Andrzej SUCHECKI Krzysztof ADAMASZEK Mariusz WISŁA

## PTNSS-2013-105

# Corrosion resistance of valve steel in diesel exhaust gas containing 5, 10 and 20 % of FAME

The operating properties of exhaust valves under heavy thermal and mechanical loads are dependent on the strength of steel i.e. resistance to mechanical deformations under increased and high temperatures and high temperature corrosive action of hot exhaust gas. Long term operation of exhaust valves under the conditions of cyclic thermal and mechanical tensions in the environment of diesel exhaust gas where the main oxidizing components are oxygen, carbon dioxide and overheated steam leads to a corrosion of the steel surface and diffusion processes on the thin surface layer of steel, which, under extreme conditions, may lead to a deformation of the valve, an increased leakage of the combustion chamber and a damage or destruction of the engine.

The investigations of the corrosion resistance of valve steel in diesel exhaust gas containing 5, 10 and 20% of FAME were conducted on the durability test stand of BOSMAL Automotive Research and Development Institute in Bielsko-Biała in the oxidation catalyst chamber under the conditions simulating the operation of exhaust valves in diesel engines. The tests have confirmed that the corrosion resistance of valve steel in diesel exhaust gas decreases with an increased content of FAME in the fuel and as the content of Cr; Si, Ni is reduced in the tested valve steel and the content of Mn is increased in the tested valve steel.

Key words: valve steel, corrosion resistance, exhaust gas, diesel fuel, FAME

## Odporność korozyjna stali zaworowych w gazach spalinowych oleju napędowego z dodatkiem 5, 10 i 20 % FAME

O walorach eksploatacyjnych wysokoobciążonych cieplnie i mechanicznie zaworów wylotowych decyduje żarowytrzymałość stali, tj. jednoczesna odporność stali na odkształcenia mechaniczne w podwyższonych i wysokich temperaturach oraz wysokotemperaturowe korozyjne oddziaływanie gorących gazów spalinowych. Długookresowa eksploatacja zaworów wylotowych w warunkach cykliczno zmiennych naprężeń cieplnych i mechanicznych w atmosferze spalin oleju napędowego, gdzie głównymi składnikami utleniającymi są tlen, dwutlenek węgla i przegrzana para wodna powoduje jednoczesną korozję powierzchni stalowej oraz procesy dyfuzyjne w cienkiej warstwie przypowierzchniowej stali, co w skrajnych warunkach eksploatacyjnych może prowadzić do odkształcenia zaworów, zmniejszenia szczelności komory spalania i uszkodzenia lub zniszczenia silnika spalinowego.

Badania odporność korozyjnej stali zaworowych w gazach spalinowych oleju napędowego z dodatkiem 5, 10 i 20 % FAME prowadzono w komorze roboczej reaktora utleniającego w warunkach symulujących pracę zaworów wylotowych w silnikach o zapłonie samoczynnym na stanowisku badań trwałościowych Instytutu Badań i Rozwoju Motoryzacji w Bielsku-Białej. Badania wykazały, że odporność korozyjna stali zaworowych w gazach spalinowych oleju napędowego zmniejsza się wraz ze zwiększeniem zawartości FAME w oleju napędowym oraz zmniejszeniem zawartości Cr, Si, Ni i zwiększeniem zawartości Mn w badanych stalach zaworowych.

Słowa kluczowe: stal zaworowa, odporność korozyjna, spaliny, olej napędowy, FAME

#### **1. Introduction**

Out of numerous components of four stroke diesel engines the exhaust valves are the few that are under such heavy thermal and mechanical loads operating in an extremely corrosively aggressive environment of hot exhaust gas [1–3]. In order to ensure high resistance of the exhaust valves under heavy thermal and mechanical loads (resistance to low and high temperature creeping [4]) and high heat resistance in diesel exhaust gas where the main oxidizers are: oxygen from approx. 2.0 to approx. 18.0 %, carbon dioxide from approx. 0.1 to approx. 0.5 % and overheated steam from approx. 0.5 to approx. 4.0 % [5] the exhaust valve heads are most often manufactured from four types of high-alloy valve steel of the chemical composition given in Table 1.

#### 1. Wprowadzenie

Spośród licznych elementów konstrukcyjnych czterosuwowych silników spalinowych o zapłonie samoczynnym zawory wylotowe należą do nielicznych silnie obciążonych cieplnie i mechanicznie oraz pracujących w niezwykle agresywnym korozyjnie środowisku gorących gazów spalinowych [1–3]. Celem zapewnienia wysokiej żarowytrzymałości wysokoobciążonych cieplnie i mechanicznie zaworów wylotowych, tj. wysokiej odporności na nisko-, a zwłaszcza wysokotemperaturowe pełzanie [4] oraz wysokiej żaroodporności w gazach spalinowych oleju napędowego, gdzie głównymi utleniaczami są: tlen od ok. 2,0 do ok. 18,0 %, dwutlenek węgla od ok. 0,01 do ok. 0,5 % oraz przegrzana para wodna od ok. 0,5 do ok. 4,0 % [5], grzybki współczesnych zaworów wylotowych wytwarzane są zazwyczaj z

Type of steel/ gatunek stali	Chemical composition/skład chemiczny [%]								
	С	Cr	Ni	Mn	Si	Nb	W		
X33CrNiMnN23-8	0.28-0.38	22.0-24.0	7.00-9.00	1.5-3.5	0.50-1.00	-	_		
X50CrMnNiNbN21-8	0.45-0.55	20.0-22.0	3.50-5.50	8.0-10.0	< 0.45	1.80-2.50	0.80-1.50		
X53CrMnNiN20-8	0.48-0.58	20.0-23.0	3.25-4.50	8.0-10.0	< 0.25	-	-		
X55CrMnNiN20-8	0.50-0.60	19.5-21.5	1.50-2.75	7.0-10.0	< 0.25	-	-		
The listed steel types also contain $< 0.05 \%$ P, $< 0.04 \%$ S and from approx. 0.20 to approx. 0.60 % N. <i>Wymienione stale zawierają także</i> $< 0.05 \%$ P, $< 0.04 \%$ S oraz od ok. 0,20 do ok. 0,60 % N.									

 Table 1. Chemical composition of steel used for the production of exhaust valves in gasoline and diesel engines [6–8]

 Tabela 1. Skład chemiczny stali stosowanych do produkcji zaworów wylotowych silników o zapłonie iskrowym i samoczynnym [6–8]

The tests on the corrosion resistance of valve steel in diesel exhaust gas containing biocomponents i.e. Fatty Acid Methyl Esters (FAME) [9–11] were conducted in the temperature of 1173 K under the conditions of a continuous flow of diesel exhaust gas through the oxidation catalyst chamber. The conducted tests have confirmed that the corrosion resistance of high-alloy valve steel in diesel exhaust gas is reduced as the content of FAME in the diesel fuel grows and the content of Cr, Si and Ni in the tested valve steel is increased.

## 2. Own research

The investigations into the corrosion resistance of valve steel in diesel exhaust gas containing FAME were conducted on samples in the form of discs of the thickness of approx. 1 mm and a diameter 16 and 19 mm obtained through machining of the elements from drawn bars (of the diameters of 17 and 20 mm respectively) of an industrial high-alloy valve steel: X33CrNiMnN23-8, X50CrMnNiNbN21-8, X53CrMnNiN20-8 and X55CrMnNiN20-8 of the chemical composition specified in Table 2.

The corrosion resistance test samples, upon mechanical preparation and boring of 2 mm holes at a distance of 2 mm from the edges, were polished and buffed using sand papers and abrasive compounds and then cleansed with methanol and dried under a stream of compressed air. Next, the samples were measured with the accuracy of  $10^{-2}$  mm and weighed with the accuracy of  $10^{-4}$  g in an air-conditioned room. Then the samples were hung on kanthal hooks and in a glass bowl they were put inside the pipe of the oxidation catalyst (Fig. 1).

The oxidation of the sample discs of the thickness of approx. 1 mm and a diameter of 16 and 19 mm was conducted under the conditions of a continuous flow of the exhaust gas through the chamber of the oxidation catalyst and cyclic thermal shocks [12], i.e. heating the samples in the temperature of 1173 K for 2 czterech gatunków wysokostopowych stali zaworowych o składzie chemicznym podanym w tabeli 1.

Badania odporności korozyjnej stali zaworowych w gazach spalinowych oleju napędowego z dodatkiem biokomponentów, tj. estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych (FAME) [9–11] prowadzono w temperaturze 1173 K w warunkach ciągłego przepływu

gazów spalinowych silnika o zapłonie samoczynnym przez komorę reaktora utleniającego. Przeprowadzone badania wykazały, że odporność korozyjna wysokostopowych stali zaworowych w gazach spalinowych silnika o zapłonie samoczynnym zmniejsza się wraz z jednoczesnym zwiększeniem zawartości FAME w oleju napędowym oraz zmniejszeniem zawartości Cr, Si i Ni, a także zwiększeniem zawartości Mn w badanych stalach zaworowych.

## 2. Badania własne

Badania odporność korozyjnej stali zaworowych w gazach spalinowych oleju napędowego z dodatkiem FAME prowadzono na próbkach w postaci dysków o grubości ok. 1 mm i średnicy 16 i 19 mm pobranych metodą toczenia z prętów ciągnionych o średnicy odpowiednio 17 i 20 mm z przemysłowego wytopu wysokostopowych stali zaworowych odpowiednio: X33CrNiMnN23-8, X50CrMnNiNbN21-8, X53CrMnNiN20-8 i X55CrMnNiN20-8 o składzie chemicznym podanym w tabeli 2.

Próbki do badań odporności korozyjnej po obróbce mechanicznej i nawierceniu otworków o średnicy 2 mm w odległości ok. 2 mm od krawędzi szlifowano i polerowano z wykorzystaniem odpowiednich papierów ściernych i past polerskich, a następnie myto alkoholem metylowym i suszono w strumieniu sprężonego powietrza. Po wymienionych zabiegach mechanicznych próbki mierzono z dokładnością 10<sup>-2</sup> mm i ważono z dokładnością 10<sup>-4</sup> g w klimatyzowanym pomieszczeniu, po czym próbki wieszano na kanthalowych haczykach i w łódeczce transportowej wsuwano do szklanej rury reaktora utleniającego (rys. 1).

Utlenianie próbek w postaci dysków o grubości ok. 1 mm i średnicy 16 i 19 mm prowadzono w warunkach ciągłego przepływu gazów spalinowych przez komorę roboczą reaktora utleniającego oraz cyklicznych wstrząsów ciepl-

 Table 2. Chemical composition of the tested valve steel

 Tabela 2. Skład chemiczny badanych stali zaworowych

Steel/stal	Chemical composition/skład chemiczny [%]										
	С	Cr	Ni	Mn	Si	Мо	W	Nb	N	S	Р
X33CrNiMnN23-8	0.35	23.40	7.82	3.30	0.63	0.11	0.02	-	0.28	< 0.005	< 0.040
X50CrMnNiNbN21-8	0.54	19.88	3.64	7.61	0.30	-	0.86	2.05	0.44		
X53CrMnNiN20-8	0.53	20.50	4.10	10.30	0.30	0.12	_	_	0.41		
X55CrMnNiN20-8	0.55	20.30	2.08	7.57	0.17	0.11	-	-	0.38		

nych [12], tj. wygrzewania próbek w temperaturze 1173 K przez 2 godziny, po czym chłodzenia do temperatury pokojowej i wygrzewania w wymienionej temperaturze przez 25 min.

Utleniane próbki w z góry ustalonych odstępach czasu, tj. co 24 godz. wyjmowano hours and subsequently chilling them to the room temperature and keeping them in this temperature for 25 minutes.

The samples oxidized at preset time intervals (every 24 hours) were evacuated from the chamber, chilled in open air to the room temperature and then cleaned from the chipping scale with compressed air and weighed with the accuracy of  $10^{-4}$  g. The corrosion resistance of valve steel in the diesel exhaust gas containing 5, 10 and 20 per cent FAME was tested through the method of measurement of cyclic increment/decrement of mass of the oxidized samples  $\Delta m$  in reference to the initial area S [g/cm<sup>2</sup>] and oxidation time t [hours] [13]. The comparative analysis of the corrosion resistance of the tested valve steel was conducted using the graph of mass change of the oxidized samples as a function of the number of thermal shocks and oxidation times [14] (Fig. 2).



Fig. 2. Corrosion resistance as a function of the number of thermal shocks and oxidation time [14] Rys. 2. Odporność korozyjna stali w funkcji liczby wstrząsów cieplnych

#### i czasu utleniania [14]

#### 3. Test results and discussion

The conducted tests of the oxidation rate of the X33CrNiMnN23-8, X50CrMnNiNbN21-9, X53CrMnNiN20-8 and X55CrMnNiN20-8 valve steel in diesel exhaust gas have shown that the greatest corrosion resistance in diesel exhaust gas containing 5 % FAME had steel of the highest content of Cr (23.40 %), Ni (7.82 %) and Si (0.63 %) and the lowest content of Mn (3.30%) i.e. high-alloy austenitic valve steel X33CrNiMnN23-8 for which the decrement of the average mass of the samples increased smoothly to approx. 0.00034 g/cm<sup>2</sup> after approx. 175 hours and to  $0.01265 \text{ g/cm}^2$  after approx. 350 hours of oxidation in the temperature of 1173 K (Fig. 3, curve 1). Low corrosion resistance in diesel exhaust gas containing 5 % FAME had the X50CrMnNiNbN21-9, X53CrMnNiN20-8 and X55CrMnNiN20-8 valve steel of a lower content of Cr (19.88, 20.50 and 20.30 % respectively), Si (0.30, 0.30 and 0.17 % respectively) and Ni (3.64, 4.10 and 2.08 % respectively) and a higher content of Mn (7.61, 10.30 and 7.57 % respectively) in the case of which the samples were fully oxidized (as opposed to X33CrNiMnN23-8) already



Fig. 1. Samples prepared for the corrosion resistance tests of the valve steel in diesel exhaust gas on a hanger in a glass bowl

Rys. 1. Próbki do badań odporności korozyjnej stali zaworowych w gazach spalinowych oleju napędowego na zawieszce w szklanej łódeczce transportowej

z komory reaktora, chłodzono na wolnym powietrzu do temperatury pokojowej, a następnie czyszczono strumieniem sprężonego powietrza z odpadającej zgorzeliny i ważono z dokładnością 10<sup>-4</sup> g. Odporność korozyjną stali zaworowych w gazach spalinowych oleju napędowego z 5-, 10- i 20procentowym dodatkiem FAME badano metodą cyklicznego pomiaru przyrostu lub ubytku masy utlenianych próbek  $\Delta m$ w odniesieniu do powierzchni początkowej próbek S [g/ cm<sup>2</sup>] oraz czasu utleniania t [godz.] [13]. Natomiast analizę porównawczą odporności korozyjnej badanych stali zaworowych prowadzono, korzystając z wykresu zmiany masy utlenianych próbek w funkcji liczby wstrząsów cieplnych i czasów utleniania [14] (rys. 2).

#### 3. Omówienie wyników badań

Przeprowadzone badania szybkości utleniania stali zaworowych X33CrNiMnN23-8, X50CrMnNiNbN21-9, X53CrMnNiN20-8 i X55CrMnNiN20-8 w gazach spalinowych silnika o zapłonie samoczynnym wykazały, że największą odporność korozyjną w gazach spalinowych oleju napędowego z dodatkiem 5 % FAME wykazała stal o największej zawartości Cr (23,40 %), Ni (7,82 %) i Si (0,63 %) oraz najmniejszej zawartości Mn (3,30%), tj. wysokostopowa austenityczna stal zaworowa X33CrNiMnN23-8, gdzie ubytek średniej masy próbek zwiększył się łagodnie do ok. 0,00034 g/cm<sup>2</sup> po ok. 175 godz. i do 0,01265 g/cm<sup>2</sup> po ok. 350 godz. utleniania w temperaturze 1173 K (rys. 3, krzywa 1). Małą odporność korozyjną w gazach spalinowych oleju napędowego z dodatkiem 5 % FAME wykazały natomiast stale zaworowe X50CrMnNiNbN21-9, X53CrMnNiN20-8 i X55CrMnNiN20-8 o mniejszej w porównaniu do stali X33CrNiMnN23-8 zawartości Cr, odpowiednio: 19,88, 20,50 i 20,30 %, Si odpowiednio: 0,30, 0,30 i 0,17 % i Ni odpowiednio: 3,64, 4,10 i 2,08 % oraz większej zawartości Mn odpowiednio: 7,61, 10,30 i 7,57 %, gdzie próbki w odróżnieniu od stali X33CrNiMnN23-8 uległy całkowitemu utlenieniu już po ok. 75 godzinach utleniania w temperaturze 1173 K (rys.3, krzywe odpowiednio: 2, 3 i 4).

Dalsze badania odporności korozyjnej stali zaworowych wykazały, że zwiększenie zawartości FAME w oleju napędowym z 5 do 10 % nie wywiera istotnego wpływu na odporność korozyjną stali o największej zawartości Cr, Ni, Si i najmniejszej spośród badanych stali zaworowych zawartości Mn, tj. stali zaworowej X33CrNiMnN23-8, gdzie ubytek



Fig. 3. Corrosion resistance of valve steel: 1 – X33CrNiMnN23-8, 2 – X50CrMnNiNbN21-9, 3 – X53CrMnNiN20-8 i 4 – X55CrMn-NiN20-8 in diesel exhaust gas containing 5 % FAME. The samples were oxidized under the conditions of cyclic thermal shocks in the temperature of 1173 K

Rys. 3. Odporność korozyjna stali zaworowych: 1 – X33CrNiMnN23-8, 2 – X50CrMnNiNbN21-9, 3 – X53CrMnNiN20-8 i 4 – X55CrMn-NiN20-8 w gazie spalinowym oleju napędowego z dodatkiem 5 % FAME. Próbki utleniano w warunkach cyklicznych wstrząsów cieplnych w temperaturze 1173 K

after approx. 75 hours of oxidation in the temperature of 1173 K (Fig. 3, curves 2, 3 and 4 respectively).

Further tests of the corrosion resistance of valve steel have shown that an increase in the FAME content in the diesel fuel from 5 to 10 % does not have a significant impact on the corrosion resistance of steel of the highest content of Cr, Ni, Si and the lowest constant of Mn i.e. X33CrNiMnN23-8 for which the decrement of the average mass of the samples under the conditions of cyclic thermal shocks in the temperature of 1173 K increased similarly as in the exhaust gas of the diesel fuel containing 5 % FAME i.e. smoothly, to approx. 0.00012 g/cm<sup>2</sup> after approx. 50 hours and to approx. 0.0436 g/cm<sup>2</sup> after approx. 300 hours of oxidation (Fig. 4, curve 1'). The increase in the FAME content in the diesel fuel to 10 % significantly influenced the corrosion resistance of valve steel of a lower content of Cr, Ni and Si and a higher content of Mn i.e. high-alloy valve steel X50CrMnNiNbN21-9, X53CrMnNiN20-8 and X55CrMnNiN20-8 for which the samples (as opposed to X33CrNiMnN23-8) were entirely oxidized already after approx. 50 hours of heating in the temperature of 1173 K, i.e. in the time approx. 1/3 shorter than was the case for the diesel fuel containing 5 % FAME (Fig. 4, curves: 2', 3' and 4' respectively).

A further increase in the FAME content in the diesel fuel from 10 to 20%, despite authors' expectations did not have any significant influence on the reduction of the X33CrNiMnN23-8 valve steel corrosion resistance for which the mass of samples decreased identically as in the exhaust gas of the diesel fuel średniej masy próbek w warunkach cyklicznych wstrząsów cieplnych w temperaturze 1173 K zwiększał się podobnie jak w gazie spalinowym oleju napędowego z dodatkiem 5 % FAME, tj. łagodnie do ok. 0,00012 g/cm<sup>2</sup> po ok. 50 godz. i do ok. 0,0436 g/cm<sup>2</sup> po ok. 300 godz. utleniania (rys.4, krzywa 1'). Zwiększenie zawartości FAME w oleju napędowym do 10 % wywarło natomiast duzy wpływ na zmniejszenie odporności korozyjnej stali o mniejszych zawartościach Cr, Ni i Si oraz większych zawartościach Mn, tj. wysokostopowych stali zaworowych X50CrMnNiNbN21-9, X53CrMnNiN20-8 i X55CrMnNiN20-8, gdzie próbki w odróżnieniu od stali X33CrNiMnN23-8 uległy całkowitemu utlenieniu już po ok. 50 godz. wyżarzania w temperaturze 1173 K, tj. w czasie o ok. 1/3 krótszym niż w gazie spalinowym oleju napędowego z dodatkiem 5 % FAME (rys. 4, krzywe odpowiednio: 2', 3' i 4').

Dalsze zwiększenie zawartości FAME w oleju napędowym z 10 do 20 % pomimo oczekiwań nie wywarło istotnego wpływu na zmniejszenie odporności korozyjnej stali X33CrNiMnN23-8, gdzie masa próbek zmniejszała sie identycznie jak w gazie spalinowym oleju napędowego z dodatkiem 5 i 10 % FAME, tj. początkowo łagodnie do ok. 0,00048 g/cm<sup>2</sup> po ok. 50 godz. utleniania i dalej nieco bardziej intensywnie do ok. 0,0437 g/cm<sup>2</sup> po ok. 300 godz. utleniania w temperaturze 1173 K (rys. 5, krzywa 1"). Zwiększenie zawartości FAME w oleju napędowym do 20 % zmniejsza natomiast odporność korozyjną stali



Fig. 4. Corrosion resistance of valve steel: 1 – X33CrNiMnN23-8, 2 – X50CrMnNiNbN21-9, 3 – X53CrMnNiN20-8 i 4 – X55CrMnNiN20-8 in the exhaust gas of the diesel fuel containing 5 and 10 % FAME: (1, 2, 3 and 4) and (1', 2', 3' and 4') respectively. The samples were oxidized under the conditions of cyclic thermal shocks in the temperature of 1173 K

Rys. 4. Odporność korozyjna stali zaworowej: 1 – X33CrNiMnN23-8, 2 – X50CrMnNiNbN21-9, 3 – X53CrMnNiN20-8 i 4 – X55CrMn-NiN20-8 w gazach spalinowych oleju napędowego z dodatkiem 5 i 10 %

FAME odpowiednio: (1, 2, 3 i 4) i (1', 2', 3' i 4'). Próbki utleniano w warunkach cyklicznych wstrząsów cieplnych w temperaturze 1173 K





Fig. 5. Corrosion resistance of the X33CrNiMnN23-8 valve steel in the exhaust gas of the diesel fuel containing 5, 10 and 20 % FAME: 1, 1' and 1" respectively. The samples were oxidized under the conditions of cyclic thermal shocks in the temperature of 1173 K

Rys. 5. Odporność korozyjna stali zaworowej X33CrNiMnN23-8 w gazie spalinowym oleju napędowego z dodatkiem 5, 10 i 20 % FAME odpowiednio: 1, 1'i 1". Próbki utleniano w warunkach cyklicznych wstrząsów cieplnych w temperaturze 1173 K

containing 5 and 10 % FAME i.e. initially smoothly to approx. 0.00048 g/cm<sup>2</sup> after approx. 50 hours of oxidation and then a bit more intensely to approx. 0.0437 g/cm<sup>2</sup> after approx. 300 hours of oxidation in the temperature of 1173 K (Fig. 5, curve 1"). The increase in the FAME content in the diesel fuel to 20 % did, however, reduce the corrosion resistance of the X50CrMn-NiNbN21-9, X53CrMnNiN20-8 and X55CrMnNiN20-8 valve steel for which the samples of the thickness of approx. 0.85 mm, i.e. thinner than the nominal ones by approx. 15 % were entirely oxidized already after approx. 25 hours of heating in the temperature of 1173 K, i.e. in the time approx. 2/3 shorter than was the case for the exhaust gas containing 5 % FAME (Fig. 7, curve 2, 3 and 4) and in the time approx. 1/2 shorter than was the case for the exhaust gas of the diesel fuel containing 10 % FAME (Fig. 6, curve 2", 3" and 4").

## 4. Conclusions

The conducted tests on the corrosion resistance of valve steel in the exhaust gas of the diesel fuel of different FAME content have shown that:

 An increase in the FAME content in the exhaust gas of the diesel fuel from 5 to 10 and 20 % does not have a significant influence on the reduction of the corrosion resistance of steel of a sufficiently high content of Cr (23.40 %), Ni (7.82 %) and Si (0.63 %) and a low content of Mn (3.30 %) i.e. the X33CrNiMnN23-8 valve steel, for which the decrement of average mass of the samples grew smoothly to approx. 0.0126, 0.0436 and 0.0437 g/cm<sup>2</sup> as the oxidation time extended to approx. 350, 300 and 300 hours of heating in the temperature of 1173 K (Fig. 7, point 1, 1' and 1"). X50CrMnNiNbN21-9, X53CrMnNiN20-8 i X55CrMn-NiN20-8, gdzie próbki o grubości ok. 0,85 mm, tj. cieńsze



Fig. 6. Corrosion resistance of valve steel: 2 – X50CrMnNiNbN21-9, 3 – X53CrMnNiN20-8 and 4 – X55CrMnNiN20-8 in the exhaust gas of the diesel fuel containing 5, 10 and 20 % FAME: (2, 3 and 4), (2', 3' and 4') and (2'', 3'' and 4'') respectively. The samples were oxidized under the conditions of cyclic thermal shocks in the temperature of 1173 K

Rys. 6. Odporność korozyjna stali zaworowej: 2 – X50CrMnNiNbN21-9, 3 – X53CrMnNiN20-8 i 4 – X55CrMnNiN20-8 w gazach spalinowych oleju napędowego z dodatkiem 5, 10 i 20 % FAME odpowiednio: (2, 3 i 4), (2', 3'i 4') i (2'', 3'' i 4''). Próbki utleniano w warunkach cyklicznych wstrząsów cieplnych w temperaturze 1173 K



Fig. 7. Corrosion resistance of valve steel: 1 – X33CrNiMnN23-8, 2 – X50CrMnNiNbN21-9, 3 – X53CrMnNiN20-8 i 4 – X55CrMnNiN20-8 in the temperature of 1173 K in the exhaust gas of the diesel fuel containing 5, 10 and 20 % FAME. The samples (2, 3 and 4), (2', 3' and 4') and (2'', 3'' and 4'') were entirely oxidized after 75, 50 and 25 hours of heating respectively. The oxidation process of the samples (1, 1' and 1'')

was discontinued after approx. 350, 300 and 300 hours of heating

Rys. 7. Odporność korozyjna stali zaworowych: 1 – X33CrNiMnN23-8, 2 – X50CrMnNiNbN21-9, 3 – X53CrMnNiN20-8 i 4 – X55CrMn-NiN20-8 w temperaturze 1173 K w gazach spalinowych oleju napędowego z dodatkiem 5, 10 i 20 % FAME. Próbki (2, 3 i 4), (2', 3' i 4') i (2", 3" i 4") uległy całkowitemu utlenieniu odpowiednio po 75, 50 i 25 godz. Wyżarzania, natomiast proces utleniania próbek (1, 1' i 1") przerwano odpowiednio po ok. 350, 300 i 300 godz. wyżarzania 2. An increase in the FAME content in the diesel fuel from 5 to 10 and 20 % and a reduction of the Cr content in the tested valve steel on average to approx. 20.22 %, Ni to approx. 3.27 % and Si to approx. 0.22 % and an increase in the average content of Mn to approx. 8.49 % significantly reduces the corrosion resistance of the X50CrMn-NiNbN21-9, X53CrMnNiN20-8 and X55CrMnNiN20-8 valve steel for which the samples (as compared to the X33CrNiMnN23-8 steel) were entirely oxidized after approx. 75, 50 and 25 hours of heating in the temperature of 1173 K (Fig. 7, point 2, 3 and 4; 2', 3' and 4' and 2'', 3'' and 4'').

## Bibliography/Literatura

- Mrowec S., Werber T.: Modern Sc-Resistant Materials, National Bureau of Standards and National Science Foundation, Washington D.C., 1982.
- [2] Birks N., Meier G.H., Pettit F.S.: Introduction to the high temperature oxidation of metals, Cambridge, University Press, (2009).
- [3] Kofstad P.: High Temperature Corrosion, ed. Elsevier Applied Science, London and New York 1988.
- [4] Adamczyk J.: Metaloznawstwo teoretyczne, cz. 3. Własności mechaniczne. Politechnika Śląska, Gliwice 1989.
- [5] Merkisz J.: Ekologiczne problemy silników spalinowych. Tom I i II. Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 1999.
- [6] Norma PN-EN 10098 1, 2001. Stale i stopy zaworowe w silniku spalinowym.
- [7] Galerie A.: High TemperatureCorrosion of Chromia-forming Iron, Nickel and Cobalt-base Alloys in Shreir's Corrosion, 4th Edition, Elsevier Ltd., Amsterdam, The Nitherland, 2010, vol. 1, pp.583-645.
- [8] Scott C.G., Riga A.T., Hong H.: The erosion-corrosion of nickel-base diesel engine exhaust valves, Wear 181-183 (1995), 485-494.
- [9] Norma PN-EN 14214:2012. Paliwa do pojazdów samochodowych

   Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do silników o
   zapłonie samoczynnym (Diesla) Wymagania i metody badań.
- [10] Agarwal A.K.: Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines, Progress in Energy and Combustion Science, 33 (2007), 233-271.
- [11] Singh B., Korstad J., Sharma Y. C.: A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel blends and its inhibition, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16 (2012), 3401-3408.
- [12] Naumienko D., Singheiser L., Guadakkers W.J.: Oxidation Limited of FeCrAl Based Alloys during Thermal Cyclic, in Proceedinges of an EFC Workshop, Frankfurt/Main 1999, pp. 287-306, by M. Schutze and W.J. Quadakkers.
- [13] Grzesik Z., Adamaszek K., Jurasz Z., Mrowec S.: Corrosion of Valve Steels in Combustion Gases of Diesel Engines under

Mariusz Wisła, MSc. – research in the Engine Research Department, BOSMAL Automotive Research and Development Institute Ltd in Bielsko-Biała.

Mgr Mariusz Wisła – specjalista d/s Badań w Zakładzie Badań Silników, Instytut Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o., Bielsko-Biała. e-mail: mariusz.wisła@bosmal.com.pl



od grubości nominalnej o ok. 15 %, uległy całkowitemu utlenieniu już po ok. 25 godz. wyżarzania w temperaturze 1173 K, tj. w czasie o ok. 2/3 krótszym niż w gazie spalinowym oleju napędowego z dodatkiem 5 % FAME (rys. 7, krzywa 2, 3 i 4) i w czasie o ok. 1/2 krótszym niż w gazie spalinowym oleju napędowego z dodatkiem 10 % FAME (rys. 6, krzywa 2", 3" i 4").

## 4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania odporności korozyjnej stali zaworowych w gazach spalinowych oleju napędowego z różną zawartością FAME wykazały, że:

- 1. Zwiększenie zawartości FAME w oleju napędowym z 5 do 10 i 20 % nie wywiera istotnego wpływu na zmniejszenie odporności korozyjnej stali o odpowiednio dużej zawartości Cr (23,40 %), Ni (7,82 %) i Si (0,63 %) oraz małej zawartości Mn (3,30 %), tj. stali zaworowej X33Cr-NiMnN23-8, gdzie ubytek średniej masy próbek zwiększał się łagodnie odpowiednio do ok. 0,0126, 0,0436 i 0,0437 g/cm<sup>2</sup> wraz ze zwiększeniem czasu utleniania odpowiednio do ok. 350, 300 i 300 godz. wyżarzania w temperaturze 1173 K (rys.7, pkt. 1, 1' i 1'').
- 2. Zwiększenie zawartości FAME w oleju napędowym z 5 do 10 i 20 % i zmniejszenie zawartości Cr w badanych stalach zaworowych średnio do ok. 20,22 %, Ni do ok. 3,27 % i Si do ok. 0,22 % oraz zwiększenie średniej zawartości Mn do ok. 8,49 % wywiera duży wpływ na zmniejszenie odporności korozyjnej stali zaworowej X50CrMnNiNbN21-9, X53CrMnNiN20-8 i X55CrMnNiN20-8, gdzie próbki w odróżnieniu od stali X33CrNiMnN23-8 uległy całkowitemu utlenieniu odpowiednio po ok. 75, 50 i 25 godz. wyżarzania w temperaturze 1173 K (rys. 7, pkt. 2, 3 i 4; 2', 3' i 4' oraz 2", 3" i 4").

Thermal Shock Conditions, Defect and Diffusion Forum Vols. 323-325, Trans Tech Publications, Switzerland, 2012.

[14] Grzesik Z., Mrowec S., Jurasz Z., Adamaszek K.: The behavior of valve materials utilized ion diesel engines under it thermal chock conditions, High Temperature Materials and Processes, Freund Publishing House Ltd. Tel Aviv, Israel, vol.29, Nos. 1-2, 2010.

Andrzej Suchecki, DEng. – Engine Testing Laboratory Manager at BOSMALAutomotive Research and Development Institute Ltd. of Bielsko-Biała, Poland.

Dr inż. Andrzej Suchecki – Kierownik Pracowni Badań Stanowiskowych Silników w Instytucie Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o. w Bielsku-Białej. e-mail: andrzej.suchecki@bosmal.com.pl



Krzysztof Adamaszek, DEng. – doctor in the Material Testing Department, BOSMAL Automotive Research and Development Institute Ltd in Bielsko-Biała.

Dr inż. Krzysztof Adamaszek – adiunkt w Zakładzie Materiałoznawstwa, Instytut Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o., Bielsko-Biała. e-mail: krzysztof.adamaszek@bosmal.com.pl

