

Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ và hàm lượng của hệ phụ gia ức chế ăn mòn đa kim loại lên hiệu quả chống ăn mòn trong môi trường ethylene glycol

Nguyễn Thị Hương*, Nguyễn Ngọc Sơn, Phạm Thị Thu Hạnh,
Nguyễn Văn Đồng, Trịnh Đắc Hoàn

Viện Hóa học-Vật liệu/Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.

*Email liên hệ: nguyenhuong0916@gmail.com.

Nhận bài ngày 14/9/2021; Hoàn thiện ngày 12/11/2021; Chấp nhận đăng ngày 12/12/2021.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.76.2021.98-103>

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu khả năng chống ăn mòn của hệ phụ gia phức hợp (AC-2HM) gồm các phụ gia truyền thống kết hợp các axit hữu cơ lên hệ đa kim loại gồm thép, đồng, nhôm trong môi trường nước ăn mòn. Với hàm lượng phụ gia chiếm 5% cho hiệu quả chống ăn mòn tốt, kết quả nghiên cứu bằng phương pháp điện hóa cho thấy hệ phụ gia có khả năng ức chế ăn mòn lên đến trên 97%-99% trong điều kiện thường. Tại điều kiện nhiệt độ cao, hiệu quả ức chế ăn mòn đạt 89-94%.

Từ khóa: Nước làm mát; Ethylene glycol; Chất ức chế ăn mòn; Phương pháp điện hóa.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nước làm mát được sử dụng để tản nhiệt cho một số bộ phận trong máy móc như động cơ đốt trong, động cơ điện hay các thiết bị điện tử công suất lớn. Trừ những trường hợp có môi trường làm việc đặc biệt, còn lại các hệ nước làm mát thường sử dụng tác nhân chính là dung dịch ethylene glycol (EG) trong nước [1-3]. Điều kiện làm việc thường ở nhiệt độ cao dưới sự có mặt của nhiều kim loại khác nhau dẫn đến sự phân hủy của EG tạo thành các axit hữu cơ như: axit glycolic, axit formic, axit oxalic [1, 4], đây là một trong những vấn đề dẫn đến ăn mòn trở nên rất nghiêm trọng.

Hiện nay, có nhiều nghiên cứu công bố với nội dung chủ yếu tập trung khảo sát, đánh giá hoạt tính chống ăn mòn của một hoặc một số phụ gia lên một hoặc nhiều nền kim loại trong môi trường là dung dịch ethylene glycol/nước. A. Harooni và cộng sự [5] đã nghiên cứu tính chất ăn mòn của dung dịch nước-EG đối với hợp kim 6063 của nhôm bằng phương pháp điện hóa. Kết quả đo đường cong phân cực chỉ ra rằng tốc độ ăn mòn giảm khi tăng hàm lượng EG. Khi nghiên cứu sâu về các cơ chế trên bề mặt kim loại bằng phổ tổng trở điện hóa EIS, nhóm tác giả chỉ ra rằng EG đã tạo thành một lớp màng hấp phụ lên bề mặt của kim loại, nhờ đó hạn chế sự tấn công của các tác nhân ăn mòn lên hợp kim này. J. Zaharieva và cộng sự [6] đã nghiên cứu tính ăn mòn của nhôm kim loại và hợp kim D16AT của chúng trong dung dịch EG (50% thể tích) với sự có mặt của một số axit hữu cơ. Phép thử ăn mòn được xác lập trong điều kiện gia nhiệt lên 130 °C, áp suất 150 kPa và thời gian ngâm 172 giờ. Tính ăn mòn của hệ nghiên cứu được đánh giá bằng sự thay đổi hàm lượng kim loại trong dung dịch. Kết quả nghiên cứu cho thấy với sự có mặt của các axit hữu cơ dẫn đến hàm lượng các kim loại hòa tan vào dung dịch lớn hơn, đặc biệt với axit glycolic. Điều này cho thấy các tác nhân này có thể làm tăng quá trình ăn mòn. Trong một nghiên cứu khác, M. Asadikiya và cộng sự [7] đã nghiên cứu sự ăn mòn của hợp kim nhôm 3303 trong dung dịch nước-EG với sự có mặt của các phụ gia ức chế ăn mòn như: natri diphosphat, natri benzoat, natri tetraborat. Kết quả cho thấy, phụ gia natri diphosphat cho hiệu quả bảo vệ tốt nhất, làm giảm đáng kể tốc độ ăn mòn. Natri benzoat làm tăng quá trình ăn mòn trong khi natri tetraborat hầu như không ảnh hưởng nhiều đến quá trình ăn mòn/ức chế ăn mòn. Đặc biệt, kết quả nghiên cứu trên cũng chỉ ra rằng khi không sử dụng phụ gia, sau khi xử lý nhiệt làm tăng tốc độ ăn mòn khá lớn. Điều này cho thấy dưới tác dụng của nhiệt độ một số axit được tạo thành do quá trình phân hủy nhiệt của EG, là tác nhân gây ăn mòn, khi đó sự có mặt của các kim loại đóng vai trò xúc tác.

Trong nghiên cứu này, hiệu quả ức chế ăn mòn của hệ phụ gia AC-2MH phức hợp nhiều thành phần, kết hợp giữa các chất ức chế ăn mòn vô cơ và các chất ức chế là các axit hữu cơ nhằm bảo vệ nền đa kim loại.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất và thiết bị

- Các hoá chất sử dụng: NaCl, NaHCO₃, Na₂SO₄, Na₂SiO₃, Na₂B₄O₇.10H₂O tolyltriazole, axit 2-ethylhexanoic, ethylethylene glycol của hãng Macklin (Trung Quốc) và Merck (Đức);
- Nước dùng cho pha chế sử dụng nước khử ion có độ dẫn không quá 1 μ S/cm;
- Các mẫu kim loại nghiên cứu gồm thép G 10200 (ký hiệu G), hợp kim nhôm A 23190 (A), đồng đỏ C11000 (C1);
- Thiết bị phân tích điện hóa đa năng Autolab PGSTAT 302N được điều khiển bằng phần mềm Nova 2.1.4 tại Viện Hóa học-Vật liệu;
- Các thiết bị phụ trợ trong phòng thí nghiệm: bếp điện có khuấy từ, bể ổn nhiệt.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Chuẩn bị mẫu

Hệ phụ gia: Hệ phụ gia được pha vào dung dịch gồm 95% EG và 5% nước khử ion theo các tỷ lệ khác nhau: 0%, 3%, 5%, 7% theo khối lượng. Hệ phụ gia AC-2MH có thành phần chính cho trong bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa học hệ phụ gia AC-2MH.

TT	Phụ gia	Công thức hóa học	Phần % khối lượng
1	Natri benzoat	NaC ₆ H ₅ CO ₂	60,0 - 65,0
2	Natri nitrit	NaNO ₂	10,5 -12,5
3	Tolyltriazole	C ₇ H ₇ N ₃	10,0 -12,0
4	Natri nitrat	NaNO ₃	3,5 - 4,0
5	axit 2-ethylhexanoic	C ₈ H ₁₆ O ₂	3,5 - 4,5
6	Natri metasilicat	Na ₂ SiO ₃	1,0 - 1,5
7	Natri borat	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	1,0 - 1,5
8	Phụ gia khác	-	1,0 - 1,5

Nước ăn mòn: Nước ăn mòn được pha chế theo tiêu chuẩn ASTM D 1384, thành phần gồm: 148 mg Na₂SO₄, 165 mg NaCl, 138 mg NaHCO₃ được hòa tan trong 1.000 mL nước khử ion.

Mẫu kim loại nghiên cứu: Mẫu kim loại được chế tạo thành các điện cực tròn, đường kính 0,5 cm, được hàn với dây dẫn và đổ nhựa epoxy. Bề mặt điện cực được đánh bóng bằng giấy nhám có kích thước mịn dần từ 1.200-2.000.

Dung dịch đo ăn mòn: Dung dịch đo ăn mòn gồm hệ phụ gia và nước ăn mòn theo tỷ lệ 1:2 theo khối lượng.

2.2.2. Phương pháp điện hóa

Các phương pháp nghiên cứu điện hóa được thực hiện trên thiết bị Autolab PGSTAT 302N với bộ 3 điện cực: điện cực so sánh (RE) Ag/AgCl; điện cực đối (CE) Pt và điện cực làm việc (WE) làm từ kim loại nghiên cứu.

Phương pháp đo đường cong phân cực: đường cong phân cực được đo trên thiết bị Autolab được điều khiển bởi phần mềm Nova 2.1.4. Khoảng quét: $\pm 0,15$ V so với thế mạch hở (OCP); tốc độ quét 0,001 V/s.

Hiệu quả ức chế ăn mòn (η_p , %) theo phương pháp này được tính theo công thức (1):

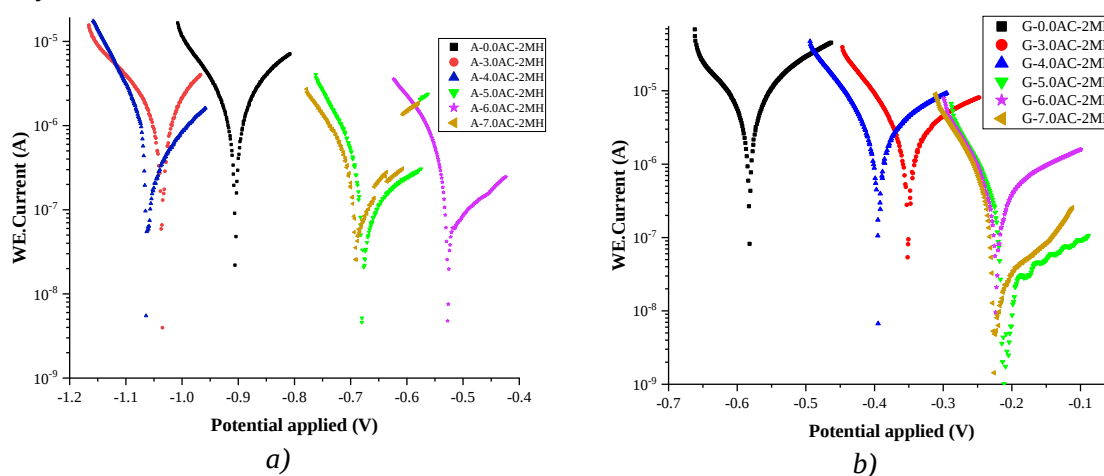
$$\eta_p = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó, i_{corr}^0 và i_{corr} lần lượt là mật độ dòng ăn mòn (A/cm^2) khi không có và có chất ức chế.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

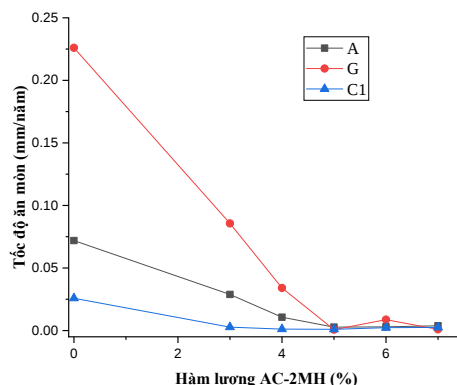
3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia

Dung dịch đo ăn mòn với hàm lượng phụ gia AC-2MH từ 0%, 3%, 5%, 7% theo khối lượng được dùng làm dung dịch điện ly đo ăn để nghiên cứu, khảo sát. Kết quả đo đường cong phân cực trên các điện cực khác nhau được thể hiện trong hình 1. Từ các giản đồ đường cong phân cực cho thấy sự thay đổi hàm lượng phụ gia AC-2MH làm thay đổi thế ăn mòn. Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi tăng hàm lượng phụ gia, thế ăn mòn dịch chuyển về phía dương hơn. Điều đó cho thấy, kim loại khó bị ăn mòn hơn.



Hình 1. Giản đồ đường cong phân cực hợp kim nhôm A(a) và thép G (b) với hàm lượng phụ gia AC-2MH khác nhau.

Đồ thị đường cong phân cực cũng cho thấy, sự suy giảm mật độ dòng ăn mòn khi tăng hàm lượng phụ gia sử dụng. Bằng phép ngoại suy Tafel, số liệu về tốc độ ăn mòn tính được từ các đường cong phân cực được thể hiện như trong đồ thị hình 2. Kết quả tại hình 2, cho thấy phụ gia AC-2MH có hiệu quả rất tốt trong việc ức chế ăn mòn với các hợp kim A, G, C1. Với hàm lượng tối ưu sử dụng đối với hợp kim A và G là 5%, trong khi đó với C1 thì hàm lượng sử dụng khoảng từ 3-4% cũng đã cho hiệu quả ức chế ăn mòn cao nhất. Từ kết quả này, hàm lượng 5% phụ gia AC-2MH cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 2. Ảnh hưởng hàm lượng phụ gia AC-2MH lên tốc độ ăn mòn kim loại.

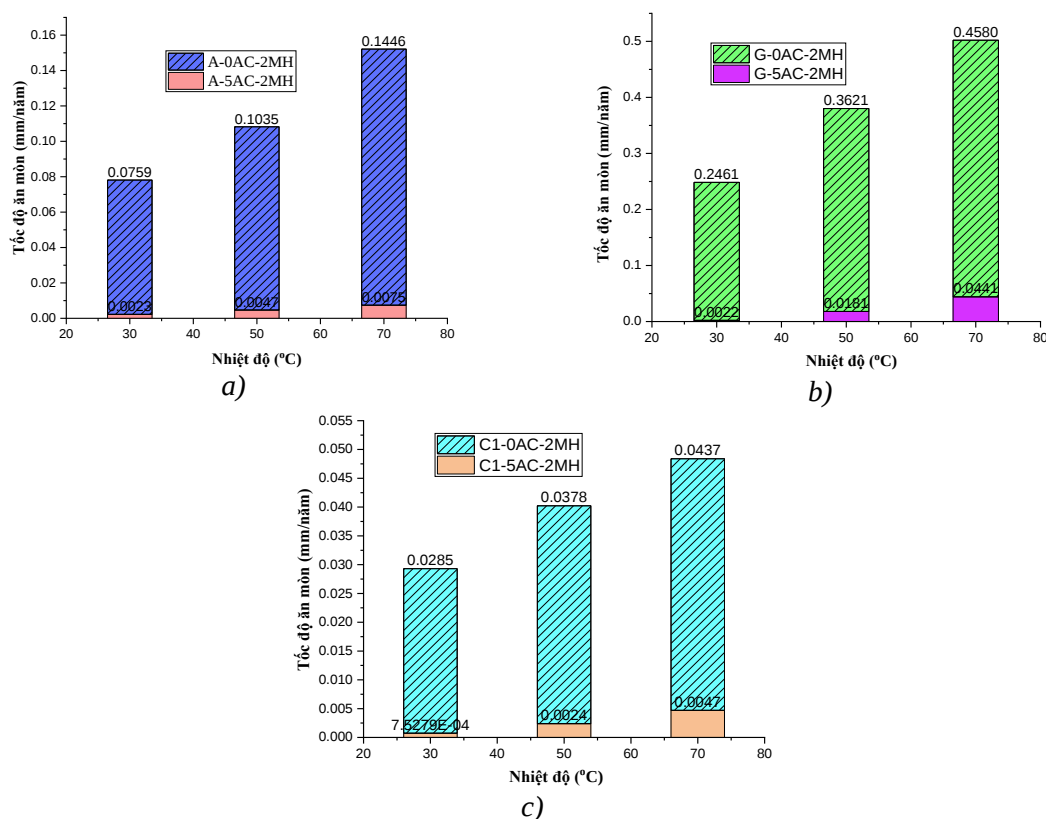
3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Quá trình nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu quả ức chế ăn mòn của phụ gia AC-2MH được tiến hành với hàm lượng 5% phụ gia trong dung dịch EG 95% và được so sánh, đối chiếu với mẫu không sử dụng phụ gia. Vùng nhiệt độ khảo sát từ 30 °C đến 70 °C. Kết quả được chỉ ra như trong các đồ thị hình 3. Sự thay đổi đường cong phân cực khi tăng nhiệt độ từ 30 °C lên 70 °C trong trường hợp có và không có phụ gia AC-2MH của kim loại đồng C1 được thể hiện trong hình 4.

Bảng 2. Hiệu quả bảo vệ của phụ gia AC-2MH theo nhiệt độ.

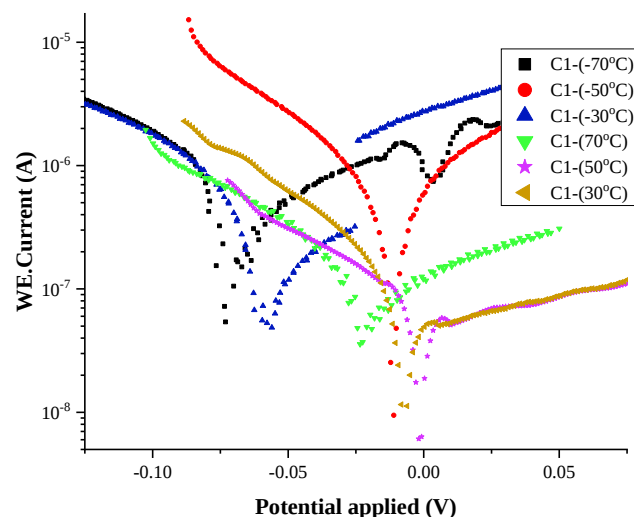
Nhiệt độ, °C	Hiệu quả bảo vệ, %		
	Nhôm A	Thép G	Đồng C1
30	97.0	99.1	97.4
50	95.5	95.0	93.7
70	94.8	90.4	89.2

Từ đồ thị hình 3 có thể nhận thấy rằng, tốc độ ăn mòn của các vật liệu nghiên cứu tăng đáng kể theo nhiệt độ. Khi chưa có phụ gia, tốc độ ăn mòn đối với hợp kim nhôm A tăng từ 0,0759 lên 0,1446 mm/năm khi nhiệt độ tăng từ 30 °C lên 70 °C. Kết quả nghiên cứu đối với thép G là 0,2461 lên 0,4580 mm/năm và đồng C1 là 0,0271 lên 0,0368 mm/năm. Khi được bổ sung phụ gia AC-2MH thì tốc độ ăn mòn giảm đáng kể, mặc dù chúng cũng tăng theo chiều tăng của nhiệt độ. Cụ thể, tốc độ ăn mòn của hợp kim nhôm A tăng từ 0,0023 lên 0,0075 mm/năm, đối với thép G tăng từ 0,0022 lên 0,0041 mm/năm và đối với đồng C1 tăng từ $7,5 \times 10^{-4}$ lên 0,0047 mm/năm khi nhiệt độ tăng từ 30 lên 70 °C. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ ăn mòn trên nền khác nhau của phụ gia được trình bày trong bảng 2.



Hình 3. Sự thay đổi tốc độ ăn mòn theo nhiệt độ khi có và không có phụ gia của hợp kim nhôm A (a), thép G (b) và đồng C1 (c).

Kết quả trong bảng 2 cho thấy, mặc dù hiệu quả bảo vệ của phụ gia AC-2MH giảm khi nhiệt độ tăng, tuy nhiên, phụ gia này luôn cho mức độ bảo vệ xấp xỉ trên 90%. Chỉ có trường hợp đối với đồng C1 hiệu quả bảo vệ đạt 89,2% tại nhiệt độ 70 °C, còn lại trong các trường hợp với nhôm A và thép G đều cho hiệu quả trên 90%. Từ đây, có thể thấy rằng phụ gia AC-2MH có tác dụng bảo vệ kim loại tốt mặc dù trong điều kiện nhiệt độ tăng.



Hình 4. Đường cong phân cực của đồng C1 khi có và không có phụ gia AC-2MH tại các nhiệt độ khác nhau.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu ăn mòn bằng phương pháp đường cong phân cực cho thấy hệ phụ gia phức hợp AC-2MH có hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn tốt cho cả ba kim loại gồm hợp kim nhôm A23190 (A), thép G10200 (G) và đồng C11000 (C1), với hàm lượng cho hiệu quả bảo vệ là 5% trong dung dịch ethylen glycol 95%. Khảo sát hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn đối với 3 nền kim loại trên trong khoảng nhiệt độ từ 30 °C đến 70 °C cho thấy hệ phụ gia này có hiệu quả bảo vệ giảm khi nhiệt độ tăng nhưng vẫn đạt hiệu quả xấp xỉ 90%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. W. G. Lloyd and F. C. Taylor, "Corrosion by and Deterioration of Glycol and Glycol-Amine Solutions," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 46, no. 11, pp. 2407-2416, 1954/11/01 1954.
- [2]. G. Song and D. H. StJohn, "Corrosion of magnesium alloys in commercial engine coolants," *Materials and Corrosion*, vol. 56, no. 1, pp. 15-23, 2005.
- [3]. W. Zhou, N. N. Aung, A. Choudhary, and M. Kanouni, "Evaluation of corrosion resistance of magnesium alloys in radiator coolants," *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 46, no. 4, pp. 386-391, 2011/06/01 2011.
- [4]. G.-L. Song and D. StJohn, "Corrosion behaviour of magnesium in ethylene glycol," *Corrosion Science*, vol. 46, pp. 1381-1399, 06/01 2004.
- [5]. A. Harooni, H. Eskandari, M. H. Maddahy, I. Danaee, and S. Nikmanesh, "Corrosion behavior of 6063 aluminum alloy in ethylene glycol-water solution," *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, vol. 12, pp. 34-44, 12/01 2015.
- [6]. J. Zaharieva, M. Milanova, M. Mitov, L. Lutov, S. Manev, and D. Todorovsky, "Corrosion of aluminium and aluminium alloy in ethylene glycol-water mixtures," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 470, no. 1, pp. 397-403, 2009/02/20/ 2009.
- [7]. M. Asadikiya, Y. Zhong, and M. Ghorbani, "Corrosion Study of Aluminum Alloy 3303 in Water-Ethylene Glycol Mixture: Effect of Inhibitors and Thermal Shocking," *International Journal of Corrosion*, vol. 2019, p. 9020489, 2019/01/10 2019.

ABSTRACT

STUDY ON EFFECT OF TEMPERATURE AND CONTENT
ON EFFECTIVE CORROSION INHIBITOR OF MULTI-METAL ADDITIVE SYSTEM
USED IN ETHYLENE GLYCOL-BASED COOLANT

This work presents the results of research on the anti-corrosion ability of AC-2HM complex additive system consisting of traditional additives combining organic acids on multi-metal systems including steel, copper, aluminum in corrosion water. The results show that the optimal concentration of the additive is 5% of the amount of cooling water. Research results of the electrochemical method show that the additive system has the ability to inhibit corrosion up to over 97%-99% under normal conditions. At high temperatures, the corrosion inhibition efficiency is reduced to 89-94%.

Keywords: Coolant; Ethylene glycol; Corrosion inhibitors; Electrochemical method.