

THỬ NGHIỆM ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG BẢO VỆ CỦA DUNG DỊCH CROMAT TRONG GLYXERIN SỬ DỤNG NIÊM CÁT KÉT LÀM MÁT XE Ô TÔ

HÀ HỮU SƠN, NGUYỄN THỊ YẾN, NGUYỄN VĂN VINH

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Dung dịch ức chế ba thành phần dùng để niêm cát kết làm mát gồm có kali bicromat, natri nitrit và natri photphat đã được nghiên cứu và ứng dụng vào công tác niêm cát dài hạn hệ thống làm mát xe quân sự [1]. Tuy nhiên, việc áp dụng hệ ức chế này tại các đơn vị kho niêm cát xe máy trong thời gian qua cho thấy một số bất cập, trong đó có hiện tượng ăn mòn cổ nhôm, có thể do nhôm hoạt động nhất trong hệ thống và bị ăn mòn điện hóa. Theo tài liệu tiêu chuẩn niêm cát xe máy của Liên bang Nga, hệ dung dịch ức chế cromat trong glyxerin cũng được quy định sử dụng trong công tác bảo quản, niêm cát hệ thống làm mát của ô tô, xe máy quân sự [2, 3]. Ngoài ra, tiêu chuẩn JIS-K 2234:2006 cũng cho phép đánh giá khả năng bảo vệ của dung dịch bảo vệ khi có sự tiếp xúc của các kim loại khác nhau trong hệ thống. Bài báo trình bày những kết quả lựa chọn thành phần của dung dịch cromat trong glyxerin dự kiến dùng để niêm cát hệ thống làm mát cho kết nước xe Zil 131 và sử dụng tiêu chuẩn JIS-K 2234:2006 nhằm thử nghiệm dự báo khả năng bảo vệ kết nước này và các chi tiết kim loại làm từ thép, nhôm hay hợp kim hàn. Từ đó đánh giá khả năng ứng dụng dung dịch cromat trong glyxerin vào công tác niêm cát dài hạn hệ thống làm mát cho xe ô tô quân sự.

2. VẬT TƯ SỬ DỤNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Mẫu kim loại dùng cho các thử nghiệm

Đối tượng nghiên cứu là kết làm mát của xe Zil 131 được chế tạo từ hợp kim đồng - kẽm (còn gọi là đồng thau). Tuy nhiên, với mục đích nghiên cứu là chế tạo hệ niêm cát bảo vệ cho toàn bộ hệ thống làm mát nên đã tiến hành khảo sát với năm loại vật liệu kim loại khác nhau đại diện cho các kim loại được sử dụng trong cấu tạo hệ thống làm mát xe ô tô. Năm loại vật liệu kim loại khác nhau được sử dụng làm các mẫu nghiên cứu có thành phần như sau:

- Đồng thau (lấy từ kết làm mát xe Zil 131) với thành phần %: Zn 35,6476; Cu 64,266; Pb 0,0015; Fe 0,0094; Cr 0,003; As 0,0052; Cd 0,003; Ag 0,0052; tạp chất khác.

- Thép CT3 với thành phần %: Fe 99,238; C 0,084; Mn 0,5214; Si 0,0239; tạp chất khác.

- Đồng đỏ M1 với thành phần %: Cu 99,904; Zn <0,003; Pb 0,0044; Fe <0,008; P 0,0047; Cr 0,0001; S 0,0023; Sn 0,0015; tạp chất khác.

- Nhôm với thành phần %: Al 97,603; Si 0,119; Cu 0,763; Fe 0,321; Mn 0,899; Cr 0,021; Zn 0,016; Ti 0,082; tạp chất khác.

- Hợp kim hàn với thành phần %: Sn 57,837; Pb 41,548; P 0,075; S 0,015; tạp chất khác.

2.2. Các dung dịch niêm cất dùng trong nghiên cứu

Theo tiêu chuẩn, dung dịch dùng cho niêm cất có thể có trong thành phần 2÷6% $K_2Cr_2O_7$, 0,4÷1,5% Na_2CO_3 , 80% glycerin, còn lại là nước. Các dung dịch niêm cất được lựa chọn dùng trong nghiên cứu là glycerin có chứa $K_2Cr_2O_7$, Na_2CO_3 , H_2O , có thành phần như được giới thiệu trong bảng 1.

Bảng 1. Nồng độ thành phần của các dung dịch niêm cất, %

Tên dung dịch	$K_2Cr_2O_7$	Glycerin	Na_2CO_3	H_2O
C1	2	80	1	17
C2	3	80	1	16
C3	4	80	1	15
C4	5	80	1	14
C5	6	80	1	13
C7	5	80	1,5	13,5
C8	5	80	0,8	14,2
C9	5	80	0,4	14,6

2.3. Phương pháp đo đường cong phân cực

Các mẫu đo đường cong phân cực có diện tích 1 cm^2 , được làm sạch và tẩy dầu mỡ. Sau đó được nhúng trong các dung dịch niêm cất khác nhau trong khoảng thời gian 10 phút. Các mẫu được đo trực tiếp trong dung dịch niêm cất để đánh giá đồng ăn mòn của dung dịch trên các loại vật liệu nhằm lựa chọn thành phần dung dịch. Phép đo được thực hiện trên thiết bị Autolab PGSTAT30, khoảng quét thế $\pm 50\text{ mV}$ của E_{cb} , tốc độ quét 5 mV/s .

2.4. Phương pháp thử nghiệm theo JIS-K 2234:2006

Các mẫu kim loại và dung dịch thử nghiệm được chuẩn bị theo đúng yêu cầu của tiêu chuẩn JIS-K 2234:2006. Các mẫu kim loại được xử lý bằng bu-lông, một số mẫu tiếp xúc với nhau thông qua long đen bằng kim loại, được ngâm trong dung dịch thử nghiệm với thành phần gồm 30% dung dịch niêm cất và 70% dung dịch hỗn hợp các muối Na_2SO_4 , $NaCl$, $NaHCO_3$, được gia nhiệt ở 88°C có sự khuấy liên tục trong (336 ± 2) giờ. Mức độ ăn mòn của mỗi kim loại được tính dựa trên sự thay đổi khối lượng các mẫu trước và sau thử nghiệm.

2.5. Đánh giá khả năng bảo vệ kim loại

Tốc độ ăn mòn kim loại ρ đối với từng loại vật liệu sau thử nghiệm được xác định [7]:

$$\rho = \frac{m_0 - m}{S \cdot t} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad [\text{g/m}^2 \cdot \text{h}]$$

Từ ρ tính toán tốc độ ăn mòn theo chiều sâu trung bình P [3]:

$$P = 8,76 \cdot \frac{\rho}{d} \quad [\text{mm/năm}]$$

Trong đó:

8,76 - hệ số chuyển đổi;

S - diện tích bề mặt mẫu, m^2 ;

t - thời gian thử nghiệm mẫu, giờ;

m_0 - khối lượng mẫu kim loại trước thử nghiệm, g;

m - khối lượng mẫu kim loại sau thời gian thử nghiệm t giờ, g;

d - khối lượng riêng của mẫu kim loại, g/cm^3 .

Khối lượng riêng của hợp kim đồng thau, đồng, thép, nhôm và hợp kim hàn lần lượt là $8,2 g/cm^3$; $8,94 g/cm^3$; $7,85 g/cm^3$; $2,7 g/cm^3$ và $7,365 g/cm^3$. Dựa vào thang phân loại độ bền chống ăn mòn của vật liệu kim loại, đánh giá mức độ ăn mòn kim loại trong từng dung dịch niêm cất được tham khảo theo tài liệu [7].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Lựa chọn nồng độ cromat cho dung dịch niêm cất

Kết quả tính giá trị dòng ăn mòn ($i_{\text{ăm}}$) và tốc độ ăn mòn theo chiều sâu P của các mẫu trong dung dịch cromat trong glycerin với hàm lượng cromat từ 2÷6% và glycerin 80% được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Kết quả kiểm tra ăn mòn các kim loại trong các dung dịch cromat với nồng độ khác nhau

Mẫu	Tên dung dịch	$i_{\text{ăm}}$ (A/cm^2)	$P_{\text{mm/năm}}$ ($mm/năm$)	Đánh giá
Thép	C1	2,74E-08	2,13E-04	Siêu bền
	C2	1,26E-08	9,78E-05	Siêu bền
	C3	8,64E-09	6,71E-05	Siêu bền
	C4	3,66E-08	2,85E-04	Siêu bền
	C5	9,16E-08	7,12E-04	Siêu bền
Đồng thau	C1	2,41E-08	2,90E-04	Siêu bền
	C2	9,09E-09	1,09E-04	Siêu bền
	C3	1,93E-08	2,32E-04	Siêu bền
	C4	3,6E-08	4,33E-04	Siêu bền
	C5	6,71E-07	8,07E-03	Độ bền cao
Nhôm	C1	2,69E-08	2,93E-04	Siêu bền
	C2	9,62E-09	1,05E-04	Siêu bền
	C3	4,79E-09	5,22E-05	Siêu bền
	C4	4,57E-09	4,98E-05	Siêu bền
	C5	4,82E-08	5,25E-04	Siêu bền
Hợp kim hàn	C1	2,75E-08	3,62E-04	Siêu bền
	C2	1,10E-08	1,45E-04	Siêu bền
	C3	1,76E-08	2,32E-04	Siêu bền
	C4	2,20E-08	2,89E-04	Siêu bền
	C5	9,77E-08	1,287E-03	Siêu bền

Có thể thấy các dung dịch niêm cất C1÷C5 đều có khả năng chống ăn mòn rất tốt đối với 4 loại kim loại khảo sát. Các kim loại khi bảo quản trong các dung dịch này đều ở mức rất bền, hay các dung dịch cromat này không gây ăn mòn cho các mẫu kim loại nói trên. Khoảng nồng độ từ 3÷5% cromat cho thấy các giá trị $i_{\text{âm}}$ khác biệt không đáng kể đối với cả bốn loại kim loại và thích hợp để bảo vệ đối với tổ hợp các kim loại nói trên. Tuy nhiên để lựa chọn nồng độ phù hợp nhất để bảo vệ cho cả 4 loại kim loại, đặc biệt là đối với hợp kim nhôm thì nồng độ cromat thích hợp là 5%.

3.2. Lựa chọn nồng độ Na_2CO_3 cho dung dịch niêm cất

Kết quả tính giá trị dòng ăn mòn $i_{\text{âm}}$ và tốc độ ăn mòn theo chiều sâu P của các mẫu kim loại trong dung dịch cromat trong glycerin với hàm lượng cromat 5% và Na_2CO_3 với hàm lượng 0,4÷1,5% khối lượng được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Kết quả kiểm tra ăn mòn các mẫu kim loại trong các dung dịch niêm cất với hàm lượng Na_2CO_3 khác nhau

Mẫu	Dung dịch	Na_2CO_3 (%)	$i_{\text{âm}}$ (A/cm ²)	$P_{\text{mm/năm}}$ (mm/năm)	Đánh giá
Nhôm	C7	1,5	1,01E-06	1,10E-02	Độ bền cao
	C4	1,0	4,57E-09	4,98E-05	Siêu bền
	C8	0,8	6,19E-09	6,75E-05	Siêu bền
	C9	0,4	3,52E-08	3,83E-04	Siêu bền
Đồng thau	C7	1,5	2,9E-08	3,48E-04	Siêu bền
	C4	1,0	3,6E-08	4,33E-04	Siêu bền
	C8	0,8	2,09E-08	2,51E-04	Siêu bền
	C9	0,4	5,01E-08	6,02E-04	Siêu bền
Thép	C7	1,5	3,66E-08	2,85E-04	Siêu bền
	C4	1,0	2,81E-08	2,19E-04	Siêu bền
	C8	0,8	3,27E-08	2,54E-04	Siêu bền
	C9	0,4	3,16E-08	2,45E-04	Siêu bền
Hợp kim hàn	C7	1,5	3,3E-08	4,34E-04	Siêu bền
	C4	1,0	2,2E-08	2,89E-04	Siêu bền
	C8	0,8	2,99E-08	3,94E-04	Siêu bền
	C9	0,4	3,51E-08	4,62E-04	Siêu bền

Có thể thấy rằng hàm lượng Na_2CO_3 tối ưu đối với các kim loại khảo sát là 1%. Mỗi dung dịch cromat hóa đều có một giá trị pH thích hợp mà ở đó tốc độ tạo màng cromat hóa đạt cực đại [8]. Hơn nữa, ở khoảng nồng độ đã khảo sát thì ảnh hưởng của hàm lượng Na_2CO_3 đến khả năng chống ăn mòn cho hợp kim nhôm là mạnh nhất (khi lượng Na_2CO_3 tăng đến 1,5% thì khả năng bảo vệ nhôm lại giảm).

Như vậy, qua kết quả đo đường cong phân cực thành phần dung dịch niêm cất phù hợp nhất là: 5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 1% Na_2CO_3 , 80% glycerin và 14% H_2O .

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng bảo vệ của dung dịch niêm cất

Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng chống ăn mòn của dung dịch cromat trong glycerin với hàm lượng tối ưu: 5% cromat, 1% Na_2CO_3 , 80% glycerin, 14% nước cất được trình bày trong bảng 4.

Bảng 4. Kết quả kiểm tra ăn mòn các mẫu kim loại trong các dung dịch niêm cất với nhiệt độ khác nhau

Mẫu	Tên dung dịch	$i_{\text{âm}}$ (A/cm ²)	$P_{\text{mm/năm}}$ (mm/năm)	Đánh giá
Nhôm	5°C	8,71E-09	9,49E-05	Siêu bền
	25°C	6,04E-09	6,58E-05	Siêu bền
	40°C	5,81E-08	6,33E-04	Siêu bền
Đồng thau	5°C	3,57E-08	4,29E-04	Siêu bền
	25°C	3,16E-08	3,80E-04	Siêu bền
	40°C	3,22E-08	3,87E-04	Siêu bền
Thép	5°C	3,88E-08	3,01E-04	Siêu bền
	25°C	3,91E-08	3,04E-04	Siêu bền
	40°C	2,45E-08	1,90E-04	Siêu bền
Hợp kim hàn	5°C	2,11E-08	2,78E-04	Siêu bền
	25°C	2,2E-08	2,89E-04	Siêu bền
	40°C	1,53E-08	2,01E-04	Siêu bền

Có thể thấy rằng ở các nhiệt độ khác nhau thì sự chênh lệch giữa các giá trị $i_{\text{âm}}$ là không đáng kể. Nói cách khác là nhiệt độ ít ảnh hưởng đến khả năng bảo vệ của dung dịch cromat trong glycerin. Chính vì vậy, khi áp dụng bảo quản hệ thống làm mát trên thực tế có thể sử dụng dung dịch ở những điều kiện nhiệt độ khác nhau mà không quan ngại đến chất lượng bảo quản của dung dịch.

3.4. Kết quả thử nghiệm khả năng gây ăn mòn của dung dịch niêm cất cromat trong glycerin khi có sự tiếp xúc của các kim loại

Kết quả thử nghiệm của các mẫu kim loại khi giữa chúng có sự tiếp xúc trong dung dịch cromat trong glycerin theo tiêu chuẩn JIS-K 2234:2006 được trình bày trong hình 3 và hình 4.



Hình 3. Hình ảnh mẫu thử trước khi thử nghiệm trong dung dịch cromat trong glycerin theo JIS-K 2234:2006



Hình 4. Bề mặt mẫu thử sau khi thử nghiệm trong dung dịch cromat trong glycerin theo JIS-K 2234:2006

Về mặt ngoại quan, các mẫu thử sau thử nghiệm đều không có sự thay đổi đáng kể so với trước khi thử nghiệm. Trên bề mặt mẫu không có xuất hiện các điểm ăn mòn. Theo tiêu chuẩn JIS-K 2234:2006, dung dịch niêm cất cromat trong glycerin hoàn toàn đáp ứng chỉ tiêu về ngoại quan.

Bảng 5. Kết quả thử nghiệm JIS-K 2234:2006 đối với dung dịch niêm cất cromat trong glycerin

Tên vật liệu	Tổn hao khối lượng Δm (g)	Thay đổi khối lượng của kim loại (mg/cm^2)	Hiệu suất bảo vệ (%)	Quy định theo JIS-K2234 (mg/cm^2)
Đồng thau	0,0034	0,139	99,6	$\pm 0,15$
Đồng đỏ	0,0020	0,0825	99,8	$\pm 0,15$
Hợp kim hàn	0,0075	0,306	99,3	$\pm 0,30$
Thép	0,0009	0,035	99,9	$\pm 0,15$
Nhôm	0,0040	0,1625	99,6	$\pm 0,30$

Về tốc độ ăn mòn kim loại: Kết quả thử nghiệm cho thấy chỉ số ăn mòn của 5 loại mác kim loại đều thấp hơn hoặc bằng với mức quy định của tiêu chuẩn JIS-K 2234:2006. Hiệu suất bảo vệ đều đạt hơn 99%. Như vậy, dung dịch niêm cất cromat trong glyxerin đáp ứng toàn bộ các chỉ tiêu mà tiêu chuẩn JIS-K 2234:2006 đặt ra cả về mặt ngoại quan cũng như về tổn hao khối lượng trên đơn vị diện tích mẫu thử nghiệm.

Áp dụng cách tính toán và phân loại được nêu trong mục 2.5 để tính toán tốc độ ăn mòn đều theo chiều sâu đối với các dung dịch. Kết quả được đưa trong bảng 6.

Bảng 6. Đánh giá phân loại độ bền chống ăn mòn của các dung dịch niêm cất theo P

Tên kim loại	P (mm/năm)	Đánh giá độ bền
Đồng thau	0,0041	Siêu bền
Đồng đỏ	0,0022	Siêu bền
Hợp kim hàn	0,0072	Siêu bền
Thép	0,0033	Siêu bền
Nhôm	0,0153	Cao

Có thể thấy hầu hết các mẫu kim loại đều không bị ăn mòn, có trạng thái siêu bền theo cách đánh giá về độ bền ăn mòn, ngoại trừ nhôm ở trạng thái có độ bền cao.

Như vậy, tất cả các chỉ số như trạng thái bề mặt mẫu, độ hao hụt khối lượng do ăn mòn và tốc độ ăn mòn đều theo chiều sâu cho thấy dung dịch cromat trong glyxerin thể hiện khả năng bảo vệ kim loại tốt, kể cả trong trường hợp giữa chúng có sự tiếp xúc thuận lợi cho ăn mòn điện hóa.

Chính vì vậy, phương án sử dụng dung dịch niêm cất cromat trong glyxerin để bảo quản hệ thống làm mát có thể là một lựa chọn để niêm cất hệ thống làm mát và tăng cường bảo quản các hợp kim hoạt động mà hệ thống tiếp xúc như nhôm.

4. KẾT LUẬN

Có thể lựa chọn dung dịch với hàm lượng tối ưu là 5% cromat, 1% Na_2CO_3 , 80% glyxerin, 14% nước dùng để niêm cất hệ thống làm mát cho xe Zil 131.

Việc sử dụng sử dụng tiêu chuẩn JIS-K 2234:2006 nhằm đánh giá khả năng dùng để niêm cất cho thấy dung dịch cromat trong glyxerin đáp ứng được các chỉ tiêu về tính chất chống ăn mòn kim loại kể cả khi trong hệ thống giữa các kim loại có tính chất hoạt động khác nhau có sự tiếp xúc.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Quy trình 789/KT, Cục Xe Máy, Tổng Cục kỹ thuật.
2. ГОСТ 9.014-78, Единая система защиты от коррозии и старения. Временная противокоррозионная защита изделий. Общие требования.
3. Министерство обороны СССР, Хранение автомобильной техники и имущества в СА и ВМФ, Руководство.
4. ГОСТ 28084-89, Жидкости охлаждающие низкотемпературные, Общие технические условия.
5. JIS-K 2234:2006, Engine Antifreeze Coolants.
6. ASTM D 1384, Standard Test Method for Corrosion Test for Engine Coolants in Glassware.
7. Trịnh Xuân Sến, *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*, Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội, 2006.
8. Lưu Hoàng Tâm, *Báo cáo luận văn “Khảo sát khả năng ức chế ăn mòn thép và hợp kim đồng bởi một số chất ức chế ăn mòn thương mại trong hệ thống làm mát”*, Đại học Bách Khoa Tp.HCM, 2009.

SUMMARY

TESTING THE PROTECTIVE EFFICIENCY OF CHROMATE - GLYCERIN SOLUTION USED IN PRESERVING AUTOMOTIVE COOLING SYSTEM

This paper investigates the protective efficiency of chromate - glycerin solution used in preserving automotive cooling system. Standard JIS-K 2234:2006 is used as a testing method. The study results show that the chromate - glycerin solution is suitable for long-term preservation of automotive cooling system with highly protective efficiency (> 99%).

Từ khóa: Corrosion, cooling system, chromate-glycerin, ăn mòn, hệ thống làm mát.

Nhận bài ngày 12 tháng 4 năm 2016

Hoàn thiện ngày 12 tháng 6 năm 2016

Viện Độ bền nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga