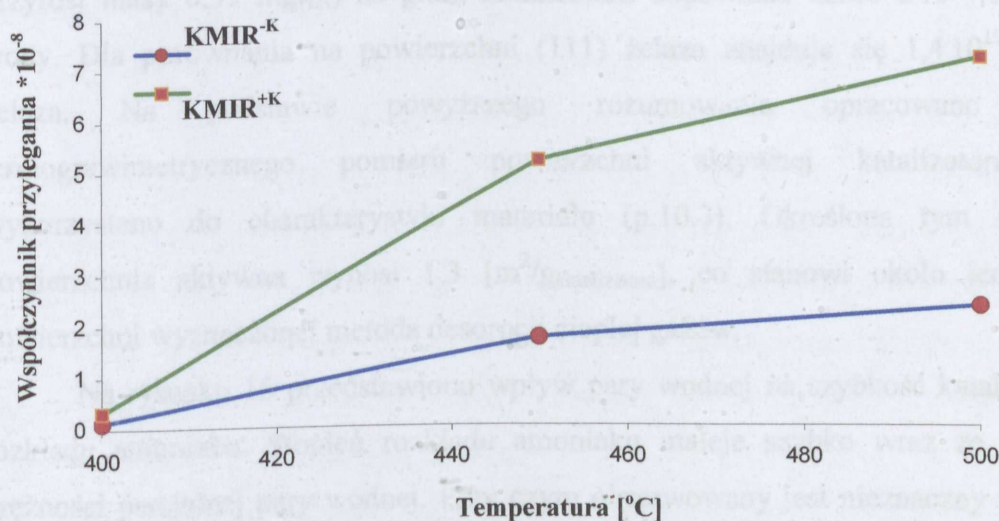
$$Z = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (37)$$

gdzie:  $p$  - ciśnienie gazu [Pa],  $Z$  - liczba zderzeń cząsteczek uderzających o jednostkę powierzchni adsorbenta w jednostce czasu [ $\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ],  $k$  - stała Boltzmanna,  $m$  - masa adsorbowanej substancji.

$$s = \frac{r}{Z \cdot S} \quad (38)$$

gdzie:  $r$  - szybkość reakcji rozkładu amoniaku,  $s$  - współczynnik przylegania,  $S$  - powierzchnia właściwa [ $\text{m}^2/\text{g}$ ].

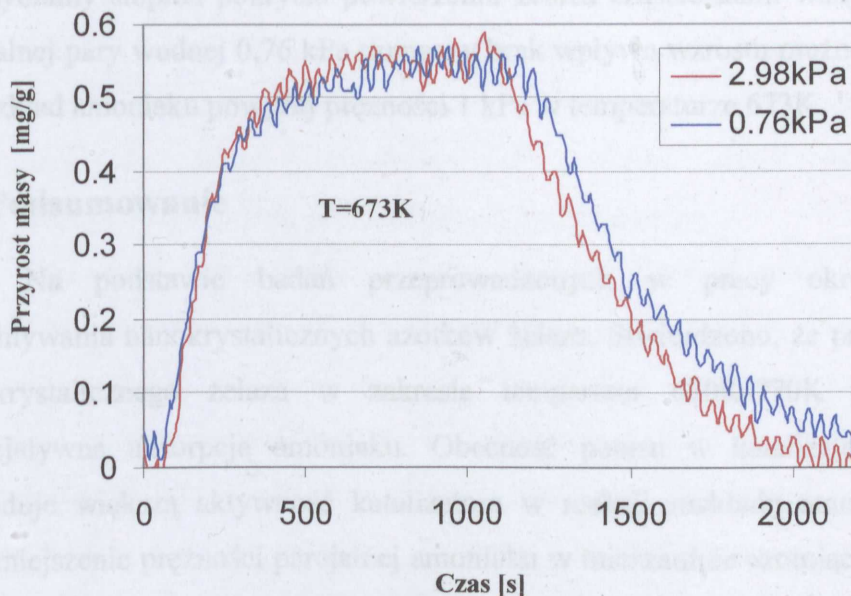
Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 62. Stwierdzono że na katalizatorze z potasem współczynniki przylegania są większe.



Rys. 62. Zależności współczynnika przylegania dla katalizatora  $\text{KMIR}^{\text{+K}}$  i  $\text{KMIR}^{\text{-K}}$  (odpowiednio krzywe zielone i krzywe niebieskie).



### 13.11. Adsorpcja pary wodnej



Rys. 63. Krzywe TG adsorpcji pary wodnej dla różnych prężności pary wodnej w wodorze, oraz desorpcji pary wodnej w atmosferze wodoru.

Na rysunku 63 przedstawiono wyniki badań adsorpcji i desorpcji pary wodnej na nanokrystalicznym żelazie w atmosferze wodoru w temperaturze 673K. Kształt krzywej TG odpowiadający adsorpcji można wytłumaczyć wysycaniem powierzchni aktywnej nanokrystalicznego żelaza cząsteczkami wody, lub produktami jej dysocjacji np. grupami OH. Z rysunku wynika, że zwiększenie prężności pary wodnej z 0,76 kPa do 2,98 kPa nie powoduje wzrostu masy próbki, zatem przy prężności 0,76 kPa powierzchnia żelaza jest maksymalnie pokryta cząsteczkami wody. Obserwowany przyrost masy 0,55 mg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> na gram katalizatora odpowiada około  $2 \cdot 10^{19}$  cząsteczek wody. Dla porównania na powierzchni (111) żelaza znajduje się  $1,4 \cdot 10^{19}$  atomów żelaza. Na podstawie powyższego rozumowania opracowano metodę termogravimetrycznego pomiaru powierzchni aktywnej katalizatora, którą wykorzystano do charakterystyki materiału (p.10.3). Określona tym sposobem powierzchnia aktywna wynosi 1,3 [m<sup>2</sup>/g<sub>katalizatora</sub>], co stanowi około jedną ósmą powierzchni wyznaczonej metodą desorpcji cieplej gazów.

Na rysunku 16 przedstawiono wpływ pary wodnej na szybkość katalitycznego rozkładu amoniaku. Stopień rozkładu amoniaku maleje szybko wraz ze wzrostem prężności parcjalej pary wodnej. Przy czym obserwowany jest nieznaczny wpływ na szybkość katalitycznego rozkładu amoniaku powyżej prężności parcjalej pary wodnej wynoszącej 1 kPa. Hamowanie procesu katalitycznego rozkładu tłumaczone było



w pracy [Zam01] poprzez blokowanie miejsc adsorpcyjnych przez molekuły wody. Maksymalny stopień pokrycia powierzchni żelaza cząsteczkami wody przy prężności parcjalej pary wodnej 0,76 kPa tłumaczy brak wpływu wzrostu prężności pary wodnej na rozkład amoniaku powyżej prężności 1 kPa w temperaturze 673K.

## 14. Podsumowanie

Na podstawie badań przeprowadzonych w pracy określono warunki otrzymywania nanokrystalicznych azotków żelaza. Stwierdzono, że proces azotowania nanokrystalicznego żelaza w zakresie temperatur 620K-770K jest limitowany dysocjatywną adsorpcją amoniaku. Obecność potasu w katalizatorze, żelazowym powoduje większą aktywność katalizatora w reakcji rozkładu amoniaku, a przez to zmniejszenie prężności parcjalej amoniaku w mieszaninie azotującej. W ten sposób potas pośrednio wpływa na zmniejszenie szybkości procesu azotowania katalizatora żelazowego. Na podstawie szybkości rozkładu amoniaku wyznaczono wpływ potasu na współczynnik przylegania. Współczynnik przylegania osiąga większe wartości w przypadku katalizatora z potasem.

Badano także reakcję redukcji azotków żelaza wodorem oraz rozkładu azotków żelaza w atmosferze inertnej. Stwierdzono, że reakcja redukcji azotków żelaza w atmosferze wodoru zachodzi w wyniku powierzchniowej reakcji syntezy amoniaku, a reakcja powierzchniowa limituje szybkość procesu redukcji. Na podstawie reakcji rozkładu w atmosferze inertnej stwierdzono, że szybkość reakcji równoległej do syntezy amoniaku - rekombinacji azotu atomowego do diazotu jest wielokrotnie wolniejsza od reakcji syntezy amoniaku.

Zaobserwowano występowanie nieznanego dotąd zjawiska przemiany fazowej krystalitów w kolejności według wielkości. Zaproponowano model reakcji materiałów nanokrystalicznych z fazą gazową. Opisano model matematycznie, co umożliwiło modelowanie procesów zarówno azotowania nanokrystalicznego żelaza amoniakiem jak i redukcji azotków żelaza wodorem. W wyniku dopasowania wyników teoretycznych uzyskanych w wyniku modelowania do wyników eksperymentalnych wyznaczono zależność entalpii swobodnej segregacji azotu z żelaza, oraz uzyskano wartość stałej szybkości adsorpcji amoniaku na żelazie.

Na podstawie zjawiska przemiany fazowej krystalitów w kolejności według wielkości opracowano nową metodą oznaczania rozkładu wielkości krystalitów



(Dodatek A), oraz metodę uzyskiwania materiałów nanokrystalicznych o pożądanym rozkładzie wielkości krystalitów (Dodatek B).

Badano stan równowagi układu żelazo-amoniak-wodór. Zaobserwowano występowanie krzywej histerezy, której nie udało się jednoznacznie wyjaśnić. Wykazano, że układ równowagi dla żelaza nanokrystalicznego różni się od analogicznego układu dla żelaza grubokrystalicznego.

Zmierzono termograwimetrycznie przyrosty masy związane z adsorpcją pary wodnej w temperaturze 673K dla dwu prężności pary wodnej. Pomimo trzykrotnej różnicy w prężności przyrosty masy nie różniły się między sobą. Na podstawie tych pomiarów zaproponowano metodę wyznaczania powierzchni aktywnej katalizatora żelazowego. Wyniki z adsorpcji pary wodnej powiązano z wpływem pary wodnej na katalityczny rozkład amoniaku z pracy [Zam01]. Pełne pokrycie powierzchni aktywnej cząsteczkami wody przy różnych prężnościach pary wodnej tłumaczy brak zmian szybkości katalitycznego rozkładu amoniaku ze wzrostem prężności pary wodnej.

## 15. Główne osiągnięcia w pracy

- opracowano metodę otrzymywania nanokrystalicznych azotków żelaza,
- zaproponowano sposób wydzielania z materiału nanokrystalicznego frakcji krystalitów o określonym zakresie rozmiarów,
- opracowano nową metodę oznaczania rozkładu wielkości krystalitów,
- opracowano model reakcji nanokrystalicznych materiałów z fazą gazową dla procesów, których szybkość jest limitowana szybkością reakcji powierzchniowej,
- numerycznie modelowano układ nanokrystaliczne żelazo – amoniak wodór-azot w reakcjach azotowania i redukcji, dzięki czemu wyznaczono zależność entalpii swobodnej segregacji azotu z żelaza od stężenia azotu,



## 16. Wykaz publikacji

1. W. Arabczyk, R. Wróbel; Study of the kinetics of nitriding of the nanocrystalline iron using the TG and XRD methods, *Solid State Phenomena*, Vol. 94 (2003) pp. 185-188,
2. W. Arabczyk, U. Narkiewicz, W. Konicki, R. Wróbel, B. Bay, R. Woźniak; Zastosowanie metod termogravimetrycznych do badania reakcji w układzie ciało stałe-faza gazowa, *Przemysł Chemiczny*, 82/3 (2003) pp. 207-210,
3. W. Arabczyk, R. Wróbel, A new method of the determination of the crystallites size in the iron catalyst for ammonia synthesis. *Europacat 2-7.09.2001, Abstracts Book 1*, 6-P-59.
4. W. Arabczyk, R. Wróbel; Utilisation of XRD for the determination of the size distribution of nanocrystalline iron materials, *Solid State Phenomena*, Vol. 94 (2003) pp. 235-238,
5. S. Baunack, A. Plotnikov, R. Wrobel, C. Vogt, K. Wetzig; "Characterisation of laser irradiated YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C surfaces by Auger electron spectroscopy" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 374 (2002), 4, 681-684.
6. U. Narkiewicz, W. Arabczyk, W. Konicki, R. Wróbel, I. Kucharewicz, M. Brosławski, Nanokrystaliczne materiały magnetyczne, *Kompozyty (PAN)*, (2003), str. 37-51.
7. W. Arabczyk, R. Wróbel, Study of the kinetics of reduction of the nanocrystalline iron nitrides, *Annals of the Polish Chemical Society*, Vol. 3 (3), (2003), 1065-1069,
8. W. Arabczyk, Z. Lendzion-Bieluń, R. Wróbel, Sposób otrzymywania nanomateriałów o określonych rozmiarach krystalitów, wniosek patentowy, Nr. Ewid. Projektu 9-S-03,
9. W. Arabczyk, R. Wróbel, Mechanizm reakcji nanokrystalicznego żelaza z amoniakiem, poster, XXXV OGÓLNOPOLSKIE KOŁOKWIUM KATALITYCZNE w Krakowie, 2 - 4 kwietnia 2003 r.
10. W. Arabczyk, R. Wróbel, Adsorpcyjny obszar reakcji: nanokrystaliczne żelazo + gaz → ciało stałe, poster, XXXV OGÓLNOPOLSKIE KOŁOKWIUM KATALITYCZNE w Krakowie, 2 - 4 kwietnia 2003 r.
11. W. Arabczyk, R. Wróbel, On the solid-gas reaction with adsorption as the rate limiting step, wysłane do recenzji w *Journal of the American Chemical Society*,



## Dodatek A - Metoda oznaczania rozkładu wielkości krystalitów

### 1. Wprowadzenie

Istotnym parametrem określającym właściwości materiałów drobnokrystalicznych jest wielkość ziaren. Pomiar wielkości ziaren nanokrystalicznych materiałów możliwy jest do wykonania techniką transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Zaletą tej techniki jest bezpośredni pomiar ziaren, możliwość wyznaczenia ich kształtów oraz rozkładu ich wielkości. Do wad można zaliczyć: trudne przygotowanie próbki, problemy w rozróżnieniu bliźniaków i spieków od pojedynczych krystalitów, subiektywna ocena pomiarów, pracochłonność przy wyznaczaniu rozkładu wielkości krystalitów związana z ilością pomiarów, skończona liczba pomiarów przy wyznaczaniu rozkładu wielkości krystalitów.

Powszechnie stosuje się metody pośrednie wyznaczania wielkości krystalitów, spośród których najpopularniejsze są metody wykorzystujące adsorpcję gazów. Na podstawie pomiaru powierzchni właściwej i przy założonym kształcie ziarna można obliczyć średni rozmiar ziaren materiału. W metodach tych można badać materiały homogeniczne, tak jak w metodzie BET [Ośc83], lub też materiały heterogeniczne wykorzystując selektywną adsorpcję wodoru na powierzchniach metali osadzonych na nośnikach [Bor99]. Wyznaczenie powierzchni właściwej materiału umożliwia też metoda porozymetri rtęciowej. Przy takich samych założeniach jak przy metodach adsorpcyjnych może być wyznaczona średnia wielkość ziaren badanego materiału [Pad99].

Kolejną grupą metod określania rozmiarów wielkości krystalitów są metody wykorzystujące zjawisko dyfrakcji promieni rentgenowskich na materiałach krystalicznych. Należą do nich metoda Scherrer'a [Boj88] i metoda Warrena-Averbacha [Klu74]. Obie umożliwiają wyznaczenie średniej wielkości krystalitów, a ta ostatnia umożliwia wyznaczenie rozkładu wielkości krystalitów. Ich wadą jest subiektywność w doborze funkcji najlepiej opisującej refleks [Piel03].

Wyniki średnich wielkości krystalitów uzyskane różnymi metodami różnią się między sobą. Związane jest to ze sposobem wyznaczania średnich. W przypadku technik dyfrakcji promieni rentgenowskich, jest to średnia objętościowa i większy wkład do wartości średniej mają duże ziarna, a w przypadku technik powierzchniowych takich jak BET większy wkład mają ziarna małe. W przypadku technik wykorzystujących dyfrakcję promieni rentgenowskich, krystality małe mogą



wykazywać cechy substancji amorficznych i nie dawać wkładu do intensywności refleksu dyfrakcyjnego.

W nawiązaniu do zaobserwowanego w pracy zjawiska przemiany fazowej kryształitów w kolejności ich wielkości, zaproponowano metodę oznaczania rozkładu wielkości kryształitów substancji nanokrystalicznych.

Idea metody polega na użyciu reakcji ciała stałego z gazem i przereagowaniu zadanej ilości materiału do nowej fazy krystalograficznej, a następnie zmierzenie średnich wielkości kryształitów substratu i/lub produktu. W celu wyznaczenia rozkładu wielkości kryształitów należy wytworzyć serię próbek o różnym stopniu przemiany substratu do produktu, a następnie wykonać dyfraktogramy rentgenowskie. Na podstawie połowicznej szerokości refleksu dyfrakcyjnego możliwe jest wyznaczenie średniej wielkości kryształitów substratu lub produktu w próbce o danym stopniu przemiany. Z zależności średniej wielkości kryształitów substratu lub produktu od stopnia przemiany możliwe jest wyznaczenie rozkładu wielkości kryształitów. Metoda jest nieskomplikowana zarówno od strony opisu matematycznego jak i wymaganego sprzętu laboratoryjnego. Pomimo jej upraszczających założeń, może być uzupełnieniem istniejących już technik.

## 2. Założenia metody

1. Badany materiał reaguje z fazą gazową, a szybkość procesu limitowana jest szybkością adsorpcji reagenta na powierzchni ciała stałego.
2. Szybkość dyfuzji powierzchniowej substratów pomiędzy ziarnami jest znacznie mniejsza w porównaniu do szybkości dyfuzji w krystalicie (izolowane krystality),
3. Skład chemiczny powierzchni jest stały dla całego materiału, lub nie wpływa na szybkość reakcji powierzchniowej,
4. Badany materiał, składa się z kryształitów o rozmiarach nie większych niż 100 nm, ale nie jest materiałem amorficznym, co pozwala na oznaczenie średniej wielkości kryształitów metodami dyfrakcji promieni rentgenowskich,
5. W wyniku reakcji możliwe jest wyodrębnienie przynajmniej jednego piku dyfrakcyjnego (metoda XRD) substratu lub produktu reakcji chemicznej, pozwalającego na określenie średnich wielkości kryształitów metodą Scherrer'a przy różnych stopniach przereagowania.



### 3. Podstawy fizykochemiczne metody

Warunek 4 wynika z tego, że mieralne poszerzenie pików dyfrakcyjnych występuje przy rozmiarach krystalitu poniżej 100 nm. Wartość poszerzenia zależy także od długości fali użytego promieniowania rentgenowskiego. Im większa długość fali tym większe jest poszerzenie pików i tym mniejszy jest błąd pomiarowy.

Warunki 1 i 2 są niezbędne by podczas przeprowadzania reakcji chemicznej krystality o danym rozmiarze ulegały przemianie fazowej w tym samym czasie w objętości całej próbki. Nie będzie to miało miejsca jeżeli powierzchnia krystalitów nie będzie homogeniczna, a tym samym szybkość adsorpcji będzie różna. Konsekwencją warunku 1 jest brak gradientu stężeń substancji w pojedynczym krystalicie, natomiast stężenie substancji w każdym z krystalitów jest zależne od stosunku powierzchni do objętości ziarna. Jeżeli jest spełniony warunek 3 to szybkość adsorpcji w przeliczeniu na jednostkę powierzchni jest niezależna od wielkości krystalitów. Powoduje to, że małe krystality pierwsze osiągną stężenie krytyczne, przy którym następuje przemiana fazowa. A po zajściu przemiany fazowej krystalit wysyci się substancją znajdującą się na jego powierzchni, co z kolei powoduje spadek stężenia substancji na powierzchni tego i sąsiednich krystalitów.

Jeżeli są spełnione warunki 4 i 5 to jest możliwe określenie średniej wielkości krystalitów przy kolejnych stopniach przemiany metodą Scherrer'a. Warunek obecności w dyfraktogramie refleksu substratu lub produktu niepokrywającego się z innymi nie musi być spełniony, ponieważ obecnie istnieją metody ich rozdzielania np. metodą Rietvela [Boj88].

### 4. Opis matematyczny metody

Średnią wielkość krystalitów z połowiczną szerokością refleksu dyfrakcyjnego wiąże zależność Sherrer'a (A1) [Boj88].

$$B = \frac{k \cdot \lambda}{\bar{d} \cdot \cos \theta} \quad (A1)$$

Gdzie:

- $k$  – współczynnik zależny od kształtu równy w przybliżeniu jeden,
- $\lambda$  – długość fali promieniowania rentgenowskiego,
- $B$  – szerokość pików XRD w połowie jego wysokości wywołana wielkością krystalitów,
- $\theta$  – kąt Bragga,



- $\bar{d}$  – średnia wielkość krystalitów.

Z powyższej zależności możliwe jest wyznaczenie średniej objętościowej. Wpływ rozkładu wielkości krystalitów na średnią wielkość krystalitów ujmuje całkowa postać równania Sherrer'a (Równ.A2) [War69]

$$B = \frac{k \cdot \lambda}{\frac{1}{V} \left( \int_0^v d(V) \cdot dv \right) \cdot \cos \theta} \quad (\text{A2})$$

gdzie:

- $V$  – objętość krystalitów, na których ulegają dyfrakcji promienie rentgenowskie,
- $d(V)$  – wielkość krystalitów jako funkcja ich objętości  $V$ .

Całkową zależność możemy zastąpić sumą:

$$\frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} = \sum d_i \cdot X_i = \bar{d} \quad (\text{A3})$$

gdzie:

- $\bar{d}$  – średnia wielkość krystalitów,
- $d_i$  – wielkości krystalitów  $i$ -tej frakcji,
- $X_i$  – udział objętościowy i wagowy  $i$ -tej frakcji.

Rozpatrzmy przypadek mieszaniny złożonej z dwóch frakcji krystalitów o rozmiarach krystalitów  $d_1$  i  $d_2$ . Wpływ zawartości frakcji przedstawia równanie A4.

$$\bar{d} = d_1 \cdot X_1 + d_2 \cdot X_2 \quad (\text{A4})$$

Udział frakcji 2 jest dopełnieniem do jedności udziału frakcji 1

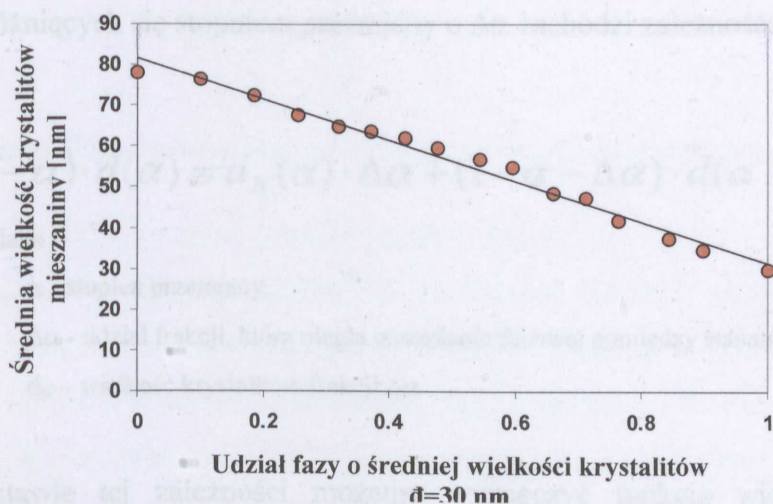
$$\bar{d} = d_1 \cdot X_1 + d_2 \cdot (1 - X_1) \quad (\text{A5})$$

zatem:

$$\bar{d} = (d_1 - d_2) \cdot X_1 + d_2 \quad (\text{A6})$$



Z równania A6 wynika, że zależność średniej wielkości krystalitów jest funkcją liniową udziału frakcji 1. Zależność ta została sprawdzona eksperymentalnie. W tym celu dwie frakcje żelaza nanokrystalicznego o średnich wielkościach krystalitów 30 i 78 nm zmieszano wytwarzając próbki o różnych stosunkach wagowych. Do celów eksperymentu użyto materiałów polidispersyjnych, ponieważ to czy będą mieszane próbki polidispersyjne czy też monodispersyjne prowadzi do takiego samego efektu.



Rys. A1. Zależność średniej wielkości krystalitów mieszaniny frakcji 78 i 30 nm od udziału fazy 30nm.

W ten sposób przygotowanych próbkach wyznaczono średnie wielkości krystalitów żelaza. Zależność średniej wielkości krystalitów żelaza od zawartości frakcji 30 nm przedstawiono na rysunku A1. Zależność jest z dobrym przybliżeniem liniowa zatem powyższe rozważania matematyczne mogą być wykorzystane do celów metody wyznaczania rozkładu wielkości krystalitów. Wnikliwy obserwator zauważy, że zależność nieznacznie odbiega od prostoliniowości. Jest to wynikiem założenia, że w przygotowanych próbkach była taka sama zawartość żelaza. Jednakże, próbki były spasywowanym żelazem o różnej zawartości żelaza. Przy takiej samej grubości warstwy pasywnej w obu próbkach, próbka o mniejszej średniej wielkości krystalitów żelaza zawierała więcej tlenku żelaza. Tym samym zawartość żelaza w niej była mniejsza. Efekt ten powoduje nieliniowość zależności z rysunku A1.

Z zależności średniej wielkości krystalitów od stopnia przemiany możliwe jest wyznaczenie rozkładu wielkości krystalitów. Potrzebne do tego celu przekształcenia matematyczne można wyprowadzić z całkowitego równania Scherrera i z założeń



adsorpcyjnego modelu reakcji. Jeżeli reakcji chemicznej będziemy poddawali substrat, to w dowolnym momencie reakcji prawdziwa będzie zależność A7:

$$d \cdot X = d_1 \cdot X_1 + d_2 \cdot X_2 \quad (A7)$$

Lewa strona przedstawia średnią wielkość krystalitów substratu odpowiadającą danemu stopniu przemiany  $\alpha$ . Prawa strona przedstawia sumę średnich wielkości krystalitów frakcji substratu i produktu odpowiadające stopniu przemiany  $\alpha + \Delta\alpha$ . Dla dwóch próbek różniących się stopniem przemiany o  $\Delta\alpha$  zachodzi zależność:

$$(1 - \alpha) \cdot \bar{d}(\alpha) = d_N(\alpha) \cdot \Delta\alpha + (1 - \alpha - \Delta\alpha) \cdot \bar{d}(\alpha + \Delta\alpha) \quad (A8)$$

gdzie:

- $\alpha$  - stopień przemiany,
- $\Delta\alpha$  - udział frakcji, która uległa przemianie fazowej pomiędzy stanami  $\alpha$  i  $\alpha + \Delta\alpha$
- $d_N$  - wielkość krystalitów frakcji  $\Delta\alpha$

Na podstawie tej zależności możemy wyznaczyć funkcję wielkości krystalitów od stopnia przemiany  $d_N = f(\alpha)$ :

$$d_N(\alpha) = \lim_{\Delta\alpha \rightarrow 0} \frac{(1 - \alpha) \cdot \bar{d}(\alpha) - (1 - \alpha - \Delta\alpha) \cdot \bar{d}(\alpha + \Delta\alpha)}{\Delta\alpha} \quad (A9)$$

$$d_N(\alpha) \lim_{\Delta\alpha \rightarrow 0} = \frac{\bar{d}(\alpha) - \bar{d}(\alpha + \Delta\alpha)}{\Delta\alpha} - \alpha \frac{\bar{d}(\alpha) - \bar{d}(\alpha - \Delta\alpha)}{\Delta\alpha} + \bar{d}(\alpha + \Delta\alpha) \quad (A10)$$

$$d_N(\alpha) = (\alpha - 1) \cdot d'(\alpha) + \bar{d}(\alpha) \quad (A11)$$

gdzie:  $d'(\alpha)$  jest pochodną funkcji  $\bar{d}(\alpha)$

Z zależność (A11) wyznaczamy funkcję odwrotną:



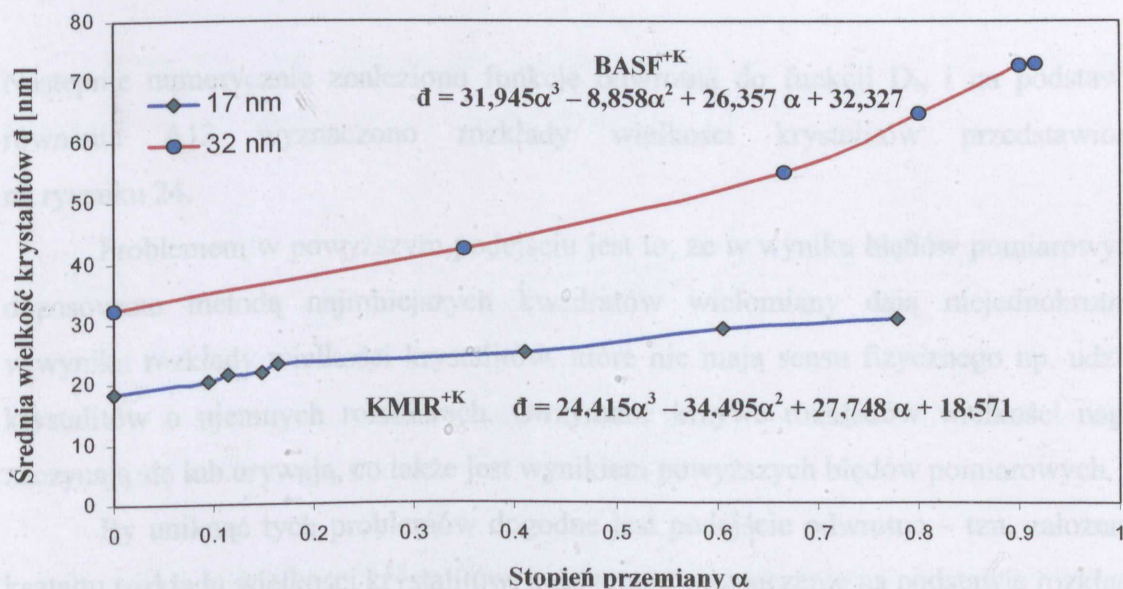
$$\alpha = f(d_N) \quad (A12)$$

a z niej pochodną, która jest funkcją rozkładu wielkości krystalitów.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial d_N} = f(d_N) \quad (A13)$$

## 5. Wyznaczenie rozkładu wielkości krystalitów nanokrystalicznego żelaza

Do eksperymentu zostało użyte żelazo o nanokrystalicznej strukturze pochodzące z katalizatora KMIR<sup>+K</sup> i katalizatora BASF<sup>+K</sup>. Sposób otrzymania jak i charakterystyka materiałów została omówiona w części doświadczalnej pracy. Średnia wielkość krystalitów wyznaczona metodą XRD z zależności Scherrer'a wynosiła 17 nm w przypadku katalizatora KMIR<sup>+K</sup> i 32 nm w przypadku katalizatora BASF<sup>+K</sup>.

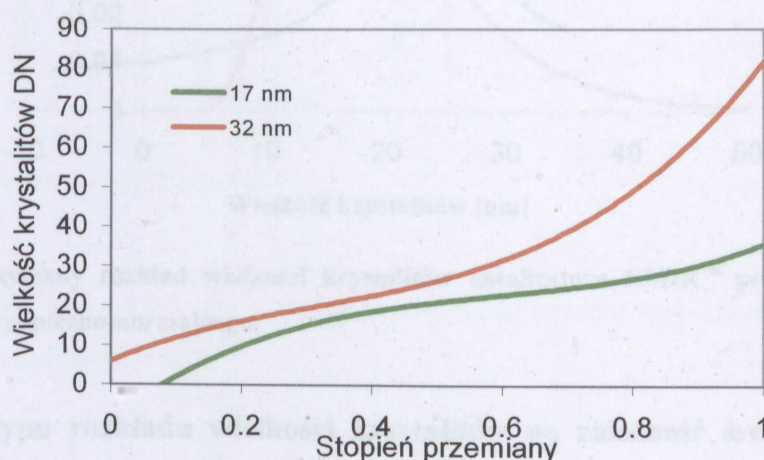


Rys. A2. Zależność średniej wielkości krystalitów od stopnia przemiany.

Nanokrystaliczne żelazo zostało poddane reakcji azotowania w obszarze limitowanym adsorpcją. Wytworzono serię próbek o różnych stopniach przemiany żelaza do azotku żelaza. W próbkach zmierzono średnią wielkość krystalitów żelaza metodą Scherrer'a otrzymując zależność przedstawioną na rysunku A2. Szczegóły procesu zostały podane w części doświadczalnej pracy. Do punktów doświadczalnych z rysunku 29



dopasowano wielomiany uzyskując tym sposobem funkcje średniej wielkości krystalitów od stopnia przemiany. Zależności z dopasowanymi wielomianami przedstawiono na rysunku A2. Na podstawie wielomianów i równania A11 wyznaczono funkcję wielkości krystalitów jakie ulegają przemianie fazowej przy danym stopniu przemiany (Rys. A3).



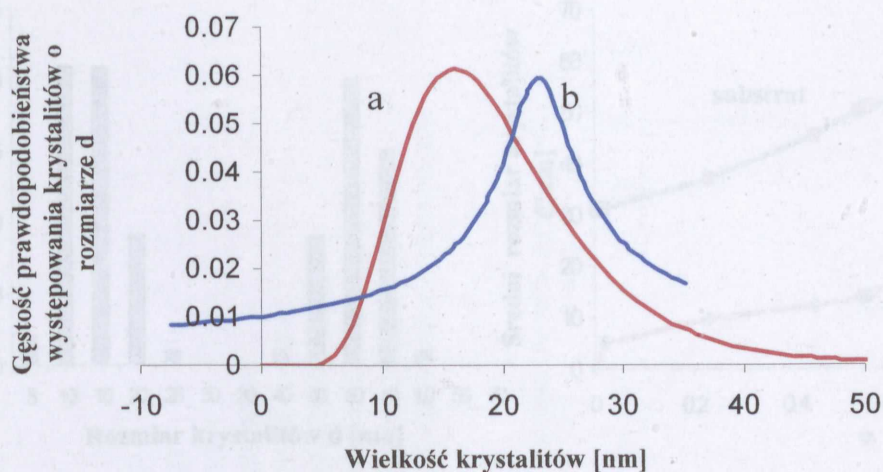
Rys. A3. Zależność wielkości krystalitów ulegających przemianie fazowej od stopnia przemiany.

Następnie numerycznie znaleziono funkcję odwrotną do funkcji  $D_N$  i na podstawie równania A13 wyznaczono rozkłady wielkości krystalitów przedstawione na rysunku 24.

Problemem w powyższym podejściu jest to, że w wyniku błędów pomiarowych dopasowane metodą najmniejszych kwadratów wielomiany dają niejednokrotnie w wyniku rozkłady wielkości krystalitów, które nie mają sensu fizycznego np. udział krystalitów o ujemnych rozmiarach. Otrzymane krzywe rozkładów wielkości nagle zaczynają się lub urywają, co także jest wynikiem powyższych błędów pomiarowych.

By uniknąć tych problemów dogodnie jest podejście odwrotne – tzn. założenie kształtu rozkładu wielkości krystalitów, a następnie wyznaczenie na podstawie rozkładu krzywej  $d=f(\alpha)$  i takie dobranie parametrów rozkładu by krzywa  $d=f(\alpha)$  pokrywała się z punktami eksperymentalnymi. By to osiągnąć został napisany program komputerowy, którego kod źródłowy został zamieszczony w dodatku B. Wyniki dla krystalitów o średniej wielkości 17 nm przedstawiono na rysunku A5 krzywa „a”. Dla porównania na tym samym rysunku przedstawiono odpowiedni rozkład z rysunku A4 (krzywa „b”).





Rys. A5. Otrzymany rozkład wielkości krystalitów katalizatora KMIR<sup>+K</sup> przy założeniu typu rozkładu logarytmiczno-normalnego.

## 6. Wpływ typu rozkładu wielkości krystalitów na zależność średniej wielkości krystalitów od stopnia przemiany

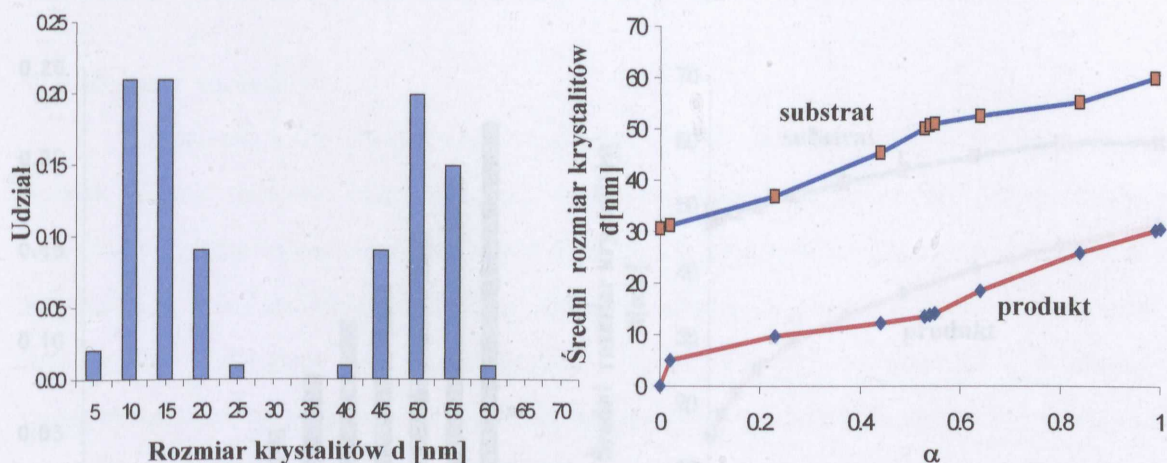
Spotykane w literaturze rozkłady wielkości krystalitów substancji nanokrystalicznych są zazwyczaj typu logarytmiczno-normalnego [Pie03].

$$GSD_{\log norm}(r, r_0, \sigma) = \frac{1}{r\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(\ln r - \ln r_0 - \sigma^2)^2}{2\sigma^2}\right)$$

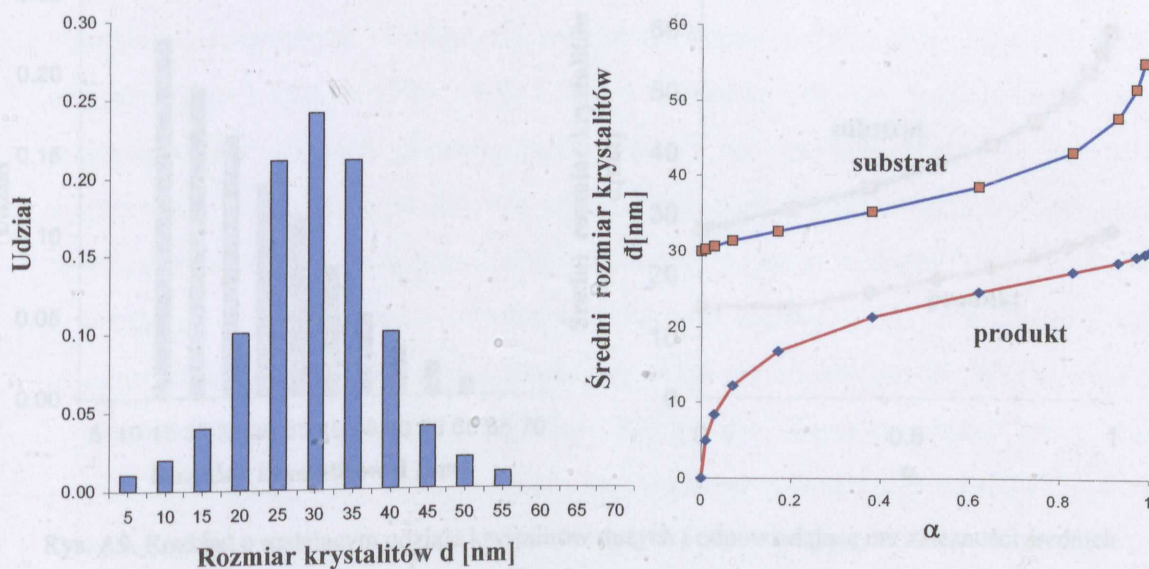
gdzie: GSD – funkcja rozkładu wielkości krystalitów,  $r$  – promień krystalitu,  $r_0$  – promień krystalitu odpowiadający maksimum rozkładu,  $\sigma$  – odchylenie standardowe.

Często jest to wynikiem założeń metody pomiarowej, a substancje rzeczywiste mogą mieć z punktu widzenia fizycznego dowolne kształty rozkładu wielkości np. bimodalny. Na podstawie matematycznych zależności wyprowadzonych dla potrzeb metody oznaczania rozkładu wielkości krystalitów możliwe było wyznaczenie wpływu kształtu funkcji rozkładu wielkości krystalitów na funkcję średniej wielkości krystalitów od stopnia przemiany. Cztery różne typy rozkładów i odpowiadające im zależności średnich wielkości krystalitów od stopnia przemiany przedstawiono na rysunkach: A6, A7, A8 i A9.



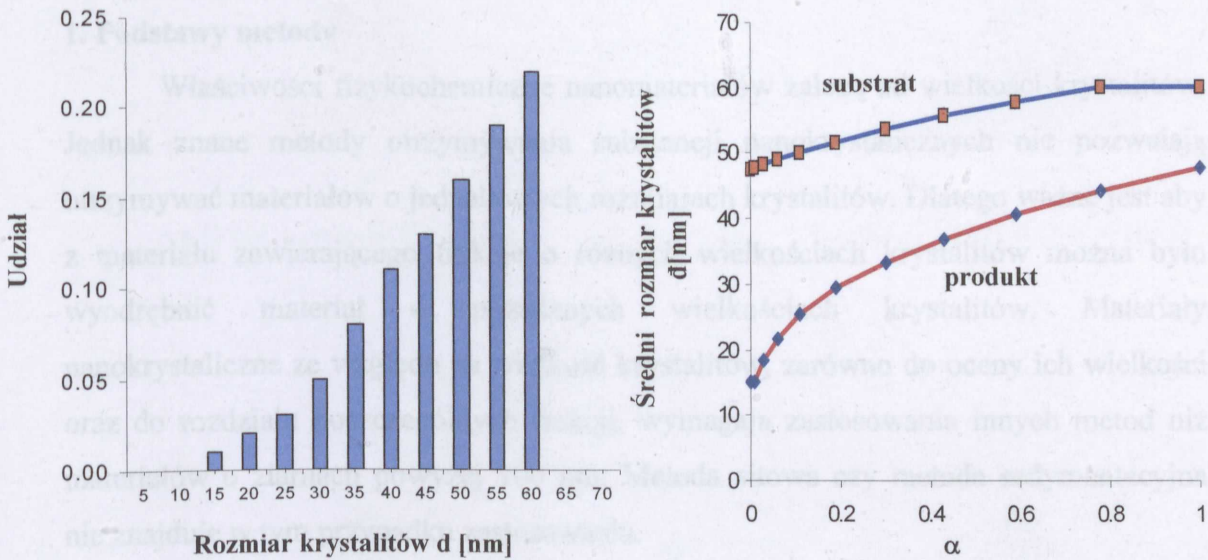


Rys. A6. Rozkład bimodalny i odpowiadające mu zależności średnich wielkości kryształitów substratu i produktu od stopnia przemiany.

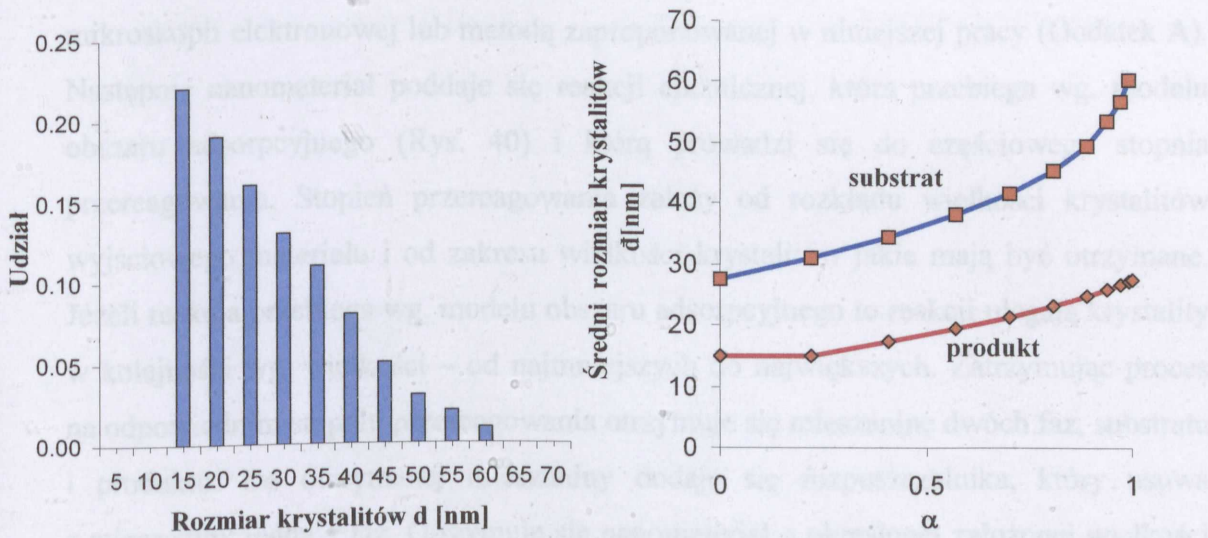


Rys. A7. Rozkład normalny i odpowiadające mu zależności średnich wielkości kryształitów substratu i produktu od stopnia przemiany.





Rys. A8. Rozkład o rosnącym udziale krystalitów dużych i odpowiadające mu zależności średnich wielkości krystalitów substratu i produktu od stopnia przemiany.



Rys. A9. Rozkład o malejącym udziale krystalitów dużych i odpowiadające mu zależności średnich wielkości krystalitów substratu i produktu od stopnia przemiany  $\alpha$ .

Metoda nie jest ograniczona tylko do podanego w pracy układu żelazo-reakcja azotowania lecz reakcje: azotowania, nawęglania i utleniania są tylko przykładami możliwych reakcji chemicznych, a nanokrystaliczne żelazo przykładem badanego materiału.



## Dodatek B - Metoda wydzielania frakcji krystalitów o pożądanym rozmiarach

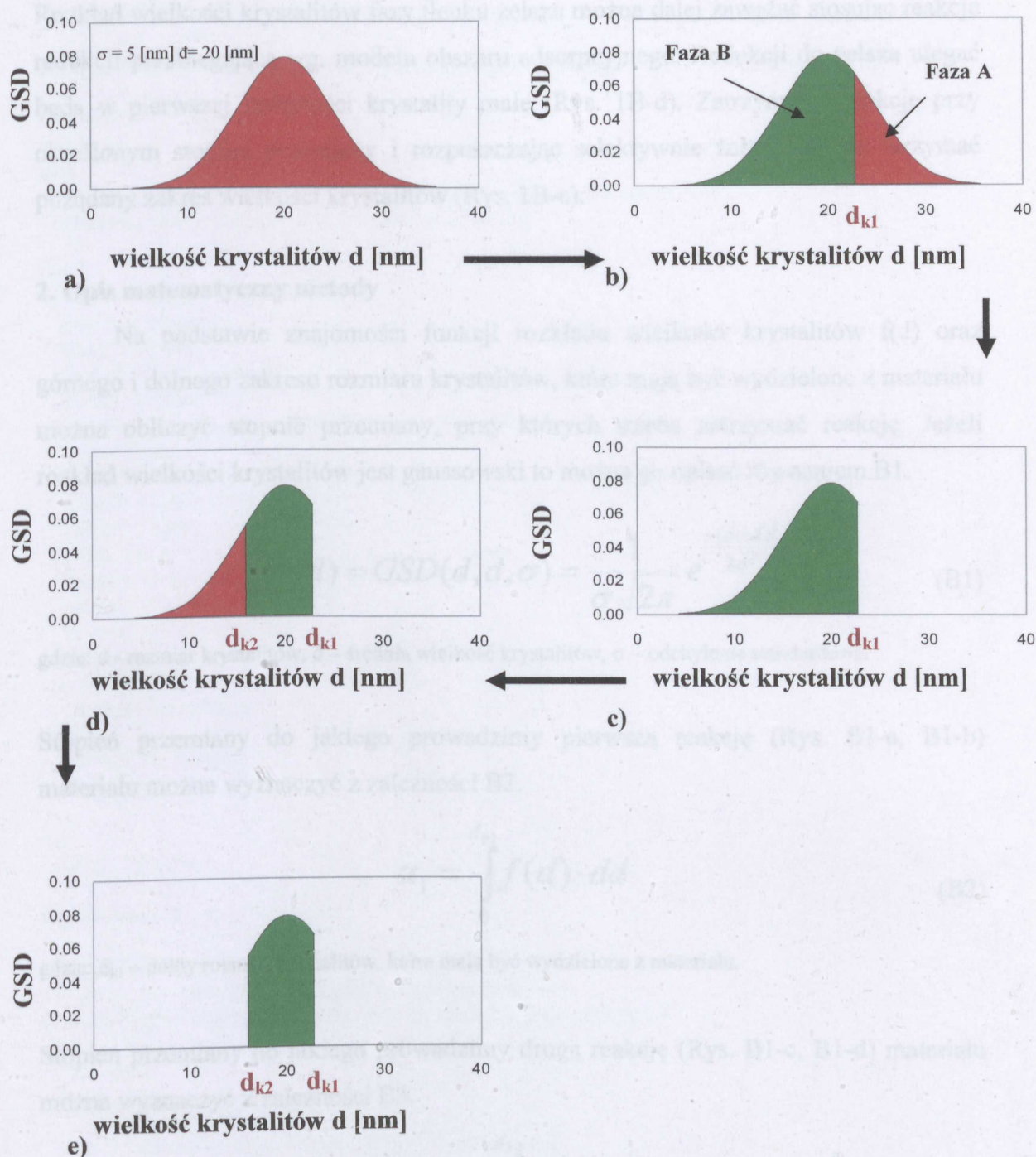
### 1. Podstawy metody

Właściwości fizykochemiczne nanomateriałów zależą od wielkości krystalitów. Jednak znane metody otrzymywania substancji nanokrystalicznych nie pozwalają otrzymywać materiałów o jednakowych rozmiarach krystalitów. Dlatego ważne jest aby z materiału zawierającego frakcje o różnych wielkościach krystalitów można było wyodrębnić materiał o pożądanym wielkościach krystalitów. Materiały nanokrystaliczne ze względu na wielkość krystalitów, zarówno do oceny ich wielkości oraz do rozdzielenia poszczególnych frakcji, wymagają zastosowania innych metod niż materiałów o ziarnach powyżej 100 nm. Metoda sitowa czy metoda sedymentacyjna nie znajduje w tym przypadku zastosowania.

Istota metody polega na selektywnym rozpuszczeniu ziaren o niepożądanych rozmiarach. W tym celu mierzony jest rozkład krystalitów w nanomateriale znanymi metodami, na przykład metodą rentgenograficzną Warrena-Averbacha [Klu74], metodą mikroskopii elektronowej lub metodą zaproponowanej w niniejszej pracy (Dodatek A). Następnie nanomateriał poddaje się reakcji chemicznej, która przebiega wg. modelu obszaru adsorpcyjnego (Rys. 40) i którą prowadzi się do częściowego stopnia przereagowania. Stopień przereagowania zależy od rozkładu wielkości krystalitów wyjściowego materiału i od zakresu wielkości krystalitów jakie mają być otrzymane. Jeżeli reakcja przebiega wg. modelu obszaru adsorpcyjnego to reakcji ulegają krystality w kolejności wg. wielkości – od najmniejszych do największych. Zatrzymując proces na odpowiednim stopniu przereagowania otrzymuje się mieszaninę dwóch faz, substratu i produktu. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się rozpuszczalnika, który usuwa z mieszaniny jedną z faz. Otrzymuje się nanomateriał o określonej założonej wielkości krystalitów. Ideę metody przedstawiono na rysunku 1B.

Przykładowo nanokrystaliczne żelazo (faza A) o rozkładzie wielkości krystalitów przedstawionym na rysunku 1B-a można poddawać reakcji utleniania ( $A \rightarrow B$ ) otrzymując fazę tlenku żelaza  $Fe_3O_4$  (faza B) o wielkości krystalitów do  $d_{kl}$  [nm] oraz fazę żelaza o krystalitach powyżej  $d_{kl}$  [nm] (Rys. 1B-b). Następnie można wykorzystać różnice fizykochemiczne obu faz i selektywnie rozpuścić jedną z faz np. żelazo. Tym sposobem można otrzymać tlenek żelaza o rozkładzie wielkości krystalitów przedstawionym na rysunku 1B-c.





Rys. B1. Schemat metody otrzymywania krystalitów o pożądanym rozmiarach: **a)** wyjściowy materiał (faza A), **b)** materiał po reakcji fazy A → B (mieszanina faz A i B), **c)** materiał po selektywnym rozpuszczeniu fazy A, **d)** materiał po reakcji fazy B → A (mieszanina faz A i B), **e)** materiał po selektywnym rozpuszczeniu fazy A; Na osiach rzędnych wszystkich wykresów odłożono GSD - gęstość prawdopodobieństwa znalezienia krystalitu o rozmiarze d.



Rozkład wielkości krystalitów fazy tlenku żelaza można dalej zawężyć stosując reakcje redukcji przebiegającą wg. modelu obszaru adsorpcyjnego. Redukcji do żelaza ulegać będą w pierwszej kolejności krystality małe (Rys. 1B-d). Zatrzymując reakcję przy określonym stopniu przemiany i rozpuszczając selektywnie żelazo można otrzymać pożądany zakres wielkości krystalitów (Rys. 1B-e).

## 2. Opis matematyczny metody

Na podstawie znajomości funkcji rozkładu wielkości krystalitów  $f(d)$  oraz górnego i dolnego zakresu rozmiaru krystalitów, które mają być wydzielone z materiału można obliczyć stopnie przemiany, przy których trzeba zatrzymać reakcję. Jeżeli rozkład wielkości krystalitów jest gaussowski to można go opisać równaniem B1.

$$f(d) = GSD(d, \bar{d}, \sigma) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\bar{d}-d)^2}{2\sigma^2}} \quad (B1)$$

gdzie:  $d$  - rozmiar krystalitów,  $\bar{d}$  - średnia wielkość krystalitów,  $\sigma$  - odchylenie standardowe.

Stopień przemiany do jakiego prowadzimy pierwszą reakcję (Rys. B1-a, B1-b) materiału można wyznaczyć z zależności B2.

$$\alpha_1 = \int_0^{d_{k1}} f(d) \cdot dd \quad (B2)$$

gdzie:  $d_{k1}$  - dolny rozmiar krystalitów, które mają być wydzielone z materiału.

Stopień przemiany do jakiego prowadzimy drugą reakcję (Rys. B1-c, B1-d) materiału można wyznaczyć z zależności B3.

$$\alpha_2 = \frac{\int_0^{d_{k2}} f(d) \cdot dd}{1 - \alpha_1} \quad (B3)$$

gdzie:  $d_{k2}$  - górny rozmiar krystalitów, które mają być wydzielone z materiału.

Średnią wielkość krystalitów otrzymanego materiału wyznaczamy z zależności (B4)

$$\bar{d} = \frac{\int_0^{d_{k1}} f(d) \cdot dd}{1 - \alpha_1 - \alpha_2} \quad (B4)$$



## Dodatek C - Kody źródłowe programów w języku Delphi v.5.0

### Kod źródłowy programu do wyznaczania rozkładu wielkości krystalitów

```

unit Unit1;
interface
uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  TeEngine, Series, StdCtrls, ExtCtrls, TeeProcs, Chart;

type
  TForm1 = class(TForm)
    Button1: TButton;
    Chart1: TChart;
    Series1: TFastLineSeries;
    Chart2: TChart;
    Parametry_Rozkladu_LognNormalnego: TGroupBox;
    Edit1: TEdit;
    Edit2: TEdit;
    Label3: TLabel;
    Label4: TLabel;
    Edit3: TEdit;
    Series3: TPointSeries;
    Series4: TPointSeries;
    Series2: TFastLineSeries;
    procedure Button1Click(Sender: TObject);
  private
    { Private declarations }
  public
    { Public declarations }
  end;

var
  Form1: TForm1;

implementation

{$R *.DFM}
//----- Funkcja rozkładu lognormalnego -----
function LogNorm(x,d,sigma:real):real; //d- srednia,sigma- odchylenie,
var
  a,b,c:real;
begin
  a := 1/(x*sigma*sqrt(2*3.14));
  b := exp(-sqr(ln(x)-ln(d)-sqr(sigma))/(2*sqr(sigma)));
  LogNorm := a*b;
end;
//----- funkcja całkująca -----
function calka(p,k:real):real;
var
  suma,d,sigma:real;
  x,ll_kr:integer;
begin
  if k>p then
    begin
      suma:=0;
      ll_kr:=round((k-p)/0.01); // dzieli na kroki co 0.01 nm
      d := StrToFloat(Form1.edit2.text); // pobiera parametr rozkładu d
      sigma := StrToFloat(Form1.edit1.text); // pobiera parametry rozkładu sigma
    end
  end;

```

```

    for x:=1 to Il_kr do
        suma := suma + 0.01*(LogNorm((p+x*0.01),d,sigma)+LogNorm((p+x*0.01),d,sigma))/2;
    end;
    calka := suma;
end;

function alfaY(p,d,sigma:real):real;
var
    Il_kr,x:integer;
    suma:real;
begin
    Il_kr := round((100-p)/0.01);
    suma:=0;
    for x:=1 to Il_kr do
        begin
            suma := suma + (p+x*0.01)*LogNorm((p+x*0.01),d,sigma)*0.01
        end;
    alfaY := suma/calca(p,100);
end;
//----- procedura rysująca na wykresie punkty eksperymentalne -----
procedure punkty;
begin
    with Form1.Series3 do
        begin
            clear;
            AddXY(0,18.5);
            AddXY(0.0943,20.49);
            AddXY(0.1148,21.4);
            AddXY(0.1475,21.82);
            AddXY(0.1639,23.29);
            AddXY(0.4098,24.97);
            AddXY(0.6066,28.81);
            AddXY(0.7787,30.6);
        end;
    with Form1.series4 do
        begin
            addXY(0,32.3);
            addXY(0.35,42);
            addxy(0.6667,54.8);
            addxy(0.8,64.8);
            addxy(0.9167,73);
        end;
end;
// ----- główna procedura -----
procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
var
    y,sigma,d,x,pole,alfa:real;
    z:integer;
begin
    punkty;
    form1.Series1.Clear;
    sigma := StrToFloat(Form1.Edit1.text);
    d := StrToFloat(Form1.Edit2.text);
    x:=0;
    pole := calka(0,1000);
    form1.Edit3.text := FloatToStr(pole);
    for z := 1 to 1000 do
        begin
            x := x + 0.1;
            y := LogNorm(x,d,sigma);

```

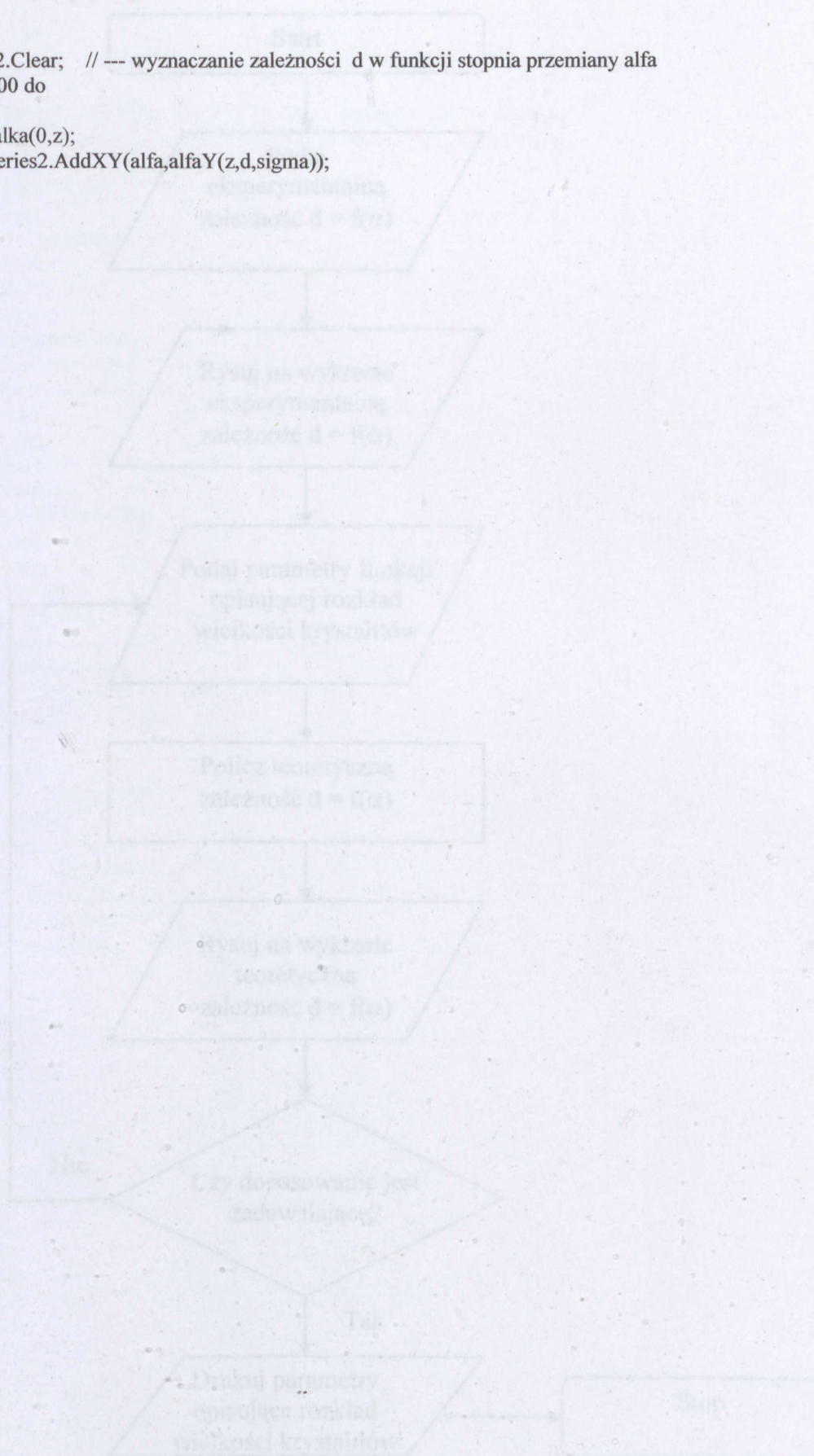


```

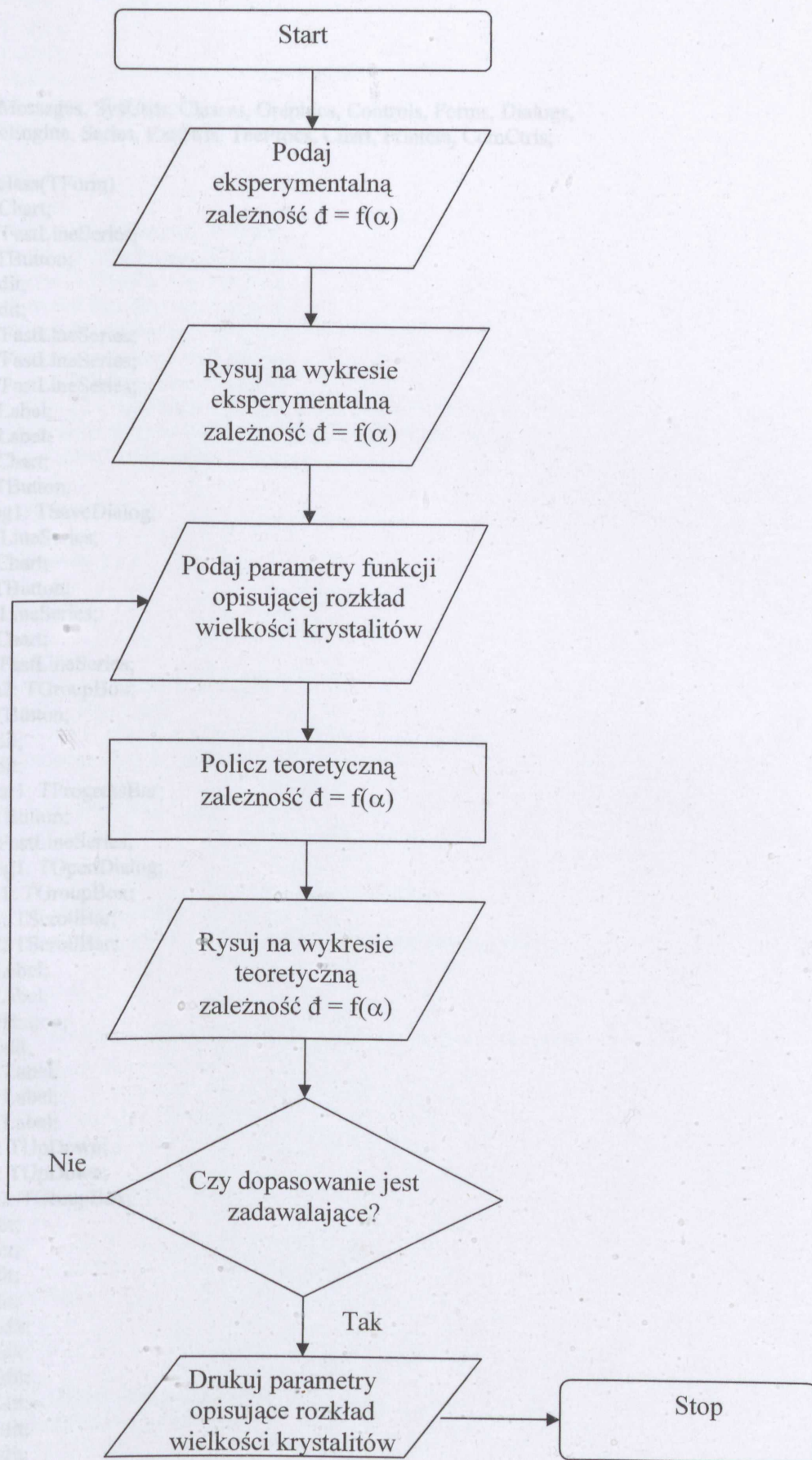
form1.Series1.AddXY(x,y);
end;

form1.Series2.Clear; // --- wyznaczanie zależności d w funkcji stopnia przemiany alfa
for z := 1 to 100 do
begin
    alfa := calka(0,z);
    Form1.Series2.AddXY(alfa,alfaY(z,d,sigma));
end;
end;
end.

```



## Schemat blokowy programu





**Kod źródłowy programu do modelowania reakcji gaz-ciało stałe,**

```
unit Unit1;
interface
uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, TeEngine, Series, ExtCtrls, TeeProcs, Chart, Printers, ComCtrls;
type
  TForm1 = class(TForm)
    Chart1: TChart;
    Series1: TFastLineSeries;
    Button1: TButton;
    Edit1: TEdit;
    Edit5: TEdit;
    Series2: TFastLineSeries;
    Series3: TFastLineSeries;
    Series4: TFastLineSeries;
    Label1: TLabel;
    Label5: TLabel;
    Chart2: TChart;
    Button2: TButton;
    SaveDialog1: TSaveDialog;
    Series5: TLineSeries;
    Chart3: TChart;
    Button3: TButton;
    Series6: TLineSeries;
    Chart4: TChart;
    Series7: TFastLineSeries;
    GroupBox2: TGroupBox;
    Button5: TButton;
    Edit2: TEdit;
    Edit4: TEdit;
    ProgressBar1: TProgressBar;
    Button6: TButton;
    Series8: TFastLineSeries;
    OpenFileDialog1: TOpenDialog;
    GroupBox1: TGroupBox;
    ScrollBar1: TScrollBar;
    ScrollBar2: TScrollBar;
    Label2: TLabel;
    Label3: TLabel;
    Button7: TButton;
    Edit25: TEdit;
    Label21: TLabel;
    Label22: TLabel;
    Label23: TLabel;
    UpDown1: TUpDown;
    UpDown2: TUpDown;
    GroupBox3: TGroupBox;
    Edit3: TEdit;
    Edit6: TEdit;
    Edit7: TEdit;
    Edit8: TEdit;
    Edit17: TEdit;
    Edit18: TEdit;
    Edit19: TEdit;
    Edit20: TEdit;
    Edit21: TEdit;
    Edit22: TEdit;
    Edit26: TEdit;
```

```

Edit27: TEdit;
Label14: TLabel;
Label15: TLabel;
Label16: TLabel;
Label17: TLabel;
Label18: TLabel;
Label19: TLabel;
Edit9: TEdit;
Label4: TLabel;
Memo1: TMemo;
procedure Button1Click(Sender: TObject);
procedure Button2Click(Sender: TObject);
procedure Button3Click(Sender: TObject);
procedure Button4Click(Sender: TObject);
procedure Button5Click(Sender: TObject);
procedure Button6Click(Sender: TObject);
procedure Button7Click(Sender: TObject);
procedure UpDown1Click(Sender: TObject; Button: TUDBtnType);
procedure UpDown2Click(Sender: TObject; Button: TUDBtnType);
procedure Chart2Db1Click(Sender: TObject);
private
  { Private declarations }
public
  { Public declarations }
end;

var
  Form1: TForm1;
  //1 - d, 2- n, 3- S, 4- V, 5- teta, 6- m, 7- Xb
dane: array[1..100,1..10] of real;
dane3: array[1..10000,1..10] of real;
dane4: array[1..30000,0..101] of real;

dane2: array[1..1000000,1..7] of real;
wagi: array[1..100] of real;

const
  roFe=2/(0.2866*0.2866*0.2866);
  aN=0.0714; //pow siadania azotu 14*10^18 at/m2 stad pow jednego atomu.
implementation

{$R *.DFM}
// *****
// -----
procedure zerowanie;
var
  i1,i2,t:integer;
begin
  for i1:=1 to 100 do
    for i2:=1 to 10 do
      dane[i1,i2]:=0;

  for i1:=1 to 10000 do
    for i2:=1 to 10 do
      dane[i1,i2]:=0;

  for t:= 0 to Form1.Chart1.SeriesCount -1 do
    with Form1.Chart1.Series[ t ] do
      clear;
  Form1.Series5.clear;

```



```

for i1:=1 to 30000 do
  dane4[i1,0] :=0;
end;
// -----
procedure wypelnianie1;
var
i:integer;
begin
  for i:=1 to 100 do
    dane[i,1]:=i;
  end;
  procedure wypelnianie2;
  var
  i:integer;
  r,S,V:real;
  begin
    for i:=1 to 100 do
      if i<51 then
        dane[i,2]:=i
      else
        dane[i,2]:=101-i;
      for i:=1 to 100 do
        begin
          r:=0.5*dane[i,1];
          S:=4*3.14*r*r;
          V:=(4/3)*3.14*r*r*r;
          dane[i,3]:=S;
          dane[i,4]:=V;
        end;
      end;
    end;
  end;

// ----- główna procedura -----
procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
var
i1,i2,i3,czas,chek,chek2,chek3,zap,z:integer;
kads,teta,m,m2,dm,t,dt,const1,const2,S,V,nb,Xb,r:real;
dG1,dG2,const3,deltXb,XXX,XbCri,XbCri2,XbCri3,Tem:real;
aDG1,bDG1,aDG2,bDG2,aDG3,bDG3,wsp_p:real;
procedure rownanie(Tem:real);
var
arow,brow,crow,delta,x1,x2:real;
begin
  if Xb<=XbCri then
    const3 := exp((-1000*(aDG1*Xb+bDG1))/(Tem*8.31))
  else if (Xb>XbCri2) then // Fe3N-Fe2N
    const3:=exp((-1000*(aDG3*Xb+bDg3))/(Tem*8.31))
  else
    const3:=exp((-1000*(aDG2*Xb+bDg2))/(Tem*8.31));

  arow := -V*roFe*(1-const3)-const3*S/aN-m+m*const3;
  brow := V*roFe+S*const3/aN-m*const3+2*m;
  crow := -m;

  delta:=sqr(brow)-4*arow*crow;

  x1:=(-brow-sqrt(delta))/(2*arow);
  x2:=(-brow+sqrt(delta))/(2*arow);

```

```

if (x1>0) and (x1<1) then
  Xb:=x1
else if (x2>0) and (x2<1) then
  Xb:=x2
else
  Application.MessageBox(
'blad',
'Uwaga!',
MB_OKCANCEL + MB_DEFBUTTON1);
nb:=Xb*V*roFe/(1-Xb);
teta := (m-nb)*aN/S;
end;

begin
zerowanie;
wypelnianie1;
wypelnianie2;

aDG1 := StrToFloat(Form1.Edit22.text);
bDG1 := StrToFloat(Form1.Edit21.text);
XbCri := StrToFloat(Form1.Edit26.text);

aDG2 := StrToFloat(Form1.Edit18.text);
bDG2 := StrToFloat(Form1.Edit17.text);
XbCri2 := StrToFloat(Form1.Edit19.text);

aDG3 := StrToFloat(Form1.Edit6.text);
bDG3 := StrToFloat(Form1.Edit3.text);
XbCri3 := StrToFloat(Form1.Edit7.text);

czas:=StrToInt(form1.Edit5.text);
kads:=StrToFloat(form1.edit1.text);
dt:=0.0001;
wsp_p := StrToFloat(Form1.edit9.Text); // współczynnik określający udział powierzchni, na której
zachodzi
Tem := StrToFloat(Form1.edit25.Text); //adsorpcja
for i3 :=1 to 100 do
begin
teta:=0;
t:=0;
zap:=0;
m:=0;

r:= 0.5*i3;
S:= wsp_p*4*3.14*r*r;
V:=(4/3)*3.14*r*r*r;

for i1:=1 to czas*30000 do
begin
t:=t+dt;
dm:=kads*S*(1-teta)*dt;
m:=m+dm; //masa całego adsorbentu dla kulki
rownanie(Tem); //liczy Xb i teta
inc(chek);
if chek>czas then
begin
inc(zap);
dane4[zap,i3] := m/V;
if i3 = 1 then dane4[zap,0] := t;

```



```

    chek:=1;
end;
end;
Form1.ProgressBar1.Position := i3;
Application.ProcessMessages;
end;
Form1.ProgressBar1.Position := 0;
end;

//-----proc rysowania TG-----
procedure LiczWagi;
var
  i,i2:integer;
  V,r,Z1:real;
begin
  For i:=1 to 30000 do
    dane4[i,101] := 0;
    V:=0;           // obliczanie całkowitej objętości materiału
    For i :=1 to 100 do
      begin
        r := 0.5*i;
        V := V + (4/3)*3.14*r*r*r*Wagi[i];
      end;
    end;

    for i2:=1 to 100 do
      begin
        if Wagi[i2]>10e-5 then
          for i:=1 to 30000 do
            begin
              dane4[i,101] :=dane4[i,101] + Wagi[i2]*dane4[i,i2];
            end;
          Form1.ProgressBar1.Position := i2;
          Application.ProcessMessages;
        end;

        Z1:=1/(roFe);
        for i:=1 to 30000 do
          dane2[i,1] := Z1*dane4[i,101];
        end;
      end;

    end;

  procedure RysujTG(xshift,xtimes:real);
  var
    i,i2,k:integer;
  begin
    form1.series5.Clear;

    for i:=1 to 30000 do
      form1.series5.AddXY(dane4[i,0]*xtimes+xshift,dane2[i,1]);
      Form1.ProgressBar1.Position := 0;
    end;

    // ----- procedura zapisu danych -----
    procedure TForm1.Button2Click(Sender: TObject);
    var
      D,x,x3:integer;
      D1,a,x2,step,suma,suma2:real;
      F: TextFile;

```

```

S: string;
begin
  if SaveDialog1.Execute then
  begin
    AssignFile(F, SaveDialog1.FileName);
    Rewrite(F);
    x3:=100;
    for x:=1 to 29999 do
    begin
      inc(x3);
      if x3>100 then
      begin
        S:=Format('%6.5F',[dane4[x,0]]); // czas
        write(F,S);
        write(F, ' ');
        S:=Format('%1.5F',[dane2[x,1]]); // masa
        writeln(F,S);
        x3:=0;
      end;
    end;
    CloseFile(F);
  end;
end;

// ----- procedura funkcji swobodnej entalpii segregacji -----
procedure TForm1.Button3Click(Sender: TObject);
var
  a,b,a2,b2,a3,b3,XbCri,XbCri2,XbCri3,XbCri4:real;
  DGCri,DGCri2,DGCri3,DGCri4,popr:real;
  tem:real;
begin
  tem := StrToFloat(Form1.Edit25.text);
  //-----obszar A ----- alfa-Fe
  a:=0;
  b:=0; //rownanie DG=DG0+alfa*Xb
  a:=StrToFloat(Form1.Edit22.text);
  XbCri:=StrToFloat(Form1.Edit26.text);
  DGCri:=StrToFloat(Form1.Edit27.text);
  b:=DGCri*1000-a*XbCri;
  Form1.Edit21.text := FloatToStr(b/1000);

  Form1.Series6.Clear;
  Form1.series6.addXY(0,-b);
  Form1.series6.addXY(XbCri,-(a*XbCri+b));
  //----- Obszar B - ---- Fe4N
  a:=1000*StrToFloat(Form1.Edit18.text);
  b:=1000*StrToFloat(Form1.Edit17.text);
  XbCri2:=StrToFloat(Form1.Edit19.text);
  Form1.series6.addXY(XbCri,-(a*XbCri+b));
  Form1.series6.addXY(XbCri2,-(a*XbCri2+b));
  //----- Obszar C - ---- epsilon Fe3-2N
  a:=1000*StrToFloat(Form1.Edit6.text);
  b:=1000*StrToFloat(Form1.Edit3.text);
  XbCri3:=StrToFloat(Form1.Edit7.text);
  Form1.series6.addXY(XbCri2,-(a*XbCri2+b));
  Form1.series6.addXY(XbCri3,-(a*XbCri3+b));
end;

// -----Function Gauss -----

```



```

Function gaus(D,x:real):real;
var
    sigma,a,f,g,DN:real;
begin
    sigma:=StrToFloat(Form1.Edit2.Text);
    DN:=StrToFloat(Form1.Edit4.Text);
    a:=(D+2*x);
    a:=a*a*a;
    f:=(1/(sqrt(2*3.14)*sigma));
    f:=f*exp(-(DN-(D+2*x))*(DN-(D+2*x))/(2*sigma*sigma));
    result:=f;
end;

// ----- Procedure Gauss -----
procedure TForm1.Button5Click(Sender: TObject);
var
    i,i2:integer;
    y,suma,suma2,S_c,V_c:real;

begin
    form1.Series7.Clear;
    suma2:=0;
    for i:=0 to 99 do
    begin
        suma:=0;
        for i2:=0 to 99 do
        begin
            suma:=suma+0.01*gaus(i+i2/100,0);
        end;
        suma2:=suma2+suma;
        wagi[i+1]:=suma;
        y:=gaus(i,0);
        form1.Series7.AddXY(i,y);
    end;
    LiczWagi;
    RysujTG(Form1.ScrollBar1.Position,Form1.ScrollBar2.Position);

    S_c:=0;
    V_c:=0;
    for i:=1 to 100 do
    begin
        if (wagi[i]>10e-9) then
        begin
            S_c:=S_c+wagi[i]*3.14*(i/2)*(i/2);
            V_c:=V_c+wagi[i]/*(4/3)*3.14*(i/2)*(i/2)*(i/2);
        end;
    end;

procedure TForm1.Button6Click(Sender: TObject);
var
    i:integer;
    F: TextFile;
    S,Str1,Str2: string;
begin
    OpenDialog1.InitialDir:='E:\_MojeDocumenty\';
    if OpenDialog1.Execute then
    begin
        AssignFile(F, OpenDialog1.FileName);
        Reset(F);
    end;

```

```
Form1.Series8.Clear;
for i:=1 to 499 do
begin
  Readln(F, S);
  Str1 := Copy(S,0,Pos(' ',S)-1);
  Str2 := Copy(S,Pos(' ',S)+1,Strlen(Pchar(S)));
  Form1.Series8.AddXY(StrToFloat(str1),StrToFloat(str2));
end;
CloseFile(F);
end;
end;
```

```
procedure TForm1.Button7Click(Sender: TObject);
begin
  RysujTG(Form1.ScrollBar1.Position,Form1.ScrollBar2.Position);
  form1.Label23.Caption:=FloatToStr(Form1.ScrollBar2.Position);
  form1.Label22.Caption:=FloatToStr(Form1.ScrollBar1.Position);
end;
```

```
procedure TForm1.UpDown1Click(Sender: TObject; Button: TUDBtnType);
begin
  form1.ScrollBar2.Max := round((form1.ScrollBar2.Max)/2);
end;
```

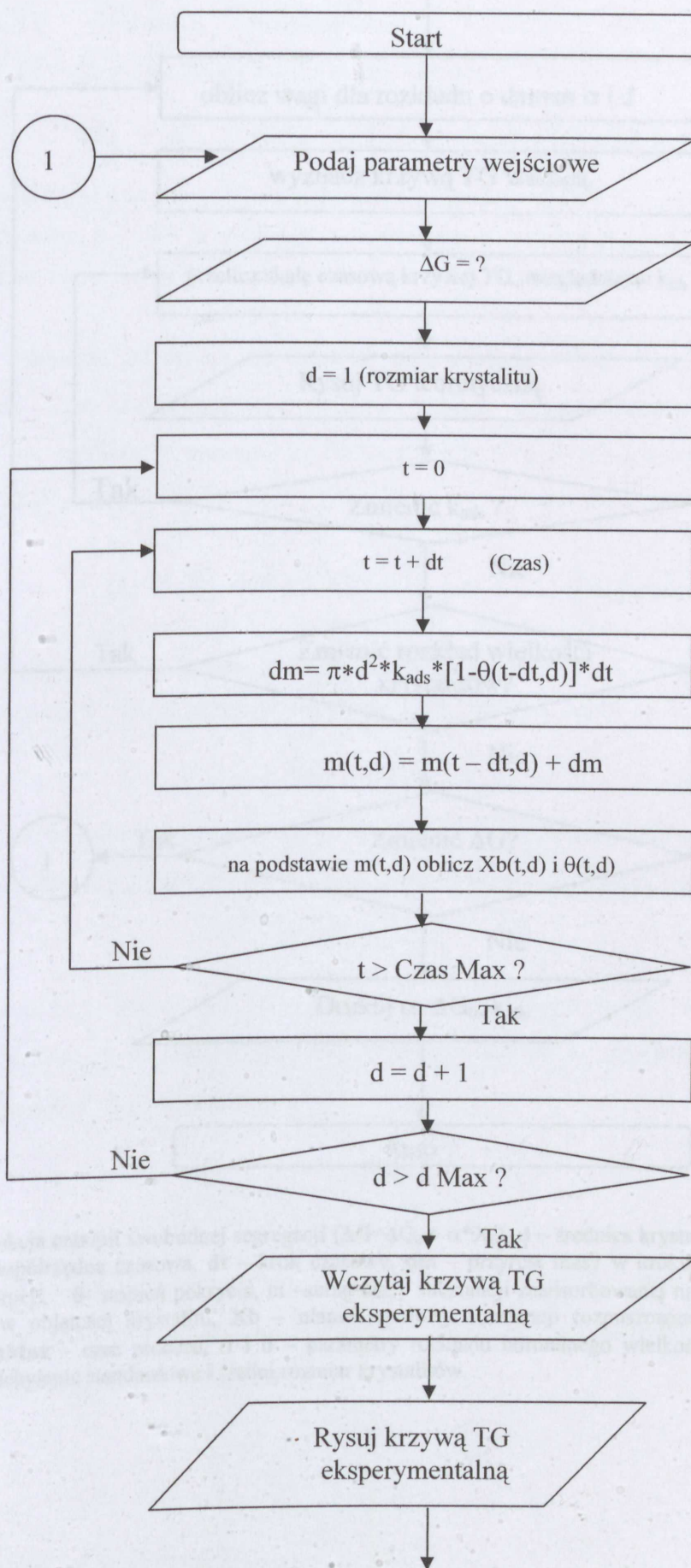
```
procedure TForm1.UpDown2Click(Sender: TObject; Button: TUDBtnType);
begin
  form1.ScrollBar2.Max := (form1.ScrollBar2.Max)*2;
end;
```

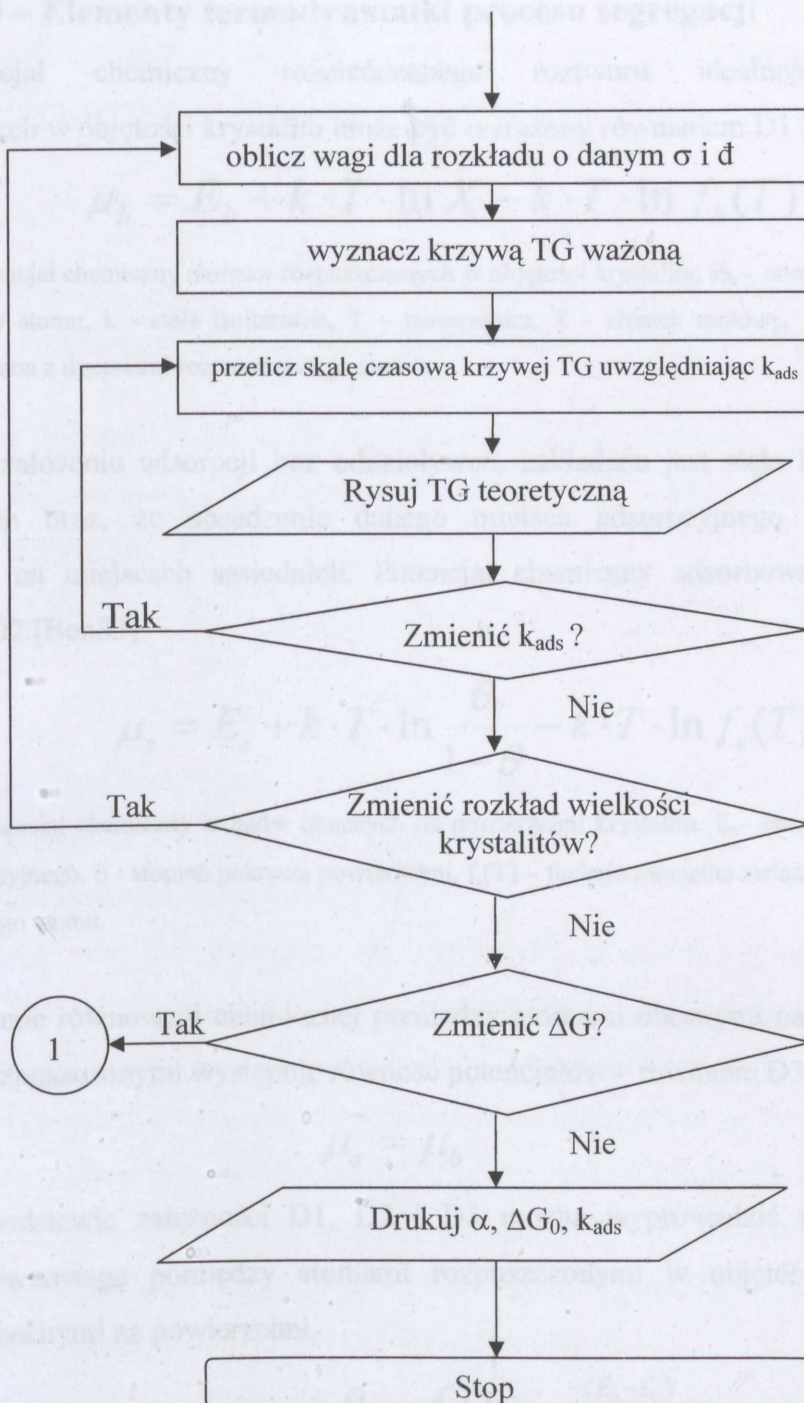
```
procedure TForm1.Chart2DbClick(Sender: TObject);
var
  x:integer;
begin
  x := round(form1.Series8.XscreenToValue(Form1.chart2.GetCursorPos.x));
  Form1.ScrollBar1.Position :=x;
end;

end.
```



## Schemat blokowy programu





Gdzie:  $\Delta G$  - funkcja entalpii swobodnej segregacji ( $\Delta G = \Delta G_0 + \alpha \cdot X_b$ ),  $\bar{d}$  - średnica krystalitu o kształcie kulistym,  $t$  - współrzędna czasowa,  $dt$  - krok czasowy,  $dm$  - przyrost masy w kroku czasowym  $dt$ ,  $k_{ads}$  - stała adsorpcji,  $\theta$  - stopień pokrycia,  $m$  - suma masy substancji zaadsorbowanej na powierzchni i rozpuszczonej w objętości krystalitu,  $X_b$  - ułamek molowy substancji rozpuszczonej w objętości krystalitu,  $CzasMax$  - czas procesu,  $\sigma$  i  $\bar{d}$  - parametry rozkładu normalnego wielkości krystalitów, odpowiednio odchylenie standardowe i średni rozmiar krystalitów.



## Dodatek D – Elementy termodynamiki procesu segregacji

Potencjał chemiczny rozcieńczonego roztworu idealnego atomów rozpuszczonych w objętości krystalitu może być wyrażony równaniem D1 [Ben83].

$$\mu_b = E_b + k \cdot T \cdot \ln X - k \cdot T \cdot \ln f_b(T) \quad (D1)$$

gdzie:  $\mu_b$  – potencjał chemiczny atomów rozpuszczonych w objętości krystalitu,  $E_b$  – energia potencjalna rozpuszczonego atomu,  $k$  – stała Boltzmanna,  $T$  – temperatura,  $X$  – ułamek molowy,  $f_b(T)$  – funkcja parcjalna związana z drganiami rozpuszczonego atomu.

Przy założeniu adsorpcji bez oddziaływań, zakładana jest stała liczba miejsc adsorpcyjnych oraz, że obsadzenie danego miejsca adsorpcyjnego nie wpływa na adsorpcję na miejscach sąsiednich. Potencjał chemiczny adsorbowanego atomu równaniem D2 [Ben83].

$$\mu_s = E_s + k \cdot T \cdot \ln \frac{\theta}{1-\theta} - k \cdot T \cdot \ln f_s(T) \quad (D2)$$

gdzie:  $\mu_s$  – potencjał chemiczny atomów obecnych na powierzchni krystalitu,  $E_s$  – energia potencjalna miejsca adsorpcyjnego,  $\theta$  – stopień pokrycia powierzchni,  $f_s(T)$  – funkcja parcjalna związana z drganiami zaadsorbowanego atomu.

W stanie równowagi chemicznej pomiędzy atomami obecnymi na powierzchni i atomami rozpuszczonymi występuje równość potencjałów – równanie D3.

$$\mu_s = \mu_b \quad (D3)$$

Na podstawie zależności D1, D2 i D3 można wyprowadzić równanie D4 opisujące równowagę pomiędzy atomami rozpuszczonymi w objętości krystalitu, a atomami obecnymi na powierzchni.

$$X = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \frac{f_b(T)}{f_s(T)} \cdot e^{\frac{-(E_b-E_s)}{k \cdot T}} \quad (D4)$$

Obecne w równaniu D4 wyrażenie  $(E_b-E_s)$  stanowi entalpię segregacji atomu w temperaturze 0 K. Według McLean'a [Ben83] równowagę opisaną równaniem D4 można opisać analogicznym równaniem D5.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{X}{1-X} \cdot e^{\frac{\Delta G}{R \cdot T}} \quad (D5)$$

Gdzie:  $\Delta G$  – entalpia swobodna segregacji,



Jeżeli do równania D2 dodamy człon uwzględniający oddziaływania pomiędzy zaadsorbowanymi atomami to otrzymamy równanie D6 [Ben83].

$$\mu_s = E_s + Z \cdot w \cdot \theta + k \cdot T \cdot \ln \frac{\theta}{1-\theta} - k \cdot T \cdot \ln f_s(T) \quad (D6)$$

Gdzie:  $Z$  – liczba najbliższych sąsiadów w pobliżu zaadsorbowanego atomu,  $w$  – energia związana z oddziaływaniem pomiędzy sąsiednimi zaadsorbowanymi atomami.

Na podstawie równań D1, D3 i D6 można wyprowadzić równanie D7, które jest analogiczne do równania D4. Równanie D7 jest znane jako izoterma Fowlera-Guggenheim'a [Fow39].

$$X = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \frac{f_b(T)}{f_s(T)} \cdot e^{\frac{-(E_b-E_s)+Z \cdot w \cdot \theta}{k \cdot T}} \quad (D7)$$

Jak można zauważyć uwzględnienie oddziaływań pomiędzy zaadsorbowanymi atomami modyfikuje zależność D4 poprzez dodanie do entalpii segregacji członu liniowo zależnego od stężenia powierzchniowego ( $Zw\theta$ ).

Równanie D1 jest poprawne dla roztworów idealnych, to znaczy takich, w których tworzeniu nie towarzyszy ani zmiana objętości, ani efekt cieplny, a zmiany entropii i entalpii swobodnej wynikają jedynie ze zwiększenia nieuporządkowania przejawiającego się tym, że cząsteczki składników rozmieszczone są względem siebie w sposób całkowicie przypadkowy [Atk97]. W niniejszej pracy przyjęto, że odstępstwa od roztworu idealnego można uwzględnić wprowadzając do wyrażenia D1 na potencjał chemiczny rozpuszczonego atomu poprawki do energii potencjalnej proporcjonalnej do ułamka molowego rozpuszczonych atomów (rów. D8).

$$\mu_b = E_b + \alpha \cdot X + k \cdot T \cdot \ln X - k \cdot T \cdot \ln f_b(T) \quad (D8)$$

Gdzie:  $\alpha$  – współczynnik proporcjonalności pomiędzy poprawką na energię potencjalną, a ułamkiem molowym rozpuszczonych atomów.

Uwzględnienie poprawki do energii potencjalnej rozpuszczonego atomu prowadzi do równania D9.

$$X = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \frac{f_b(T)}{f_s(T)} \cdot e^{\frac{-(E_b-E_s)-\alpha \cdot X}{k \cdot T}} \quad (D9)$$



Poprzez analogię do równań D4 i D5 zmodyfikowane równanie McLeana wygląda następująco:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{X}{1-X} \cdot e^{\frac{\Delta G_0 + \alpha \cdot X}{R \cdot T}} \quad (D10)$$

Gdzie:  $\Delta G_0$  – entalpia swobodna segregacji odpowiadająca wartości ułamka molowego  $X$  równego zero.

Przybliżenie liniowej zależności entalpii swobodnej segregacji od ułamka molowego stosowano w trakcie modelowania procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza oraz procesu redukcji nanokrystalicznych azotków żelaza. Jedną z przyczyn rozbieżności wyników teoretycznych z eksperymentalnymi może być bardziej skomplikowana (nieliniowa) zależność funkcji  $\Delta G$  od ułamka molowego.



**Spis literatury**

1. [Abd03] M.A. Abdellateef, C. Heiden, H. Lemke, F.M. El-Hossary, K. Baerner, J. Mag. Mat., 256 (2003), 214.
2. [Ara93] W. Arabczyk, K. Kałucki, New Frontiers in Catalysis, Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, Amsterdam wyd. L. Guzzi, Elsevier 2539 (1993).
3. [Ara94] W. Arabczyk, U. Narkiewicz, K. Kałucki, Vacuum, 45, (1994), 267.
4. [Ara95] W. Arabczyk, U. Narkiewicz, D. Moszyński, A double layer model of fused iron catalyst for ammonia synthesis, Langmuir 14, (1995), 5785.
5. [Ara96] W. Arabczyk, J. Ziebro, K. Kałucki, R. Swierkowski, M. Jakrzewska, Chemik, 1 (1996) 22.
6. [Ara03] W. Arabczyk, W. Konicki, U. Narkiewicz, Solid State Phenomena, 94, (2003), 177.
7. [Atk97] P.W. Atkins, Chemia – Przewodnik po chemii fizycznej, PWN, Warszawa 1997.
8. [Bab03] D. Babonneau, M. Jaouen, M.F. Denanot, P. Guerin, Appl. Phys. Lett., 82(18), (2003), 3056.
9. [Bao93] X. Bao, R.M. Metzger, W.D. Doyle, J. Appl. Phys. 73, (1993), 6734.
10. [Bar01] J. Baranowska, Wpływ rozpylania katodowego na formowanie warstwy powierzchniowej w procesie azotowania gazowego, Praca doktorska, Politechnika Szczecińska, Wydział Mechaniczny, Szczecin 2001,
11. [Ben83] J. Benard, Stud. Surf. Sci. Cat., Adsorption on metal Surfaces, Amsterdam, Oxford New York, 13, (1983), 261.
12. [Ber01] R. Berger, J.C. Bissey, J. Kliava, H. Daubric, C. Estournes, J. Magn. Magn. Mater. 234, (2001), 535.
13. [Bre97] M.A. Brewer, C.J. Echer, K.M Krishnan, T. Kobayashi, A. Nakanishi, J. Appl. Phys., 81, (1997), 4128.
14. [Boj86] Z. Bojarski, H. Habla, M. Surowiec, Materiały do nauki krystalografii, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1986.
15. [Boj88] Z. Bojarski, E. Łagiewka, Rentgenowska analiza strukturalna, PWN, Warszawa 1988.
16. [Bor99] A. Borodziński, Catal. Lett., 63, (1999), 35.
17. [Bou87] P.W.J.M. Boumans, ed., Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part I, Chem. Anal. Wiley, New York, vol. 90, 1987.



18. [Cal90] G.C. Caledonia, R.H. Krech, B.D. Green, A.N. Pirrl, U.S. Patent No. 4, 894, 511 (16 Jan 1990).
19. [Che99] Y. Chen, J.F. Gerald, J.S. Williams, P. Willis, Mater. Sci. Forum, 312-314, (1999), 173.
20. [Chi83] H.C. Child, E. Lang (ed.), Coatings for High Temp. Applications, Applied Science Publ., Barking, United Kingdom, 1983.
21. [Coe93] R. Coehoon, G.H.O. Daalderop, H.J. Jansen. Phys. Rev. B48, (1993), 3830.
22. [Coe93b] J.M.D. Coey, Phys. World 6, (1993), 25.
23. [Coe94a] J. M. D. Coey, J. Appl. Phys. 76 (10), (1994), 6632.
24. [Coe94b] J.M.D. Coey, K. O'Donnell, Q. Qi, E. Touchais, K.H. Jack, J. Phys. CM 6, L23 (1994).
25. [Deg63] DEGUSSA, DE 1 149 035, 1963 (C. Albrecht, J. Müller)
26. [Deg64] DEGUSSA, DE 1178 668, 1964.
27. [Dob81] L.A. Dobrzański, E. Hajduczek, Mikroskopia świetlna i elektronowa, WNT, Warszawa 1987.
28. [Dob95] L. Dobrzański, Metaloznastwo i obróbka cieplna stopów metali, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1995.
29. [Du93] H. Du, J. Phase Equilibria, 14(6), (1993), 682.
30. [Dut98] E.T. Dutkiewicz, Fizykochemia powierzchni, WNT, Warszawa 1998.
31. [Eis30] O. Eisenhut, E. Kaupp, Z Elektrochem;36(6), (1930), 392.
32. [Enc93] Encyklopedia Techniki. Chemia, wyd. IV. WNT, Warszawa 1993.
33. [Ert82] G. Ertl, S.B. Lee, Surf. Sci., 114, (1982), 527.
34. [Ert91] G. Ertl, Catalytic Ammonia Synthesis, Fundamental and Practise, New York, wyd. J.R. Jennings, Plenum Press 3, (1991).
35. [Ert98] G.Ertl, Successful Design of Catalysts, Amsterdam, wyd. T. Inui, Elsevier (1998).
36. [Fas76] J.D. Fast, *Gases in Metals*, The Macmillan Press, London, 1976.
37. [Fow39] R.H. Fowler, E.A. Guggenheim, In Statistical Thermodynamics, Cambridge Univeristy Press, 1939.
38. [Fry23] A. Fry, Stahl Eisen, 43, (1923), 1271.
39. [Fry23] A. Fry, Kruppsche Monatshefte, 4, (1923), 137.
40. [Fun64] F. Funk, H. Böhlard, Z. Anorg. Und Allg. Chem., (1964), 155.
41. [Gao93] C. Gao, W.D. Doyle, J. Appl. Phys. 73, (1993), 6579
42. [Gay77] I. D. Gay, M. Textor, R. Mason, Y. Iwasawa, Proc. Roy. Soc. (London) A356, (1977), 25.



43. [Gen85] A. Van Gent, F.C. Van Doorn, E.J. Mittemeijer, Metall. Trans. 16A, (1985), 1371.
44. [Gra68] H.J. Grabke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 72 (1968), 533.
45. [Gra73] H.J. Grabke, Archiv. Fur das Eisenhüttenwesen, vol. 44, nr 8, (1973), 603.
46. [Gra76] H.J. Grabke, Z. Phys. Chem. N F 100, (1976), 185.
47. [Gra03] S. Y. Grachev, Manipulation and control of the growth of magnetic iron nitride films, Thesis, 2003,
48. [Gre71] N.N. Greenwood, T.C. Gibb, Mössbauer Spectroscopy, Chapman and hall, 1971.
49. [Gri87] C.A. van Grieken, 33rd AIChE Ammonia Safety Symp., Minneapolis, 1987.
50. [Grz93] B. Grzybowska-Świerkosz, Elementy katalizy heterogenicznej, PWN, Warszawa 1993.
51. [Gui94] Guillermet AF, Du H. Z Metallkunde 85, (1994), 154.
52. [Haf87] J. Haftek, R. Kwiecień, Procesy obróbki cieplno-chemicznej, Warszawa 1987r.
53. [Hag28] G. Hägg Nature, 121, (1928), 826.
54. [Hag28] G. Hägg Nature, 122, (1928), 314.
55. [How97] J.M. Howe, Interfaces in Materials, Wiley, 1997.
56. [Hud64] R. M. Hudson, Trans. Metall. Soc. AIME 230, (1964), 1138.
57. [Hur82] W.N. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, Catal. Rev. – Sci. Eng. 24 (2), (1982), 233.
58. [Ini96] D. K. Inia, W. M. Arnoldbik, A.M. Vredenberg, D.O. Boerma, Surf. Eng., 12, (1996), 326.
59. [Ini99] D. K. Inia, A.M. Vredenberg, H. P. M. Habraken, D.O. Boerma, J. Appl. Phys., 86, (1999), 810.
60. [Ish92] S. Ishida, K. Kitawatase, S. Fujii, S. Asano, J. Phys. Condens. Matter. 4, (1992), 765.
61. [Jac48] KH. Jack, Proc. Roy. Soc. A195, (1948), 34.
62. [Jac48] KH. Jack, Proc. Roy. Soc.; A195, (1948), 41.
63. [Jac50] KH. Jack, Acta Cryst; 3, (1950), 392.
64. [Jac51a] KH. Jack, Proc. Roy. Soc.; A208, (1951), 200.
65. [Jac51b] KH. Jack, Proc. Roy. Soc.; A208, (1951), 216.
66. [Jac52] KH. Jack, Acta Cryst, 5, (1952), 404.
67. [Jac73] DH. Jack, KH. Jack, Mater Sci Eng 11, (1973), 1.
68. [Jac89] K.H. Jack, in High-Nitrogen Steels, edited by J. Fogt and A. Hendry (The Institute of Metals, Metals Park, OH, 1989).



69. [Jak98] M. Jakrzewska, Badanie procesu azotowania drobnokrystalicznego żelaza, Praca doktorska, Politechnika Szczecińska, Szczecin 1998.
70. [Jen74] W. D. Jentzsch, S. Böhmer, Neue Hütte, 11 (1974) 647.
71. [Kac95] W.A. Kaczmarek, Scripta Metall. Mater., 33, (1995), 1687.
72. [Kar84] J. Karpiński, J. Jun, S. Porowski, J. Cryst. Growth, 66 (1984) 1.
73. [Kaw96] M. Kawamura, Y. Abe, H. Yangisawa, K. Sasaki, Thin Solid Films 287 (1996) 115.
74. [Kim72] T.K. Kim, M. Takahashi, Appl. Phys. Lett. 20 (1972) 492.
75. [Klu74] H.P. Klug, L.E. Alexander: X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, 2<sup>nd</sup> ed., J. Wiley, New York-London 1974.
76. [Kow97] Z. Kowalczyk, J. Sentek, S. Jodzis, M. Muhler, O. Hinrichsen, J. Catal. 169, (1997), 407.
77. [Kun90] J. Kunze, Nitrogen and Carbon in Iron and Steel, Physical Research, Vol. 16., Akademie-Verlag Berlin 1990.
78. [Koi92] N. Koichiro, T. Hoshiaki, Y. Naoki, S. Noboru, O. Jun, Patent Abstracts of Japan, Nr. 04218607 A, (1992).
79. [Kom89] M. Komuro, Y. Konozone, M. Hanazono, Y. Sugita, J. Magn. Soc. Jpn. 13, (1989), 301.
80. [Kom90] M. Komuro, Y. Kozono, M. Hanazono, Y. Sugita, J. Appl. Phys. 67 (1990), 5126.
81. [Kom91] M. Komuro, H. Hoshiya, K. Mitsuoka, Y. Kozono, M. Hanazono, Y. Sugita, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 232, (1991), 147.
82. [Kon04] W. Konicki, Badanie kinetyki nawęglania nanokrystalicznego żelaza metanem, Praca doktorska, Politechnika Szczecińska, Szczecin 2004,
83. [Kor69] G. J. Kor, J.F. van Rump, J. Iron Steel Inst. 207 (1969) 1377.
84. [Koy91] T. Koyano, E. Kita, A. Tasaki, C.H. Lee, T. Fukunaga, U. Mizutani Proc. Int. Sympo. on 3d Transition-Semimetal Thin Films (1991) 65,
85. [Koy92] T. Koyano, C.H. Lee, T. Fukunaga U. Mizutani, Material Science Forum (Trans Tech Pub.) 88-90, (1992), 809.
86. [Kwo99] S.K. Kwon B.I. Min, Phys. Rev. Lett. 84, (1999), 3970.
87. [Lan18] I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. 40, (1918), 1361.
88. [Lan99] Lange's Handbook of Chemistry 15th edition 1999
89. [Leh30a] E. Lehrer Z Electrochem, 36, (1930), 383.
90. [Leh30b] E. Lehrer Z Electrochem, 36, (1930), 460.



91. [Lev75] J.Y. Park, O. Levenspiel: Chem. Eng. Sci., 30, (1975), 1207.
92. [Lub04] K. Lubkowski, Niepublikowane prace Politechniki Szczecińskiej,
93. [Mał98] L. Małdziński, J. Tacikowski, Inżynieria Powierzchni, 2 (1998).
94. [Mar03] E. H. Du Marchie van Voorthuysen, N.C. Chechenin, D.O. Boerma, Metallurgical and Materials Transactions, A, 33A, (2002), 2593.
95. [Mat92] S. Matar, Z. Phys. B87, (1992), 91.
96. [May98] L. Maya, J.R. Thompson, K.J. Song, R.J. Warmack, J. Appl. Phys. 83(2), (1998), 905.
97. [Met78] „Metal handbook”, Ninth Edition, American Society for Metals, Ohio, 4, (1978), 191.
98. [Met94] R. M. Metzger, X. Bao, J. Appl. Phys. 76 (10), (1994), 6626.
99. [Mij98] A.V. Mijiritskii, U.Wahl, M.H. Langelaar, D.O. Boerma, Phys. Rev. B, 57, (1998), 9255.
100. [Min92] B.I. Min. Phys. Rev. B 46, (1992), 8232.
101. [Mon90] F.M. Monterecci, Metal Italy, 82, (1990), 605.
102. [Mro82] Kinetyka i mechanizm utleniania metali, Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice 1982.
103. [Mro89] Teoria dyfuzji w stanie stałym, PWN, Warszawa 1989.
104. [Nak89] K. Nakajima, S. Okamoto, Appl. Phys. Lett. 54, (1989), 2536.
105. [Nak90] K. Nakajima, S. Okamoto, Appl. Phys. 73, (1993), 6579.
106. [Nak91] H. Nakagawa, S. Nasu, H. Fujii, M. Takahashi, F. Kanamaru, Hyperfine Interactions 69, (1991), 455.
107. [Nak97] H. Nakajima, Y. Ohashi, K. Shiiki, J. Magn. Magn. Mater. 167, (1997), 259.
108. [Nao93] Y. Naoki, S. Naboru, T. Hoshiaki, N. Koichiro, O. Jun, Patent Abstracts of Japan, Nr. 0522483 A, (1993).
109. [Oel67] W. Oelsen, K.H. Sauer, Arch. Eisenhüttenwes, 38, (1967), 141.
110. [Ośc83] J. Ościk, Adsorpcja, PWN, Warszawa 1983.
111. [Pad99] M.L. Paderewski, Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej, WNT, Warszawa 1999.
112. [Par50] V.G. Paranjpe, M. Cohen, M.B. Bever, C.F. Floc, Trans AIME, 188, (1950), 261.
113. [Piel03] R. Pielaszek, Dyfrakcyjne badania mikrostruktury nanokryształów poddawanych działaniu wysokiego ciśnienia, Praca doktorska, Uniwersytet Warszawski, Wydział Fizyki, 2003.
114. [Pod91] S. Podsiadło, Azotki, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 1991r.



115. [Pro81] S. Prowans, *Metody i Techniki Badań Materiałów*, Skrypt Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1981.
116. [Prz90] J. Przedmojski, *Rentgenowskie metody badawcze w inżynierii materiałowej*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 1990r.
117. [Rat85] J. Ratajski, *Kinetyka wzrostu warstwy azotowanej na żelazie*, Praca doktorska, Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa 1985.
118. [Ris96] L. Rissanen, K.P. Lieb, M. Niederdrenk, O. Schulte, P. Schaaf, I. Ortalli (Ed.), *Conf. Proc. ICAME 95* 50, (1996), 595.
119. [Ris98] L. Rissanen, M. Neubauer, K.P. Lieb, P. Schaaf, *J. Alloys and Compounds* 274, (1998), 74.
120. [Ris00] L. Rissanen, *Manufacturing and Irridation of thin transition metal nitride films*, Thesis, Göttingen, 2000,
121. [Sak91] A. Sakuma, *J. Magn. Magn. Mater.* 102, (1991), 127.
122. [Sam69] G.W. Samsonow, *Nitridy*, Kijew, Naukowa Dumka, (1969), 212.
123. [Sam78] G.W. Samsonow, O.P. Kulik, W.S. Poliśćuk, *Polučenje i Metody analiza nitridov*, Naukova Dumka, Kijew, (1978).
124. [Sat88] S.Y. Sathe, T.M. O'Connor, *32nd AIChE Ammonia Safety Symp.*, Denver, 1988.
125. [Sat88b] A. Sato, Y. Watanabe, T. Mura, *J. Phys. Chem. Solids* 49, (1988), 529.
126. [Sav28] Savart M. *Ann Chim et Phys* (2); 37, (1928), 326.
127. [Sch02] Peter Schaaf, *Prog. In Mat. Sci.* 47, (2002), 1.
128. [Sch95] P. Schaaf, C. Illgner, M. Niederdrenk, K.P. Lieb, *Hyperfine Interactions*, 95, (1995), 199.
129. [Sch91] R. Schlögl, wyd. J.R. Jennings, *Catalytic Ammonia Synthesis*, New York, Plenum Press, 104, (1991).
130. [Sen74] D. Senczyk, *Laboratorium z rentgenografii strukturalnej*, Politechnika Poznańska, Poznań 1974r.
131. [Set65] B.B.L. Seth, H.U. Ross: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 1965, Vol. 233, pp. 180-185.
132. [Shi94] F. Shigeo, O. Shigehiro, F. Hiroyasu, M. Takeshi, *Patent Abstracts of Japan*, Nr. 06251939 A, (1994).
133. [Smi92] *Smithells Metals Reference Book*, 7th ed., edited by E.A. Branders and G. B. Brook (Butterworth-Heinernann, Oxford, 1992).
134. [Som87] M.A.J. Somers, E.J. Mittemeijer, *Surf. Engng.*, 3 (1987), 123-137.



135. [Sto04] Per Stoltze, Introduction to heterogeneous catalysis, Książka dostępna ze strony internetowej: <http://www.aue.auc.dk/~stoltze/catal/book/main.htm>, Department of Physics, Technical University Denmark,
- 136.[Sug91] Y. Sugita, K. Mitsuoka, M. Komuro, H. Hoshiya, Y. Kozono, M. Hanazono, J. Appl. Phys. 70, (1991), 5977.
- 137.[Sug94] Y. Sugita, H. Takahashi, M. Komuro, K. Mitsuoka, A. Sakuma, J. Appl. Phys., 76 (1994), 10.
138. [Tak91] M. Takashi, IEEE Trans. J. Magn. Jpn. 6, (1991), 1024.
139. [Tak93] M. Takashi, H. Shoji, H. Takahashi, T. Wakiyama, M. Kinoshita, W. Ohta, IEEE Trans. Magn. 29, (1993), 3040.
140. [Tak94] M. Takahashi, H. Shoji, H. Takahashi, H. Nashi, T. Wakiyama, M. Doi, M. Matsui, J. Appl. Phys. 76 (10), (1994), 6642.
- 141.[Tay61] A. Taylor, X-Ray Metallography, Library of Congress, catalog card number: 61-5668, Pittsburgh, Pennsylvania 1961.
142. [The75] K.E. Thelning, Steel and its Treatment, Butterworths, London 1975.
143. [Thi73] D. Thibaudon, M. Roubin, R. A. Paris, J. Less-Common Metals, 31, (1973), 69.
144. [Tys77] W.R. Tyson, W.A. Miller, Surface Free Energies of Solid Metals: Estimation from Liquid Surface Tension Measurements, Surface Science, Vol. 62, (1977), 267.
145. [Ull02] Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, CD-Rom version, 2002.
146. [Umi96] K. Umino, H. Nakajima, K. Shiiki, J. Magn. Magn. Mater., 153, (1996), 323.
147. [Vre92] A.M. Vredenberg, C.M. Perez-Martin, J.S. Custer, D.O. Boerma, L. de Wit, F.W. Saris, N.M. van der Pers, T. H. de Keijser, E.J. Mittemeijer, J. Mater. Res., 7, (1992), 2689.
148. [Wal94] W.E. Wallace, M.Q. Huang, J. Appl. Phys. 76 (10), (1994), 6648.
149. [War69] B.E. Warren, X-ray diffraction, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts 1969.
150. [Wat89] Y. Watanabe, A. Sato, T. Mura, J. Phys. Chem. Solids 50, (1989), 957.
151. [Wat91a] Y. Watanabe, A. Nakano, A. Sato, Mater. Sci. Eng. A 146, (1991), 1251.
152. [Wat91b] Y. Watanabe, H. Nozaki, M. Kato, A. Sato, Acta Metall. Mater. 39, (1991), 3161.
153. [Wei79] M. Weiss, G. Ertl, F. Nietsche, Appl. Surf. Sci. 2, (1979), 614.
154. [Woh85] E.P. Wohlfarth, Pure Appl. Chem., 57, (1985), 1403.



155. [Wri87] Wriedt H.A., Gokcen N.A., Nafziger R.H. Bulletin of Alloy Phase Diagrams;8, (1987), 355.
156. [Xia94] J. Q. Xiao, C.L. Chien, Appl. Phys. Lett. 64, (1994), 384.
157. [Zam01] J. Zamłynny, Badanie kinetyki azotowania katalizatora żelazowego, Praca doktorska, Politechnika Szczecińska, Szczecin 2001.

Azotki żelazo

Azotowanie

Kinetyka chemiczna









Biblioteka Główna  
Politechniki Szczecińskiej

CHI.16419



003-016419-00-0

DA-107