

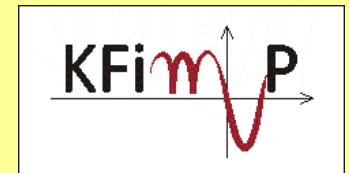
# Korozja stali zaworowych w silnikach samochodowych, wywołana spalinami biopaliw

Zbigniew Grzesik

<http://home.agh.edu.pl/~grzesik>



Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
Katedra Fizykochemii i Modelowania Procesów  
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków



# Plan prezentacji

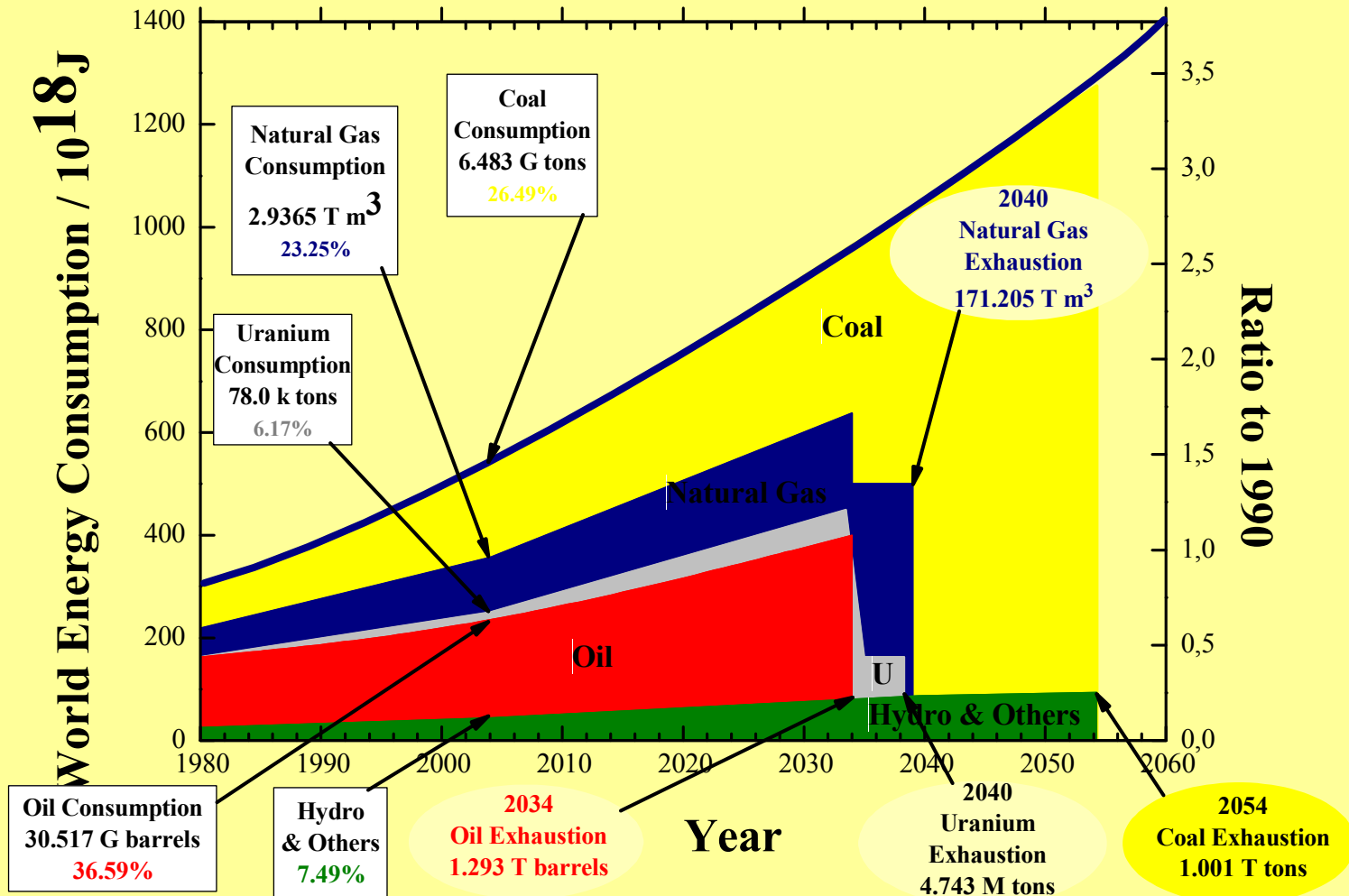
1. Wprowadzenie
  - a) sytuacja na ogólnoświatowym rynku paliw
  - b) alternatywne źródła energii
  - c) innowacyjne nośniki energii w przemyśle motoryzacyjnym
  - d) analiza parku samochodowego w Polsce
2. Wysokotemperaturowa korozja zaworów silnikowych
  - a) zawory silnikowe: skład stali i warunki pracy
  - b) biopaliwa stosowane w przemyśle motoryzacyjnym
  - c) korozja stali zaworowych w warunkach izotermicznych
  - d) korozja stali zaworowych w warunkach szoków termicznych
3. Podsumowanie

# Konsekwencje eksploatacji paliw kopalnych

- Wyczerpywanie się zasobów paliw kopalnych
- Obniżenie bezpieczeństwa energetycznego poszczególnych regionów świata
- Wzrost cen paliw kopalnych
- Degradacja środowiska naturalnego
- Destabilizacja klimatu
- Pogorszenie stanu zdrowia ludności w wyniku wzrostu zanieczyszczenia.

# Prognoza poziomu konsumpcji energii do roku 2054

Increasing factor: 1.0193 every year in 1990-2005



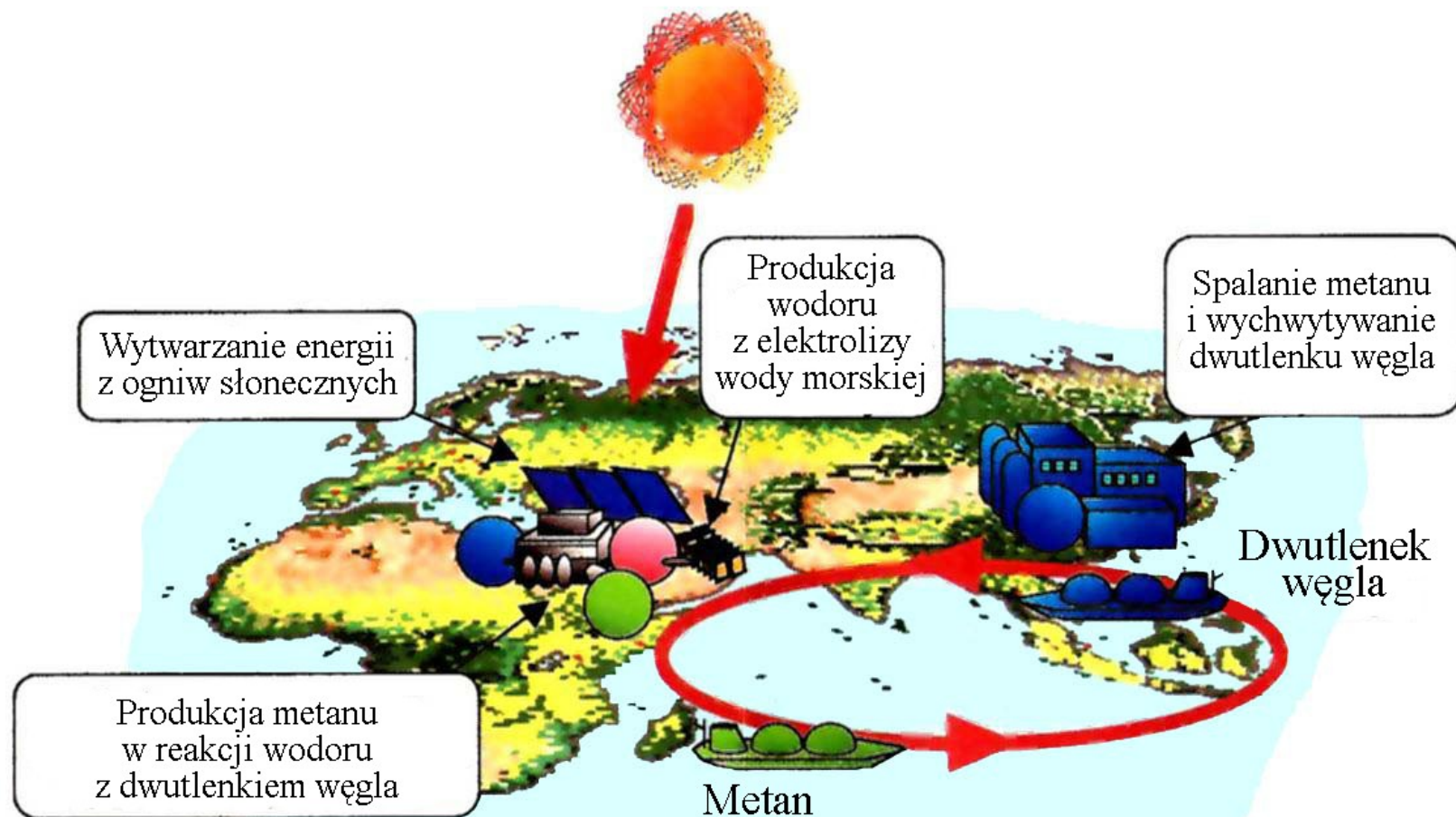
# Alternatywne źródła energii

- Energia słoneczna (ogniwa i kolektory słoneczne)
- Energia jądrowa
- Zimna i gorąca fuzja
- Energia geotermalna
- Energia wiatru
- Energia wodna
- Energia fal morskich
- Biopaliwa

# Nośniki energii w motoryzacji

- Klasyczne paliwa ciekłe (benzyny i oleje napędowe)
- LPG (propan-butan)
- CNG (*compressed natural gas* - gaz ziemny)
- Biopaliwa
- Prąd elektryczny
- Wodór
- Inne (sprężone powietrze, metan, itp.)

# Schemat ideowy koncepcji prof. K. Hashimoto zastosowania metanu, jako nośnika energii

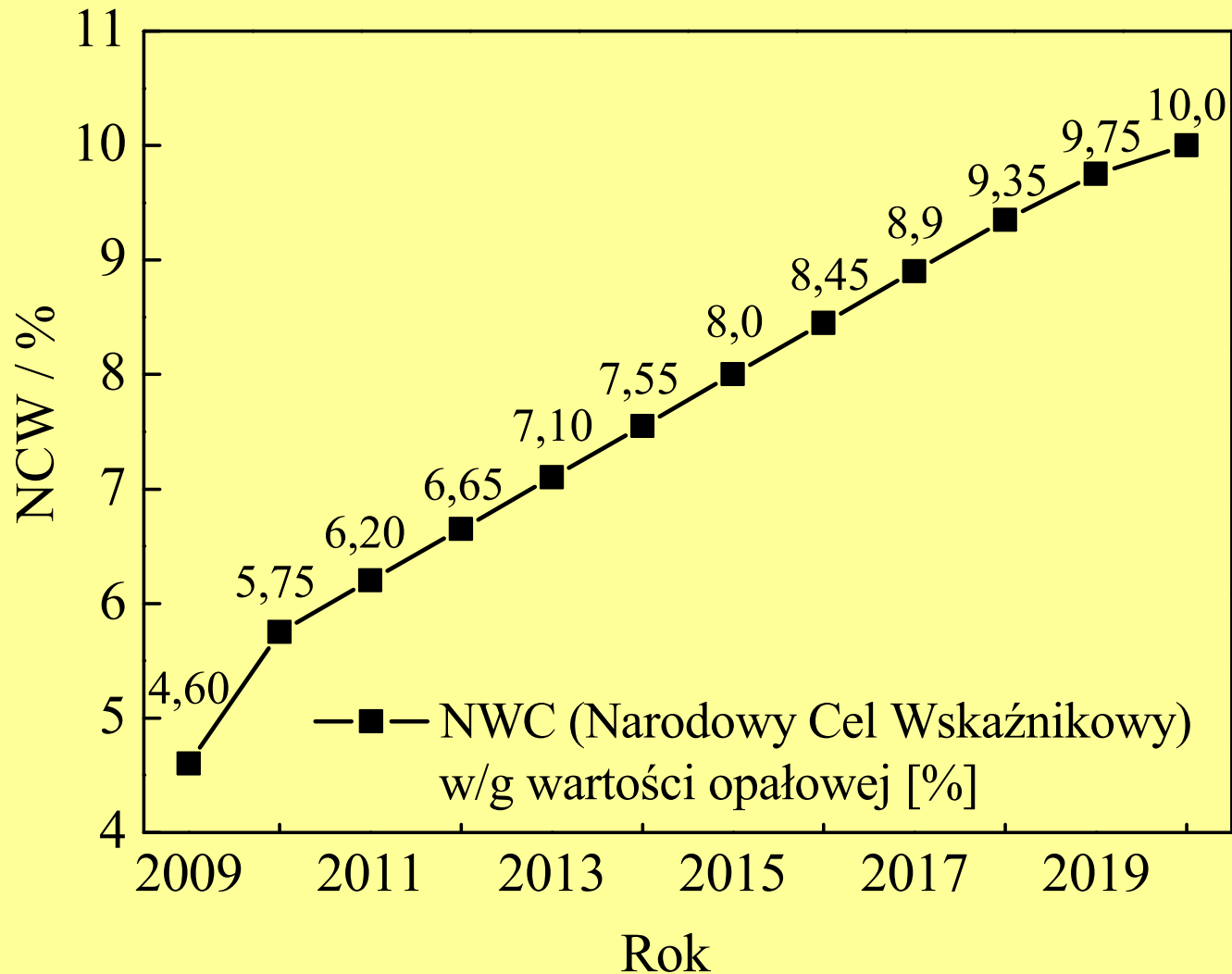


# Aktualnie stosowane bio-dodatki do paliw płynnych

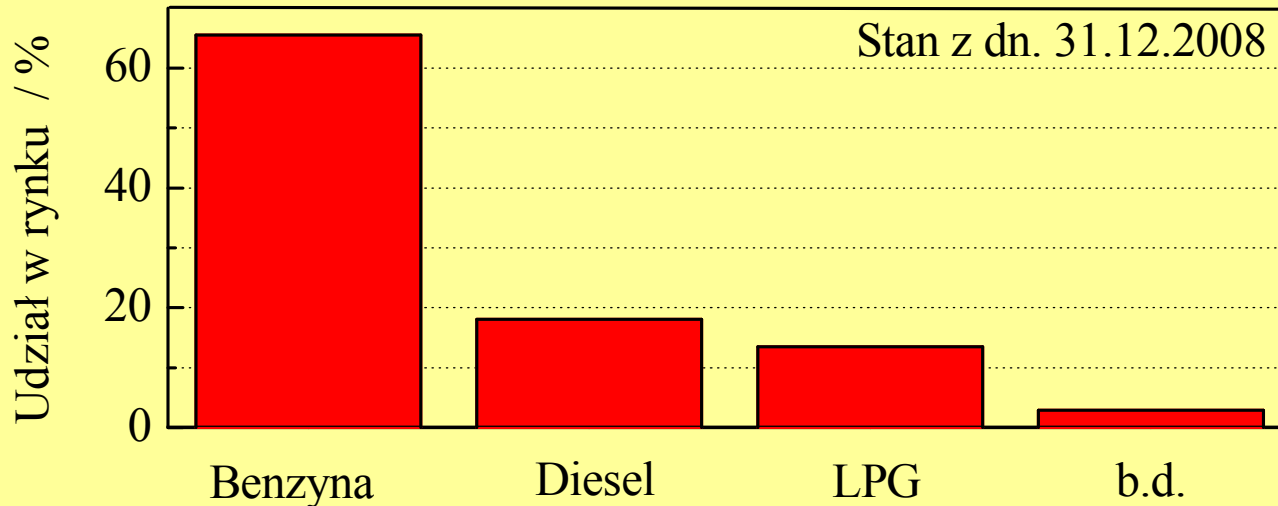
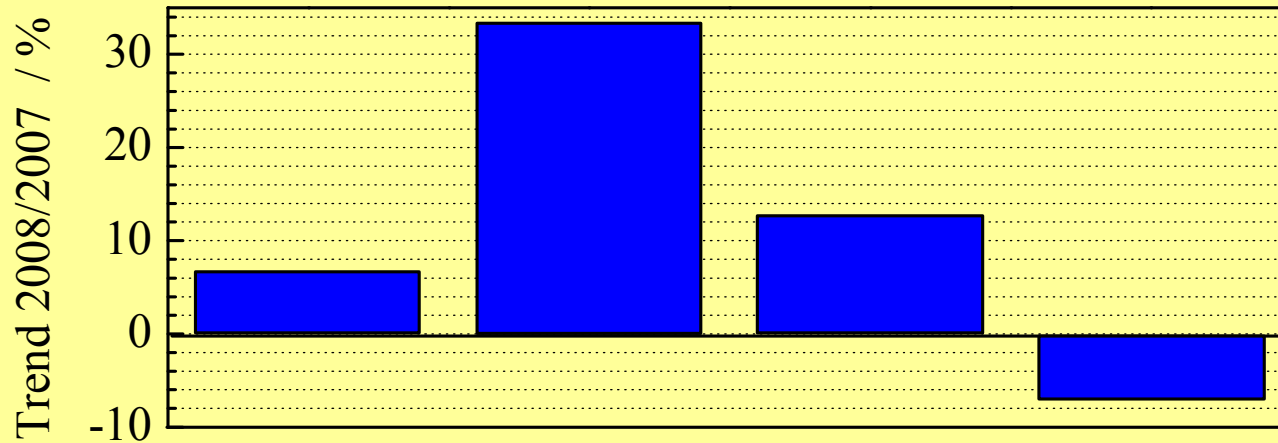
- Alkohol etylowy (dodatek do benzyny)
- Estry metylowe kwasów tłuszczowych, FAME (dodatek do oleju napędowego)



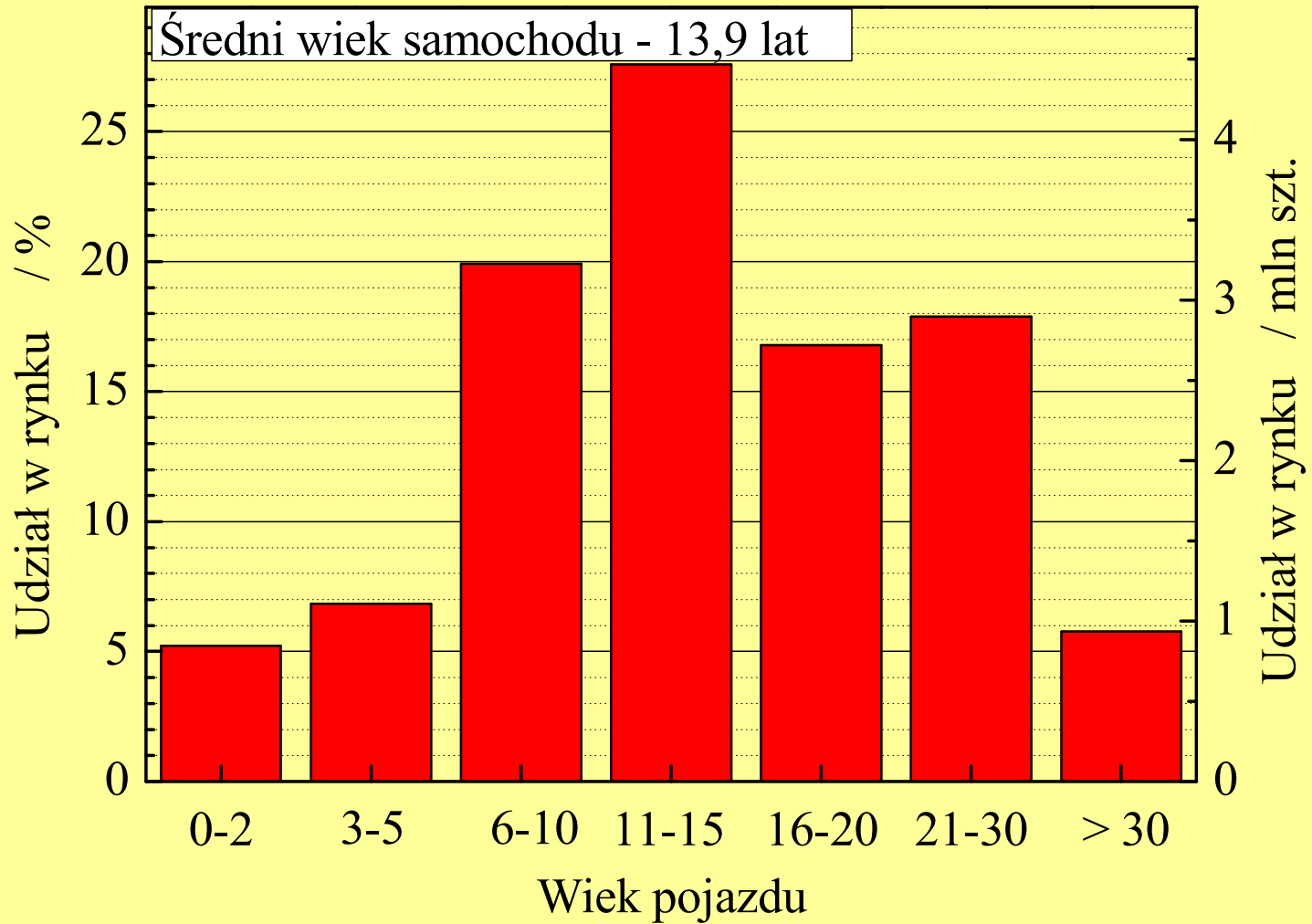
# Udział biokomponentów w paliwach stosowanych w branży motoryzacyjnej



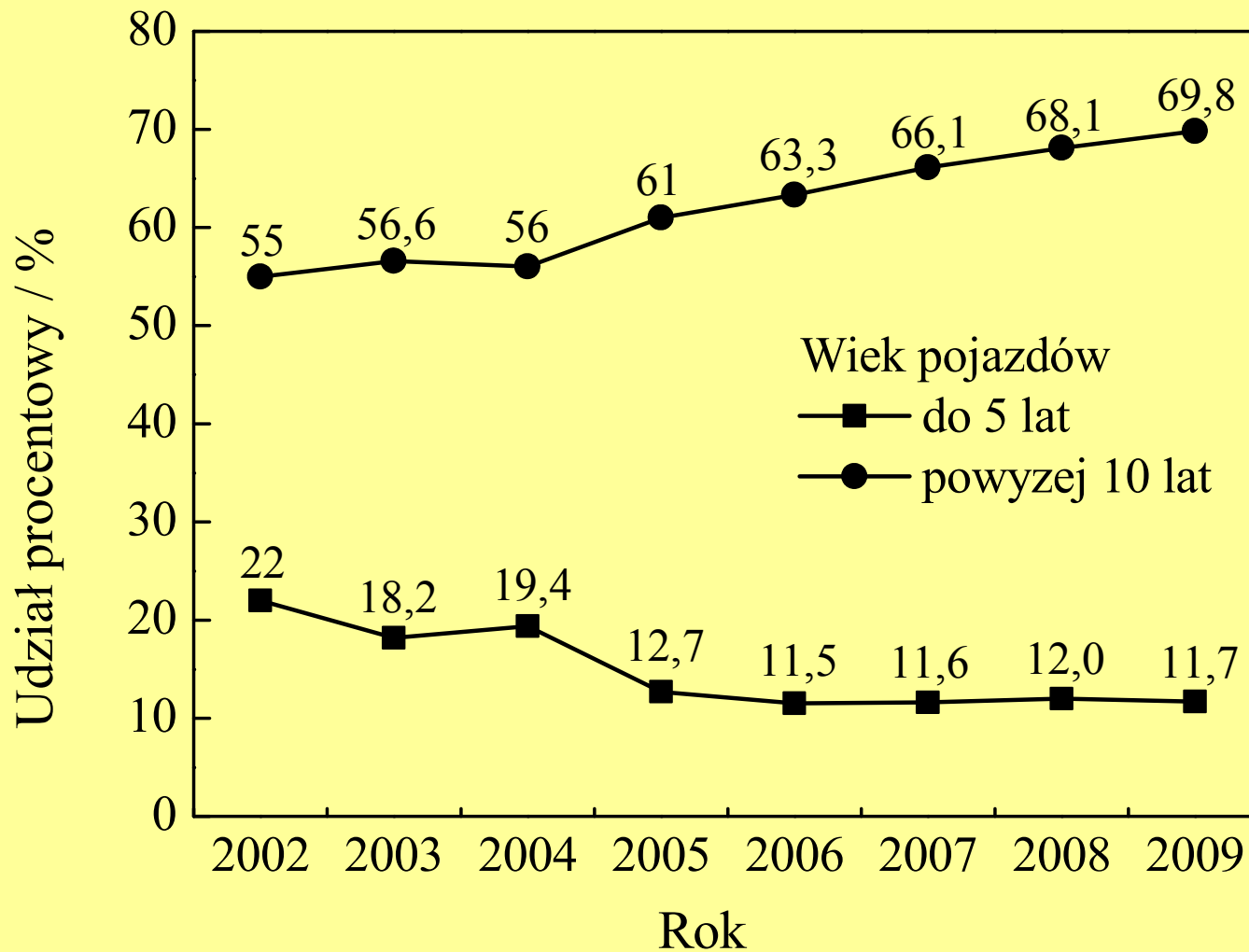
# Paliwa stosowane w branży motoryzacyjnej w Polsce



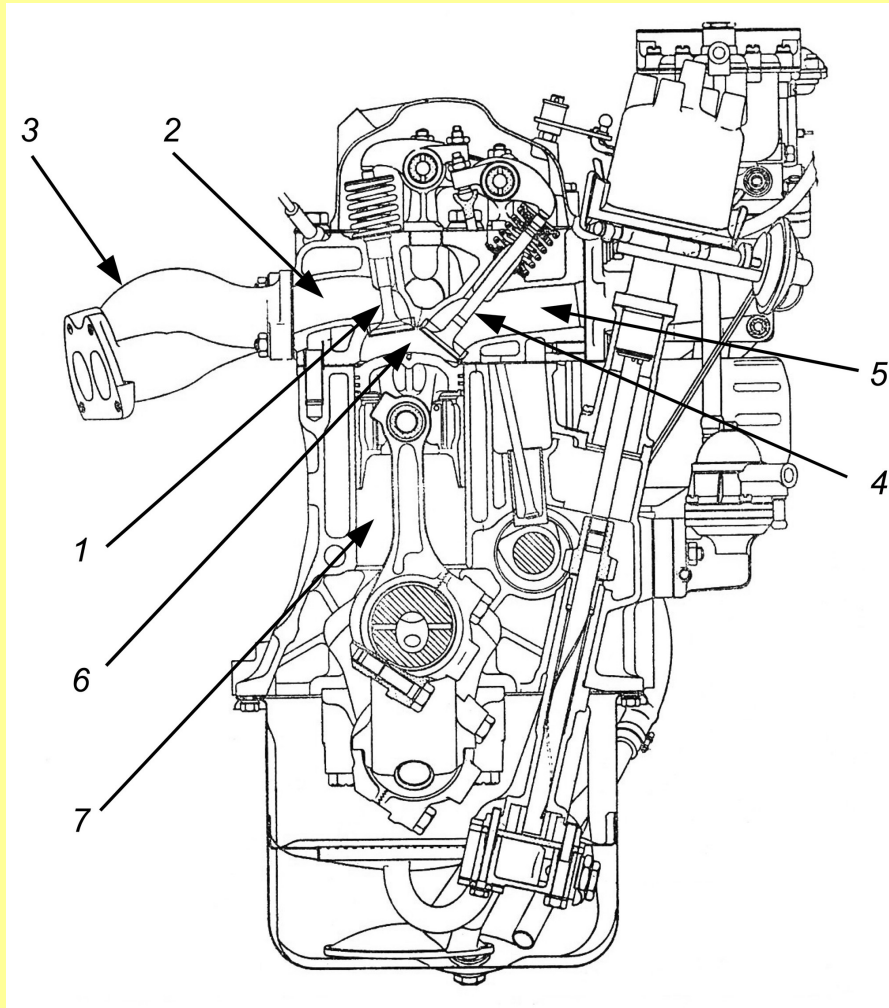
# Park samochodów osobowych w Polsce (31.12.2008)



# Udział wiekowy samochodów osobowych eksploatowanych w Polsce

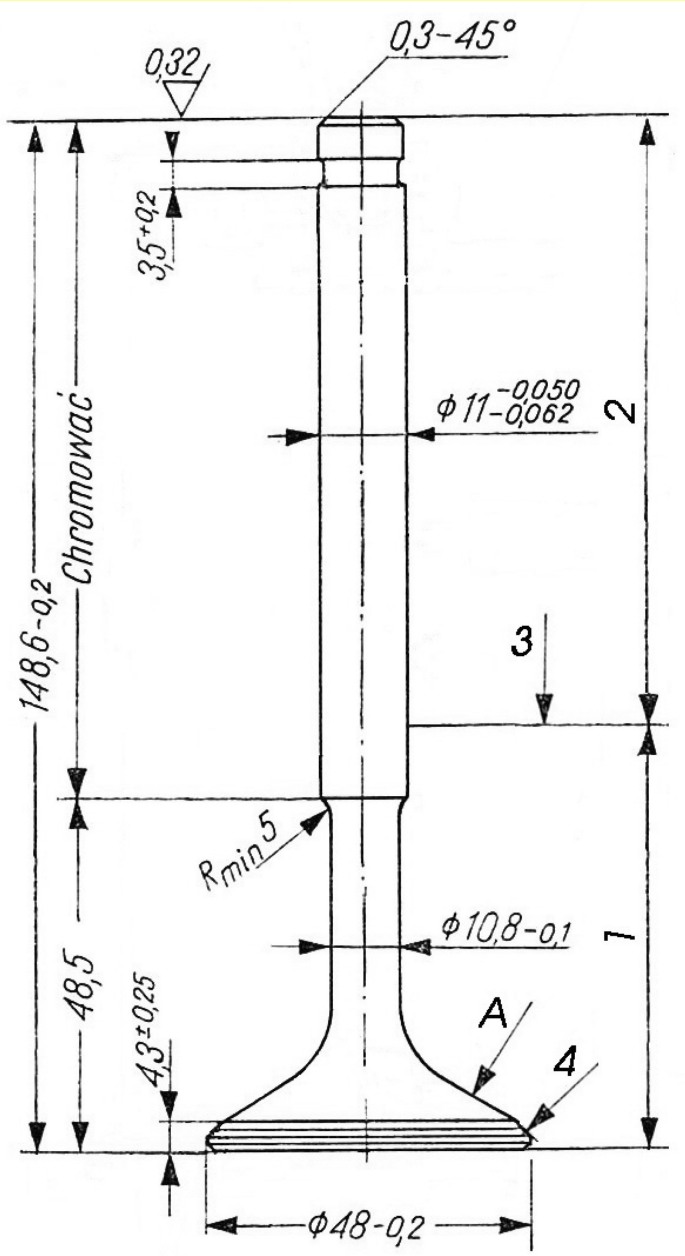


# Przekrój poprzeczny silnika czterosuwowego rzędownego o zapłonie iskrowym, Fiat



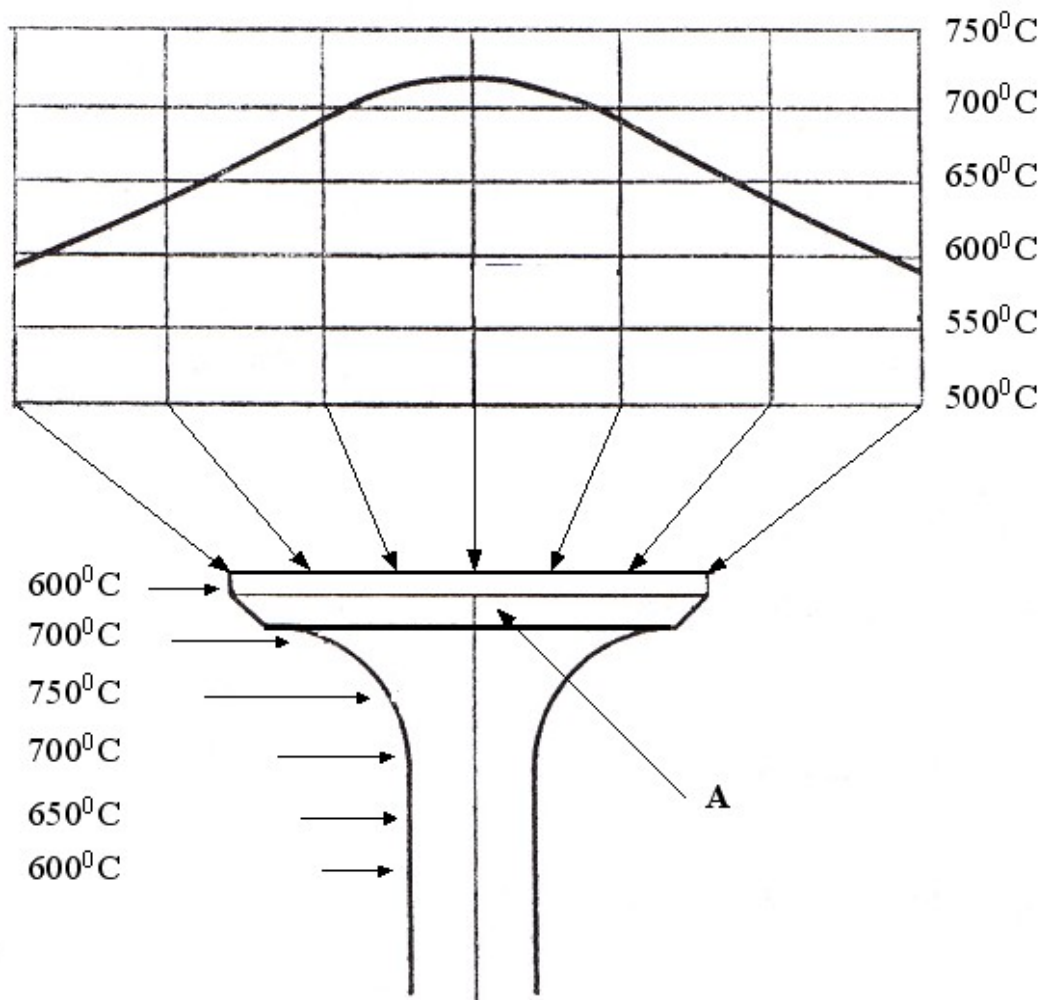
- 1 – zawór wylotowy,
- 2 – kanał wylotowy spalin,
- 3 – kolektor spalin,
- 4 – zawór dolotowy,
- 5 – kanał dolotowy mieszanki paliwowo – powietrznej,
- 6 – komora spalania
- 7 – cylinder z tłokiem i korbowodem

# Schemat zaworu wylotowego



- 1 – grzybek - stal austenityczna Cr-Ni-W-Mo w stanie przesyconym i starzonym,
- 2 – trzonek - stal Cr-Si-Mo w stanie ulepszonym cieplnie,
- 3 – miejsce zgrzewania tarciovego,
- 4 – przylgnia napawana stellem Co-Cr-W

# Rozkład temperatury pracy zaworów wylotowych - silnik benzynowy z zapłonem iskrowym

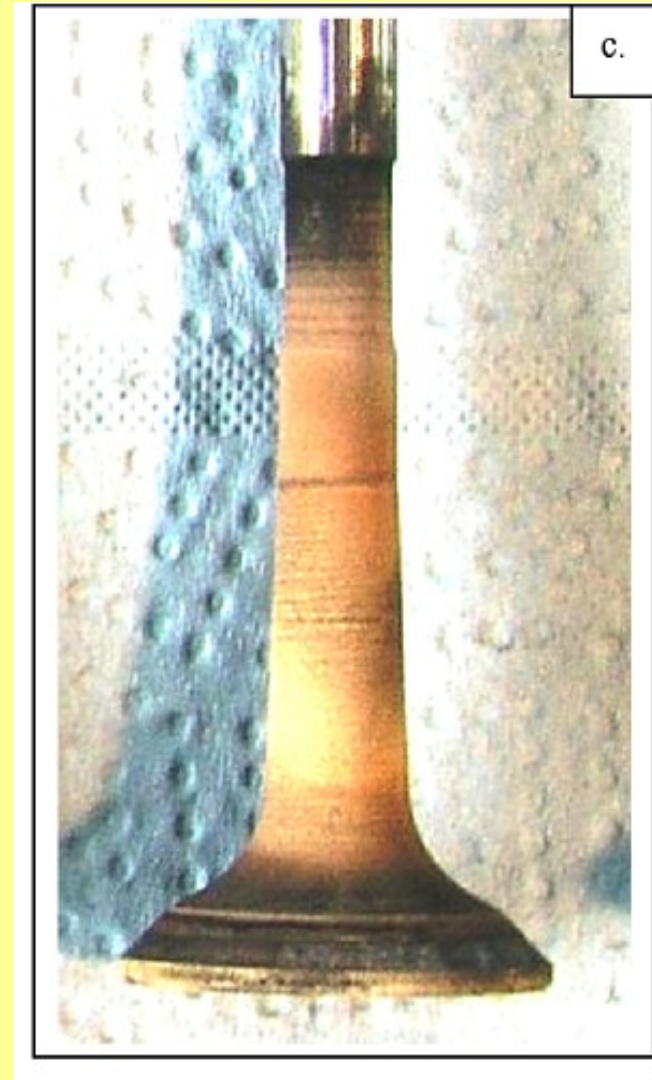


# Składy chemiczne spalin silników z zapłonem iskrowym i samoczynnym (% wag.)

Składniki gazów spalinowych	Jednostka miary	Silniki z zapłonem		Ocena toksyczności
		iskrowym	samoczynnym	
Azot	% obj.	74-77	76-78	Obojętny
<b>Tlen</b>	% obj.	0,3-8,0	2,0-18,0	jw.
<b>Para wodna</b>	% obj.	3,0-5,5	0,4-5,0	jw.
<b>Dwutlenek węgla</b>	% obj.	5,0-12,0	1,0-10,0	jw.
Tlenek węgla	% obj.	5,0-10,0	0,01-0,5	Toksyczny
Tlenki azotu	% obj.	0,0-0,8	0,002-0,5	jw.
Węglowodory	% obj.	0,2-3,0	0,009-3,0	jw.
Aldehydy	% obj.	0,0-0,2	0,001-0,009	jw.
Sadza	g/m <sup>3</sup>	0,0-0,04	0,01-1,1	jw.
3,4 benzopiren	g/m <sup>3</sup>	do 15,0	do 10,0	Rakotwórczy



# Zawory wylotowe po 1000 godz. teście silnika z zapłonem samoczynnym



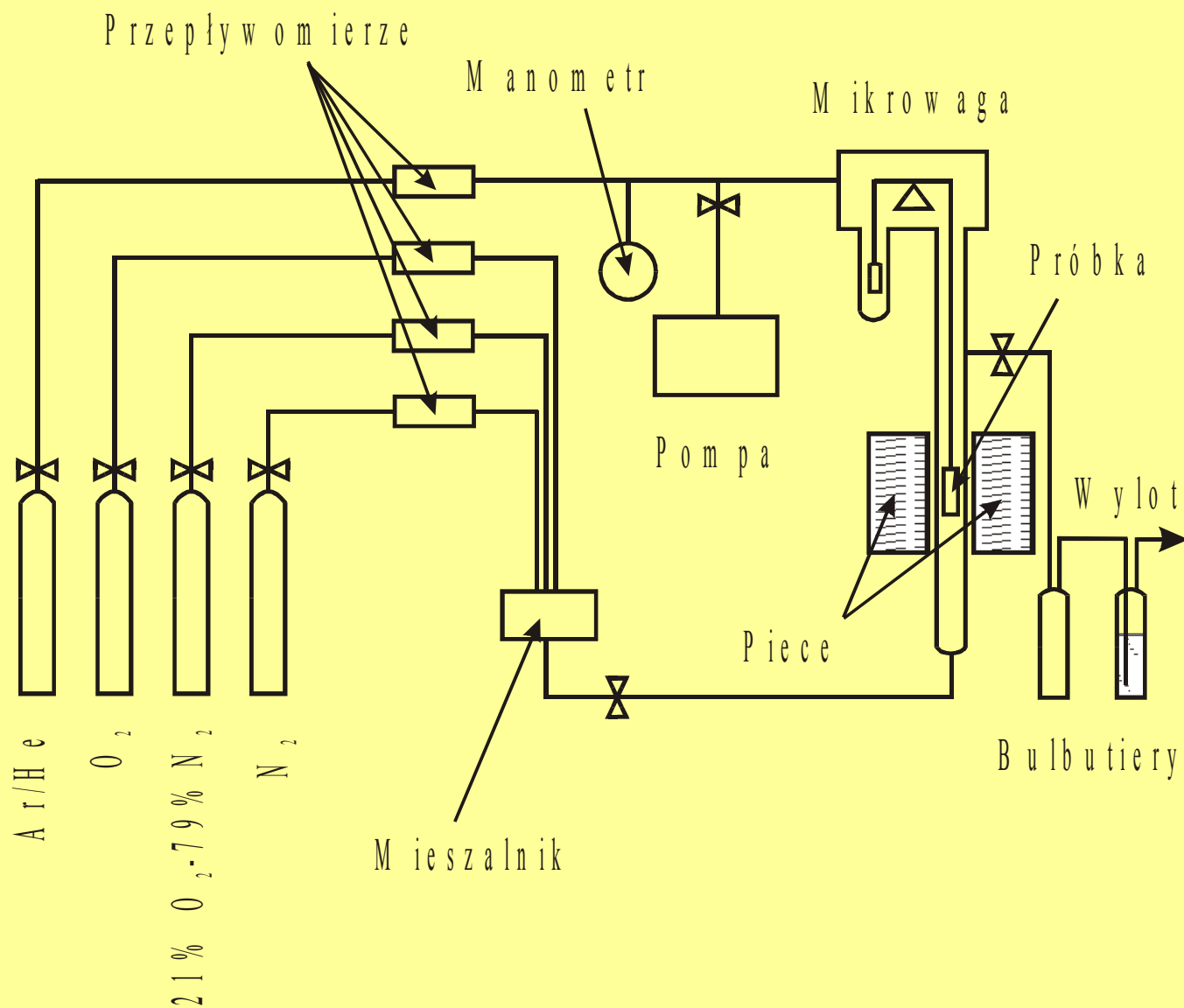
# Wysokotemperaturowa korozja zaworów silnikowych

- K. Adamaszek, Z. Jurasz, L. Swadzba, Z. Grzesik, S. Mrowec, "The Influence of Hybrid Coatings on Scaling-resistant Properties of X33CrNiMn23-8 Steel", *High Temperature Materials and Processes*, 26, 115-122 (2007).
- Z. Jurasz, K. Adamaszek, R. Janik, Z. Grzesik, S. Mrowec, „High temperature corrosion of valve steels in atmosphere containing water vapor”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13, 1709-1714 (2009).
- Z. Grzesik, S. Mrowec, Z. Jurasz, K. Adamaszek, „The behavior of valve materials utilized in Diesel engines under thermal shock conditions”, *High Temperature Materials and Processes*, 29, 35-45 (2010).
- Z. Grzesik, M. Migdalska, S. Mrowec, „Corrosion behavior of valve steels in oxidizing atmosphere containing acetic acid”, *High Temperature Materials and Processes*, 29, 203-214 (2010).
- Z. Grzesik, Z. Jurasz, K. Adamaszek, S. Mrowec, „Oxidation Kinetics of Steels Utilized in the Production of Valves in Automobile Industry”, *High Temperature Materials and Processes*, 31, 775-779 (2012).
- Z. Grzesik, K. Adamaszek, Z. Jurasz, S. Mrowec „The influence of yttrium on kinetics and mechanism of chromia scale growth on Fe-Cr-Ni base steels”, *Defect and Diffusion Forum*, 333, 91-100 (2013).
- Z. Grzesik, G. Smola, K. Adamaszek, Z. Jurasz, S. Mrowec, „Thermal shock corrosion of valve steels utilized in automobile industry”, *Oxidation of Metals*, 80, 147-159 (2013).
- Z. Grzesik, G. Smola, K. Adamaszek, Z. Jurasz, S. Mrowec, „High Temperature corrosion of valve steels in combustion gases of petrol containing ethanol addition”, *Corrosion Science*, 77, 369-374 (2013).

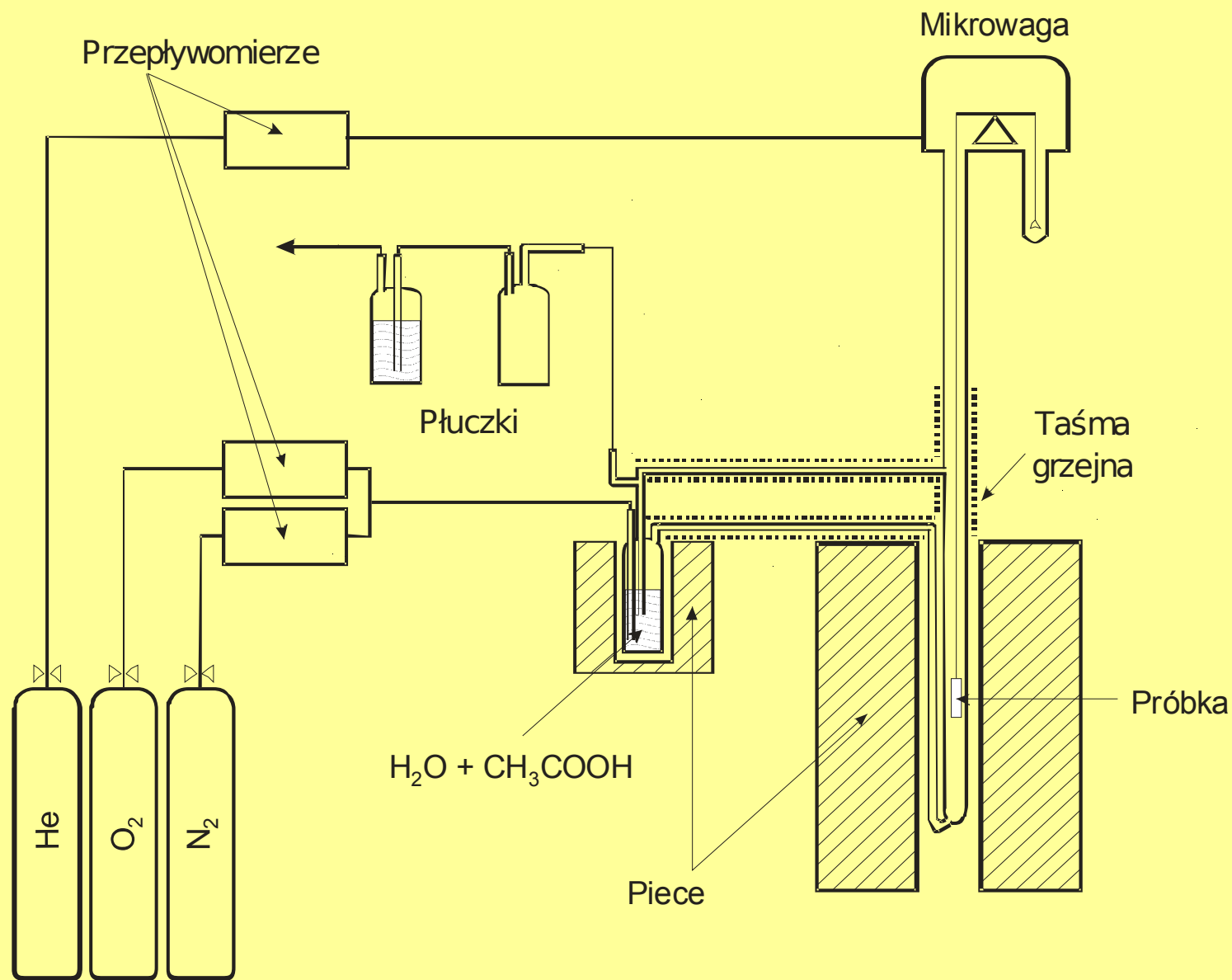
# Składy chemiczne stali stosowanych do wyrobu zaworów silnikowych (% wag.)

Type of steel	C	Mn	Si	Cr	Ni	N	W	Nb	S	P	Mo	Fe
X33CrNiMn23-8	0.35	3.3	0.63	23.4	7.8	0.28	0.02	-	<0.005	0.014	0.11	bal.
X50CrMnNiNbN21-9	0.54	7.61	0.30	19.88	3.64	0.44	0.86	2.05	0.001	0.031	-	bal.
X53CrMnNiN20-8	0.53	10.3	0.30	20.5	4.1	0.41	-	-	<0.005	0.04	0.12	bal.
X55CrMnNiN20-8	0.55	8.18	0.17	20.0	2.3	0.38	-	-	<0.005	0.03	0.11	bal.

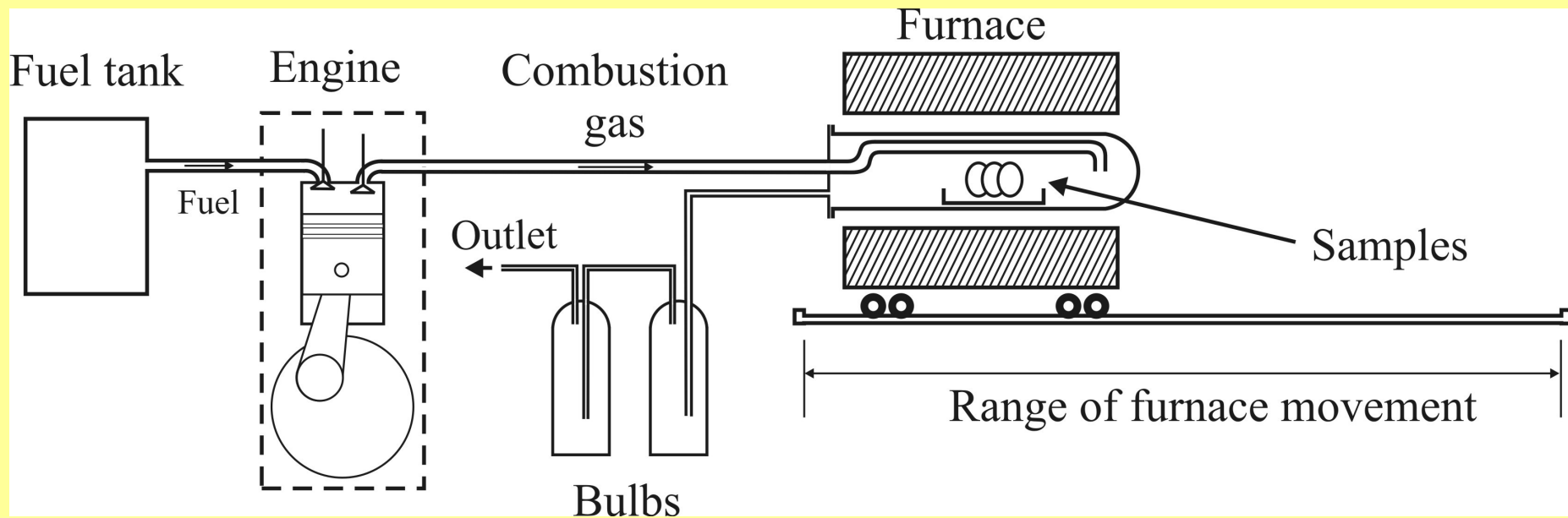
# Schemat aparatury mikrotermograwimetrycznej do badania kinetyki utleniania stali zaworowych



# Schemat aparatury mikrotermograwimetrycznej do badania szybkości korozji w wieloskładnikowej atmosferze utleniającej

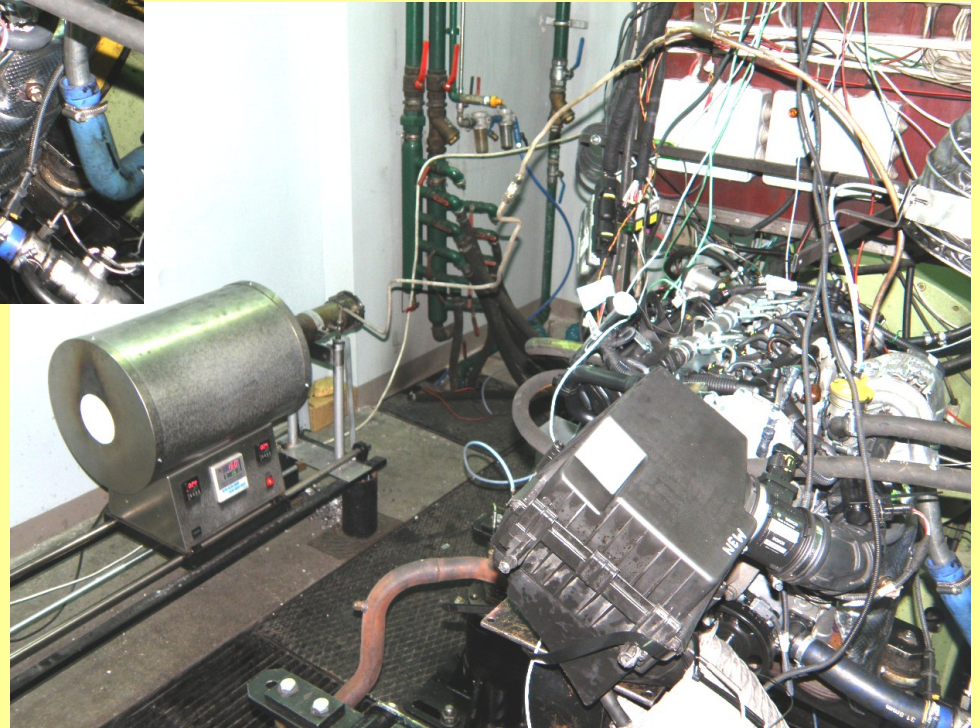
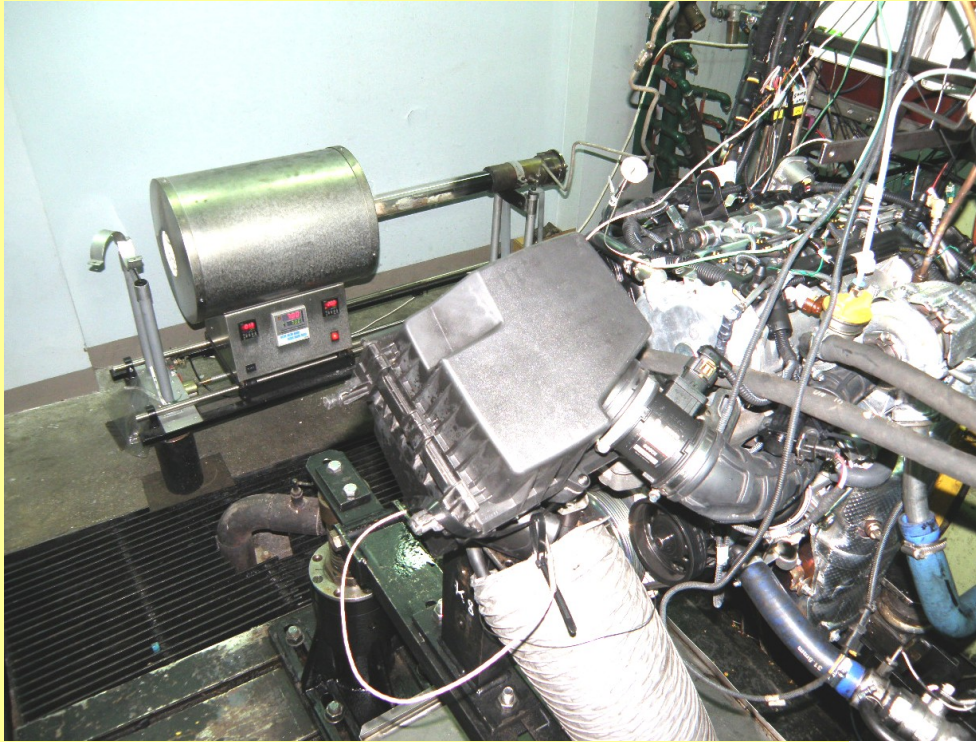


# Schemat stanowiska do badania korozji w warunkach szoków termicznych na hamowni silnikowej



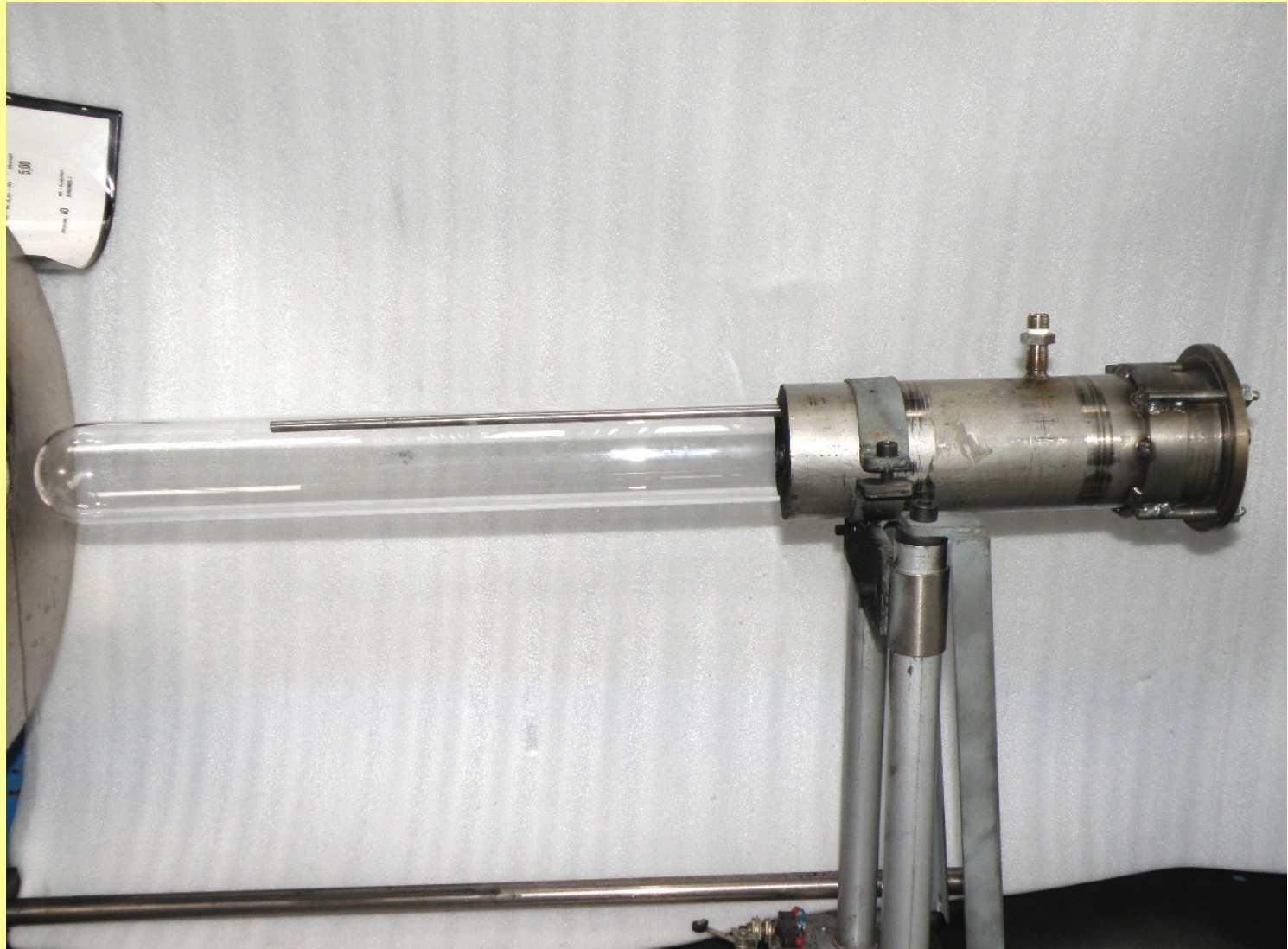


# Stanowisko do badania korozji w warunkach szoków termicznych na hamowni silnikowej



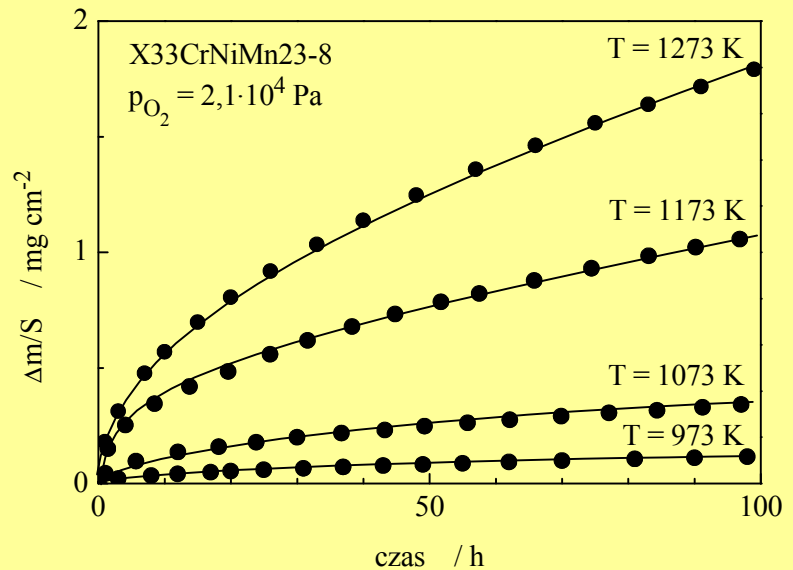
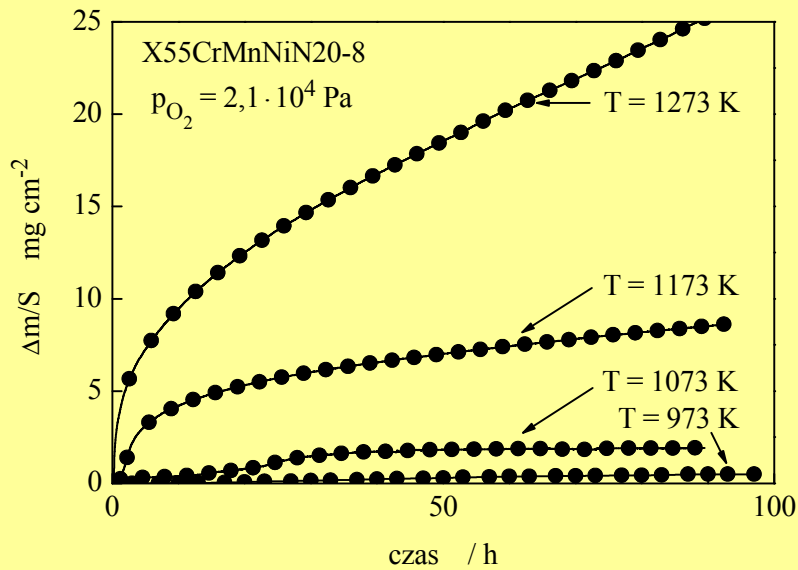
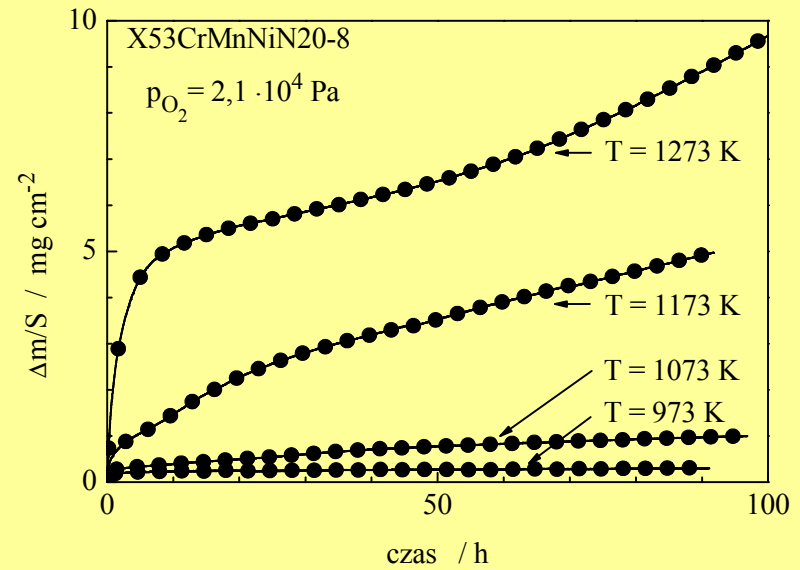
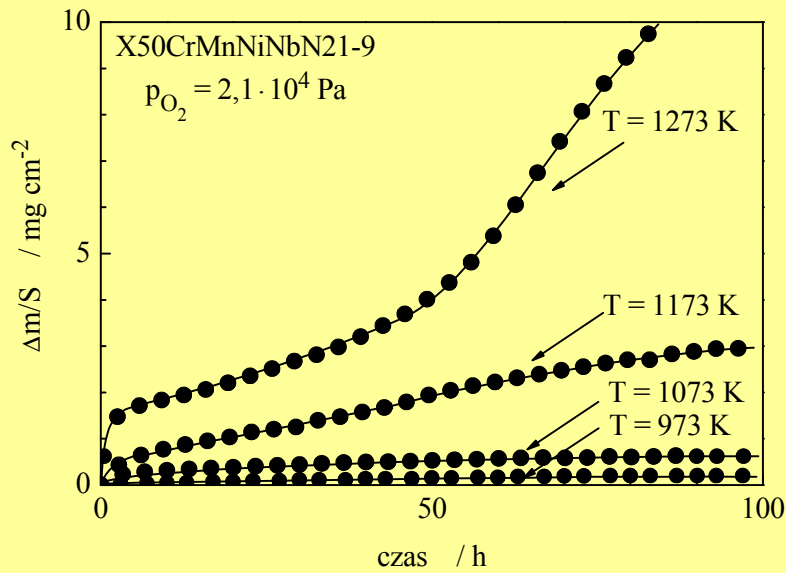


# Hybrydowa głowica reakcyjna

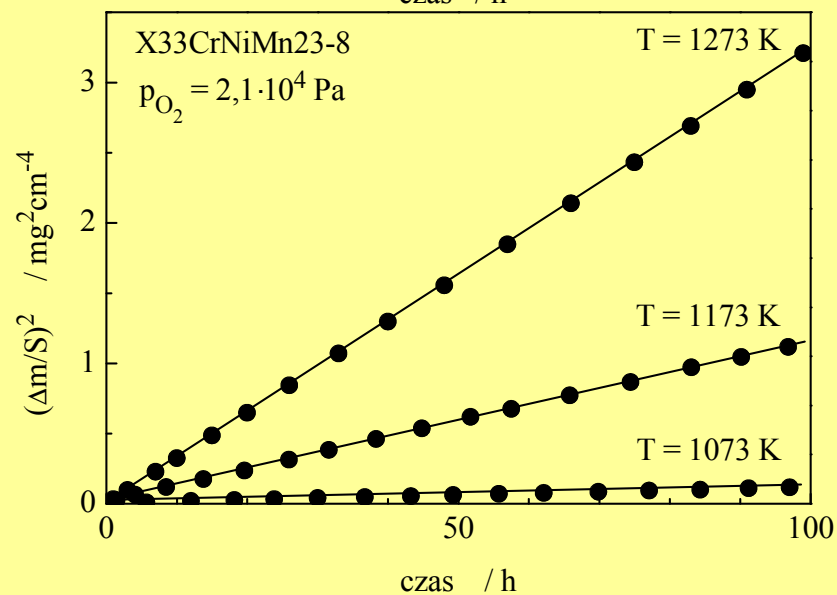
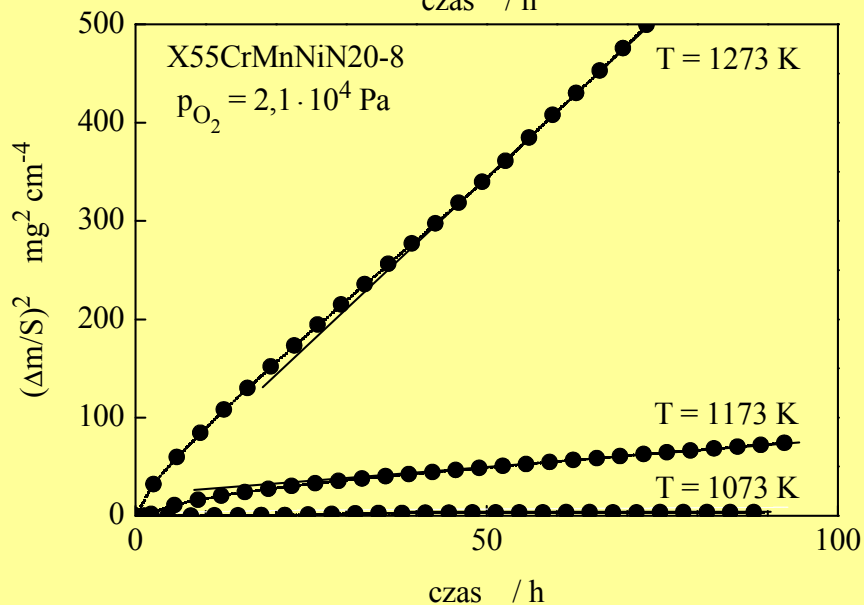
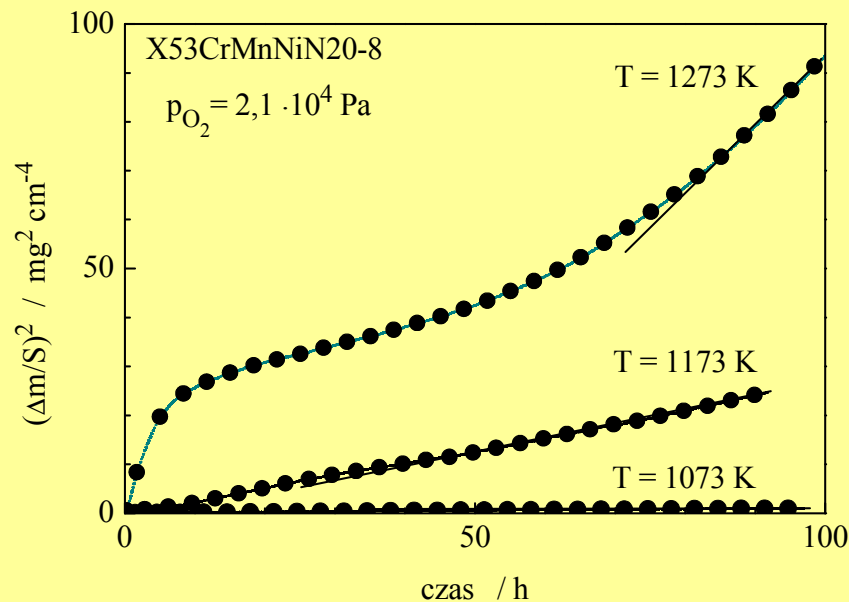
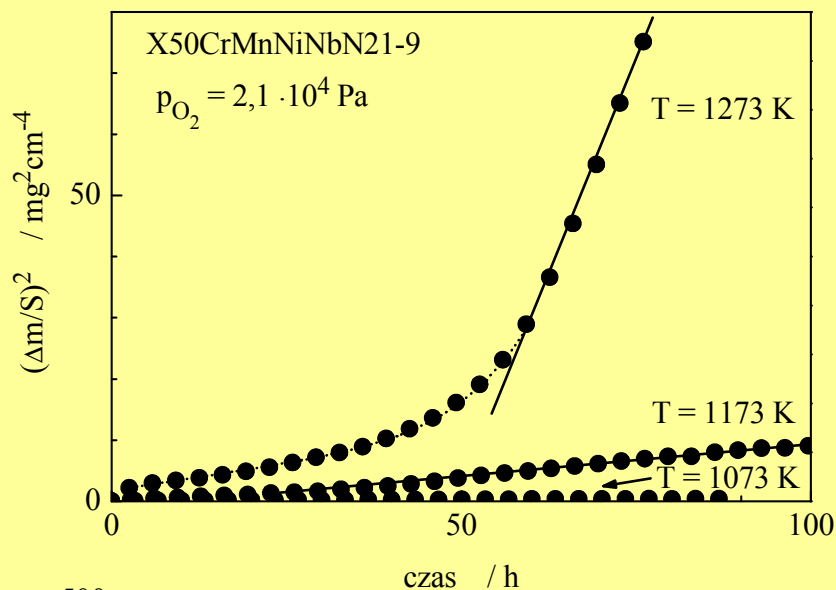




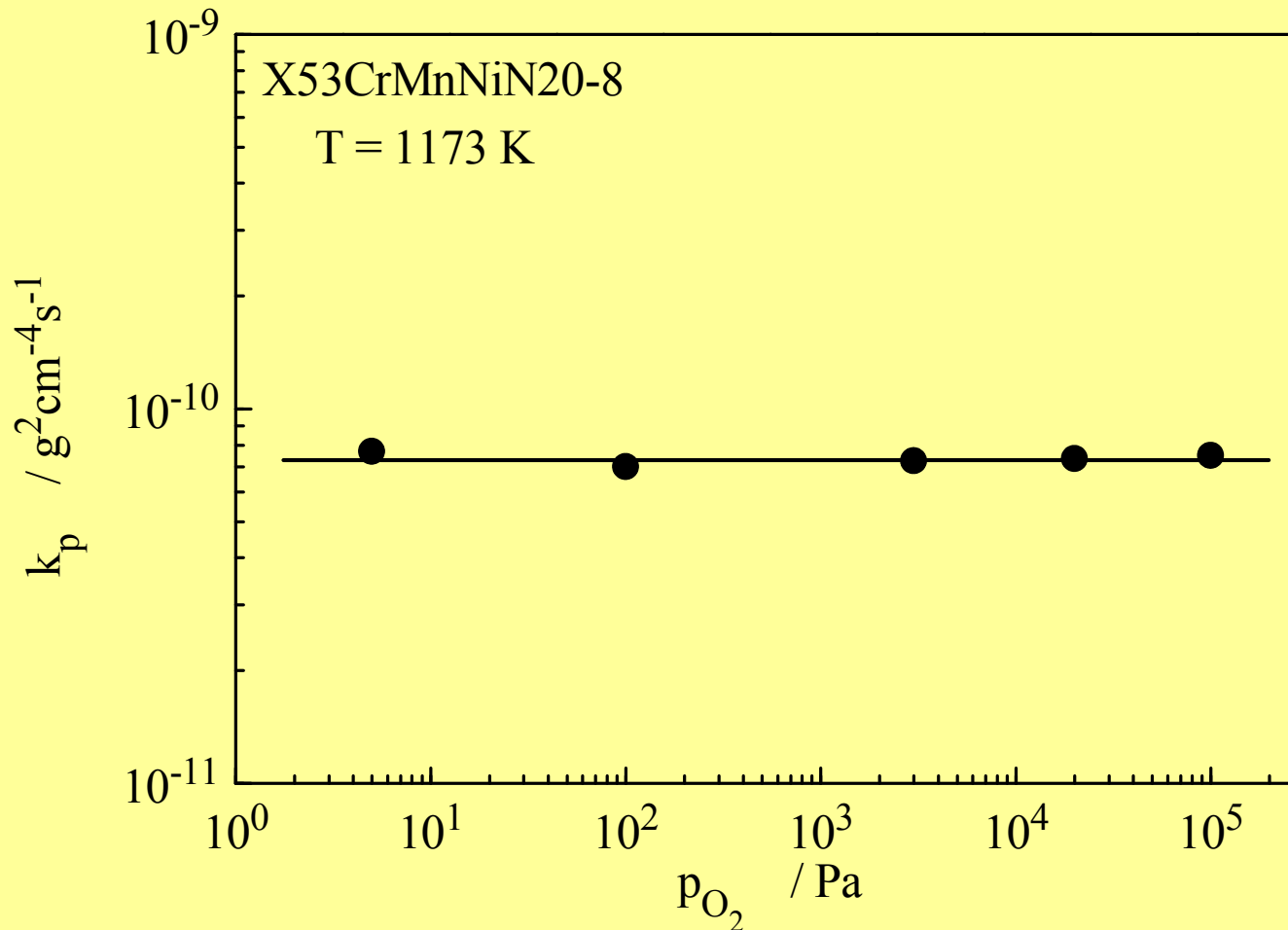
# Kinetyka utleniania badanych stali zaworowych – liniowy układ współrzędnych



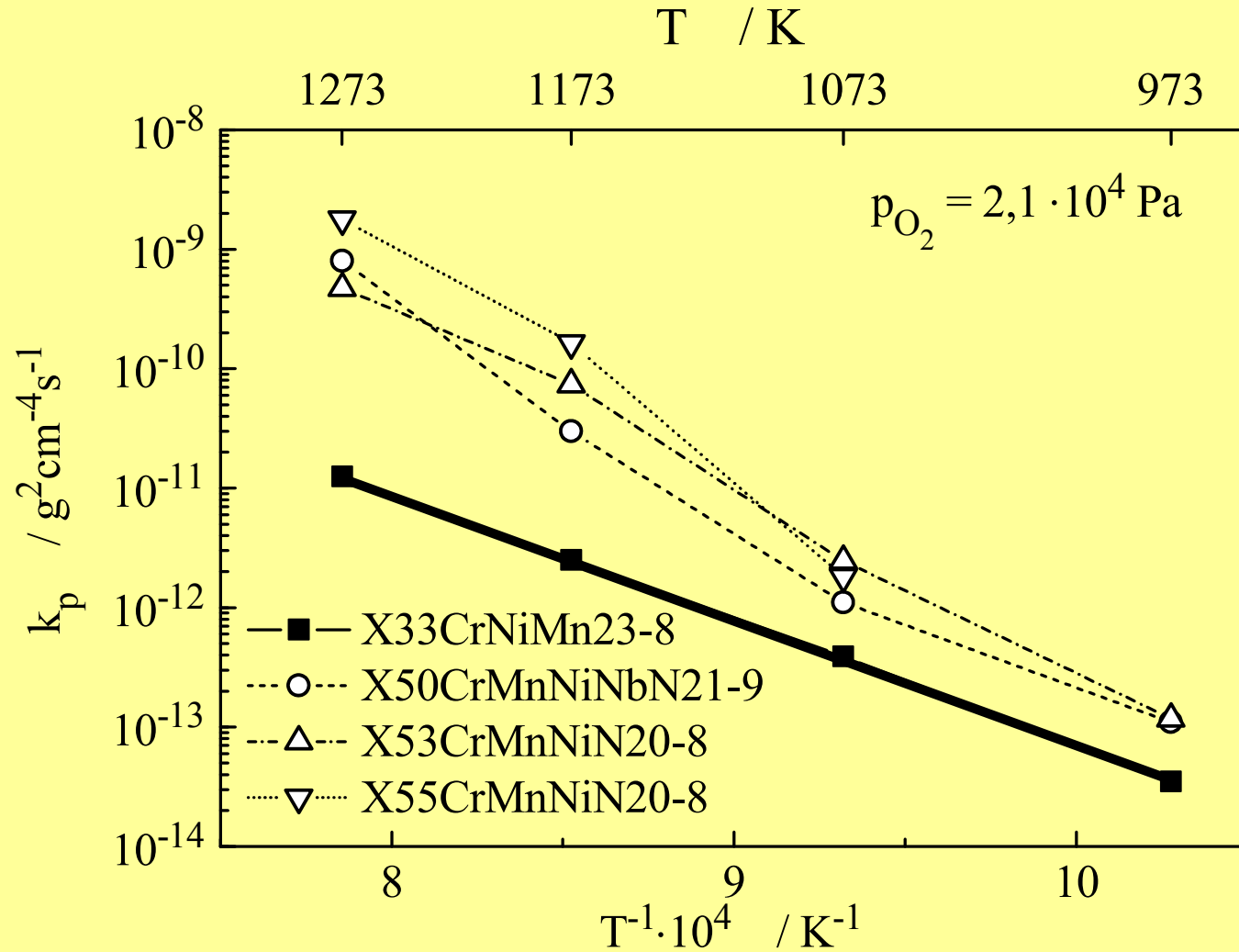
# Kinetyka utleniania badanych stali zaworowych – paraboliczny układ współrzędnych



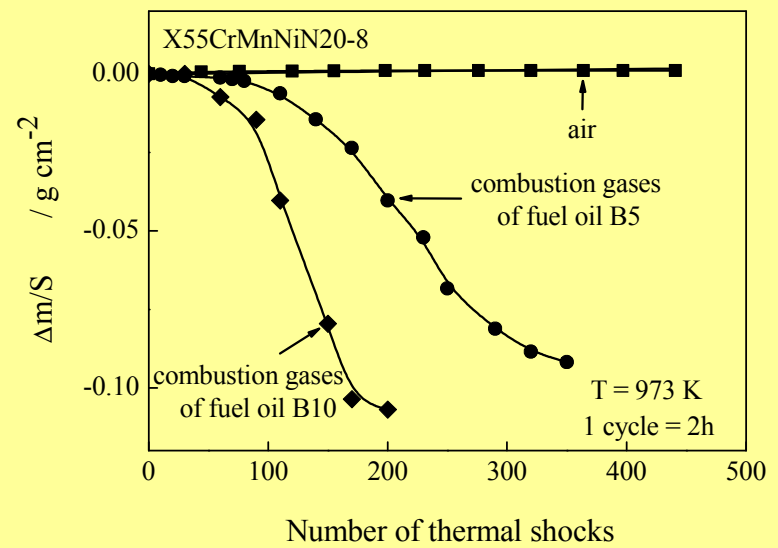
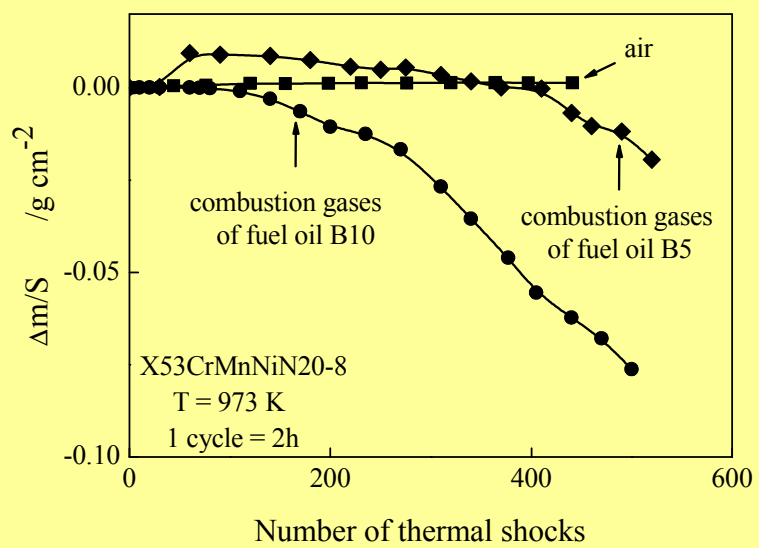
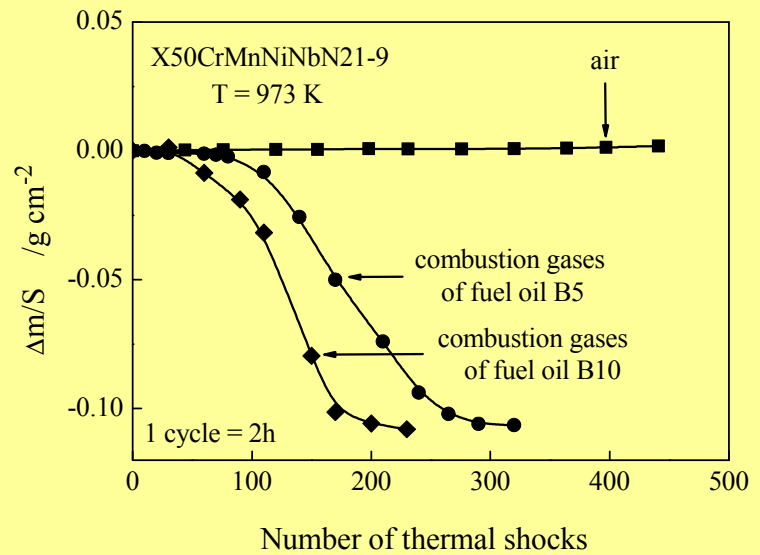
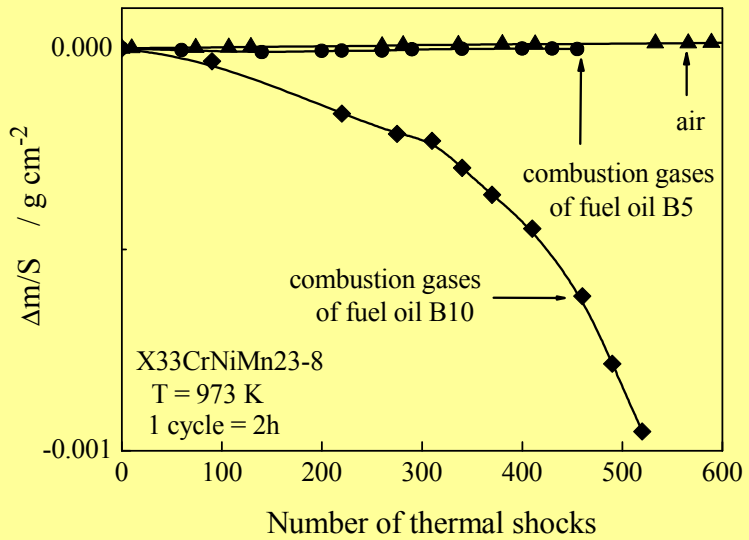
Ciśnieniowa zależność szybkości utleniania stali zaworowej X53CrMnNiN20-8, uzyskana w temperaturze 1173 K



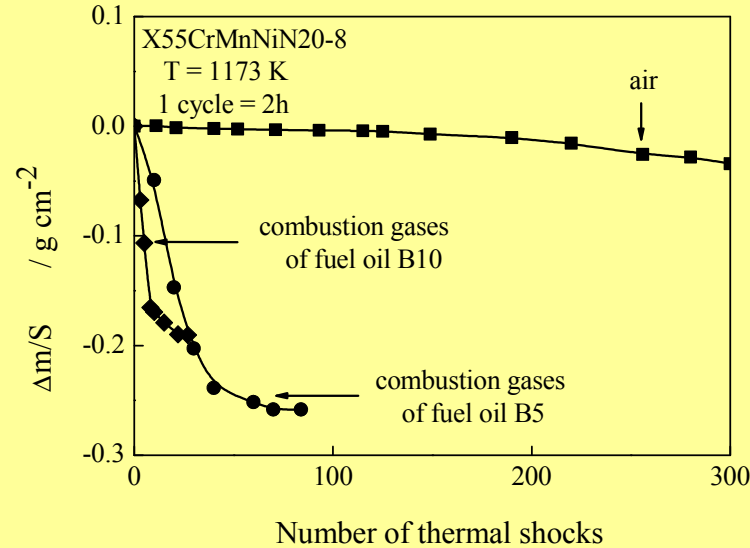
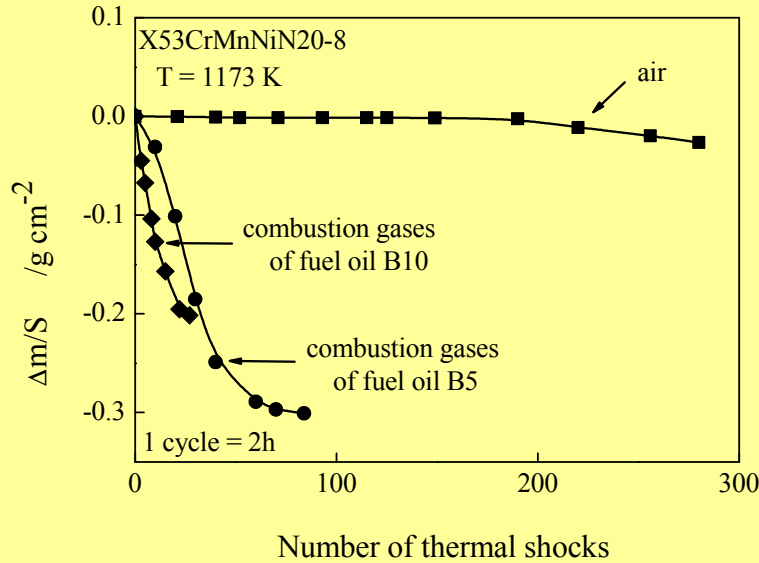
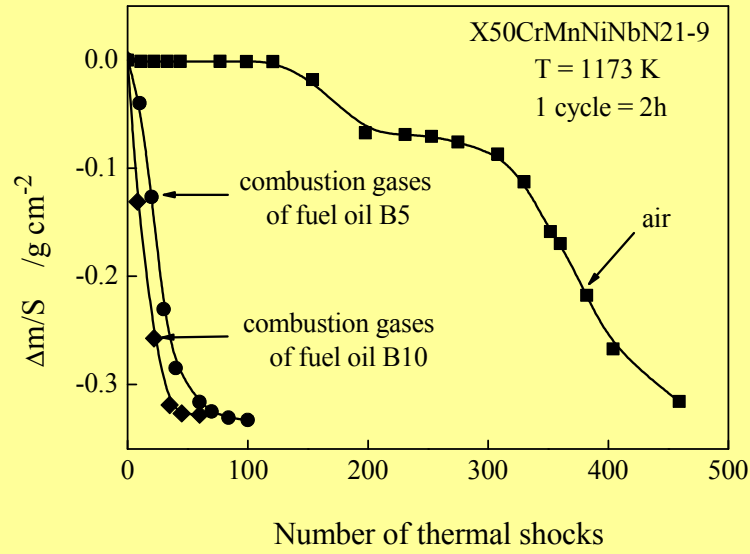
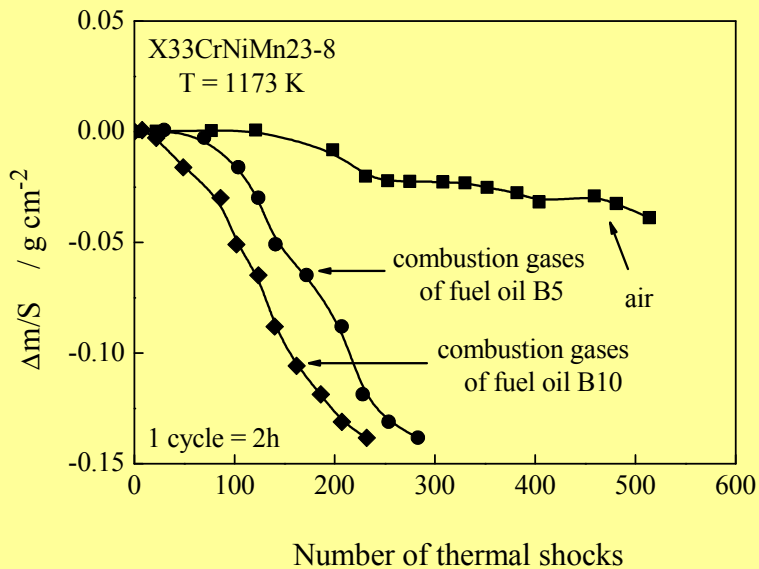
# Temperaturowa zależność szybkości utleniania badanych stali zaworowych



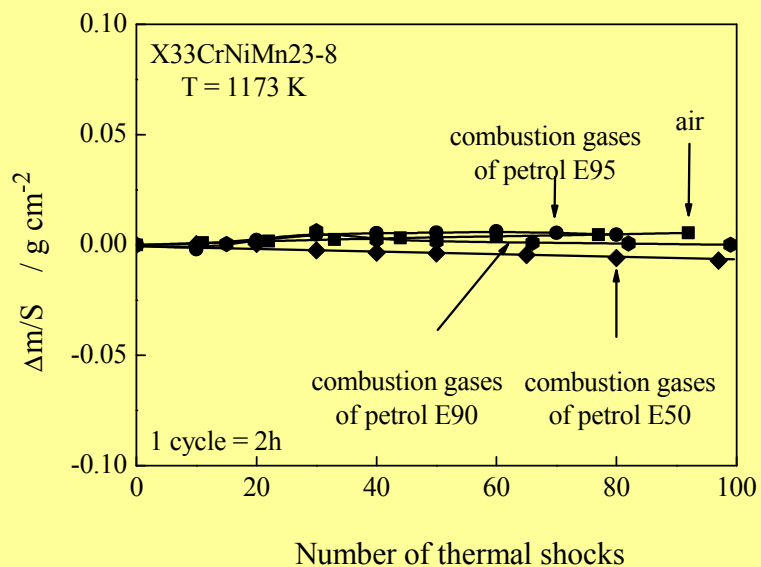
# Kinetyka korozji stali zaworowych w gazach spalinowych oleju napędowego zawierającego dodatek FAME



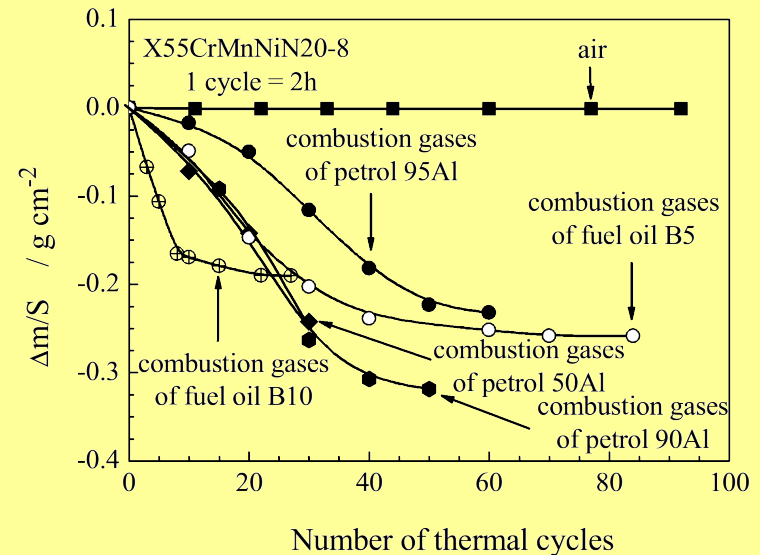
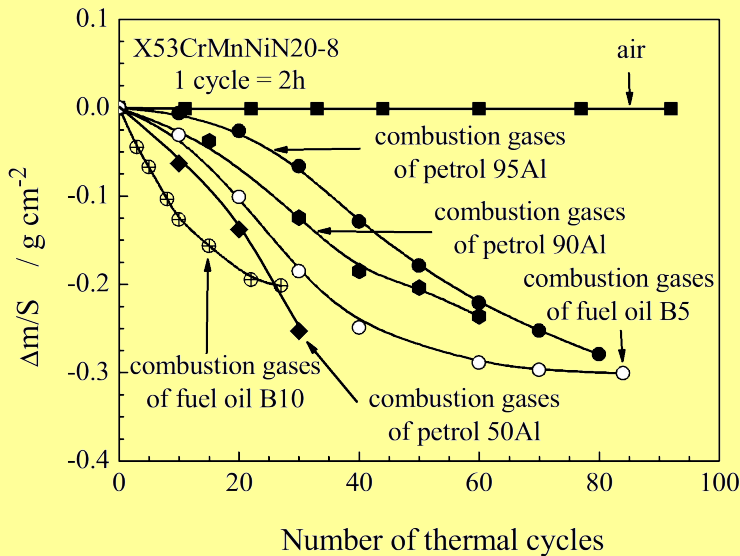
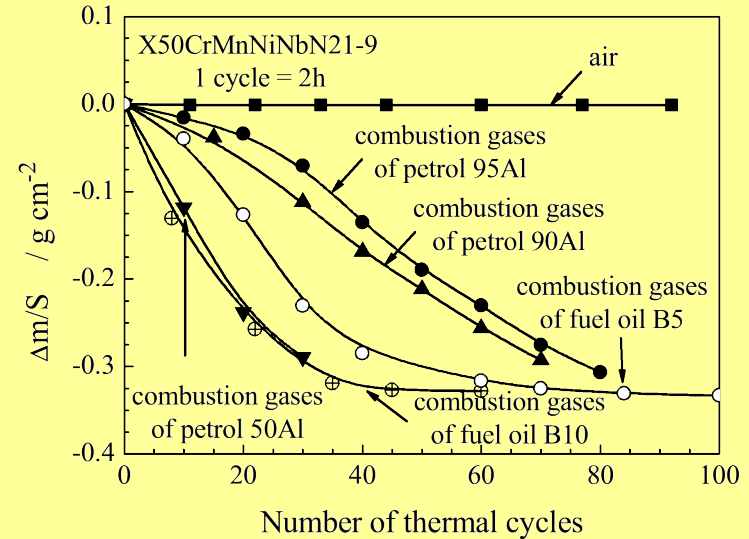
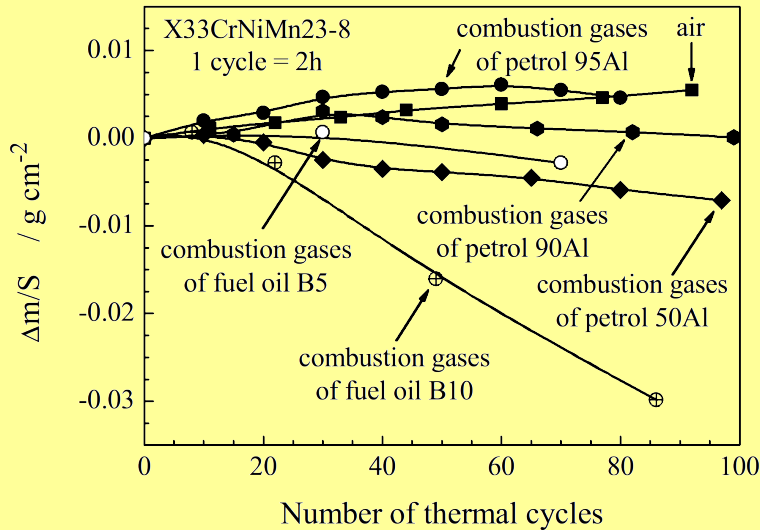
# Kinetyka korozji stali zaworowych w gazach spalinowych oleju napędowego zawierającego dodatek FAME



# Kinetyka korozji stali zaworowych w gazach spalinowych benzyny zawierającej dodatek etanolu

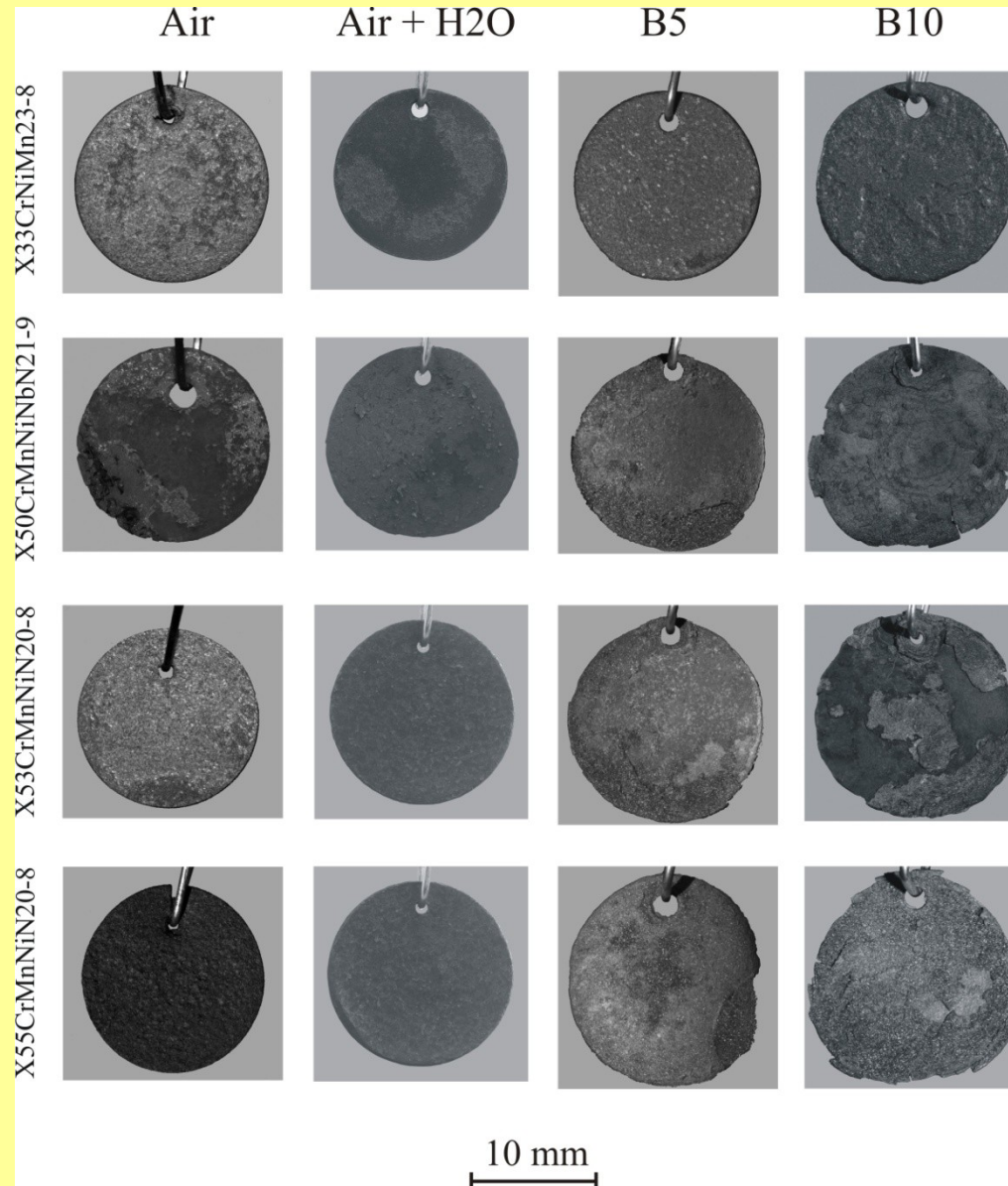


# Porównanie kinetyki korozji stali zaworowych w gazach spalinowych różnych paliw płynnych

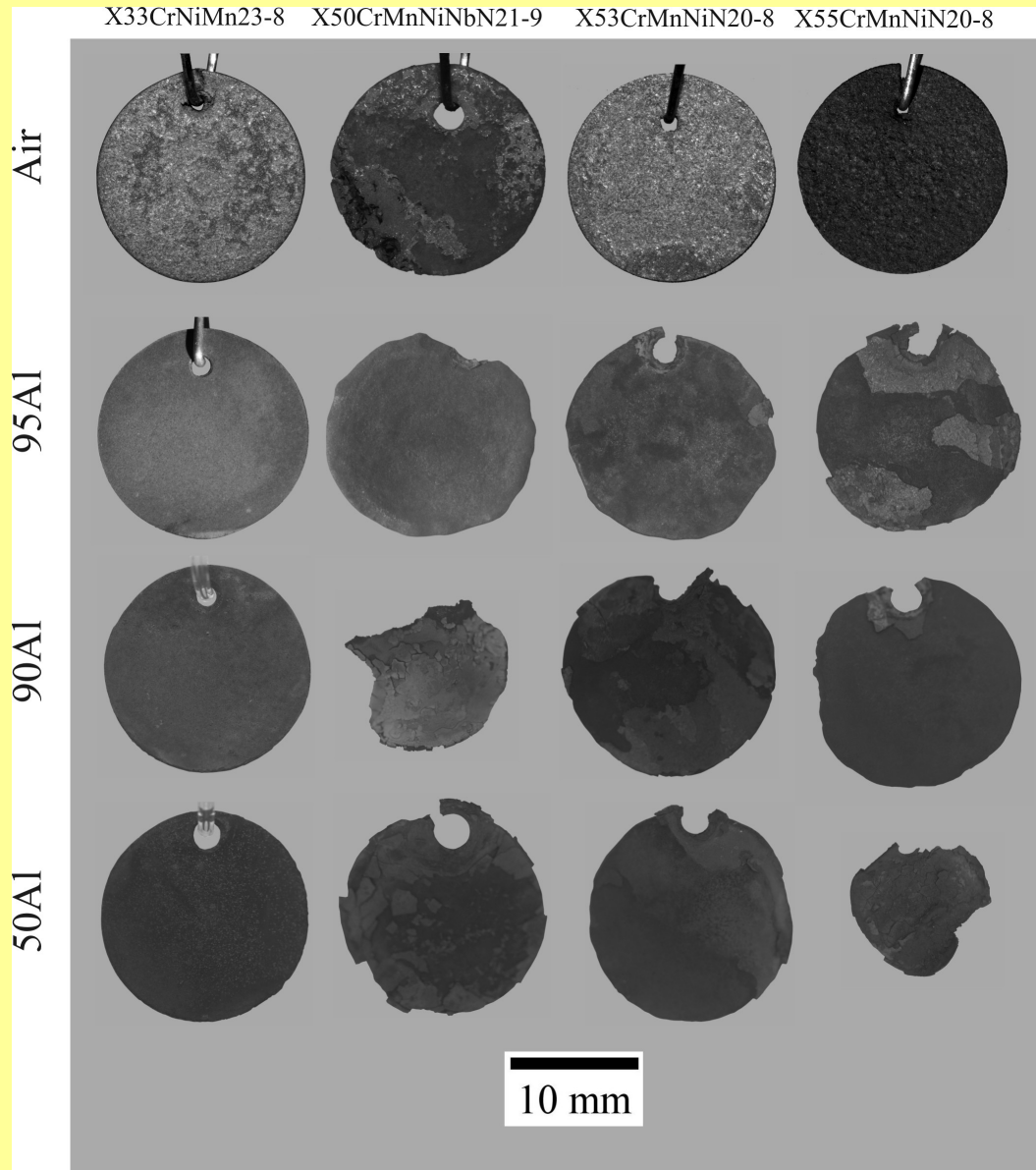




# Obrazy próbek stali zaworowych poddanych korozji w warunkach szoków termicznych w szeregu atmosferach agresywnych

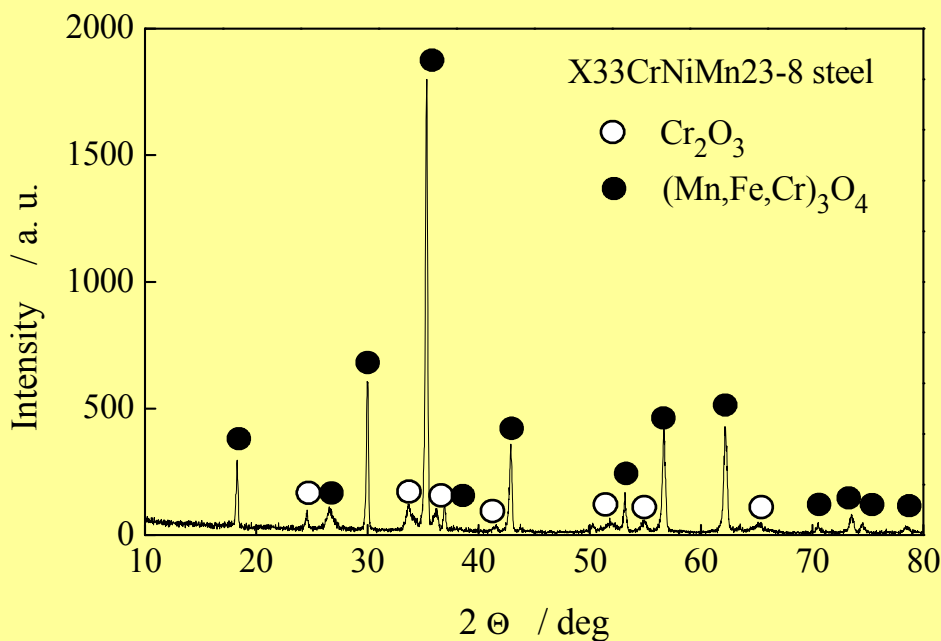


# Obrazy próbek stali zaworowych poddanych korozji w warunkach szoków termicznych w szeregu atmosferach agresywnych

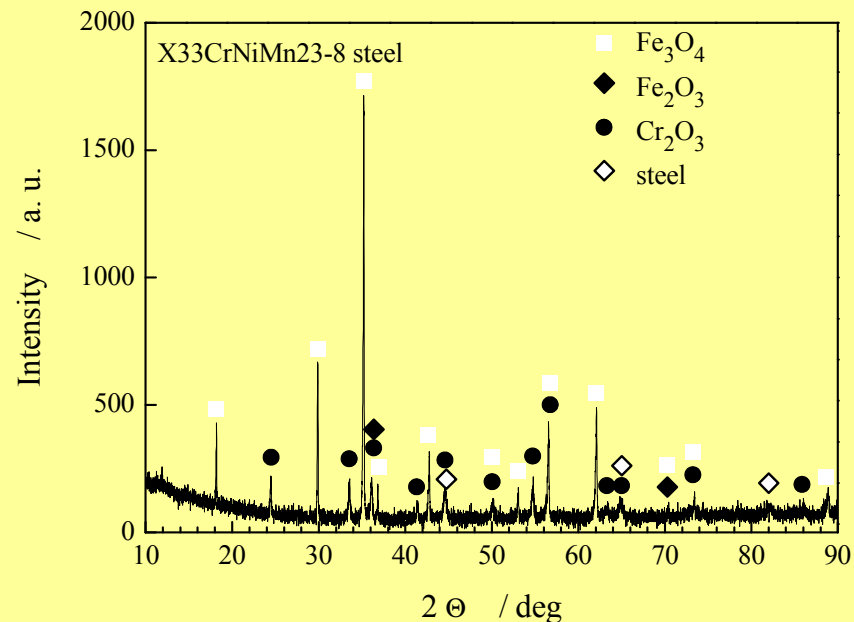


# Skład fazowy zgorzelin powstających na stali X33CrNiMn23-8 w warunkach szoków termicznych ( $T = 1173$ K)

a) po 50 cyklach

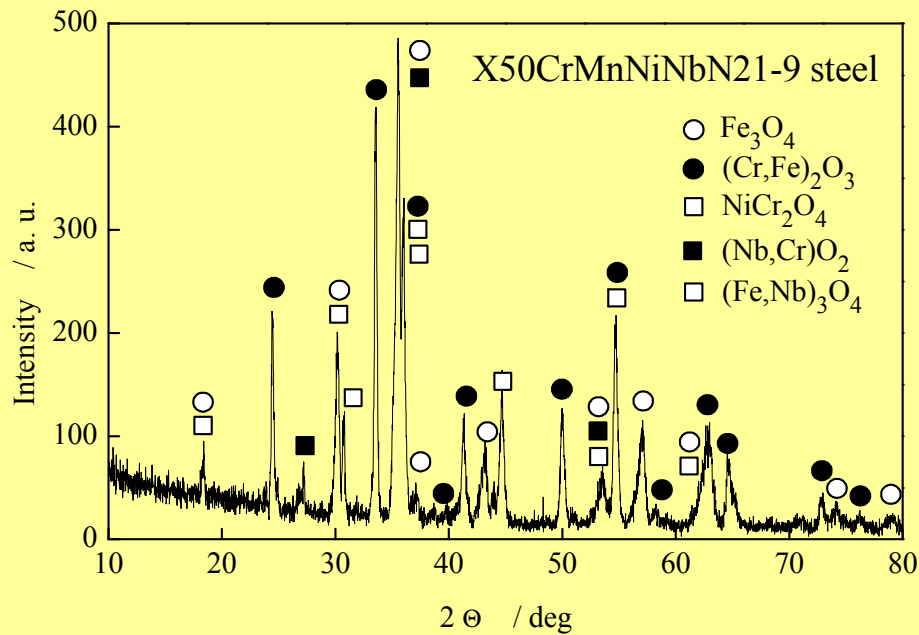


b) po 500 cyklach

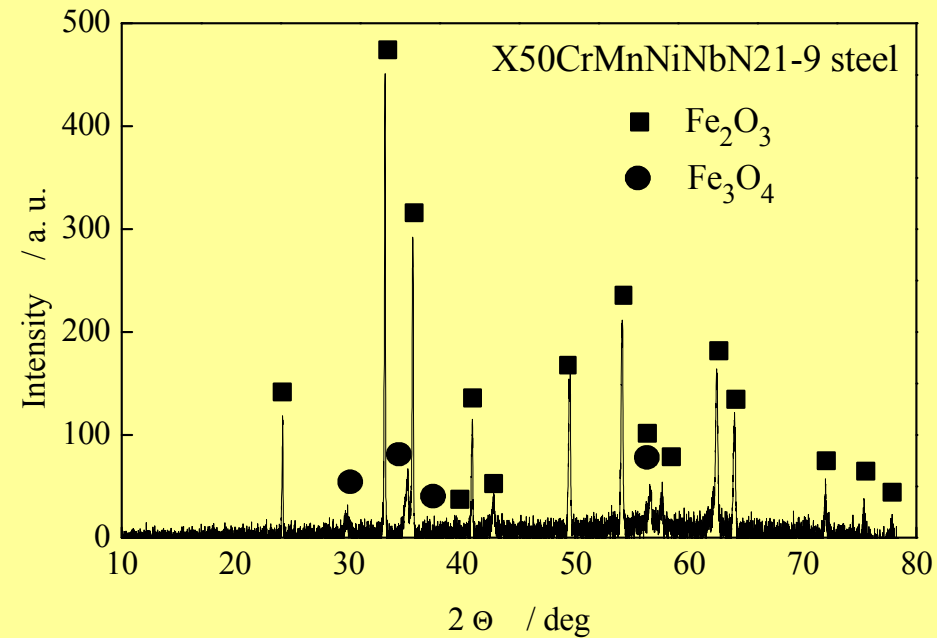


# Skład fazowy zgorzelin powstających na stali X50CrMnNiNbN21-9 w warunkach szoków termicznych ( $T = 1173$ K)

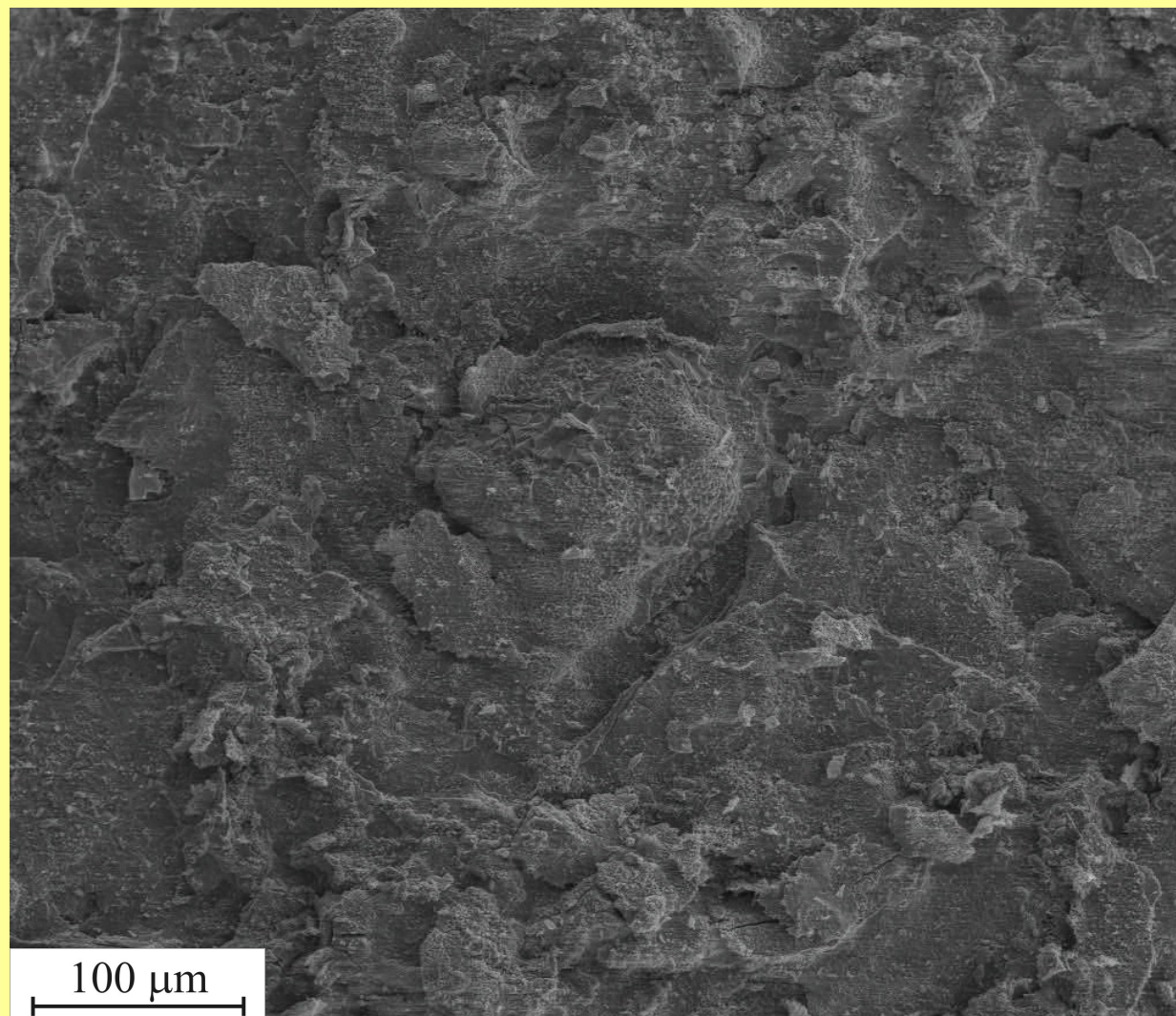
a) po 20 cyklach



b) po 150 cyklach

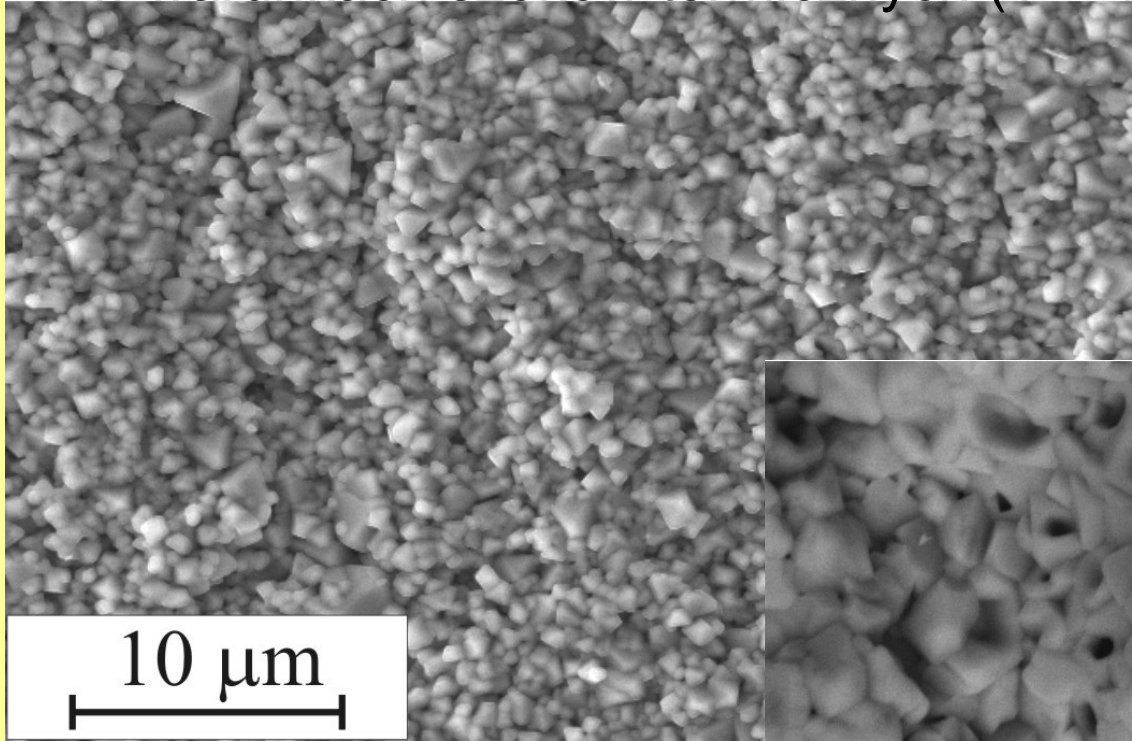


Obraz SEI zgorzeliny powstającej na stali X50CrMnNiNbN21-9 w warunkach szoków termicznych ( $T = 1173$  K) w spalinach B10

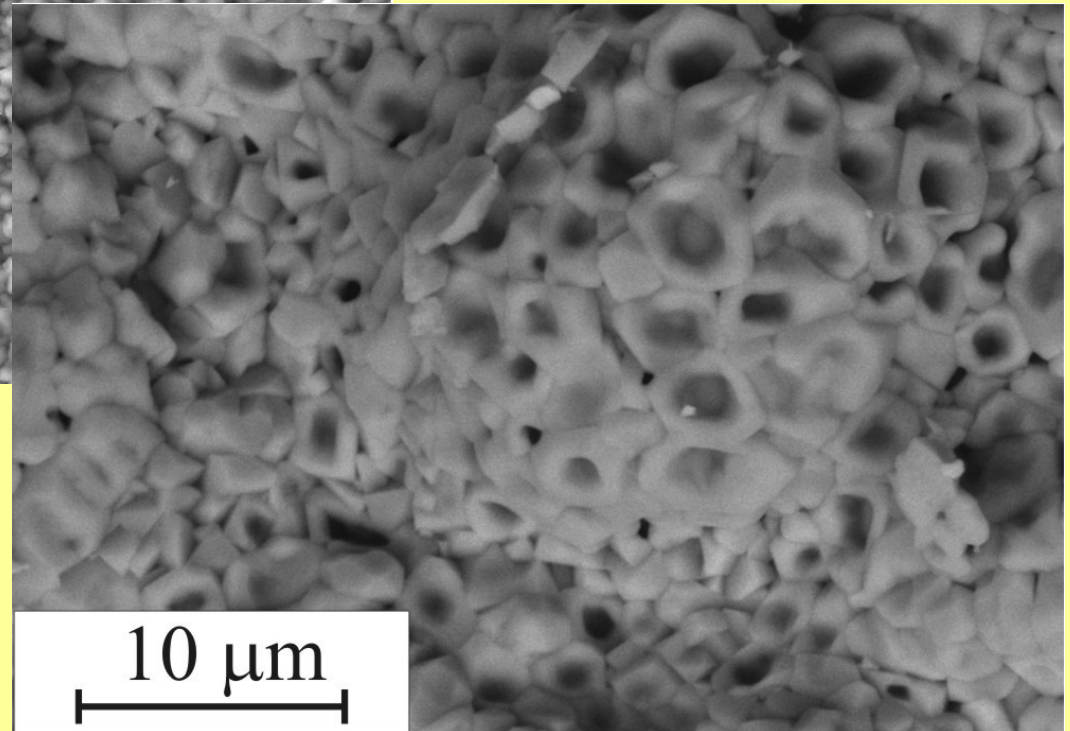




Obrazy SEI zgorzelin powstających na wybranych stalach zaworowych  
w warunkach szoków termicznych ( $T = 1173\text{ K}$ ) w spalinach B10



X33CrNiMn23-8



X50CrMnNiNbN21-9

# PODSUMOWANIE

Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na stwierdzenie, iż dodatek biokomponentów (FAME lub etanolu) do aktualnie używanych w motoryzacji paliw płynnych pogarsza odporność stali stosowanych do wyrobu zaworów silnikowych na agresywne działanie spalin.

Negatywny wpływ biokomponentów na żaroodporność stali zaworowych wzrasta zarówno ze wzrostem ich stężenia w paliwach, jak i ze wzrostem temperatury. Etanol dodany do benzyny obniża jednak w znacznie mniejszym stopniu żaroodporność stali, niż ta sama ilość FAME dodana do oleju napędowego.

Stal X33CrNiMn23-8, charakteryzująca się największą zawartością chromu (> 23 wt. %), odznacza się najlepszą odpornością korozyjną we wszystkich typach badanych atmosfer agresywnych z powodu pokrywania się warstwą zgorzeliny, zbudowaną głównie z tlenku chromu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o bardzo dobrych właściwościach ochronnych.

Z praktycznego punktu widzenia wskazane jest rozważenie stosowania do wyrobu zaworów jedynie stali o największej zawartości chromu, tj. stali X33CrNiMn23-8.

Dziękuję za uwagę