

**POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA**

**WYDZIAŁ MECHANICZNY**

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

na temat:

***„Otrzymywanie warstw tlenkowych do zastosowań katalitycznych na folii FeCrAl i wpływ warunków eksploatacyjnych na wybrane właściwości tych warstw”***

mgr inż. Dawid Murzyński

**Promotor: Dr hab. Kazimierz Reszka prof. nadzw.**

**Koszalin 2015**





*Składam serdeczne podziękowania Panu Profesorowi dr hab. Kazimierzowi Reszce za okazywaną cierpliwość i pomoc w trakcie przygotowywania pracy doktorskiej.*

*Dziękuję Panu Profesorowi dr hab. inż. Janowi Rakoczemu za cenne porady a także za życzliwą i miłą atmosferę sprzyjającą pracy naukowej.*

*Dziękuję bardzo firmie Termex sp. z o. o. z Koszalina, a w szczególności Panu mgr inż. Mieczysławowi Szczypińskiemu za pomoc w realizacji badań eksploatacyjnych oraz udostępnienie zasobów firmy.*

*Dziękuję najbliższym i przyjaciołom za wiarę i wsparcie w dążeniu do celu.*



*... Żonie i dzieciaczkom...*



*Praca naukowa współfinansowana przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego i Budżetu Państwa, Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki Priorytetu VIII, Działanie 8.2 Transfer wiedzy Poddziałanie 8.2.2 „Regionalne Strategie Innowacji”, projektu systemowego realizowanego przez Wojewódzki Urząd Pracy w Szczecinie „Inwestycja w wiedzę motorem rozwoju innowacyjności w regionie – III edycja”*

Wstęp .....	10
I. Przegląd literatury.....	13
1. Rola rozwoju motoryzacji w świetle uwarunkowań ekologicznych .....	13
2. Rozwój samochodowych reaktorów katalitycznych .....	18
2.1 Konwertery dopalania spalin samochodowych .....	18
2.2 Budowa samochodowych reaktorów katalitycznych. ....	25
3. Charakterystyka stali stosowanych w budowie samochodowych reaktorów katalitycznych .....	29
4. Proces wysokotemperaturowego utleniania stali FeCrAl.....	31
5. Właściwości warstw Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> uzyskanych w procesie wysokotemperaturowego utleniania .....	40
Tezy i cele pracy .....	50
II. Część doświadczalna.....	52
7. Materiał badany.....	53
7.1 Charakterystyka stali.....	53
7.2 Przygotowanie próbek do badań .....	54
8. Utlenianie wysokotemperaturowe folii FeCrAl .....	55
8.1 Aparatura do utleniania folii .....	55
8.2 Czynniki wpływające na utlenianie.....	56
8.3 Założenia w eksperymencie utleniania .....	57
8.4 Uproszczenia w eksperymencie badawczym .....	58
8.5 Wyliczenia wstępne, oraz nastawy w procesie utleniania.....	58
8.6 Wyniki badania kinetyki utleniania.....	62
9. Badania morfologii uzyskanych warstw tlenkowych oraz analiza składu metodą EDX.....	69
10. Badanie składu fazowego warstw tlenkowych metodą XRD.....	85
11. Badania właściwości katalitycznych .....	88
12. Badania adhezji warstw utlenionych do podłoża oraz grubości warstw metodą Kalotest.....	92
13. Badania korozyjne elektrochemiczne.....	99
14. Badania eksploatacyjne .....	110

14.1 Założenia wstępne, projekt i wykonanie reaktora, pojazd testowy .....	110
14.2 Warunki atmosferyczne, analiza rozkładów prędkości, przygotowanie próbek do badań. ....	113
14.3 Badania aktywności katalitycznej po teście eksploatacyjnym. ....	118
14.4 Badania morfologii powierzchni za pomocą SEM oraz mikroanaliza EDX po teście eksploatacyjnym.....	119
14.5 Badanie struktury warstw za pomocą mikroskopu transmisyjnego (TEM).....	121
15. Badania porównawcze na próbkach z samochodowego reaktora dopalania spalin.....	125
16. Dyskusja wyników .....	129
17. Wnioski .....	137
Bibliografia .....	139
Aneks .....	147
Aneks 1 .....	147
Aneks 2 .....	158
Aneks 3 .....	160
Aneks 4 .....	161
Aneks 5 .....	162



## Ważniejsze oznaczenia i skróty stosowane w tekście

A – Aneks, np. A1-2 – Aneks 1, rysunek 2

AES (*Auger Electron Spectroscopy*) – spektroskopia elektronów Augera

Byn – metylobutyn (2-metylo-1-butyn-3-yn)

Bynol – metylobutynol (2-metylo-3-butyn-2-ol)

CAI (*Controlled Auto – Ignitron*) – sterowany zapłon paliwa

CCC (*Close Coupled Catalysts*) – katalityczne reaktory rozruchowe

cpsi (*channels per square inch*) – jednostka kanałów na cal kwadratowy

CRT (*Continous Regeneration Traps*) – filtr cząstek stałych o ciągłej regeneracji

DeNO<sub>x</sub> (*Decrease NO<sub>x</sub>*) – reaktor redukujący stężenie NO<sub>x</sub>

D-CAT (*Diesel Clean Advanced Technology*) – układ oczyszczania spalin firmy Toyota

D<sub>h</sub> – średnica hydrauliczna w modelu Erguna

DOC (*Diesel Oxydation Catalysts*) – reaktor utleniający do silników ZS

D<sub>p</sub> – średnica sfery w modelu Erguna

DPNR (*Diesel Particulate-NO<sub>x</sub> Reduction*) – konwerter katalityczny w układzie D-CAT

EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) – spektroskopia dyspersją energii

EGR (*Exhaust Gas Recirculation*) – układ recyrkulacji spalin

E<sub>kor</sub> – potencjał korozyjny

E<sub>o</sub> – potencjał stacjonarny uzyskany w warunkach obwodu otwartego

EPI (*Exhaust Port Injection*) – wtrysk w układzie wydechowym

FeCrAl – stal żaroodporna ferrytyczna (ferrocheromale)

F<sub>n</sub> – siła nacisku

F<sub>t</sub> – siła tarcia

GDI (*Gasoline Direct Injection*) – bezpośredni wtrysk benzyny

GIXRD (*Grazing Incidence XRD*) – dyfrakcja rentgenowska za pomocą stałego kąta padania

HC – węglowodory

HCCI (*Homogenous Charge Compression Ignition*) – system spalania ładunku homogenicznego

HC-SCR (*HC – Selective Catalytic Reduction*) – reaktor redukujący tlenki azotu węglowodorami

HREM (*High Resolution Elektron Microscop*) – wysokorozdzielczy mikroskop elektronowy

$i_{kor}$  – gęstość prądu korozyjnego

$K_p$  – wartość stałej paraboli w prawie Wagnera

LDV (*Light Duty Vehicle*) – lekki samochód dostawczy

LNT (*Lean NO<sub>x</sub> Traps*) – reaktor pułapka tlenków azotu

MPI (*Multi Point Injection*) – wielopunktowy wtrysk

NAC (*NO<sub>x</sub> Absorber Catalyst*) – reaktor absorbujący tlenki azotu

NEK – nasycona elektroda kalomelowa

NH<sub>3</sub>-SCR (*NH<sub>3</sub> – Selective Catalytic Reduction*) – reaktor redukujący tlenki azotu amoniakiem

NO<sub>x</sub> – tlenki azotu

NSR (*NO<sub>x</sub> Storage Reduction*) – reaktor katalityczny magazynowania i redukcji

OC (*Oxicat*) – reaktor utleniający

PM (*Particle Matter*) – cząstki stałe

PM<sub>10</sub> – cząstki stałe o wielkości nie przekraczającej 10 μm

PM<sub>2,5</sub> – cząstki stałe o wielkości nie przekraczającej 2,5 μm

POP's (*Persistent Organic Pollutant's*) – trwałe zanieczyszczenia organiczne

PSA (*Peugeot Société Anonyme*) – francuski koncern motoryzacyjny

SCR NO<sub>x</sub> (*Selective Catalytic Reduction NO<sub>x</sub>*) – selektywny reaktor katalityczny utleniający tlenki azotu

SEM (*Scanning Electron Microscope*) – elektronowy mikroskop skaningowy

SOF (*Soluble Organic Fraction*) – rozpuszczalne frakcje organiczne

SPI (*Single Point Injection*) – wtrysk jednopunktowy

STEM (*Scanning Transmission Elektron Microscope*) – elektronowy transmisyjny mikroskop skanujący

TEM (*Transmission Electron Microscope*) – elektronowy mikroskop transmisyjny

TEM – BF (*Bright Field*) – obraz wykonany za pomocą elektronowego mikroskopu transmisyjnego w polu jasnym

TGA (*Thermogravimetric Analysis*) – analiza termogravimetryczna

TWC (*Three Way Catalysts*) – trójfunkcyjny reaktor katalityczny

UF (*Underfloor Catalysts*) – główne podpodłogowe reaktory katalityczne

WWA – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

XRD (*X-Ray Diffraction*) – dyfrakcja rentgenowska

ZI – zapłon iskrowy

ZS – zapłon samoczynny



## Wstęp

Działania proekologiczne w celu uzyskania jak najmniejszej degradacji środowiska naturalnego, dotyczą również transportu, postrzeganego jako wysokie zagrożenie. W samej Unii Europejskiej odpowiada on za 54% całkowitej emisji tlenków azotu, 45% tlenków węgla, 23% niemetalowych lotnych związków organicznych, 23% cząstek stałych PM<sub>10</sub> (*Particle Matter*), oraz 28% PM<sub>2.5</sub>. Przypisuje mu się również ponad 41% emisji prekursorów ozonu troposferycznego, 23% emisji CO<sub>2</sub>, oraz emisji 20% innych gazów cieplarnianych [1]. Zagrożenia te spowodowały konieczność wprowadzania norm emisji zarówno szkodliwych związków, jak i ograniczenia niekorzystnego wpływu na środowisko przez środki transportu. Producenci pojazdów samochodowych zostali zmuszeni do poszukiwania nowych rozwiązań, które nie są tak szkodliwe dla naszego środowiska. Do rozwiązania tego problemu nie wystarczą jednak pojedyncze rozwiązania, wymagało to podejścia kompleksowego. Oprócz ingerencji w budowę każdego niemal zespołu silnika, opracowuje się coraz to lepsze oleje silnikowe, poprawia czystość paliw, usuwa składniki paliw, które są szkodliwe dla zdrowia człowieka (ołów), opracowywane są technologie zmniejszające tarcie, jako strata energii wynikającej zwłaszcza z przekazania napędu na koła pojazdów. Konstruktorzy w chwili obecnej dążą do zbliżenia konstrukcji silników z zapłonem samoczynnym i iskrowym w celu eliminacji wad i wykorzystania zalet poszczególnych typów silników [2]. Oprócz zmian mających charakter konstrukcyjny, udoskonala się także sam proces spalania w silniku. Przykładem mogą być systemy spalania CAI (*Controlled Auto – Ignition* – sterowany zapłon paliwa) oraz system spalania ładunku homogenicznego w silniku ZS – HCCI (*Homogenous Charge Compression Ignition*) [2].

Rozpatrując rozwój silników z zapłonem iskrowym, gaźniki zastąpiono najpierw wtryskiem jednopunktowym SPI (*Single Point Injection*), następnie wielopunktowym MPI (*Multi Point Injection*), a teraz stosowane są rozwiązania z bezpośrednim wtryskiem benzyny GDI (*Gasoline Direct Injection*). Pojawiły się głowice w których zwiększono liczbę zaworów przypadających na cylinder, układy o zmiennych fazach rozrządu oraz zmiennych wzniosach zaworów, wtryskiwacze o zmiennym przekroju przepływu i geometrii strugi na obciążeniach częściowych [2]. Rozpatrując zaś silniki z zapłonem samoczynnym, zaczęto stosowanie

---

[1] A. J. Badyda, *Zagrożenia środowiskowe ze strony transportu*, Nauka, 4 (2010) 115-125

[2] J. Merksiz, *Some trends In the evolution of combustion engines*, Silniki Spalinowe, 1 (2004) 118

układów *Common Rail* (wersja systemu wtrysku – w wolnym tłumaczeniu wspólna szyna) w rozwoju tych silników, ponieważ zaczęły dorównywać one silnikom z zapłonem iskrowym, wykazując przy tym mniejsze zużycie paliwa. Zaczęto wprowadzać do silników z zapłonem samoczynnym, również z bardzo dobrym skutkiem inne rozwiązania znane z silników z zapłonem iskrowym – głowice o wielu zaworach przypadających na cylinder, zmienne fazy rozrządu, a także turbodoładowanie. Ewoluowało ono ze zwykłej turbosprężarki poprzez turbosprężarkę ze zmienną geometrią kierownicy (doładowanie dwustopniowe) do turbosprężarek z napędem elektrycznym [2]. W silnikach z zapłonem samoczynnym zaczęto stosować układy recyrkulacji spalin EGR (*Exhaust Gas Recirculation*), które należą do najskuteczniejszych metod wewnętrznego oczyszczania gazów wylotowych [3]. Recyrkulacja spalin była na początku stosowana jedynie dla podwyższenia temperatury ładunku w czasie rozgrzewania zimnego silnika. W chwili obecnej układ ten służy do redukcji emisji tlenków azotu obniżając temperaturę spalania [4]. Duży nacisk kładzie się na udoskonalanie procesu spalania w silniku z zapłonem samoczynnym. Poprawę osiągnięto przez zwiększanie ciśnienia wtrysku paliwa, co dało lepsze rozpylenie. Dodatkowo po zwiększeniu ciśnienia wtrysku osiągnięto krótszy jego czas, co pozwoliło na przeprowadzenie wielokrotnego (wielofazowego) wtrysku [5]. Aby stosować wielofazowy wtrysk pojawiła się potrzeba znalezienia takiego rozwiązania, które dawałoby jak najkrótszy czas otwarcia. To kryterium spełniły wtryskiwacze piezoelektryczne o czasie otwarcia 0,1 ms, które w porównaniu z dotychczas stosowanymi elektromagnetycznymi (0,303 ms) stanowią ogromny postęp [5].

Należy również wspomnieć o *downsizing'u*, zmniejszaniu wymiarów i masy silników przy zachowaniu parametrów roboczych [5]. Należy dodać do tego minimalizację zużycia paliwa oraz coraz mniejsze pojemności przy coraz większych uzyskiwanych mocach. Przykładem mogą być silniki VW, w których z jednego litra pojemności otrzymuje się już 94 kW ([www.volkswagen.pl](http://www.volkswagen.pl)), lub silniki BMW, które pomimo dużej pojemności 2,0 dm<sup>3</sup> i mocy 180 kW, w aucie o masie 1785 kg (BMW 528i xDrive) spalają w cyklu mieszanym do 6,4 litra na 100 kilometrów ([www.bmw.pl](http://www.bmw.pl)).

Same zmiany konstrukcyjne w silnikach nie zapewniają ograniczenia emisji szkodliwych związków do atmosfery. Pojawiła się więc konieczność zastosowania urządzeń, które spowodowałyby dodatkowe oczyszczanie gazów wylotowych. Początkowo stosowano

---

[3] J. Merkisz, L. Piaseczny, *Możliwości ograniczenia negatywnego wpływu recyrkulacji spalin na sprawność ogólną okrętowego silnika spalinowego napędu głównego*, Archiwum Motoryzacji 3, (2006) 1-10

[4] J. Jaskulski, P. Mikoda, J. Łasocha, *Ecology from EGR*, Journal of KONES Powertrain and Transport, 15(4) (2008) 197 - 202

[5] M. Idzior, *Następstwa wymogów gospodarowania energią w kierunkach rozwoju silników spalinowych zapłonie samoczynnym*, MOTROL, 8A, (2006), 148–157

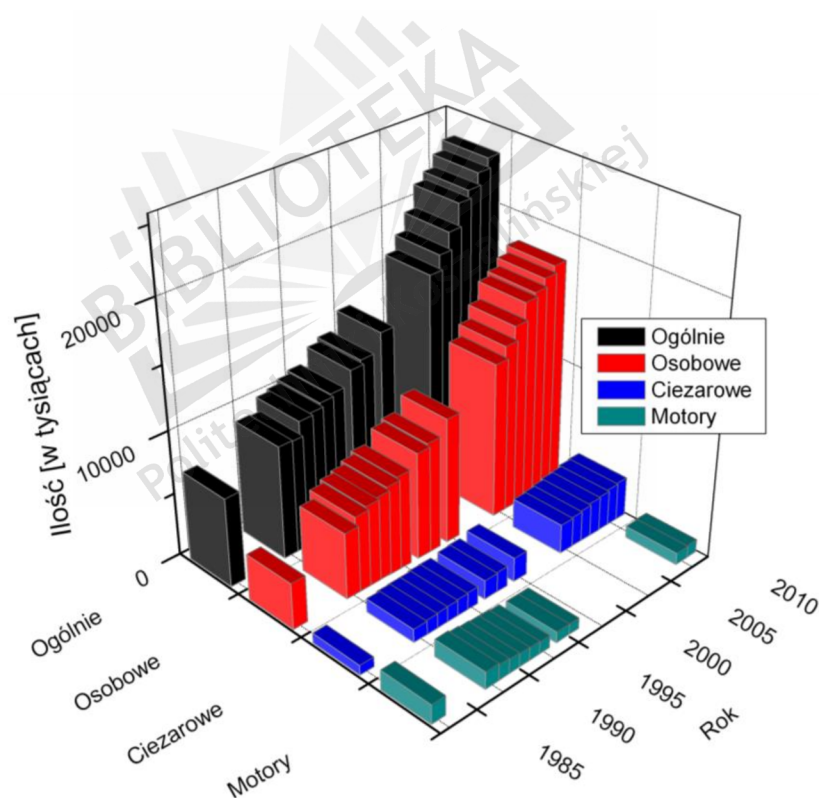
proste reaktory utleniające, jednakże wraz z wprowadzaniem nowych norm emisji przestały one wystarczać. Obecnie nie można już mówić o jednym reaktorze katalitycznym, ale o układach kilku rodzajów reaktorów katalitycznych złożonych w jeden układ odpowiedzialny za oczyszczanie spalin. Reaktory katalityczne, najczęściej zbudowane są w postaci monolitów wykonanych całkowicie z ceramiki (spieków) lub w postaci bloków wykonanych z blachy stalowej. W tym drugim rozwiązaniu związa się blok z folii wykonanej ze stopu żaroodpornego, którym z racji dostępności, ceny i odporności korozyjnej najczęściej jest stop oparty na bazie żelaza, chromu i glinu. Warstwę nośnika fazy aktywnej tworzy tlenek glinu uzyskiwany w warunkach przemysłowych metodą *washcoating*, co jest przede wszystkim materiałochłonne, a tym samym kosztowne.



## I. Przegląd literatury

### 1. Rola rozwoju motoryzacji w świetle uwarunkowań ekologicznych

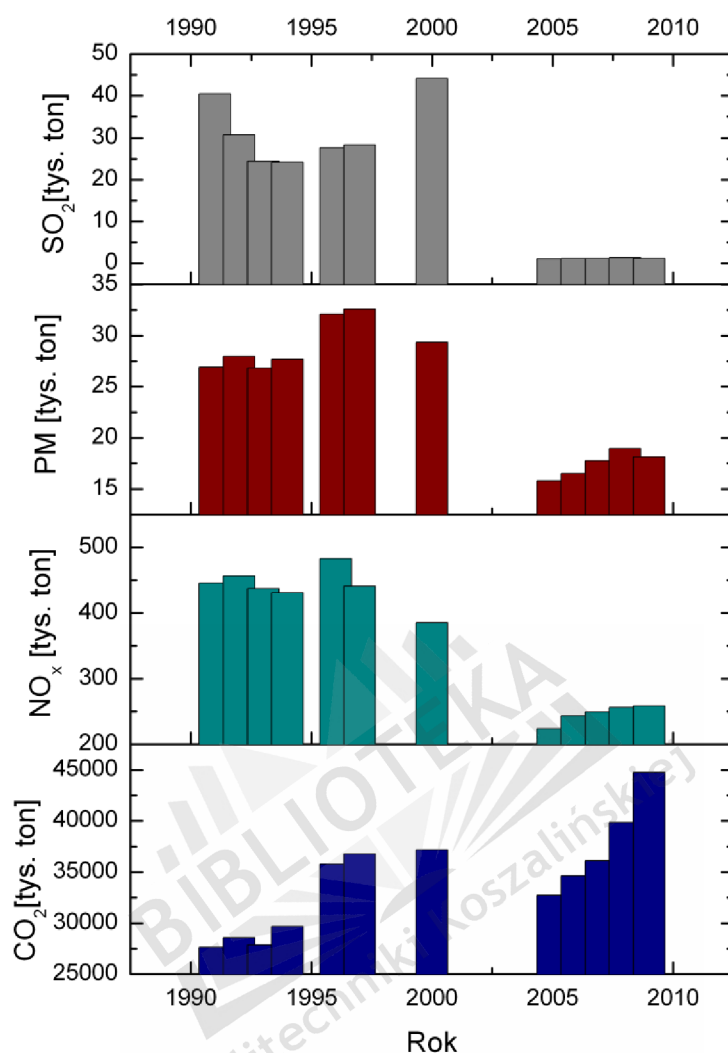
Problem wzrastającego zanieczyszczenia środowiska naturalnego przez odpady i zanieczyszczenia gazowe oraz pyłowe emitowane do atmosfery, znajduje się w centrum uwagi organizacji ekologicznych jak również jest przedmiotem wielu ustaw i umów międzynarodowych. Znaczący udział w emisji zanieczyszczeń do atmosfery mają środki transportu. Liczba środków transportu zarejestrowanych w Polsce ulega zwiększeniu z roku na rok (rys. 1) [6, 7] i ma to wpływ na emisję toksycznych związków do atmosfery (rys. 2) [6, 8].



Rys. 1. Liczba środków transportu rejestrowanych w Polsce w latach 1985 – 2011 [6, 7]

[6] J. Merkiś, *Emisja cząstek stałych przez silniki spalinowe*, Wyd. Politechniki Poznańskiej (1997)

[7] *Transport - wyniki działalności w 2011 r.*, GUS 2012-08-24 ISSN:1506-7998



Rys. 2. Emisja zanieczyszczeń przez środki transportu w Polsce w latach 1991 – 2009 [6, 8]

Szacuje się, że w roku 2000 emisja gazów cieplarnianych [9] w Polsce wyniosła 7%, a w Unii Europejskiej 21%. Pomimo różnic w ocenie udziału środków transportu w całkowitej emisji do atmosfery poszczególnych rodzajów zanieczyszczeń (Tablica 1), silniki spalinowe pojazdów poruszających się po drogach stwarzają istotne zagrożenie dla środowiska naturalnego.

[8] Ochrona Środowiska 2011. GUS Warszawa 2011 ISSN 0867-3217

[9] A. Błachowicz, O.Gassan-Zade, M. Kittell, *Przewodnik po polityce klimatycznej dla przedsiębiorstw*, Center for Clean Air Policy, grudzień 2002, [http://www.ccap.org/pdf/2003--Poland--Business\\_Guide\\_to\\_CC--Polish.pdf](http://www.ccap.org/pdf/2003--Poland--Business_Guide_to_CC--Polish.pdf) 2010.08.15 20:00

Tabl. 1. Udział środków transportu w emisji poszczególnych rodzajów zanieczyszczeń do atmosfery.

Dwutlenek węgla, [%]	Tlenki azotu, [%]	Węglowodory, [%]	Tlenek węgla, [%]	Cząstki stałe, [%]	Literatura
33	52	22	26	13	J. Merkisz [10]
17	40	-	75	13	OECD [11]
-	27	22	21	-	Polska PIOŚ [12]
-	35,6	27,6	55	0,8	USA

W minionym 40-leciu rozwój norm i procedur badawczych odbywał się w Europie w następujący sposób [13, 14]:

- 1970 r. – wprowadzenie dyrektywy 70/220/EEC i regulaminu ECE R15 nakazujące pomiary zanieczyszczeń w spalinach emitowanych przez samochody
- 1974 r. – wprowadzenie dyrektywy 74/290/EEC (limity emisji CO, HC) i 77/102/EEC (limity emisji NO<sub>x</sub>)
- 1978 r. – wprowadzenie dyrektywy 78/665/EEC (zmniejszone limity emisji CO, HC i NO<sub>x</sub>)
- 1981 r. – wprowadzenie dyrektywy 83/351/EEC, regulamin ECE R15.04. Nowa metoda pomiaru związków szkodliwych w spalinach (pomiar spalin rozcieńczonych powietrzem)
- 1988 r. – wprowadzenie dyrektywy 88/76/EEC – zmiana metody oznaczania emisji składników toksycznych (emisję HC i NO<sub>x</sub> zastąpiono sumą HC + NO<sub>x</sub>)
- 1989 r. – wprowadzenie normy DIN ISO 9141 – wprowadzenie diagnostyki pokładowej
- 1991 r. – wprowadzenie normy ISO/DIN 9141–2 opartej na zasadach OBD

[10] J. Merkisz, *Zanieczyszczenie środowiska przez transport samochodowy*, Zesz. Nauk. Polit. Poznańskiej, (2000), <http://warsztaty.samochodowka.internetdsl.pl/serwishdd/wykaz/emisja/emisja.htm> 12.04.2014

[11] J. Jakóbiec, G. Wysopal, *Ekologiczne skutki rozwoju motoryzacji w Polsce*, PALIWA, OLEJE i SMARY w eksploatacji, 71, (2000) 25-30.

[12] Z. Stępień, *27 Międzynarodowe Wiedeńskie Sympozjum Silnikowe*, Biulet. ITN 2/2006 t. XVIII str.134-137

[13] J. Merkisz, S. Mazurek, *Pokładowe systemy diagnostyczne pojazdów samochodowych*, WKŁ, Warszawa (2002).

[14] [http://europa.eu/legislation\\_summaries/environment/air\\_pollution/128186\\_pl.htm](http://europa.eu/legislation_summaries/environment/air_pollution/128186_pl.htm) 12.12.12 07:34

- 1992 r. – wprowadzenie dyrektywy 91/441/EC (norma Euro I)
- 1993 r. – wprowadzenie dyrektywy 93/59/EEC (norma Euro I)
- 1996 r. – wprowadzenie dyrektywy 94/12/EC, 96/69 EC, Regulamin ECE R83.03 (norma EURO II)
- 1998 r. – Decyzja Parlamentu Europejskiego o wdrażaniu programu „*Auto Oil Programm*”
- 2000 r. – wprowadzenie limitów emisji szkodliwych związków EURO III – Dyrektywa 98/69/EC
- 2005 r. – wprowadzenie limitów emisji szkodliwych związków Euro IV – Dyrektywa 2002/80/EC
- 2009 r. – wprowadzenie limitów emisji szkodliwych związków Euro V – Dyrektywa 2007/715/EC dla lekkich pojazdów osobowych i służbowych.
- 2014 r. – wprowadzenie limitów emisji szkodliwych związków Euro VI – Dyrektywa 2007/715/EC dla ciężkich pojazdów samochodowych.

Normy ograniczające dopuszczalne wielkości emisji zanieczyszczeń są różnicowane w zależności od rodzaju stosowanego silnika oraz wielkości pojazdu [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23].

Zmiany norm emisji w UE dla samochodów osobowych oraz dostawczych (furgonetek) wyposażonych w silniki benzynowe zilustrowano na rys. 3a oraz Diesla – na rys. 3b.

---

[15] P. Bielaczyc, *Analysis of the current and future catalyst technology for emissions control in spark-ignition automotive engines*, Prace naukowe Inst. Chemii i Techn. Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej 57 (2002) 47-60

[16] AECC – Materiały, August 2002 <http://www.aecc.be/Information/AECC%20Response%20to%20EC%20on%202008%20NOx%20HDD%20Limits%20August%202002.pdf>, 2009.07.15 14:00

[17] J. Merksiz, *Rozwój przepisów dotyczących emisji związków szkodliwych w silnikach benzynowych (cz.2)*, PALIWA, OLEJE i SMARY w eksploatacji, 53, (1998) 4-8

[18] DieselNet – *Summary of worldwide diesel emission standard*, <http://www.dieselnet.com/standards.html> 22.04.2012 20:00

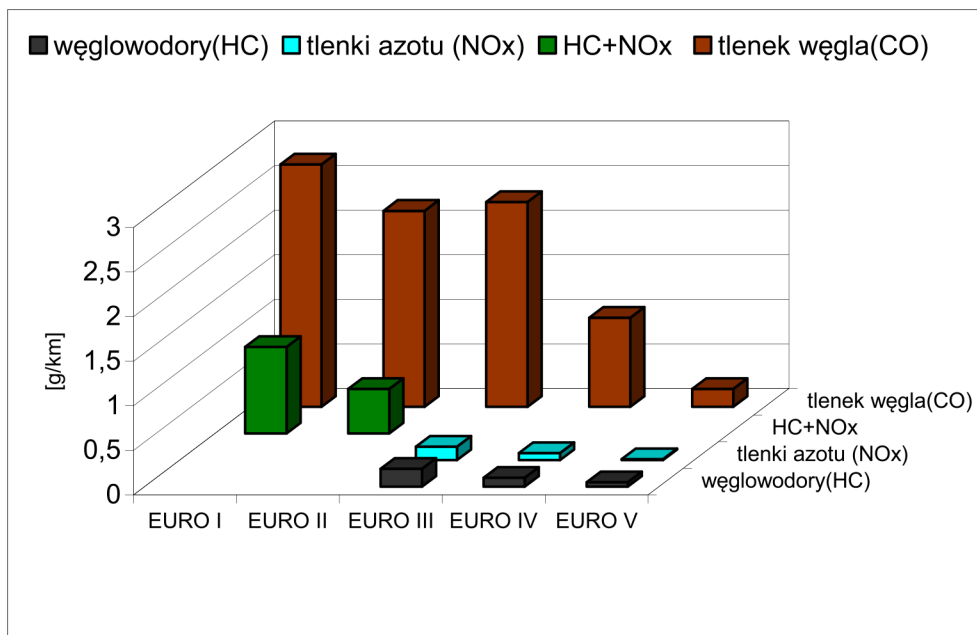
[19] Dz.U. 2004 nr 262 poz. 2606 –*Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 24 listopada 2004 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie zasadniczych wymagań dla silników spalinowych w zakresie ograniczenia emisji zanieczyszczeń gazowych i cząsteczek stałych przez te silniki*

[20] M. Buczaj, *Wykorzystanie alternatywnych źródeł zasilania pojazdów w świetle norm i dyrektyw UE na przykładzie Polski*, MOTROL, 8, (2006) 12–19

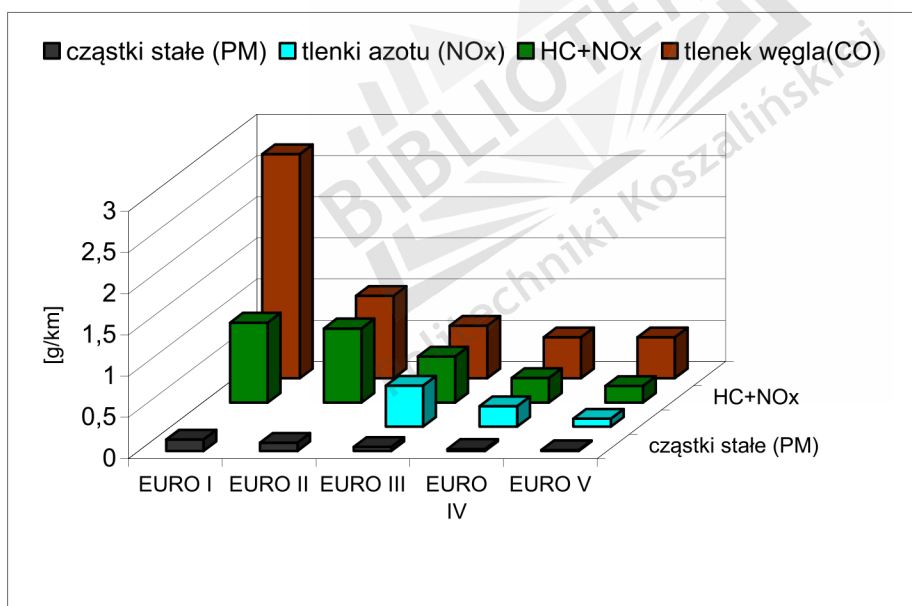
[21] K. P. Wituszyński, W. Jakubowski, *Analiza toksyczności spalin pojazdów wyposażonych w silniki ZI w świetle obowiązujących przepisów prawa ruchu drogowego*, Acta Mechanica et Automatica, 3(3) (2009) 98-100

[22] K. Zarębska, P. Gnatkowski *Technologia AdBlue w aspekcie możliwości aplikacyjnych oraz ochrony środowiska*, mat. konf. Krakowska Konferencja Młodych Uczonych (2009) 211-217

[23] Ministerstwo Infrastruktury *Nowe limity emisji: Euro VI - od 2012 roku mniej substancji toksycznych w spalinach ciężarówek i autobusów*, <http://www.mi.gov.pl/2-482b082dbb417-1790264.htm> 10.02.2012 18:00



Rys. 3a. Zestawienie norm emisji spalin dla samochodów osobowych i dostawczych (LDV) z silnikiem benzynowym



Rys. 3b. Zestawienie norm emisji spalin dla samochodów osobowych i dostawczych (LDV) z silnikiem Diesla

Obecnie obowiązuje norma Euro V, która została wprowadzona w życie w roku 2009. Określa ona dopuszczalną emisję spalin dla lekkich samochodów osobowych oraz służbowych (2007/715/EC). Ciężkie pojazdy samochodowe (pojazdy ciężarowe, autobusy, oraz pojazdy o masie powyżej 2610 kg) zostały objęte nowymi normami w 2014 r. po wprowadzeniu normy Euro VI (ta sama dyrektywa - 2007/715/EC).



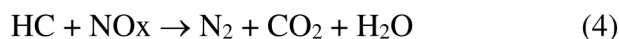
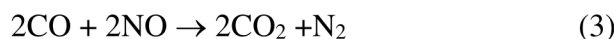
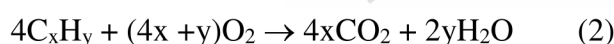
## 2. Rozwój samochodowych reaktorów katalitycznych

Aby spełnić standardy emisji substancji szkodliwych do atmosfery, producenci samochodów wprowadzili szereg zmian w konstrukcji silników, które przede wszystkim miały spowodować minimalizację zużycia paliwa, oraz zwiększenie ich sprawności [24]. Ważną rolę w tym zakresie spełniają katalityczne reaktory samochodowe, które są urządzeniami wspomagającymi w ograniczaniu emisji szkodliwych substancji do atmosfery.

Urządzenia te muszą spełniać określone założenia, które wynikają między innymi z warunków pracy silnika spalinowego.

Na skutek niecałkowitego spalania w cylindrze pozostają węglowodory oraz tlenek węgla. Muszą być one utlenione do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Powstają również tlenki azotu, których stężenie powinno się redukować poprzez reakcję z CO lub węglowodorami do wolnego azotu. Normalna praca silnika daje temperaturę spalin w zakresie 400 °C – 800 °C, dlatego urządzenie powinno działać efektywnie w szerokim zakresie temperatur, ponadto powinno być odporne na krótkotrwałe wstrząsy termiczne do około 980 °C. Wymagana jest także duża trwałość i aktywność, sięgająca co najmniej 60000 km przebiegu [25]. Znaczenie ma również duża odporność mechaniczna wynikająca z bardzo trudnych warunków pracy, oraz duża reaktywność przy małych czasach kontaktu [25].

Katalizatory samochodowe przyspieszają reakcje dopalania węglowodorów i tlenku węgla (reakcje 1 i 2) oraz katalizują nieselektywną redukcję tlenków azotu do wolnego azotu [25]. Działanie takiego katalizatora można przedstawić za pomocą reakcji [25]:



### 2.1 Konwertery dopalania spalin samochodowych

Reaktory katalityczne neutralizują szkodliwe związki w oparciu o trzy sposoby działania: redukując, utleniając lub rozkładając szkodliwe związki (rys. 4) [26]. Z tego

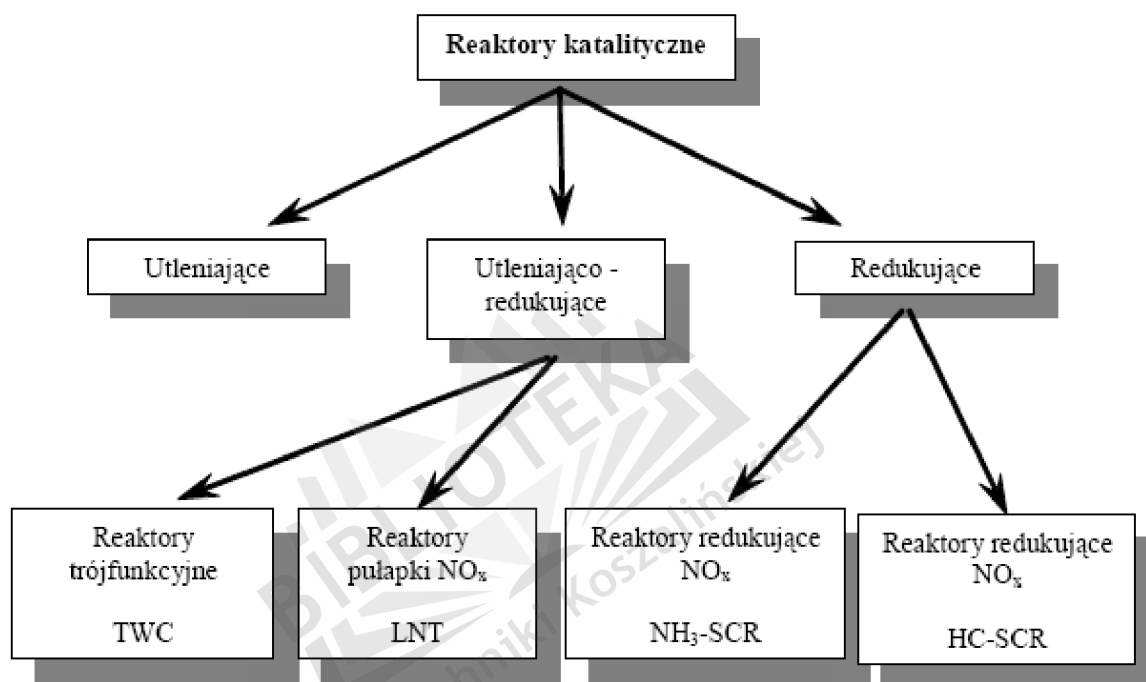
---

[24] Shigeru Ueki, Akinori Miura, *Effect of difference of high pressure fuel injection systems on exhaust emissions from HDDI diesel engine*, JSAE Review 20 (1999), 555-561

[25] M. Ziółek, I. Nowak, *Kataliza Heterogeniczna – wybrane zagadnienia*, Wydawnictwo naukowe UAM, Poznań 1999

[26] S. Kruczyński, W. Danilczyk, *Ograniczanie szkodliwości gazów wylotowych silników spalinowych poprzez zastosowanie reaktorów katalitycznych*, MOTOROL, 9, (2007) 93-102

względu reaktory można podzielić na utleniające, utleniająco – redukujące, redukujące [27]. Do reaktorów utleniająco – redukujących zalicza się reaktory trójfunkcyjne TWC (*Three Way Catalysts*), oraz reaktory – pułapki tlenków azotu LNT (*Lean NO<sub>x</sub> Traps*). Natomiast do reaktorów redukujących te, które redukują NO<sub>x</sub> amoniakiem – NH<sub>3</sub>-SCR (*NH<sub>3</sub> – Selective Catalytic Reduction*), lub węglowodorami HC-SCR (*HC – Selective Catalytic Reduction*) [27].



Rys. 4. Schemat ilustrujący podział podstawowych grup reaktorów katalitycznych [26]

Na przestrzeni lat 70-tych XX wieku zaczęto stosować reaktory utleniające OC (*Oxicat*). Zadaniem ich było ograniczenie emisji węglowodorów i tlenków węgla. W latach 80-tych zostały one zastąpione przez trójfunkcyjne reaktory katalityczne TWC ponieważ umożliwiały jeszcze skuteczniejsze usuwanie NO<sub>x</sub>. W latach 90-tych ponownie zaczęto używać reaktorów utleniających w silnikach z zapłonem samoczynnym do redukcji węglowodorów i tlenku węgla pod nazwą DOC (*Diesel Oxydation Catalysts*). Powodem była możliwość usuwania części organicznych frakcji rozpuszczalnych SOF (*Soluble Organic Fraction*) będącej składnikiem cząstek stałych PM (*Particle Matter*). Pojawił się problem z pozostałym węglem, stąd zaczęto stosować systemy filtrów cząstek stałych o ciągłej regeneracji CRT (*Continous Regeneration Traps*) [27]. Jedną z takich konstrukcji jest filtr sadzy. Budowa tego filtra gwarantuje równomierne odkładanie cząstek stałych.

[27] S. Kruczyński, *Reaktory katalityczne w silnikach spalinowych*, Przegląd Mechaniczny 6 (2002) 25-29

Prowadzone są badania nad dwiema różnymi koncepcjami zastosowań filtra:

- z środkami uszlachetniającymi do paliw
- z filtrem z powłoką katalityczną.

W obu koncepcjach filtr jest regenerowany przez gorące spaliny, dzięki którym następuje regularne spalanie odfiltrowanych cząstek stałych [28].

W silnikach z zapłonem iskrowym zastosowanie znalazły przede wszystkim reaktory utleniająco – redukujące których przedstawicielem jest trójfunkcyjny reaktor katalityczny (TWC). Reaktory te jednocześnie i w sposób ciągły utleniają tlenki węgla i węglowodory oraz redukują tlenki azotu powstałe ze spalania mieszanki paliwowo powietrznej o składzie bliskim stechiometrycznemu [29]. Procesy te wymuszają stosowanie sondy lambda, która spełnia rolę czujnika pomiarowego do sprawdzania stężenia tlenu.

Według Kruczyńskiego [30], wśród trójfunkcyjnych reaktorów katalitycznych można wyróżnić kilka odmian:

- katalityczne reaktory rozruchowe CCC (*Close Coupled Catalysts*), które są montowane blisko silnika w celu szybkiego osiągnięcia temperatury potrzebnej do dopalania węglowodorów
- główne reaktory katalityczne UF (*Underfloor Catalysts*), które są umiejscowione pod podłogą pojazdu i spełniają one główną funkcję w redukcji stężenia CO, HC, NO<sub>x</sub>
- reaktory katalityczne z dodatkowym podgrzewaniem elektrycznym, lub dodatkowym palnikiem, spełniające rolę reaktora rozruchowego.

Bardziej zaawansowanym reprezentantem reaktorów katalitycznych utleniająco – redukujących jest trójfunkcyjny reaktor katalityczny – pułapka tlenków azotu LNT. Znalazł on zastosowanie w silnikach zasilanych ubogą mieszanką [30]. Spotykane też jest inne nazewnictwo tego typu reaktorów, np. reaktor katalityczny magazynowania i redukcji NSR (*NO<sub>x</sub> Storage Reduction*) lub NAC (*NO<sub>x</sub> Absorber Catalyst*). Według niektórych źródeł są one zaliczane do grupy reaktorów DeNO<sub>x</sub> (*Decrease NO<sub>x</sub>*) [31]. Reaktory LNT wykorzystują w działaniu mechanizm magazynowania tlenków azotu poprzez utlenianie NO do NO<sub>2</sub>, który tworzy termicznie stabilne azotany z zasadowymi tlenkami [30]. Reaktory te mają jednak ograniczoną wydajność wynikającą z postępującego procesu magazynowania NO<sub>2</sub>. W celu

---

[28] *Filtry Bosch dla Diesli*, Auto Moto Serwis 11'2003, Wydawnictwo Instalator Polski Warszawa (2003) 48

[29] S. Kruczyński, W. Danilczyk, A. Jankowski, M. Ślęzak, *Environment protection against pollutions from vehicles with catalytic reactors*, Proceedings Meemi'05 Varna, 1, (2005)

[30] S. Kruczyński, *Trójfunkcyjne reaktory katalityczne*, Monografia z serii „Biblioteka Problemów Eksploatacji”. Wyd. ITE Radom (2004)

[31] P. Estwood, *Critical Topics in Exhaust Gas Aftertreatment*. Research Studies Press Ltd, Baldock, Hertfordshire, England, (2000)

usunięcia zmagazynowanych tlenków azotu musi nastąpić okresowa zmiana z mieszanki ubogiej na mieszanke bogatą, dzięki której z azotanów uwalniany zostaje NO<sub>x</sub>, który jest redukowany za pomocą wodoru, węglowodorów oraz tlenku węgla. Chemisorpcja tlenków azotu zachodzi w przedziale temperatur od 250 °C do 450 °C. Powyżej 450 °C następuje zniszczenie warstwy magazynującej. Z tych powodów niezbędne jest umiejscowienie reaktora LNT z dala od silnika oraz zastosowanie dodatkowego systemu chłodzącego, umieszczonego pomiędzy katalizatorem trójfunkcyjnym TWC, a reaktorem LNT. [32]

Do redukcji tlenków azotu zastosowano również reaktywne reaktory katalityczne, których działanie opiera się na reaktywnym redukowaniu tlenków azotu (reaktor katalityczny selektywny utleniający tlenki azotu SCR NO<sub>x</sub> (*Selective Catalytic Reduction NO<sub>x</sub>*) [32]). Proces ten realizowany jest dwiema metodami:

1. wykorzystując do redukcji amoniak

Metoda ta wymaga precyzyjnego dawkowania amoniaku dodawanego do gazów wylotowych, aby nie zanieczyszczać powietrza amoniakiem, który jest szkodliwy dla zdrowia. W pojazdach samochodowych jako źródło amoniaku stosowany jest wodny roztwór mocznika, występujący pod nazwą „AdBlue”. Uwolnienie amoniaku z tego roztworu zachodzi zgodnie z reakcją:



Amoniak może stanowić część gazów spalinowych, jednakże nie jest on objęty żadnymi normami emisji zarówno w przepisach europejskich jak i amerykańskich pomimo, że jest zaliczany do gazów toksycznych. Reaktory SCR, w których wykorzystuje się mocznik do redukcji tlenków azotu, mogą uwalniać część amoniaku używanego do redukcji. Przepisy normy Euro VI zawierają limit dla pojazdów wyposażonych w ten układ, wynosi on 10 ppm [33].

Pierwotnie rozwiązanie takie stosowano w samochodach ciężarowych. W chwili obecnej w samochodach osobowych wykorzystują je między innymi firmy Mercedes, VW, Audi. Wadą takiego systemu jest agresywność czynnika, wymagająca specjalnych instalacji, warunków przechowywania. Dodatkowo w temperaturze

---

[32] *Układy wydechowe silników benzynowych z bezpośrednim wtryskiem*, Auto Moto Serwis, Wydawnictwo Instalator Polski Warszawa (2003) 48

[33] P. Bielaczyc, A. Świątek, J. Woodburn, *A technical discussion of the emission of ammonia from SI vehicles fitted with three-way catalysts*, Combustion Engines, 1 (2011) 144

poniżej 261,5 K (w warunkach zimowych) zachodzi proces krystalizacji, co powoduje trudności w jego stosowaniu [34].

2. wykorzystując mechanizm redukcji tlenków azotu za pomocą węglowodorów [32, 35]:

Redukcja dokonuje się za pomocą węglowodorów od etanu do cetanu, udział też biorą inne składniki oleju napędowego (parafiny i olefiny). Stosowane są także związki zawierające tlen (alkohole), oraz ketony.

Osobnym problemem, któremu poświęca się coraz więcej uwagi jest emisja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Stanowią one trwałe zanieczyszczenia organiczne POP's (*Persistent Organic Pollutant's*). Wykazują one wysoką toksyczność, właściwości kancerogenne, mutagenne, a także trwałość oraz zdolność do biokumulacji [36]. Głównym i najważniejszym źródłem tych zanieczyszczeń, zwłaszcza w dużych aglomeracjach miejskich, są silniki spalinowe z zapłonem samoczynnym [37]. Najskuteczniejszą metodą zmniejszania emisji WWA jest spalanie katalityczne. Proces ten może przebiegać już w niskich temperaturach (200 – 400 °C). Najlepsze wyniki wykazują konwertery, w których fazę aktywną reaktora katalitycznego stanowi platyna lub pallad [37].

Interesujące osiągnięcia w zakresie nowych konstrukcji zaprezentowali naukowcy z firmy Siemens. Opracowali oni metodę oczyszczania spalin samochodowych, polegającą na przepuszczeniu gazów wylotowych przez reaktor, w którym wytworzono niskotemperaturową plazmę [38]. Inicjuje ona tworzenie rodników wywołujących procesy chemiczne poprawiające redukcję szkodliwych związków. Kombinacja plazmy, indukcji, oraz reaktora katalitycznego SCR znacznie podnosi skuteczność usuwania tlenków azotu już w temperaturach około 200 °C.

Francuska firma PSA (*Peugeot Société Anonyme*) zastosowała dwa reaktory katalityczne i dwie sondy lambda. Pierwszy reaktor stosowany jest tuż przy kolektorze wydechowym, przetwarza tlenek węgla i nie spalone węglowodory do dwutlenku węgla

---

[34] K. Zarębska, P. Gnatkowski, *Technologia AdBlue w aspekcie możliwości aplikacyjnych oraz ochrony środowiska*, Krakowska Konferencja Młodych Uczonych (2009) 211–217

[35] V. Parvulescu, P. Grange, B. Demon, *Catalytic removal of NOx*, *Catalysis Today*, 46, (1998) 233–316.

[36] A. Janicka, W. Walkowiak, *Removal of patch emission from compression ignition engine exhaust gas by catalytic process*, *Journal of KONES Internal Combustion Engines*, 12, (2005) 3–4

[37] I. Makhniashvili, *Nitrowe pochodne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w środowisku*, *Centralny Instytut Ochrony Pracy, Bezpieczeństwo pracy*, 3, (2003) 17–20

[38] J. Olbrycht, *Co jeszcze należy wiedzieć o katalizatorach*, *Auto Moto Serwis 7-8* Wydawnictwo Instalator Polski Warszawa (2003)

i wody, drugi zaś działa jako tradycyjny katalizator wielofunkcyjny z platyną i rodem (przy dużych obciążeniach), dodatkowo redukując  $\text{NO}_x$ .

Ta druga funkcja realizowana jest w dwóch fazach:

- podczas pracy na ubogiej mieszance tlenki azotu utleniają się na platynie do  $\text{NO}_2$  i są wiązane przez sole baru, tworząc azotany
- układ odczytując nasycenie soli baru co kilka minut, wzbogaca mieszanke, doprowadzając do uwolnienia  $\text{NO}_x$  i jego redukcję do azotu  $\text{N}_2$  na rodzie.

Firma Toyota wprowadziła nowy układ oczyszczania spalin w modelu Avensis 2.0D. Jest to zbiór urządzeń określony nazwą D-CAT (*Diesel Clean Advanced Technology*) umożliwiające zmniejszenie norm toksyczności spalin do poziomu wymaganego przez normy – Euro IV. W przypadku tlenków azotu, jak i części stałych, poziom jest obniżony odpowiednio o 50% i 90% wobec tych norm. Schemat układu przedstawiono na rys. 5.

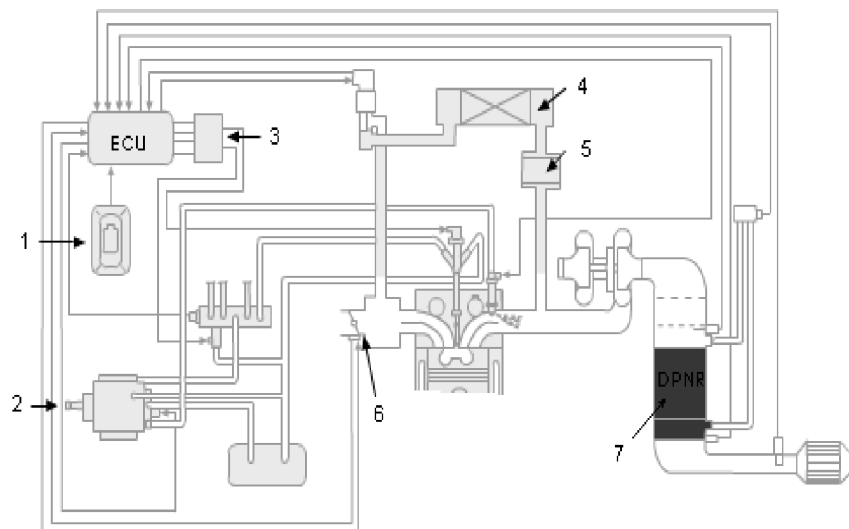
Układ taki wymaga paliwa o bardzo niskiej zawartości siarki, poniżej 50 ppm. Duża moc jednostkowa stwarza niebezpieczeństwo zwiększonej emisji tlenków azotu oraz cząstek stałych. W celu zminimalizowania zagrożenia stosowany jest nowy układ recyrkulacji spalin EGR. Spaliny są poddane dodatkowemu chłodzeniu płynem w wymienniku ciepła. Podczas pracy silnika przy małym lub średnim obciążeniu spaliny omijają chłodnicę (4) i są podawane dalej przy wyższej temperaturze. Spaliny przekazywane do wymiennika przechodzą przez dodatkowy katalityczny reaktor utleniający (5), gdzie następuje utlenianie tlenku węgla i węglowodorów. W wyniku tej reakcji następuje zwiększenie temperatury spalin. Są one następnie chłodzone w wymienniku ciepła [39]. Głównym elementem układu jest konwerter katalityczny DPNR (*Diesel Particulate- $\text{NO}_x$  Reduction*) (7), w którym przebiega redukcja tlenków azotu, cząstek stałych, węglowodorów i tlenków węgla [39, 40, 41]. Układ nie wymaga żadnej obsługi od użytkownika, a jego prawidłową pracę zapewnia dodatkowy wtryskiwacz w kolektorze wydechowym, który koryguje skład gazów wylotowych. Dodatkowy wtrysk paliwa zwany EPI (*Exhaust Port Injection*) odbywa się poprzez umieszczony dodatkowo wtryskiwacz w kanale wylotowym czwartego cylindra, bezpośrednio za zaworem wydechowym. Jest on zasilany z pompy paliwowej zasilającej system (*Common Rail*) i cyklicznie wtryskuje paliwo pod ciśnieniem od 0,7 do 1,0 MPa. Wielkość dawki oraz czas wtrysku są sterowane poprzez moduł sterujący pracą silnika (3).

---

[39] Marek Brzeżański, *Silnik Toyota 2,2 D-CAT, nowoczesna konstrukcja japońska produkowana w Polsce*, Silniki Spalinowe, 4 (2005) 123

[40] *Układ oczyszczania spalin w Toyocie Avensis, 2.0D* Auto Moto Serwis, Wydawnictwo Instalator Polski Warszawa (2003) 39-40

[41] *Shell and Toyota test clean fuel*, Focus on Catalysts Volume, 9, (2004) 2003



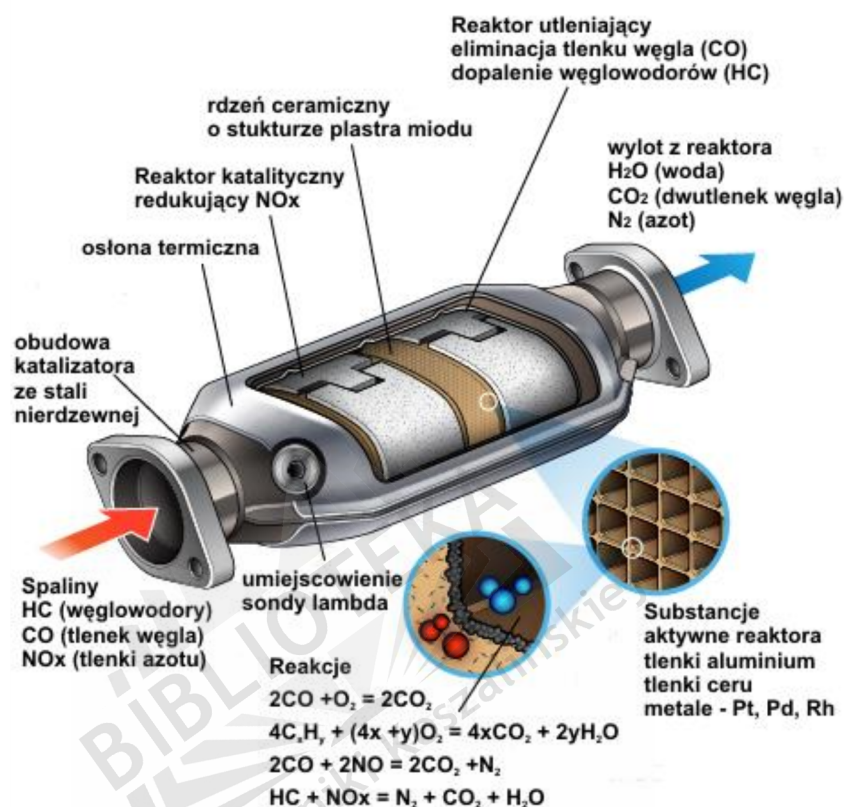
Rys. 5. D-CAT Toyota (*Diesel Clean Advanced Technology*) [39 – 41]

- 1- przełącznik trybów pracy na paliwie o niskiej/wysokiej zawartości siarki
- 2- pompa paliwa
- 3- elektroniczny moduł sterujący
- 4- chłodnica układu recyrkulacji spalin
- 5- konwerter w układzie chłodzenia systemu recyrkulacji spalin
- 6- przepustnica
- 7- konwerter DPNR.

Rdzeń reaktora DPNR wykonany jest z ceramiki o nazwie „Codierit” [40] i ma strukturę plastra miodu z kanałami o przekroju sześciokątów. Ścianki rdzenia pokryte są stopem z dodatkami metali szlachetnych i platyną jako główną fazą aktywną. Dodatkowo, ścianki pokrywane są także tlenkiem baru BaO, który wykazuje właściwości magazynowania tlenków azotu, tworząc sól – nitrat baru ( $Ba[NO_3]_2$ ). Jednocześnie część cząstek stałych utlenia się tworząc dwutlenek węgla, pozostałą część magazynują powierzchnie aktywne reaktora. Proces ten przebiega do czasu, kiedy czujniki zasygnalizują przepełnienie reaktora. Wtedy zostaje uruchomiony system EPI, który wtryskuje dawkę paliwa, zwiększając poprzez jej spalanie temperaturę spalin, zaś niespalona część tej dawki w obecności fazy aktywnej reaktora redukuje  $NO_2$  oraz zmagazynowane cząstki stałe. W przypadku osiągnięcia wartości granicznej magazynowania  $NO_x$  oraz cząstek stałych, sterownik sam zwiększa chwilowo dawkę wtrysku oraz uruchamia EPI co skutkuje chwilowym zwiększeniem temperatury do  $600\text{ }^\circ\text{C} - 660\text{ }^\circ\text{C}$ . Umożliwia to „oczyszczenie” reaktora bez niebezpieczeństwa jego przegrzania [39].

## 2.2 Budowa samochodowych reaktorów katalitycznych.

Większość układów katalitycznych wykorzystywanych do redukcji szkodliwych składników spalin składa się z fazy aktywnej osadzonej na nośniku. Wkład katalityczny jest zamknięty w obudowie metalowej oraz zabezpieczony osłoną termiczną (rys. 6).



Rys. 6. Budowa katalitycznego reaktora spalin samochodowych [42]

W katalitycznych reaktorach spalin samochodowych istotną rolę odgrywają nośniki. Wymaga się aby zapewniały one optymalną dyspersję składnika aktywnego na powierzchni i wykazywały wysoką stabilność struktury w warunkach występowania szoków termicznych, drgań mechanicznych, również w przypadku wybuchowego spalania mieszanki w układzie wydechowym.

Z przedstawionego dla przykładu zestawienia (Tablica 2) [43] wynika, że nośnik metalowy posiada wiele zalet wynikających z jego zastosowania. Mniejsza grubość ścianek oraz większy wolny przekrój poprzeczny przekładają się na mniejsze tłumienie przepływu spalin. Większy współczynnik przewodzenia ciepła powoduje szybsze osiągnięcie temperatury roboczej, w której następuje kataliza oraz większą odporność na szok temperaturowy wynikający z nieprawidłowości w działaniu układu zasilania lub zapłonowego silnika.

[42] <http://www.dwrefining.com/about-us/> 2013.10.12 20:00



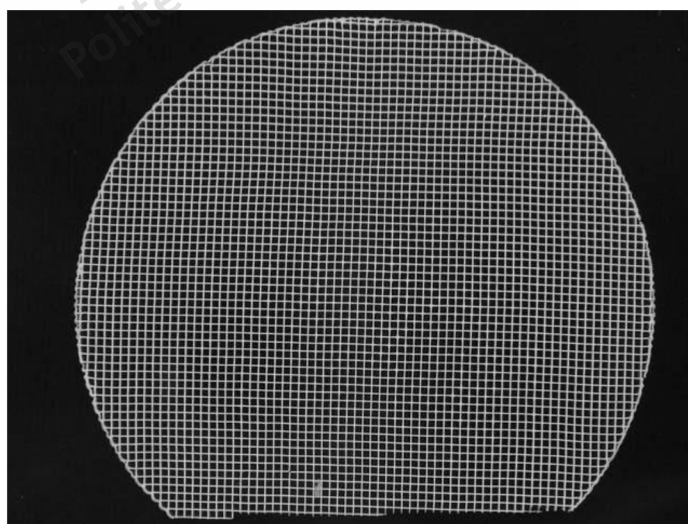
Mniejsza pojemność cieplna podłoża metalowego jest zaletą, gdyż szybciej następuje schłodzenie po wyłączeniu silnika. Do zalet także należy większy współczynnik rozszerzalności liniowej, gdyż będzie on zbliżony do rozszerzalności materiału obudowy, a więc nie trzeba stosować mat izolujących wewnątrz reaktora.

Tabl. 2. Porównanie parametrów typowego podłoża ceramicznego i metalowego [43]

Parametr	Nośnik metalowy	Nośnik ceramiczny
Grubość ścianek, mm	0,04	0,2-0,15; 0,05
Zagęszczenie kanałów, [ilość kanałów/cm <sup>2</sup> ]	62; 124 <sup>(1)</sup>	62; 140 <sup>(1)</sup>
Względny wolny przekrój poprzeczny, [%]	91,6	67,1
Rozwinięcie pola powierzchni, [m <sup>2</sup> /dm <sup>3</sup> ] <sup>(1)</sup>	3,2	2,4
Współczynnik przewodzenia ciepła, [W(mK)]	14 - 22	1-1,08
Pojemność cieplna właściwa, [kJ(kg K)]	0,5	1,05
Gęstość materiału stałego, [g/cm <sup>3</sup> ]	7,4	2,2-2,7
Współczynnik rozszerzalności liniowej, [ $\Delta L/L \cdot 10^{-6} K$ ]	15	1

<sup>(1)</sup> Rozwinięcie pola powierzchni reakcji, po nałożeniu warstwy porowatej pośredniej wraz z fazą aktywną wzrasta kilka tysięcy razy

Do budowy nośników ceramicznych wykorzystuje się tlenki magnezu, tlenki glinu, oraz tlenki krzemu. Na rys.7 przedstawiono nośnik reaktora wykonany z bloku ceramicznego, a jego parametry geometryczne zestawiono w Tablicy 3.



Rys. 7. Nośnik katalizatora wykonany z bloku ceramicznego [44]

[43] Z. Zmudka, S. Postrzednik, A. Ciesiolkiewicz, *Konwertory katalityczne i ich wpływ na zmniejszenie szkodliwego oddziaływania silników spalinowych na środowisko*, Journal of Kones, Combustion Engines, 3-4, (2001)

Tabl. 3. Parametry geometryczne monolitów ceramicznych [45]

Gęstość kanałów, [cpsi]	Grubość ścianki, [mm]	Powierzchnia jednostkowa, [m <sup>-1</sup> ]	Względna objętość, [ε]	Bok kanału (2b), [m]	D <sub>h</sub> , [m]	D <sub>p</sub> , [m]
25	0,889	651	0,68	0,00419	0,00418	0,00482
50	0,635	917	0,68	0,00296	0,00297	0,00342
100	0,381	1339	0,72	0,00216	0,00215	0,00235
200	0,267	1898	0,73	0,00153	0,00154	0,00165
400	0,102	2709	0,85	0,00117	0,00126	0,00116
900	0,051	4311	0,83	0,00080	0,00077	0,00073

D<sub>h</sub>, – średnica hydrauliczna; D<sub>p</sub>– średnica sfery w modelu Erguna (średnica ziarna dającego zbliżoną powierzchnię właściwą)

Stosowane bloki ceramiczne tworzą siatkę wielu równoległych kanałów (25 – 900 kanałów na cal kwadratowy – *cpsi* – *channels per square inch*) co daje powierzchnię jednostkowa w wielkości od 650 do 4300 m<sup>-1</sup>. Kanały są wykonywane w przekrojach kwadratowych, prostokątnych, trójkątnych, sześciokątnych o wymiarach poprzecznych od 4,2 do 0,8 mm [46].

Zaletą stosowania tego typu rozwiązań jest niewątpliwie łatwość w uzyskaniu bloku katalitycznego. Monolit ceramiczny, z którego wykonuje się nośniki do katalizatorów poprzez spiekanie charakteryzuje się wysoką anizotropowością, niską rozszerzalnością cieplną, posiada dobre rozwinięcie powierzchni (31 – 186 kanałów/cm<sup>2</sup> przy grubości ścianek 0,051-0,27 mm) co zapewnia dobre naniesienie warstwy aktywnej katalizatora [45, 47]. Wadą zaś jest mniejsza wytrzymałość mechaniczna i termiczna wkładu. Dodatkową cechą negatywną wkładu ceramicznego jest konieczność stosowania mat wykonanych z włókien ceramicznych, które zabezpieczają przed pęknięciem monolitu na skutek innej rozszerzalności cieplnej wkładu ceramicznego oraz metalowej obudowy. Przeprowadzone badania wykazały że włókna, które wraz z upływem czasu eksploatacji są wydmuchiwane do

[44] Sprawozdanie z tematu PB-0819/T08/2002/22, Badanie właściwości katalitycznych i strukturalnych hybrydowych, wielowarstwowych układów Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na podłożach ze stali FeCrAl

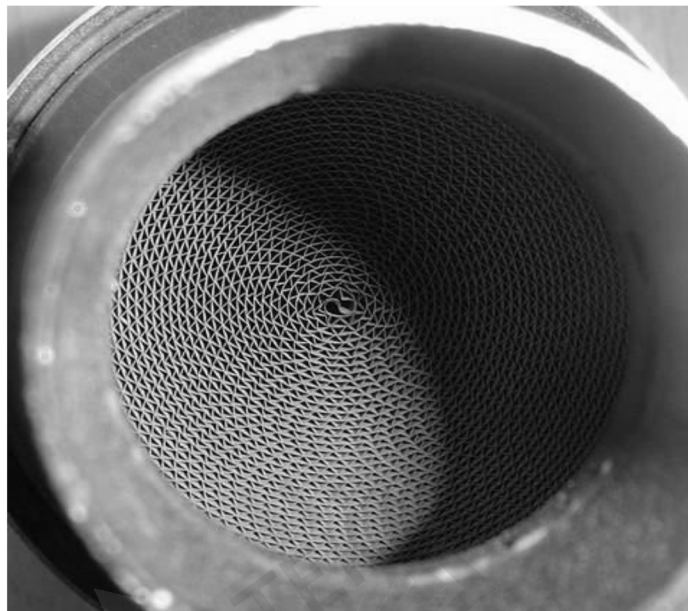
[45] J.L. Williams, *Monolith structures, materials, properties and uses*, Catalysis Today, 69, (2001) 3-4.

[46] A. Kołodziej, *Strukturalne wypełnienia krótko kanałowe w reaktorach katalitycznych*, Prace naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN, Zeszyt nr 12, (2009)

[47] F. Kapteijn, T.A. Nijhuis, J.J. Heiszwolf, J.A. Moulijn, *New non-traditional multiphase catalytic reactors based on monolithic structures*, Catalysis Today 66 (2001), 133–144

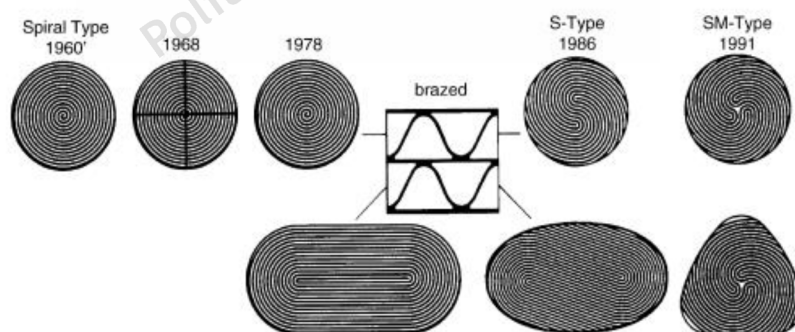
atmosfery szczególnie krótkie włókna krzemowo-aluminiowe) mają działanie rakotwórcze, porównywalne z azbestem [38, 48].

W przypadku nośników z folii metalowej, wykonuje się je z naprzemiennie zwiniętej blachy falistej (sinusoidalnie lub trójkątnie pofałdowanej) i płaskiej (rys. 8).



Rys. 8. Nośnik metalowy katalizatora [44]

W celu uniknięcia deformacji podczas uzyskiwania monolitu wykonanego z folii metalowej i uzyskania wysokiej elastyczności wkładu, stosowane są różne metody zwijania folii płaskiej i karbowanej (rys. 9) [49].



Rys. 9. Rozwój sposobu zwijania monolitów z folii stalowej

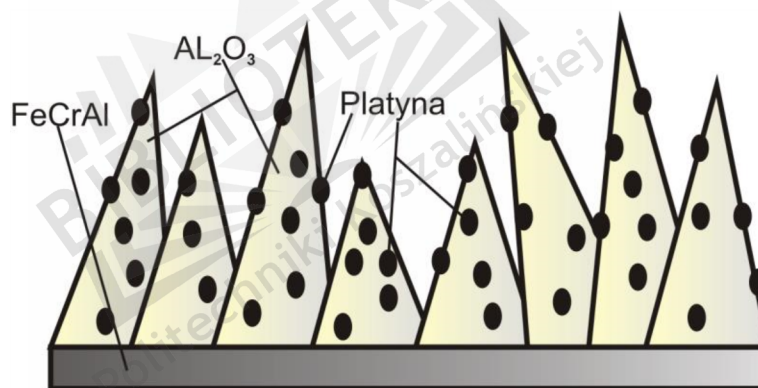
Oprócz trudności wynikających ze zwijania folii karbowanej i płaskiej, wadą stosowania tego rozwiązania jest cena, oraz trudność w uzyskaniu bloku katalitycznego.

[48] J. Olbrycht, *Co należy wiedzieć o katalizatorach*, Auto Moto Serwis Wydawnictwo Instalator Polski Warszawa (2003) 29–31

[49] Pedro Avila, Mario Montes, Eduardo E. Miro, *Monolithic reactors for environmental applications A review on preparation technologies*, Chemical Engineering Journal 109 (2005) 11–36

Po zwinieniu blach monolit poddaje się trawieniu w celu zwiększenia porowatości oraz wstępnego utlenienia powierzchni folii [50]. Uzyskana warstwa tlenku glinu ma niewystarczającą grubość, jednakże jest konieczna do zwiększenia przyczepności dla kolejnych powłok. Biorąc pod uwagę słabe rozwinięcie powierzchni uzyskanej warstwy tlenkowej, nanosi się warstwę pośrednią, która spełnia rolę właściwego nośnika fazy aktywnej katalitycznie. Najczęściej stosuje się tlenek  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , który czasem modyfikuje się dodatkami (Ba, La, Si) w celu poprawy jego właściwości chemicznych i termicznych [50]. Proces nakładania warstwy tlenku (*washcoating*) wykonuje się różnymi metodami: z roztworu koloidalnego, metodą zol-żel oraz z zawiesiny [50]. Fazę aktywną, którą tworzy się najczęściej z metali szlachetnych (Pt, Pd, Rh), nanosi się na nośnik za pomocą strącania, impregnacji, wymiany jonowej lub łącznie z nośnikiem [50]. Podsumowując, warstwa tlenkowa uzyskiwana na podłożach stalowych musi spełnić następujące zadania (rys. 10):

- wytworzyć warstwę silnie związaną z powierzchnią folii stalowej
- zapewnić właściwą dyspersję składnika aktywnego na powierzchni nośnika.



Rys. 10. Schemat struktury warstw nośnika metalowego na podstawie [25, 50]

### 3. Charakterystyka stali stosowanych w budowie samochodowych reaktorów katalitycznych

Biorąc pod uwagę warunki pracy samochodowych reaktorów katalitycznych, materiały stosowane przy otrzymywaniu monolitów zwinionych z folii stalowej powinny odznaczać się odpornością na korozyjne działania gazów (żaroodporność) oraz powinny mieć większą wytrzymałość (żarowytrzymałość). Sam monolit nie ma na tyle rozwiniętej powierzchni właściwej aby nadawał się do osadzenia na nim pierwiastków aktywnych katalitycznie.

[50] A. Borzęcka, *Katalizatory monolityczne – obecne i przyszłe zastosowania*, Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska, Tom 2, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław (2012) 81-87

Należy na nim wytworzyć warstwę pośrednią (nośnik), który powinien spełnić określone funkcje [51]:

- wykazywać dobrą adhezję do podłoża
- mieć dużą i rozwiniętą powierzchnię właściwą umożliwiającą dyspersyjne osadzenie fazy aktywnej katalitycznie
- zapobiegać reakcjom w fazie stałej pomiędzy rdzeniem (podłożem) a fazą aktywną
- nie powinien reagować z podłożem oraz z fazą aktywną
- mieć wysoką odporność temperaturową oraz erozyjną.

Materiał stosowany w budowie monolitu o rdzeniu metalowym, powinien umożliwić osiągnięcie dobrej adhezji nośnika do podłoża, posiadać wysoką odporność temperaturową oraz erozyjną, wynikającą z wysokiej temperatury i składu atmosfery gazów wylotowych z komory spalania. Są to wymagania, których spełnienie jest możliwe poprzez zastosowanie stali stopowych żaroodpornych, w których głównymi składnikami są nikiel i chrom oraz niewielki dodatek glinu [52].

Stale, które są stosowane do budowy monolitów o rdzeniach metalowych to FeCrAl (ferrochromale) o zawartości chromu w zakresie 18,8 – 20,5% oraz glinu w przedziale od 4,7% do 7,1% [53]. Biorąc pod uwagę mechanizm korozji wysokotemperaturowej i mechanizm dyfuzji jonów glinu na skutek utleniania w wysokich temperaturach pracy reaktora katalitycznego, stop domieszkuje się pierwiastkami ziem rzadkich (Ce, Zr, La, Y) w celu spowolnienia dyfuzji glinu, przyczyniającej się do szybszego zużycia reaktora katalitycznego [53]. W celu przedłużenia żywotności reaktorów katalitycznych, przeprowadzono badania nad stopem zawierającym większy udział glinu (7,5%), uzyskując w ten sposób zwiększenie trwałości na skutek wysokotemperaturowego utleniania [54].

Inne modyfikacje, to zmniejszanie kosztów materiałowych w przypadku reaktorów stosowanych w silnikach z zapłonem samoczynnym [55]. Jednym ze sposobów jest wykorzystanie folii ze stali nierdzewnej o zmniejszonej zawartości chromu do której z obu

---

[51] B. Worsztynowicz – Błażejewska, *Analiza zjawisk wywołanych przepływem nieustalonego strumienia przez reaktor katalityczny silnika spalinowego*, Praca Doktorska. Akademia Górniczo – Hutnicza Kraków 2008

[52] S. Myszkowski, *Trójfunkcyjne konwertery katalityczne – kompendium praktycznej wiedzy*, Dodatek techniczny do WIADOMOŚCI Inter Cars SA 47 Grudzień (2012)

[53] K. Reszka, *Układy warstwowe tlenku aluminium i platyny do zastosowań katalitycznych wytwarzane na stali FeCrAl*, Monografia Habilitacyjna, Koszalin 2010r.

[54] T. Inaguma, S. Konya, H. Sakamoto, T. Yamauchi, et al., *New Type of Metal Substrates for Catalytic Converters Durability for Elevated Temperature*, SAE Technical Paper, (2007)

[55] L. Chen, B. Jha, *New FeCrAl Alloys for Diesel Engine Catalytic Converters*, SAE Technical Paper (2004)

stron przyłożona jest cienka folia ze stopu aluminium. Po procesie walcowania uzyskano trójwarstwowy układ jako materiał na monolit reaktora katalitycznego [55]. Robiono też próby wykorzystania materiału opartego na stopie niklu z chromem [56], który posiada odpowiednie właściwości żarowytrzymałe do zastosowań w reaktorach katalitycznych.

#### 4. Proces wysokotemperaturowego utleniania stali FeCrAl

Proces utleniania stali żaroodpornych zawierających chrom i glin polega na selektywnym utlenianiu glinu, i wytwarzaniu zgorzeli na powierzchni stopu. Wg Wagnera [57], istnieje ścisła zależność pomiędzy selektywnym utlenianiem Al a procesem wewnętrznego utleniania. Wewnętrzne utlenianie przebiega wtedy, gdy ilość pierwiastka o większym powinowactwie do tlenu jest zbyt mała do utworzenia jego ciągłej tlenkowej warstwy na powierzchni, dodatkowo rozpuszczalność utleniacza musi być wystarczająco wysoka do utworzenia tlenków wewnątrz metalu.

Oba pierwiastki stopowe, zarówno Cr jak i Al wykazują duże powinowactwo do tlenu, jednakże dla Al jest dużo większe. Większa ilość chromu w stopie FeCrAl na początku utleniania powoduje powstawanie tlenków chromu, które obniżają ciśnienie cząstkowe tlenu na granicy faz pomiędzy zgorzeliną a metalicznym podłożem. Jest jednak ono na tyle wystarczające że nie tworzy się strefa wewnętrznego utleniania [57, 58].

Badini i Laurella [59] przeprowadzili badania utleniania stali FeCrAl o składzie C=0.10, Si=1.0, Mn =1.0, P=0.045, S=0.030, Y=0.01, Zr=0.10, Cr=21.4, Al=5.3, Fe = reszta. Próbkę poddano długotrwałemu utlenianiu (30 dni) w temperaturze 900 °C – 1200 °C. Przyrost tlenku glinu zauważono już po pierwszym dniu procesu, a potem zaczął on maleć również zgodnie z prawem Wagnera (rys. 11). Wartość szacunkowa stałej paraboli ( $k_p$ ) ściśle zależała od temperatury procesu, z małym odstępstwem wynikającym ze zmian ciśnienia. Badania za pomocą SEM – EDS oraz analizy XRD wykazały iż wierzchnia warstwa składała się z fazy  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i małych niedefiniowalnych sygnałów Cr i Fe dla metody XRD.

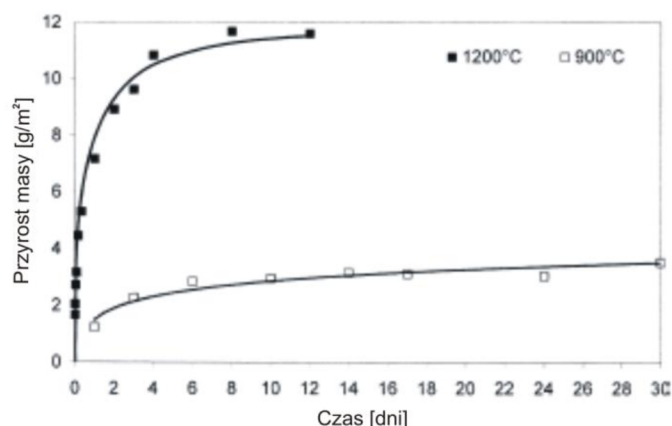
---

[56] A. Jatkar, *A New Catalyst Support Structure for Automotive Catalytic Converters*, SAE Technical Paper, (1997)

[57] C. Wagner, *Passivity and inhibition during the oxidation of metals at elevated temperatures*, Corrosion Sci. 5 (1965) 751 - 764

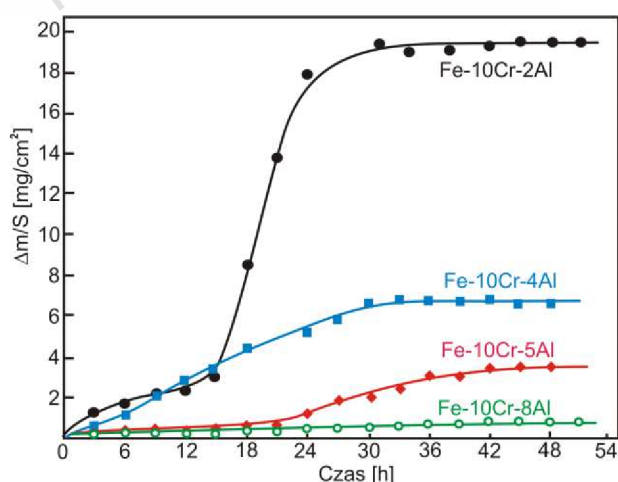
[58] M. Homa, *Badanie żaroodporności stali chromowo – aluminiowej FeCrAl przeznaczonej do budowy konwertorów katalitycznych*, praca doktorska Politechnika Krakowska Kraków 2004

[59] C. Badini, F. Laurella, *Oxidation of FeCrAl alloy: influence of temperature and atmosphere on scale growth rate and mechanism*, Surface and Coatings Technology 135 (2001) 291-298



Rys 11. Przyrost warstwy tlenkowej podczas długotrwałego utlenia w temperaturze 900 °C i 1200 °C [59]

Udział glinu jest przedmiotem wielu badań. Sadique wraz ze współpracownikami prowadził badania nad utlenianiem stopu Fe-10Cr z dodatkiem 2-8% glinu w temperaturze 950 °C w atmosferze tlenu, przy ciśnieniu 1 atm [60]. Z badań wynika, że w pierwszych 12 godzinach utleniania nie rejestruje się większych różnic w przyrostach masy. Po 12 godzinach dla stopów z 2 i 4% zawartością glinu następuje gwałtowny wzrost przyrostu masy, który następnie stabilizuje się po 25 godzinach na poziomie 17,8 mg/cm<sup>2</sup> dla pierwszego stopu i na poziomie 6 mg/cm<sup>2</sup> dla drugiego stopu. Dla stali z zawartością ok. 5% aluminium zauważalne zmiany następują dopiero po 25 godzinach utleniania, osiągają przyrost rzędu 3 mg/cm<sup>2</sup> i są bardziej rozłożone w czasie (mniej gwałtowny przyrost masy). Stop z zawartością 8% Al w tym samym czasie utleniania nie wykazuje żadnych zmian w przyroście masy próbki (rys. 12).



Rys. 12. Utlenianie stopu Fe-10Cr z różnym domieszkowaniem glinu w temperaturze 950 °C [60]

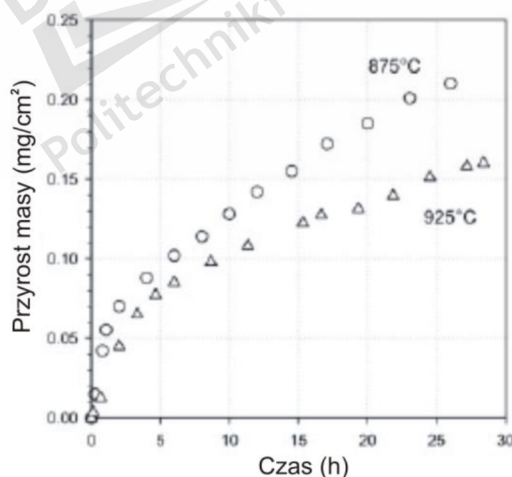
[60] S.E. Sadique, A. H. Mollah, M. S. Islam, M. M. Ali, M. H. H. Megat, and S. Basri, *High-Temperature Oxidation Behavior of Iron–Chromium–Aluminum Alloys*, *Oxidation of Metals*, 54(5/6), (2000) 385–400



P.Y. Hou [61] prowadzili badania nad rozkładem Fe, Cr, i innych dodatków w próbkach wykonanych ze stali FeCrAl utlenionych w różnych temperaturach wykorzystując transmisyjny mikroskop elektronowy (TEM), oraz skanowanie spektroskopem Auger'a (AES). Badania wykazały, że żelazo i chrom są głównymi składnikami obecnymi dodatkowo w warstwie  $Al_2O_3$  uzyskanej w wyniku utleniania próbek. Stwierdzono również, że w warstwie tej zanika obecność innych tlenków ze wzrostem czasu utleniania. Autorzy przypuszczają również, że obecność żelaza w warstwie tlenkowej powodować może wzrost szybkości narostu warstwy.

Berthome i inni [62] przeprowadzili badania utleniania próbek wykonanych ze stopu pod nazwą Kanthal AF (Aluchrom YHf wyprodukowany przez Thyssen – Krupp VDM - o zawartości 20% chromu i 5,5% glinu, reszta żelazo). Próbki utleniano w temperaturze 875 °C i 925 °C w atmosferze czystego tlenu w czasie 30 godzin. Wyniki okazały się dyskusyjne z uwagi na większe przyrosty masy warstwy tlenkowej uzyskane w niższej temperaturze (rys. 13).

Autorzy przeprowadzili także badania, w których porównano utlenianie folii FeCrAl wykonanej z Kanthalu AF, z wygrzewanym tlenkiem  $\gamma-A_2O_3 > 98\%$  sprasowanym do pastylek o średnicy 13 mm i grubości 0,7 mm. Stal utleniano w temperaturach 925 °C, 950 °C i 1050 °C, zaś pastylki wygrzewano w temperaturze 750 °C, 850 °C, i 1050 °C.



Rys. 13. Stosunek przyrostu masy do czasu utleniania próbek wykonanych z Kanthalu AF [62]

[61] P.Y. Hou, X.F. Hang, R.M Cannon, *Impurity distribution in  $Al_2O_3$  formed on an FeCrAl alloy*, Scripta Materialia 50 (2004) 45-49

[62] G. Berthome, E. N'Dah, Y. Wouters and A. Galerie, *Temperature dependence of metastable alumina formation during thermal oxidation of FeCrAl foils*, Materials and Corrosion, 56, 6, (2005) 389-392



Stwierdzono, że wygrzewanie proszku  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  w temperaturach 750 °C i 850 °C powoduje powstawanie  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  lub  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Występowała także mieszanina tych tlenków, zaś wygrzewanie sprasowanego  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  w temperaturze 1050 °C prowadziło do całkowitej przemiany w stabilną fazę  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Podczas utleniania folii z FeCrAl następowały również przemiany fazowe powierzchniowego tlenku glinu, jednakże zauważono że powyżej temperatury 950 °C tworzyła się faza  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Maréchal z zespołem [63] przeprowadzili badania dotyczące wpływu warunków utleniania stopu FeCrAl na proces ubytku Al, związanego z ubożeniem podłoża w glin. Badania dotyczyły 2 stopów, PM 2000 i MA 956. Skład chemiczny przedstawiono w Tablicy 4.

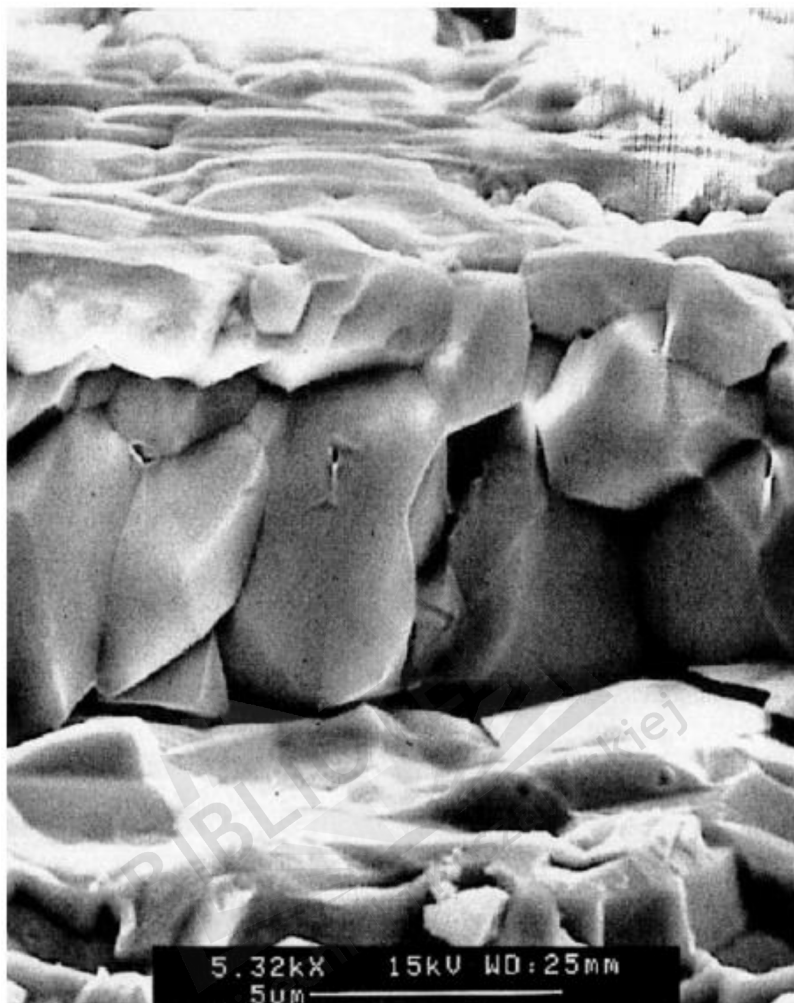
Tabl. 4. Skład chemiczny badanych stopów (wt.%) [63]

Pierwiastek stopu	Fe [%]	Cr [%]	Al [%]	Ti [%]	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	Mn [%]	Si [%]	N [%]
PM2000	Bal.	19.5	5.65	0.50	0.50	0.04	0.03	0.014
MA956	Bal.	19.9	4.6	0.38	0.53	0.12	0.03	0.017

Autorzy podają, że z uwagi na powstawanie cienkiej warstwy zbudowanej głównie z fazy  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  stopy wykazują dobrą odporność na utlenianie nie tracąc przy tym masy. Przy długich czasach utleniania, podczas tworzenia się tlenku, konsumowany jest glin z podłoża. To zubożenie glinu pozwala określić wskaźnik dyfuzji w stopach, co więcej, ewolucja koncentracji glinu w podłożu pozwala określić odporność tych stopów na warunki utleniania. W istocie, wraz ze spadkiem stężenia glinu do wartości poniżej krytycznej, tlenek glinu nie może powstawać, a mniej stabilne tlenki tworzą się bardzo szybko, w porównaniu do  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . W temperaturach równych lub wyższych niż 1100 °C zawsze postawała warstwa  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cienkie warstwy wydają się homogeniczne i zwarte, bez uszkodzeń. Niezależnie od warunków utleniania, struktura tlenków glinu jest spójna, stanowi dwie warstwy – grubszą wewnętrzną z ziarnami kolumnowymi (ok. 75% objętości struktury), oraz cieńszą zewnętrzną mającą ziarna równoosiowe (rys.14). Według autorów [63] ta podwójna struktura sugeruje, że na wzrost tlenku wpływa głównie wewnętrzna dyfuzja tlenu, co nadaje (poprzez dyfuzję kationów) warstwie

[63] L. Maréchal, B. Lesage, A. M. Huntz, and R. Molins; *Oxidation Behavior of ODS Fe–Cr–Al Alloys: Aluminum Depletion and Lifetime*, *Oxidation of Metals*, 60(1-2), (2003) 1-28

równooosiowość. Sam proces utleniania przebiega zgodnie z prawem parabolicznym, co oznacza również, że wzrost warstwy tlenkowej odbywa się poprzez dyfuzję.

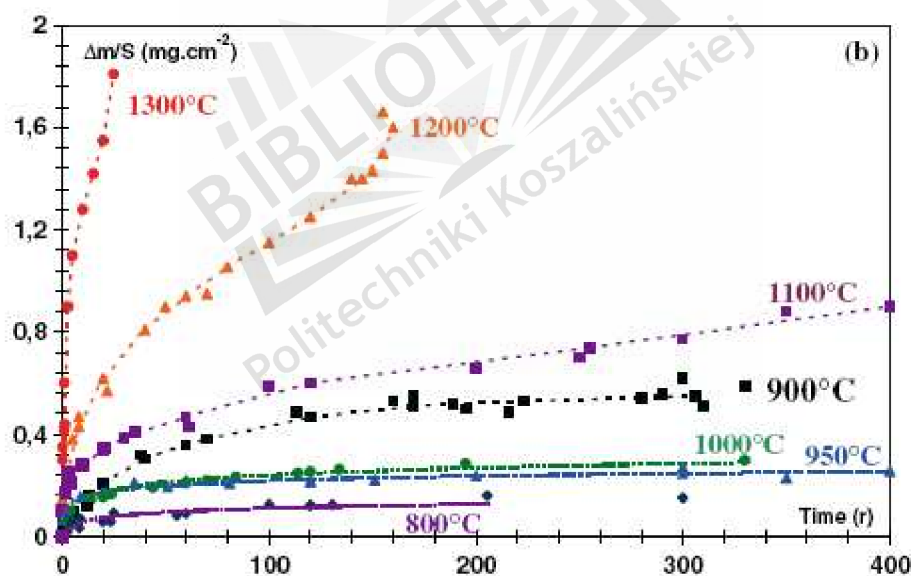


Rys. 14. Przekrój poprzeczny próbki wykonanej z PM 2000 utlenianej przez 280 h w temp 1300 °C w atmosferze tlenu [63]

Fukuda i inni prowadzili badania [64], polegające na utlenianiu próbek ze stali FeCrAl w powietrzu w temperaturach 1100 °C – 1200 °C. Wykazali, że proces utleniania przebiegał w trzech fazach. W pierwszej fazie utleniania (278 godzin) następował wzrost tlenku glinu na powierzchni do czasu całkowitego zubożenia stali w glin, po czym zaczynała się druga faza utleniania (1416 godzin) polegająca na tworzeniu się tlenku chromu, aż do osiągnięcia stężenia chromu w stali poniżej wartości krytycznej – 14%. Ostatnia faza procesu utleniania stali to korozja katastrofalna, w której następował gwałtowny przyrost masy próbki wynikający z utleniania się żelaza zawartego w stopie.

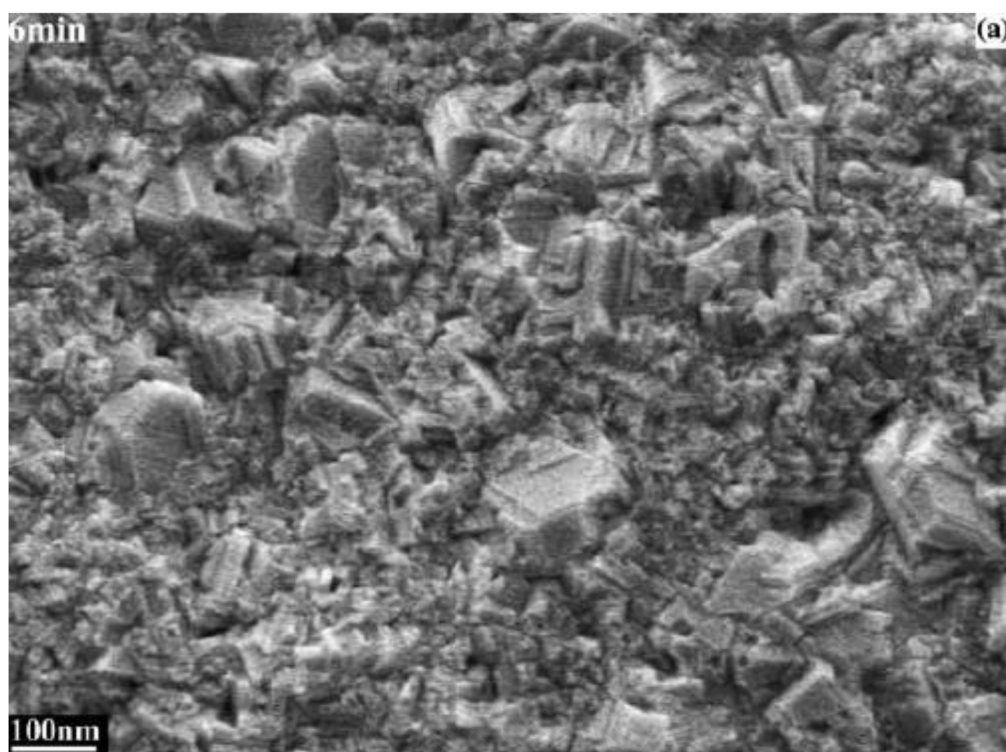
[64] K. Fukuda, K. Ishii, M. Kohno, S. Satob, *High Temperature Corrosion and Protection*, Hokkaido, Japan (2000) 309-313

Kadiri wraz ze współpracownikami [65] przeprowadził badania nad kinetyką utleniania próbek ze stali FeCrAl w zakresie od 800 °C do 1300 °C w atmosferze powietrza w termograwimetrycznym piecu analitycznym (TGA). Utlenianie w temperaturze 900 °C w czasie 90 godzin wykazało stabilny i ciągły przyrost tlenku na powierzchni próbki. Natomiast w temperaturze 950 °C oraz 1000 °C już po około 15 godzinach trwania procesu nastąpiło wyhamowanie szybkości utleniania (rys. 15). Ponadto przez pierwsze 30 min utleniania uwidoczniło się odchylenie od parabolicznego charakteru przebiegu procesu, po czym po około 2 godzinach procesu ustabilizował się wykazując paraboliczny charakter procesu. Tłumaczy się to tym, że w początkowych kilku minutach utleniania (rys. 16) tworzy się mikrostruktura, z której powstają płytkowe kryształy tlenkowe już po około 30 minutach, następnie po około 90 minutach mnożą się i rozrastają na całej powierzchni próbki (rys. 17). Izotermiczne utlenianie FeCrAl w temperaturze 900 °C powodowało powstawanie mieszanej pod względem struktury warstwy tlenku glinu. Identyfikacja wykazała że były to  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\theta$ , -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Po 300 godzinnym utlenianiu występowała już tylko faza  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

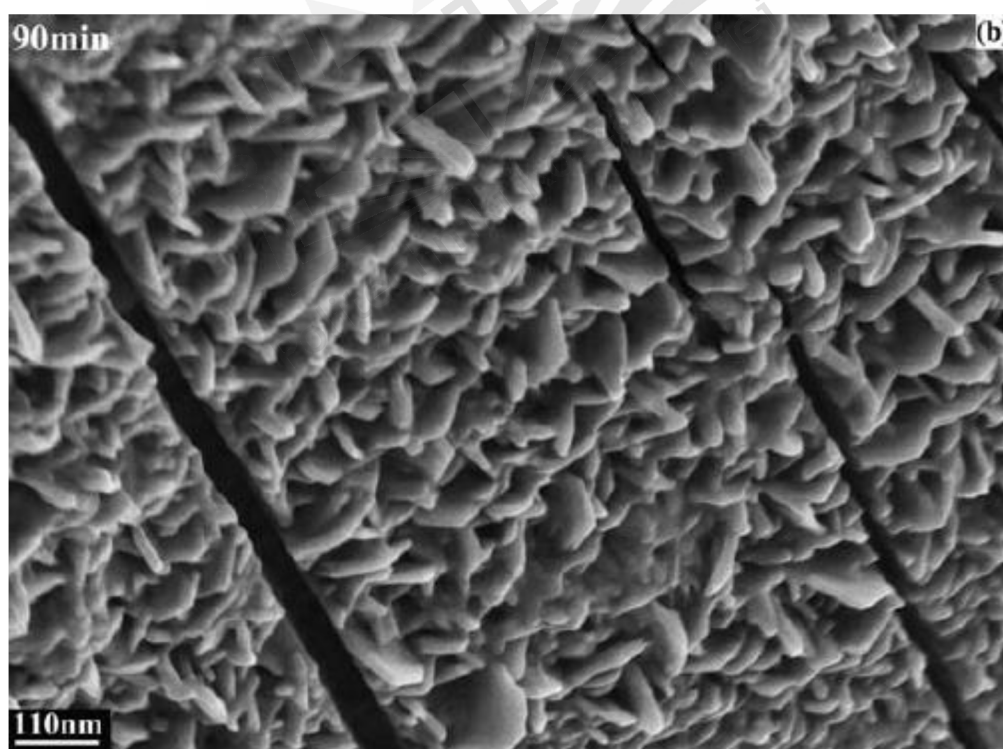


Rys. 15. Przyrost masy tlenku podczas wysokotemperaturowego utleniania stali FeCrAl w termograwimetrycznym piecu analitycznym [64]

[65] H.El Kadiri, R. Molins, Y. Bienvenu, M.F. Horstemeyer; *Abnormal high growth rates of metastable aluminas on FeCrAl alloys*, Oxidation of Metals, 64(1-2), (2005) 63-97



Rys. 16. Mikrostruktura tlenku uzyskana w początkowych minutach utleniania FeCrAl [64]



Rys. 17. Struktura tlenku uzyskana po 90 minutach utleniania FeCrAl [64]

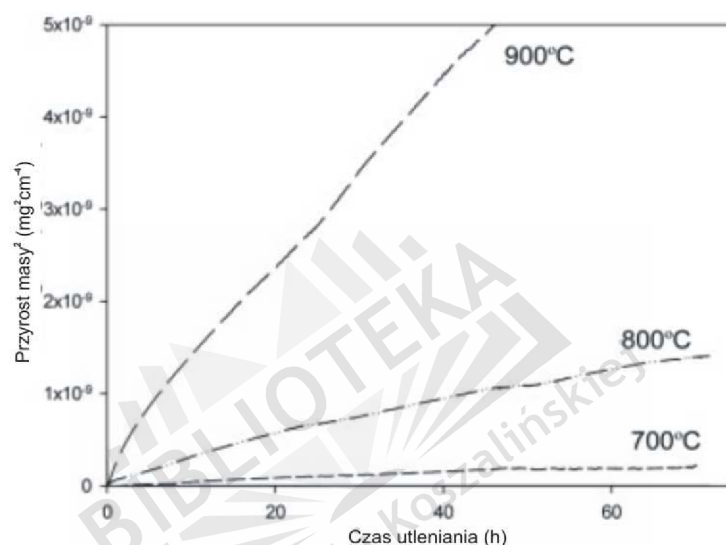
Jossefson i inni [66] przeprowadzili badania nad izotermicznym utlenianiem handlowych stopów FeCrAl (Kanthal AF) w przedziale temperatur od 500 °C do 900 °C

---

[66] H. Josefsson, F. Liu, J.-E. Svensson, M. Halvarsson and L.-G. Johansson, *Oxidation of FeCrAl alloys at 500–900°C in dry O<sub>2</sub>*, *Materials and Corrosion*, 56(11) (2005) 801-805

w atmosferze suchego tlenu o przepływie 10 ml/min. Proces prowadzono w piecu rurowym przez 168 godzin przy przepływie tlenu 1000 ml/min. Próbkę badano wykorzystując XRD, SEM, EDX, AES.

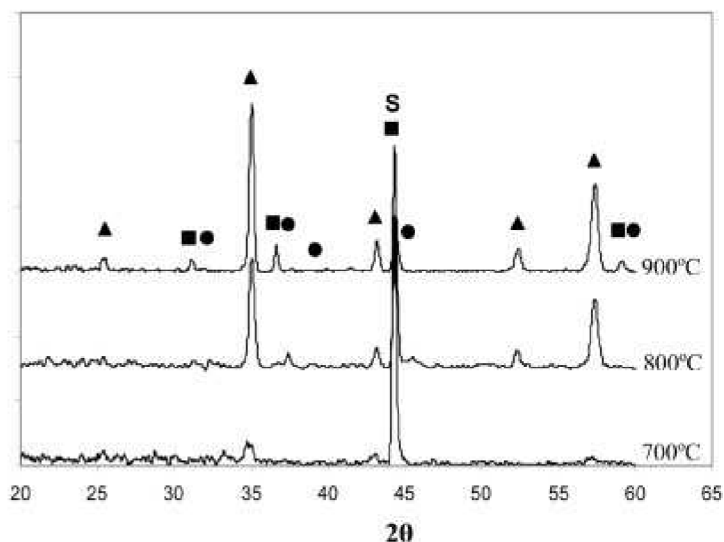
Stwierdzono wzrost kinetyki utleniania wraz ze wzrostem temperatury zgodnie z prawem parabolicznym. We wszystkich temperaturach próbki w początkowej fazie pokrywają się cienką gładką warstwą tlenku, zaś od 800 °C wzwyż, zaczynają się pojawiać krystality o strukturze igieł. W niskich temperaturach utleniania pojawiają się oprócz tlenków glinu, tlenki żelaza i chromu, które zanikają wraz ze wzrostem temperatury.



Rys. 18. Wpływ temperatury na kinetykę utleniania Kanthalu AF w temp. od 700 °C do 900 °C [66]

Na podstawie badań XRD stwierdzono, że pierwsze tworzenie się tlenków  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> występuje już w temperaturze 700 °C. Według autorów [66] jest to przypisane powstawaniu w początkowej fazie utleniania tlenku chromu, który ułatwia tworzenie się krystalitów  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W 900 °C występują bardzo niskie wartości żelaza i chromu (na granicy wykrywalności), zamiast tego pojawiał się wyraźny sygnał magnezu. Ze względu na niewielką zawartość tego pierwiastka w stopie (100 ppm), pojawienie się tak dużych ilości w tlenku świadczyło o bardzo wysokim współczynniku dyfuzji zarówno w tlenku jak i w stopie.

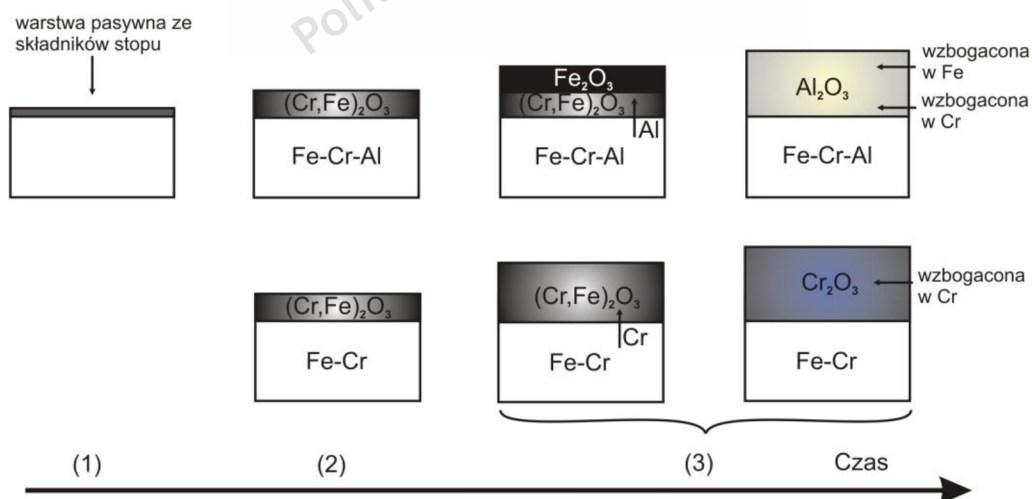
Autorzy uważają, że transport magnezu jest zdominowany dyfuzją po granicach ziaren. W pobliżu granic ziaren stopu powstawał spinel magnezowo-glinowy (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), którego istnienie potwierdzały wyniki uzyskane za pomocą XRD (rys. 19).



Rys. 19. Wyniki GIXRD dla Kanthalu AF utlenianego w temperaturze 700 – 900 °C

▲ -  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; ■ -  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ; ● -  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; s – substraty [66]

Asteman i inni [67] przeprowadził badania utleniania ferrytycznego żelaza, stopów handlowych FeCr (powszechnie stosowanych) oraz stopów modelowych zawierających 6-9% chromu oraz od 0 do 2,5% glinu. Próbki utleniano w 700 °C, w atmosferze suchego powietrza syntetycznego. Stwierdzono, że w przypadku braku glinu w tym samym stopie powstawała mieszanina tlenków  $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ , a warstwa w zewnętrznej części dodatkowo była wzbogacona w żelazo. Próbki, w których występował glin w stopie wykazały bardziej złożony mechanizm utleniania.



Rys. 20. Schemat przedstawiający proponowany mechanizm powstawania tlenków dla stali modelowych Fe-Cr, oraz FeCrAl w temperaturze 700 °C [67]

[67] H. Asteman, M. Spiegel, *A comparison of the oxidation behaviours of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formers and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formers at 700 °C – Oxide solid solutions acting as a template for nucleation*, Corrosion Science 50 (2008) 1734–1743



Początkowo powstawała warstwa  $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$  wzbogacona w chrom w warstwie przypowierzchniowej tlenku, a wraz z upływem czasu glin utleniał się do  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Jednocześnie w warstwie przypowierzchniowej pojawiały się niewielkie ilości jonów żelaza, a w wewnętrznej warstwie tlenku – jonów chromu. Autorzy warstwę  $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$  traktują jak „szablon” do powstawania tlenku  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  w późniejszym procesie utleniania. Grubość wszystkich warstw tlenkowych wynosiła od 20 – 400 nm.

Zhang i inni [68] prowadząc badania porównawcze utleniania trzech stopów Fe-10Al, Fe-5Cr-10Al oraz Fe-10Cr-10Al w temperaturze 900 °C w czasie 50 godzin, stwierdzili, że w przypadku stopu Fe-10Al, od samego początku tworzy się dobrze rozwinięta warstwa tlenków glinu  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Natomiast w stopie z 5% zawartością chromu, w początkowej fazie powstaje przypowierzchniowa mieszanina tlenków Fe i Al, a z upływem czasu utleniania powstaje bardzo dobrze rozwinięta struktura tlenku  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . W przypadku stopu z 10% zawartością chromu, od początku tworzy się dobrze rozwinięta warstwa  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Wzrost warstwy postępuje do końca w całym 50-godzinnym procesie utleniania. Odnotowano, że po tym czasie w warstwie tlenkowej jest zwiększony udział  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , który ulegał transformacji do  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Stwierdzono również, że stop bez zawartości chromu po utlenieniu nie wykazywał obecności stabilnej fazy  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Tłumaczono to nie brakiem chromu w stopie, a zbyt krótkim czasem transformacji tlenku  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  do  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

## 5. Właściwości warstw $\text{Al}_2\text{O}_3$ uzyskanych w procesie wysokotemperaturowego utleniania

Podczas wysokotemperaturowego utleniania stopów z dodatkiem glinu, na powierzchni stopu tworzy się zgorzelina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Uzyskana warstwa jest jedną z najlepszych zgorzelin ochronnych, ponieważ powstrzymuje działanie środowiska korozyjnego na podłoże [69]. Ochronne działanie tworzącego się tlenku zaczyna się dla warstwy o grubości 10 nm. Jej zaletą jest także odtwarzalność – w razie uszkodzenia warstwy tlenkowej natychmiast tworzy się nowa warstwa. Glin w temperaturze otoczenia na powierzchni pokrywa się hydrargilem  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , który w temperaturze około 80 °C przechodzi w bemit  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wykazujący się bardzo dobrą szczelnością i właściwościami antykorozyjnymi [70].

---

[68] Z.G. Zhang, X.L. Zhang, L. Sheng and X. Teng, *The Effect of the Third Element Cr on Oxidation Behavior of Fe-xCr-10Al (at.%) Alloys at 900 °C*, The Open Corrosion Journal, 2, (2009) 37-44

[69] G. Wranglen, *Podstawy korozji i ochrony metali*, Wyd. Nauk.-Tech., Warszawa, 1975

[70] R. Grauer, W. Feste, *Feste Korrosionsprodukte - II. Aluminium und Eisen*, Werkstoffe und Korrosion, 32(3), (1981) 113

Mechanizm narastania warstwy tlenkowej wg literatury jest nadal dyskusyjny. W dostępnej literaturze przedstawione są trzy warianty mechanizmu narostu warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

- wynikający z odrdzeniowej dyfuzji jonów glinu [71, 72, 73]
- wynikający z dordzeniowej dyfuzji tlenu [74, 75]
- polegający na równoczesnej dyfuzji dordzeniowej jonów tlenu oraz odrdzeniowej dyfuzji jonów glinu [76].

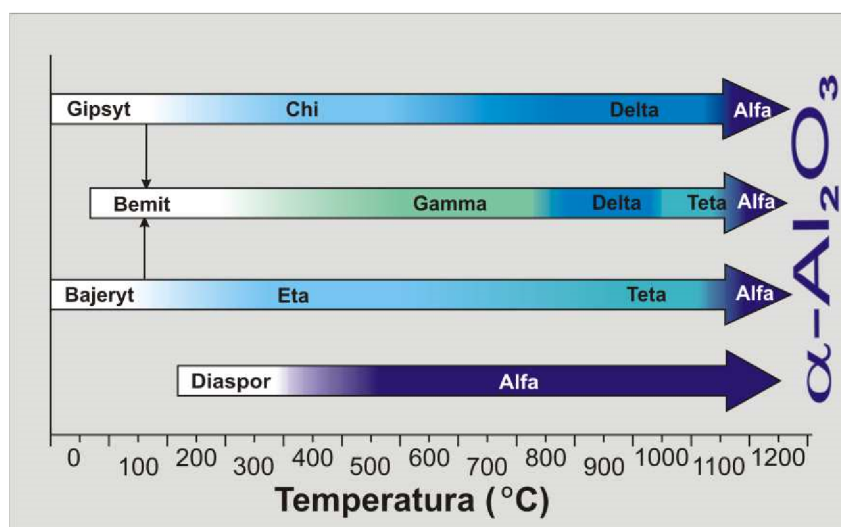
Utlenianie stali FeCrAl domieszkowanej cerem, itrem oraz bez dodatków pierwiastków ziem rzadkich, pozwoliło stwierdzić, że narost tlenku przebiega poprzez dordzeniową dyfuzję atomów tlenu [77, 78, 79].

Jednakże badania metodą tracerową przeprowadzone przez Bena Abderazik'a [80] i innych na stali, w której zastosowano domieszkowanie  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , pokazały że przyrastanie warstwy tlenkowej odbywa się poprzez odrdzeniową dyfuzję glinu. Messaoudi, Huntz i Lassage, wykorzystując badania dyfuzji kationów i anionów w stopie ODS MA956 stwierdzili, że przyrost tlenku odbywa się poprzez dyfuzję atomów tlenu po granicach ziaren [80].

Pomimo rozbieżności co do tworzenia się warstw tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , najczęściej mechanizm powstawania określa się jako jednoczesną odrdzeniową dyfuzję jonów glinu oraz dordzeniową dyfuzję jonów tlenu. Tlenki glinu uzyskiwane poprzez utlenianie występują w wielu odmianach fazowych, wśród których rozróżnia się  $-\gamma$ ,  $-\delta$ ,  $-\theta$ ,  $-\alpha$  (rys. 21) [81].

- 
- [71] J.Jedliński, G.Borchardt, *On the oxidation mechanism of alumina formers*, Oxid. Met. 36 (1991) 317-337
- [72] W.J. Quadackers, H.Holzbrecher, K.G Briefs, H.Beske, *Differences in growth mechanisms of oxide scales formed on ODS and conventional wrought alloys*, Oxid. Met. 32 (1989) 67-88
- [73] M.H. Lagrange, A.M. Huntz, J.Y. Laval, *Effect of yttrium on the microstructure and diffusion properties of  $\alpha$ -alumina*, Alloy Ann. Chim. Fr. 12 (1987) 9-21
- [74] F. A. Golightly, F. H. Stott, and G. C. Wood, *The Influence of Yttrium Additions on the Oxide Scale Adhesion to an Iron-Chromium-Aluminum alloy*, Oxidation of Metals, 10( 3), (1976) 164-187
- [75] K.P.R. Reddy, J. Smialek, A.R. Cooper,  *$^{18}\text{O}$  Tracer studies of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  scale formation on NiCrAl alloys*, Oxid. Met. 17 (1982) 429-449
- [76] G. Ben Abderazik, G. Moulin, A.M. Huntz; *Growth mechanism of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  scales developed on Fe Cr Al alloys*, Solid State Ionic, 22 (1987) 285-284
- [77] J.K Tien, F.S.Petit; Metall. Trans 3 (1972) 1587
- [78] T. Amano, S. Yajima, Y. Saito, *High Temperature Oxidation Behavior of Fe-20Cr-4Al Alloys with Small Additions of Cerium*, Trans Japa Inst. Metals. 20 (1979) 431-441
- [79] T.A Ramanarayanan, M. Raghavav, R. Petkowic-Luton, *Metallic Yttrium Additions of High Temperature Alloys: Influence on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Scale Properties*, Oxid. Metals, 22(3-4), (1984) 83-100
- [80] K. Messaoudi, A.M. Huntz, B.Lesage. *Residual Stresses in the Alumina Scale Developed on Some FeCrAl Alloys by High Temperature Oxidation*, Materials Science and Engineering A247 (1998) 248-262
- [81] B.C. Gates, Catalitic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York (1992) 322-326





Rys. 21 Zakres temperaturowy występowania poszczególnych faz tlenków glinu [81]

Ze wszystkich wymienionych faz tlenku, tylko faza  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  jest odmianą stabilną termodynamicznie o zwartej strukturze [81, 82]. Występowanie oraz powstawanie poszczególnych faz tlenku glinu jest nadal przedmiotem badań, a przedstawiane wyniki są dyskusyjne.

Zhou i Snyder [83] w swoich badaniach stwierdzili, że przemiana fazowa  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  w  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  odbywa się bez występowania fazy pośredniej  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Pecharroman [84] uważa, że  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  jest mieszaniną faz  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  i  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

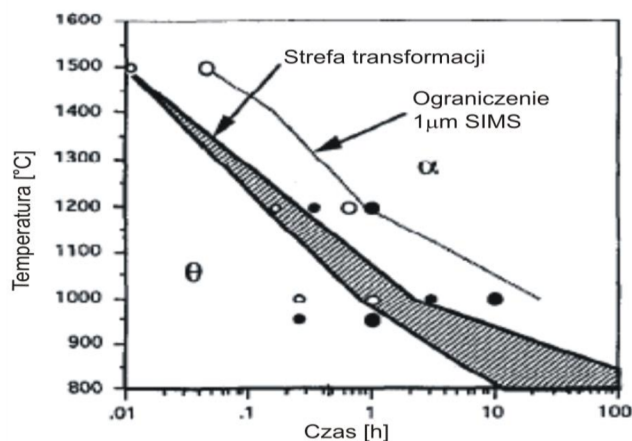
A. Pint [85] badając powstawanie tlenku glinu na polikrystalicznych stopach  $\beta\text{-NiAl}$ , utlenionych w temperaturze 1000 °C przez jedną godzinę wykazał, że powstawała faza  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  oraz niewielka ilość fazy  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Dalsze utlenianie (50 godzin) prowadziło do transformacji niestabilnej fazy  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  do fazy stabilnej  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Szybkość tej transformacji zależała od temperatury oraz czasu procesu utleniania (rys. 22). Dodatki stopowe w postaci itru oraz cyrkonu oddziaływały spowalniająco na ten proces. Przykładowo domieszkowanie itrem spowodowało, że po 100 godzinach utleniania w 1000 °C nadal występowała w niewielkich ilościach faza  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

[82] P. Gassmann, R. Franczy, H. Ibach, *Investigations on Phase Transitions within Thin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Layers on NiAl (001) — HREELS on Aluminium Oxide Film*, Surf. Sci. 319 (1994) 95 -101

[83] R-S. Zhou, R.L. Snyder, *Structures and transformation mechanisms of the, and transition aluminas*, Acta. Cryst. (1991) B47 617-630

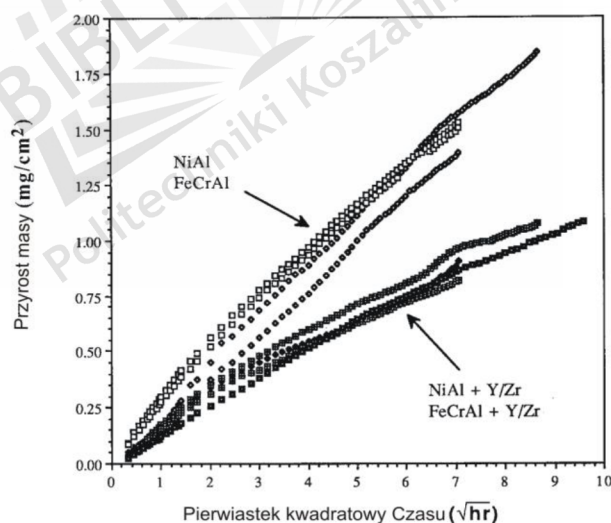
[84] C. Pecharroman, I. Sobrados, J. E. Iglesias, T. González-Carreño, and J. Sanz, *Thermal Evolution of Transitional Aluminas Followed by NMR and IR Spectroscopies*, J. Phys. Chem. B, 103 (30), (1999) 6160 – 6170

[85] B.A. Pint, J.L. Martin, L.W. Hobbs, *The oxidation mechanism of  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  scales*, Solid State Ionics 78 (1995) 99-107



Rys. 22. Zależność czasowo – temperaturowa występowania przemian fazowych pomiędzy  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  na stopach  $\beta$ -NiAl [84]

W innej pracy [86], dotyczącej badań stopów czystych i domieszkowanych FeCrAl oraz  $\beta$ -NiAl wykazano, że ich utlenianie w temperaturze 1200 °C oraz 1500 °C przebiega w wyniku dordzeniowej dyfuzji jonów tlenu, jak i jonów glinu w kierunku powierzchni. Wykazał ponadto, że domieszkowanie cyrkonem i itrem spowodowało spowolnienie narostu warstwy tlenkowej na skutek zahamowania odrdzeniowej dyfuzji jonów glinu.



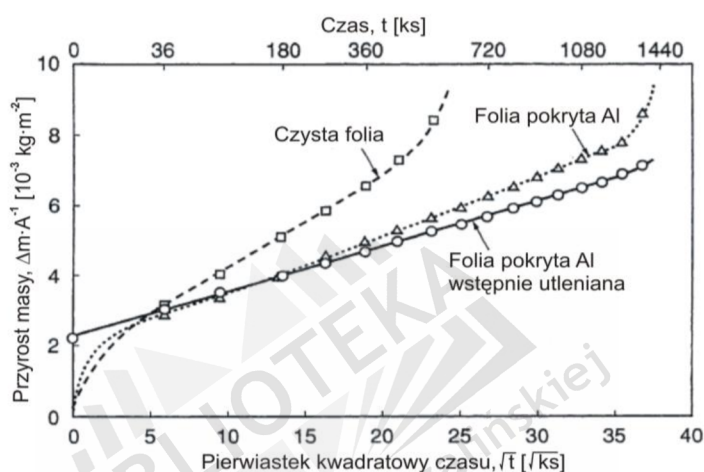
Rys. 23. Przyrosty masy próbek dla stopów FeCrAl,  $\beta$ -NiAl, czystych oraz domieszkowanych itrem lub cyrkonem, utlenianych izotermicznie [86]

Podobne badanie przeprowadził Andoh ze współautorami [87], na folii Fe-20Cr-5Al oraz Fe-19Cr-3Al naniesiono cieką warstwę glinu o grubości 1,1  $\mu\text{m}$ . Część z tych próbek

[86] B.A. Pint, J.L. Martin, L.W. Hobbs, <sup>18</sup>O/SIMS Characterization of the Growth Mechanism of Doped and Undoped  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Oxidation of Metals, 39(3-4), (1993) 167-195

[87] Atsushi Andoh, Shigeji Taniguchi, Toshio Shibata, High-Temperature Oxidation of Al-Deposited Stainless Steel Foils, Oxidation of Metals, 46(5-6), (1996) 481-502

poddano wstępnemu utlenianiu w temperaturze 900 °C przez 25 godzin. Następnie próbki poddano cyklicznemu utlenianiu w temperaturze 1100 °C w powietrzu przez 417 godzin. Z badań wynika że wolniejszemu utlenianiu ulegały próbki, na które osadzono dodatkową warstwę Al i poddano je wstępnemu utlenianiu (rys. 24). Stwierdzono też, że z początku powstawała faza  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, która w późniejszym etapie utleniania przeobraziła się do tlenku  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o ziarnach większych niż dla próbek poddanych wstępnemu utlenianiu. Autor stwierdził również istnienie pustych przestrzeni w tlenku  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> który uległ transformacji do  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



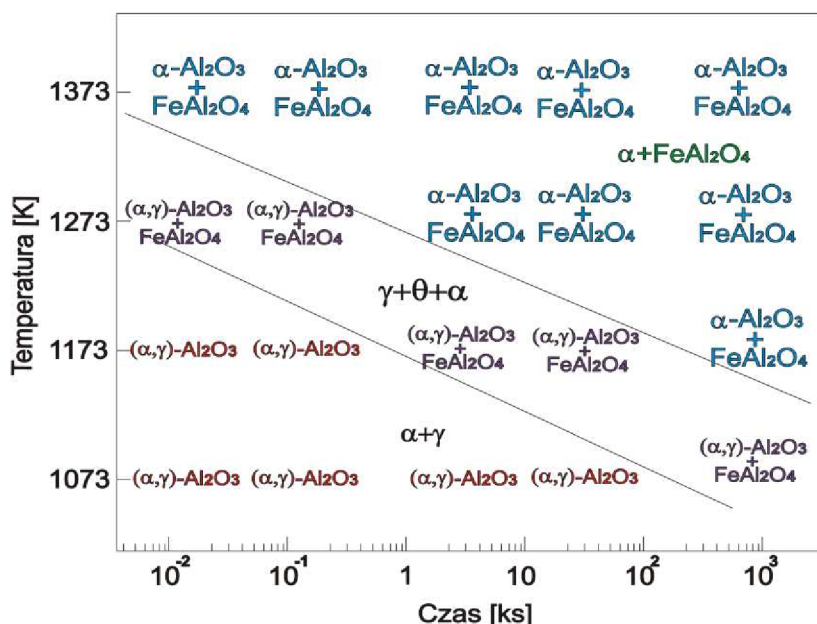
Rys. 24. Porównanie szybkości narostu masy próbek w trakcie utleniania; dla czystej folii, folii z dodatkową warstwą Al oraz folii z dodatkową warstwą Al, wstępnie utlenianej [87]

Z badań przeprowadzonych dla folii FeCrAl niemodyfikowanych [88] wynika, że przy odpowiednio dobranym czasie utleniania i warunkach temperaturowych można uzyskać fazy  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oraz  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Wzrost temperatury i czasu utleniania umożliwia uzyskanie tylko fazy  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, z której część przyjmuje postać spinelu FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (rys. 25).

Badania utleniania tlenku glinu w szerokim zakresie temperatur od 600 °C do 1250 °C wykazały [89], że w temperaturze 600 °C i 800 °C powstawała tylko faza  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zwiększenie temperatury do 1000 °C powodowało pojawienie się dwóch faz  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

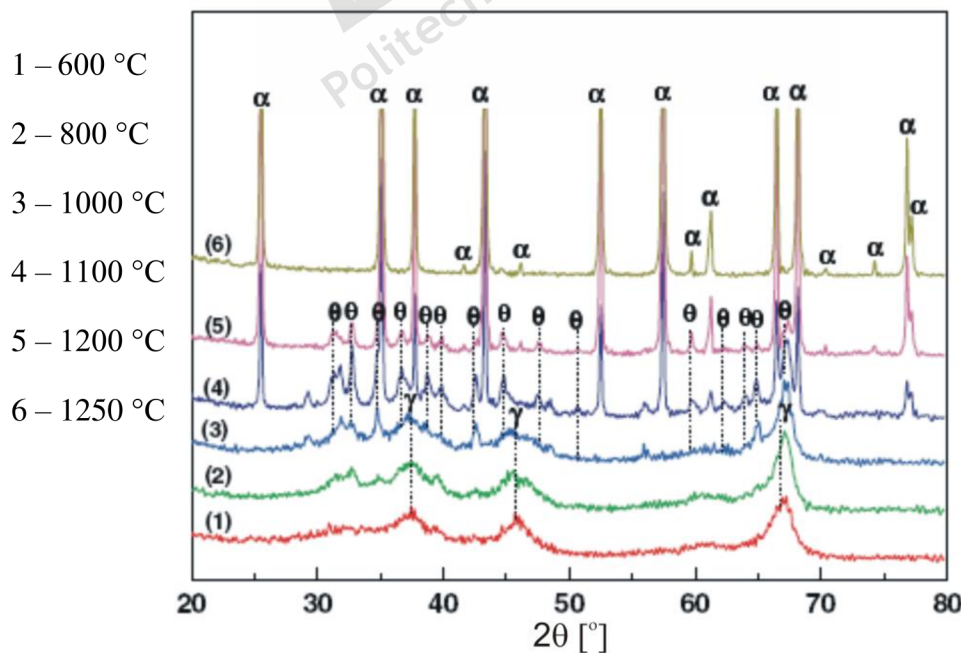
[88] Andoh Atsushi, Taniguchi Shigeji, *Improvement in the Oxidation Resistance of an Al-Deposited Fe–Cr–Al Foil by Preoxidation*, *Oxidation of Metals*, 58(5-6), (2002) 545-562

[89] Meng-Fei Luo, Ping Fang, Mai He, Yun-Long Xie, *Fluorescence spectroscopic study of the phase transformation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at high temperatures*, *Phys. Stat. Sol.*, 203(8), (2006) 2065–2072



Rys. 25. Diagram czasowo temperaturowy powstawania poszczególnych faz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [88]

Z badań za pomocą XRD i spektroskopii fluorescencyjnej wynika że wzrost intensywności fazy  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  jest równoznaczny ze wzrostem temperatury aż do osiągnięcia maksimum przy  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  (rys. 26). Badania wykazały również, że w temperaturze  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  następował całkowity zanik fazy  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a udział fazy  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  zmniejszał się kosztem pojawiającego się tlenku  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Od temperatury  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  występowała na powierzchni już tylko  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (rys.26).



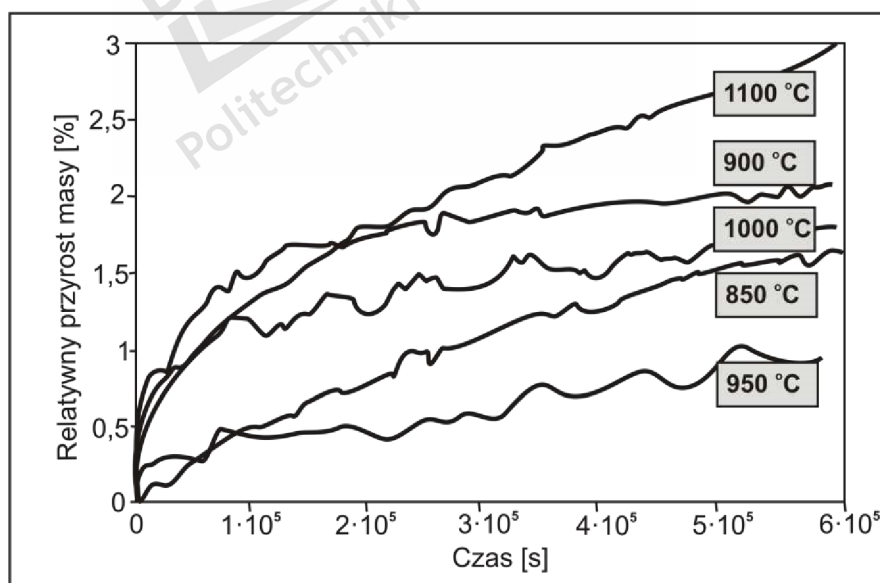
Rys. 26. Wykresy analiz XRD dla tlenków poddanych różnym temperaturom kalcynacji [89]



W oparciu o analizę przemian fazowych stwierdzono, że faza  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  przechodziła przemianę do fazy  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , poprzez pośrednią transformację do fazy  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . W niewielkim stopniu występowała też bezpośrednia transformacja fazy  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  do  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

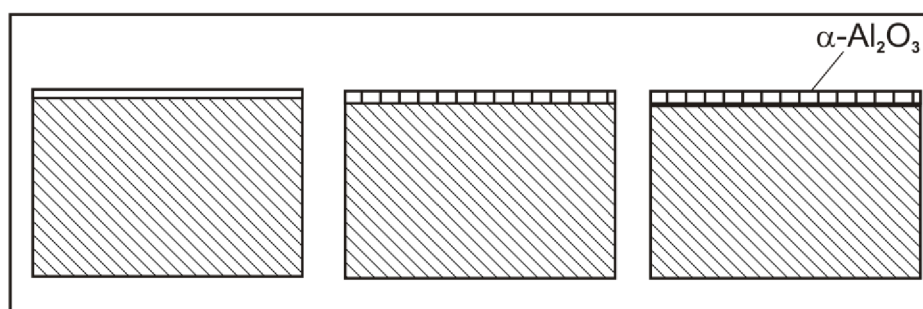
Utlenianie próbek wykonanych ze stali Fe-20Cr-5Al domieszkowanej cerem i lantanem w syntetycznym powietrzu przeprowadzone przez E.Andrieu i współautorów [90] wykazało, że w niektórych temperaturach przyrost masy tlenku był większy niż w innych dla tych samych długości trwania procesu utleniania (168 godzin). Najwyższe przyrosty w początkowym czasie są widoczne dla temperatur 900 °C, 1000 °C, 1100 °C. Jednakże po około 12 godzinach utleniania następowało spowolnienie procesu w przypadku temperatury 1000 °C. W sumarycznym rozrachunku przyrost warstwy był wyższy w temperaturze 900 °C niż w temperaturze 1000 °C. Niższe przyrosty procentowe masy powstawały w temperaturze 850 °C, a najmniejsze w 950 °C. (rys. 27).

Z prac dotyczących porównania przyrostów masy warstwy tlenkowej uzyskiwanej poprzez utlenianie w suchym i wilgotnym powietrzu [90] wynika, że w 950 °C w suchym powietrzu na powierzchni stali tworzyła się ciągła cienka warstwa tlenku  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (rys. 28), natomiast w wilgotnym powietrzu krystalizowała początkowo faza  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a następnie przy powierzchni tworzyła się dodatkowo faza  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Potwierdzono również przemianę fazy  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  do  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  wraz z wydłużeniem czasu utleniania (rys. 29).

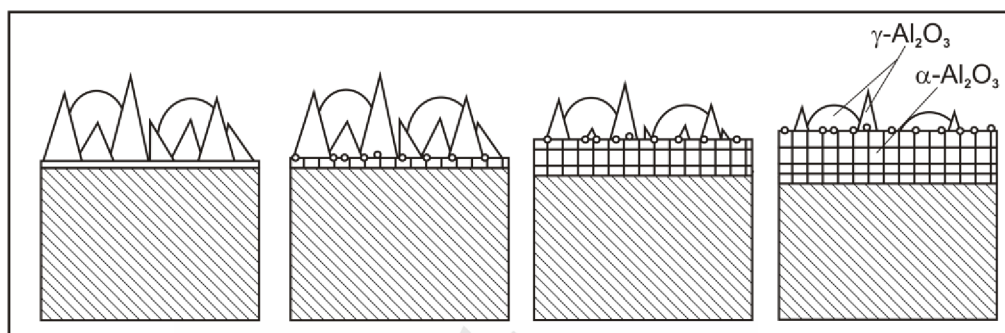


Rys.27. Przyrosty masy warstwy tlenkowej na powierzchni stali FeCrAl utlenianej przez 168 godzin w różnych temperaturach [90]

[90] E. Andrieu, A. Germidis, R. Molins, *High Temperature Oxidation of Thin FeCrAl Strips*, Materials Science Forums, 251-254 (1997) 357-364



Rys. 28. Schemat powstawania warstwy tlenkowej dla 950 °C w suchym powietrzu [90]



Rys. 29. Schemat powstawania warstwy tlenkowej w 950 °C w wilgotnym powietrzu [90]

W podsumowaniu można stwierdzić że:

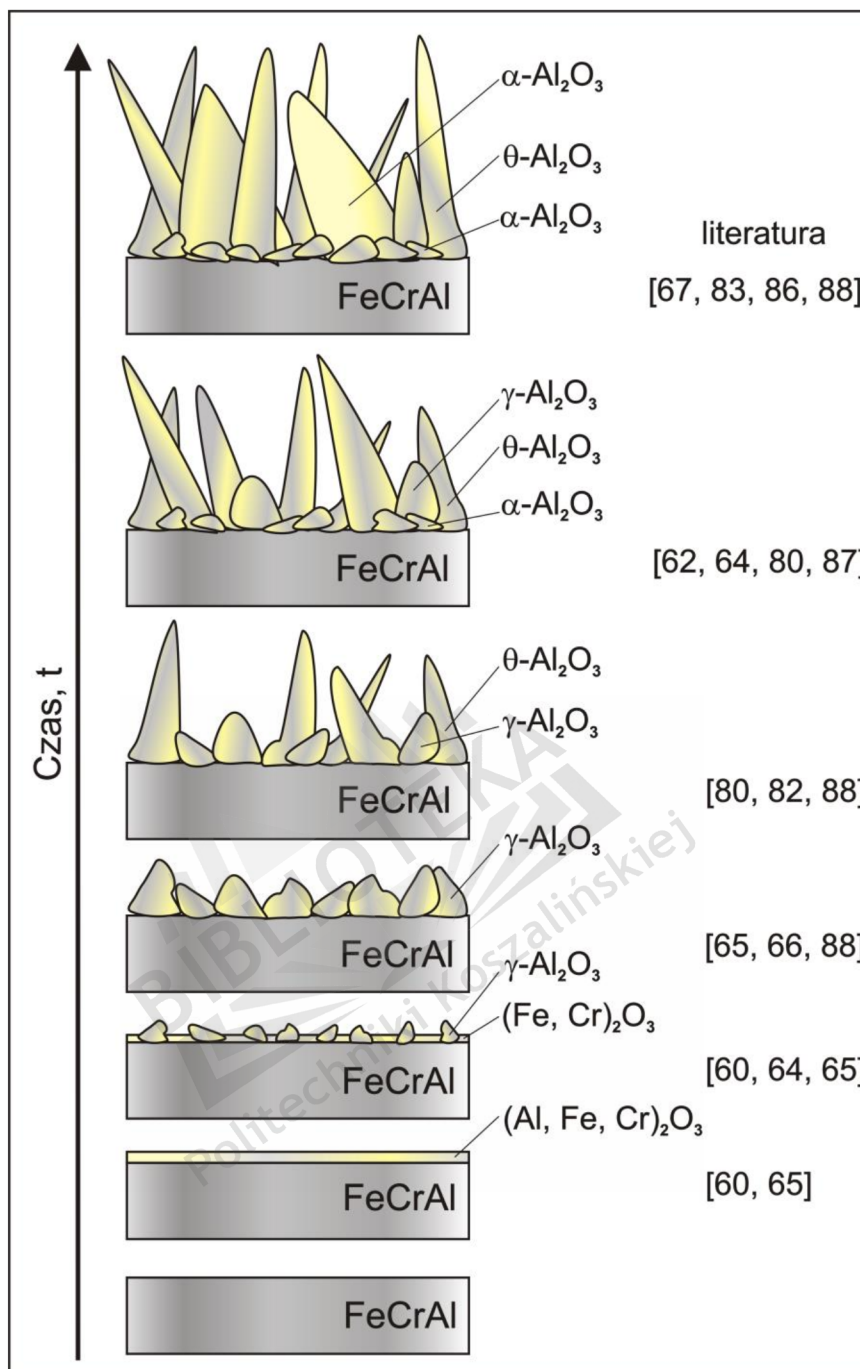
- Utlenianie stali FeCrAl przebiega zgodnie z prawem parabolicznym. Występuje gwałtowny narost warstwy tlenkowej w początkowej fazie procesu, a w późniejszym czasie następuje jego stabilizacja
- Proces utleniania stali FeCrAl przebiega w trzech etapach – w pierwszym następuje powstawanie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aż do czasu całkowitego przereagowania glinu (278 godzin), następnie z racji powinowactwa chromu do tlenu powstaje  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , aż do wystąpienia krytycznego stężenia chromu w stopie (1416 godzin). Po tym czasie następuje gwałtowny wzrost przyrostu masy, wynikający z utleniania żelaza jako głównego składnika stopu.
- Stale z zawartością glinu posiadają bardzo dobre właściwości antykorozyjne, ponieważ na powierzchni tworzy się warstwa pasywacyjna ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), która nawet w przypadku uszkodzenia ma zdolność do odtwarzania się
- Tlenki glinu powstające w procesie utleniania stopów z zawartością glinu występują jako fazy przejściowe ( $\gamma$ ,  $\theta$ ,  $\delta$ ) oraz faza stabilna ( $\alpha$ ). Powstawanie poszczególnych faz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  przebiega w schemacie transformacji od  $\gamma$  do  $\theta$ , następnie od  $\theta$  do  $\alpha$ . Jednakże w niskich temperaturach utleniania, w zakresie 700 °C, w początkowym okresie tworzy się tlenek  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , następnie  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  która przechodzi bezpośrednią transformację z  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  do  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . W temperaturze utleniania powyżej 1100 °C

powstaje tylko faza stabilna  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Należy dodać, że wysokość temperatury decyduje o szybkości transformacji poszczególnych odmian tlenku do fazy  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

- Nie ma jednoznacznej interpretacji mechanizmu utleniania. Jedni autorzy opowiadają się za odrodzeniową dyfuzją jonów glinu, a inni za dordzeniową dyfuzją jonów tlenu. Jeszcze inni są za jednoczesnym występowaniem obydwu mechanizmów
- W początkowym czasie utleniania stopów FeCrAl tworzą się tlenki  $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ , które ułatwiają zarodkowanie kryształów  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Dodatki stopowe w postaci itru przyczyniają się głównie do dordzeniowej dyfuzji jonów tlenu, powodując spowolnienie przyrostu warstwy tlenkowej oraz postawanie mniejszych zarodków (krystalitów)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Na podstawie literatury opracowano model narostu warstwy tlenkowej na stali FeCrAl, utlenianej w wysokich temperaturach (rys. 30).





Rys. 30. Model powstawania warstwy tlenkowej na stali FeCrAl poddanej wysokotemperaturowemu utlenianiu



## Tezy i cele pracy

Analiza wykazała, że jest duże zainteresowanie stalami będącymi głównie stopami żelaza, chromu i glinu ze względu na ich właściwości i możliwości stosowania.

Stale żaroodporne i żarowytrzymałe FeCrAl posiadają bardzo dobre właściwości antykorozyjne, na skutek tworzenia się ochronnej warstwy tlenku glinu, która posiada zdolność do odtwarzania się w przypadku uszkodzenia lub złuszczenia. Dodatkowo, warstwa tlenkowa tworząca się na powierzchni ma strukturę krystaliczną o bardzo dobrym rozwinięciu powierzchni. Pomimo dużych rozbieżności w doniesieniach literaturowych dotyczących budowy i mechanizmu powstawania warstw tlenkowych, można przypuszczać, że odpowiedni dobór warunków procesu utleniania (w tym przypadku obróbki cieplnej) pozwoli na kontrolowany przyrost warstwy tlenkowej, o zdefiniowanym składzie i strukturze.

Mając na uwadze technologie osadzania nośników katalitycznych w postaci tlenkowej metodami *washcoating* na rdzeniu metalowym, można zadać sobie pytanie, czy jest możliwe uzyskanie innej, mniej materiałochłonnej metody otrzymywania nośników fazy aktywnej reaktorów katalitycznych wykonanych na bazie folii stalowej. Rozpatrując wyniki przeprowadzonych do tej pory badań rozpoznawczych autor stawia następujące tezy pracy:

- 1. Warstwy tlenkowe otrzymywane na drodze wysokotemperaturowego utleniania stali FeCrAl w regulowanej atmosferze Ar + O<sub>2</sub>, będą zintegrowanymi z podłożem warstwami o dobrze rozwiniętej powierzchni i kontrolowanym składzie fazowym.**
- 2. Uzyskane warstwy mogą być wykorzystane jako stabilny nośnik fazy aktywnej w układach katalitycznych konwerterów samochodowych.**

W celu zweryfikowania wymienionych tez zaplanowano przeprowadzenie następujących badań:

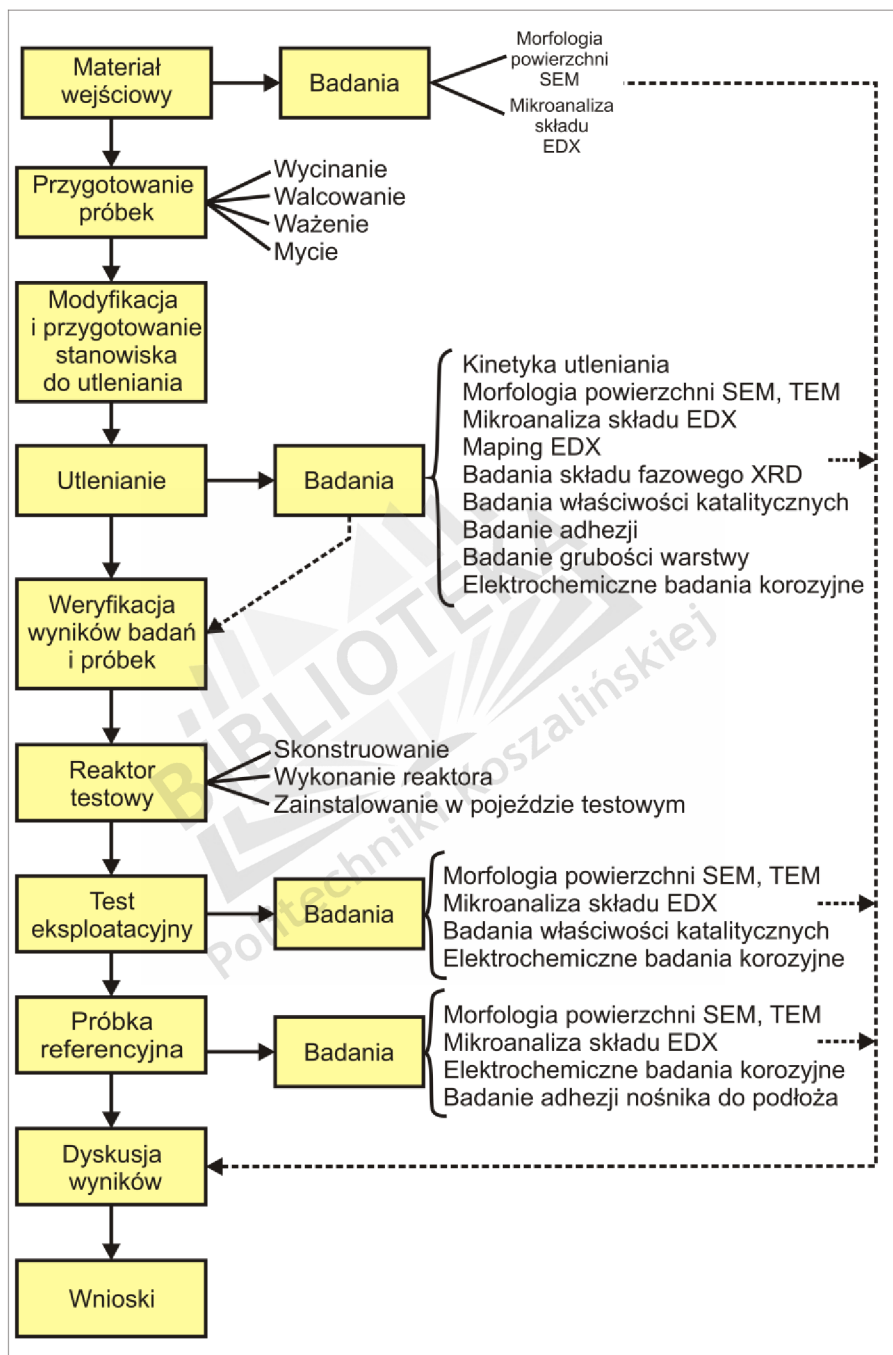
- utlenianie próbek wykonanych z folii stalowej FeCrAl w piecu umożliwiającym kontrolowanie warunków temperaturowych oraz składu atmosfery utleniającej
- przeprowadzenie badań morfologii powierzchni za pomocą mikroskopu skaningowego SEM
- przeprowadzenie badań struktury oraz budowy warstw za pomocą TEM
- przeprowadzenie badania składu powierzchni uzyskanych warstw za pomocą EDX

- wykonanie testu aktywności katalitycznej uzyskanych warstw z wykorzystaniem reakcji testowej alkoholu wzorcowego.
- badania adhezji uzyskanych warstw za pomocą *scratch-testu* wykonanego na stanowisku CSM Revetest RST, oraz grubości metodą *Kalotestu*
- badania właściwości korozyjnych układu warstwa tlenkowa-podłoże stalowe metodami elektrochemicznymi
- przeprowadzenie testu eksploatacyjnego w celu weryfikacji przydatności otrzymanego nośnika do zastosowań w samochodowych konwerterach dopalania spalin
- przeprowadzenie badań morfologii powierzchni, analizy składu, korozyjnych oraz *scratch-test'u* dla próbki referencyjnej pobranej z samochodowego reaktora dopalania spalin typu *Oxicat*.



## II. Część doświadczalna

W celu realizacji tematu badawczego ustalono zakres prac eksperymentalnych, który przedstawiono za pomocą schematu (rys. 31).



Rys. 31. Schemat związany z realizacją części doświadczalnej pracy

W pracy eksperymentalnej można wyróżnić trzy główne etapy. Pierwszy, związany jest z badaniem materiału użytego w eksperymencie (folia ze stali 0H20J5) oraz przygotowaniem próbek i stanowiska do wykonania procesu utleniania folii. Drugi dotyczy utleniania folii stalowej i badań właściwości uzyskanych warstw tlenkowych. Trzeci etap związany jest

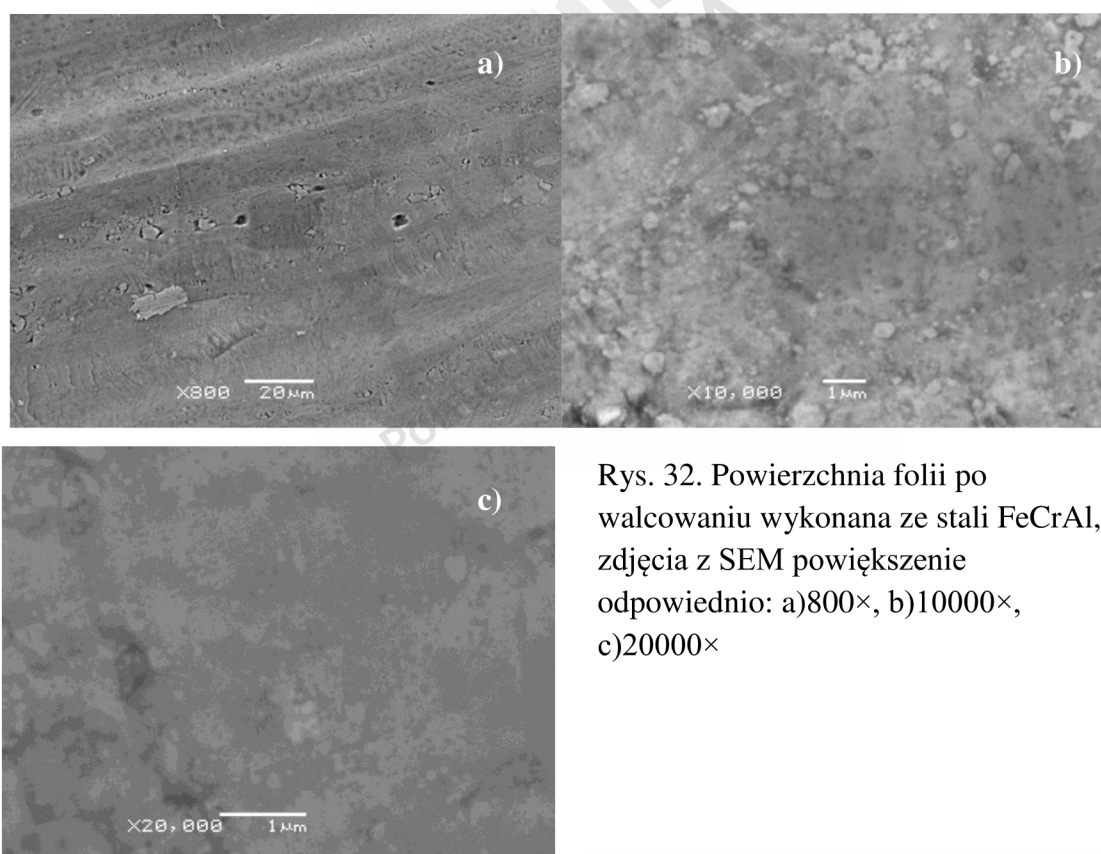
z przygotowaniem i przeprowadzeniem testu eksploatacyjnego, mającego na celu weryfikację przydatności uzyskanych warstw do zastosowań w samochodowych reaktorach katalitycznych.

## 7. Materiał badany

### 7.1 Charakterystyka stali

Materiałem z którego wykonano próbki do badań była stal żaroodporna niskowęglowa ferrytyczna, (FeCrAl) o symbolu 0H20J5. W badaniach stosowano folię o grubości 0,05 mm i szerokości 75 mm. Stal była walcowana na zimno. Stal według producenta zawierała oprócz żelaza 19,5-20% chromu, 4,6-5% glinu, 0,02% węgla, i innych pierwiastków 0,02%.

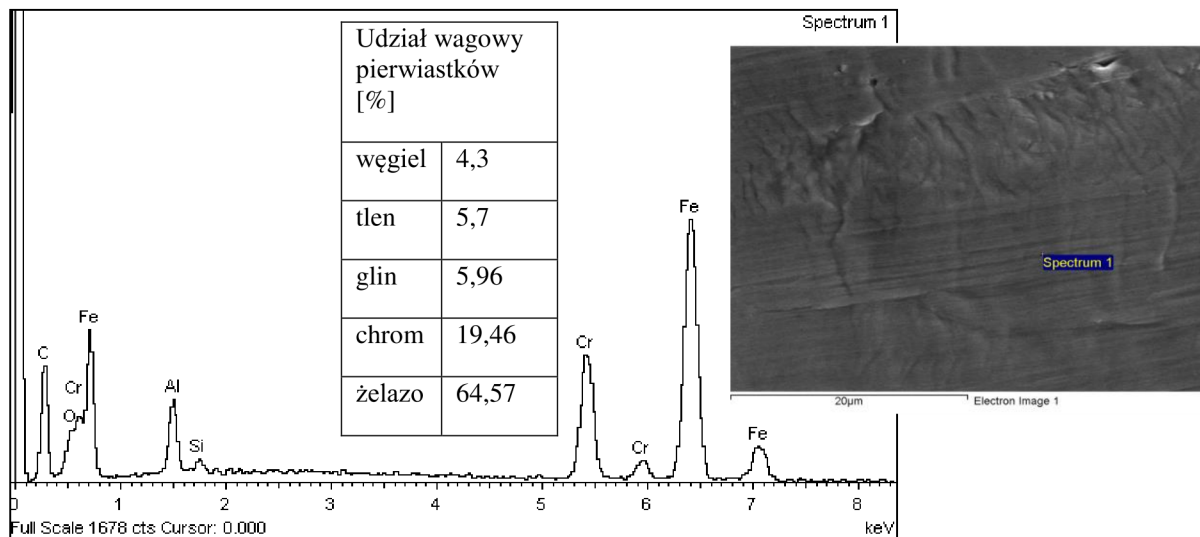
Analiza powierzchni folii walcowanej wykonana za pomocą SEM charakteryzowała się występowaniem przetłoczeń, poprzecznych zawalowań, wtrąceń, drobin metalicznych i rzadzisz.



Rys. 32. Powierzchnia folii po walcowaniu wykonana ze stali FeCrAl, zdjęcia z SEM powiększenie odpowiednio: a)800×, b)10000×, c)20000×

Mikroanaliza składu, przeprowadzona metodą EDX wykazała mniejsze udziały procentowe poszczególnych składników stopowych w stosunku do specyfikacji producenta. Przyczyną może być duża wartość sygnału pochodząca od węgla (4,3%) (rys. 33), która ma wpływ na obniżenie sygnałów pochodzących od pozostałych składników. Po wprowadzeniu poprawki na zmniejszenie udziału węgla do wartości podanej przez producenta

(tj. 0,02% wag), udział poszczególnych składników nie różnił się znacząco od wartości podanej w specyfikacji.



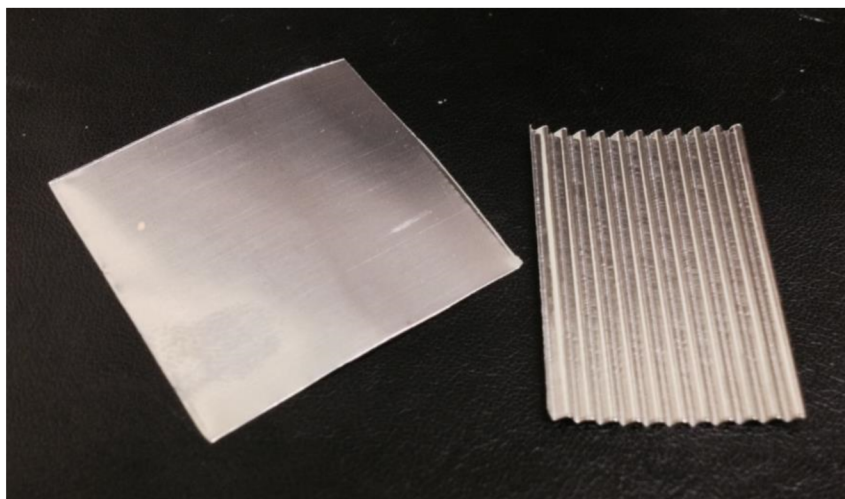
Rys. 33. Analiza EDX folii wykonanej z FeCrAl

## 7.2 Przygotowanie próbek do badań

Z folii stalowej o grubości 0,05 mm wycinano próbki (listki) o rozmiarach 35 mm x 35 mm. Część z nich została poddana walcowaniu (rys. 35), aby uzyskać efekt plisowania. W tym celu zbudowano walcarkę, w której zastosowano dwa karbowane walce z możliwością regulacji odstępów między nimi (rys. 34). Próbki plisowane i gładkie poddawano procesowi mycia w myjkach ultradźwiękowych w kilku etapach. Pierwsze dwa etapy dotyczyły mycia w roztworach alkalicznych o różnych stężeniach, podgrzanych do temperatury 40 °C. Następnie po opłukaniu próbki ponownie myto w myjce ultradźwiękowej wypełnionej zdemineralizowaną i zdejonizowaną wodą podgrzaną do 50 °C. Ostatnie płukanie prowadzono w zimnej wodzie zdejonizowanej, po czym suszono sprężonym powietrzem. Próbki przechowywano w eksykatorze wypełnionym żelazem krzemionkowym.



Rys. 34. Walcarka do wykonywania pokarbowanej folii



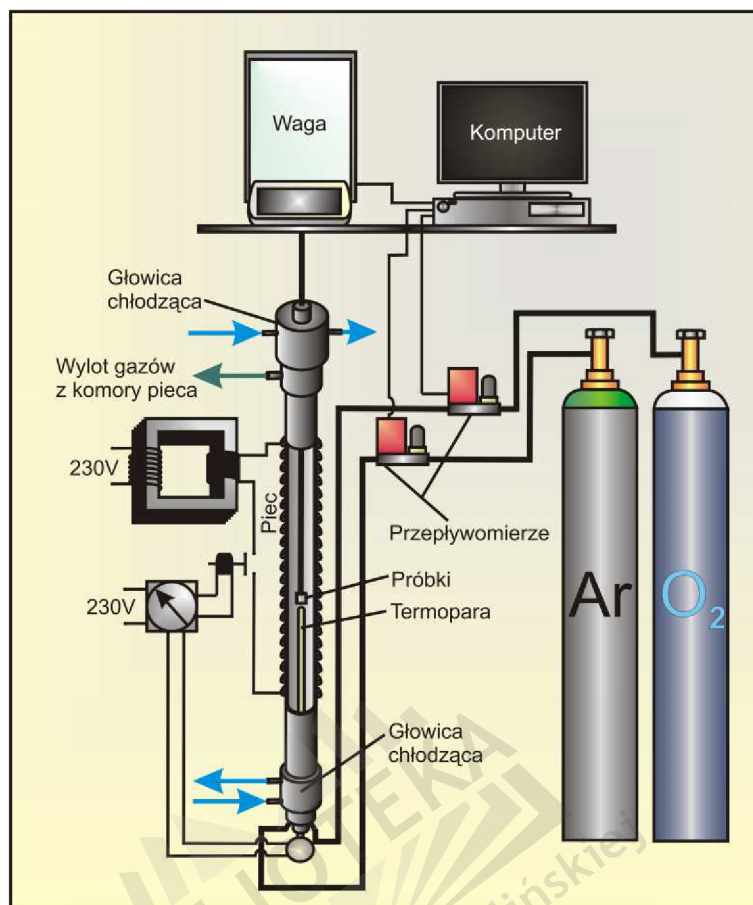
Rys. 35. Próbkki gotowe do utleniania (karbowana i płaska)

## 8. Utlenianie wysokotemperaturowe folii FeCrAl

### 8.1 Aparatura do utleniania folii

Utlenianie próbek prowadzono w aparaturze umożliwiającej zastosowanie regulowanego składu atmosfery, a także utrzymanie dostatecznie wysokiej oraz stabilnej i kontrolowanej temperatury. Dodatkowo zastosowano system wagowy z możliwością dokonywania pomiarów przyrostów masy próbek w trakcie ciągłego utleniania. Zbudowano piec rurowy (rys. 36), do którego atmosferę utleniającą podawano od spodu, a mieszanie się gazów następowało w głowicy wlotowej i strefie początkowej pieca. Od dołu, tuż pod próbkami zamocowano termoparę platynowo-rodową. Próbkki umieszczano w koszu podwieszonym do wagi, za pomocą której na bieżąco, w określonych interwałach czasowych dokonywano pomiarów masy próbki. Między piecem a wagą znajdowały się głowice chłodzące. Układ regulacji zasilania elektrycznego wyposażono w regulator umożliwiający stabilizację temperatury z dokładnością do  $\pm 0,1$  °C. Przepływ i skład atmosfery kontrolowano za pomocą dwóch przepływomierzy sterowanych komputerem.





Rys. 36. Schemat stanowiska do utleniania

## 8.2 Czynniki wpływające na utlenianie

Utlenianie folii metalowej zależy głównie od czynników procesowych i materiałowych. Czynniki procesowe decydują głównie o kinetyce wzrostu warstwy. Są to:

- temperatura – która ma wpływ na otrzymanie różnych odmian fazowych tlenku glinu, a także decyduje o przyroście masy tlenkowej
- zawartość utleniacza w atmosferze utleniającej – jego ilość ma wpływ na szybkość reakcji procesu utleniania [91]
- czas procesu – który podobnie jak temperatura wpływa na przyrost warstwy tlenkowej, a także na powstawanie różnych odmian fazowych tlenku glinu.

Czynniki materiałowe decydują o strukturze i składzie warstwy tlenkowej. Są to:

- obecność innych związków zawartych w medium gazowym (pary wodnej, dwutlenku węgla, siarki) zaburzających strukturę uzyskiwanych warstw
- szybkość przepływu medium utleniającego – może mieć wpływ na dostęp utleniacza do warstwy przypowierzchniowej, i odpowiada za wymianę oksydantu w tej warstwie

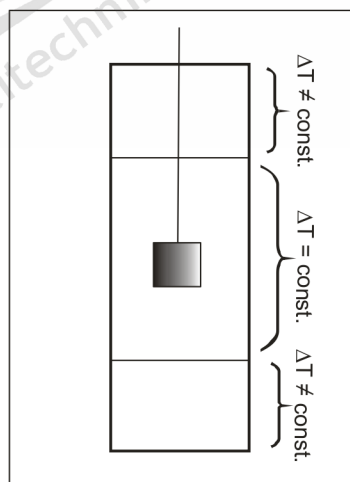
[91] Stanisław Morowiec, Teodor Weber, *Korozja gazowa metali*, Wydawnictwo Śląsk 1975r.

- zawartość glinu w stali FeCrAl, oraz rozmieszczenie wydzielen pierwiastków stopowych – może mieć znaczący wpływ na przebieg procesu utleniania
- Szybkość dyfuzji jonów glinu w stali może wpływać na szybkość wzrostu warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  niż po kilku godzinach trwania procesu.

### 8.3 Założenia w eksperymencie utleniania

Biorąc pod uwagę czynniki mogące mieć wpływ na proces utleniania, przyjęto następujące założenia w eksperymencie:

- temperaturę procesu ustalono na poziomie umożliwiającym otrzymanie zróżnicowanych faz tlenku glinu, w zakresie od  $840\text{ }^\circ\text{C}$  do  $860\text{ }^\circ\text{C}$
- w celu zminimalizowania wpływu innych oksydantów ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ) na proces utleniania, zastosowano atmosferę regulowaną o składzie: argon i tlen o udziale tlenu 40%, 50%, 60%, 70% (nastawy na przepływomierzach)
- czas trwania procesu ustalono na 22 godziny, a pomiarów przyrostu masy próbki dokonywano co godzinę
- w celu zapewnienia jednorodności termodynamicznej w strefie grzejnej, tak dobrano długość rury pieca (95cm) w stosunku do dolnej i górnej strefy chłodzenia, aby możliwe było utlenianie w strefie, w której  $\Delta T = \text{constans}$  (rys. 37). Takie skonfigurowanie wyeliminowało fluktuację ciśnienia atmosfery utleniającej



Rys. 37. Schemat ilustrujący umieszczenie próbki w stabilnej temperaturowo strefie pieca

- próbki przed procesem utleniania poddano dokładnemu oczyszczeniu
- włączenie przepływu środka utleniającego (tlenu) następowało po osiągnięciu założonej wstępnie temperatury procesu.



## 8.4 Uproszczenia w eksperymencie badawczym

Prace eksperymentalne przeprowadzono przyjmując następujące uproszczenia:

- pominięto straty i wahania temperatur, ponieważ termoparę umieszczono tuż pod próbką, co dało dokładny obraz temperatury istniejącej w piecu
- pominięto różnicę w powierzchni próbek, za wartość stałą przyjęto uśrednioną powierzchnię wyliczoną z wymiarów geometrycznych (wartość przyrostu masy rozpatrywano w jednostce  $1 \text{ cm}^2$  powierzchni)
- pominięto wpływ reologii powierzchni folii na proces utleniania, przyjmując że próbki są jednakowo wykonane, bez wtrąceń i zagęszczeń pierwiastków stopowych
- przyjęto, że mechanizm dyfuzji Al i Cr jest stały dla jednego rodzaju stopu
- przyjęto, że proces oczyszczania próbek przed utlenianiem jest powtarzalny, nie pozostawia żadnych zanieczyszczeń mogących mieć wpływ na wynik eksperymentu
- pominięto zakłócenia wynikające z chwilowego wyłączenia przepływu gazu, oraz wyłączenia elementu grzejnego pieca na czas pomiaru masy próbki (kilka sekund).

## 8.5 Wyliczenia wstępne, oraz nastawy w procesie utleniania.

Wymiary geometryczne próbek:

Długość – 35 mm

Szerokość – 35 mm

Grubość – 0,05 mm

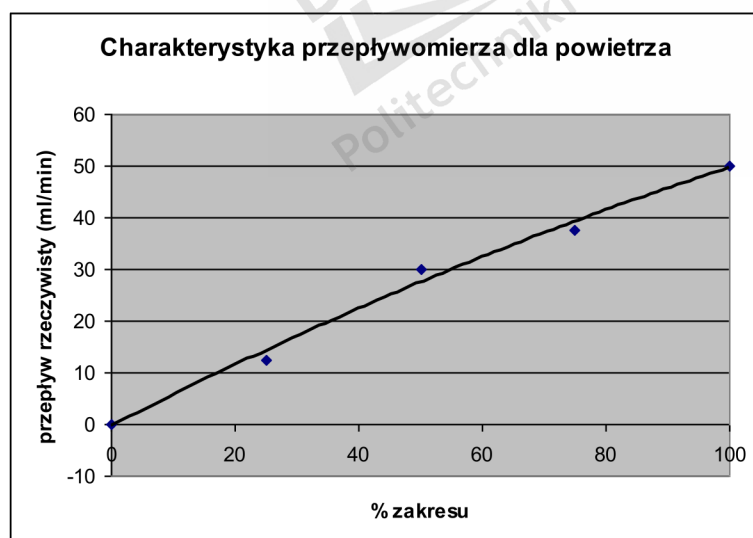
Średnią masę próbek oraz powierzchnię próbek wyliczono mierząc 10 losowo wybranych próbek z pakietu zawierającego kilkaset sztuk. W Tabl. 5 przedstawiono wyniki pomiarów.

Tabl.5 Pomiary masy oraz wyliczenia powierzchni dla losowo wybranych próbek

Nr próbki	Masa, g	Powierzchnia, mm <sup>2</sup>
1	0,41935	2446,91
2	0,42108	2459,62
3	0,43543	2540,73
4	0,41432	2417,56
5	0,40766	2378,69
6	0,41062	2395,97
7	0,42706	2491,89
8	0,43113	2515,64
9	0,42247	2465,11
10	0,43557	2541,55
wartości śr.	<b>0,422469</b>	<b>2465,1</b>

Czas procesu utleniania – 22h.

Przeliczenia na wartości rzeczywistego udziału tlenu zostały wykonane po kalibracji przepływomierza dla powietrza.



Tabl.6 Kalibracja przepływomierza [92]

Kalibracja przepływomierza dla powietrza ( $\pm 0,01$ ml/min)	
%	ml/min
100	50,02
75	37,45
50	29,98
25	12,51
0	0

Rys. 38. Kalibracja przepływomierza dla powietrza

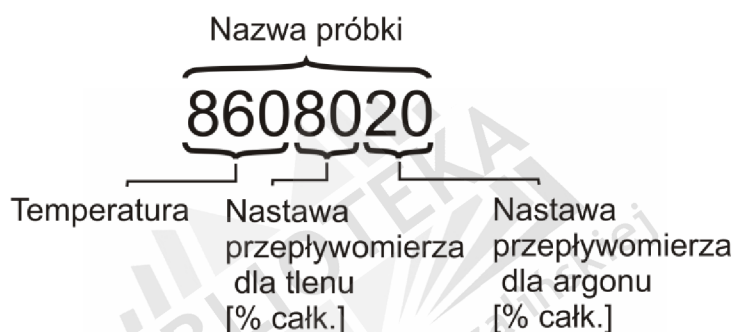
Współczynniki korekcyjne podawane przez producenta przepływomierzy [92] wynoszą dla tlenu – 0,949407, dla argonu – 1,40.

[92] Instrukcja obsługi dołączona do przepływomierzy firmy Bronkhorst

Tabl.7. Określenie procentowego udziału tlenu dla poszczególnych nastaw przepływomierzy

Wskaźniki przepływomierzy		Przepływy, [ml/min]		Przepływ sumaryczny, Ar+O <sub>2</sub> , [ml/min]	% O <sub>2</sub>
Ar	O <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub>		
20	80	15,94	39,29	55,24	71,1
30	70	23,73	35,08	58,82	59,6
40	60	31,20	30,65	61,86	49,6
50	50	38,36	26,01	64,38	40,4

Systematyka opisu próbek:



Tabl. 8. Zestawienie wszystkich nastaw w procesie utleniania wraz z nazewnictwem próbek

%Nast. (udz. % O <sub>2</sub> )	80%	70%	60%	50%
temp. [°C]	(40,4%)	(49,6%)	(59,6%)	(71,1%)
840	8405050	8406040	8407030	8408020
850	8505050	8506040	8507030	8508020
860	8605050	8606040	8607030	8608020

Do planowania eksperymentu wykorzystano komputerowy program Experiment Planer 1.0. Program ten opracowano w Politechnice Koszalińskiej, i wykorzystywany jest do planowania eksperymentów rozpoznawczych i właściwych oraz identyfikacji funkcji i analizy modelu matematycznego obiektu badań.

Wykorzystano plan rotabilny pięciopoziomowy [93, 94, 95], w którym wprowadzono czynniki wejściowe (Tabl. 9) oraz czynnik wynikowy eksperymentu.

[93] L. Kukielka, *Podstawy badań inżynierskich*, Wydawnictwo Uczelniane Wyższej Szkoły Inżynierskiej, Koszalin, 2000

Tabl. 9. Czynniki wejściowe

Lp.	Symbol	Jednostka	Opis czynnika	Wartości zadane
1	t	h	Czas utleniania	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22
2	T	°C	Temperatura procesu utleniania	840, 850, 860,
3	U	%	Udział tlenu w atmosferze utleniającej	40.4, 49.6, 59.6, 71.1

Czynnikiem wyjściowym (wynikowym) jest masa (M) tlenku otrzymana w procesie odniesiona do jednego cm<sup>2</sup> powierzchni, [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ].



[94] L. Kukielka, *Planeks-Stat. Planowanie eksperymentu, statystyczne opracowanie wyników oraz identyfikacja i analiza modelu matematycznego obiektu badań, program komputerowy*, ZMiUR, WSiInż., Koszalin 1987-90

[95] S. Kukielka, *Experiment Planner 1.0 – komputerowy program planowania eksperymentów rozpoznawczych i właściwych oraz identyfikacji i analizy modelu matematycznego obiektu badań*, Koszalin 2002

Macierz eksperymentu:

Tabl. 10. Postać zakodowana

Lp.	t, h	T, [°C]	U, [%]
1	-1	-1	-
2	1	-1	-
3	-1	1	-
4	1	1	-
5	-1	-1	+
6	1	-1	+
7	-1	1	+
8	1	1	+
9	1,6818	0	0
10	-1,6818	0	0
11	0	1,6818	0
12	0	-1,6818	0
13	0	0	1,6818
14	0	0	-1,6818
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

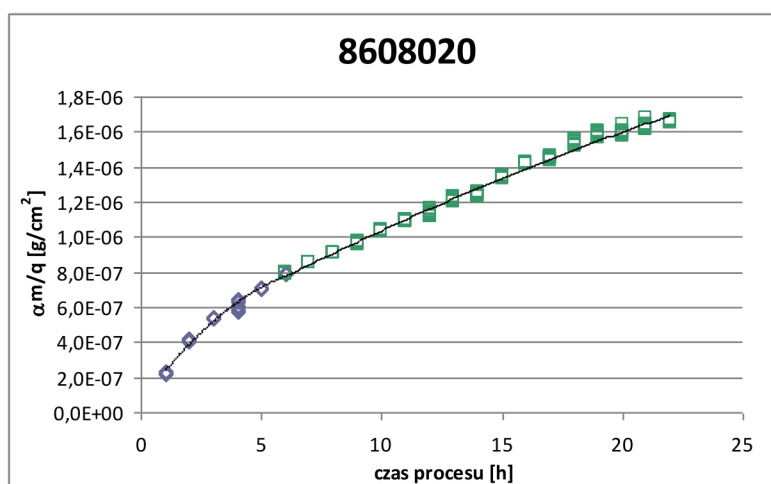
Tabl.11. Postać odkodowana

Lp.	t, h	T, [°C]	U, [%]
1	5	840	49,6
2	18	840	49,6
3	5	860	49,6
4	18	860	49,6
5	5	840	59,6
6	18	840	59,6
7	5	860	59,6
8	18	860	59,6
9	22	850	49,6
10	1	850	49,6
11	12	860	49,6
12	12	840	49,6
13	12	850	71,1
14	12	850	40,4
15	12	850	49,6
16	12	850	49,6
17	12	850	49,6
18	12	850	49,6
19	12	850	49,6
20	12	850	49,6

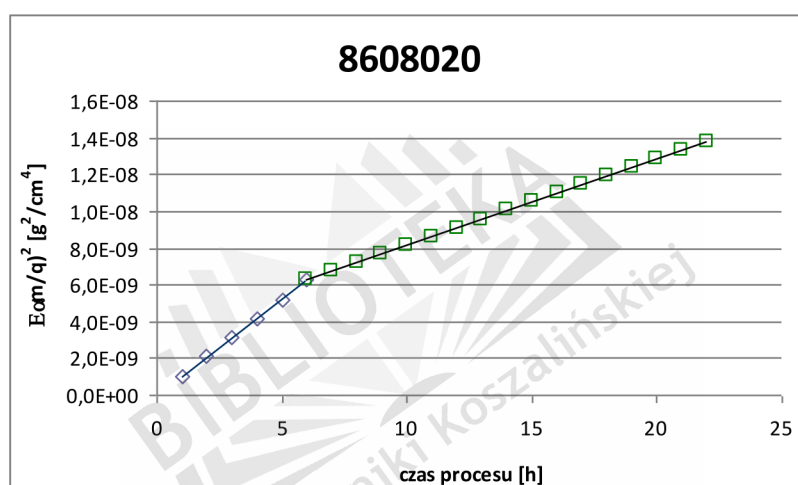
Po przeprowadzeniu eksperymentu, tabela została wypełniona oraz przeprowadzono dalsze obliczenia.

## 8.6 Wyniki badania kinetyki utleniania

Przykładowe wykresy przyrostu masy folii oraz krzywą kinetyczną utleniania, dla próbki utlenionej w 860 °C i przy udziale tlenu w atmosferze utleniającej wynoszącym 71,1% przedstawiono na rysunkach 39–40. Pozostałe wyniki zamieszczono w Aneksie 1.



Rys. 39. Przyrost masy tlenu w czasie, dla stali 0H20J5, temp. 860 °C, 71,1% udziału tlenu



Rys. 40. Krzywa kinetyczna sporządzona na podstawie utleniania stali 0H20J5, temp. 860 °C, udział tlenu 71,1%

Kinetykę procesu można opisać za pomocą równania parabolicznego Pilinga – Bedwortha.

$$(\Delta m/q)^2 = k_p t + C \quad [57] \quad (1)$$

gdzie:

$k_p$  – paraboliczna stała szybkości utleniania,  $g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$

$\Delta m$  – przyrost masy badanej próbki, g

$q$  – powierzchnia badanej próbki,  $cm^2$

$C$  – stała całkowania której wartości różne od zera wynikają z odstępstw od parabolicznego charakteru procesu,  $g^2 \cdot cm^{-4}$

$t$  – czas procesu, h

Po przeszczałeniu wzór (1) przybiera postać:

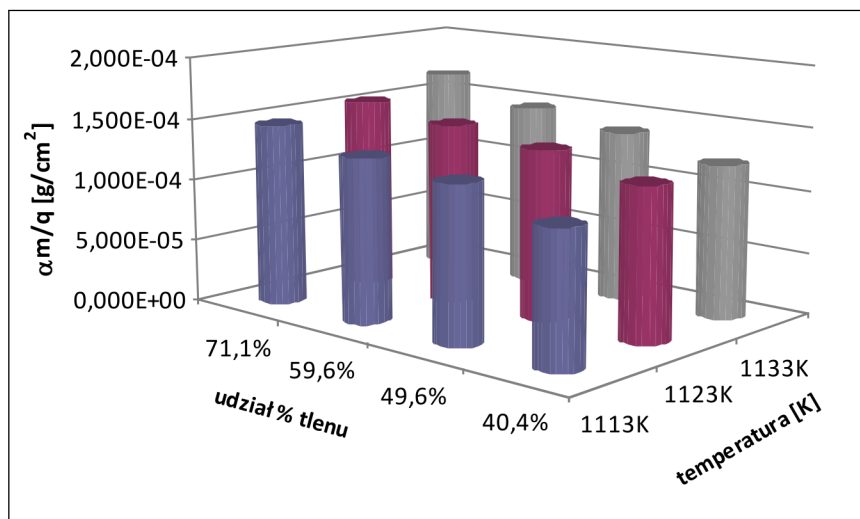
$$k_p = \frac{(\Delta m/q)^2}{t} - C$$

Analizując wykresy kinetyki można wyodrębnić dwutorowy charakter przyrostu masy podczas utleniania. Charakterystyka przyrostu masy wskazuje na szybki przyrost w fazie początkowej procesu ( $k_{p1}$ ), następnie stabilizację procesu utleniania i spowalnianie szybkości utleniania w fazie końcowej ( $k_{p2}$ ). Z tego względu wyliczenia parabolicznych stałych utleniania przeprowadzono dla dwóch charakterystycznych przebiegów. Obliczone wartości tych stałych na podstawie średnich wartości pomiarów przedstawiono w Tabl. 12.

Tabl. 12. Wartości parabolicznych stałych szybkości utleniania stali 0H20J5 –  $k_p$ , [ $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

Temp., °C	Udział tlenu w atmosferze utleniającej, %			
	71,1	59,6	49,6	40,4
860	$k_{p1} = 2,902\text{E}-13$ $k_{p2} = 1,309\text{E}-13$	$k_{p1} = 1,839\text{E}-13$ $k_{p2} = 1,071\text{E}-13$	$k_{p1} = 1,336\text{E}-13$ $k_{p2} = 1,199\text{E}-13$	$k_{p1} = 8,942\text{E}-14$ $k_{p2} = 1,077\text{E}-13$
850	$k_{p1} = 2,493\text{E}-13$ $k_{p2} = 1,096\text{E}-13$	$k_{p1} = 1,329\text{E}-13$ $k_{p2} = 1,385\text{E}-13$	$k_{p1} = 1,363\text{E}-13$ $k_{p2} = 1,171\text{E}-13$	$k_{p1} = 7,863\text{E}-14$ $k_{p2} = 1,108\text{E}-13$
840	$k_{p1} = 1,840\text{E}-13$ $k_{p2} = 1,195\text{E}-13$	$k_{p1} = 1,027\text{E}-13$ $k_{p2} = 1,254\text{E}-13$	$k_{p1} = 9,643\text{E}-14$ $k_{p2} = 1,080\text{E}-13$	$k_{p1} = 6,742\text{E}-14$ $k_{p2} = 8,110\text{E}-14$

Największe wartości przyrostu masy uzyskano dla procesu przeprowadzonego w temperaturze 860 °C, przy udziale tlenu w atmosferze utleniającej wynoszącym 71,1%. Przy niższych udziałach tlenu uwidacznia się niewielka różnica pomiędzy temperaturami 860 °C, a 850 °C, co oznacza, że w wyższych temperaturach i wysokim stężeniu tlenu następuje zwiększenie przyrostu szybkości utleniania. Na rys. 41 przedstawiono wartości całkowitych przyrostów masy utlenionych próbek (uśrednione) dla 1 cm<sup>2</sup> powierzchni.



Rys. 41. Wartości całkowitych przyrostów masy w funkcji procentowego udziału tlenu oraz temperatury

Dalszej analizie wyników pomiarów dokonano w programie Experiment Planner [95], w którym wypełnioną macierz pomiarową pokazano w Tabl. 13.

Tabl.13. Macierz pomiarowa eksperymentu

Lp.	t, h	T, °C	U, %	M, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		
				1	2	3
1	5	840	49,6	38,695	37,534	39,469
2	18	840	49,6	113,202	108,739	115,589
3	5	860	49,6	44,154	43,138	44,993
4	18	860	49,6	118,971	115,402	117,067
5	5	840	59,6	39,84	40,557	38,884
6	18	840	59,6	117,841	119,138	115,612
7	5	860	59,6	56,354	57,594	55,339
8	18	860	59,6	136,772	138,413	135,269
9	22	850	49,6	136,424	134,652	140,106
10	1	850	49,6	4,446	4,526	4,305
11	12	860	49,6	87,672	84,166	90,323
12	12	840	49,6	77,864	80,2	76,603
13	12	850	71,1	104,654	102,626	105,805
14	12	850	40,4	71,275	72,343	69,564
15	12	850	49,6	83,607	82,108	86,189
16	12	850	49,6	83,607	82,108	86,189
17	12	850	49,6	83,607	82,108	86,189
18	12	850	49,6	83,607	82,108	86,189
19	12	850	49,6	83,607	82,108	86,189
20	12	850	49,6	83,607	82,108	86,189



W celu wyeliminowania błędów grubych przeprowadzono testowanie danych przy pomocy testów B-Grubbsa oraz statystyki  $B^{\pm 4}$ ,  $B^{\pm 6}$ ,  $B^{\pm 7}$ ,  $B^{\pm 8}$ . Testy B-Grubbsa,  $B^{\pm 4}$ ,  $B^{\pm 6}$  nie wykazały błędów grubych, więc można przyjąć, że eksperyment został przeprowadzony poprawnie [95].

Przewidywany model to wielomian stopnia trzeciego dla trzech zmiennych w interakcjach. Uzyskano następujący model matematyczny:

$$M = 2311,576102 + 64,82817821 \cdot t - 3,963831708 \cdot T - 31,3080109 \cdot U - 0,06558830826 \cdot t \cdot T - 1,035449338 \cdot t \cdot U + 0,04303082371 \cdot T \cdot U - 0,4315915547 \cdot t^2 + 0,001283683955 \cdot T^2 - 0,07423832532 \cdot U^2 + 0,001269486191 \cdot t \cdot T \cdot U + 0,009868196131 \cdot t^3 + 0,0003735157964 \cdot U^3$$

gdzie: T - temperatura procesu; U- udział tlenu; t – czas trwania procesu utleniania

Wynik analiza statystycznej uzyskanego modelu matematycznego:

Współczynnik korelacji wielowymiarowej umożliwia określenie stopnia dopasowania wartości wyjść obiektu badanego i modelu matematycznego [95] i odpowiednio wynosi on:

- dla wartości średniej wyników eksperymentu: 82,4595
- dla wartości średniej wyników modelu matematycznego: 82,4597

Wartość współczynnika korelacji:  $R = 0,9998$

Istotność współczynnika korelacji umożliwia ocenę dopasowania wartości wyjść obiektu badanego i modelu matematycznego. Istotność współczynnika korelacji wielowymiarowej określa się poprzez wyliczenie [95]:

- wartości testu F-Snedecora, istotności współczynnika korelacji wielowymiarowej  $F$
- liczby stopni swobody wartości krytycznej testu F-Snedecora, istotności współczynnika korelacji wielowymiarowej  $F_{kr}$ .

Po obliczeniu jeżeli  $F$  jest większe od  $F_{kr}$  to przyjmuje się, że współczynnik korelacji jest istotny [95].

Istotność współczynnika korelacji:

- wartość testu  $F$ : 1266,4769
- wartość krytyczna testu  $F_{kr}$ : 3,57

$F$  jest większe od  $F_{kr}$ , czyli współczynnik korelacji jest istotny.

Określenie adekwatności modelu matematycznego pozwala stwierdzić czy postać modelu matematycznego została poprawnie dobrana. Program oblicza adekwatność na podstawie oszacowania wariancji błędów pomiarów [95].

Obliczona wariancja modelu i wyników eksperymentu wynosi:

- wariancja adekwatności: 30,2837
- liczba stopni swobody: 7
- wariancja wyników pomiaru: 150,94
- liczba stopni swobody: 40

Po obliczeniu wartości badanej testu oraz wartości krytycznej sprawdza się czy wartość krytyczna jest większa od wartości testu.

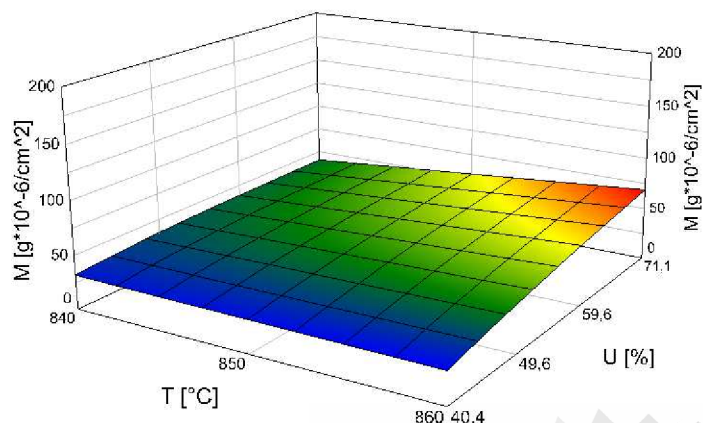
- wartość badana  $F$  – 1,1465
- krytyczna wartość  $F_{kr}$  – 3,79

Wartość krytyczna testu  $F_{kr}$  jest większa od wartości badanej  $F$ , a więc można uznać, że model matematyczny jest adekwatny.

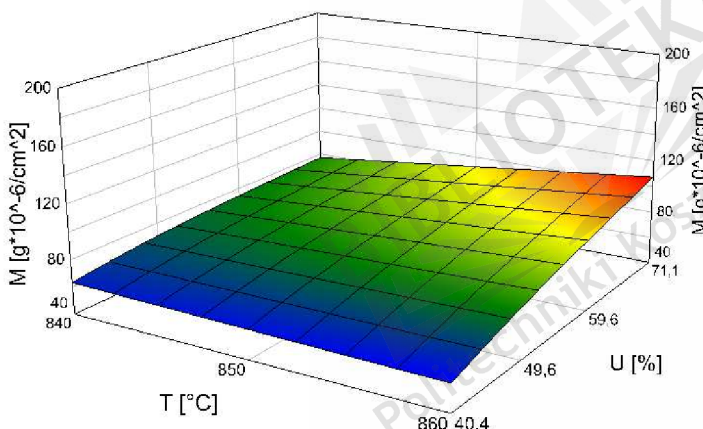
Tabl. 14. Porównanie wyników eksperymentu z wynikami z modelu matematycznego

Lp.	Wynik eksperymentu	wynik z modelu matematycznego	błąd	t	T	U
				h	°C	%
1	38,566	37,4051	-1,1609	5	840	49,6
2	112,51	111,1557	-1,3543	18	840	49,6
3	44,095	44,1982	0,1032	5	860	49,6
4	117,1467	117,267	0,1203	18	860	49,6
5	39,7603	39,7603	0	5	840	59,6
6	117,5303	117,5303	0	18	840	59,6
7	56,429	56,429	0	5	860	59,6
8	136,818	136,818	0	18	860	59,6
9	137,0607	137,519	0,4583	22	850	49,6
10	4,4257	4,8423	0,4167	1	850	49,6
11	87,387	87,1635	-0,2235	12	860	49,6
12	78,2223	80,7375	2,5152	12	840	49,6
13	104,3617	104,3617	0	12	850	71,1
14	71,0607	71,0607	0	12	850	40,4
15	83,968	83,8222	-0,1458	12	850	49,6
16	83,968	83,8222	-0,1458	12	850	49,6
17	83,968	83,8222	-0,1458	12	850	49,6
18	83,968	83,8222	-0,1458	12	850	49,6
19	83,968	83,8222	-0,1458	12	850	49,6
20	83,968	83,8222	-0,1458	12	850	49,6

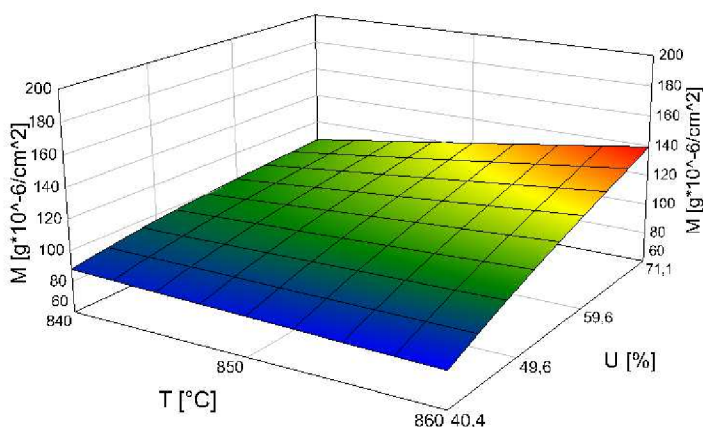
Biorąc pod uwagę ograniczenia programu, w zakresie wizualizacji wyników, wpływ temperatury oraz stężenia tlenu w atmosferze utleniającej na przyrost masy tlenku przedstawiono dla czterech przedziałów czasowych, 0-5, 6-10, 11-15, oraz 16-22 godzin (rysunki 42 – 45).



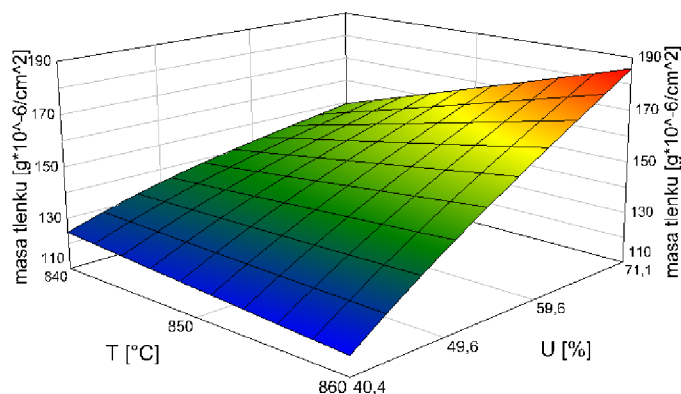
Rys. 42. Wpływ temperatury utleniania oraz stężenia tlenu w atmosferze utleniającej – przedział od 0 do 5 godzin procesu utleniania



Rys. 43. Wpływ temperatury utleniania oraz stężenia tlenu w atmosferze utleniającej – przedział od 6 do 10 godzin procesu utleniania



Rys. 44. Wpływ temperatury utleniania oraz stężenia tlenu w atmosferze utleniającej – przedział od 11 do 15 godzin procesu utleniania

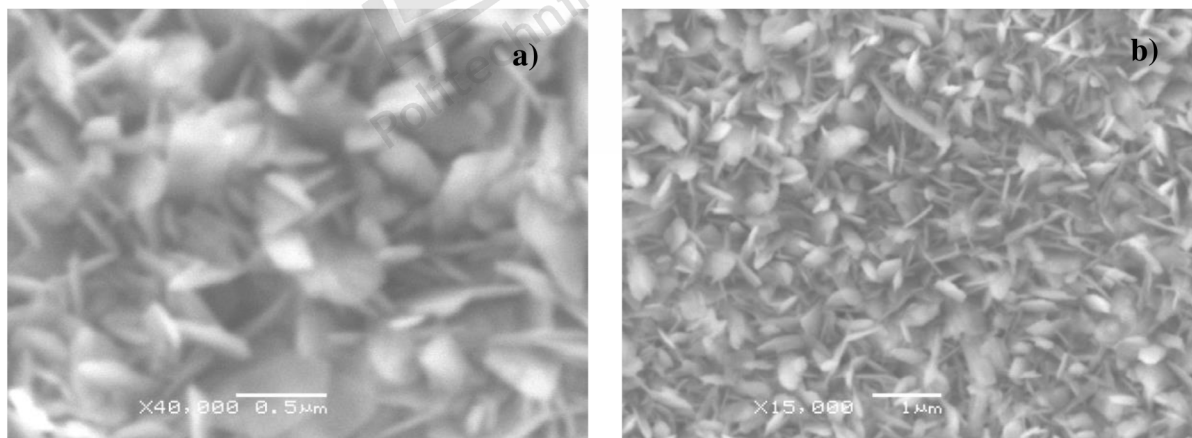


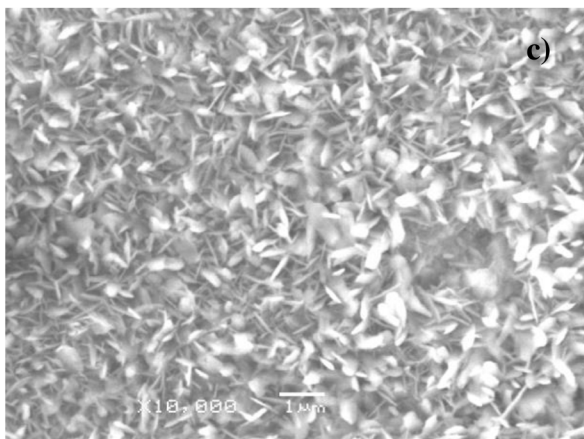
Rys. 45. Wpływ temperatury utleniania oraz stężenia tlenu w atmosferze utleniającej – przedział od 16 do 22 godzin procesu utleniania

Po analizie otrzymanych wyników stwierdzono, że otrzymany model matematyczny jest adekwatny do wyników pomiaru. Największe przyrosty masy tlenku osiągnięto w temperaturze 860 °C oraz przy największym udziale tlenu. W niskiej temperaturze utleniania (840 °C) zwiększanie stężenia tlenu nie spowodowało dużych zmian w przyroście masy tlenku, zaś wysokich temperaturach (860 °C) wpływ stężenia utleniacza miał znaczący wpływ na przyrosty masy tlenku (rys. 67).

## 9. Badania morfologii uzyskanych warstw tlenkowych oraz analiza składu metodą EDX

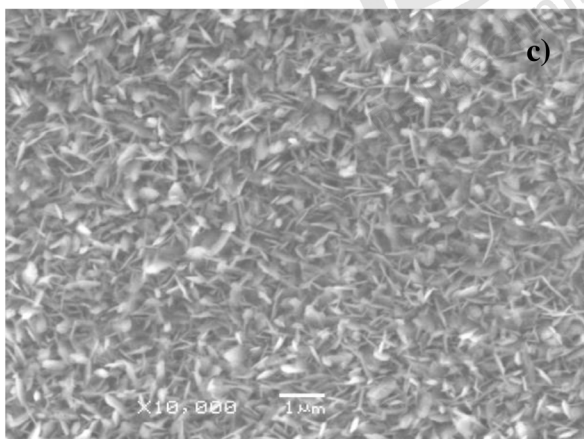
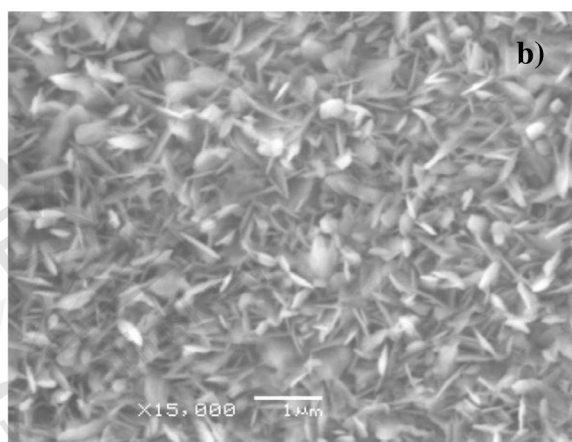
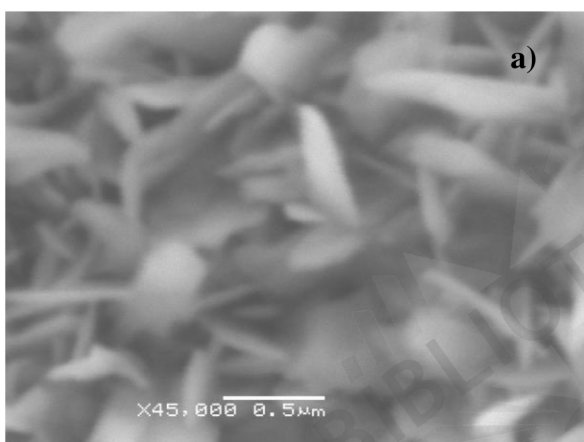
Badania przeprowadzono za pomocą mikroskopu skaningowego JSM 6500LV. Wyniki przedstawiono na rysunkach 46 – 57.





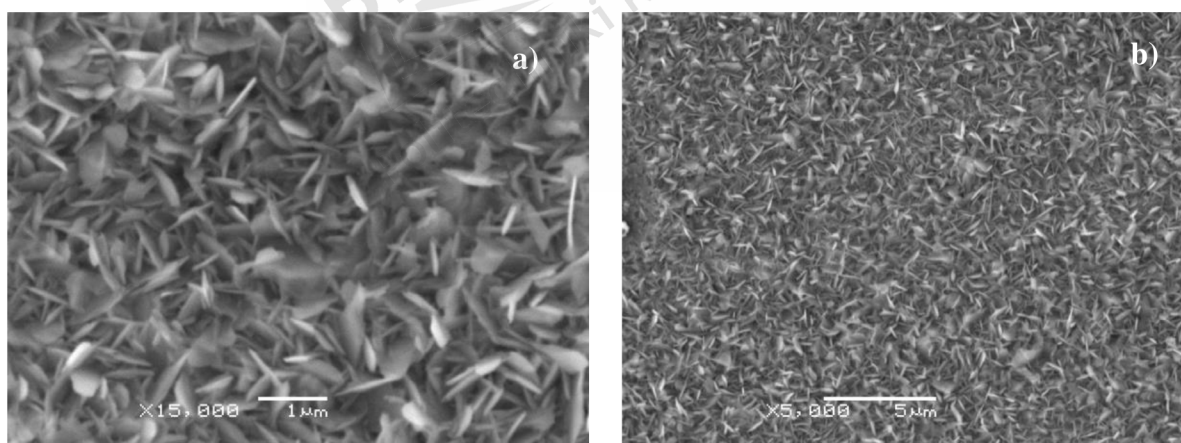
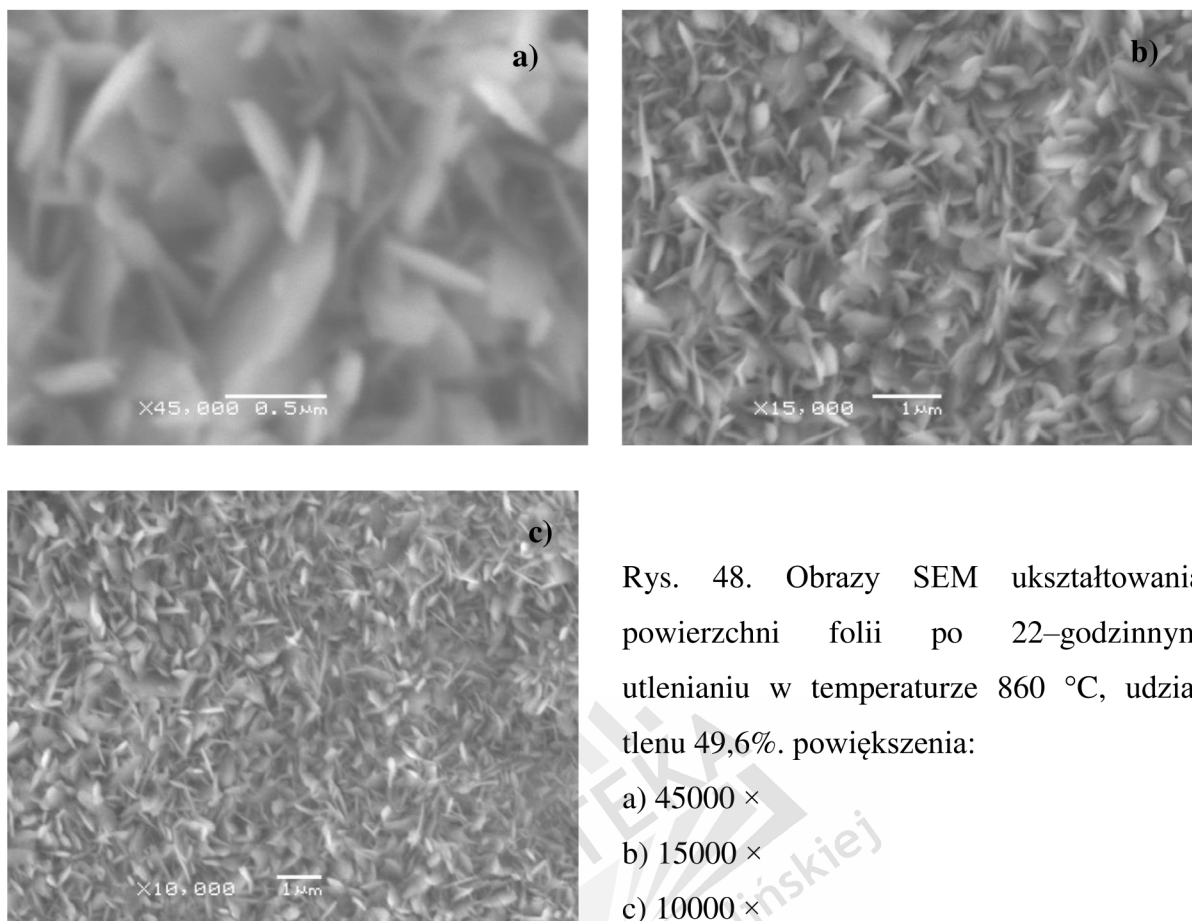
Rys. 46. Obrazy SEM ukształtowania powierzchni folii po 22-godzinnym utlenianiu w temperaturze 860°C, udział tlenu 71,1%. Powiększenia:

- a) 40000×
- b) 15000×
- c) 10000×

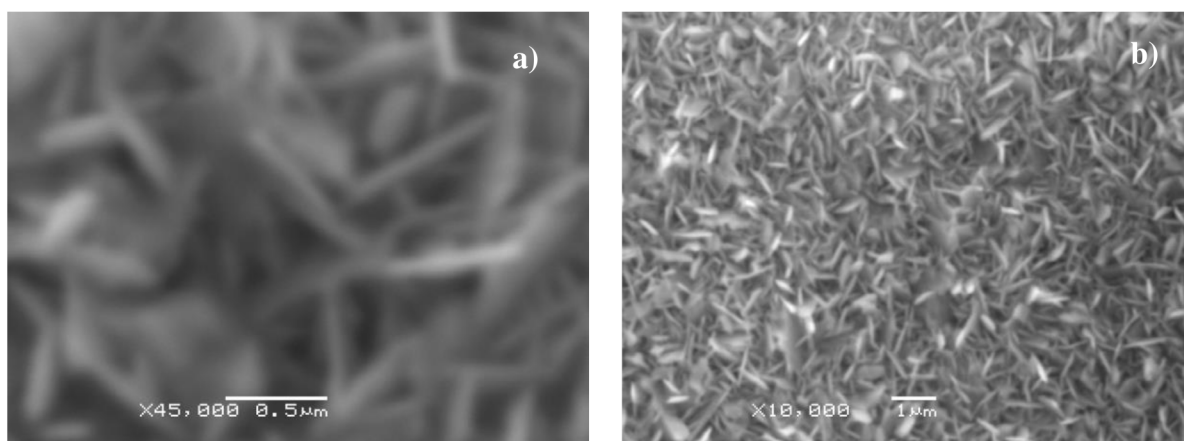


Rys. 47. Obrazy SEM ukształtowania powierzchni folii po 22-godzinnym utlenianiu w temperaturze 860 °C, udział tlenu 59,6%. Powiększenia:

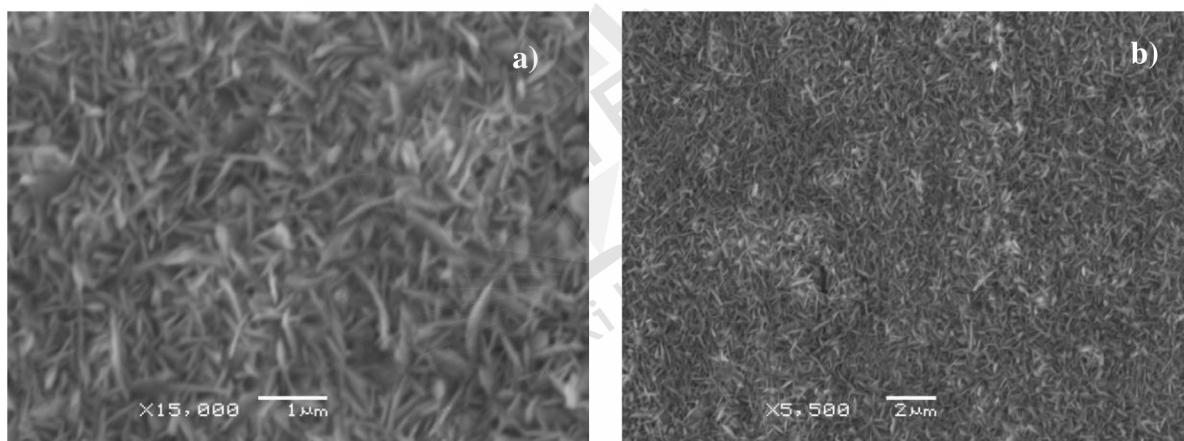
- a) 45000×
- b) 15000×
- c) 10000×



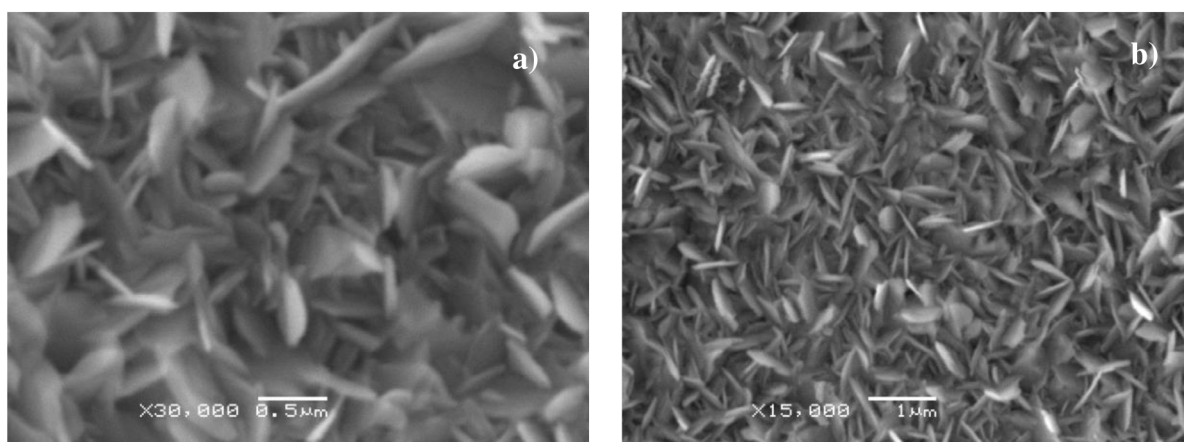




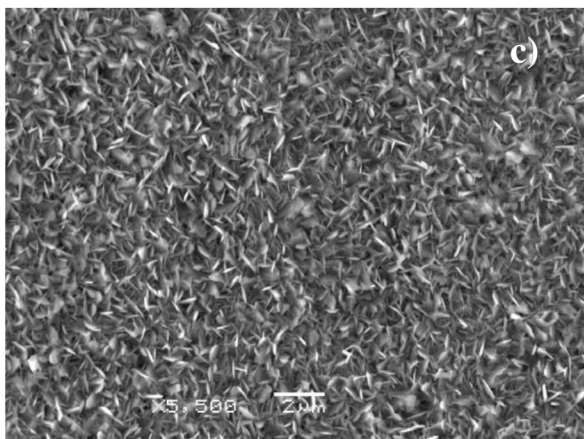
Rys. 50. Obrazy SEM ukształtowania powierzchni folii po 22-godzinnym utlenianiu w temperaturze 850 °C, udział 71,1%. Powiększenia: a) 45000× b) 10000×



Rys. 51. Obrazy SEM ukształtowania powierzchni folii po 22-godzinnym utlenianiu w temperaturze 850 °C, udział tlenu 59,6%. Powiększenia: a) 15000× b) 5500×

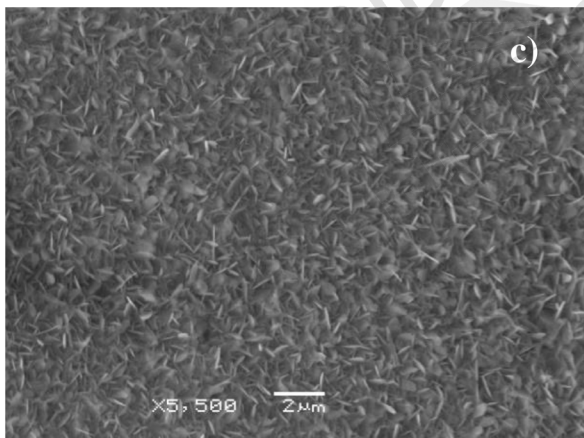
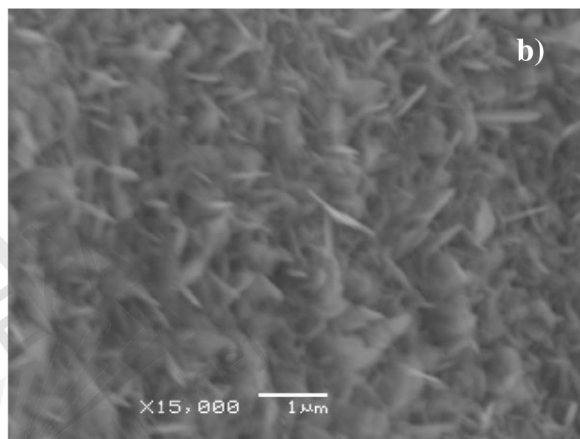
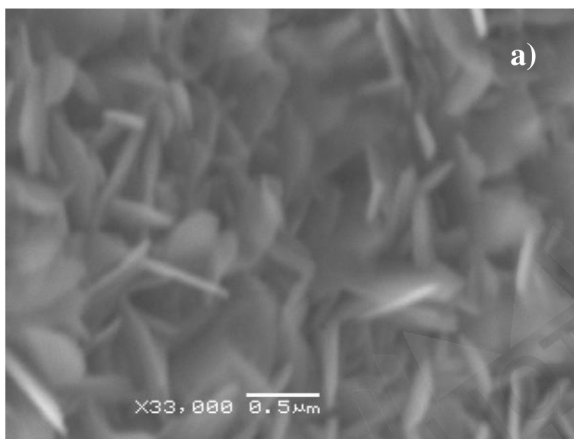






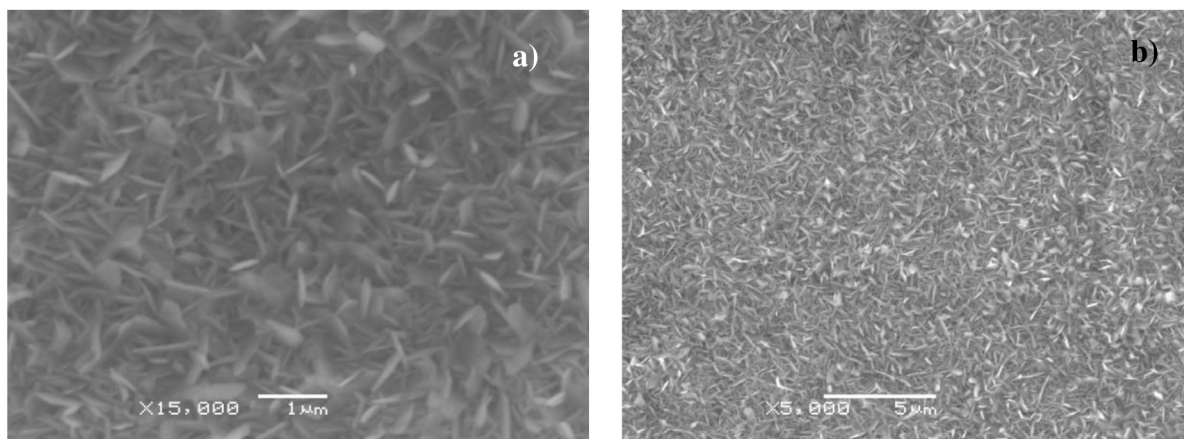
Rys. 52. Obrazy SEM ukształtowania powierzchni folii po 22-godzinym utlenianiu w temperaturze 850 °C, udział tlenu 49,6%. Powiększenia:

- a) 30000 ×
- b) 15000 ×
- c) 5500 ×

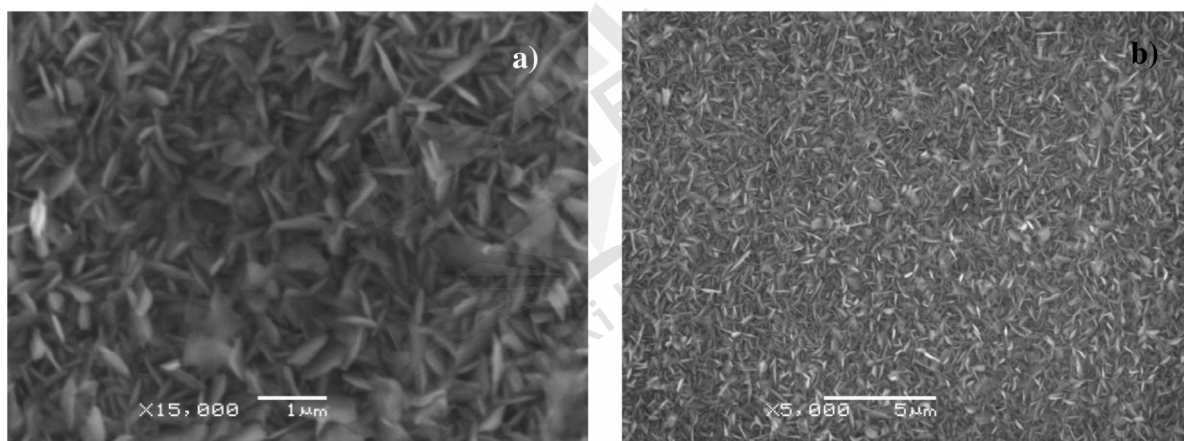


Rys. 53. Obrazy SEM ukształtowania powierzchni folii po 22-godzinym utlenianiu w temperaturze 850 °C, udział tlenu 40,4%. Powiększenia:

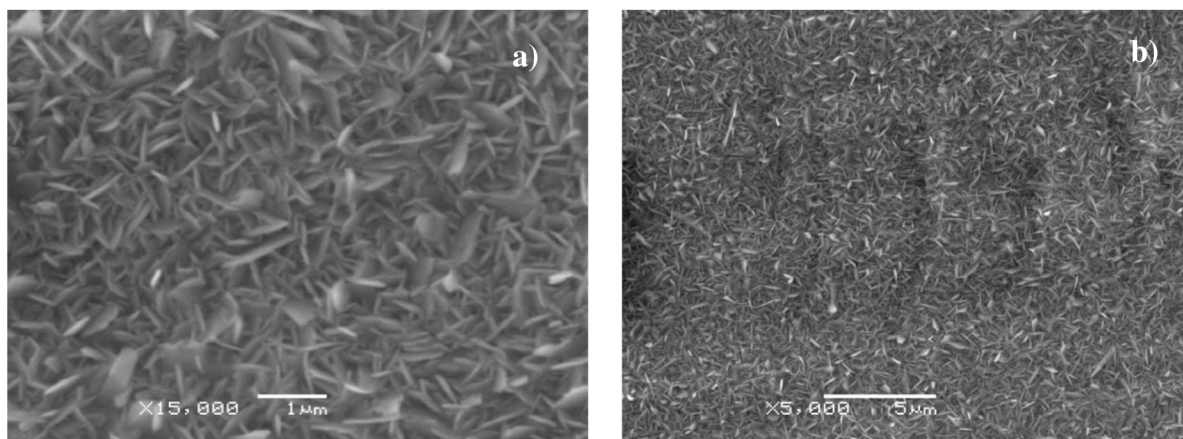
- a) 33000 ×
- b) 15000 ×
- c) 5500 ×



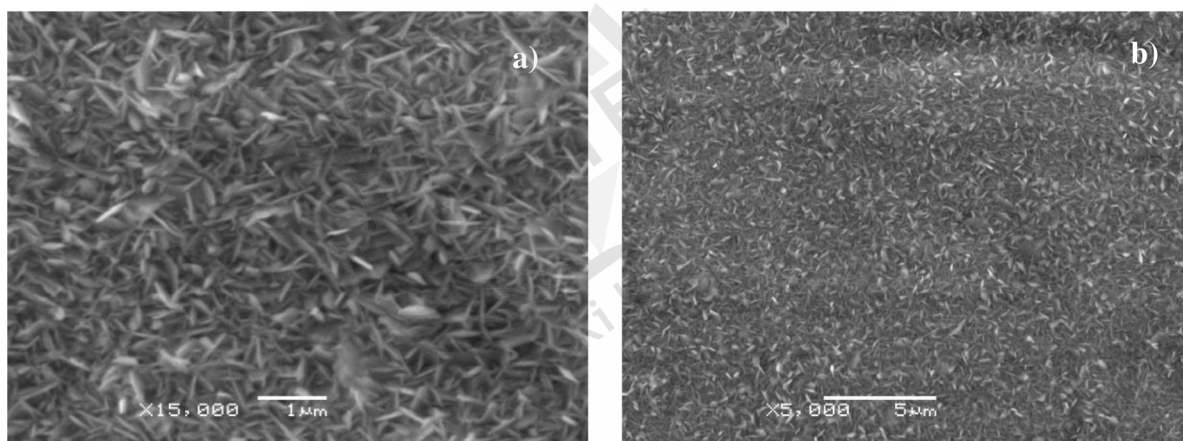
Rys. 54. Obrazy SEM ukształtowania powierzchni folii po 22-godzinnym utlenianiu w temperaturze 840 °C, udział tlenu 71,1%. Powiększenia: a) 15000× b) 5000×



Rys. 55. Obrazy SEM ukształtowania powierzchni folii po 22-godzinnym utlenianiu w temperaturze 840 °C, udział tlenu 59,6%. Powiększenia: a) 15000× b) 5000×



Rys. 56. Obrazy SEM ukształtowania powierzchni folii po 22-godzinnym utlenianiu w temperaturze 840 °C, udział tlenu 49,6%. Powiększenia: a) 15000× b) 5000×

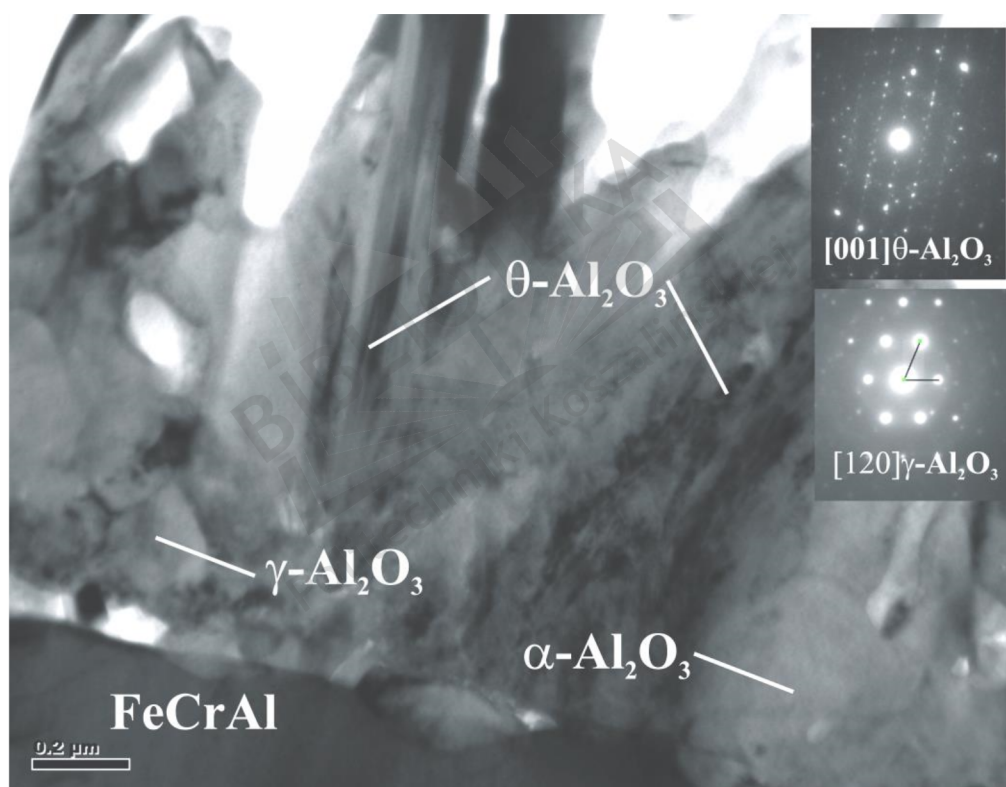


Rys. 57. Obrazy SEM ukształtowania powierzchni folii po 22-godzinnym utlenianiu w temperaturze 840 °C, udział tlenu 40,4%. Powiększenia: a) 15000× b) 5000×

Przedstawione badania pozwalają stwierdzić, że tworząca się warstwa tlenkowa ma struktury krystaliczne. Uwidaczniają się struktury płytkowe, igłowe, bryły (rys. 47a). Na początku procesu utleniania tworzą się pojedyncze skupiska tlenków, następnie dochodzi do tworzenia się struktur płytkowych (rys. 53a), które podczas trwania procesu transformują do ostatecznie ukształtowanych kryształów w postaci mocno zagęszczonych igieł oraz płytek (rys. 49a). Na podstawie obrazów można stwierdzić, że struktura tlenkowa posiada bardzo dobrze rozwiniętą oraz jednorodną powierzchnię, o dobrej przyczepności do podłoża (nie zaobserwowano nigdzie odprysków warstwy tlenkowej). W wysokich temperaturach utleniania, oraz największych udziałach tlenu, uzyskano największe rozwinięcie powierzchni. Zaobserwowano także, że wraz ze wzrostem temperatury oraz udziału tlenu, coraz bardziej

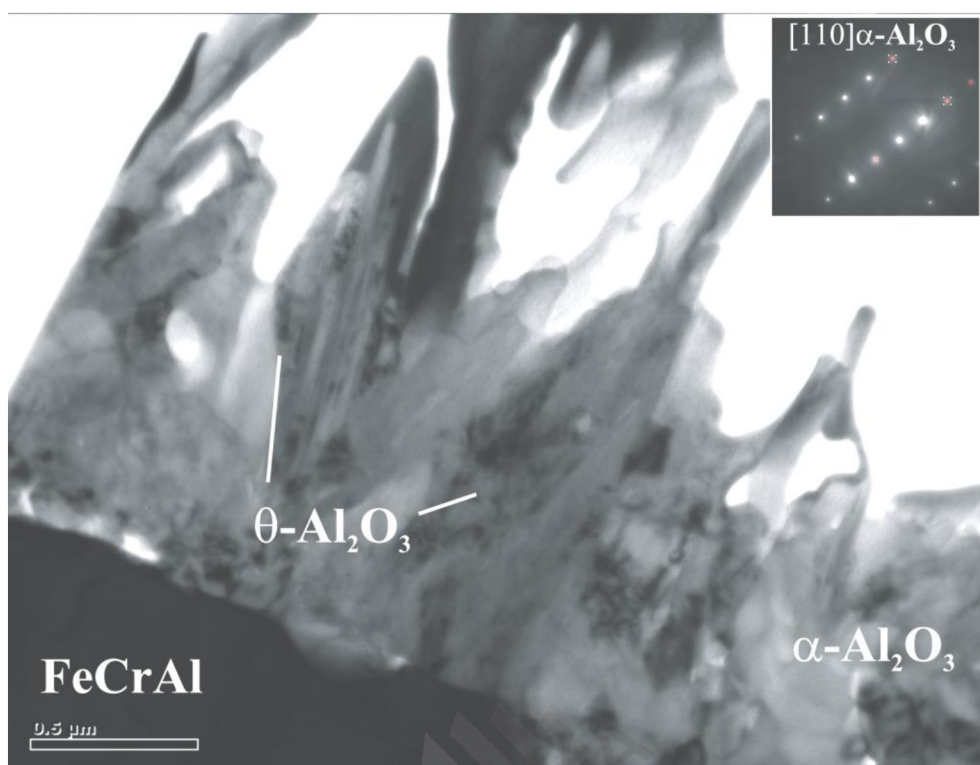
uwidaczniają się krystality w kształcie brył, pośród nadal dominujących kryształów w kształcie igieł (rys. 48a).

Przeprowadzono także badania strukturalne tlenków powstałych w wyniku utleniania w temperaturze 860 °C w atmosferze zawierającej 71,1% tlenu. Wykorzystano do tego celu elektronowy mikroskop transmisyjny TEM Philips CM20 TWIN wyposażony w spektrometr EDX firmy EDAX Phoenix. Oprócz wyników potwierdzających strukturę krystaliczną tlenków, zaobserwowano także występowanie amorficznego tlenku tworzącego na powierzchni folii stalowej, pomiędzy krystalitami folii (rys. 61-62). Badania dyfrakcyjne wiązką elektronową w różnych miejscach wykazały występowanie faz krystalicznych odpowiadających różnym odmianom alotropowym tlenku glinu.

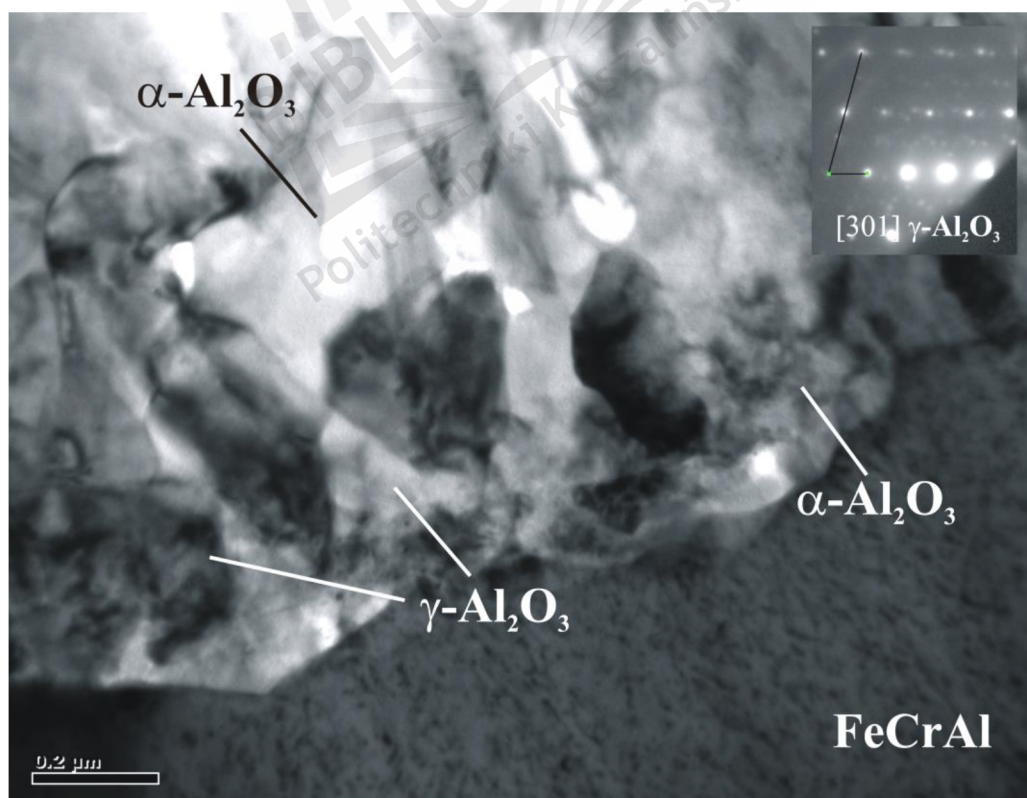


Rys. 58. Obraz TEM–BF próbki utlenionej w 860 °C; 71,1% udział tlenu

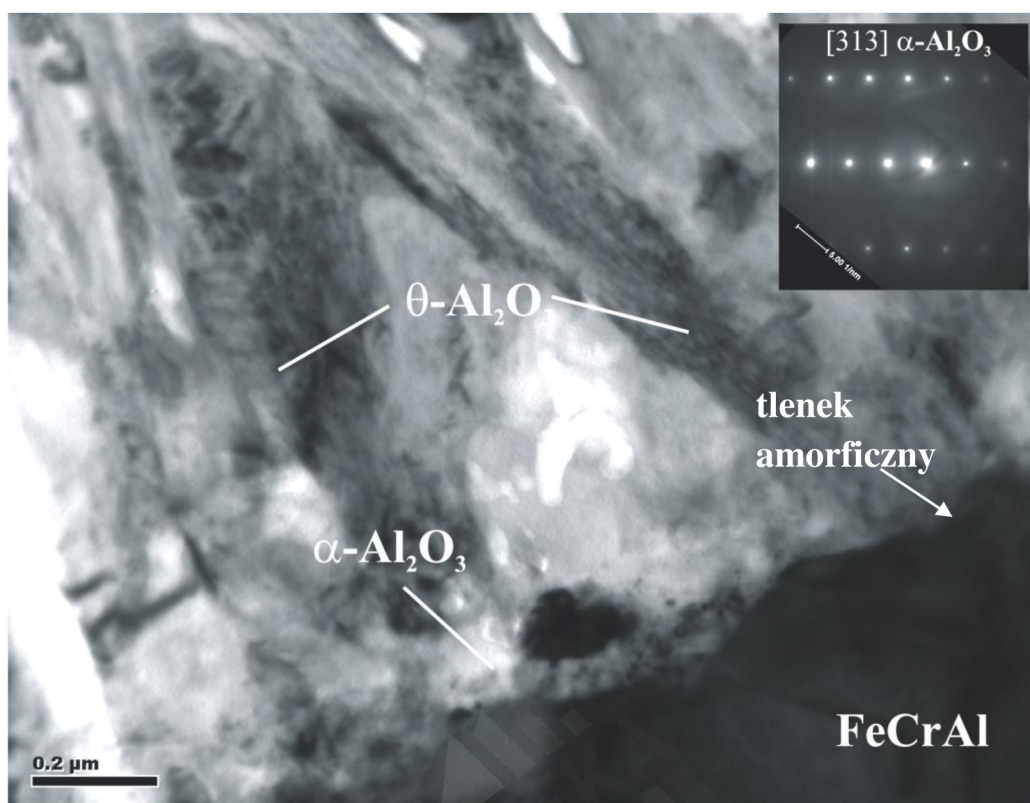




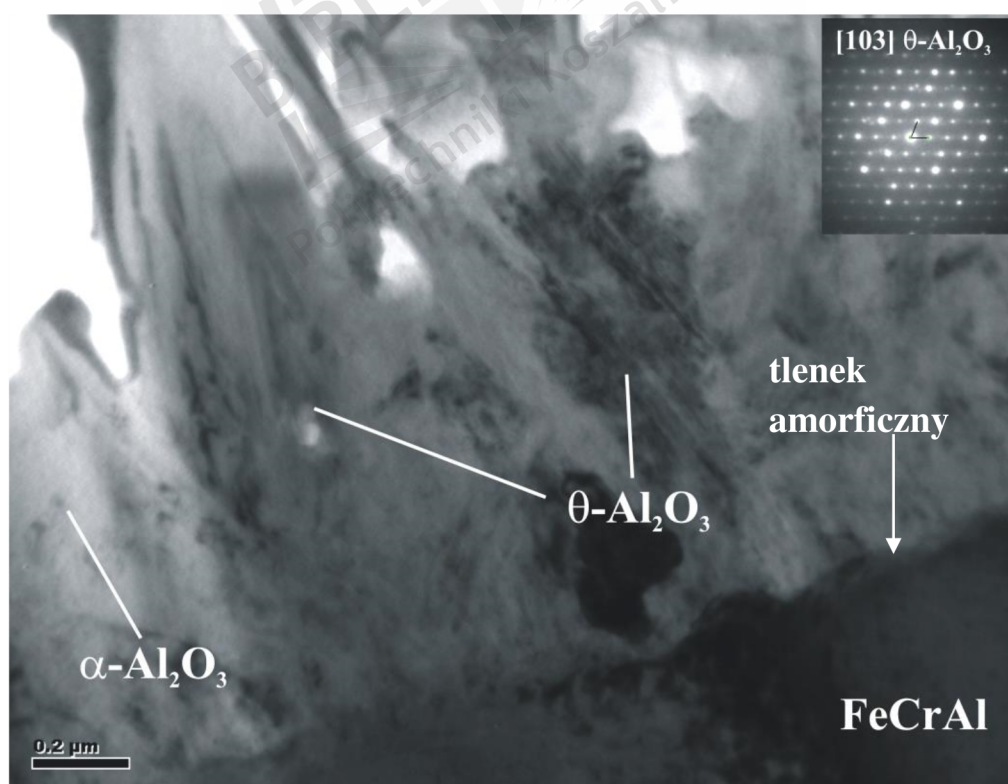
Rys. 59. Obraz TEM–BF próbki utlenionej w 860 °C; 71,1% udział tlenu



Rys. 60. Obraz TEM–BF próbki utlenionej w 860 °C; 71,1% udział tlenu



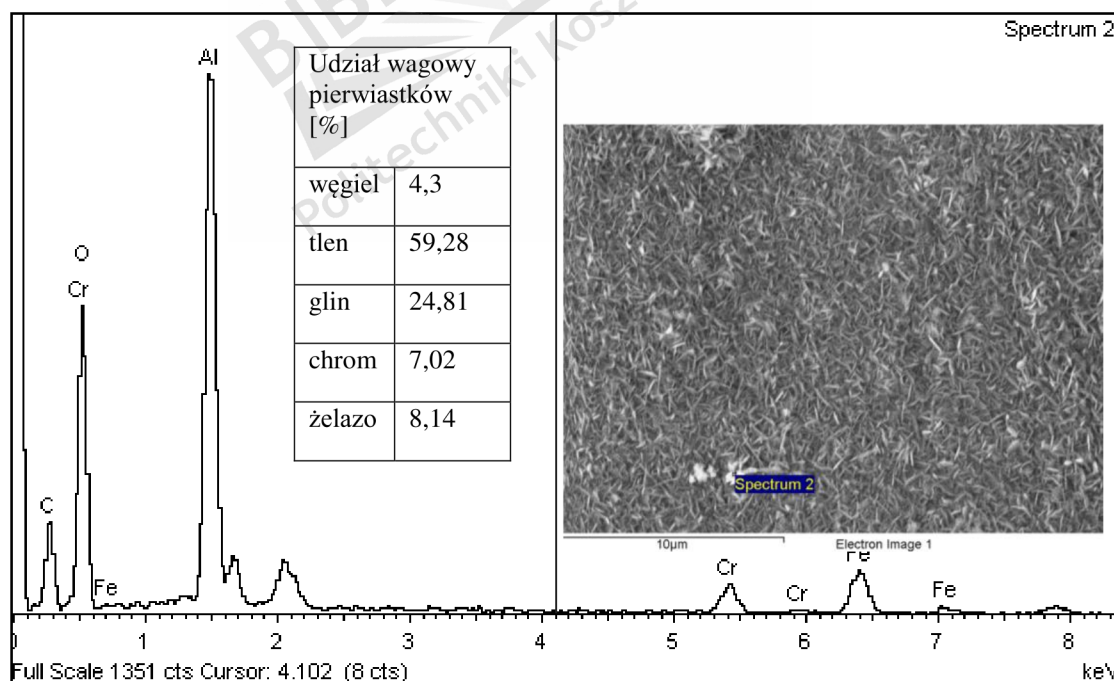
Rys. 61. Obraz TEM–BF próbki utlenionej w 860 °C; 71,1% udział tlenu



Rys. 62. Obraz TEM–BF próbki utlenionej w 860 °C; 71,1% udział tlenu

Obserwacje wykazały że, przy największym stosowanym stężeniu tlenu w atmosferze utleniającej, najbardziej rozwinięte struktury krystaliczne są reprezentowane przez  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pozostałe fazy występują w postaci przypowierzchniowych skupisk tlenkowych, o strukturze brył (rys 61.  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; rys. 62.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Dominację  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  potwierdza literaturowy schemat transformacji fazowej tlenku glinu. Wszystkie fazy niestabilne ( $\theta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) są fazami pośrednimi, które docelowo ulegają końcowej transformacji do stabilnego tlenku  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Do analizy chemicznej składu powierzchni zastosowano mikroanalizator rentgenowski EDX systemu ISIS Link 300 produkcji Oxford Instruments. Analiza EDX wykazała występowanie warstw tlenkowych (duży sygnał tlenu w analizie). Biorąc pod uwagę sygnał glinu należy się spodziewać, że dominującym tlenkiem jest  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Wysoki procent wagowy żelaza najprawdopodobniej jest wynikiem sygnału pochodzącego od podłoża próbki, jednakże nie można wykluczyć, że wśród tlenków aluminium znajdują się tlenki żelaza i chromu. Obecność węgla w analizie jest zakłóceniem wynikającym z charakterystyki pracy urządzenia, biorąc pod uwagę, że zarówno w stopie jak i w atmosferze utleniającej węgiel nie występuje, przyjęto do analizy stałą wartość wynoszącą 4,3% wagowego, został on potraktowany jako wynik nieistotny. Przykładową analizę przedstawia rys. 63.



Rys. 63. Analiza EDX próbki utlenianej w temperaturze 860 °C i 71,1% udziale tlenu

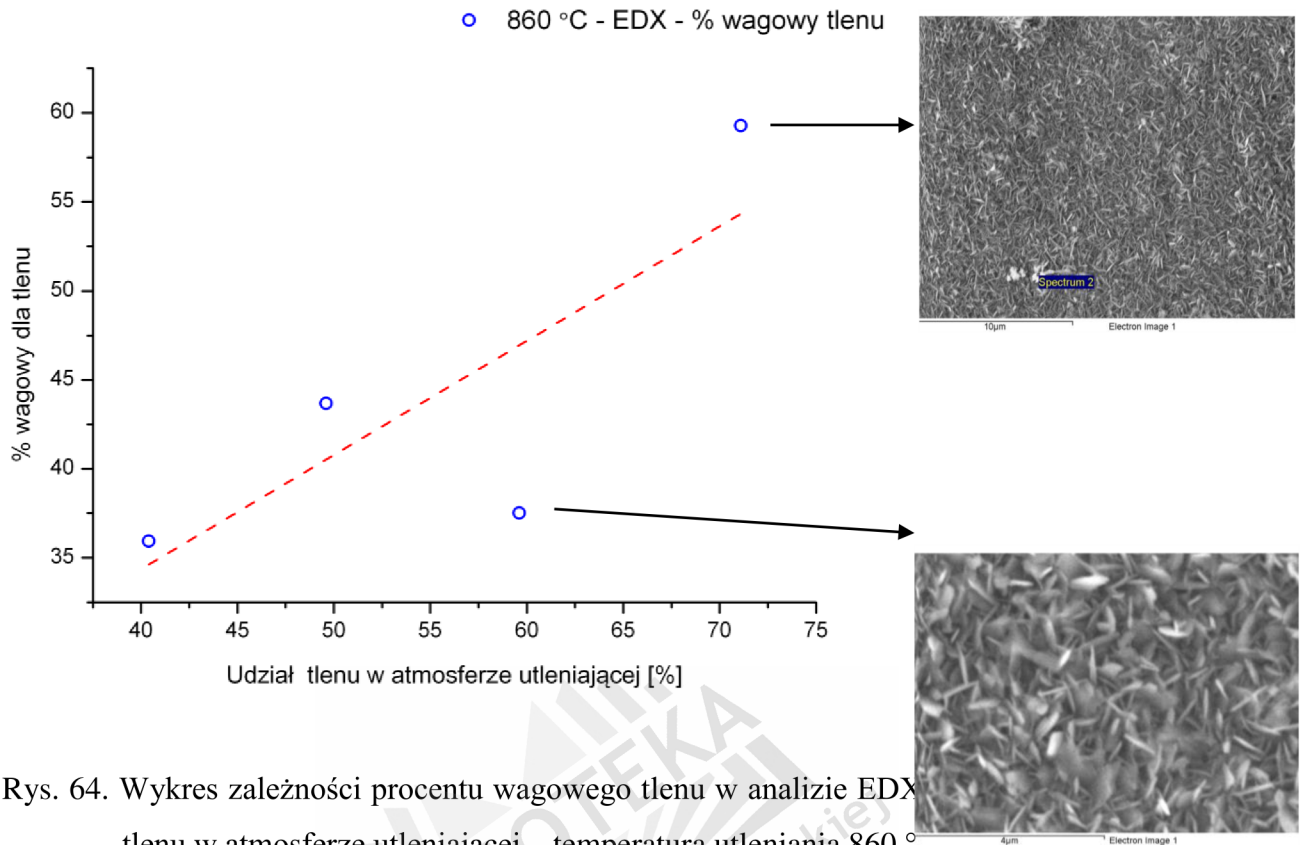


Wyniki wszystkich analiz zamieszczono w Tabl. 15.

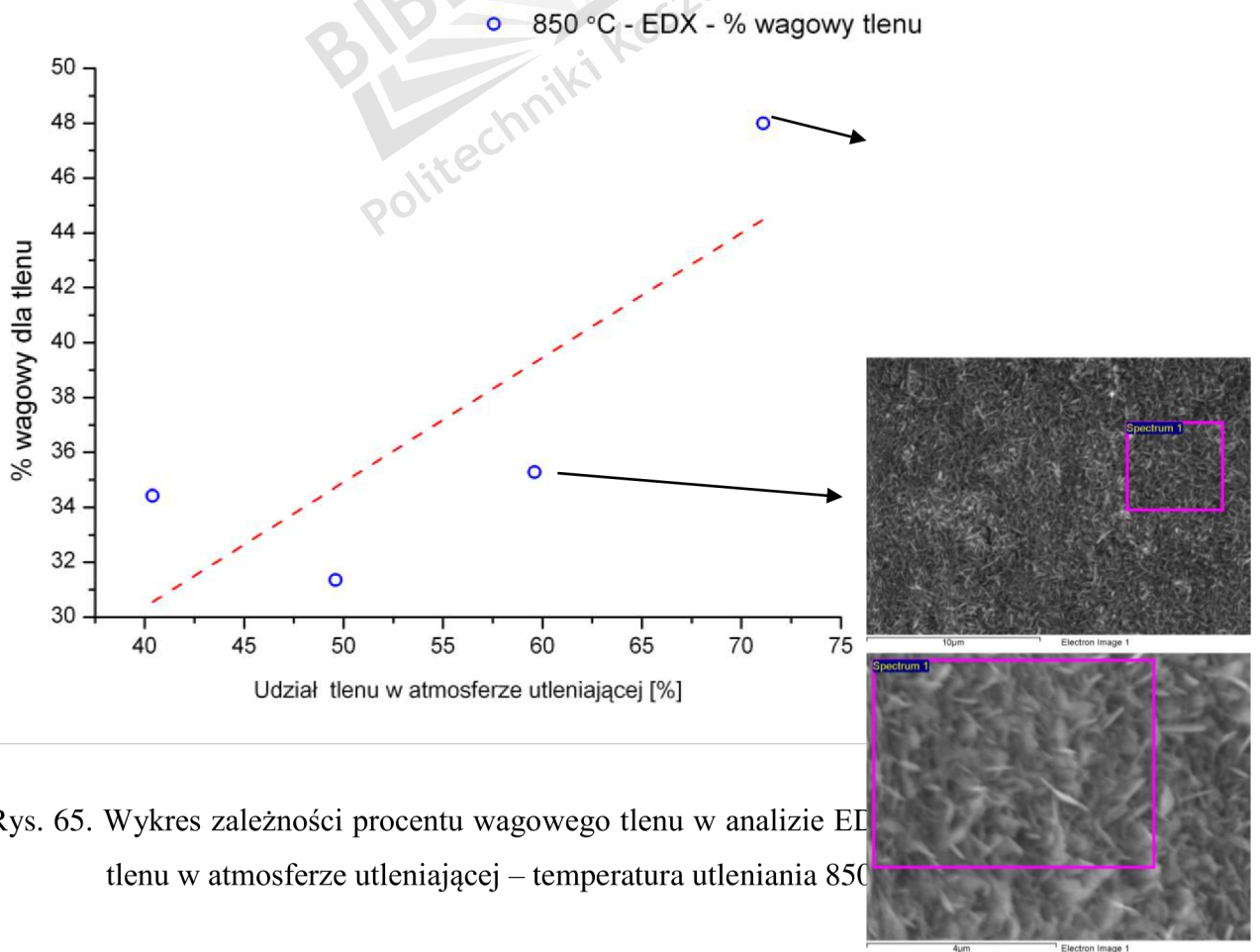
Tabl. 15. Zestawienie wyników analiz EDX

Lp.	Nazwa próbki	% wagowy pierwiastków				
		węgiel	tlen	glin	chrom	żelazo
1	8608020	4,3	59,28	24,81	7,02	8,14
2	8607030	3,38	37,52	31,74	7,02	20,34
3	8606040	2,63	43,69	39,12	4,29	10,28
4	8605050	4,87	35,94	32,47	7,47	19,25
5	8508020	6,35	48,00	28,52	4,94	12,18
6	8507030	2,03	35,28	31,04	8,16	23,49
7	8506040	1,61	31,35	29,66	9,13	28,25
8	8505050	4,68	34,32	29,23	9,1	22,49
9	8408020	8,54	34,95	27,27	7,08	22,16
10	8407030	8,66	32,84	28,19	8,23	22,08
11	8406040	3,67	31,80	26,93	9,49	28,12
12	8405050	3,01	29,12	26,49	10,33	31,05

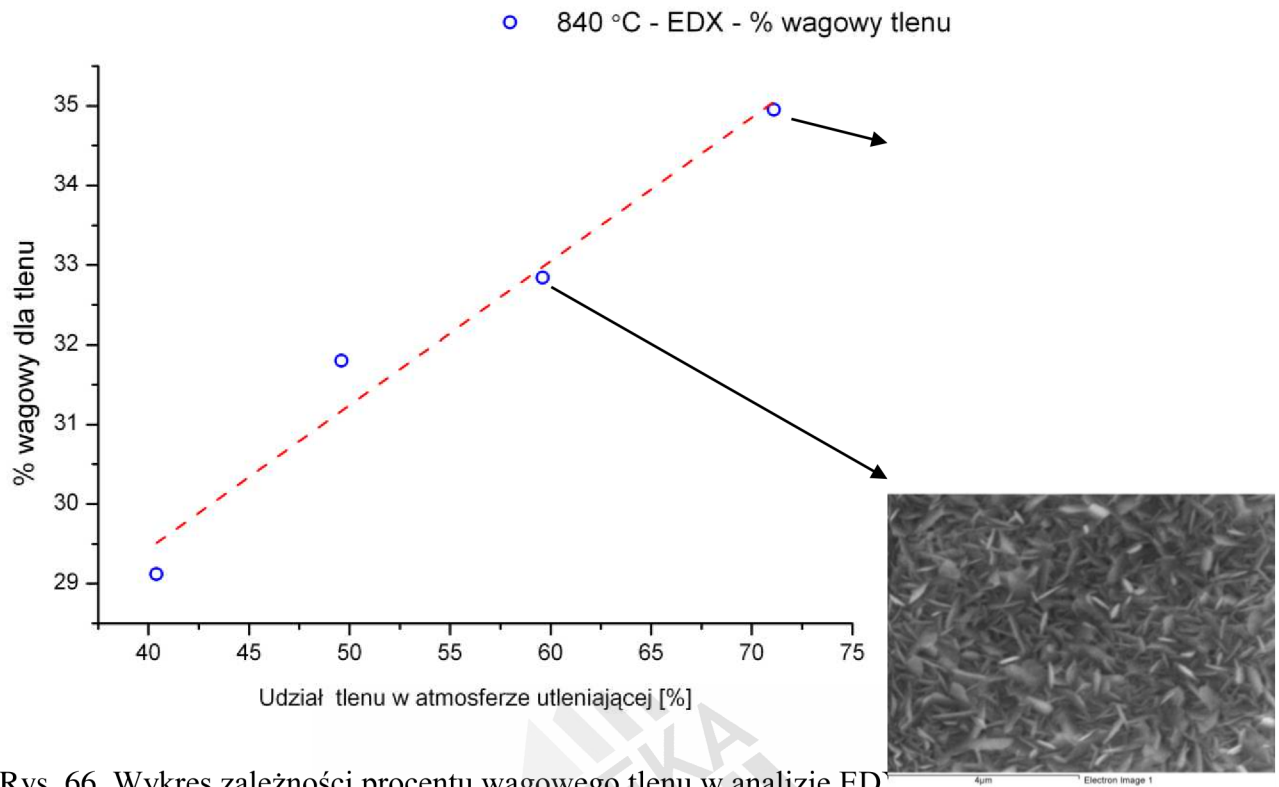
Wraz ze wzrostem utleniacza (tlenu) w atmosferze dla każdej z temperatur procesu zauważalna jest tendencja wzrostu udziału wagowego tlenu w analizowanych próbkach. Świadczy to o przyroście warstwy tlenkowej (rysunki 64 – 66). Należy jednak zauważyć, że jednocześnie zmniejsza się wielkość sygnału pochodzącego od chromu. Prawdopodobnie w początkowym okresie procesu utleniania powstaje również warstwa tlenku chromu. Jednakże w późniejszym czasie na skutek narostu warstwy tlenku glinu następuje stopniowy zanik sygnałów pochodzących od chromu (rysunki 67 – 69).



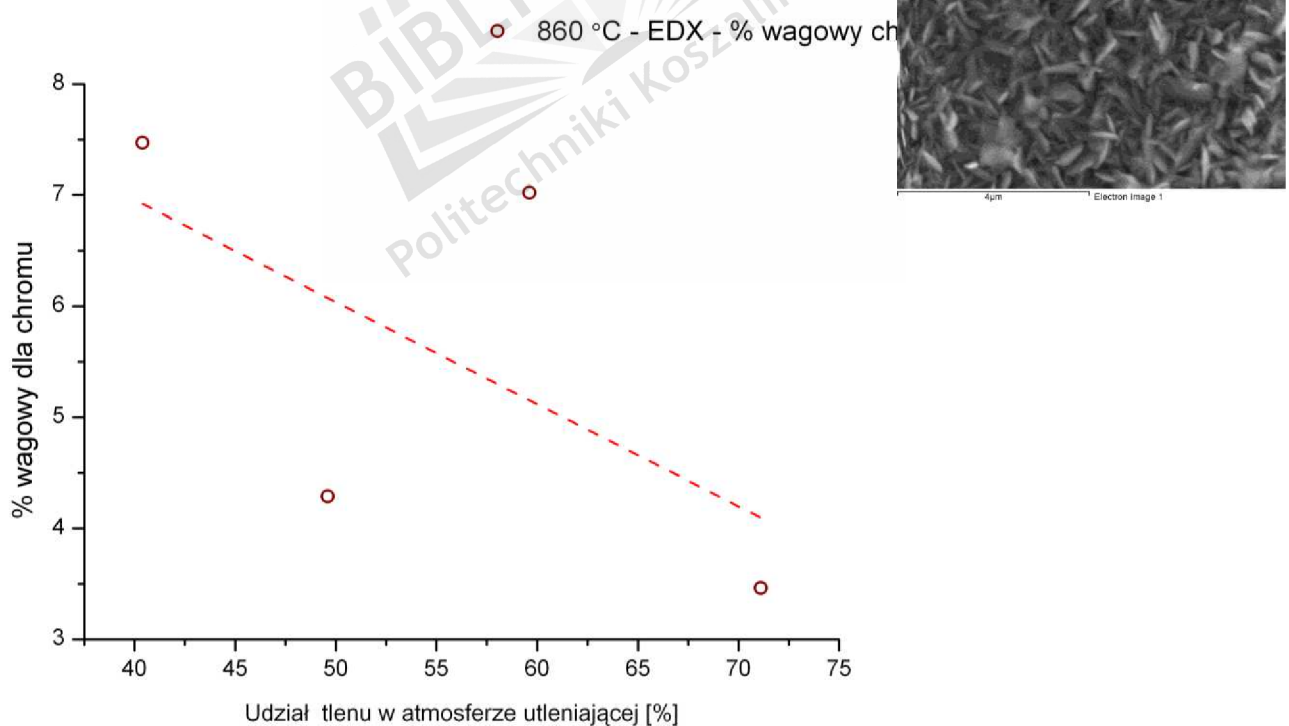
Rys. 64. Wykres zależności procentu wagowego tlenu w analizie EDX tlenu w atmosferze utleniającej – temperatura utleniania 860 °C



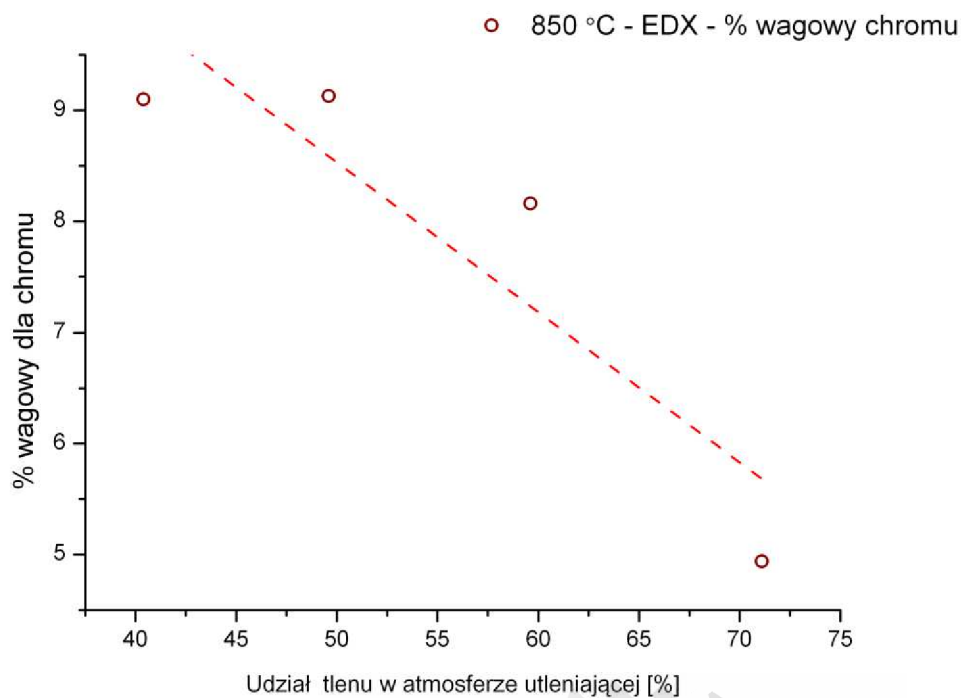
Rys. 65. Wykres zależności procentu wagowego tlenu w analizie EDX tlenu w atmosferze utleniającej – temperatura utleniania 850 °C



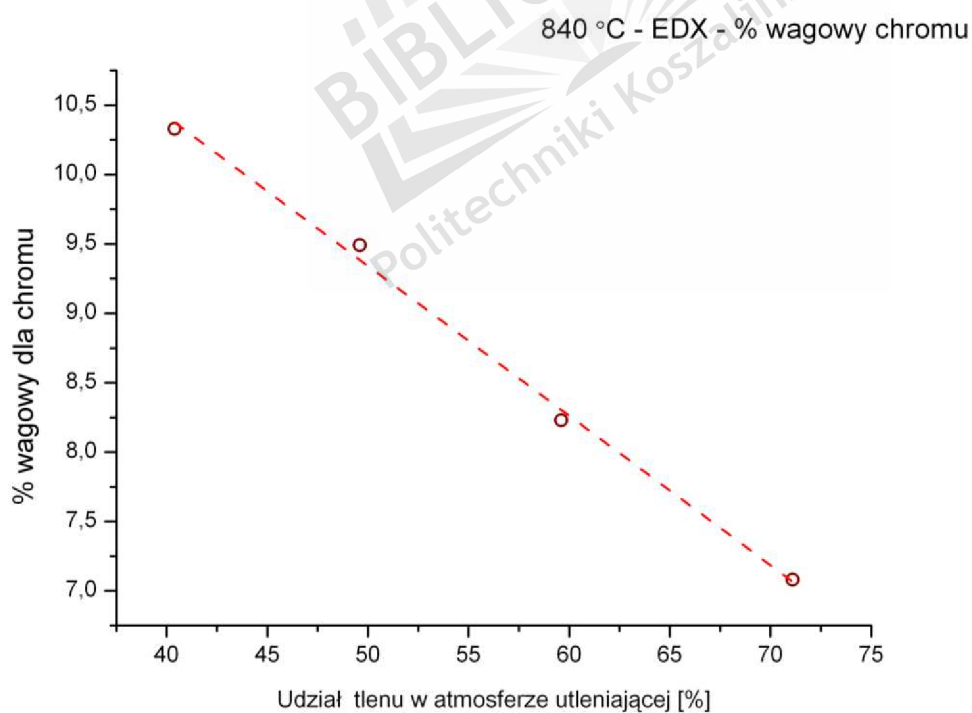
Rys. 66. Wykres zależności procentu wagowego tlenu w analizie EDX dla różnych udziałów tlenu w atmosferze utleniającej – temperatura utleniania 840 °C



Rys. 67. Wykres zależności procentu wagowego chromu w analizie EDX dla różnych udziałów tlenu w atmosferze utleniającej – temperatura utleniania 860 °C

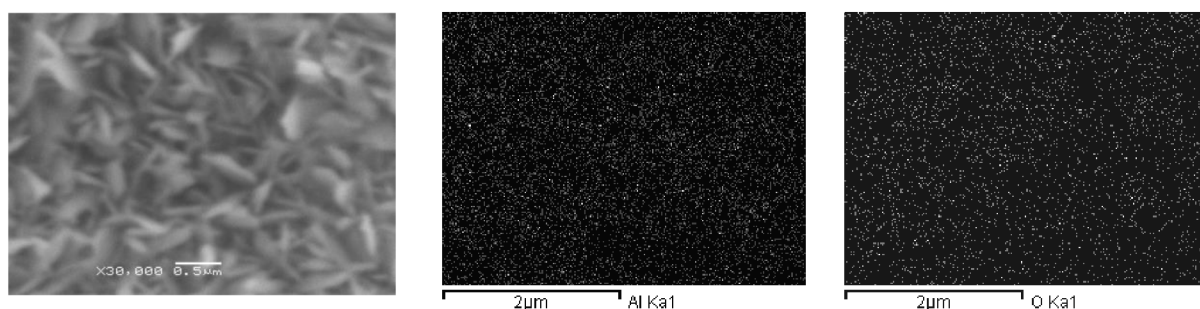


Rys. 68. Wykres zależności procentu wagowego chromu w analizie EDX dla różnych udziałów tlenu w atmosferze utleniającej – temperatura utleniania 850 °C

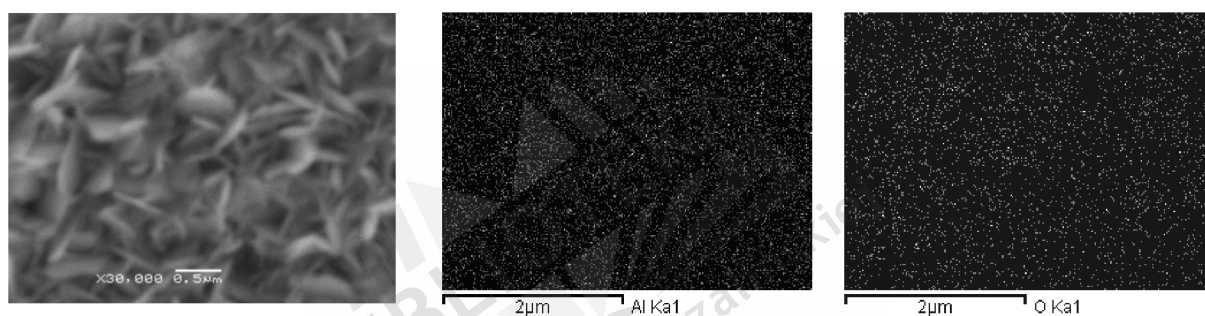


Rys. 69. Wykres zależności procentu wagowego chromu w analizie EDX dla różnych udziałów tlenu w atmosferze utleniającej – temperatura utleniania 840 °C

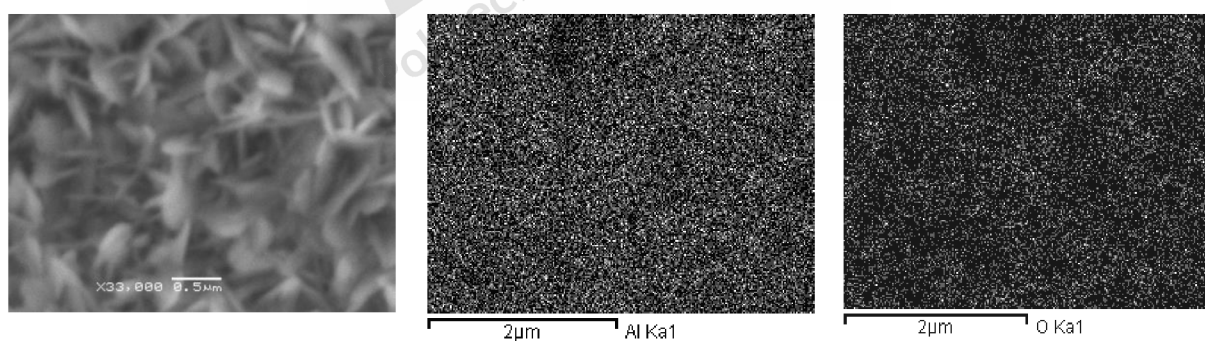
W celu potwierdzenia dominacji tlenków glinu w zgorzelinie oraz wpływu temperatury i udziału tlenu na większy przyrost warstwy tlenkowej przeprowadzono *mapping* występowania pierwiastków metodą EDX [96].



Rys. 70. Obraz SEM i *mapping* występowania pierwiastków dla próbki utlenionej w 840 °C, w atmosferze zawierającej 40,4% tlenu

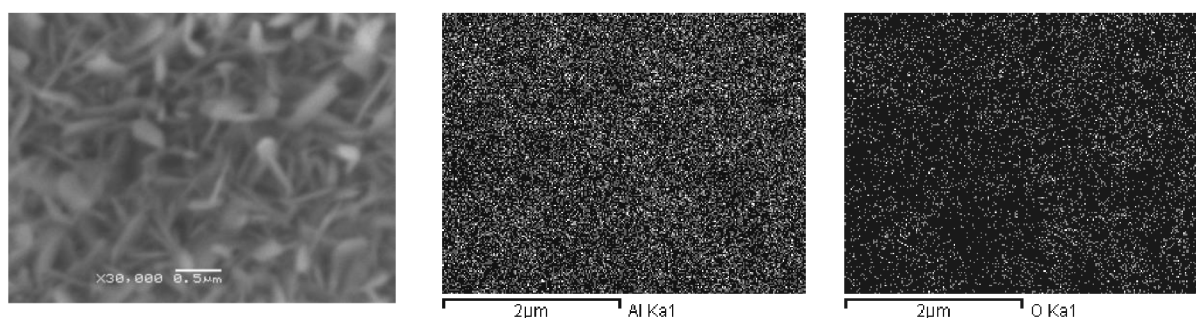


Rys. 71. Obraz SEM i *mapping* występowania pierwiastków dla próbki utlenionej w 850 °C, w atmosferze zawierającej 40,4% tlenu



Rys. 72. Obraz SEM i *mapping* występowania pierwiastków dla próbki utlenionej w 860 °C, w atmosferze zawierającej 40,4% tlenu

[96] D. Murzyński, J. Rakoczy, K. Reszka, *Properties of oxide layer obtained on the FeCrAl foil by high-temperature oxidation*, Chemik, 62(1), (2009), 11-13



Rys. 73. Obraz SEM i *mapping* występowania pierwiastków dla próbki utlenionej w 860 °C, w atmosferze zawierającej 71,1% tlenu

Analiza występowania pierwiastków wykazała, że dla próbek utlenionych w temperaturze 860 °C przy udziale tlenu 71,1% analizowany obraz daje bardziej intensywne sygnały w rozkładzie powierzchniowym pochodzącym od tlenu oraz aluminium. Oznacza to, że próbka ta posiada bardziej rozbudowaną warstwę tlenkową.

## 10. Badanie składu fazowego warstw tlenkowych metodą XRD

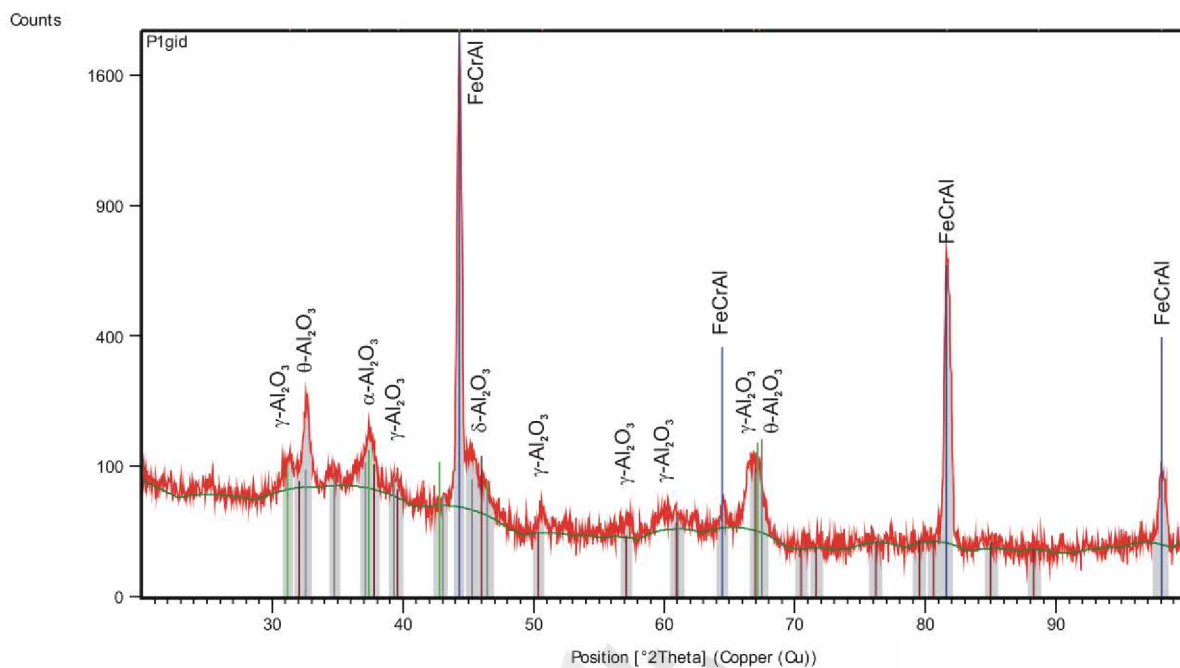
Do identyfikacji składu fazowego tlenku glinu utworzonego w wyniku utleniania powierzchniowego folii FeCrAl zastosowano metodę dyfrakcji promieni rentgenowskich XRD. Badania te zostały wykonane za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert MPD z lampą miedzianą, w zakresie kątów  $2\Theta$  od 20 do 100 stopni. Parametry zasilania lampy wynosiły  $U/I=45kV/40mA$ . Pomiar wykonano metodą stałego kąta padania (*Grazing Incident Diffraction*), który wynosił 3 stopnie. W pomiarach zastosowano geometrię wiązki równoległej ze zwierciadłem parabolicznym Cu na wiązce padającej. Rozwartość wiązki wejściowej wynosiła 1 stopień, a szerokość wiązki na próbce 10 mm.

Badaniom poddano cztery próbki utlenione w następujących warunkach:

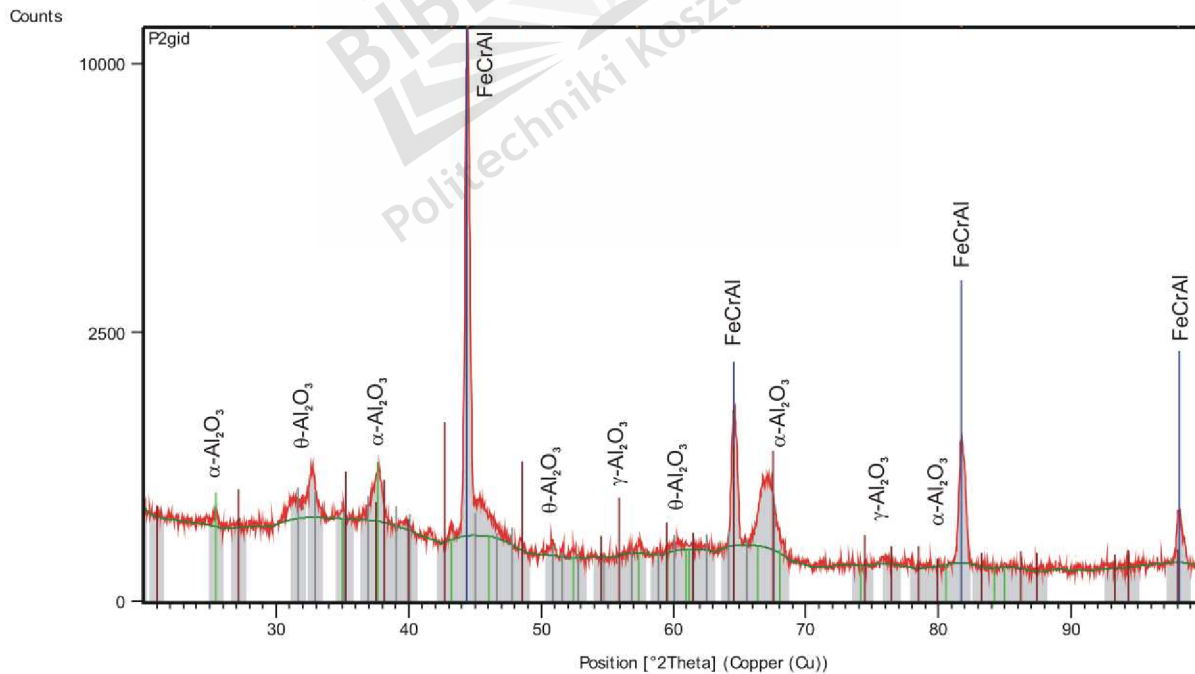
- 840 °C przy udziale 40,4%  $O_2/Ar$
- 840 °C przy udziale 71,1%  $O_2/Ar$
- 850 °C przy udziale 59,6%  $O_2/Ar$
- 860 °C przy udziale 71,1%  $O_2/Ar$ .

Dyfraktogramy z przeprowadzonych badań zamieszczono na rysunkach 74–77, natomiast zestawienie zidentyfikowanych faz podano w Tabelicy 18.



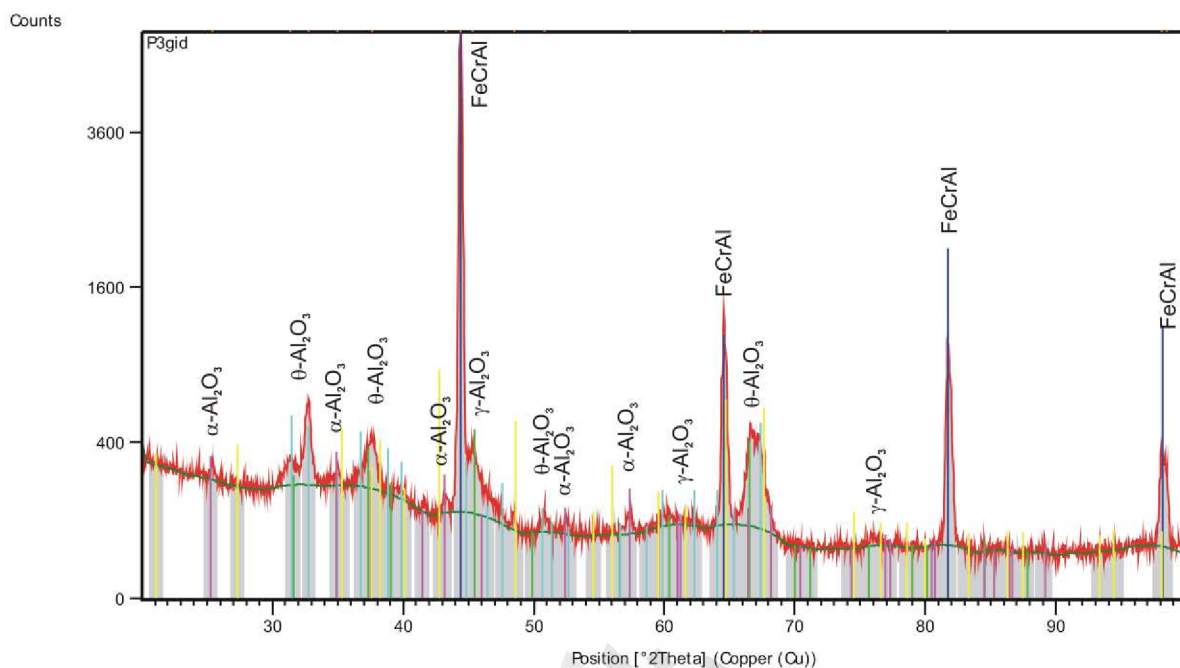


Rys. 74. Dyfraktogram próbki utlenionej w 840 °C, udział tlenu 40,4%

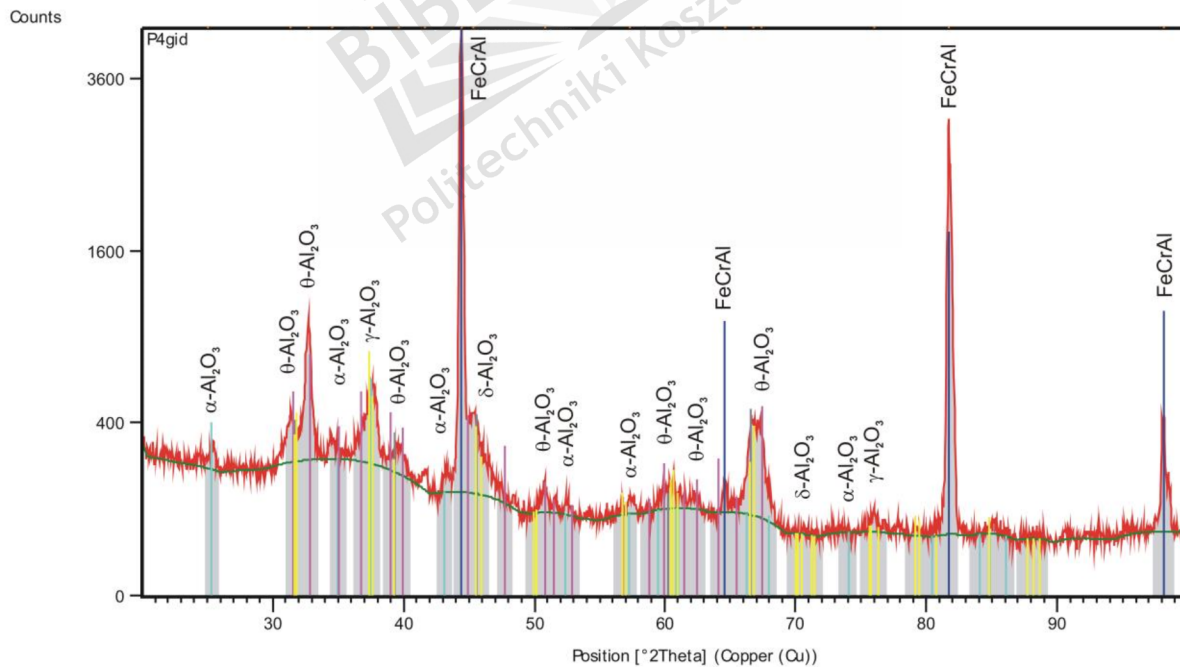


Rys. 75. Dyfraktogram próbki utlenionej w 840 °C, udział tlenu 71,1%





Rys. 76. Dyfraktogram próbki utlenionej w 850 °C, udział tlenu 59,6%



Rys. 77. Dyfraktogram próbki utlenionej w 860 °C, udział tlenu 71,1%

Części sygnałów nie identyfikowano ze względu na ich niewielkie natężenie i brak możliwości skutecznego wzmocnienia w stosunku do sygnałów szumów pochodzących od tła. We wszystkich próbkach dominujące sygnały pochodzą od podłoża stalowego (Fe, Cr), ponadto tlenek glinu utworzony w skutek utleniania zidentyfikowano jako mieszaninę różnych odmian krystalograficznych.

Tabl. 16. Zestawienie poszczególnych faz tlenku glinu dla próbek utlenionych w różnych warunkach

Nr próbki	Parametry utleniania	Odmiany krystalograficzne Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wg bazy PDF-2
P1	840 °C 40,4% O <sub>2</sub> /Ar	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – układ heksagonalny – α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – układ tetragonalny – δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – układ kubiczny – γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – układ jednoskośny – θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
P2	840 °C 71,1% O <sub>2</sub> /Ar	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – układ romboedryczny – α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – układ jednoskośny – θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – układ kubiczny – γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – układ heksagonalny – α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
P3	850 °C 59,6% O <sub>2</sub> /Ar	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – układ romboedryczny – α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – układ jednoskośny – θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – układ kubiczny – γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – układ heksagonalny – α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
P4	860 °C 71,1% O <sub>2</sub> /Ar	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – układ romboedryczny – α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – układ jednoskośny – θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – układ kubiczny – γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – układ tetragonalny – δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

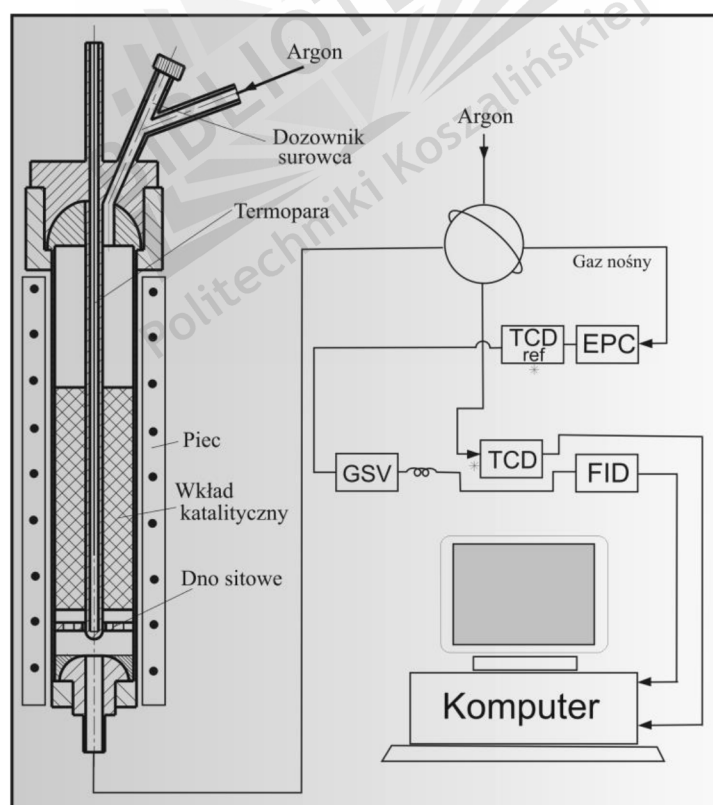
## 11. Badania właściwości katalitycznych

Właściwości katalityczne określa się badając szybkość reakcji katalitycznej zależnej od temperatury, ciśnienia oraz stężenia składników wyjściowych reakcji [97]. Szybkość ta zależna jest również od czasu reakcji wynikającego ze zmian stężeń reagentów na skutek

[97] M. Najbar, *Fizykochemiczne metody badań katalizatorów*, Wydawnictwo U.J., Kraków 2000

przebiegu reakcji [25, 98]. Szybkość właściwa reakcji jest stosunkiem szybkości reakcji do masy katalizatora lub objętości katalizatora, a niekiedy też do jego powierzchni właściwej. Za miarę aktywności katalitycznej przyjmowany jest również stopień konwersji całkowitej, będący stosunkiem przereagowanego substratu, do jego ilości całkowitej biorącej udział w reakcji katalitycznej.

W celu określenia właściwości katalitycznych przeprowadzono badania wykorzystując reakcję konwersji alkoholu (2-metylo-3-butyn-2-ol) [99]. Stanowisko do badań składało się z reaktora, w którym umieszczano badaną folię. Reaktor połączony z chromatografem gazowym SRI 8610C, w którym dzięki kolumnie wypełnionej poropakiem Q i detektorowi płomieniowo jonizacyjnemu (FID) możliwe było uzyskanie wyników konwersji alkoholu (rys. 78). Badania przeprowadzono w zakresie temperatur od 200 °C do 350 °C. Dozowanie alkoholu wzorcowego w ilości 1 µl wykonywano metoda impulsową. Produkty reakcji były transportowane do kolumny chromatograficznej za pomocą argonu (gazu nośnego), którego przepływ ustalono na  $Q=24$  ml/min. W kolumnie chromatograficznej ulegały rozkładowi, a identyfikację składowych prowadzono posługując się detektorem FID.



Rys. 78. Stanowisko do badań chromatograficznych [96]

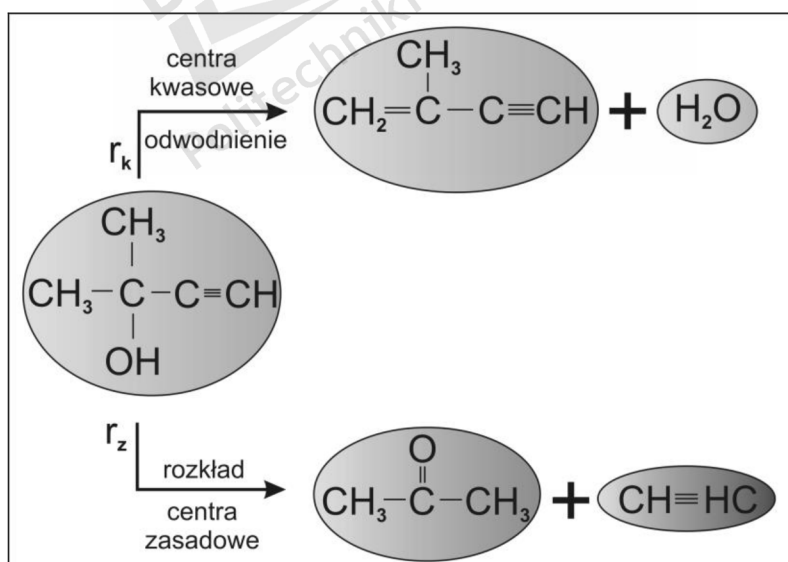
[98] Z. Sarbak, *Kataliza w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2004

[99] K. Reszka, D. Murzyński, J. Rakoczy, *Application of Al and Pt nanofilms systems produced by magnetron sputtering to modification of catalytic properties of alumina obtained on ferritic foil*, *Vacuum*, 83(1), (2009) 224-227



Rys. 79. Stanowisko do badań katalitycznych

W zależności od występujących centrów charakteryzujących rodzaj aktywności katalitycznej, alkohol wzorcowy może przereagować na dwa sposoby. W przypadku występowania centrów kwasowych nastąpi reakcja odwodnienia i produktami reakcji są 2-metylo-1-buten-3-yn oraz woda, jeżeli zaś będą występowały centra zasadowe nastąpi reakcja rozkładu i powstaje się aceton i acetylen (rys. 80).



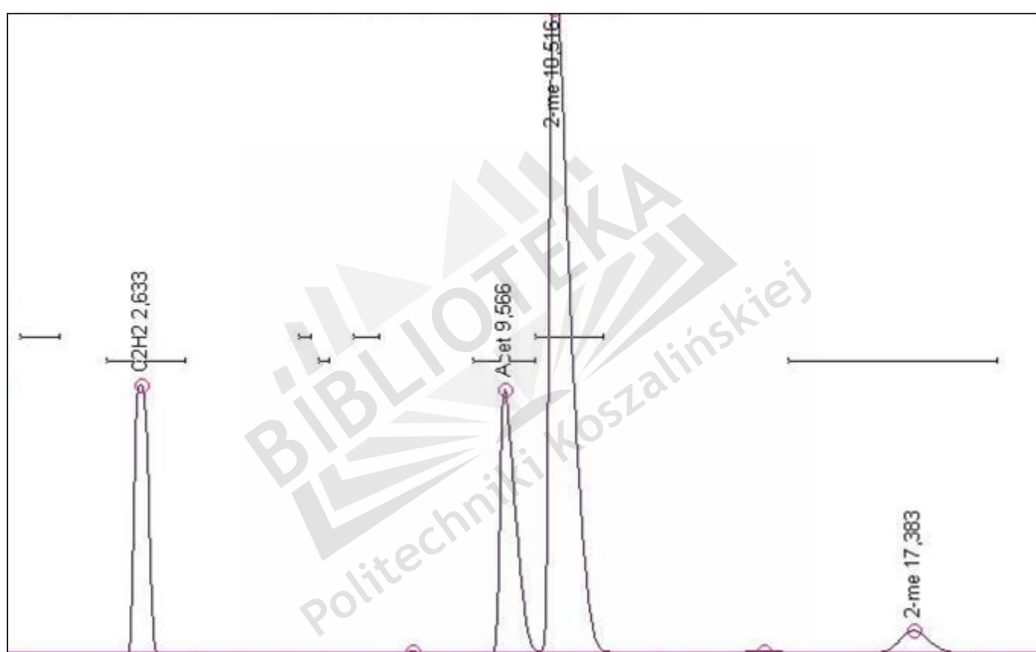
Rys. 80. Model reakcji testowej z wykorzystaniem 2-metylo-3-butyn-2-olu

Skład produktów konwersji obliczano wykorzystując współczynniki kalibracyjne (Tabl. 17) dzięki którym możliwe było przeliczenie powierzchni pików chromatograficznych na udziały masowe produktów reakcji.

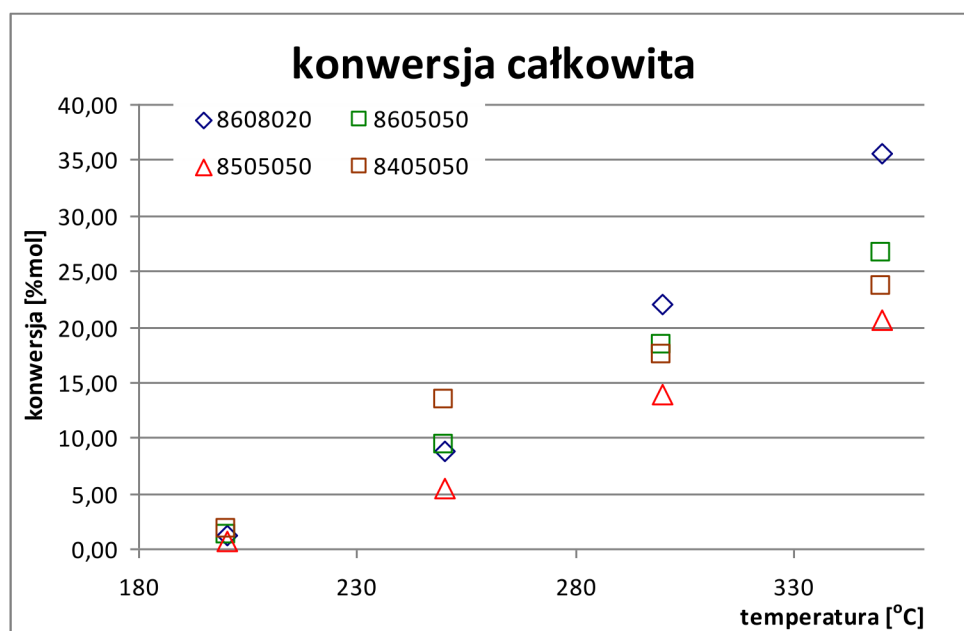
Tabl. 17. Wartości współczynników kalibracyjnych

Nazwa związku	Wartość współczynnika kalibracyjnego
Acetylen	1,0
Aceton	1,480
2-metylo-1-butyn-3-yn	1,0
2-metylo-3-butyn-2-ol	1,024

Przykładowy chromatogram produktów dla próbki wykazującej aktywność katalityczną zarówno na centrach kwasowych jak i zasadowych przedstawia rys. 81, zaś zestawienie wyników badań przedstawiono na rysunku 82.



Rys. 81. Przykładowy chromatogram przedstawiający analizę wykonaną dla próbki posiadającej zarówno centra kwasowe jak i zasadowe



Rys. 82. Aktywność katalityczna wybranych próbek, utlenionych w temperaturach od 840 °C do 860 °C, udział tlenu 40,4% – 71,1%

Wszystkie przebadane próbki wykazywały występowanie aktywności katalitycznej i dla wszystkich reakcja następowała na centrach zasadowych (konwersja do acetonu), czyli występowała reakcja rozkładu. Nie stwierdzono żadnej aktywności na centrach kwasowych.

Z przeprowadzonych badań wynika, że dla niskich stężeń tlenu zwiększenie temperatury utleniania nie powodowało większych zmian w aktywności katalitycznej. Dodatkowo różnice w aktywności katalitycznej tych próbek sięgały kilku procent, a dopiero w przypadku próbek utlenionych w temperaturze 860 °C i przy wysokim stężeniu tlenu (71,1%) wzrastała wyraźnie aktywność katalityczna, ale w najwyższej temperaturze (300 °C) (rys. 82). Potwierdzają to wcześniej przeprowadzone badania morfologii, które wykazały największe rozwinięcie powierzchni dla tych próbek.

## 12. Badania adhezji warstw utlenionych do podłoża oraz grubości warstw metodą

### Kalotest

W celu oceny przyczepności warstw do podłoża dokonuje się pomiaru sił przyciągania występujących pomiędzy cząsteczkami stykających się ciał (adhezji) [100]. Biorąc pod uwagę trudność określenia sił przyciągania, najczęściej adhezję określa się jako granicę, przy której następuje utrata przyczepności pomiędzy dwoma powierzchniami.

Metodami pozwalającymi na zbadanie adhezji są:

[100] T. Burakowski, T. Wierzchoń, *Inżynieria powierzchni metali*, WNT, 1995 Warszawa

- testy wykorzystujące naprężenia rozciągające, w tym:
  - testy bezpośredniego odrywania
  - test oderwania z wykorzystaniem siły równoległej do powierzchni
  - test wykorzystujący bezpośrednio działanie siły na powierzchnię, czyli test ultradźwiękowy oraz test ultrawirówki
- testy wykorzystujące naprężenia ścinające, w tym:
  - test adhezyjny
  - test zdzierania
  - test bezpośrednich naprężeń ścinających
- testy penetracyjne, w tym:
  - statyczny test penetracyjny (test wciskania wgłębnika)
  - dynamiczny test penetracyjny (test rysy).

Spośród wymienionych metod umożliwiających badanie adhezji, wybrano dynamiczny test penetracyjny (test rysy – *scratch test*), który wykonano za pomocą urządzenia CSM Revetest RST szwajcarskiej firmy CSM Instruments, którego parametry podano w Tabl. 18.

Tab. 18. Parametry CSM Revetest RST podane przez producenta

zakres siły nacisku	0,5 – 200 N
rozdzielczość siły nacisku	3 mN
maksymalna rejestrowana siła tarcia	200 N
rozdzielczość siła tarcia	3 mN
maksymalna długość testu	70 mm
prędkość testu	0,4 – 600 mm/min
maksymalna głębokość testu	1 mm
rozdzielczość zagłębienia	1,5 nm
powiększenia obiektywów przy mikroskopie	5×, 20×, 50×

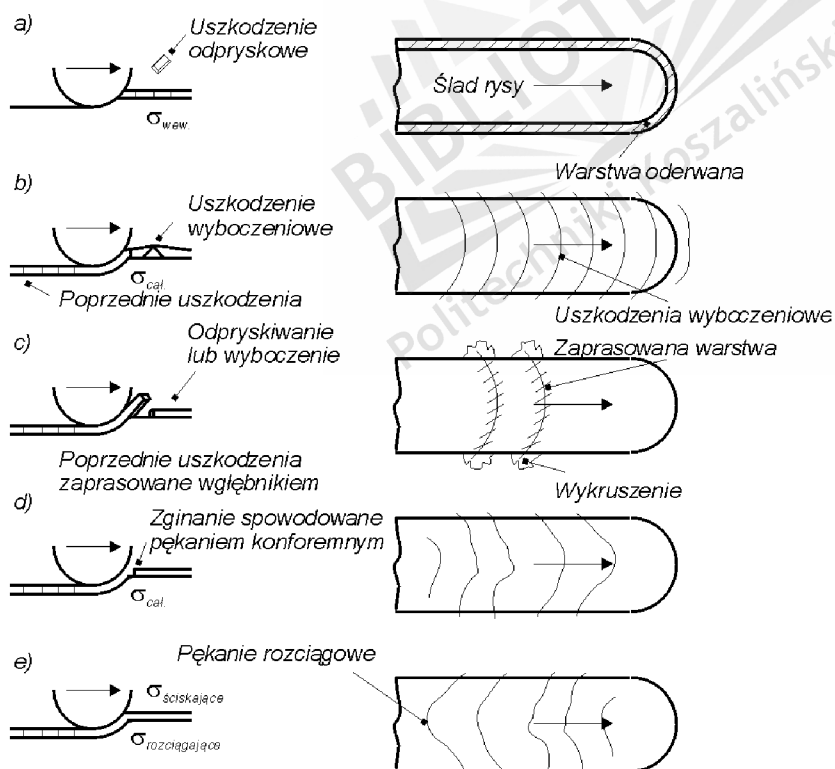
Pomiar adhezji wykonywano w ten sposób, że próbkę wraz ze stołem przesuwano ze stałą szybkością względem wgłębnika diamentowego Rockwella (stożkowy o zaokrąglonym wierzchołku). Wgłębnik w tym czasie był obciążony siłą  $F_n$ , zwiększającą się liniowo do maksymalnej zadanej wartości. Czujniki aparatury kontrolowały siłę nacisku  $F_n$ , siłę tarcia  $F_t$ , która powstaje na skutek przesuwania się wgłębnika po próbce badanej oraz efekt akustyczny (*AE*) powstały podczas przeprowadzania testu. Zmiany w rejestrowanym efekcie akustycznym były sygnałem od powstających uszkodzeń na powierzchni warstwy tlenkowej.





Rys. 83. Stanowisko CSM Revetest RST

Charakterystyczne uszkodzenia powstałe podczas prowadzenia *scratch testu* przedstawia rys. 84 [101, 102].



Rys. 84. Schemat niszczenia warstwy w teście rysy

- a) uszkodzenie odpryskowe
- b) uszkodzenie wyboczeniowe
- c) uszkodzenie odpryskowe lub wyboczeniowe
- d) pęknięcie konforemne
- e) pęknięcie rozciągowe.

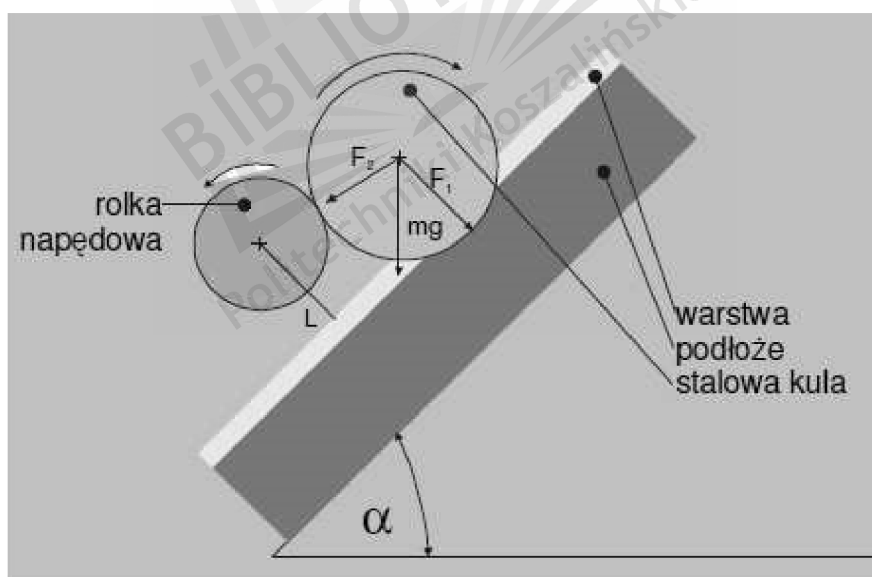
[101] P.J. Burnett, D.S. Rickerby, *The relationship between hardness and scratch adhesion*, Thin Solid Films, 154 (1987) 403 – 416

[102] P.J. Burnett, D.S. Rickerby, *The erosion behaviour of TiN coatings on steels*, Journal of Materials Science, 23 (1988) 2429 – 2443

Podczas przeprowadzania pomiarów adhezji warstwy najczęściej podaje się siłę krytyczną, przy której następuje zerwanie warstwy. Podczas badań za siłę krytyczną przyjęto taką, przy której nastąpi już ciągłe zerwanie warstwy. Rozpatrywano także siłę, przy której następowały pierwsze uszkodzenia wyboczeniowe. Parametry *scratch testu*:

- siła zadana – 0,9 - 20 N
- szybkość przyrostu siły – 20 N/min
- długość rysy – 10 mm
- czułość sensora efektu dźwiękowego – 9
- wgłębnik diamentowy Rockwella o średnicy zaokrąglenia 200  $\mu\text{m}$ .

Równoległe z badaniami adhezji warstw tlenkowych przeprowadzono pomiary pozwalające na określenie ich grubości. Metoda *Kalotest*, którą wykorzystano do pomiarów polegała na wycieraniu przez obracającą się kulkę o znanej średnicy, powierzchni badanej próbki. W wyniku tarcia (w celu przyśpieszenia przetarcia przez warstwę używa się past diamentowych o wielkości ziarna 1-6  $\mu\text{m}$ ) powstawał ślad w postaci charakterystycznych kręgów w warstwie powierzchniowej oraz w podłożu [103].



Rys. 85. Schemat ideowy metody *Kalotest* [103]

Za pomocą mikroskopu metalograficznego określono wielkość (średnicę) śladów powstałych w wyniku wytarcia kulką. Znając promień kulki stalowej można określić grubość powłoki korzystając z zależności [104]:

[103] M. Kupczyk, P. Cieszkowski, P. Libuda D. Zakrzewski, *Opracowanie procedury przygotowania próbek do precyzyjnych pomiarów grubości cienkich powłok wytworzonych metoda łukowo – plazmową*, Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej Nr 2 (2005) 33-41

$$S = T - t \quad (1)$$

gdzie:

S – grubość powłoki

T – wysokość odcinka kuli (całkowita wysokość wytarcia), gdzie

t – grubość wytartego podłoża

skoro:

$$T = R - \frac{1}{2} \sqrt{4R^2 - D^2} \quad (2)$$

$$t = R - \frac{1}{2} \sqrt{4R^2 - d^2} \quad (3)$$

to wzór (1) przyjmuje postać:

$$S = \frac{1}{2} \left( \sqrt{4R^2 - d^2} - \sqrt{4R^2 - D^2} \right)$$

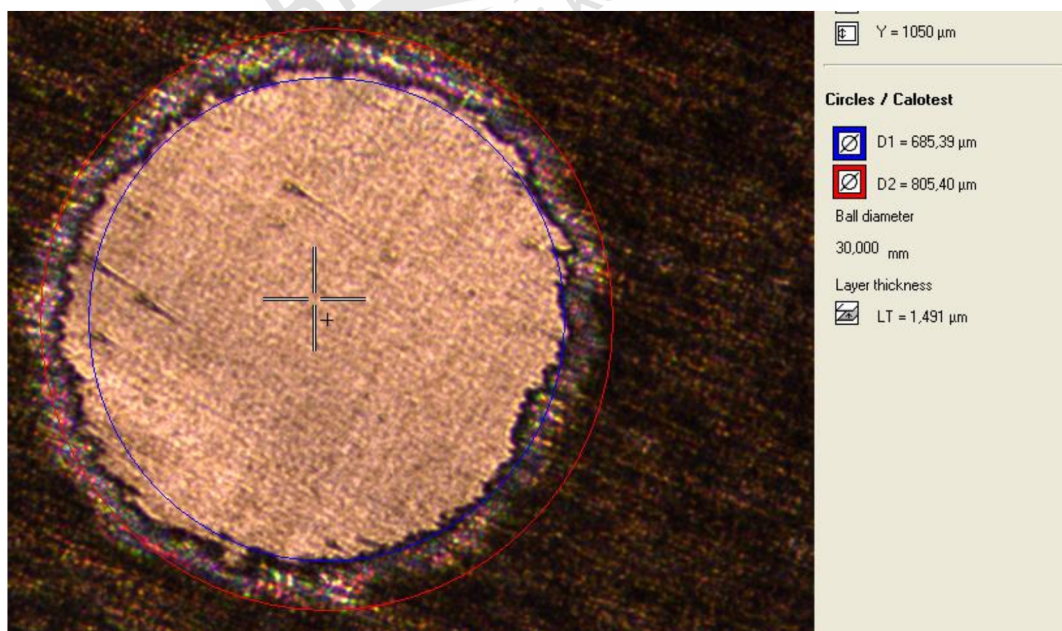
gdzie:

R – promień kulki ścierającej powłokę

D – średnica odcinka kuli (także średnica zewnętrzna wytarcia)

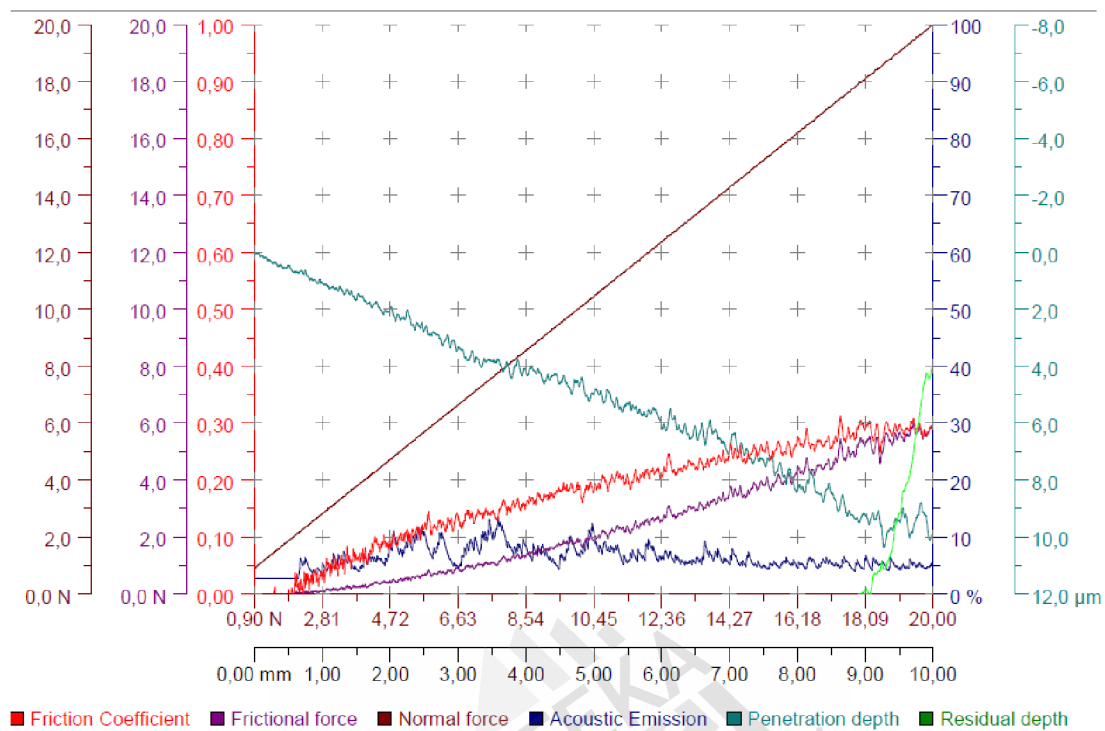
d – wewnętrzna średnica wytarcia.

Dokładność pomiaru tą metodą szacowana jest na 0,1 μm [104].

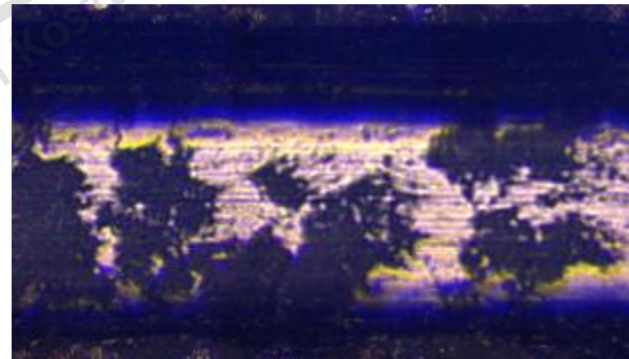
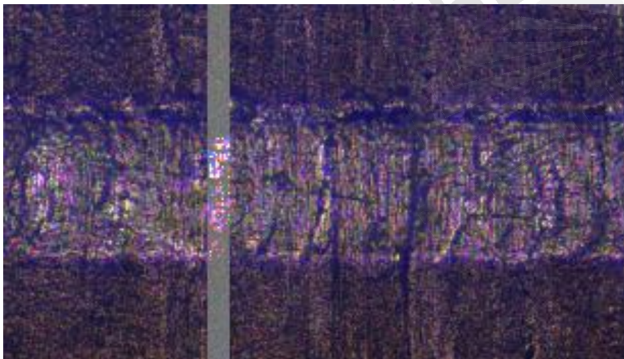


Rys. 86. Kalotest próbki utlenionej w temperaturze 860 °C, udział tlenu 71,1%

[104] D. Jakrzewski, *Badania mikrotwardości cienkich powłok przeciwiżyciowych stosowanych na ostrzach skrawających*, praca dyplomowa, Poznań 2004 (niepublikowana)



Rys. 87. Test rysy próbki utlenionej w temperaturze 860 °C, udział tlenu 71,1%



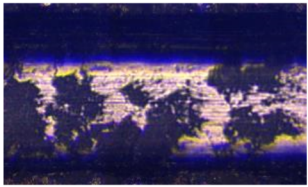
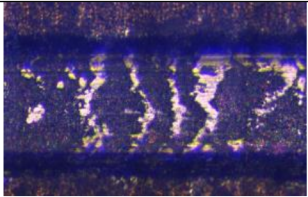
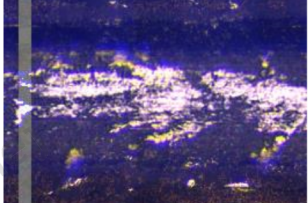
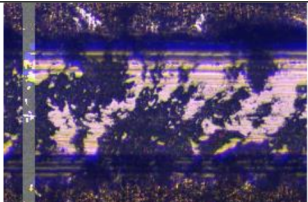
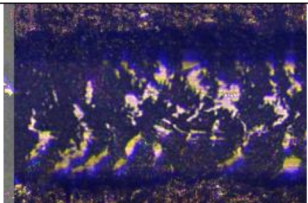
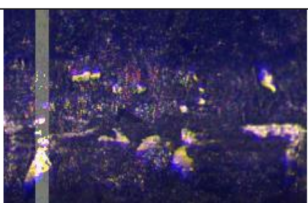

Rys. 88. Uszkodzenie wyboczeniowe – 4,72 N

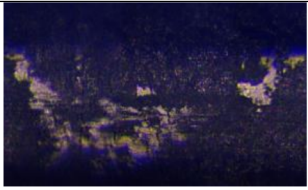
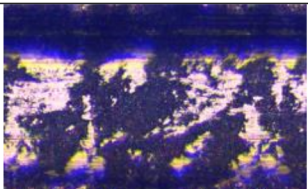
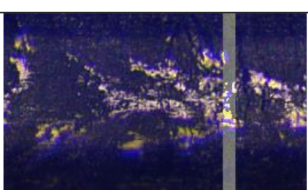
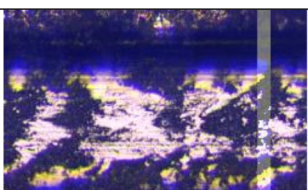
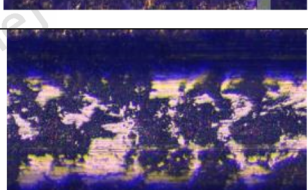
Rys. 89. Uszkodzenie krytyczne – 19,21 N

We wszystkich badaniach adhezji jakie prowadzono występowały najczęściej dwa rodzaje uszkodzeń. Pierwsze z nich to uszkodzenie wyboczeniowe, wartość siły w której się ono uwidoczniło wynosi od 2,85 do 4,72 N. Jest to uszkodzenie, przy którym pojawiała się pierwsza deformacja warstwy, często związana ze wzrostem efektu dźwiękowego (*AE*) (rys. 88). Drugim uszkodzeniem było zerwanie warstwy (rys. 89). Zakres sił, przy których występowało to uszkodzenie, to 13,48 N – 19,57 N. Odpryski warstwy praktycznie nie występowały, warstwa dobrze przylega do podłoża.



Tabl. 19. Zestawienie wyników testu rysy oraz *Kalotestu*, dla próbek utlenionych w warunkach od 840 °C do 860 °C i przy udziale tlenu od 40,4% do 71,1%

Symbol próbki	Uszkodzenie wyboczeniowe, $F_n, N$	Uszkodzenie krytyczne, $F_n, N$	Grubość powłoki $\mu m$	Zdjęcie uszkodzenia krytycznego
8608020	4,72	19,21	1,491	
8607030	3,01	18,32	1,386	
8606040	4,06	13,60	1,324	
8605050	2,85	13,48	1,260	
8508020	4,31	15,23	1,416	
8507030	3,66	16,24	1,264	
8506040	3,58	14,54	1,224	

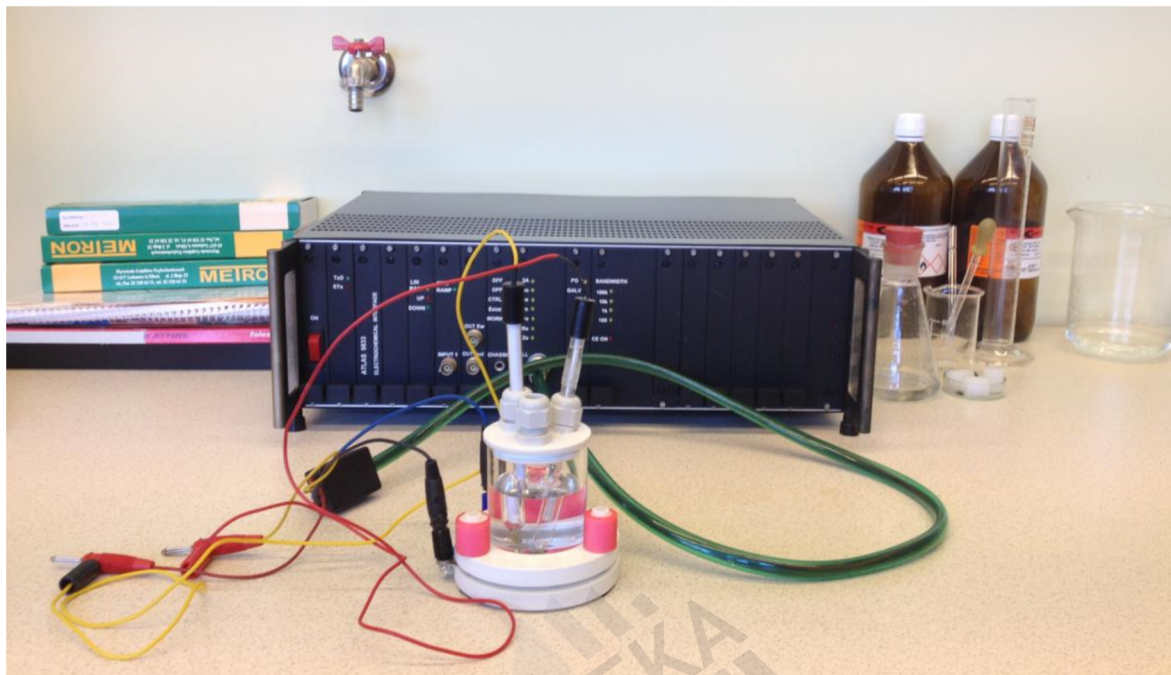
8505050	3,13	16,90	1,181	
8408020	3,0	14,64	1,240	
8407030	3,68	19,57	1,444	
8406040	3,25	14,85	1,021	
8405050	3,33	16,16	0,817	

Wartości sił krytycznych przy średnich udziałach tlenu w atmosferze utleniającej mieściły się w podobnym zakresie (od 13 N do 16 N). Zwiększenie udziału tlenu dla najwyższej temperatury utleniania spowodowało wzrost wartości siły krytycznej potrzebnej do zerwania warstwy. Najprawdopodobniej w dużym stopniu zależy to od kryształów fazy  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tworzącej się w warstwie przypowierzchniowej, występujące w formie brył. Faza  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> najprawdopodobniej umacnia warstwę tlenkową w której występują również formy płytek i igieł. Wynikiem tego jest zwiększanie się sił potrzebnych do całkowitego zerwania warstwy tlenkowej z folii.

### 13. Badania korozyjne elektrochemiczne

Biorąc pod uwagę warunki pracy samochodowych reaktorów katalitycznych (szoki temperaturowe, wysokie temperatury, środowisko agresywnych gazów wylotowych, niespalone części paliwa) można założyć, że sprzyjają one procesom korozyjnym. W celu sprawdzenia odporności folii, na której wytworzono powłokę tlenkową, przeprowadzono

badanie jej podatności na warunki korozyjne. W tym celu przeprowadzono badania elektrochemiczne, na stanowisku firmy Atlas Solich – Atlas 9833.



Rys. 90. Potencjostat – galwanostat Atlas 9833

W trybie pracy potencjostat – galwanostat urządzenie charakteryzuje się:

- zakresem pomiaru prądu:  $2 \mu\text{A}$  - 2 A
- rozdzielczością: 1 nA - 1 mA
- błędem pomiarowym: 0,3% - 0,7%.

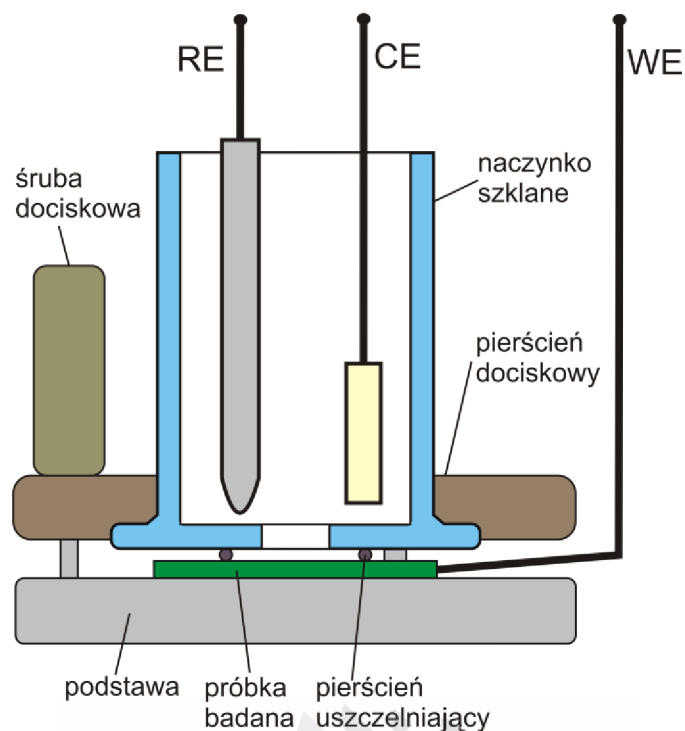
Próbkę umieszczono w naczynku elektrolitycznym szklanym, do którego można wprowadzić przez górną pokrywę 3 elektrody (rys. 92).

Badanie przeprowadzono w środowisku 3% wodnego roztworu NaCl [105]. Do roztworu użyto wody z dejonizatora, o czystości na poziomie 0,05 – 0,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Badanie przeprowadzono w temperaturze otoczenia oraz przy  $\text{pH}=7$ . Zastosowano dwie elektrody:

- odniesienia – nasyconą elektrodę kalomelową (NEK)  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$
- pomocniczą – elektrodę platynową.

[105] T. Hryniewicz, K. Rokosz, *Podstawy teoretyczne i aspekty praktyczne zjawiska korozji*, Politechnika Koszalińska, Koszalin 2010

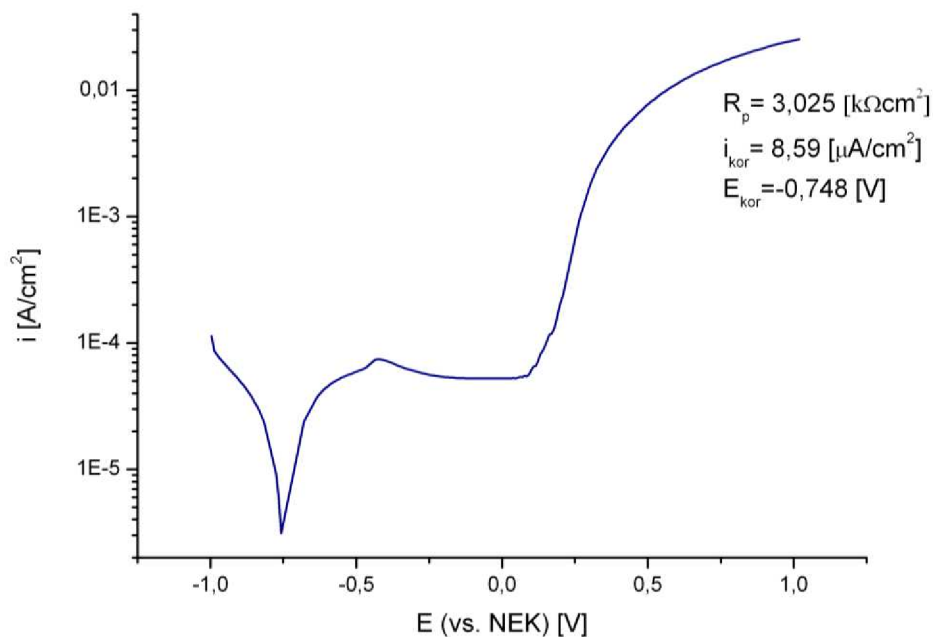




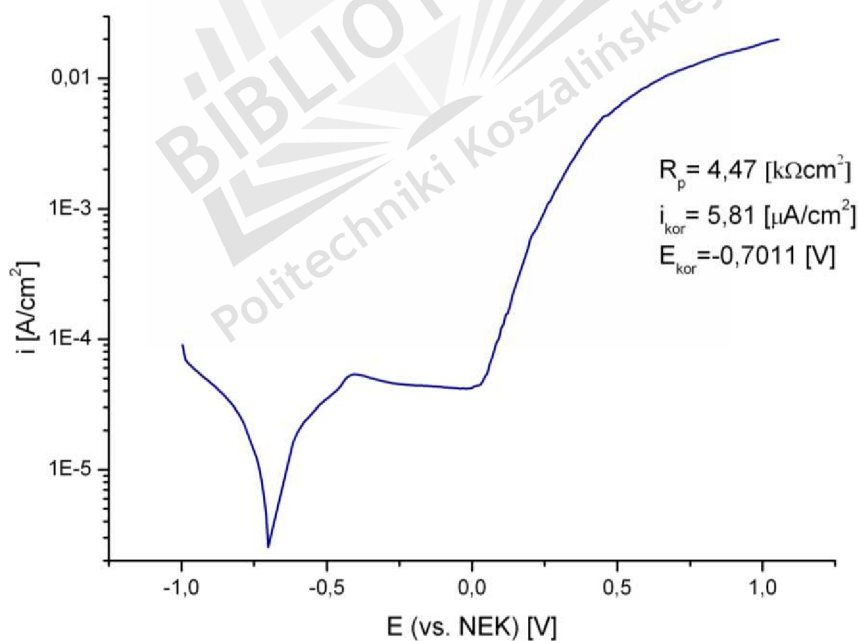
Rys. 91. Naczynko elektrolityczne szklane do badań podatności na korozję [106], WE – elektroda pracująca, RE – elektroda odniesienia, CE – elektroda pomocnicza

Powierzchnia, na której prowadzono badania wynosiła  $0,86 \text{ cm}^2$  dla każdej z próbek.

Przeprowadzono badania zarówno folii nie utlenionej jak i utlenionej w różnych warunkach. Zastosowano metodę potencjodynamiczną dzięki czemu uzyskano wartości potencjału korozyjnego, oraz gęstości prądu korozyjnego. Badania próbek nie utlenionych przeprowadzono w zakresie pomiarowym od  $-1,0$  do  $1,0 \text{ V}$ , w warunkach przyrostu potencjału  $1 \text{ mV/s}$ , i czasie stabilizacji wynoszącym 1 godzinę (rys. 92 – 93).



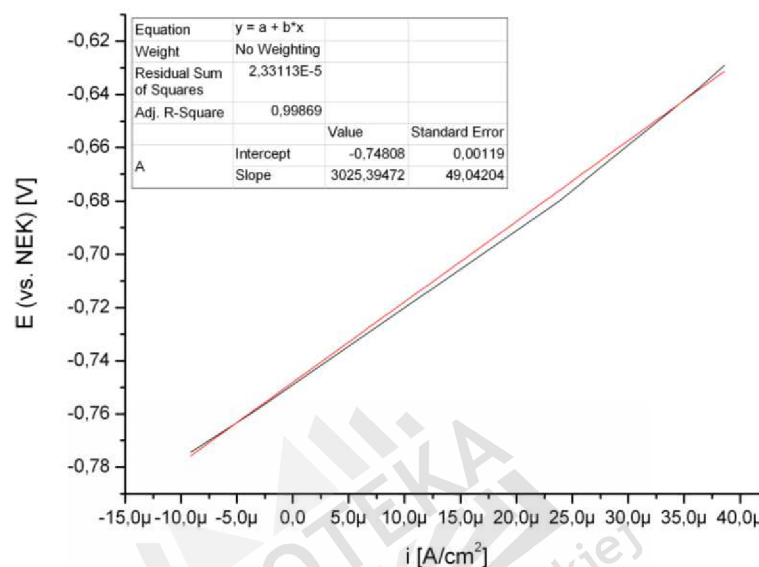
Rys. 92. Krzywa polaryzacyjna w układzie półlogarytmicznym uzyskana dla nieutlenionej folii 0H20J5, zakres pomiarowy od -1,0 do 1,0 V



Rys. 93. Krzywa polaryzacyjna w układzie półlogarytmicznym uzyskana dla nie utlenionej folii 0H20J5, zakres pomiarowy od -1,0 do 1,05 V

Prąd korozyjny wyznaczono na podstawie przybliżonego równania Sterna – Geary’ego, wykorzystując opór polaryzacyjny ( $R_p$ ) przy założeniu, że ( $b_a$ ,  $b_k$ ) które są nachyleniami odpowiednio anodowej i katodowej części krzywej Tafela są równe

0,12 V·dec<sup>-1</sup> [107, 108]. Opór polaryzacyjny wyznaczono jako odwrotność nachylenia współczynnika liniowego zależności  $i=f(E)$ , zarejestrowanej dla wartości potencjału wynoszącej  $\pm 20$  mV (rys. 94). Wartość potencjału, dla której prąd korozyjny osiąga wartość zerową jest potencjałem korozyjnym (*Intercept*), zaś współczynnik nachylenia prostej (*Slope*) jest wartością oporu polaryzacyjnego.



Rys. 94. Wyznaczanie wartości oporu polaryzacyjnego

Przybliżone równanie Sterna – Geary’ego ma postać:

$$i_{kor} = \frac{0,026}{R_p}$$

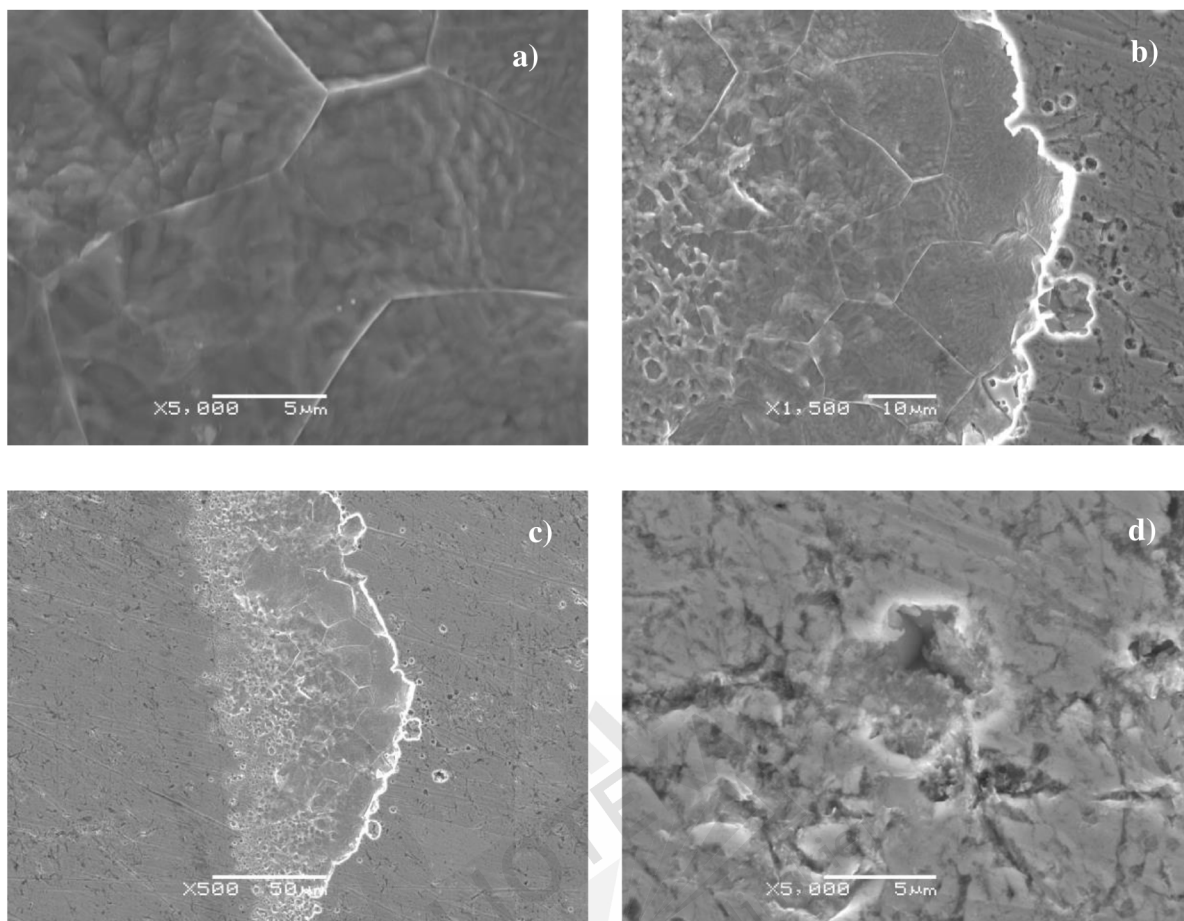
Wyznaczone potencjały korozyjne wynosiły  $-0,748$  oraz  $-0,7011$  V, a gęstości prądu korozyjnego odpowiednio  $8,59$  i  $5,81$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Przeprowadzono również obserwacje mikroskopowe za pomocą SEM miejsc, w których nastąpiło oddziaływanie korozyjne oraz mikroanalizę składu pierwiastków w wybranych fragmentach powierzchni za pomocą EDX.

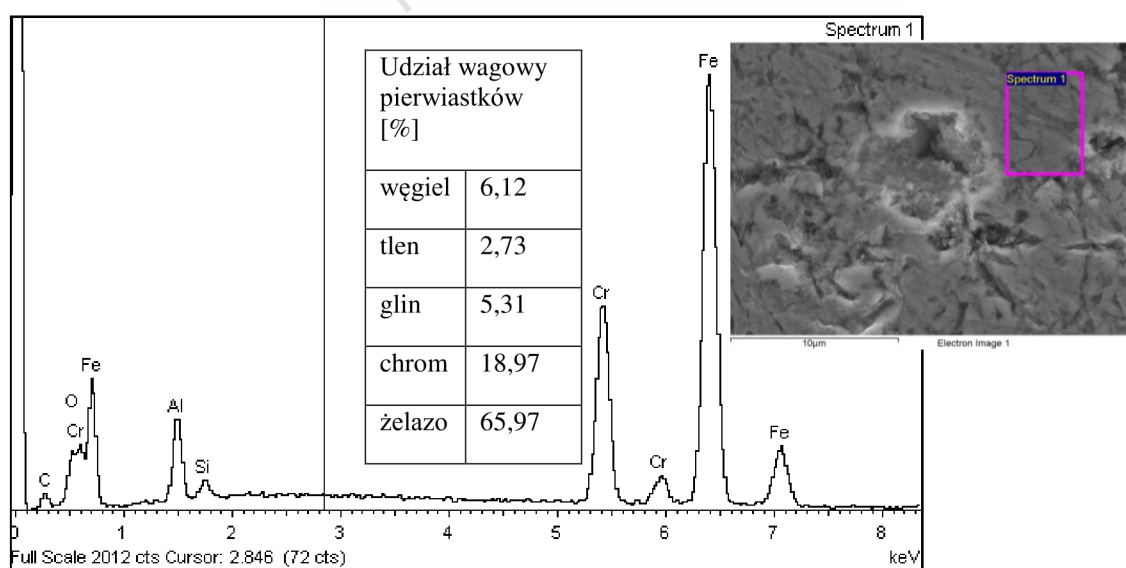
Obrazy wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego pozwalają stwierdzić, że proces korozyjny nastąpił lokalnie, najprawdopodobniej w miejscach występowania defektów powierzchniowych.

[107] J. Baszkiewicz, M. Kamiński, *Korozja Materiałów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2006

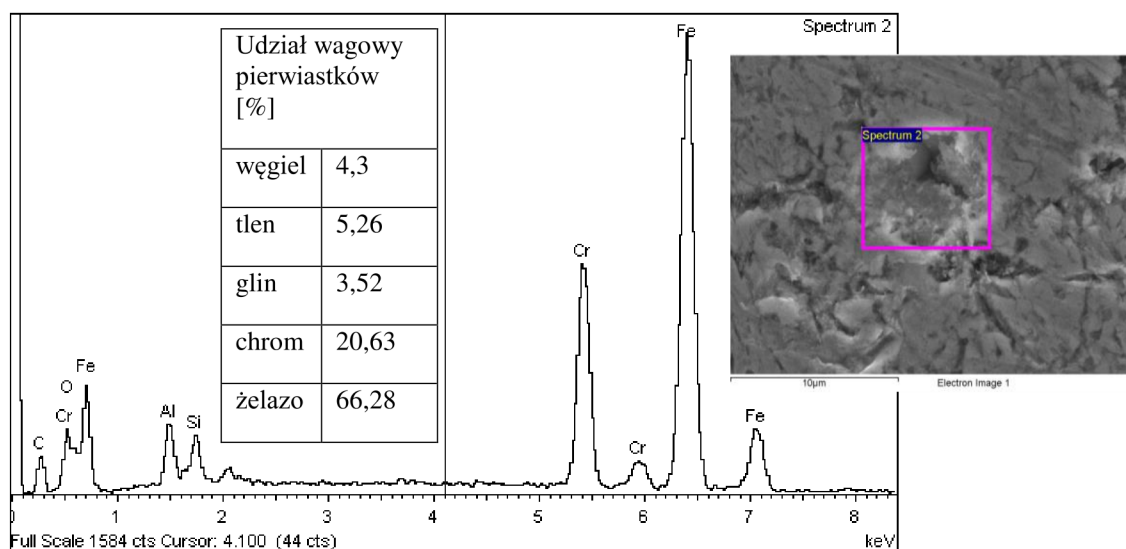
[108] M. Stern, A. L. Geary, *Electrochemical Polarisation I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarisation Curves*, Journal of the Electrochemical Society, 104(1), (1957) 56-63



Rys. 95. Obrazy oddziaływania korozyjnego na folii. a), b), c) miejsca oddziaływania procesu korozyjnego, produkty korozji, d) miejsce w którym nastąpiła korozja lokalna



Rys. 96. Analiza EDX folii 0H20J5 w miejscu oddziaływania korozyjnego



Rys. 97. Analiza EDX folii 0H20J5 w miejscu oddziaływania korozyjnego.

Analizy EDX wskazują całkowitą dominację sygnałów od żelaza i chromu, niewielki sygnał od tlenu pochodzi najprawdopodobniej od naturalnej warstwy pasywnej wytworzonej na powierzchni folii.

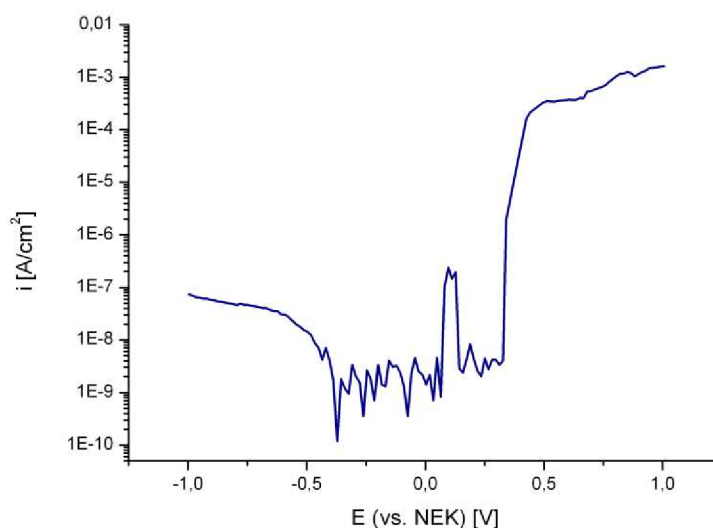
Badania korozyjne folii utlenionej pokazały, że w przypadku próby potencjodynamicznej dla szybkości przyrostu potencjału wynoszącej 1 mV/s, w zakresie od  $-1,0$  do  $1,0$  V nie uzyskuje się potencjału korozyjnego (rys. 98). Najprawdopodobniej jest to związane z właściwościami odtwarzania się warstwy tlenkowej, a więc szybkość reakcji utleniania jest większa niż przyrost potencjału korozyjnego. Można również przypuszczać, że proces stabilizacji przeprowadzony przed pomiarem korozyjnym „uszczelnia” warstwę tlenkową tworzącą się na powierzchni folii, co może też mieć wpływ na brak uzyskania potencjału korozyjnego dla próbki.

W celu przeprowadzenia badań korozyjnych podjęto próbę określenia potencjału stacjonarnego w warunkach obwodu otwartego w czasie 12 godzin. Potencjał stacjonarny korozyjny (swobodny potencjał korozyjny, spoczynkowy) występuje przy braku sumarycznego (zewnętrznego) prądu płynącego do lub z powierzchni badanego metalu [109]. Wartość potencjału stacjonarnego uzyskana w warunkach obwodu otwartego ( $E_o$ ), wraz z upływem czasu stabilizuje się i dąży do osiągnięcia potencjału korozyjnego ( $E_{kor}$ ).

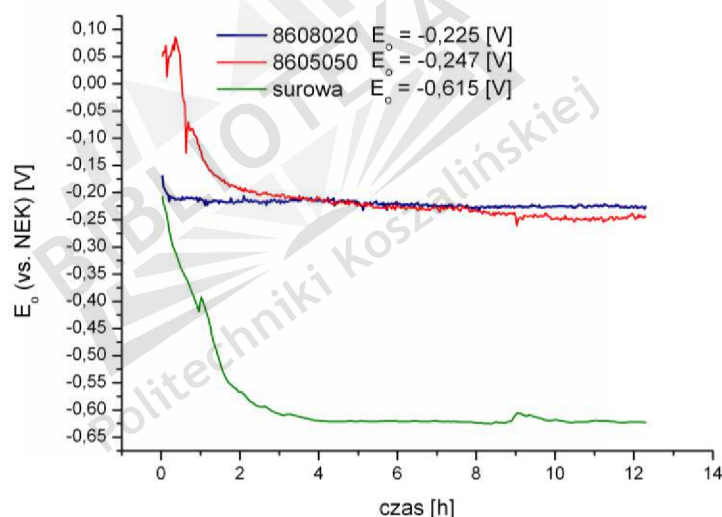
Zarejestrowany potencjał stacjonarny obwodu otwartego ( $E_o$ ) mieścił się w przedziale od  $-0,2$  do  $-0,25$  V. Przeprowadzono również badanie dla próbki ze stali nieutlenionej, w przypadku której potencjał wynosił  $-0,615$  V.

[109] PN-EN ISO 8044 *Korozja metali i stopów. Podstawowe terminy i definicje*





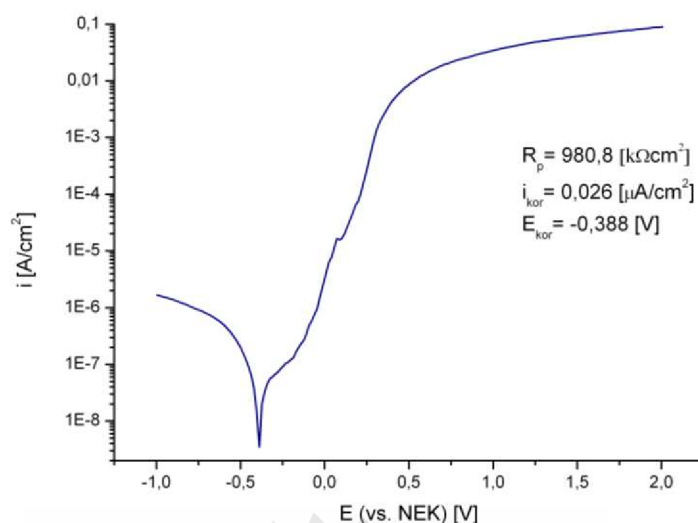
Rys. 98. Krzywa polaryzacyjna w układzie półlogarytmicznym uzyskana dla utlenionej folii 0H20J5 w temp. 860 °C 70,1% O<sub>2</sub>/Ar, zakres pomiarowy od -1,0 do 1,0 V, przyrost potencjału 1,0 mV/s, czas stabilizacji 1 godzina



Rys. 99. Zależność potencjału od czasu dla próbek utlenionych w 860 °C 40,4% O<sub>2</sub>/Ar, 860 °C 70,1% O<sub>2</sub>/Ar oraz próbki surowej

Dla celów porównawczych przeprowadzono próbę odporności korozyjnej próbek utlenionych w procesie wysokotemperaturowego utleniania. Badanie to wykonano dla przyrostów potencjału wynoszących 20 mV/s, oraz bez stabilizacji. Prawdopodobnie, dla tej wartości przyrostu potencjału szybkość reakcji pasywacji jest mniejsza, co pozwoliło uzyskać wyniki umożliwiające wyznaczenie potencjału korozyjnego ( $E_{kor}$ ) i gęstości prądu korozyjnego ( $i_{kor}$ ) oraz przeprowadzenie badań w miejscach oddziaływania zjawiska korozji.

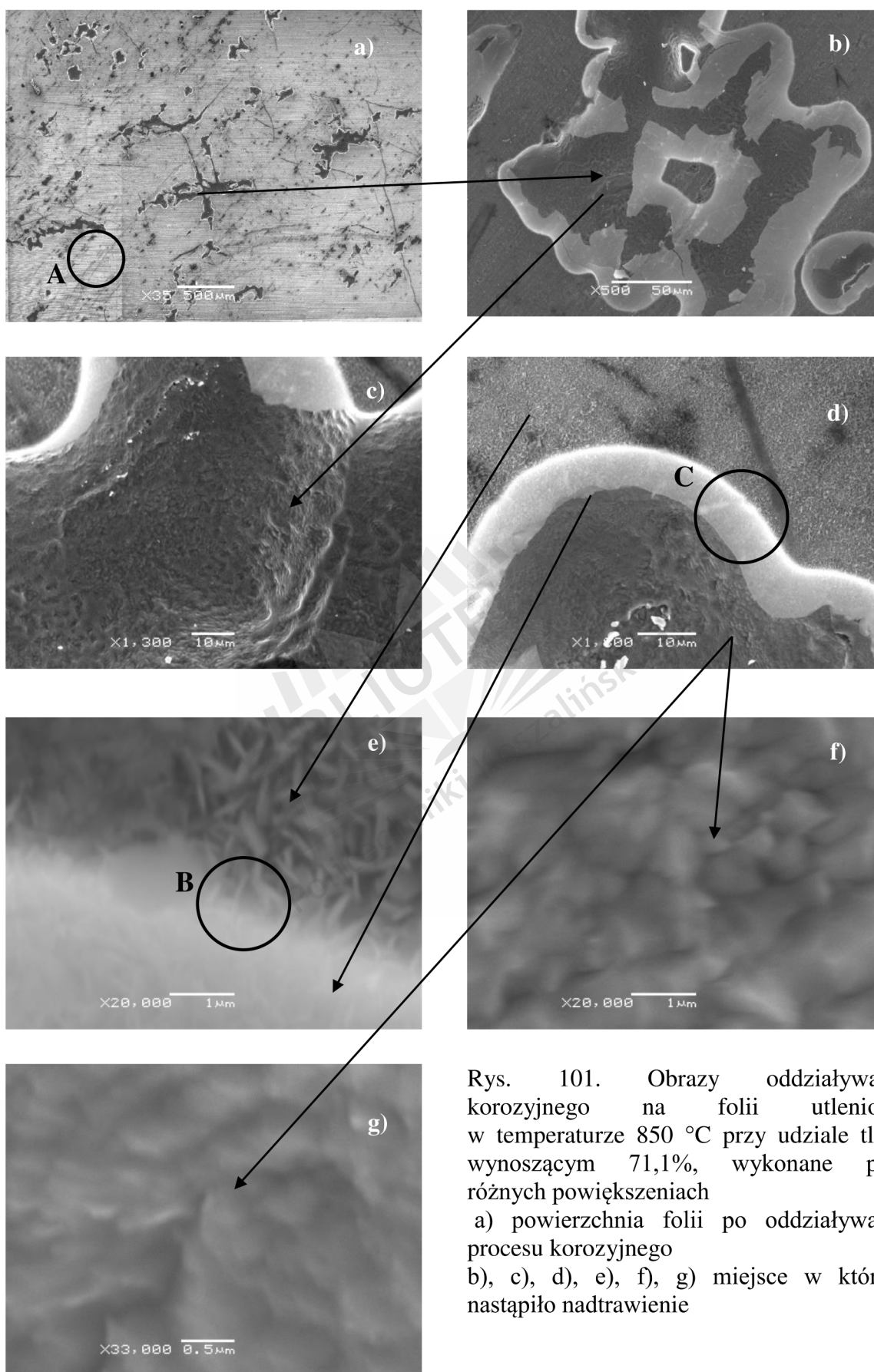
Badania folii utlenionej przeprowadzono w zakresie pomiarowym od  $-1,0$  do  $2,0$  V. Środowisko w którym przeprowadzono badanie, to również 3% wodny roztwór NaCl. Do badań użyto takich samych elektrod jak przy badaniach folii nie utlenionej.

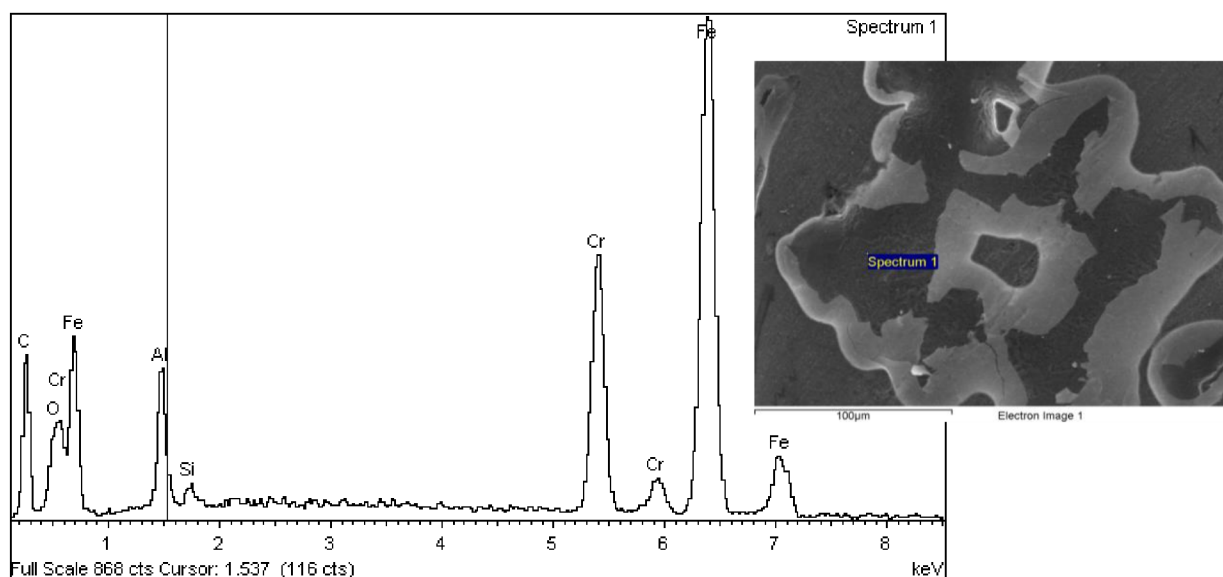


Rys. 100. Krzywa polaryzacyjna w układzie półlogarytmicznym uzyskana dla folii 0H20J5 utlenionej w temperaturze  $850$  °C przy udziale tlenu wynoszącym 71,1%, zakres pomiarowy od  $-1,0$  do  $2,0$  V

Badania korozyjne przeprowadzone dla folii utlenionej w temperaturze  $850$  °C przy udziale tlenu wynoszącym 71,1%, umożliwiły wyznaczenie potencjału korozyjnego  $E_{kor} = -0,388$  V oraz odpowiadającą temu potencjałowi gęstość prądu korozyjnego  $i_{kor} = 0,026 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ . Analiza obrazów SEM (rys. 101) pokazała, że warstwa tlenkowa nie delaminuje się (rys. 101e). Widoczna otulina przy krawędzi miejsca strawionego przez proces korozyjny przykrywa kryształy tlenku, które nie ulegają oderwaniu od powierzchni na skutek oddziaływania korozyjnego (rys. 101e fragment B). Analiza EDX (rys. 102) przeprowadzona w miejscu, które uległo trawieniu (rys. 101c, f, g) pokazuje, że jest to w głównej mierze sygnał od samej folii (dominuje pik żelaza oraz chromu). Produkt korozyjny na obrzeżach nadtrawionej powierzchni (rys. 101d fragment C, 101e,) składał się głównie z tlenku glinu który najprawdopodobniej uległ nadtrawieniu i odłożeniu na granicy obszaru oddziaływania korozyjnego. Analiza EDX w tym miejscu wskazywała na dużą zawartość aluminium oraz tlenu, co świadczy o istnieniu w tym miejscu tlenku  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . W miejscach, w których przeprowadzono badania korozyjne i nie zaobserwowano wpływu środowiska korozyjnego (rys. 101a fragment A), analiza EDX nie wykazała zmian w składzie folii utlenionej.







Rys. 102. Analiza EDX folii utlenionej w temperaturze 850 °C, udział tlenu 71,1% w miejscu oddziaływania korozyjnego – pomiar 1

Tabl. 20. Zestawienie pierwiastków w miejscu oddziaływania korozyjnego wyrażone w % wagowym na podstawie analiz EDX (rys. 102, A2-1 – A2-5)

Nazwa próbki 8508020	% wagowy pierwiastków				
	węgiel	tlen	glin	chrom	żelazo
Pomiar 1 (Rys.126)	4,3	4,21	6,04	20,18	65,25
Pomiar 2 (A2-1)	4,3	41,57	29,66	7,53	16,92
Pomiar 3 (A2-2)	4,3	41,98	28,38	6,07	19,25
Pomiar 4 (A2-3)	4,3	41,0	25,68	7,85	21,14
Pomiar 5 (A2-4)	4,3	36,04	22,68	8,86	28,1
Pomiar 6 (A2-5)	4,3	35,15	26,17	8,54	25,82

Należy nadmienić, że uzyskanie wyników badań korozyjnych potencjodynamicznych na foliach utlenionych, udało się dopiero po zwiększeniu przyrostu potencjału z 1 mV/s do 20 mV/s. Wyników uzyskanych w taki sposób nie da się odnieść do wykonywanych przy niskich przyrostach potencjału (1 mV/s).

Należy podkreślić, że zjawisko korozji występowało tylko w postaci lokalnej, najprawdopodobniej w miejscach, w których były defekty powierzchniowe. Wszystkie wyniki dla folii utlenionych zostały zebrane w Tabl. 21.

Tabl. 21. Wyniki testu korozyjnego przeprowadzonego na foliach utlenionych

Temperatura, °C	Udział tlenu, %	$E_{kor}$ , V	$i_{kor}$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
840	40,4	-0,3914	0,012
	49,6	-0,4021	0,113
	59,6	-0,3875	0,03
	71,1	-0,4047	0,02
850	40,4	-0,3903	0,038
	49,6	-0,4042	0,036
	59,6	-0,4031	0,031
	71,1	-0,388	0,026
860	40,4	-0,4052	0,013
	49,6	-0,3852	0,059
	59,6	-0,3722	0,040
	71,1	-0,417	0,042

## 14. Badania eksploatacyjne

### 14.1 Założenia wstępne, projekt i wykonanie reaktora, pojazd testowy

Przydatność warstwy tlenkowej, otrzymanej na folii OH20J5 w wyniku utleniania wysokotemperaturowego do celów katalitycznych, zweryfikowano przeprowadzając badania eksploatacyjne w rzeczywistych warunkach pracy. W tym celu wybrano warstwy o największym rozwinięciu powierzchni, uzyskane na próbkach utlenionych w temperaturze 860 °C przy udziale tlenu w atmosferze utleniającej wynoszącej 71,1%. Test wykonano w oparciu o następujące założenia:

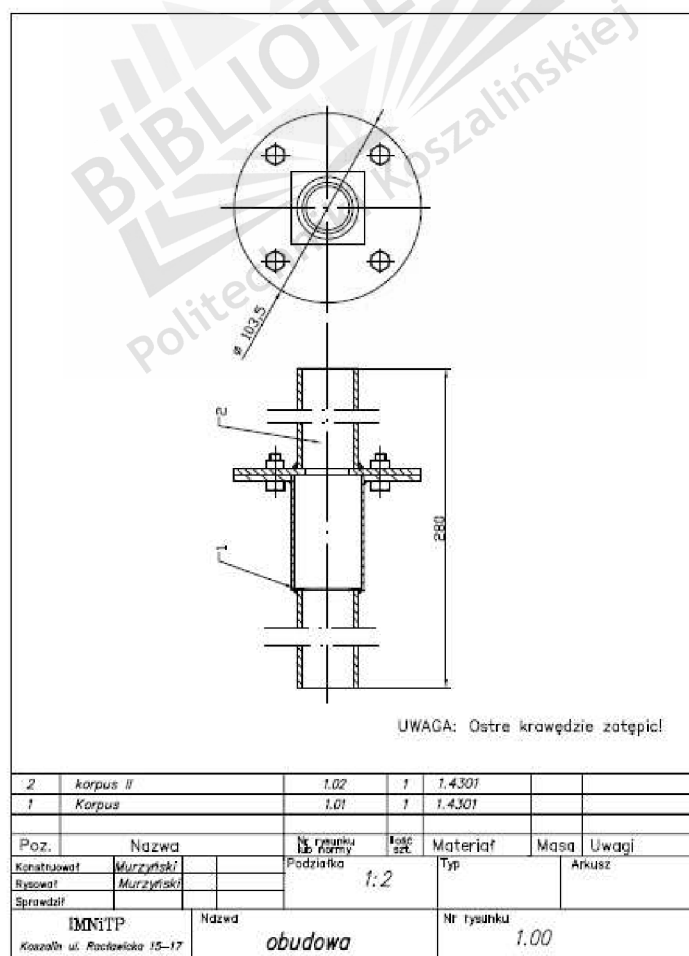
- długość testu eksploatacyjnego – 20000 km przebiegu samochodu
- korpus reaktora wykonany z materiału odpornego na warunki eksploatacyjne układów wydechowych
- możliwość pobierania próbek do badań w trakcie trwania testu
- pojazd wyposażony w silnik z zapłonem iskrowym
- umiejscowienie reaktora testowego – pomiędzy katalizatorem a tłumikami w układzie wydechowym, w miejscu, w którym nie będzie on kolidował z podzespołami pojazdu
- pominięto wpływ jakości paliwa na warunki eksploatacyjne

- pominięto przeprowadzenie analizy spalin, z powodu braku fazy aktywnej katalitycznie.

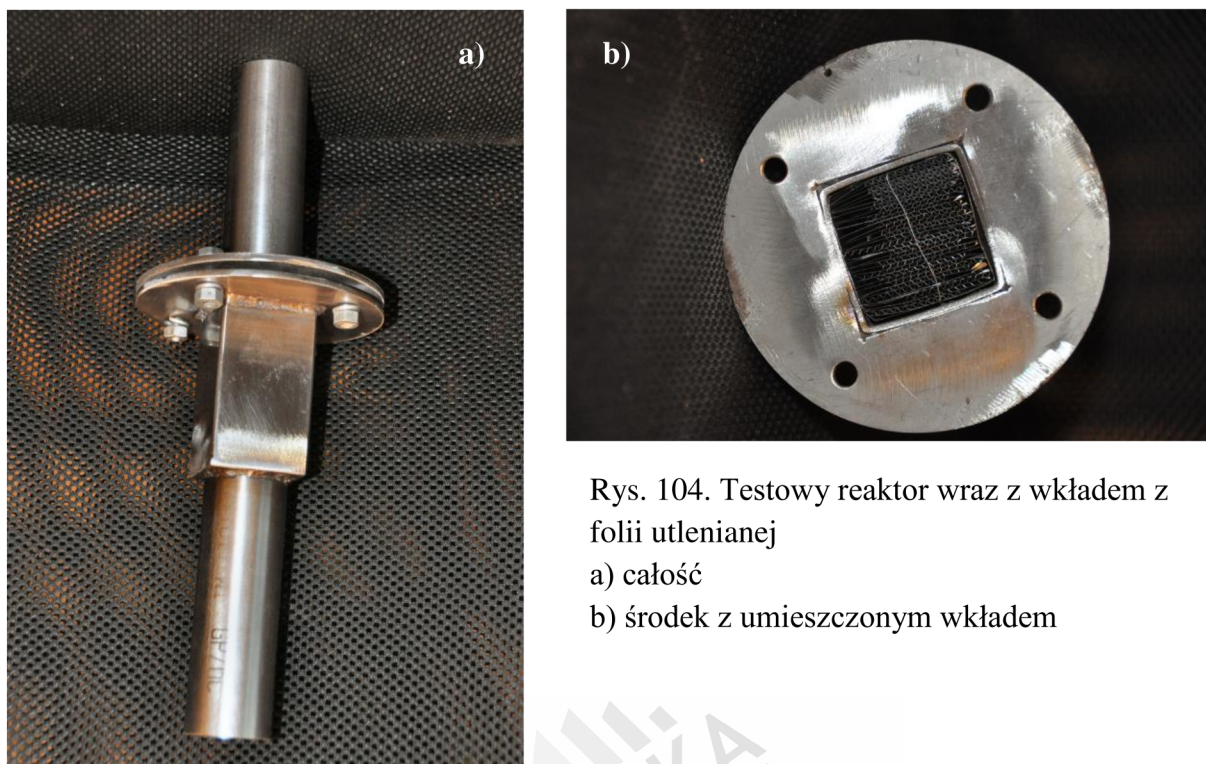
W celu określenia wpływu warunków eksploatacji na próbki z wygenerowaną warstwą tlenkową zaplanowano wykonanie:

- testu aktywności katalitycznej
- badań morfologii za pomocą mikroskopu skaningowego SEM
- badań struktury i budowy warstw za pomocą mikroskopu transmisyjnego TEM
- mikroanalizy składu warstw tlenkowych za pomocą EDX

Głównym założeniem projektu reaktora testowego była możliwość umieszczenia wkładu testowego, składającego się z pakietu naprzemiennie ułożonych listków folii płaskiej i karbowanej. Konstrukcja umożliwiała swobodne wyjmowanie części tych listków które badano po kolejnych przebiegach kilometrów. Biorąc pod uwagę warunki pracy samochodowych układów wydechowych, reaktor wykonano ze stali nierdzewnej 1.4301 (OH18N9).



Rys. 103. Schemat reaktora, część złożeniowa



Rys. 104. Testowy reaktor wraz z wkładem z folii utleniającej  
a) całość  
b) środek z umieszczonym wkładem

W badaniu eksploatacyjnym wykorzystano samochód marki Daewoo Tico z silnikiem ZI o pojemności  $0,8 \text{ dm}^3$ , z przebiegiem 214 000 km (rys. 105).

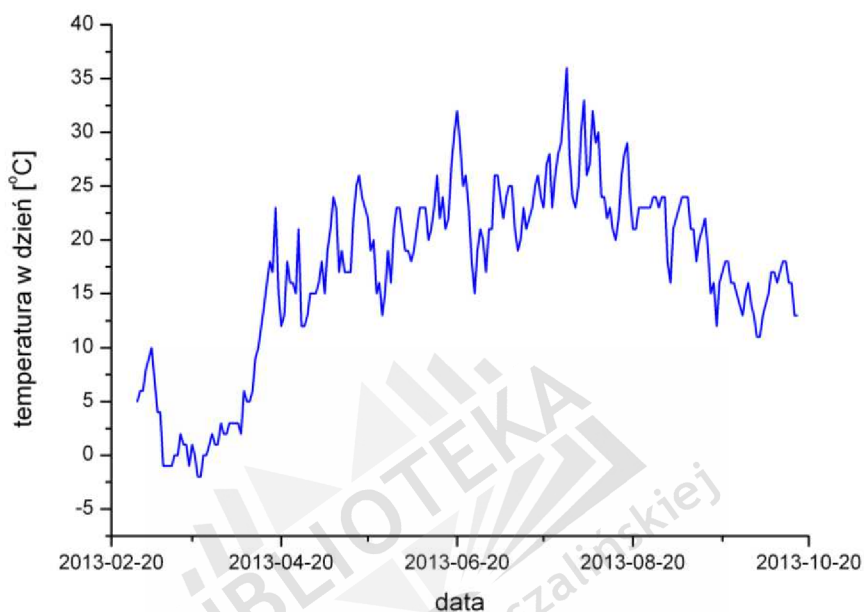


Rys. 105. Pojazd udostępniony do badań eksploatacyjnych

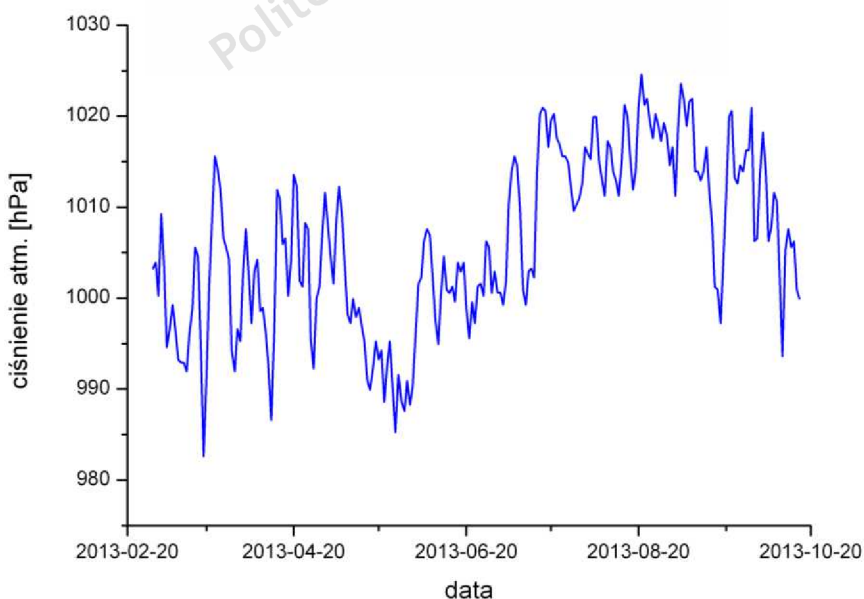


## 14.2 Warunki atmosferyczne, analiza rozkładów prędkości, przygotowanie próbek do badań.

Badania na dystansie 20000 km przeprowadzono w przedziale czasu od 01.03.2013 do 16.10.2013r. W trakcie tego okresu zarejestrowano 12 dni z opadami śniegu oraz 88 dni z opadami deszczu. Zakresy temperatur oraz ciśnienia atmosferycznego zobrazowano na rysunkach 106 – 107.



Rys. 106. Zestawienie zmian temperatury w dzień w trakcie trwania badania eksploatacyjnego



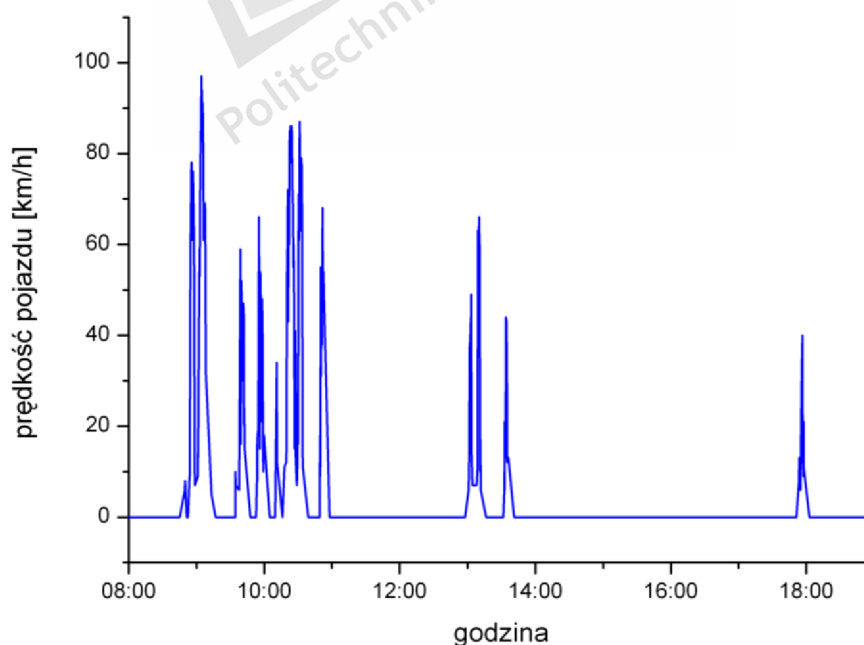
Rys. 107. Zestawienie zmian ciśnienia atmosferycznego w trakcie trwania badania eksploatacyjnego

W celu zobrazowania obciążenia pojazdu w trakcie eksploatacji, przeprowadzono przykładową rejestrację zmian prędkości pojazdu w trakcie dnia roboczego (rys. 108 – 113) Badanie to wykonano dla 3 dni roboczych z wykorzystaniem GPS. Dodatkowo dla tych dni zarejestrowano warunki atmosferyczne (Tabl. 22).

Tabl. 22. Warunki pogodowe zarejestrowane podczas badania rozkładu prędkości w trakcie dnia pracy

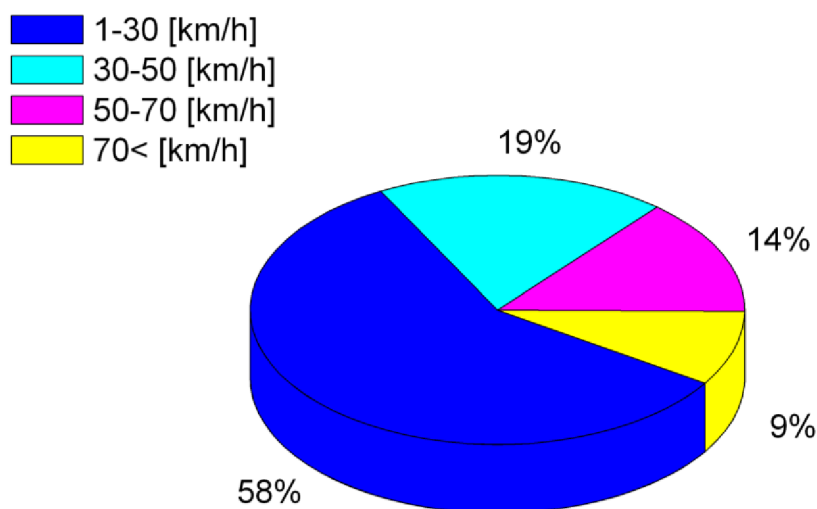
Data	Temperatura [°C]	Ciśnienie atm. [hPa]	Zachmurzenie	Wilgotność [%]	Wiatr [km/h]	Opady
04.03.2013	8	1009,25	umiarkowane	50	umiarkowany 14,25	brak
04.07.2013	26	1001,92	umiarkowane	75	słaby 8	przelotne
04.10.2013	14	1013,58	brak	40	umiarkowany 19	brak

W pierwszym dniu badany pojazd przejechał 81 km, ze średnią prędkością 38,24 km/h, zarejestrowano 8 uruchomień pojazdu.



Rys.108. Rejestracja prędkości pojazdu przeprowadzona w dniu 04.03.2013r.

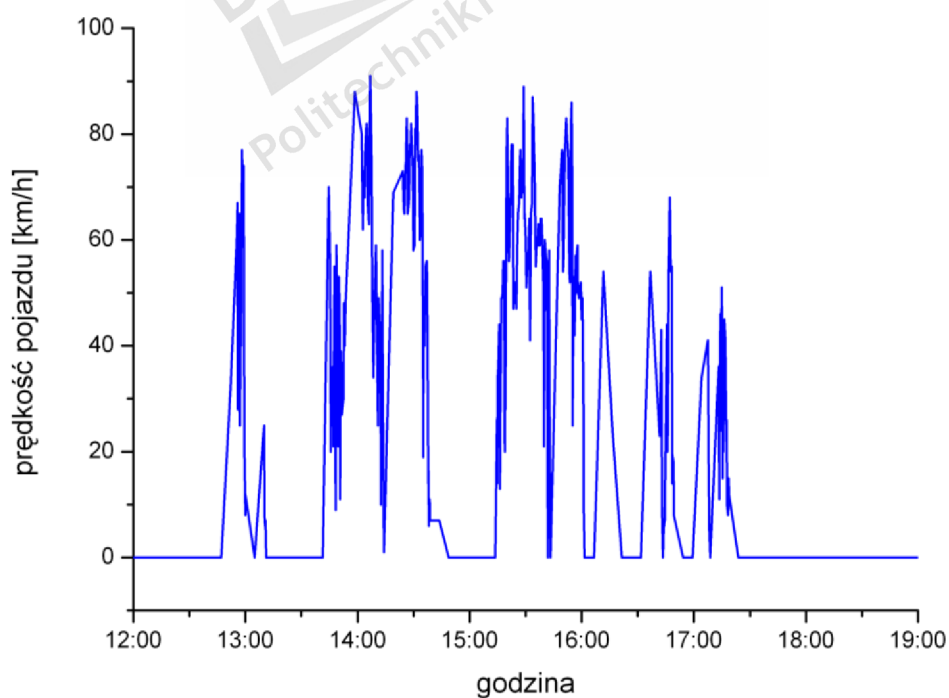




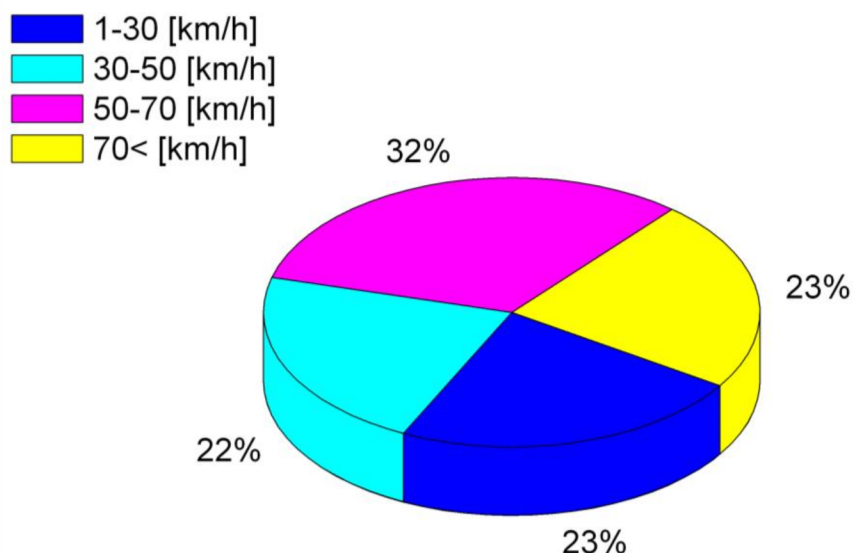
Rys. 109. Udział procentowy zakresów prędkości pojazdu, zarejestrowany w dniu 04.03.2013r.

Zaobserwowano, że w trakcie całego dnia, pojazd najdłużej poruszał się z prędkością od 1 do 30 km/h (58% czasu eksploatacji). Niewielki udział prędkości powyżej 70 km/h wskazuje, że pojazd poruszał się głównie po obszarze zabudowanym.

W dniu 04.07.2013 pojazd przejechał 131 km, ze średnią prędkością 42,41 km/h, zarejestrowano 6 uruchomień pojazdu.



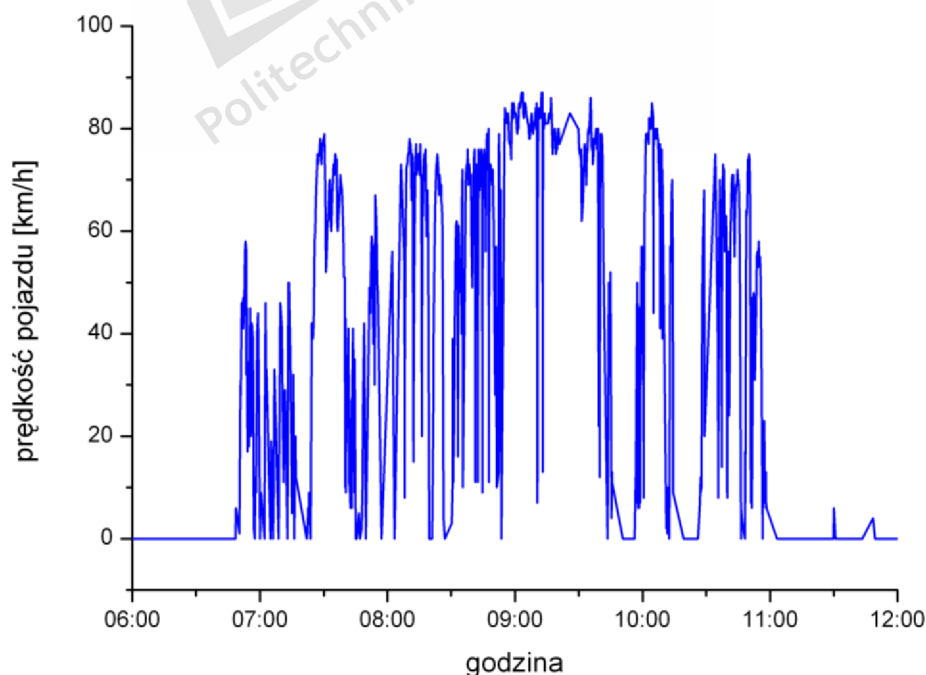
Rys.110. Rejestracja prędkości pojazdu przeprowadzona w dniu 04.07.2013r.



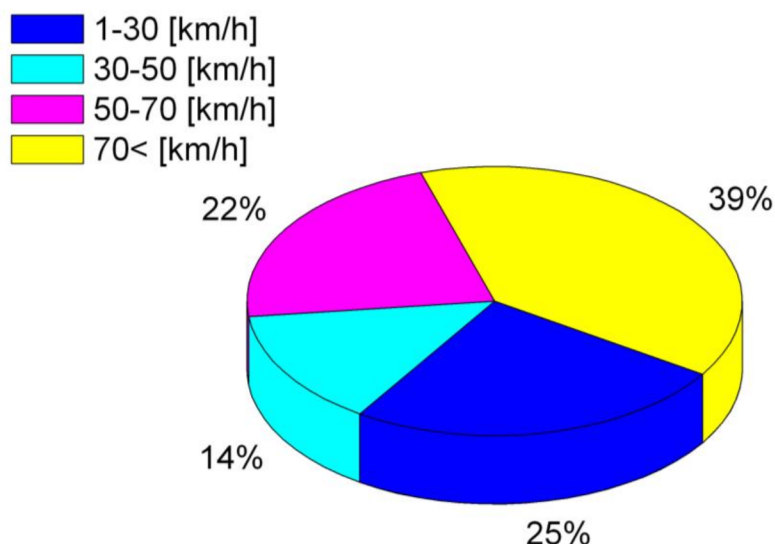
Rys. 111. Udział procentowy zakresów prędkości pojazdu, zarejestrowany w dniu 04.07.2013r.

Przeprowadzone badanie pokazało, że zakresy prędkości od 50 do 70 km/h oraz powyżej 70 km/h występowały przez 55% czasu eksploatacji pojazdu. Na tej podstawie można sądzić, że około 60% przebiegało na obszarach niezabudowanych.

W dniu 04.10.2013 pojazd przejechał 188,9 km, ze średnią prędkością 53,43 km/h, zarejestrowano 5 uruchomień pojazdu.



Rys.112. Rejestracja prędkości pojazdu przeprowadzona w dniu 04.10.2013r.



Rys. 113. Udział procentowy zakresów prędkości pojazdu, zarejestrowany w dniu 04.10.2013r.

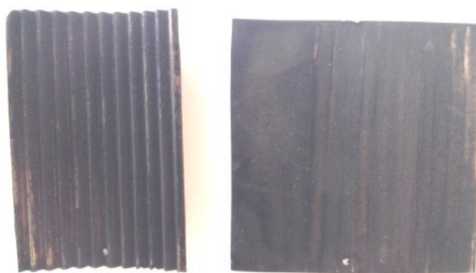
Przeprowadzone badanie pokazało, że zakresy prędkości od 50 do 70 km/h oraz powyżej 70 km/h występowały przez 61% czasu eksploatacji pojazdu. Na tej podstawie można sądzić, że około 70% przebiegu dotyczyło obszarów niezabudowanych.

Przeprowadzone badanie wykazało także różnicę w intensywności użytkowania pojazdu pomiędzy autem testowym, a statystycznym. Biorąc pod uwagę że średnia statystyczna przebiegu pojazdów osobowych w Polsce wynosi około 15 tysięcy km rocznie [110], to przebieg pojazdu testowego w skali roku odpowiadał by około 32 tyś. km. Analiza rozkładów prędkości pokazała, że eksploatacja przebiegała przeważnie na terenie niezabudowanym. Należy też zauważyć, że taki charakter użytkowania pojazdu ma zaniżoną ilość rozruchów oraz jazdy z niedogrzanym silnikiem w stosunku do wykonywanego przebiegu.

Wkład, który umieszczono w reaktorze, pozostawiono do czasu zrealizowania założonego przebiegu, za wyjątkiem próbek pobieranych do badań aktywności katalitycznej. Badania te wykonano po 1000 km, 5000 km, 10000 km, 20000 km przebiegu, od chwili zainstalowania reaktora w pojeździe.

Po zrealizowaniu założonego przebiegu wyjęto pozostałą część wkładu (rys. 114), i po oczyszczeniu, wygrzewając je przez 3 godziny, w temperaturze 400 °C w atmosferze powietrza, poddano zaplanowanym badaniom.

[110] M. Menes, *Czynniki determinujące i wielkość średniorocznych przebiegów samochodów osobowych w krajach wysoko zmotoryzowanych*, *Transport Samochodowy*, 1, (2014), 15-32



Rys. 114. Próbkki po wyjęciu z obudowy

### 14.3 Badania aktywności katalitycznej po teście eksploatacyjnym.

Test przeprowadzono w celu sprawdzenia jak warunki eksploatacyjne wpływają na aktywność katalityczną po 1000 km, 5000 km, 10000 km oraz 20000 km przebiegu pojazdu testowego. Badania te wykonano wykorzystując reakcję testową opisaną w rozdziale 11. Wyniki przedstawiono na rysunku 115.

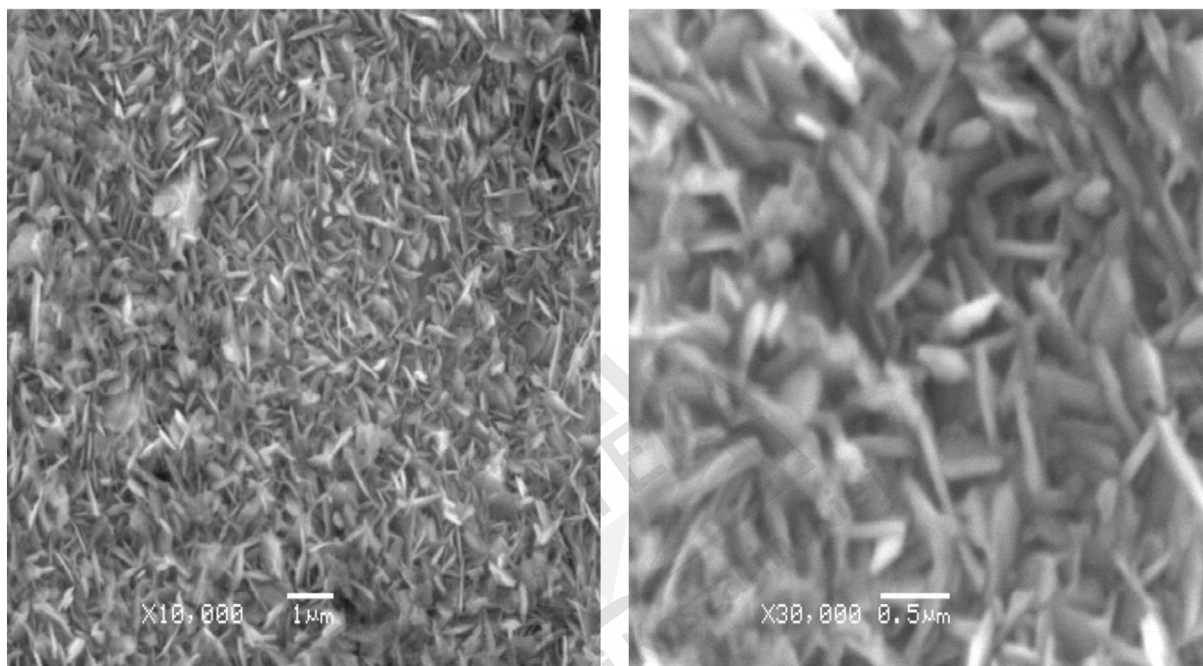


Rys. 115. Aktywność katalityczna po teście eksploatacyjnym wyrażona w % molowym konwersji do acetonu

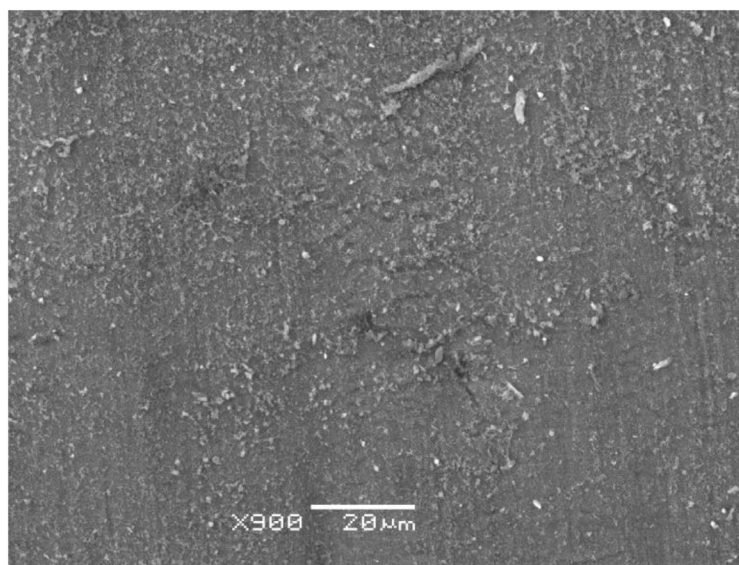
Wykonane badania pozwoliły stwierdzić, że w początkowym czasie eksploatacji następuje wzrost aktywności katalitycznej w stosunku do próbek nie poddanych testom eksploatacyjnym. Dla wszystkich badanych próbek konwersja do b-ynu nie występowała, stąd za konwersję całkowitą przyjęto konwersję do acetonu. Próbkki utlenione osiągały konwersję całkowitą na poziomie 35 %mol (rys. 83), zaś w przeprowadzonych badaniach eksploatacyjnych po 1000 km testu konwersja całkowita wyniosła 45 %mol. Należy podkreślić, że wraz z czasem trwania testu aktywność katalityczna malała, i stabilizowała się na poziomie 24 %mol.

#### 14.4 Badania morfologii powierzchni za pomocą SEM oraz mikroanaliza EDX po teście eksploatacyjnym

Przeprowadzone badania za pomocą SEM pozwoliły stwierdzić, że na większości obserwowanych powierzchni struktura tlenkowa pozostała bez zmian. Dostrzeżono ubytki warstwy tlenkowej, które wystąpiły w wyniku wytarcia w miejscach styku pomiędzy kolejnymi listkami wkładu reaktora.

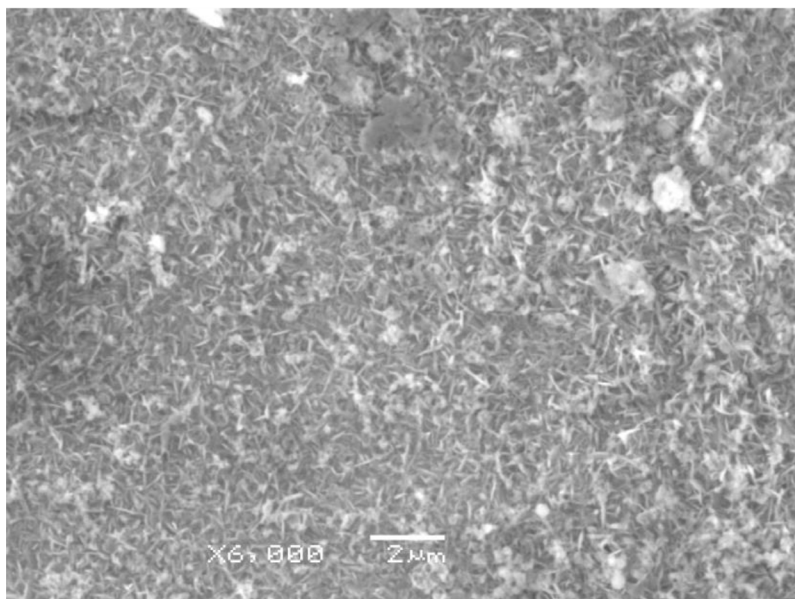


Rys. 116. Obraz SEM próbki po badaniu eksploatacyjnym. Powiększenie 10000×, 30000×



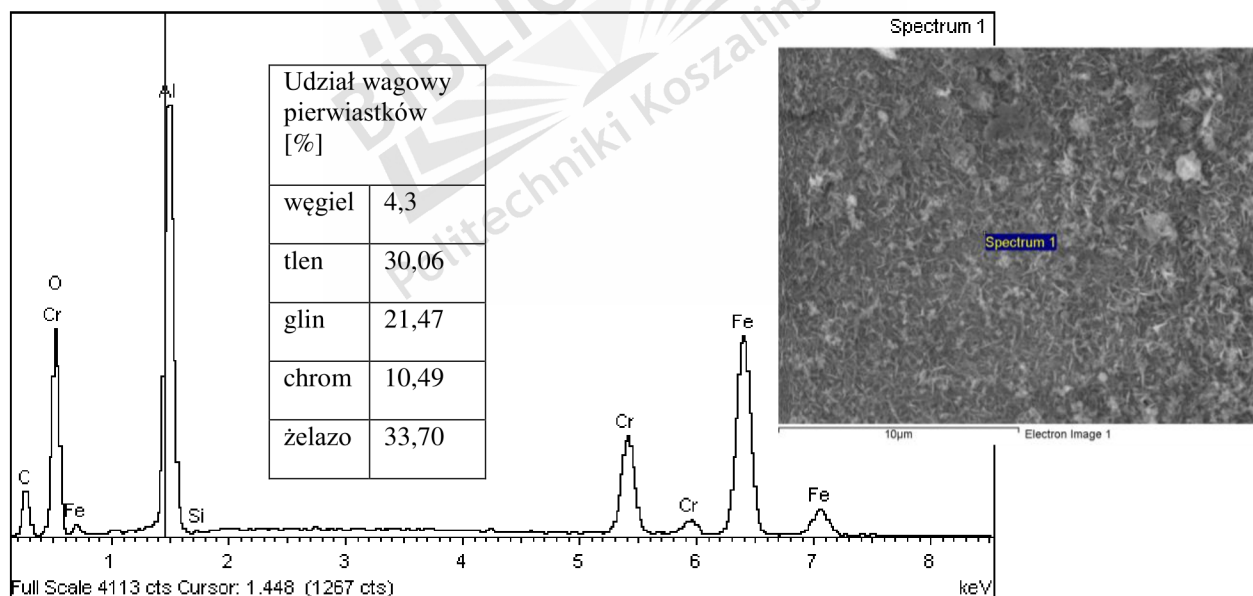
Rys. 117. Obraz SEM ukazujący miejsce styku między foliami. Powiększenie 900×





Rys. 118. Obraz SEM ukazujący miejsce styku między foliami. Powiększenie 6000×

Obserwacje uszkodzonych miejsc pokazały, że struktura tlenkowa nie uległa całkowitemu zniszczeniu, ponieważ przy powiększeniu 6000× uwidaczniają się kryształki tlenku.



Rys. 119. Analiza EDX folii utlenionej po przeprowadzonym teście eksploatacyjnym w miejscu przetarcia folii

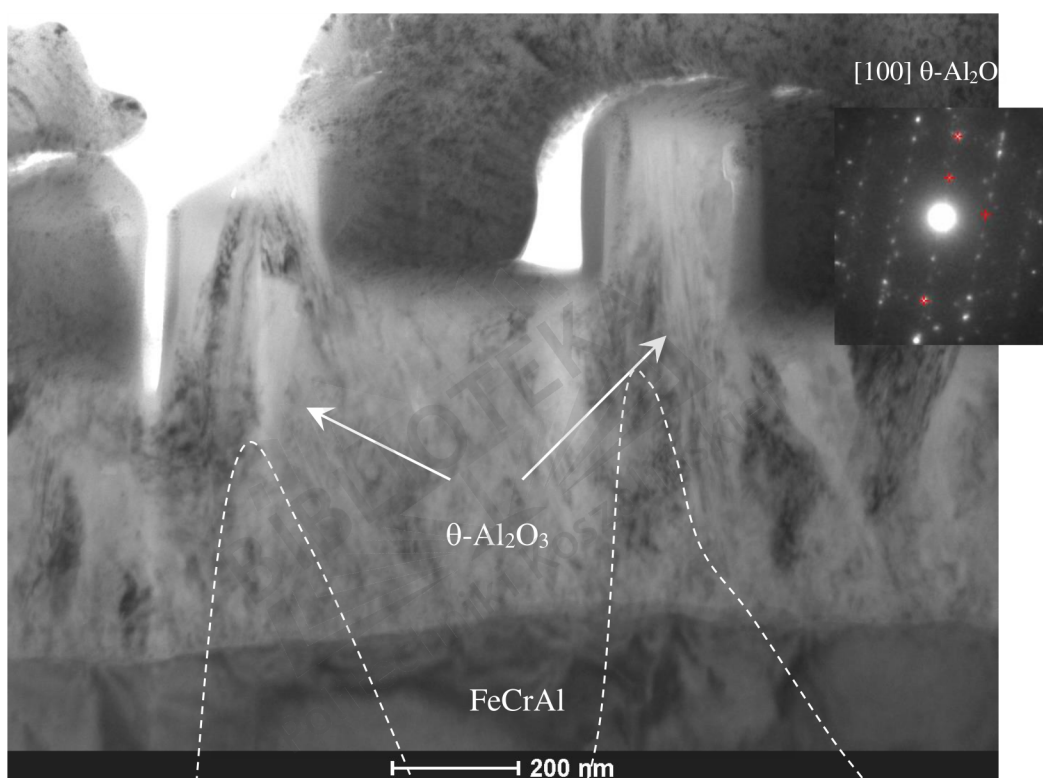
Przeprowadzone analizy EDX (rys. 119, A3-1, A3-2) wskazały jednoznacznie dalszą dominację tlenku glinu w miejscach badanych. Piki od żelaza oraz chromu, są wynikiem odwzorowywania sygnałów z podłoża (miejsc przetartych) folii.



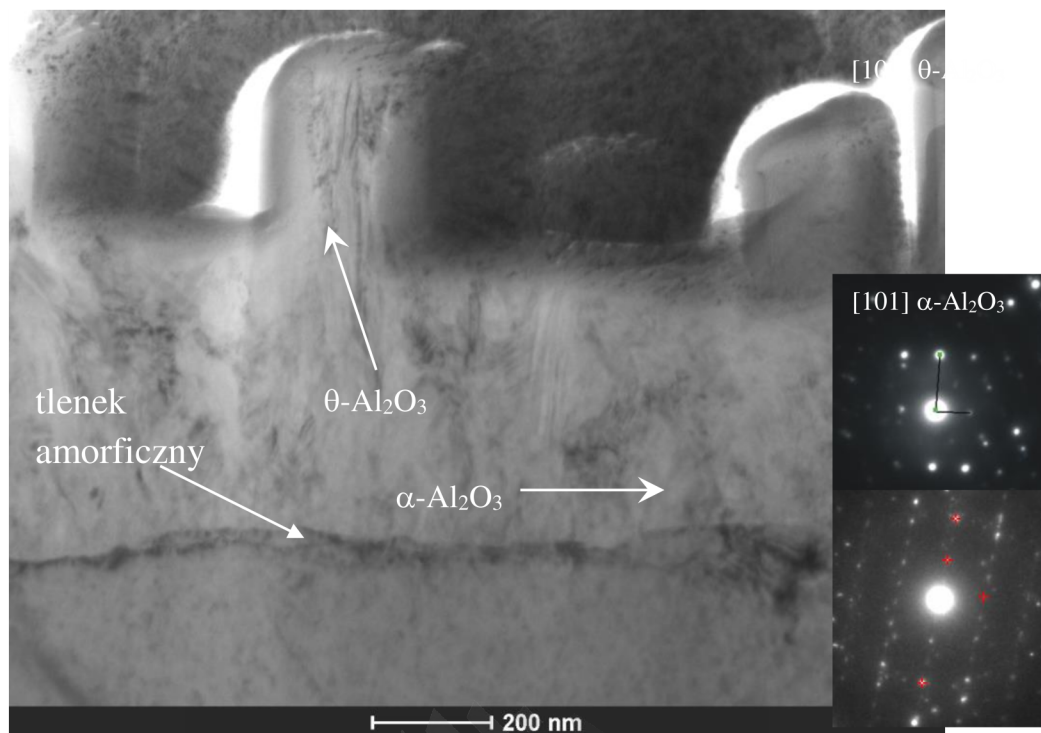
### 14.5 Badanie struktury warstw za pomocą mikroskopu transmisyjnego (TEM)

W celu sprawdzenia wpływu eksploatacji na strukturę warstw, przeprowadzono badania za pomocą elektronowego mikroskopu transmisyjnego TEM Philips CM20 TWIN wyposażonym w spektrometr EDX firmy EDAX Phoenix.

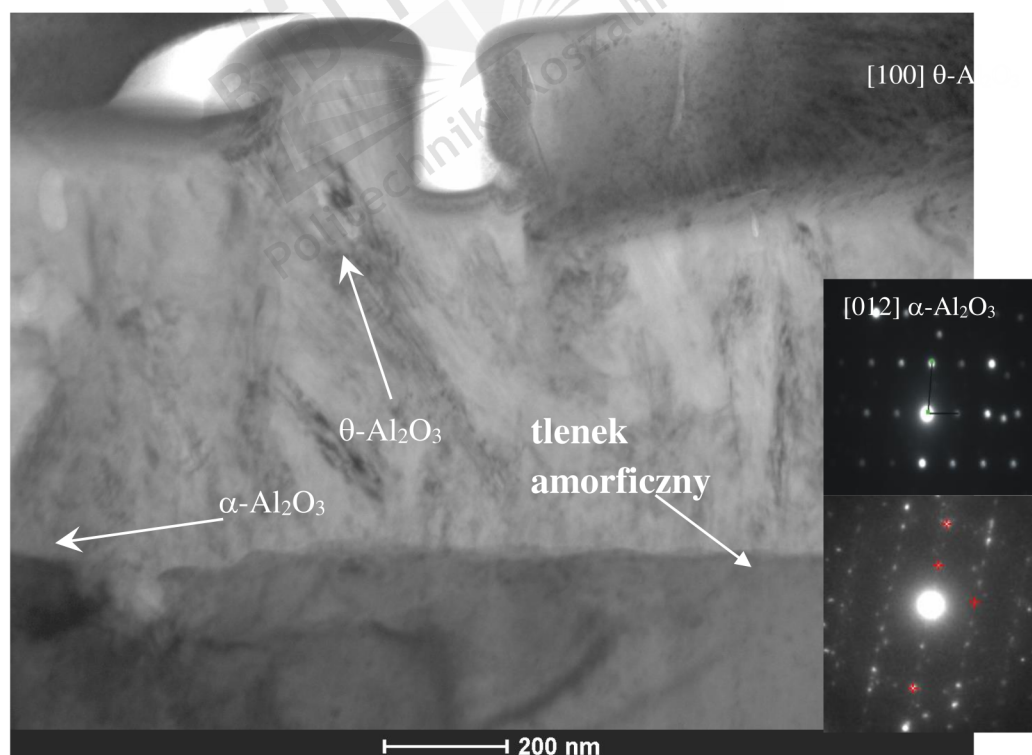
Badania wykazały, że w warstwie tlenkowej występowały kryształy  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na rys. 120 zaznaczono je liniami przerywanymi. Widoczne są także miejsca wyrostu kryształów z podłoża folii. Istnienie fazy  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> potwierdziły dyfrakcje elektronowe.



Rys. 120. Obraz TEM-BF próbki utlenionej w 860 °C; 71,1% udział tlenu; po teście eksploatacyjnym

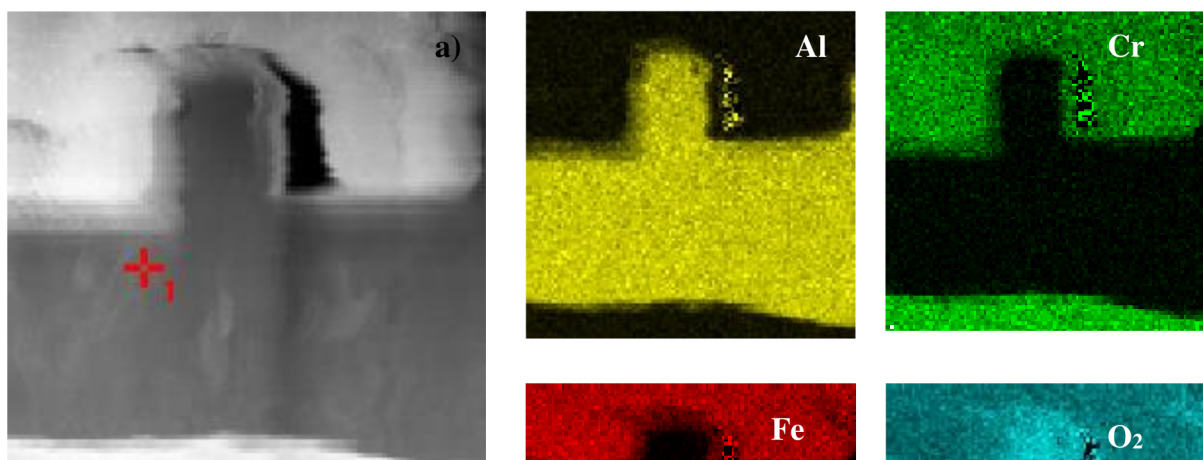


Rys. 121. Obraz TEM-BF próbki utlenionej w 860 °C; 71,1% udział tlenu; po teście eksploatacyjnym



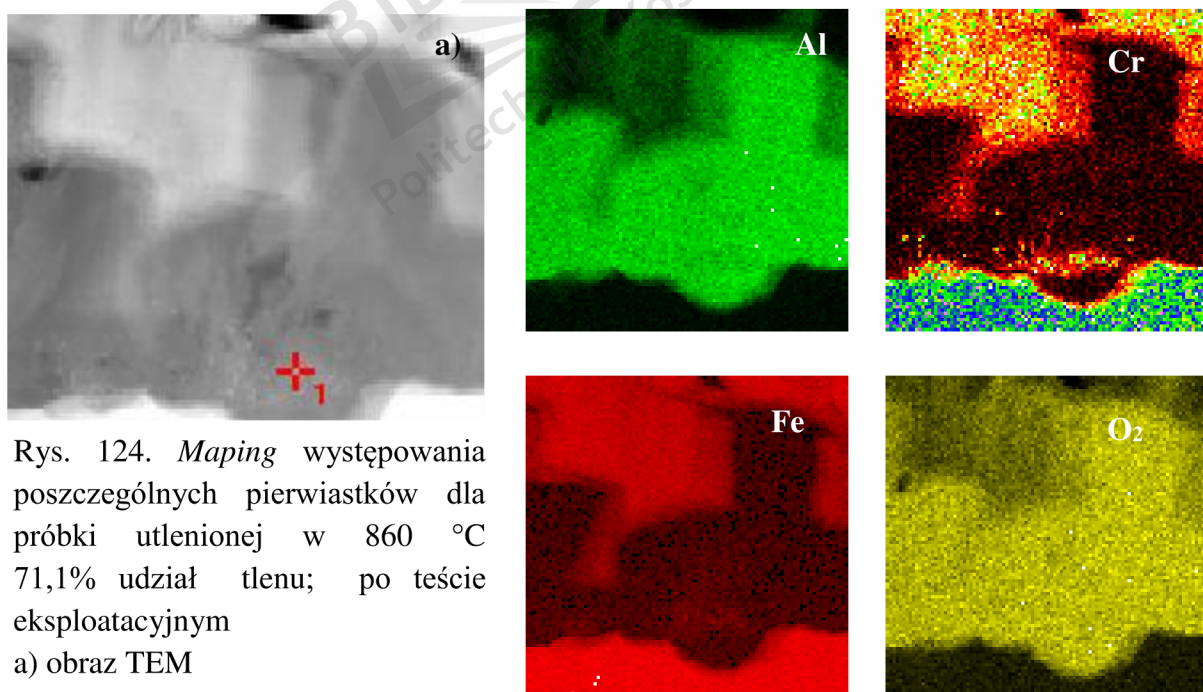
Rys. 122. Obraz TEM-BF próbki utlenionej w 860 °C; 71,1% udział tlenu; po teście eksploatacyjnym

Przeprowadzono także *mapping* występowania poszczególnych pierwiastków w badanej próbce, oraz analizę strukturalną występowania pierwiastków.



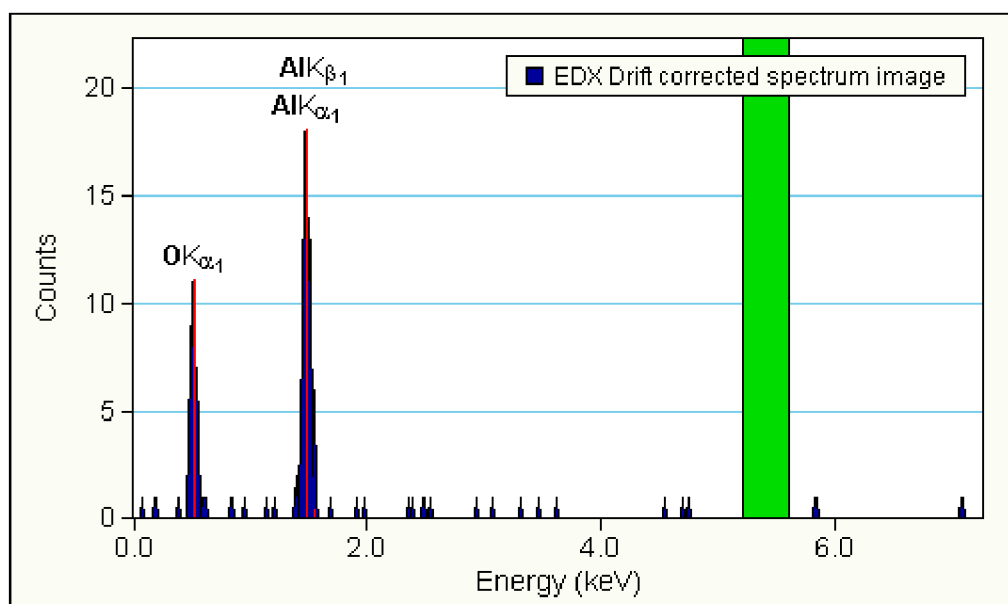
Rys. 123. *Mapping* występowania poszczególnych pierwiastków dla próbki utlenionej w 860 °C 71,1% udział tlenu; po teście eksploatacyjnym

a) obraz TEM  
pozostałe – mapy rozkładu pierwiastków

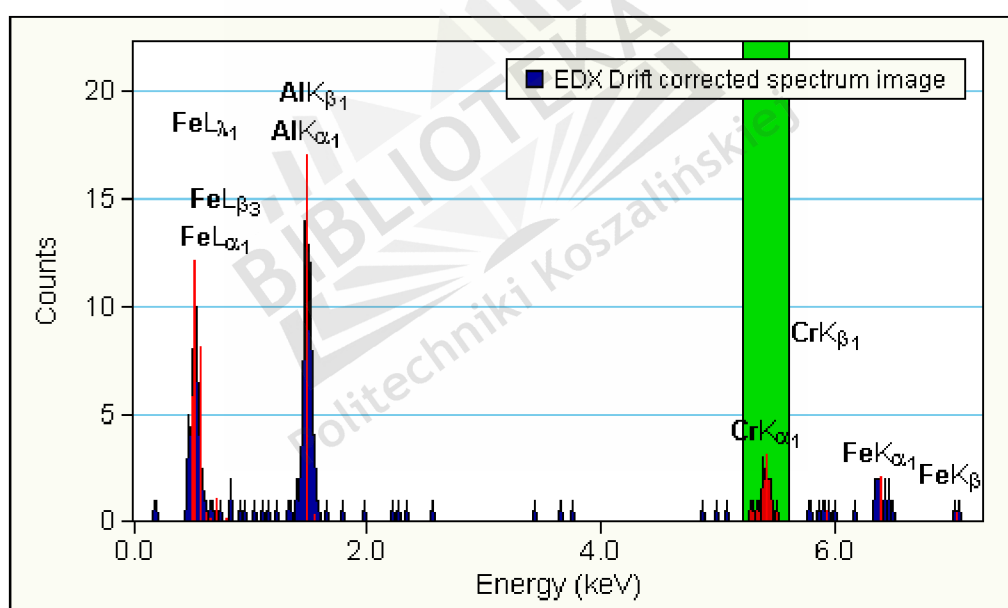


Rys. 124. *Mapping* występowania poszczególnych pierwiastków dla próbki utlenionej w 860 °C 71,1% udział tlenu; po teście eksploatacyjnym

a) obraz TEM  
pozostałe – mapy rozkładu pierwiastków



Rys. 125. Analiza EDS potwierdzająca występowanie Al, O<sub>2</sub>



Rys. 126. Analiza EDS potwierdzająca występowanie Fe, Cr, Al

Z mapowania pierwiastków Fe, Cr, Al, O wynika, że w miejscach występowania kryształu  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , nie zaobserwowano sygnałów pochodzących od Fe i Cr. Potwierdza to wynik analizy spektralnej. Jedyne sygnały pochodzące od żelaza pochodziły z miejsc na obrzeżach kryształów.



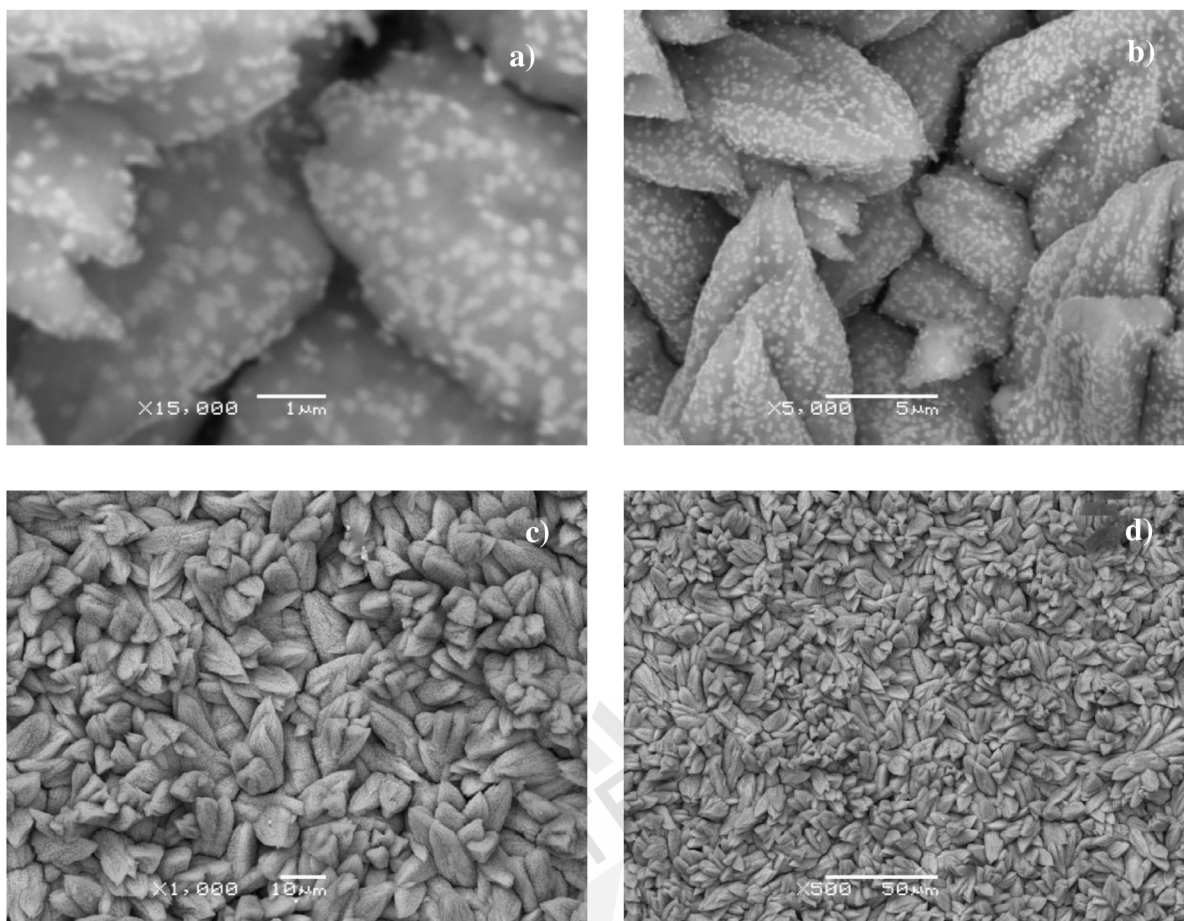
## 15. Badania porównawcze na próbkach z samochodowego reaktora dopalania spalin

W celu porównania wybranych właściwości układów folia – tlenek z wyrobem komercyjnym, do badań wykorzystano próbkę referencyjną z samochodowego reaktora dopalania spalin (rys. 127). Badania ograniczono do analizy powierzchni SEM, mikroanalizy EDX, adhezji nośnika do podłoża, elektrochemicznych badań korozyjnych.

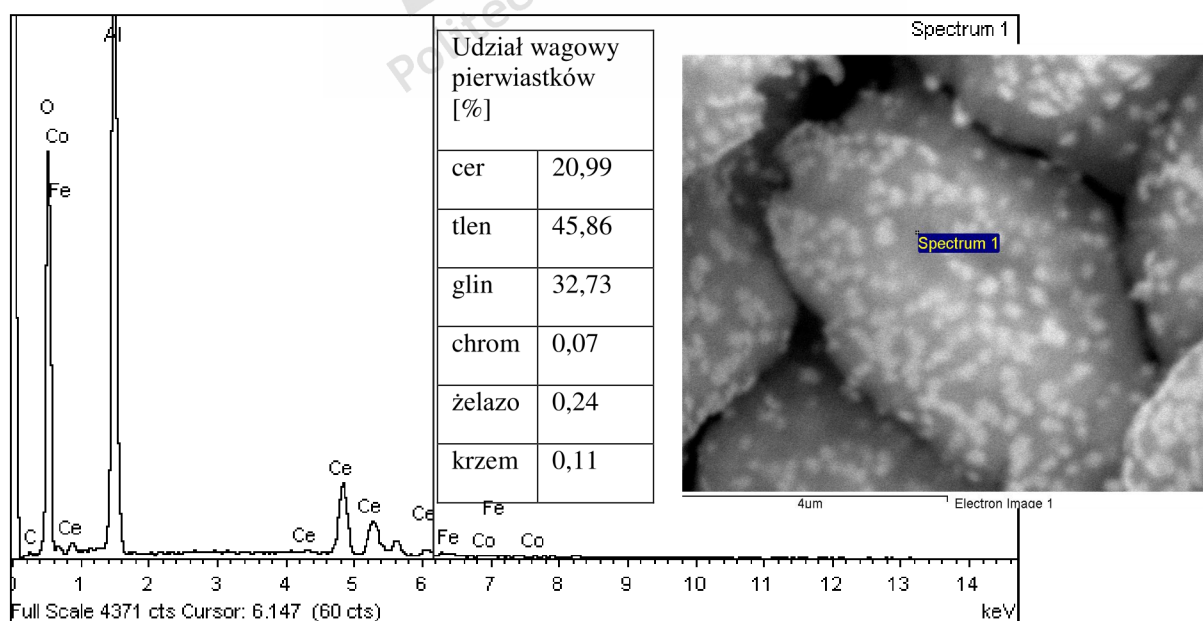


Rys. 127. Samochodowy reaktor dopalania spalin (nowy) wykonany na bazie bloku z folii stalowej [44]

Badania mikroskopowe za pomocą SEM folii reaktora pokazały całkowicie inną strukturę tlenków. Warstwa tlenkowa, która została uzyskana na skutek wysokotemperaturowego utleniania, ma strukturę krystaliczną w kształcie kryształów oraz płytek, zaś warstwa tlenkowa którą zaobserwowano podczas badań SEM, na próbce wyciętej z komercyjnego reaktora ma strukturę grud, oraz brył (rys. 128). Przeprowadzono także analizę EDX z której wynika, że warstwę tą stanowił tlenek glinu. Jest ona na tyle gruba, że sygnały pochodzące od podłoża (Cr, Fe) były niewielkie. Stwierdzono również, że występowały niewielkie ilości krzemu oraz ceru, który najprawdopodobniej jest składnikiem fazy aktywnej reaktora katalitycznego (białe punkty na obrazach SEM) (rys. 129, A4-1, A4-2).



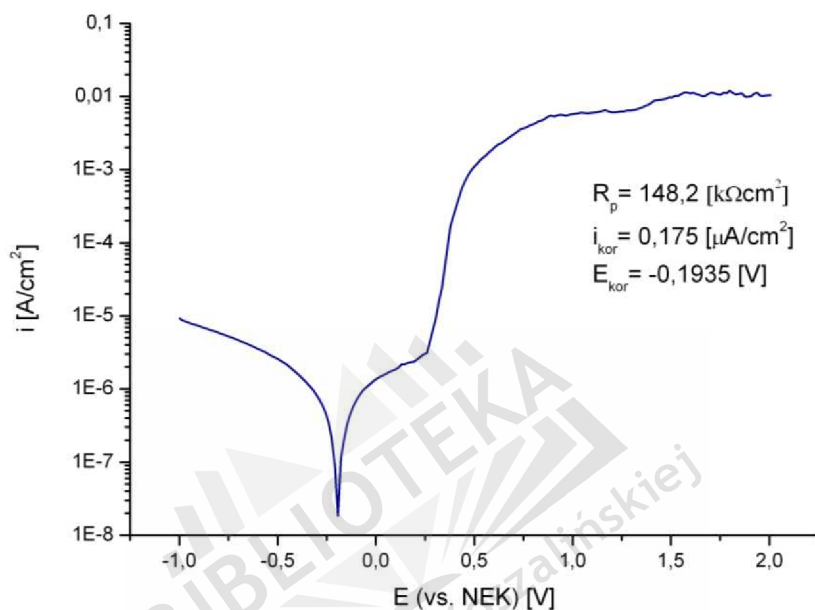
Rys. 128. Obrazy SEM wykonane dla próbki z zakupionego reaktora katalitycznego. Powiększenia: a) 15000×, b) 5000×, c) 1000×, d) 500×



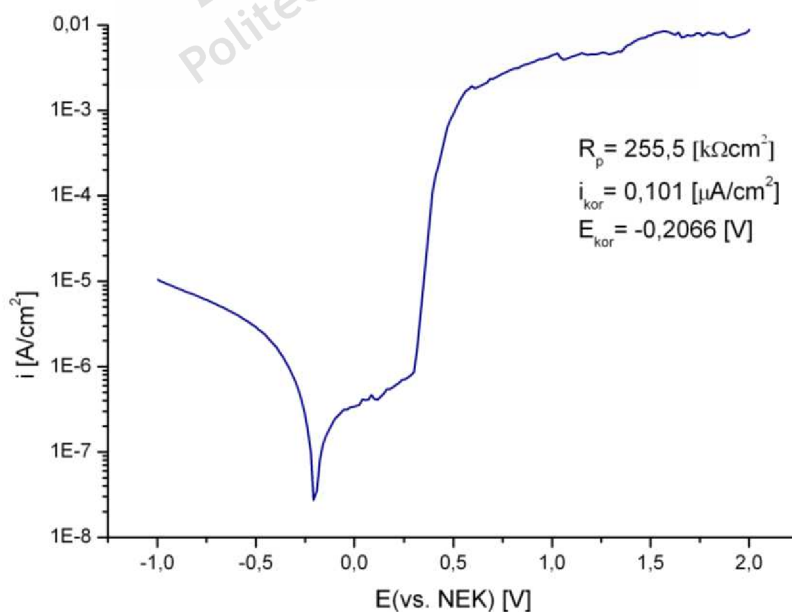
Rys. 129. Analiza EDX próbki z zakupionego reaktora katalitycznego



W celu porównania nosnika reaktora samochodowego z warstwą tlenkową, uzyskaną na skutek utleniania, wykonano potencjodynamiczny test odporności korozyjnej, przy wysokich wartościach przyrostu potencjału. Badania przeprowadzono analogicznie do wykonanych na próbkach z warstwą tlenkową, otrzymaną poprzez utlenianie w wysokich temperaturach. Można założyć, że wymuszony proces korozyjny dla obydwu rodzajów próbek będzie procesem całkowitego zniszczenia warstwy na skutek oddziaływania korozyjnego.

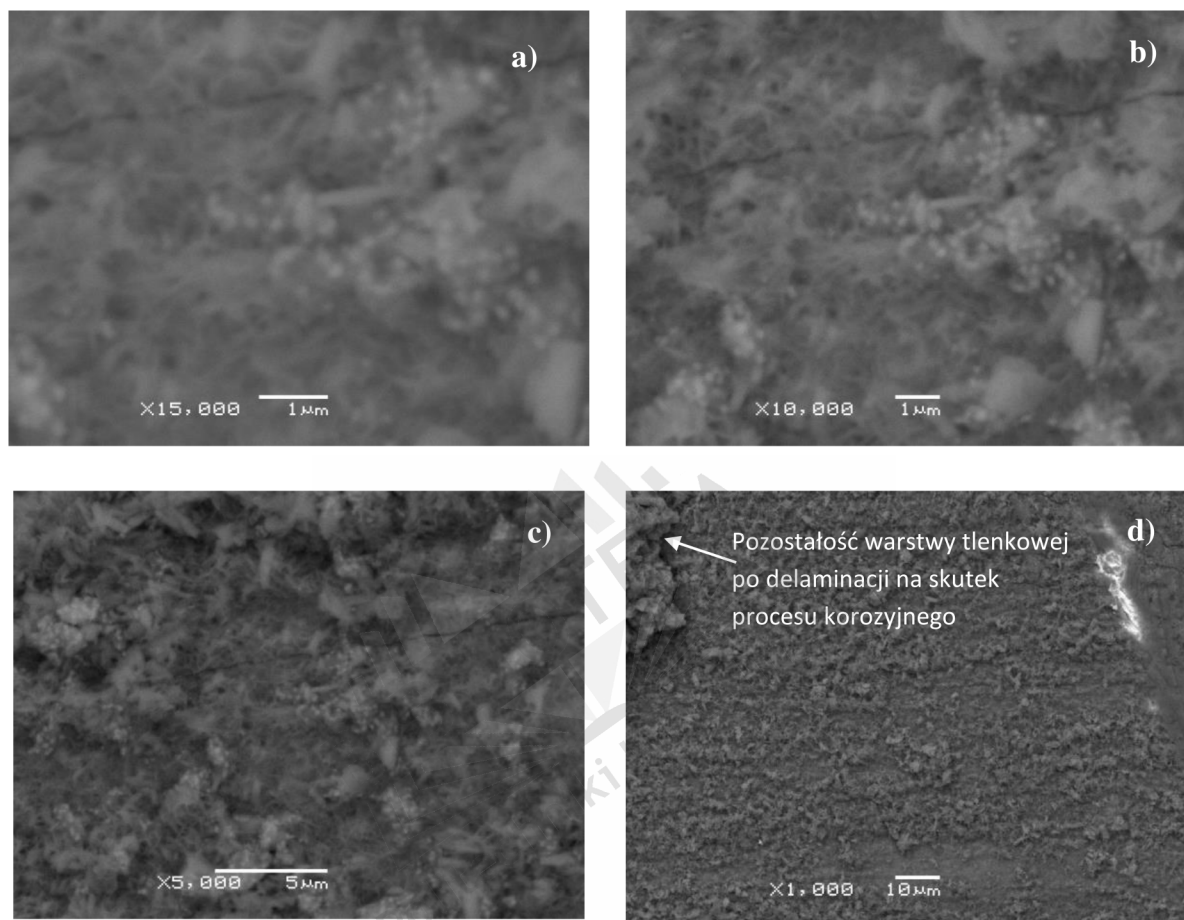


Rys. 130. Krzywa polaryzacyjna próbki wyciętej z samochodowego reaktora katalitycznego



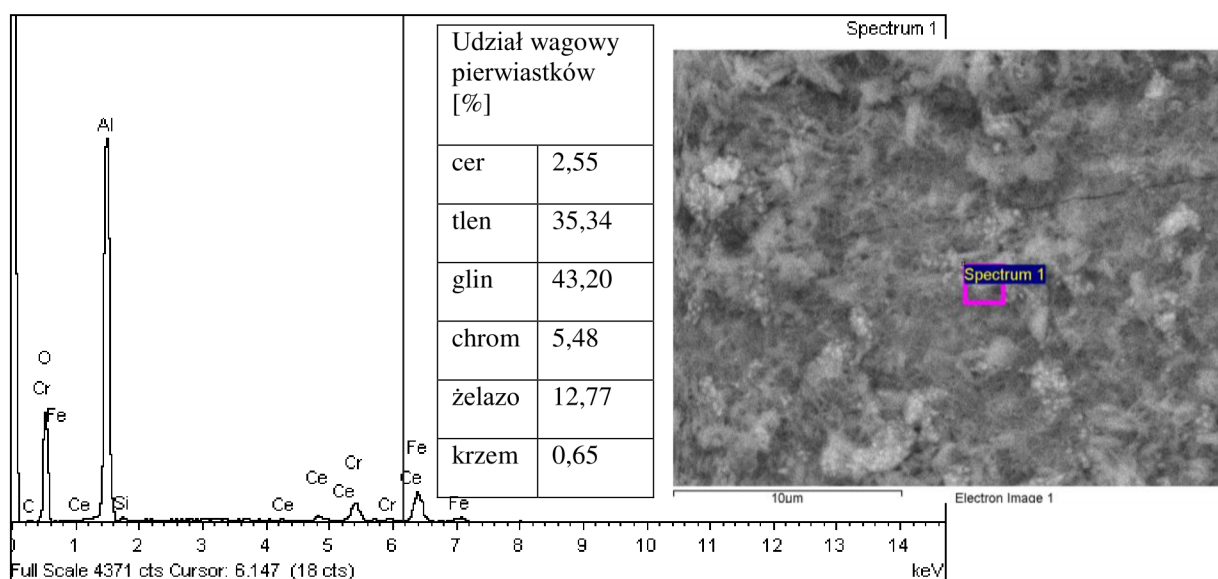
Rys. 131. Krzywa polaryzacyjna próbki wyciętej z samochodowego reaktora katalitycznego

Badanie przeprowadzono w zakresie od  $-1,0 \div 2,0$  V w 3% wodnym roztworze NaCl. Wartość potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  wynosiła  $-0,1935$  V dla pierwszego pomiaru, oraz  $-0,2066$  V dla drugiego pomiaru. Wyliczone wartości gęstości prądu korozyjnego wynosiły  $0,175 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  oraz  $0,101 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .



Rys. 132. Obraz SEM miejsca w którym przeprowadzono badanie korozyjne. Powiększenia: a) 15000 $\times$ , b) 10000 $\times$ , c) 5000 $\times$ , d) 1000 $\times$

Obrazy wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego w miejscu badania korozyjnego wskazywały na oderwanie powłoki w tym miejscu. Najprawdopodobniej proces korozji po przebiciu warstwy tlenkowej nadtrawiał strukturę przypowierzchniową, sprzyjając odpryśnięciu większych fragmentów warstwy od podłoża. Widoczne były struktury tlenkowe związane z powierzchnią, co może świadczyć, że nośnik na powierzchni jest tylko „skorupą” związaną z podłożem w miejscach wyrostu słabo rozwiniętej warstwy tlenkowej. Badania adhezji przeprowadzone na próbkach potwierdziły słabą przyczepność nośnika do podłoża. Wartości sił, w których warstwa traciła kontakt z folią była prawie niemierzalna (w granicach błędu urządzenia pomiarowego).



Rys. 133. Analiza EDX w miejscu oddziaływania procesu korozyjnego wykonana dla wycinka pobranego z reaktora komercyjnego

Z przeprowadzonych analiz EDX (rys. 133, A5-1, A5-2) z miejsc oddziaływania czynnika korozyjnego wynika, że zmniejszył się sygnał od glinu, ceru oraz tlenu (warstwa przypowierzchniowa), jednocześnie zauważono wzrost sygnału od żelaza i chromu. Dowodzi to, że przypowierzchniowa część warstwy uległa zniszczeniu, w następstwie czego reaktor przestał spełniać swoją funkcję.

## 16. Dyskusja wyników

Wyjaśnienie mechanizmu powstawania warstwy tlenkowej na stalach z wysoką zawartością chromu oraz glinu pomimo wielu badań, ciągle wymaga uzupełnień. Pod tym względem wyniki badań zamieszczone w pracy, przybliżają w dużym stopniu określenie samego procesu utleniania, jednakże na ich podstawie tylko częściowo można określić mechanizm powstawania warstwy tlenkowej.

Charakteryzując folię użytą do badań stwierdzono występowanie defektów powierzchniowych w postaci przetłoczeń, zawalcowań, wtrąceń, drobin metalicznych, rzadziżn.

Analiza EDX czystej folii wykonanej ze stali 0H20J5 wykazała, oprócz występowania pierwiastków stopowych, udział niewielkiej ilości tlenu. Jego obecność jest związana z powstawaniem naturalnej warstwy pasywacyjnej na folii.

Uzyskane wyniki z procesu utleniania wykazują, że przebiega ono zgodnie z równaniem potęgowym, jednakże charakter samego przyrostu masy jest bardziej złożony i należy rozpatrywać go jako mechanizm narostu warstwy przebiegający dwuetapowo. Stwierdzono,

że dla większości próbek początkowo szybko narasta warstwa tlenkowa, po 10 godzinach proces narostu warstwy spowalnia, aż do jego wyhamowania. Największe przyrosty masy uzyskano dla procesu przeprowadzonego w temperaturze 860 °C, przy udziale tlenu w atmosferze utleniającej wynoszącym 71,1 %. W niższych udziałach tlenu uwidaczniała się niewielka różnica w przyrostach masy pomiędzy temperaturami 860 °C a 850 °C.

Na podstawie badań przyrostów masy tlenku określono kinetykę procesu utleniania wykorzystując równanie paraboliczne Pilinga–Bedwortha. Wyznaczone krzywe kinetyczne dla określonych warunków potwierdzają złożoność procesu utleniania. Analizując wykresy kinetyki można wyodrębnić dwutorowy charakter przyrostu masy podczas utleniania. Charakterystyka przyrostu masy wskazuje na szybki przyrost w fazie początkowej procesu ( $k_{p1}$ ), następnie stabilizację procesu utleniania i spowolnienie jego szybkości w fazie końcowej ( $k_{p2}$ ).

Badania morfologii za pomocą SEM wykazały, że warstwa posiada strukturę krystaliczną. Dominują kryształy w kształcie płytek oraz igieł, zaobserwowano również występowanie brył. Wraz ze wzrostem temperatury oraz stężenia tlenu, zaobserwowano zwiększającą się ilość kryształitów w kształcie igieł. Na początku tworzą się pojedyncze skupiska niewielkich kryształów, które w trakcie trwania procesu utleniania ulegają rozrastaniu aż do pokrycia całej powierzchni. Tworząca się w ten sposób warstwa tlenkowa ma dobrze rozwiniętą powierzchnię, jest jednorodna i wykazuje dobrą przyczepność do podłoża, czego dowodem jest brak odpadków i złuszczeń.

Analiza EDX uzyskanych warstw tlenkowych w wybranych losowo miejscach na folii wykazała dominujący udział tlenu oraz glinu, zaś niewielki żelaza i chromu należy wiązać z sygnałami pochodzącymi od podłoża stalowego. *Mapping* wykonany w analizowanych miejscach potwierdził fakt wzrostu sygnałów pochodzących od tlenu jak i glinu wraz ze wzrostem temperatury utleniania i stężenia tlenu w atmosferze utleniającej.

Badania wykonane za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego, ukazały różnorodność występujących faz tlenku glinu. Stwierdzono, że dla najniższych temperatur utleniania, oraz najniższego udziału tlenu w atmosferze utleniającej występowały fazy  $\alpha$ -,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Natomiast przy zadanym składzie atmosfery przy wzroście temperatury przy jednoczesnym upływie czasu, następował zanik sygnałów od fazy  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a wzrastała intensywność sygnałów pochodzących od fazy  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mechanizm ten znalazł potwierdzenie w badaniach przeprowadzonych za pomocą TEM. Wykazały one występowanie fazy  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w różnych

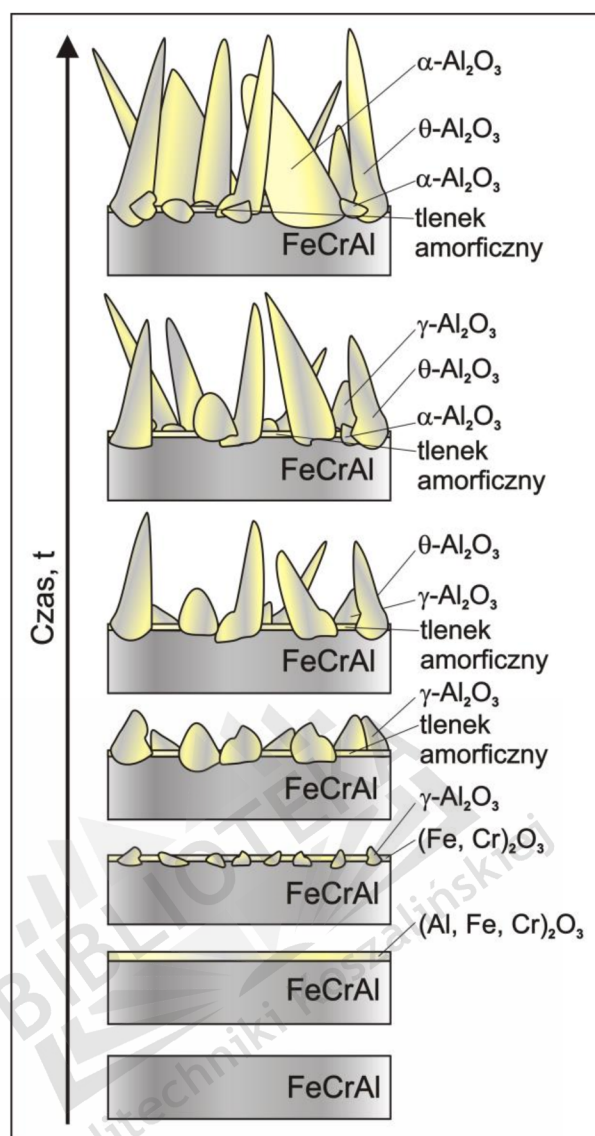
losowo wybranych próbkach. Należy nadmienić, że w/g literatury w wyższych temperaturach, począwszy od 1250 °C, występuje już tylko faza  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Wykazując istnienie różnych faz tlenku glinu na podstawie badań rentgenowskich i TEM, można stwierdzić, że tlenek zbudowany jest wielowarstwowo. Na powierzchni występują kryształy w postaci igieł oraz płytek co jest charakterystyczne dla występowania faz  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Stwierdzono również występowanie fazy tlenku umiejscowionej przy podłożu próbki, którą zidentyfikowano jako fazę  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przy podłożu próbki. Zarówno kryształy faz  $\gamma$ ,  $\theta$  jak i  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> były dobrze osadzone w podłożu stalowym – wyrastały bezpośrednio ze stopu.

Spostrzeżenie to pokazuje, że zarodkowanie kryształów tlenku, i ich późniejszy wzrost odbywał się w oparciu o mechanizm dordzeniowej dyfuzji tlenu. Oprócz form krystalicznych zaobserwowano również występowanie tlenku amorficznego, tworzącego wspólnie z tlenkiem krystalicznym ciągłą warstwę. Można założyć, że wzrost tej warstwy łącznie ze wzrostem kryształów przebiegał zgodnie z mechanizmem odrzeniowej dyfuzji jonów glinu.

Analiza ta stanowi uzupełnienie modelu narostu warstwy tlenkowej wykonanego na podstawie rozpoznania literaturowego, przedstawionego na rys. 30.

Przeprowadzone badania właściwości katalitycznych pokazały, że w wszystkich przypadkach badane próbki wykazywały aktywność katalityczną wynikającą z obecności centrów zasadowych. Z badań wynika, że dla niskich stężeń tlenu, zwiększenie temperatury utleniania nie powodowało większych zmian w aktywności katalitycznej próbek. Z porównania wynika, że różnice wynosiły kilka procent w przypadku konwersji alkoholu (2-metylo-3-butyn-2-ol) do acetonu. Natomiast próbki utlenione w temperaturze 860 °C i przy wysokim stężeniu tlenu (71,1%) wykazały wzrost aktywności katalitycznej, w najwyższej temperaturze (300 °C) o 10% mol.



Rys. 134. Model narostu warstwy tlenkowej uzupełniony o wnioski wynikające z przeprowadzonych badań

Wyniki te potwierdzają badania morfologii powierzchni, które wykazały największe rozwinięcie powierzchni w przypadku warstw uzyskanych w najwyższych temperaturach i przy najwyższym udziale tlenu. Właściwości katalityczne tych warstw mogą mieć duże znaczenie w przypadku późniejszego zastosowania ich jako samochodowe reaktory katalityczne.

Na podstawie obserwacji sposobu niszczenia warstw tlenkowych przy zadanych wartościach siły oddziaływania węglnikiem (*scratch-test*), analizowano siły spójności warstw z podłożem stalowym i stwierdzono, że w badanych próbkach występowały dwa rodzaje uszkodzeń. Pierwsze, to uszkodzenie wyboczeniowe, wartość siły nacisku przy jakim się ono uwidaczniało wynosiła od 2,85 do 4,72 N. Drugim uszkodzeniem było zerwanie warstwy, zakres siły nacisku przy którym ono nastąpiło wynosił od 13,48 do 19,57 N.



Pojedyncze odpryski warstwy praktycznie nie występowały, co świadczy o dobrym przyleganiu warstwy do podłoża. Dla porównania, przeprowadzono badania adhezji na próbce pobranej z komercyjnego samochodowego reaktora katalitycznego. Uzyskany wynik pokazał, że siła zrywająca powłoki jest zawarta w granicach błędu pomiarowego urządzenia.

Można stwierdzić, że powłoka tlenkowa otrzymana metodami wysokotemperaturowego utleniania jest nieporównywalnie bardziej odporna na uszkodzenia mechaniczne. Wynika to z wielowarstwowej struktury tlenku i dobrej integracji kryształów tlenku z podłożem stalowym.

W celu sprawdzenia odporności na warunki korozyjne folii nie utlenionej, przeprowadzono badania potencjodynamiczne. Uzyskany potencjał korozyjny zawierał się w przedziale od  $-0,7011$  V do  $-0,748$  V, zaś gęstość prądu korozyjnego od  $5,81$  do  $8,59$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Obserwacje mikroskopowe przeprowadzone w miejscach badań czystej folii (rys. 95) wykazały, że korozja nie przebiegała na całej powierzchni oddziaływania środowiska korozyjnego. Oddziaływanie to występowało lokalnie, w punktach zdefektowania powierzchni folii (przetłoczenia, rzadziny, wtrącenia, zawalcowania).

W przypadku folii utlenionej przeprowadzone próby potencjodynamiczne, wykonane dla przyrostu potencjału  $1$  mV/s, w zakresie pomiarowym od  $-1,0$  do  $1,0$  V i stabilizacji w czasie jednej godziny, nie dawały jednoznacznego potencjału korozyjnego. Zarejestrowano sygnały o dużym rozmyciu w zakresie przejścia od gałęzi katodowej do anodowej krzywej potencjodynamicznej (rys. 98). Prawdopodobnie było to związane z procesem odtwarzania się warstwy tlenkowej, które w tym przypadku było większe niż szybkość przyrostu potencjału korozyjnego. Należy również przypuszczać, że proces stabilizacji w obwodzie otwartym przeprowadzony przed pomiarem korozyjnym „uszczelniał” warstwę tlenkową tworzącą się przy powierzchni folii, co mogło też mieć wpływ na brak uzyskania potencjału korozyjnego. Potwierdzają to obrazy uzyskane za pomocą TEM, uwidaczniające ciekłą warstwę amorficznego tlenku, pomiędzy podłożem a warstwą z wybudowanymi krystalitami tlenkowymi. Podczas stabilizacji próbki warstwa ta mogła ulegać uszczelnieniu, co przekładało się na brak możliwości wyznaczenia potencjału oraz gęstości prądu korozyjnego.

Z uwagi na trudności zastosowania metody potencjodynamicznej do wyznaczenia potencjału dla układu podłoże stalowe – warstwa tlenkowa, podjęto próbę określenia potencjału stacjonarnego ( $E_o$ ) w warunkach obwodu otwartego. Badanie przeprowadzono w 3% wodnym roztworze NaCl, oraz za pomocą nasyconej elektrody kalomelowej (NEK),

w czasie 12 godzin. Zarejestrowany potencjał stacjonarny obwodu otwartego ( $E_o$ ) mieścił się w przedziale od  $-0,2$  do  $-0,25$  V. Przeprowadzono również badanie dla próbki ze stali nieutlenionej, w przypadku której potencjał wynosił  $-0,615$  V.

W celu znalezienia odpowiedzi, w jaki sposób ulega zniszczeniu warstwa tlenkowa w układzie stal – warstwa tlenkowa na skutek oddziaływania czynnika korozyjnego, podjęto próbę przeprowadzenia badania potencjodynamicznego bez wstępnej stabilizacji próbki, dla przyrostów potencjału wynoszących  $20$  mV/s. Można sądzić, że w tych warunkach, warstwa tlenkowa znajdująca się na podłożu stalowym nie ulega uszczelnieniu jak w przypadku niskich przyrostów potencjału i wstępnej stabilizacji próbek.

Badania mikroskopowe (SEM) przeprowadzone w miejscach oddziaływania korozyjnego dla folii utlenionej (rys. 95) pokazują, że oddziaływanie korozyjne również nie przebiegało na całej powierzchni próbki. Warstwa tlenkowa (kryształy) istniała także w pobliżu krawędzi miejsca nadtrawienia, przykryta jasną otuliną. Świadczy to o tym, że warstwa pomimo niszczącego oddziaływania procesu korozyjnego nie uległa zniszczeniu (odprysnięciu) w pobliżu miejsca nadtrawienia. Jednoznacznie można ocenić, że degradacja powłoki tlenkowej następowała tylko po granicach ziaren, w miejscach zdefektowania powierzchni. Analiza EDX w miejscach nadtrawienia wykazała dominację sygnałów żelaza i chromu, zaś na obrzeżach miejsca nadtrawienia, gdzie występowała biała otulina zaobserwowano dużą zawartość tlenu oraz glinu.

W miejscach w których przeprowadzono proces korozyjny, a nie były widoczne uszkodzenia powierzchni próbki (rys. 95a), analiza EDX nie wykazała zmian w składzie folii utlenionej.

Biorąc pod uwagę wszystkie spostrzeżenia należy uznać, że proces korozyjny przebiegał najwcześniej w miejscach zdefektowania powierzchni. Natomiast warstwa tlenkowa tworzyła silną barierę blokującą ten proces. W chwili uzyskania potencjału przebicia, i rozpoczęcia roztwarzania warstwy powierzchniowej, proces ten występował tylko w pobliżu miejsc zdefektowań, pozostała część warstwy tlenkowej nie uległa uszkodzeniu.

W celu sprawdzenia wpływu warunków eksploatacyjnych na folię z uzyskaną na powierzchni warstwą tlenkową, przeprowadzono badanie eksploatacyjne w rzeczywistych warunkach pracy. Analiza rozkładów prędkości podczas trwania testu pokazała, że eksploatacja przebiegała przeważnie na terenie niezabudowanym. Należy też zauważyć, że taki charakter użytkowania pojazdu ma zaniżoną ilość rozruchów oraz jazdy z niedogrzanym silnikiem w stosunku do wykonywanego przebiegu. Biorąc pod uwagę okres w jakim zostało przeprowadzone badanie na dystansie  $20000$  km przebiegu (01.03.2013 –

16.10.2013), należy zauważyć że eksploatacja przebiegała bez większego udziału warunków zimowych (ujemne temperatury otoczenia, wolniejsze osiągnięcie temperatury pracy silnika, jazda z mniejszą prędkością, większe zużycie paliwa).

Badania za pomocą SEM wykazały, że warstwa tlenkowa nie uległa zniszczeniu. Jedyne zmiany jakie powstały na powierzchni pochodziły od wytarć w miejscach styku pomiędzy listkami folii płaskiej i karbowanej. Powstawały one na skutek ruchów spowodowanych drganiami i wstrząsami podczas eksploatacji pojazdu. Obserwacja tych miejsc wykazała, że nadal pozostawały krystaliny, oraz skupiska tlenków. Analiza EDX w tych miejscach nie wykazała żadnych zmian w składzie utlenionej folii, a badania wykonane w miejscach wytarć pokazały nadal duże sygnały pochodzące od aluminium i tlenu.

W celu stwierdzenia jaki wpływ miała eksploatacja na strukturę tlenków, ich osadzenie i integrację z podłożem stalowym, przeprowadzono obserwację wybranych losowo miejsc za pomocą TEM. Stwierdzono, że warstwa krystaliczna nie uległa uszkodzeniu, kryształy były nadal mocno osadzone w podłożu folii. Wykonane dyfrakcje elektronowe wykazały występowanie krystalitów  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a *mapping* dodatkowo pokazał, że nie występowały zmiany w rozkładzie pierwiastków w warstwie tlenkowej oraz podłożu stalowym.

Badania aktywności katalitycznej po różnych przebiegach eksploatacji pokazały, że na początku aktywność katalityczna względem próbek nie biorących udziału eksploatacji wzrasta z poziomu 35% mol do 45% mol konwersji (do acetonu). Wraz z przyrostem czasu eksploatacji malała ona do osiągnięcia stałego poziomu 24 % mol konwersji (do acetonu).

W celu porównania wybranych właściwości układów folia – tlenek z wyrobem komercyjnym, przeprowadzono badania: morfologii powierzchni, analizę składu, adhezji oraz badania korozyjne na próbce pobranej z samochodowego reaktora dopalania spalin. Badania SEM ujawniły inną strukturę tlenkową, która zamiast kryształów w kształcie igieł i płytek charakterystycznych dla folii utlenionych, zawierała grudy i bryły. Analiza EDX tych warstw wykazała dominację sygnałów pochodzących od tlenu oraz glinu, przy prawie całkowitym zaniku od podłoża stali (Fe,Cr). Można więc stwierdzić, że powłoka jest zbudowana z grubej warstwy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (niewielki sygnał pochodzący od podłoża świadczy o grubości oraz szczelnym okrywaniu podłoża). Badania te także wykazały występowanie krzemu, oraz ceru (3,5 – 7%) jako fazy aktywnej.

Rozpatrując odporność komercyjną układów komercyjnych i utlenionych wysokotemperaturowo w aspekcie trwałości eksploatacyjnej przeprowadzono badania korozyjne. Z uwagi na brak możliwości uzyskania wyników oraz zniszczenia warstw przy

ogólnie przyjmowanych parametrach (przyrost potencjału 1 mV/s), zastosowano dużą szybkość narostu potencjału (20 mV/s), oraz zrezygnowano ze wstępnej stabilizacji próbki w obwodzie otwartym. Na podstawie uzyskanej krzywej polaryzacyjnej uzyskano parametry potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  w przedziale od  $-0,1935$  do  $-0,2066$  V, oraz gęstości prądu korozyjnego  $i_{kor}$  od  $0,101$  do  $0,175$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Obrazy wykonane za pomocą SEM w miejscu badania korozyjnego pokazały, że nastąpiło oderwanie większych płatów warstwy tlenkowej. Najprawdopodobniej proces korozyjny w chwili osiągnięcia potencjału przebicia polegał na nadtrawianiu struktury przypowierzchniowej, powodując odpadanie warstwy tlenkowej, co może świadczyć o tym, że powłoka zewnętrzna była „skorupą” związaną z podłożem. Potwierdzają to badania adhezji, wartość sił przy których powłoka traciła kontakt z podłożem była prawie niemierzalna (w granicach błędu urządzenia pomiarowego). Analizy EDX przeprowadzone w miejscu oddziaływania korozyjnego wykazały zmniejszenie się sygnału glinu, tlenu i ceru (warstwa przypowierzchniowa) oraz wzrost sygnału od podłoża próbki (Fe, Cr). Biorąc pod uwagę wielkość pola odprysku powłoki tlenkowej należy stwierdzić, że reaktor stracił swoje właściwości.

Porównując wyniki oddziaływania korozyjnego próbek folii z warstwą tlenkową uzyskaną w wysokotemperaturowym utlenianiu oraz powłoki tlenkowej uzyskanej metodą przemysłową można wnioskować, że próbka pierwsza ma większą podatność na korozję, co może być związane z mniejszą grubością warstwy tlenkowej na podłożu, jednakże sam proces korozyjny przebiegał od 2 do 4 razy wolniej, niż na próbce z reaktora komercyjnego.

Dodatkową zaletą próbki pierwszej jest sam sposób przebiegu procesu korozyjnego. W przypadku osiągnięcia potencjału przebicia i rozpoczęcia procesu korozyjnego, warstwa tlenkowa była trawiona tylko w miejscu przebiegu procesu, pozostała część warstwy tlenkowej nie uległa zniszczeniu, co nastąpiło w próbce pobranej z reaktora komercyjnego.

## 17. Wnioski

1. Proces utleniania stali 0H20J5 jest zależny od temperatury oraz od udziału tlenu w atmosferze utleniającej, przy czym dla niskich udziałów tlenu w medium utleniającym wzrost temperatury nie powoduje znaczących różnic w przyroście masy tlenkowej.
2. Proces utleniania stali przebiega dwuetapowo, pierwszy etap to szybki przyrost masy utlenionej próbki, drugi stabilny – charakteryzujący się spowolnieniem przyrostu warstwy tlenkowej.
3. Powstawanie warstwy tlenkowej odbywa się na drodze dordzeniowej dyfuzji tlenu, a następnie odrdzeniowej dyfuzji jonów glinu, poczym w miarę kształtowania się warstwy udział dordzeniowej dyfuzji tlenu maleje.
4. Uzyskana powłoka tlenkowa wykazuje istnienie głównie faz przejściowych  $\gamma$ -,  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  w postaci igieł i płytek oraz istnienie stabilnej fazy  $\alpha$ -, w postaci kryształów objętościowych.
5. Warstwa tlenkowa powstała w trakcie utleniania folii charakteryzuje się dobrze rozwiniętą powierzchnią oraz przyczepnością do podłoża. Przeprowadzony test przyczepności warstwy wykazał, że przy wykorzystaniu odpowiednio dużego nacisku węgelnika powstają uszkodzenia wyboczeniowe i zerwanie warstwy, pojedyncze odpryski nie występują.
6. Uzyskane wyniki badań umożliwiają uzupełnienie modelu opracowanego na podstawie rozpoznania literaturowego. Dotyczy to występowania przypowierzchniowej amorficznej warstwy tlenkowej, która zespala kryształy  $\gamma$ -,  $\theta$ -wyrastające z podłoża. Warstwa ta również wypełnia przestrzenie między nimi i kryształami fazy  $\alpha$ - osadzonymi w stopie.
7. Warstwy tlenkowe uzyskane w wysokotemperaturowym utlenianiu wykazały występowanie aktywności katalitycznej na poziomie 35% mol konwersji do acetonu. Z testu eksploatacyjnego wynika, że aktywność ta w początkowej fazie wzrasta (45% mol), następnie maleje i stabilizuje się na stałym poziomie 24% mol.
8. Warstwa tlenkowa znacznie poprawia odporność korozyjną stali. Uszkodzenie pod wpływem procesu korozyjnego przebiega tylko lokalnie (defekty powierzchniowe), w innych miejscach tlenek pozostaje bez zmian.

9. Badania eksploatacyjne na dystansie 20000 km nie wykazały żadnych zmian w budowie powłoki tlenkowej na powierzchni folii. Jedynymi uszkodzeniami powłoki były lokalne wytarcia pomiędzy listkami wkładu reaktora testowego.
10. Dobór warunków utleniania umożliwił uzyskanie warstwy tlenku glinu zawierającej fazy  $\gamma$ -,  $\theta$ -,  $\alpha$ - oraz fazę amorficzną, ale z przewagą fazy  $\theta$ -, której udział decydował o aktywności katalitycznej i odporności temperaturowej w teście eksploatacyjnym.
- 11. Zastosowanie atmosfery regulowanej Ar+O<sub>2</sub> do wysokotemperaturowego utleniania stali FeCrAl zapewniło uzyskanie warstw tlenkowych w postaci kryształów o dobrym rozwinięciu powierzchni, zintegrowanych z podłożem i stabilnym składzie fazowym.**
- 12. Badania warstw tlenkowych po teście eksploatacyjnym wykazały niezmiennosc ich struktury i morfologii, kwalifikując je jako stabilny nośnik fazy aktywnej do zastosowań katalitycznych w samochodowych reaktorach oczyszczania spalin.**
13. Uzasadnione jest podjęcie badań związanych z kontynuacją tematyki pracy w zakresie:
  - określenia powierzchni właściwej próbek utlenionych wysokotemperaturowo oraz pobranych z samochodowego reaktora katalitycznego
  - testu aktywności katalitycznej próbki z naniesioną powłoką tlenkową metodą *washcoat*, bez fazy aktywnej katalitycznie (sam tlenek)
  - testu eksploatacyjnego układów podłoże stalowe – warstwa tlenkowa otrzymanych wysokotemperaturowym utlenianiem, jako reaktora katalitycznego (z naniesioną fazą aktywną).



## Bibliografia

- [1] A. J. Badyda, *Zagrożenia środowiskowe ze strony transportu*, Nauka, 4 (2010) 115-125
- [2] J. Merkisz, *Some trends In the evolution of combustion engines*, Silniki Spalinowe, 1 (2004) 118
- [3] J. Merkisz, L. Piaseczny, *Możliwości ograniczenia negatywnego wpływu recyrkulacji spalin na sprawność ogólną okrętowego silnika spalinowego napędu głównego*, Archiwum Motoryzacji 3, (2006) 1-10
- [4] J. Jaskulski, P. Mikoda, J. Łasocha, *Ecology from EGR*, Journal of KONES Powertrain and Transport, 15(4), (2008) 197 – 202
- [5] M. Idzior, *Następstwa wymogów gospodarowania energią w kierunkach rozwoju silników spalinowych zapłonie samoczynnym*, MOTROL, 8A, (2006), 148–157
- [6] J. Merkisz, *Emisja cząstek stałych przez silniki spalinowe*, Wyd. Politechniki Poznańskiej (1997)
- [7] *Transport - wyniki działalności w 2011 r.*, GUS 2012-08-24 ISSN:1506-7998
- [8] *Ochrona Środowiska 2011.* GUS Warszawa 2011 ISSN 0867-3217
- [9] A. Błachowicz, O.Gassan-Zade, M. Kittell, *Przewodnik po polityce klimatycznej dla przedsiębiorstw*, Center for Clean Air Policy, grudzień 2002, [http://www.ccap.org/pdf/2003--Poland--Business\\_Guide\\_to\\_CC--Polish.pdf](http://www.ccap.org/pdf/2003--Poland--Business_Guide_to_CC--Polish.pdf) 2010.08.15 20:00
- [10] J. Merkisz, *Zanieczyszczenie środowiska przez transport samochodowy*, Zesz. Nauk. Polit. Poznańskiej, (2000), <http://warsztaty.samochodowka.internetdsl.plserwishdd/wykaz/emisja/emisja.htm> 12.04.2014
- [11] J. Jakóbiec, G. Wysopal, *Ekologiczne skutki rozwoju motoryzacji w Polsce*, PALIWA, OLEJE i SMARY w eksploatacji, 71, (2000) 25-30.
- [12] Z. Stępień, *27 Międzynarodowe Wiedeńskie Sympozjum Silnikowe*, Biulet. ITN 2/2006 t. XVIII 134-137
- [13] J. Merkisz, S. Mazurek, *Pokładowe systemy diagnostyczne pojazdów samochodowych*, WKŁ, Warszawa (2002)
- [14][http://europa.eu/legislation\\_summaries/environment/air\\_pollution/l28186\\_pl.htm](http://europa.eu/legislation_summaries/environment/air_pollution/l28186_pl.htm) 12.12.12 07:34

- [15] P. Bielaczyc, *Analysis of the current and future catalyst technology for emissions control in spark-ignition automotive engines*, Prace naukowe Inst. Chemii i Techn. Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej 57 (2002) 47-60
- [16] AECC – Materiały, August 2002 <http://www.aecc.be/Information/AECC%20Response%20to%20EC%20on%202008%20NOx%20HDD%20Limits%20August%202002.pdf>, 2009.07.15 14:00
- [17] J. Merkisz, *Rozwój przepisów dotyczących emisji związków szkodliwych w silnikach benzynowych (cz.2)*, PALIWA, OLEJE i SMARY w eksploatacji, 53, (1998) 4-8
- [18] DieselNet – *Summary of worldwide diesel emission standard*, <http://www.dieselnet.com/standards.html> 22.04.2012 20:00
- [19] Dz. U. 2004 nr 262 poz. 2606 –*Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 24 listopada 2004 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie zasadniczych wymagań dla silników spalinowych w zakresie ograniczenia emisji zanieczyszczeń gazowych i cząsteczek stałych przez te silniki*
- [20] M. Buczaj, *Wykorzystanie alternatywnych źródeł zasilania pojazdów w świetle norm i dyrektyw UE na przykładzie Polski*, MOTROL, 8, (2006) 12–19
- [21] K. P. Wituszyński, W. Jakubowski, *Analiza toksyczności spalin pojazdów wyposażonych w silniki ZI w świetle obowiązujących przepisów prawa ruchu drogowego*, Acta Mechanica et Automatica, 3(3) (2009) 98-100
- [22] K. Zarębska, P. Gnatkowski *Technologia AdBlue w aspekcie możliwości aplikacyjnych oraz ochrony środowiska*, mat. konf. Krakowska Konferencja Młodych Uczonych (2009) 211-217
- [23] Ministerstwo Infrastruktury *Nowe limity emisji: Euro VI - od 2012 roku mniej substancji toksycznych w spalinach ciężarówek i autobusów*, <http://www.mi.gov.pl/2-482b082dbb417-1790264.htm> 10.02.2012 18:00
- [24] Shigeru Ueki, Akinori Miura *Effect of difference of high pressure fuel injection systems on exhaust emissions from HDDI diesel engine*, JSAE Review 20 (1999), 555-561
- [25] M. Ziółek, I. Nowak, *Kataliza Heterogeniczna – wybrane zagadnienia*, Wydawnictwo naukowe UAM, Poznań 1999
- [26] S. Kruczyński, W. Danilczyk, *Ograniczanie szkodliwości gazów wylotowych silników spalinowych poprzez zastosowanie reaktorów katalitycznych*, MOTOROL, 9, (2007) 93-102
- [27] S. Kruczyński, *Reaktory katalityczne w silnikach spalinowych*, Przegląd Mechaniczny 6 (2002) 25-29

- [28] *Filtry Boscha dla Diesli*, Auto Moto Serwis 11'2003, Wydawnictwo Instalator Polski Warszawa (2003) 48
- [29] S. Kruczyński, W. Danilczyk, A. Jankowski, M. Ślęzak, *Environment protection against pollutions from vehicles with catalytic reactors*, Proceedings Meemi'05 Varna, 1, (2005)
- [30] S. Kruczyński, *Trójfunkcyjne reaktory katalityczne*, Monografia z serii „Biblioteka Problemów Eksploatacji”. Wyd. ITE Radom (2004)
- [31] P. Estwood, *Critical Topics in Exhaust Gas Aftertreatment*. Research Studies Press Ltd, Baldock, Herfordshire, England, (2000)
- [32] *Układy wydechowe silników benzynowych z bezpośrednim wtryskiem*, Auto Moto Serwis, Wydawnictwo Instalator Polski Warszawa (2003) 48
- [33] P. Bielaczyc, A. Świątek, J. Woodburn, *A technical discussion of the emission of ammonia from SI vehicles fitted with three-way catalysts*, Combustion Engines, 1 (2011) 144
- [34] K. Zarębska, P. Gnatkowski, *Technologia AdBlue w aspekcie możliwości aplikacyjnych oraz ochrony środowiska*, Krakowska Konferencja Młodych Uczonych (2009) 211–217
- [35] V. Parvulescu, P. Grange, B. Demon, *Catalytic removal of NOx*, Catalysis Today, 46, (1998) 233–316
- [36] A. Janicka, W. Walkowiak, *Removal of patch emission from compression ignition engine exhaust gas by catalytic process*, Journal of KONES Internal Combustion Engines, 12, (2005) 3–4
- [37] I. Makhniashvili, *Nitrowe pochodne wielopierscieniowych węglowodorów aromatycznych w środowisku*, Centralny Instytut Ochrony Pracy, Bezpieczeństwo pracy, 3, (2003) 17–20
- [38] J. Olbrycht, *Co jeszcze należy wiedzieć o katalizatorach*, Auto Moto Serwis 7-8 Wydawnictwo Instalator Polski Warszawa (2003)
- [39] Marek Brzeżański, *Silnik Toyota 2,2 D-CAT, nowoczesna konstrukcja japońska produkowana w Polsce*, Silniki Spalinowe, 4 (2005) 123
- [40] *Układ oczyszczania spalin w Toyocie Avensis, 2.0D* Auto Moto Serwis, Wydawnictwo Instalator Polski Warszawa (2003) 39-40
- [41] *Shell and Toyota test clean fuel*, Focus on Catalysts Volume, 9, (2004) 2003
- [42] <http://www.dwrefining.com/about-us/> 2013.10.12 20:00
- [43] Z. Zmudka, S. Postrzednik, A. Ciesiolkiewicz, *Konwertory katalityczne i ich wpływ na zmniejszenie szkodliwego oddziaływania silników spalinowych na środowisko*, Journal of Kones, Combustion Engines, 3-4, (2001)

- [44] *Sprawozdanie z tematu PB-0819/T08/2002/22, Badanie właściwości katalitycznych i strukturalnych hybrydowych, wielowarstwowych układów  $Al_2O_3$  na podłożach ze stali FeCrAl*
- [45] J.L. Williams, *Monolith structures, materials, properties and uses*, Catalysis Today, 69, (2001) 3-4.
- [46] A. Kołodziej, *Strukturalne wypełnienia krótko kanałowe w reaktorach katalitycznych*, Prace naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN, Zeszyt nr 12, (2009)
- [47] F. Kapteijn, T.A. Nijhuis, J.J. Heiszwolf, J.A. Moulijn, *New non-traditional multiphase catalytic reactors based on monolithic structures*, Catalysis Today 66 (2001), 133–144
- [48] J. Olbrycht, *Co należy wiedzieć o katalizatorach*, Auto Moto Serwis Wydawnictwo Instalator Polski Warszawa (2003) 29–31
- [49] Pedro Avila, Mario Montes, Eduardo E. Miro, *Monolithic reactors for environmental applications A review on preparation technologies*, Chemical Engineering Journal 109 (2005) 11–36
- [50] A. Borzęcka, *Katalizatory monolityczne – obecne i przyszłe zastosowania*, Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska, Tom 2, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław (2012) 81-87
- [51] B. Worsztynowicz – Błażejewska, *Analiza zjawisk wywołanych przepływem nieustalonego strumienia przez reaktor katalityczny silnika spalinowego*, Praca Doktorska. Akademia Górniczo – Hutnicza Kraków 2008
- [52] S. Myszkowski, *Trójfunkcyjne konwertery katalityczne – kompendium praktycznej wiedzy*, Dodatek techniczny do WIADOMOŚCI Inter Cars SA 47 Grudzień (2012)
- [53] K. Reszka, *Układy warstwowe tlenku aluminium i platyny do zastosowań katalitycznych wytwarzane na stali FeCrAl*, Monografia Habilitacyjna, Koszalin 2010 r.
- [54] T. Inaguma, S. Konya, H. Sakamoto, T. Yamauchi, et al., *New Type of Metal Substrates for Catalytic Converters Durability for Elevated Temperature*, SAE Technical Paper, (2007)
- [55] L. Chen, B. Jha, *New FeCrAl Alloys for Diesel Engine Catalytic Converters*, SAE Technical Paper (2004)
- [56] A. Jatkar, *A New Catalyst Support Structure for Automotive Catalytic Converters*, SAE Technical Paper, (1997)
- [57] C. Wagner, *Passivity and inhibition during the oxidation of metals at elevated temperatures*, Corrosion Sci. 5 (1965) 751 - 764

- [58] M. Homa, *Badanie żaroodporności stali chromowo – aluminiowej FeCrAl przeznaczonej do budowy konwertorów katalitycznych*, praca doktorska Politechnika Krakowska Kraków 2004
- [59] C. Badini, F. Laurella, *Oxidation of FeCrAl alloy: influence of temperature and atmosphere on scale growth rate and mechanism*, *Surface and Coatings Technology* 135 (2001) 291-298
- [60] S.E. Sadique, A. H. Mollah, M. S. Islam, M. M. Ali, M. H. H. Megat, and S. Basri, *High-Temperature Oxidation Behavior of Iron–Chromium–Aluminum Alloys*, *Oxidation of Metals*, 54(5/6), (2000) 385– 400
- [61] P.Y. Hou, X.F. Hang, R.M Cannon, *Impurity distribution in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formed on an FeCrAl alloy*, *Scripta Materialia* 50 (2004) 45-49
- [62] G. Berthome, E. N’Dah, Y. Wouters and A. Galerie, *Temperature dependence of metastable alumina formation during thermal oxidation of FeCrAl foils*, *Materials and Corrosion*, 56, 6, (2005) 389-392
- [63] L. Maréchal, B. Lesage, A. M. Huntz, and R. Molins; *Oxidation Behavior of ODS Fe–Cr–Al Alloys: Aluminum Depletion and Lifetime*, *Oxidation of Metals*, 60(1-2), (2003) 1-28
- [64] K. Fukuda, K. Ishii, M. Kohno, S. Satob; *High Temperature Corrosion and Protection*, Hokkaido, Japan (2000) 309-313
- [65] H.El Kadiri, R. Molins, Y. Bienvenu, M.F. Horstemeyer; *Abnormal high growth rates of metastable aluminas on FeCrAl alloys*, *Oxidation of Metals*, 64(1-2), (2005) 63-97
- [66] H. Josefsson, F. Liu, J.-E. Svensson, M. Halvarsson and L.-G. Johansson, *Oxidation of FeCrAl alloys at 500–900°C in dry O<sub>2</sub>*, *Materials and Corrosion*, 56(11) (2005) 801-805
- [67] H. Asteman, M. Spiegel, *A comparison of the oxidation behaviours of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formers and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formers at 700 °C – Oxide solid solutions acting as a template for nucleation*, *Corrosion Science* 50 (2008) 1734–1743
- [68] Z.G. Zhang, X.L. Zhang, L. Sheng and X. Teng, *The Effect of the Third Element Cr on Oxidation Behavior of Fe-xCr-10Al (at.%) Alloys at 900 °C*, *The Open Corrosion Journal*, 2, (2009) 37-44
- [69] G. Wranglen, *Podstawy korozji i ochrony metali*, Wyd. Nauk.–Tech., Warszawa, 1975
- [70] R. Grauer, W. Feste, *Feste Korrosionsprodukte - II. Aluminium und Eisen*, *Werkstoffe und Korrosion*, 32(3), (1981) 113
- [71] J.Jedliński, G.Borchardt, *On the oxidation mechanism of alumina formers*, *Oxid. Met.* 36 (1991) 317-337

- [72] W.J. Quadackers, H.Holzbrecher, K.G Briefs, H.Beske, *Differences in growth mechanisms of oxide scales formed on ODS and conventional wrought alloys*, Oxid. Met. 32 (1989) 67-88
- [73] M.H. Lagrange, A.M. Huntz, J.Y. Laval, *Effect of yttrium on the microstructure and diffusion properties of  $\alpha$ -alumina*, Alloy Ann. Chim. Fr. 12 (1987) 9–21
- [74] F. A. Golightly, F. H. Stott, and G. C. Wood, *The Influence of Yttrium Additions on the Oxide Scale Adhesion to an Iron-Chromium-Aluminum alloy*, Oxidation of Metals, 10( 3), (1976) 164-187
- [75] K.P.R. Reddy, J. Smialek, A.R. Cooper,  *$^{18}O$  Tracer studies of  $Al_2O_3$  scale formation on NiCrAl alloys*, Oxid. Met. 17 (1982) 429–449
- [76] G. Ben Abderazik, G. Moulin, A.M. Huntz; *Growth mechanism of  $Al_2O_3$  scales developed on Fe Cr Al alloys*, Solid State Ionic, 22 (1987) 285-284
- [77] J.K Tien, F.S.Petit; Metall. Trans 3 (1972) 1587
- [78] T. Amano, S. Yajima, Y. Saito, *High Temperature Oxidation Behavior of Fe-20Cr-4Al Alloys with Small Additions of Cerium*, Trans Japa Inst. Metals. 20 (1979) 431-441
- [79] T.A Ramanarayanan, M. Raghavav, R. Petkovic-Luton, *Mettalic Yttrium Additions of High Temperature Alloys: Influence on  $Al_2O_3$  Scale Properties*, Oxid. Metals, 22(3-4), (1984) 83-100
- [80] K. Messaoudi, A.M. Huntz, B.Lesage. *Residual Stresses in the Alumina Scale Developed on Some FeCrAl Alloys by High Temperature Oxidation*, Materials Science and Engineering A247 (1998) 248–262
- [81] B.C. Gates, Catalitic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York (1992) 322-326
- [82] P. Gassmann, R. Francy, H. Ibach, *Investigations on Phase Transitions within Thin  $Al_2O_3$  Layers on NiAl (001) — HREELS on Aluminium Oxide Film*, Surf. Sci. 319 (1994) 95 -101
- [83] R.S. Zhou, R.L. Snyder, *Structures and transformation mechanisms of the, and transition aluminas*, Acta. Cryst. (1991) B47 617-630
- [84] C. Pecharromán, I. Sobrados, J. E. Iglesias, T. González-Carreño, and J. Sanz, *Thermal Evolution of Transitional Aluminas Followed by NMR and IR Spectroscopies*, J. Phys. Chem. B, 103 (30), (1999) 6160 –6170
- [85] B.A. Pint, J.L Martin, L.W. Hobbs, *The oxidation mechanism of  $\theta$ - $Al_2O_3$  scales*, Solid State Ionics 78 (1995) 99-107

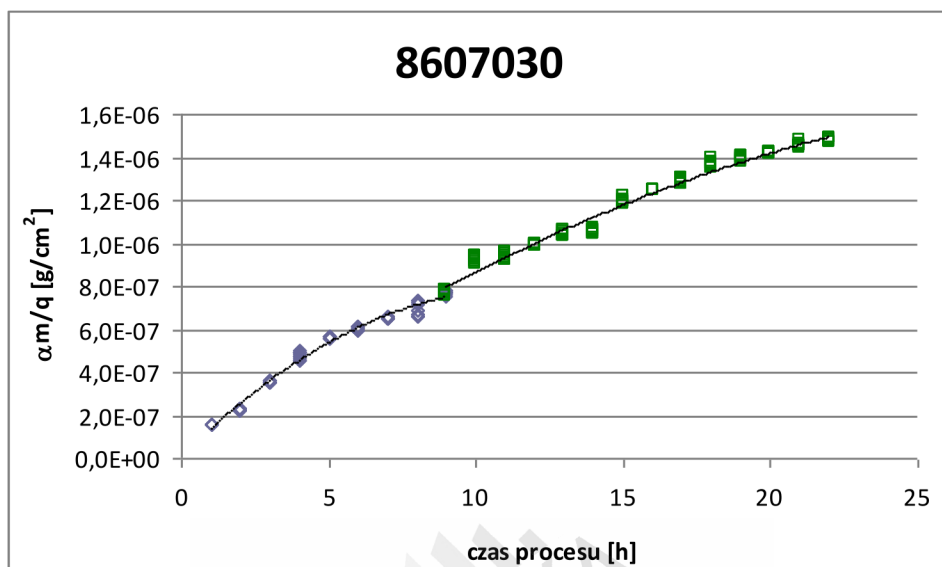


- [86] B.A. Pint, J.L. Martin, L.W. Hobbs, <sup>18</sup>O/SIMS Characterization of the Growth Mechanism of Doped and Undoped  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Oxidation of Metals*, 39(3-4), (1993) 167-195
- [87] Atsushi Andoh, Shigeji Taniguchi, Toshio Shibata, *High-Temperature Oxidation of Al-Deposited Stainless Steel Foils*, *Oxidation of Metals*, 46(5-6), (1996) 481-502
- [88] Andoh Atsushi, Taniguchi Shigeji, *Improvement in the Oxidation Resistance of an Al-Deposited Fe-Cr-Al Foil by Preoxidation*, *Oxidation of Metals*, 58(5-6), (2002) 545-562
- [89] Meng-Fei Luo, Ping Fang, Mai He, Yun-Long Xie, *Fluorescence spectroscopic study of the phase transformation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at high temperatures*, *Phys. Stat. Sol.*, 203(8), (2006) 2065-2072
- [90] E. Andrieu, A. Germidis, R. Molins, *High Temperature Oxidation of Thin FeCrAl Strips*, *Materials Science Forums*, 251-254 (1997) 357-364
- [91] Stanisław Morowiec, Teodor Weber, *Korozja gazowa metali*, Wydawnictwo Śląsk 1975r.
- [92] Instrukcja obsługi dołączona do przepływomierzy firmy Bronkhorst
- [93] L. Kukielka, *Podstawy badań inżynierskich*, Wydawnictwo Uczelniane Wyższej Szkoły Inżynierskiej, Koszalin, 2000
- [94] L. Kukielka, *Planeks-Stat. Planowanie eksperymentu, statystyczne opracowanie wyników oraz identyfikacja i analiza modelu matematycznego obiektu badań, program komputerowy*, ZMiUR, WSInż., Koszalin 1987-90
- [95] S. Kukielka, *Experiment Planner 1.0 – komputerowy program planowania eksperymentów rozpoznawczych i właściwych oraz identyfikacji i analizy modelu matematycznego obiektu badań*, Koszalin 2002
- [96] D. Murzyński, J. Rakoczy, K. Reszka, *Properties of oxide layer obtained on the FeCrAl foil by high-temperature oxidation*, *Chemik*, 62(1), (2009), 11-13
- [97] M. Najbar, *Fizykochemiczne metody badań katalizatorów*, Wydawnictwo U.J., Kraków 2000
- [98] Z. Sarbak, *Kataliza w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2004
- [99] K. Reszka, D. Murzyński, J. Rakoczy, *Application of Al and Pt nanofilms systems produced by magnetron sputtering to modification of catalytic properties of alumina obtained on ferritic foil*, *Vacuum*, 83(1), (2009) 224-227
- [100] T. Burakowski, T. Wierzchoń, *Inżynieria powierzchni metali*, WNT, 1995 Warszawa

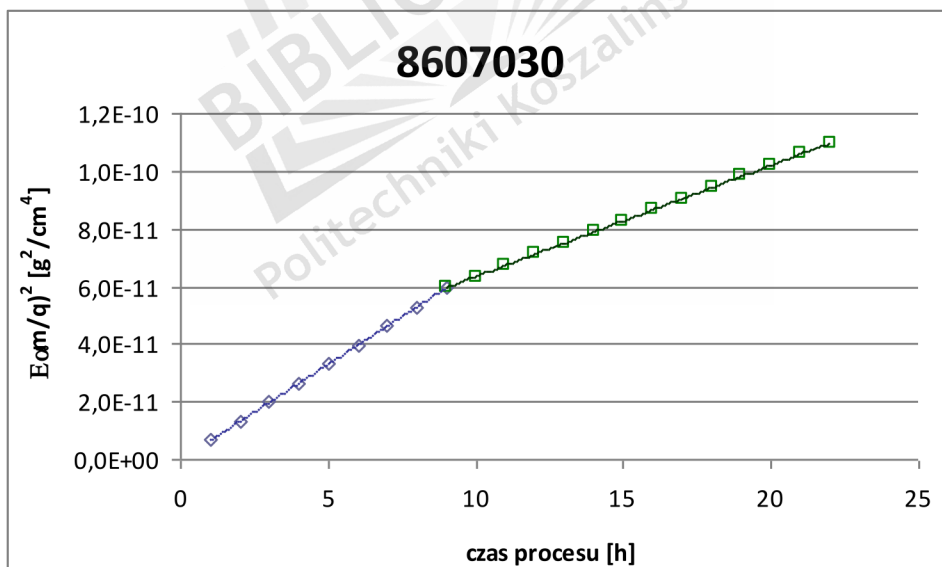
- [101] P.J. Burnett, D.S. Rickerby, *The relationship between hardness and scratch adhesion*, Thin Solid Films, 154 (1987) 403 – 416
- [102] P.J. Burnett, D.S. Rickerby, *The erosion behaviour of TiN coatings on steels*, Journal of Materials Science, 23 (1988) 2429 – 2443
- [103] M. Kupczyk, P. Cieszkowski, P. Libuda D. Zakrzewski, *Opracowanie procedury przygotowania próbek do precyzyjnych pomiarów grubości cienkich powłok wytworzonych metoda łukowo – plazmową*, Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej Nr 2 (2005) 33-41
- [104] D. Jakrzewski, *Badania mikrotwardości cienkich powłok przeciwzużyciowych stosowanych na ostrzach skrawających*, praca dyplomowa, Poznań 2004 (niepublikowana)
- [105] T. Hryniewicz, K. Rokosz, *Podstawy teoretyczne i aspekty praktyczne zjawiska korozji*, Politechnika Koszalińska, Koszalin 2010
- [106] [www.atlas-sollich.pl/produkty/naczynka.htm](http://www.atlas-sollich.pl/produkty/naczynka.htm) 12.11.2012 18:30
- [107] J. Baszkiewicz, M. Kamiński, *Korozja Materiałów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2006
- [108] M. Stern, A. L. Geary, *Electrochemical Polarisation I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarisation Curves*, Journal of the Electrochemical Society, 104(1), (1957) 56-63
- [109] PN-EN ISO 8044 *Korozja metali i stopów. Podstawowe terminy i definicje*
- [110] M. Menes, *Czynniki determinujące i wielkość średniorocznych przebiegów samochodów osobowych w krajach wysoko zmotoryzowanych*, Transport Samochodowy, 1, (2014), 15-32

## Aneks

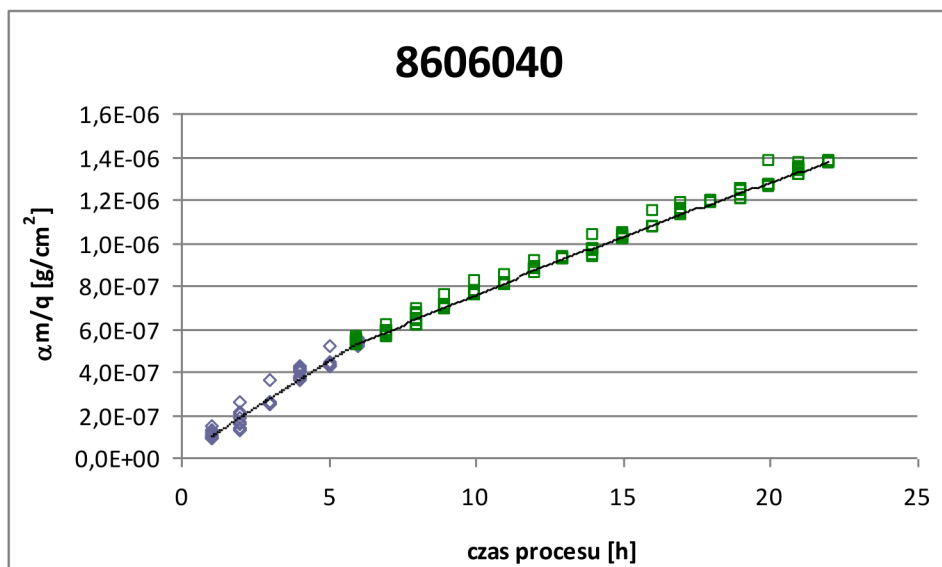
### Aneks 1



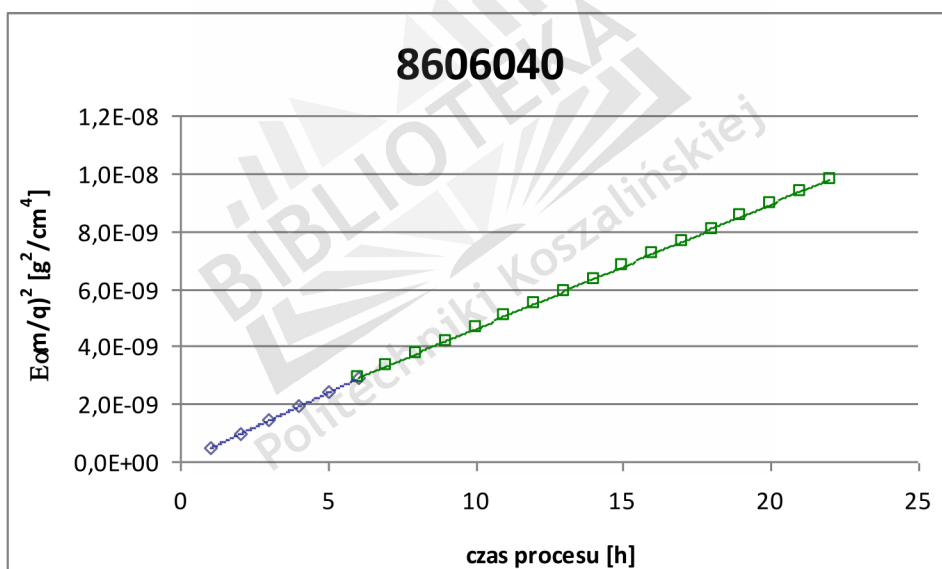
A1-1. Przyrost masy tlenku w czasie, dla stali 0H20J5, temp. 860 °C, udział tlenu 59,6%



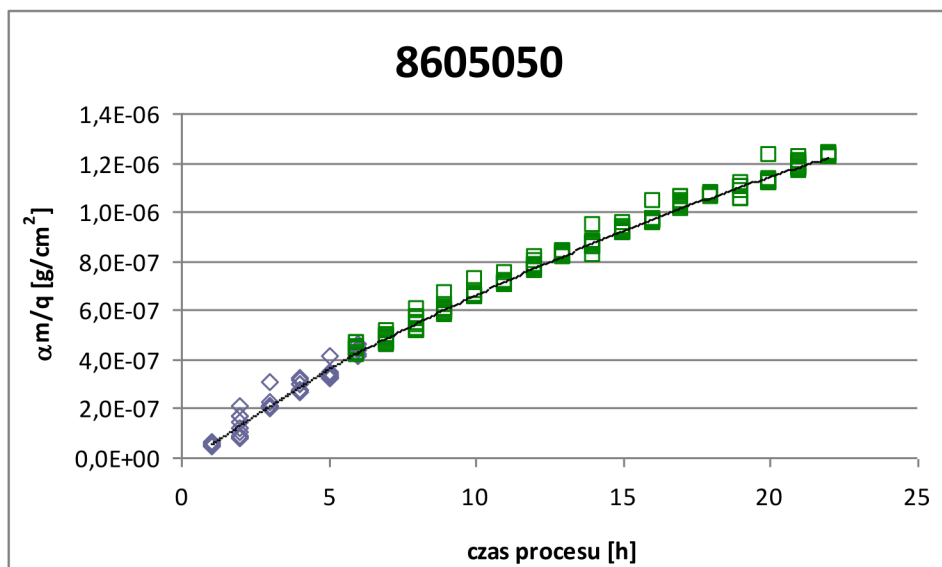
A1-2. Krzywa kinetyczna utleniania stali 0H20J5, temp. 860 °C, udział tlenu 59,6%



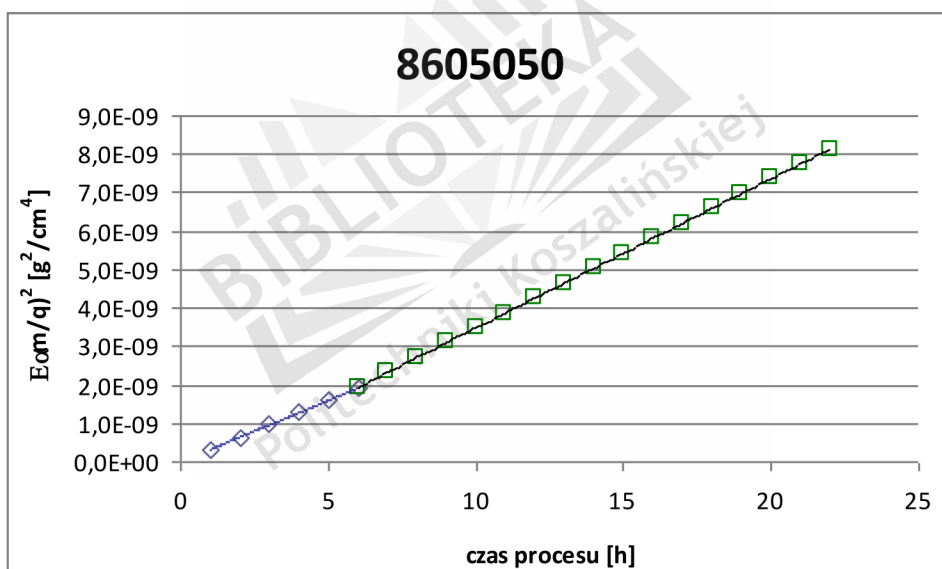
A1-3. Przyrost masy tlenku w czasie, dla stali 0H20J5, temp. 860 °C, udział tlenu 49,6%



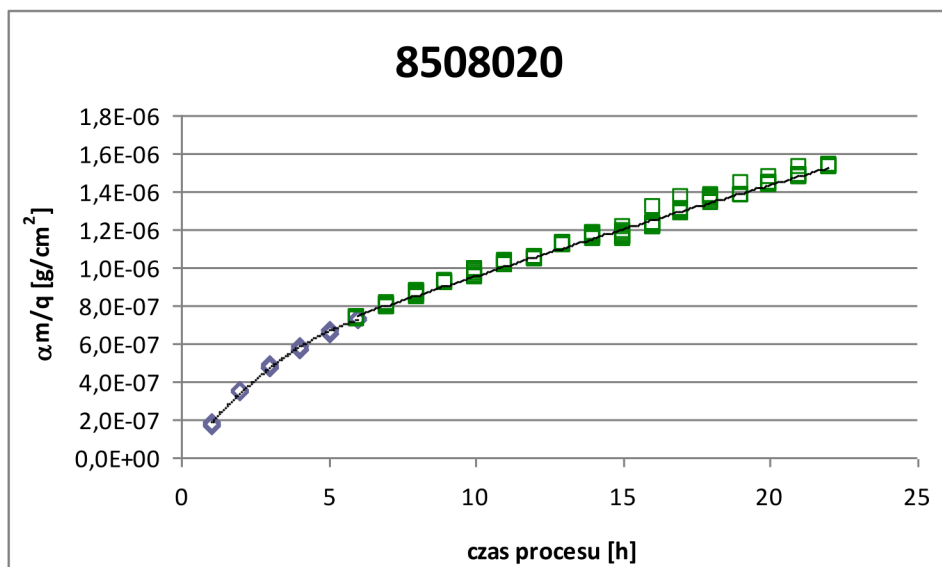
A1-4. Krzywa kinetyczna utleniania stali 0H20J5, temp. 860 °C, udział tlenu 49,6%



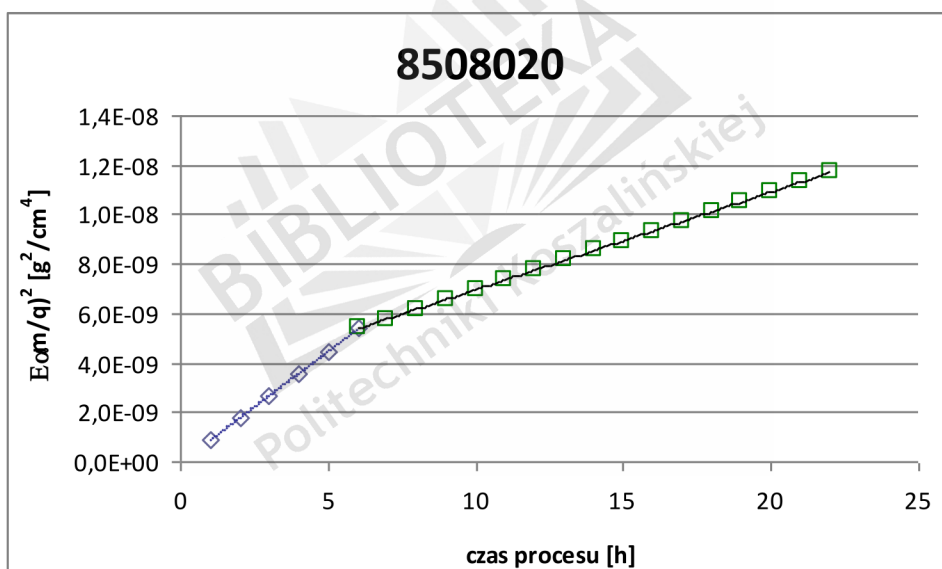
A1-5. Przyrost masy tlenku w czasie, dla stali 0H20J5, temp. 860 °C, 40,4% udział tlenu



A1-6. Krzywa kinetyczna utleniania stali 0H20J5, temp. 860 °C, udział tlenu 40,4%

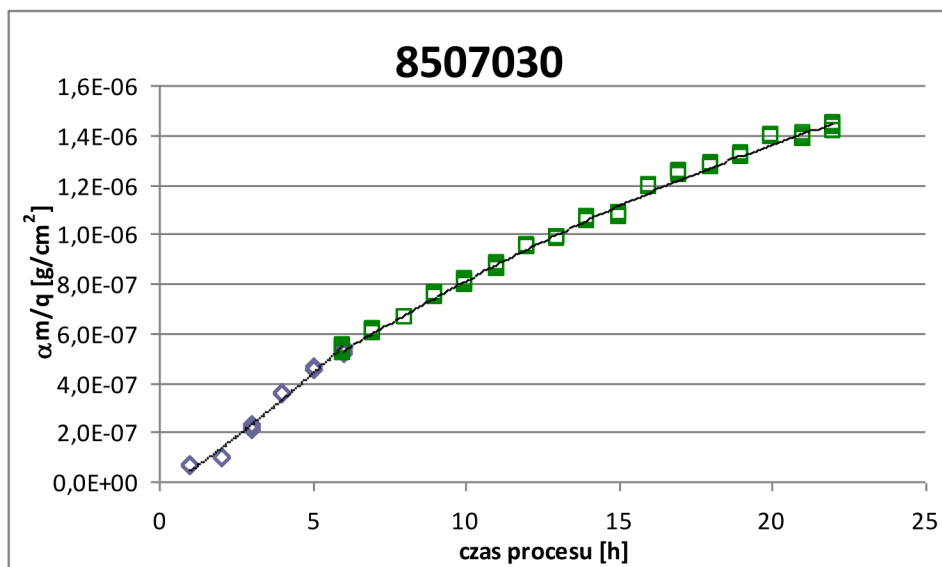


A1-7. Przyrost masy tlenku w czasie, dla stali 0H20J5, temp. 850 °C, udział tlenu 71,1%

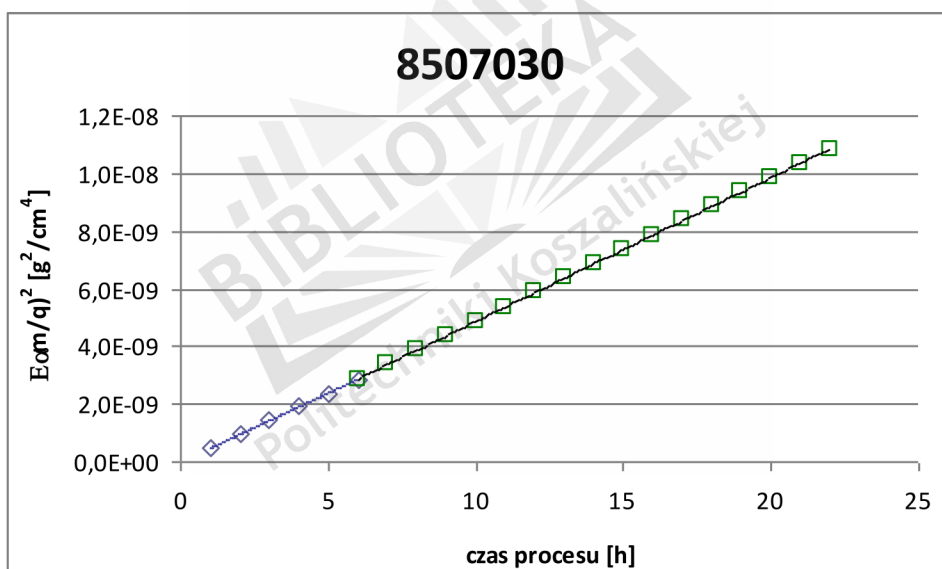


A1-8. Krzywa kinetyczna utleniania stali 0H20J5, temp. 850 °C, udział tlenu 71,1%

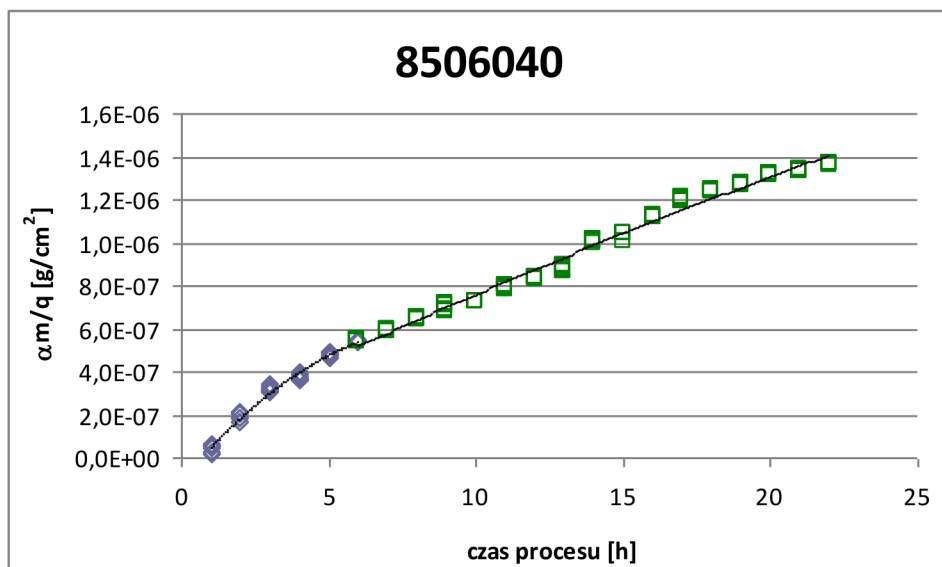




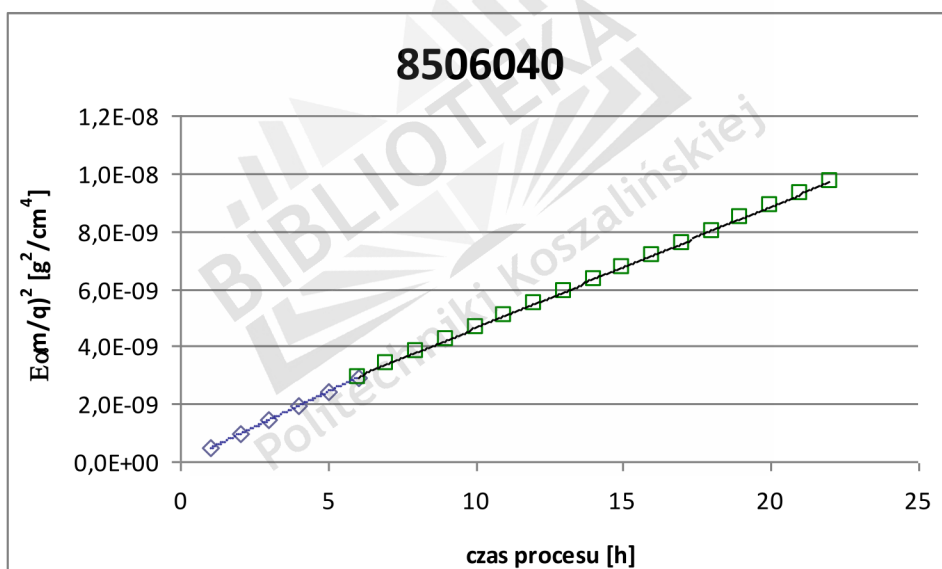
A1-9. Przyrost masy tlenku w czasie, dla stali 0H20J5, temp. 850 °C, udział tlenu 59,6%



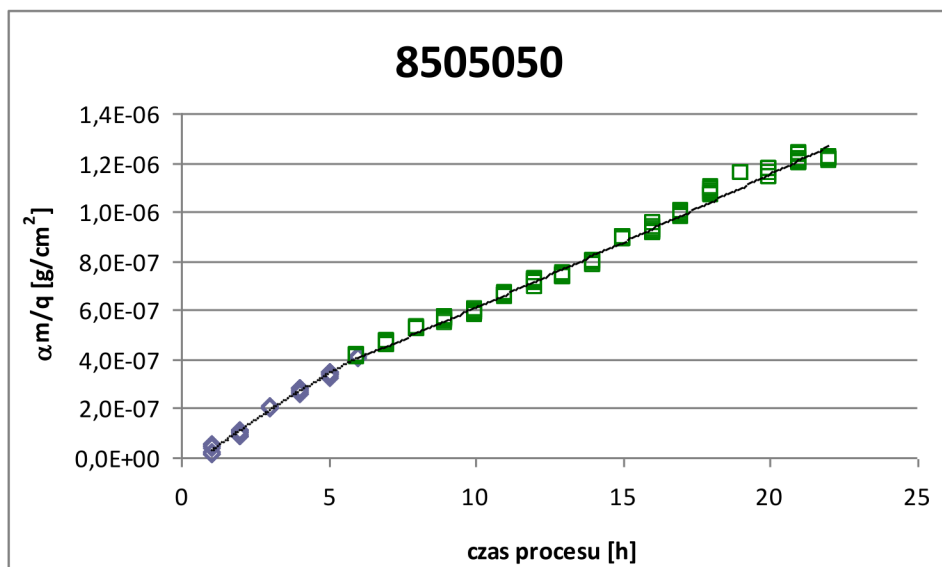
A1-10. Krzywa kinetyczna utleniania stali 0H20J5, temp. 850 °C, udział tlenu 59,6%



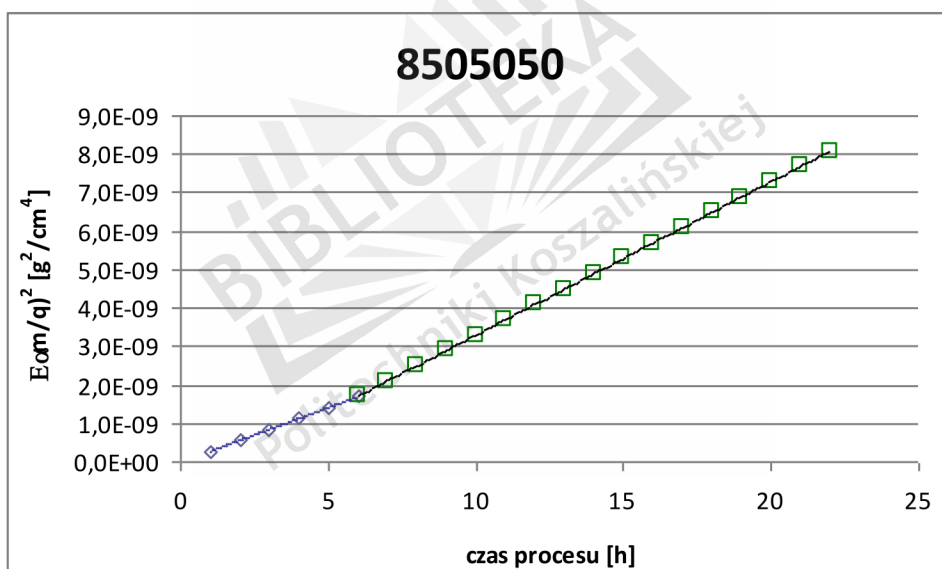
A1-11. Przyrost masy tlenku w czasie, dla stali 0H20J5, temp. 850 °C, udział tlenu 49,6%



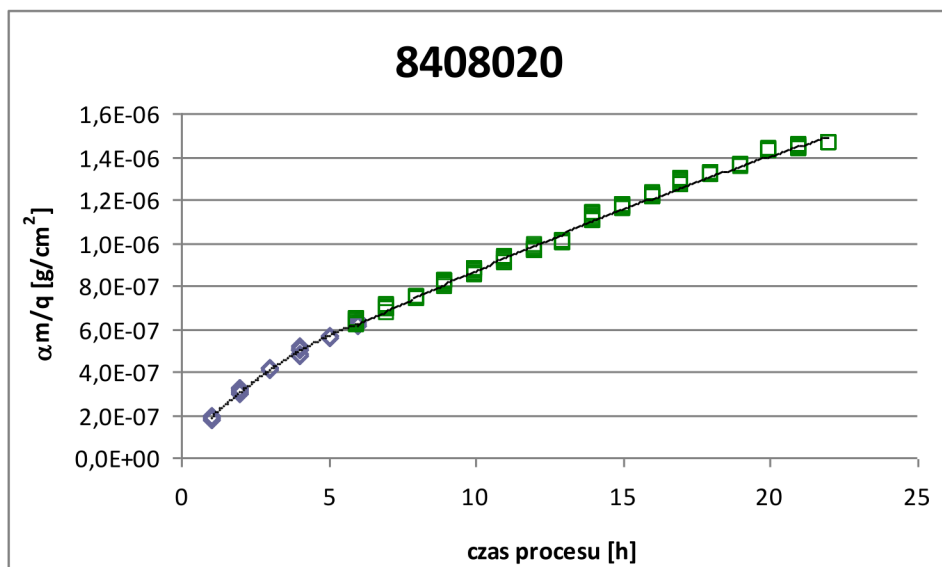
A1-12. Krzywa kinetyczna utleniania stali 0H20J5, temp. 850 °C, udział tlenu 49,6%



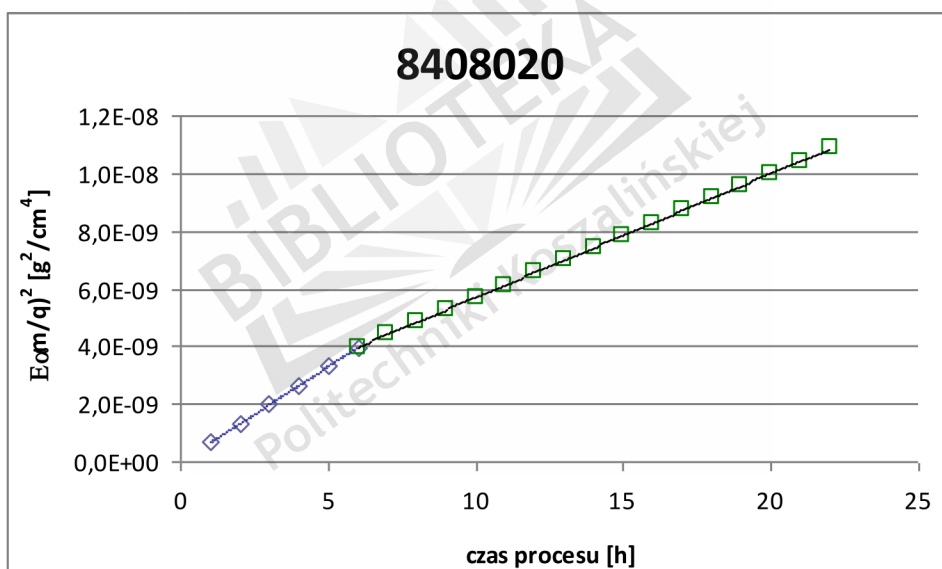
A1-13. Przyrost masy tlenku w czasie, dla stali 0H20J5, temp. 850 °C, udział tlenu 40,4%



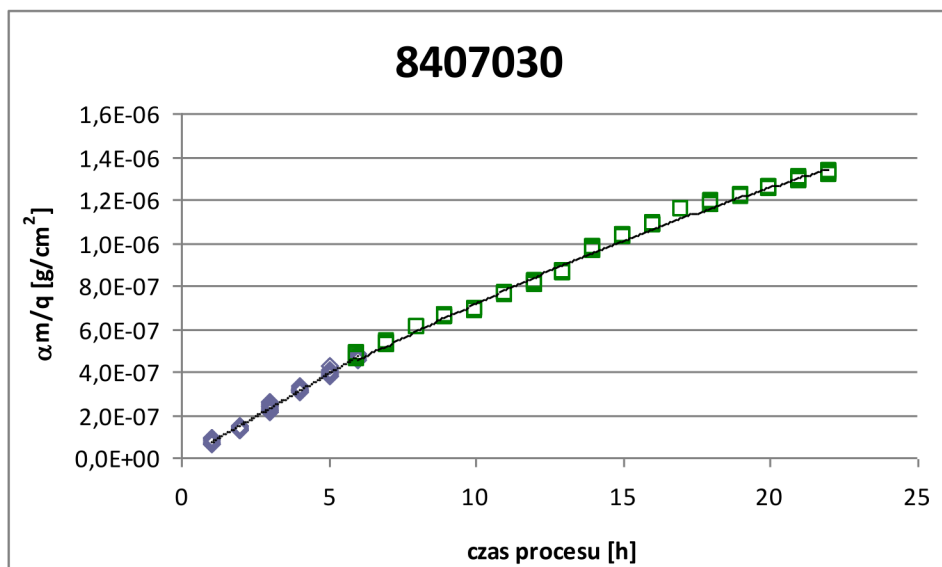
A1-14. Krzywa kinetyczna utleniania stali 0H20J5, temp. 850 °C, udział tlenu 49,6%



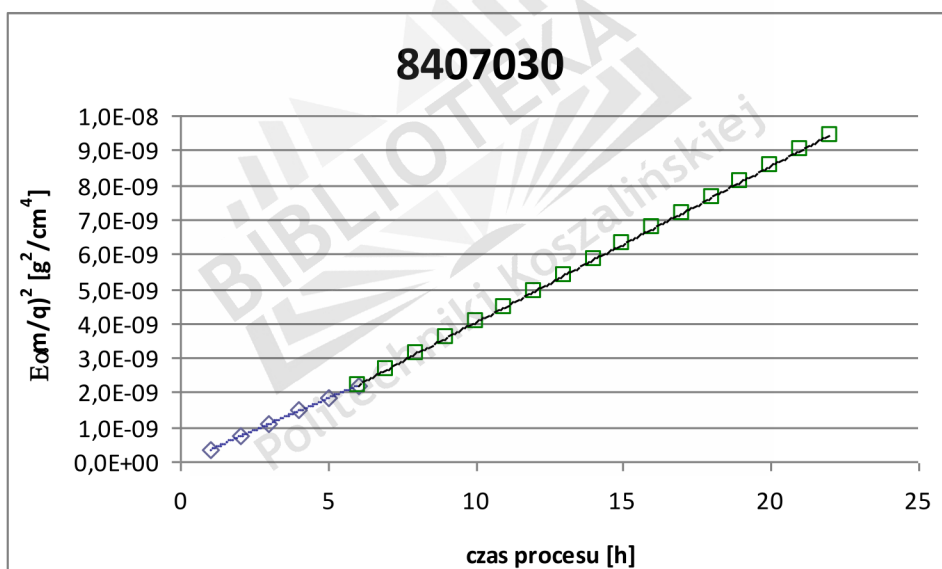
A1-15. Przyrost masy tlenku w czasie, dla stali 0H20J5, temp. 840 °C, udział tlenu 71,1%



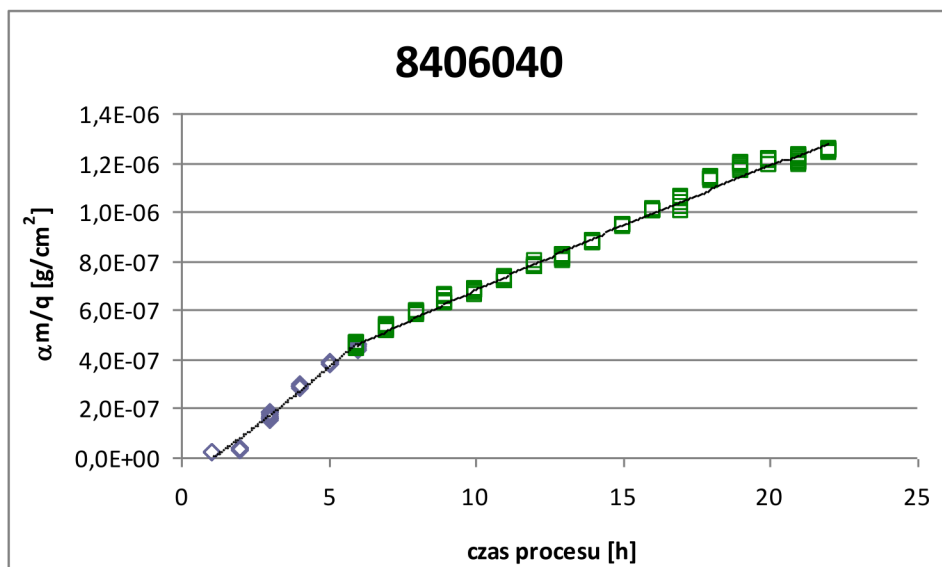
A1-16. Krzywa kinetyczna utleniania stali 0H20J5, temp. 840 °C, udział tlenu 71,1%



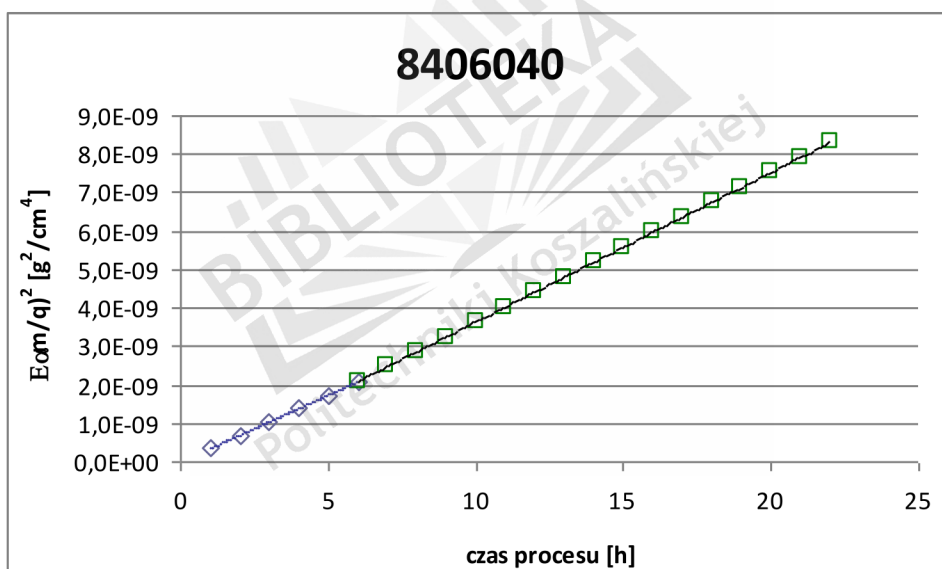
A1-17. Przyrost masy tlenku w czasie, dla stali 0H20J5, temp. 840 °C, udział tlenu 59,6%



A1-18. Krzywa kinetyczna utleniania stali 0H20J5, temp. 840 °C, udziału tlenu 59,6%

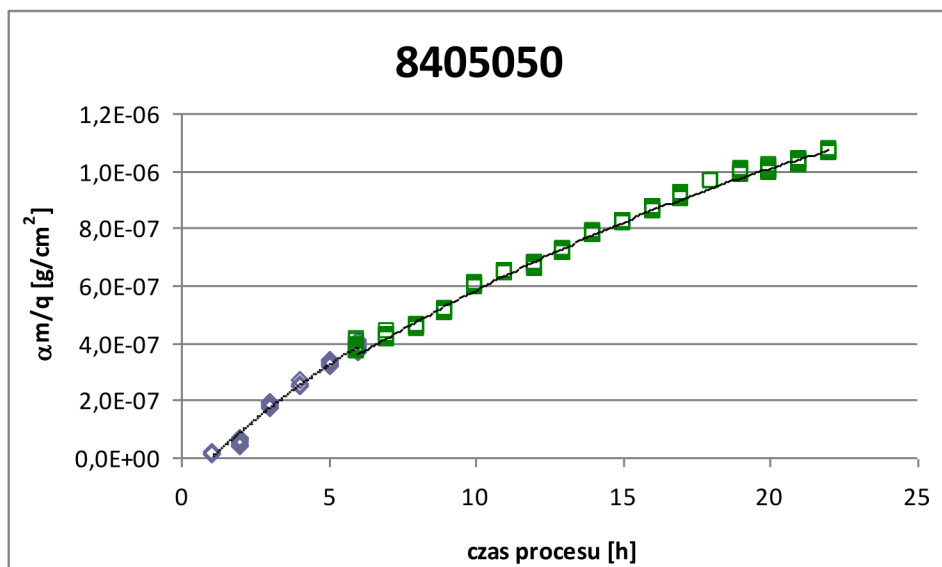


A1-19. Przyrost masy tlenku w czasie, dla stali 0H20J5, temp. 840 °C, udział tlenu 49,6%

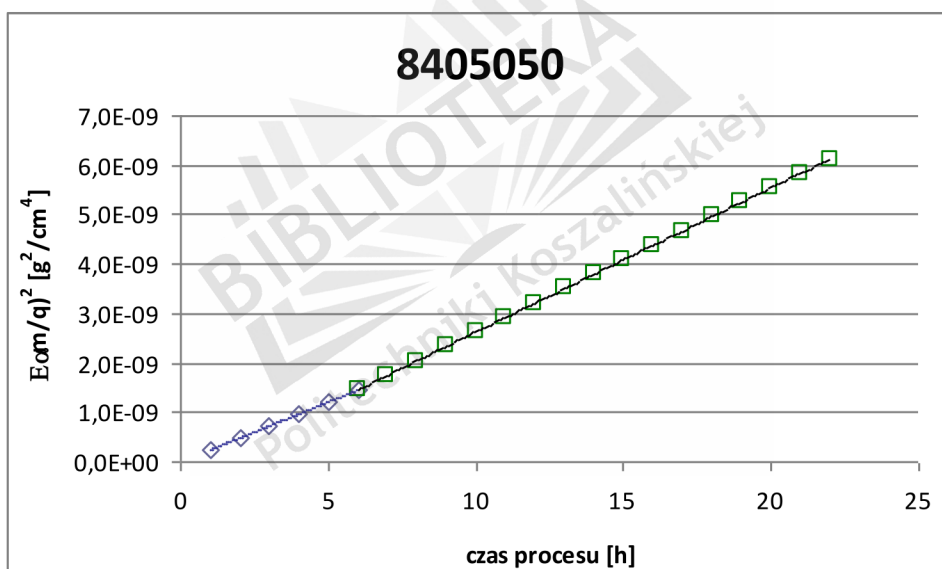


A1-20. Krzywa kinetyczna utleniania stali 0H20J5, temp. 840 °C, udział tlenu 49,6%



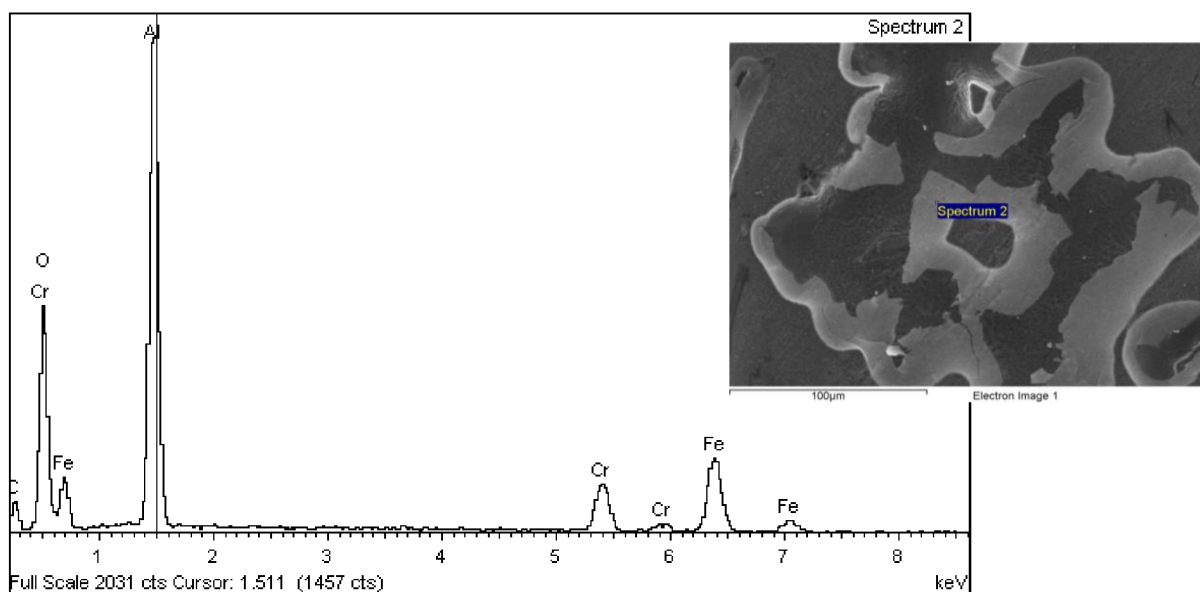


A1-21. Przyrost masy tlenku w czasie, dla stali 0H20J5, temp. 840 °C, udział tlenu 40,4%

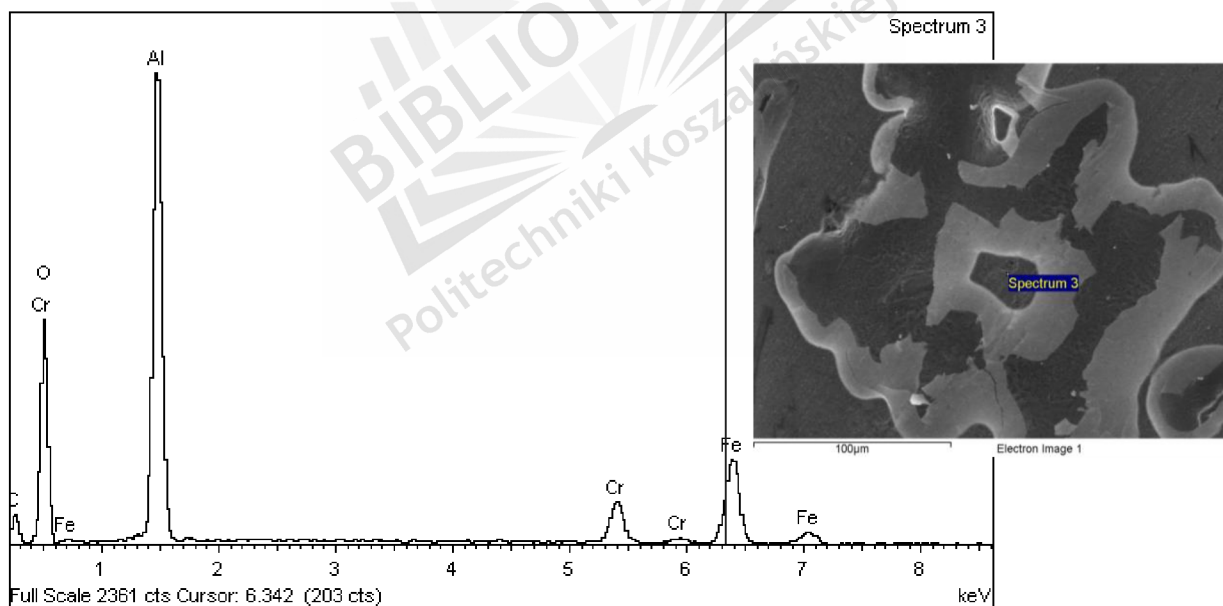


A1-22. Krzywa kinetyczna utleniania stali 0H20J5, temp. 840 °C, udział tlenu 40,4%

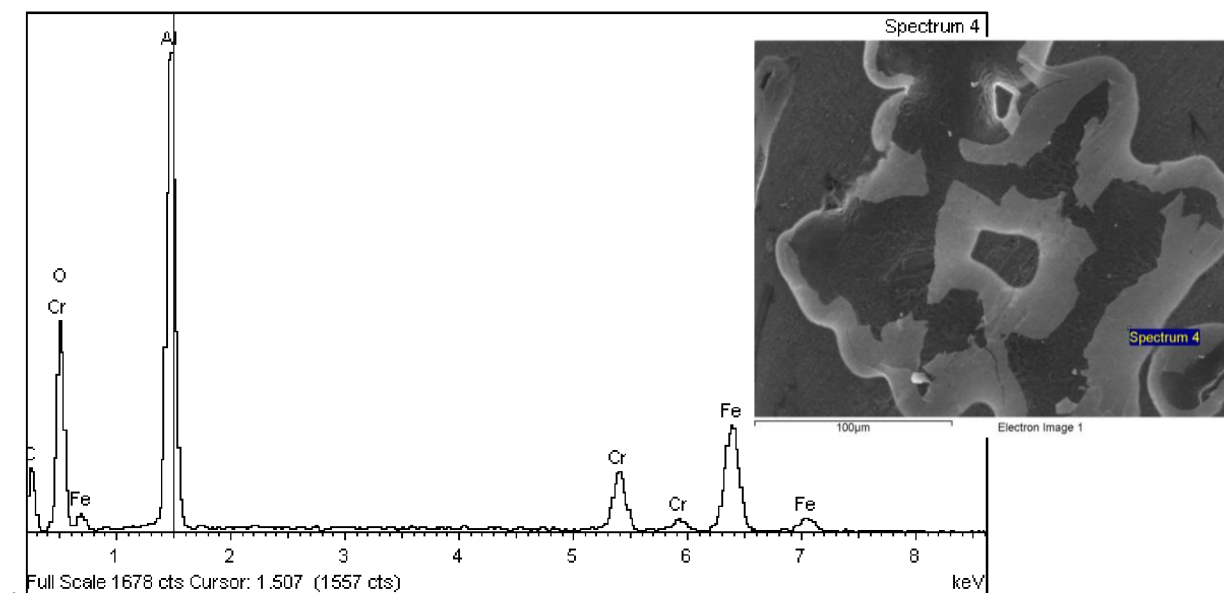
## Aneks 2



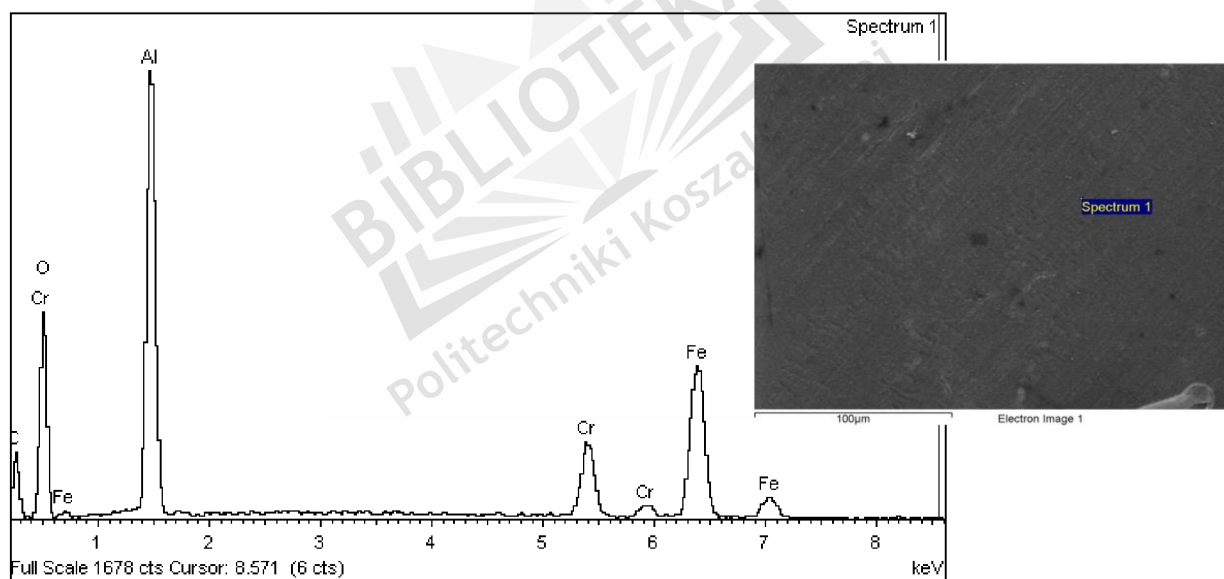
A2-1. Analiza EDX folii utlenionej w temperaturze 850 °C, udział tlenu 71,1%, w miejscu oddziaływania korozyjnego – pomiar 2



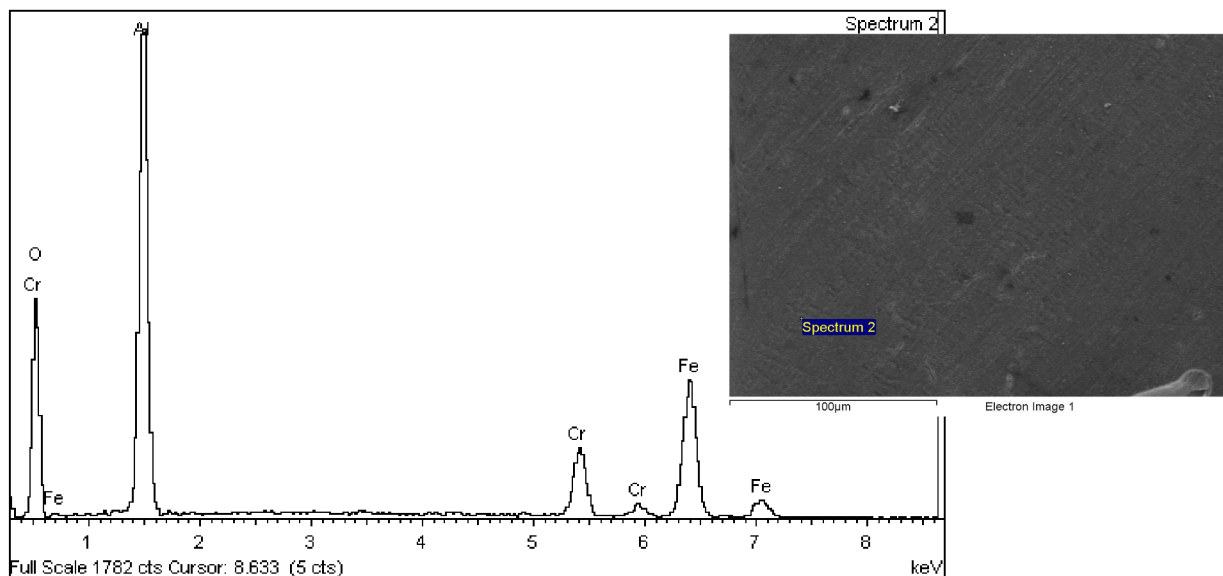
A2-2. Analiza EDX folii utlenionej w temperaturze 850 °C, udział tlenu 71,1%, w miejscu oddziaływania korozyjnego – pomiar 3



A2-3. Analiza EDX folii utlenionej w temperaturze 850 °C, udział tlenu 71,1%, w miejscu oddziaływania korozyjnego – pomiar 4

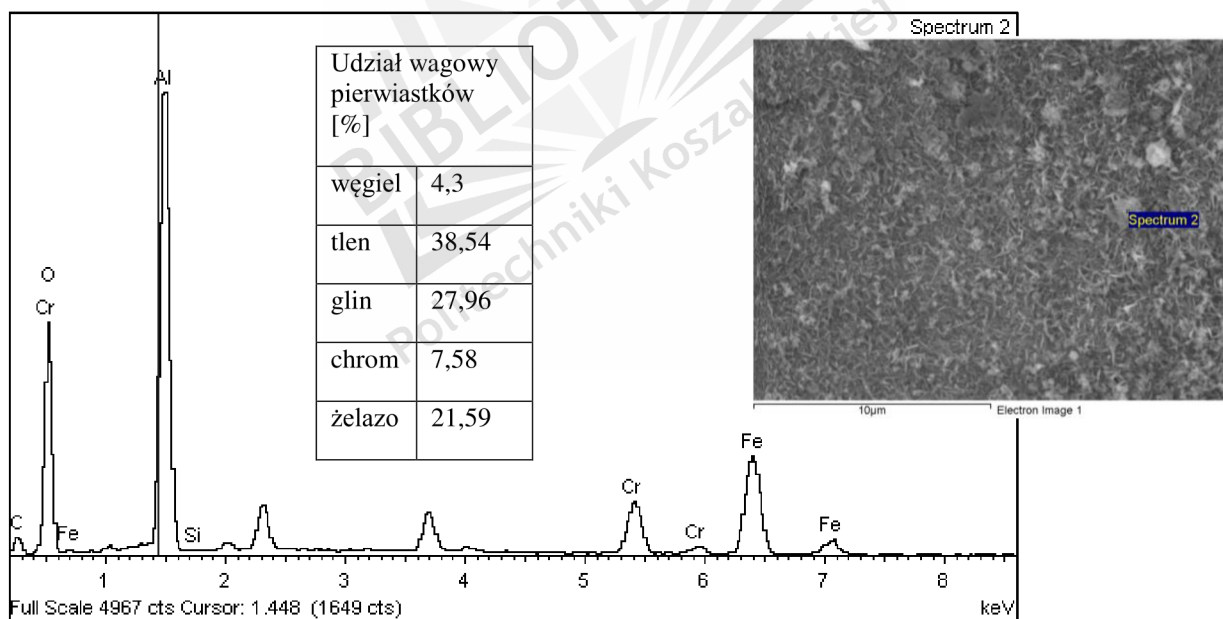


A2-4. Analiza EDX folii utlenionej w temperaturze 850 °C, udział tlenu 71,1%, w miejscu oddziaływania korozyjnego – pomiar 5

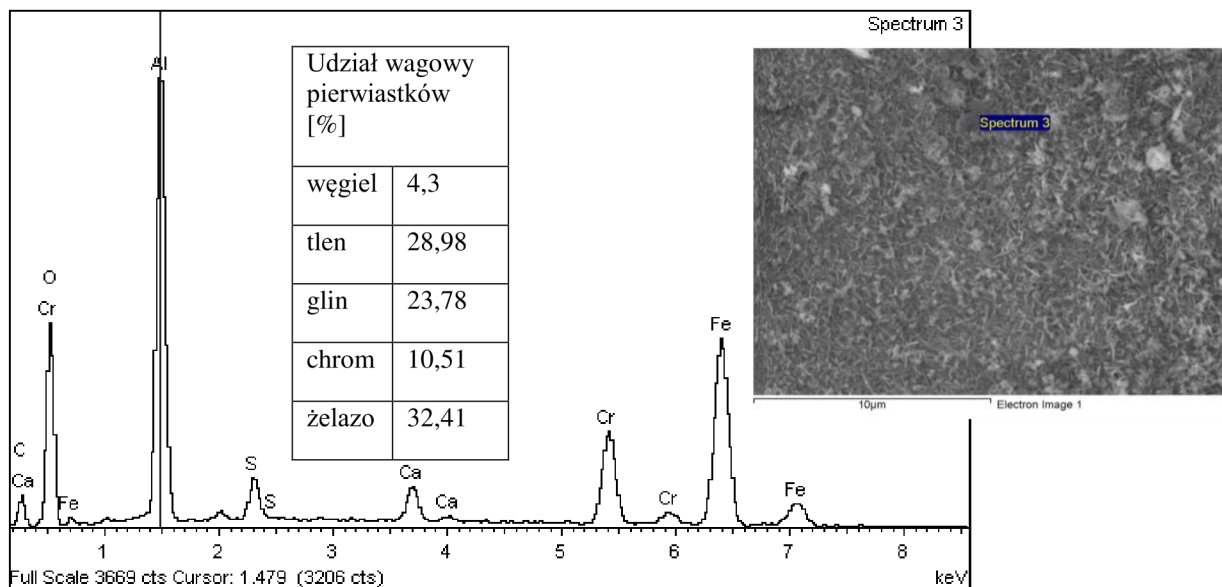


A2-5. Analiza EDX folii utlenionej w temperaturze 850 °C, udział tlenu 71,1%, w miejscu oddziaływania korozyjnego – pomiar 6

### Aneks 3

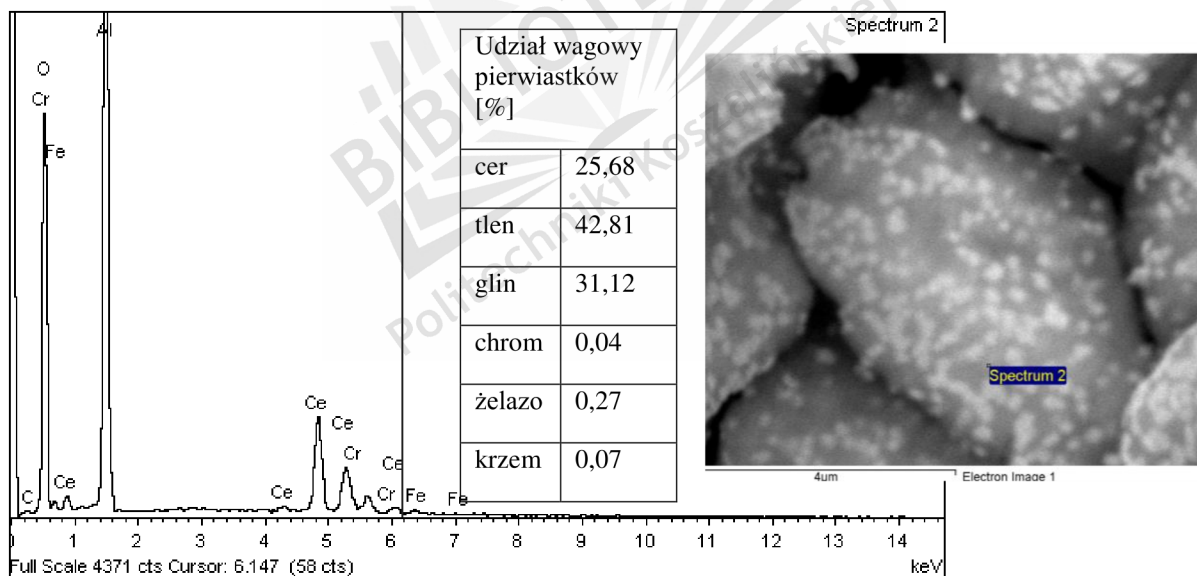


A3-1. Analiza EDX folii utlenionej po przeprowadzonym teście eksploatacyjnym w miejscu przetarcia folii

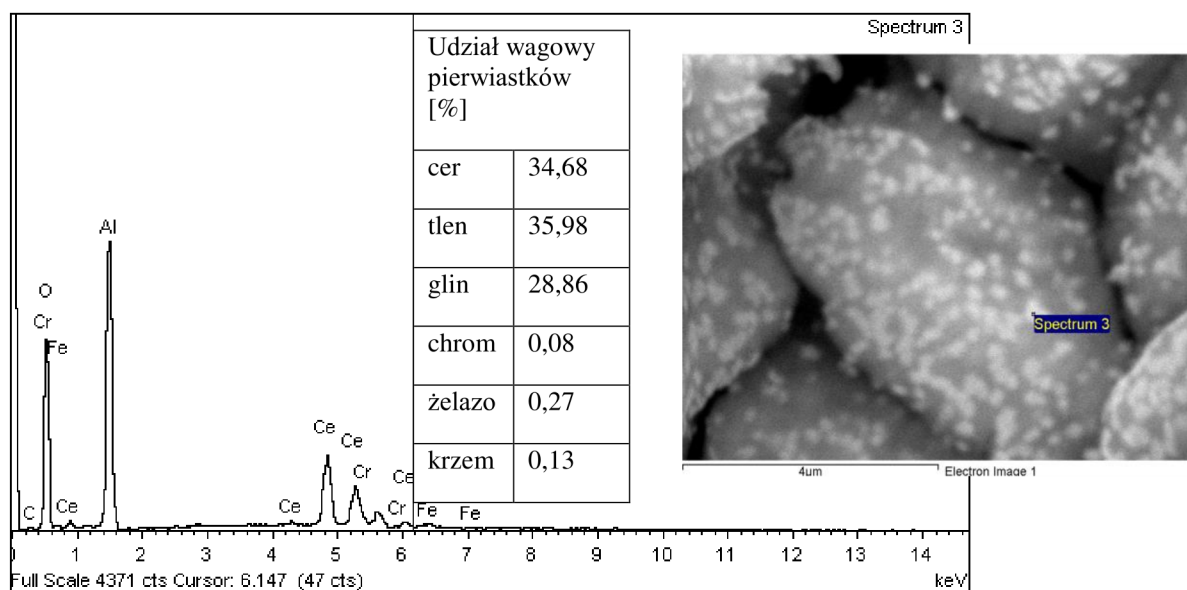


A3-2. Analiza EDX folii utlenionej po przeprowadzonym teście eksploatacyjnym w miejscu przetarcia folii

#### Aneks 4

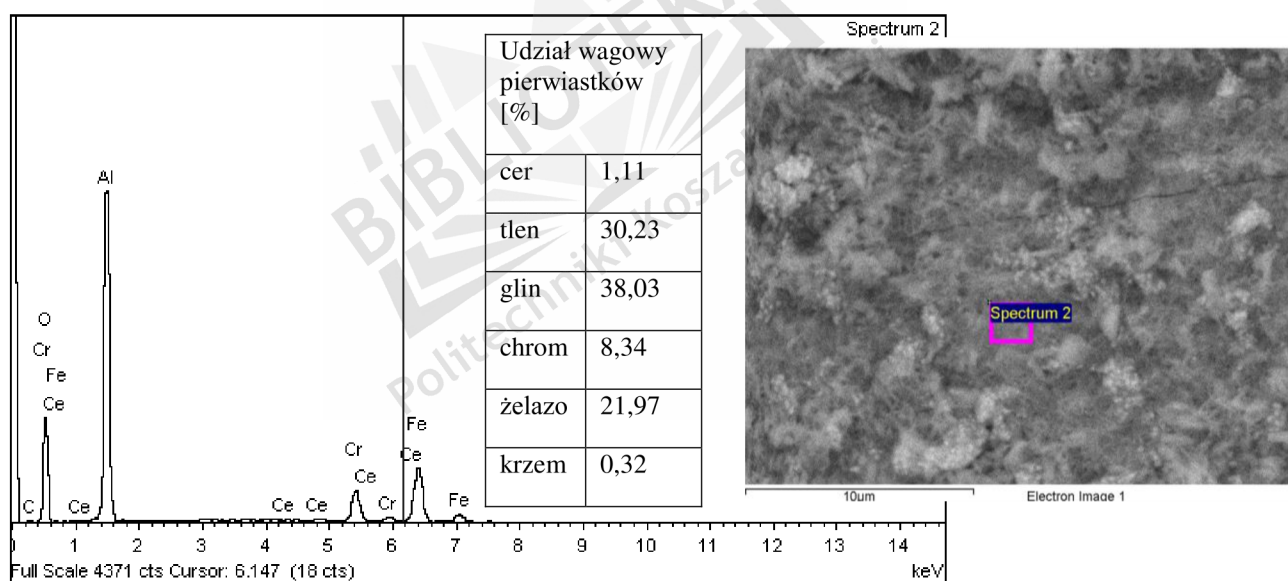


A4-1. Analiza EDX próbki z zakupionego reaktora katalitycznego



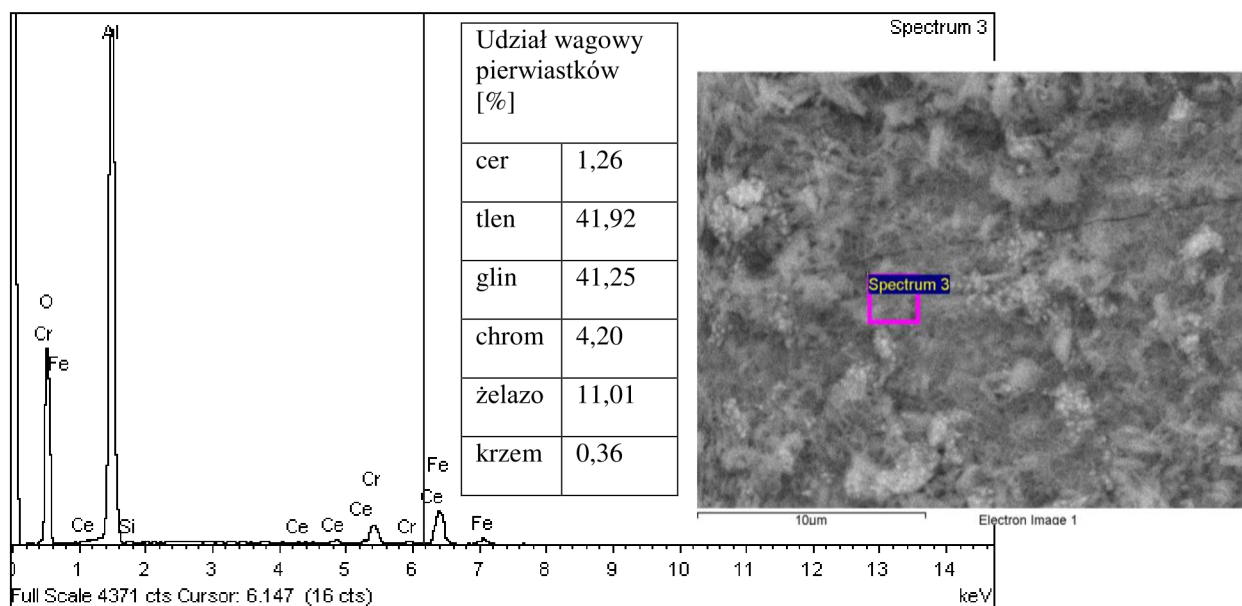
A4-2. Analiza EDX próbki z zakupionego reaktora katalitycznego.

### Aneks 5



A5-1. Analiza EDX w miejscu oddziaływania procesu korozyjnego wykonana dla wycinka pobranego z reaktora komercyjnego





A5-2. Analiza EDX w miejscu oddziaływania procesu korozyjnego wykonana dla wycinka pobranego z reaktora komercyjnego



## Streszczenie

Praca ta miała na celu otrzymanie nowej metody uzyskiwania nośników fazy aktywnej do zastosowań w samochodowych reaktorach katalitycznych. Dotychczas stosowane metody otrzymywania nośników są skomplikowane, trudne, oraz materiałochłonne. Opracowano metodę opierającą się na wysokotemperaturowym utlenianiu stali oporowej FeCrAl.

Podczas realizacji pracy skonstruowano stanowisko do utleniania, przeprowadzono badania weryfikujące właściwości uzyskanych warstw, wykorzystując elektronowy mikroskop skaningowy, transmisyjny mikroskop skaningowy, mikroanalizę składu, badanie składu fazowego, właściwości katalitycznych, adhezji oraz elektrochemiczne badania korozyjne. Następnie skonstruowana reaktor testowy, w którym umieszczono próbki w celu zweryfikowania ich przydatności w teście eksploatacyjnym w rzeczywistych warunkach pracy na dystansie 20000 km. Dodatkowo przeprowadzono badanie porównawcze w którym jako próbkę referencyjną wykorzystano fragment wycięty z komercyjnego reaktora dopalania spalin. Uzyskane wyniki badań wykazały że, nośnik tlenkowy uzyskany metodą wysokotemperaturowego utleniania charakteryzuje się większą przyczepnością warstwy do podłoża, wykazuje właściwości katalityczne oraz posiada lepszą odporność na warunki korozyjne niż warstwy uzyskane metodami przemysłowymi (zol-żel). Przeprowadzone badania eksploatacyjne na dystansie 20000 tysięcy przebiegu pojazdu nie wykazały żadnych zmian w strukturze ani budowie warstwy tlenkowej. Opracowana metoda uzyskiwania nośników tlenkowych oraz wyniki badań potwierdzające ich przydatność, są wstępem do opracowania nowej, alternatywnej, mniej materiałochłonnej technologii otrzymywania nośników tlenowych do zastosowań katalitycznych w samochodowych reaktorach katalitycznych.

## Abstract

The objective of the paper was to develop a new method of obtaining active phase carriers for applications in automobile catalytic converters. The currently used methods of obtaining carriers are complicated, difficult and material-intensive. A method has been developed based on high-temperature oxidation of resistant FeCrAl steel. As part of the project, an oxidation station was constructed and research was carried out in order to verify the properties of the layers obtained with the use of an electron scanning microscope, transmission scanning microscope, composition microanalysis, phase composition testing, catalytic properties, adhesion and electrochemical corrosion testing. Next, a test reactor was built, in which samples were placed in order to verify their usability for the field test in actual operating conditions at the distance of 20000 km.

Additionally, a comparative study was carried out in which a segment cut out from the exhaust gas post-combustion commercial reactor was used as the reference sample. The test results obtained showed that the oxide carrier obtained using the high-temperature oxidation method is characterised by a higher adhesion of the layer to the ground, exhibits catalytic properties and has improved resistance to corrosive conditions than layers obtained using industrial methods (sol-gel). The operational tests carried out at the distance of 20000 km travelled did not show any changes in the structure or construction of the oxide layer. The method developed for obtaining oxide carriers and the test results confirming their usability constitute the first step towards developing a new, alternative, less material-intensive technology of obtaining oxide carriers for catalytic applications in automobile catalytic converters.