

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

BỘ GIAO THÔNG VẬN TẢI

TRƯỜNG ĐẠI HỌC GIAO THÔNG VẬN TẢI TP.HCM

----- oOo -----

NGUYỄN ĐÌNH TẤN

**NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NHIÊN
LIỆU BIODIESEL ĐẾN KHẢ NĂNG ĂN MÒN
CÁC CHI TIẾT TRONG ĐỘNG CƠ DIESEL**

CHUYÊN NGÀNH: KỸ THUẬT CƠ KHÍ ĐỘNG LỰC.

MÃ SỐ: 8520116



LV 3564 - 21

LUẬN VĂN THẠC SĨ

HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. PGS.TS HOÀNG ANH TUẤN

TP. HỒ CHÍ MINH 12-2020

Số: 876/QĐ-ĐHGTVT

TP. Hồ Chí Minh, ngày 18 tháng 12 năm 2020

QUYẾT ĐỊNH
Về việc thành lập hội đồng chấm luận văn thạc sĩ

HIỆU TRƯỞNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC GIAO THÔNG VẬN TẢI THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH

Căn cứ Quyết định số 66/2001/QĐ-TTg ngày 26/04/2001 của Thủ tướng Chính phủ về việc thành lập Trường Đại học Giao thông Vận Tải thành phố Hồ Chí Minh;

Căn cứ Quy chế tổ chức và hoạt động Trường Đại học Giao thông vận tải TP. Hồ Chí Minh;

Căn cứ Quy chế đào tạo trình độ thạc sĩ của Trường đại học Giao thông vận tải thành phố Hồ Chí Minh ban hành kèm theo quyết định số 587/QĐ-ĐHGTVT ngày 10 tháng 08 năm 2018 của Hiệu trưởng Trường đại học Giao thông vận tải thành phố Hồ Chí Minh;

Căn cứ Quyết định số: 434/QĐ-ĐHGTVT ngày 18/03/2020 của Hiệu Trưởng Trường Đại Học Giao Thông Vận Tải Thành Phố Hồ Chí Minh về việc giao đề tài tốt nghiệp cho các lớp cao học;

Xét đề nghị của ông Viện Trưởng Viện Đào tạo sau Đại Học,

QUYẾT ĐỊNH:

Điều 1. Thành lập hội đồng chấm luận văn tốt nghiệp chương trình thạc sĩ Ngành Kỹ thuật cơ khí động lực, mã số: 8520116 cho học viên Nguyễn Đình Tấn với đề tài: “Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiên liệu Biodiesel đến khả năng ăn mòn các chi tiết trong động cơ Diesel”, cán bộ hướng dẫn: PGS.TS Hoàng Anh Tuấn gồm các ông bà có tên sau:

- | | | |
|-------------------------|----------------------|---------------------|
| 1. TS. Lê Văn Vang | ĐH GTVT TP. HCM | Chủ tịch Hội đồng; |
| 2. TS. Đỗ Hùng Chiến | ĐH GTVT TP. HCM | Ủy viên, phản biện; |
| 3. TS. Nguyễn Văn Nhanh | ĐH Công nghệ TP. HCM | Ủy viên, phản biện; |
| 4. PGS.TS Lê Hữu Sơn | ĐH Văn Lang | Ủy viên; |
| 5. TS. Nguyễn Thành Sa | ĐH GTVT TP. HCM | Ủy viên, thư ký; |

Điều 2. Hội đồng chấm luận văn tốt nghiệp chương trình thạc sĩ có trách nhiệm thực hiện theo quy chế hiện hành về chấm luận văn.

Điều 3. Các ông (bà) Viện Trưởng Viện Đào Tạo Sau Đại Học, Phụ trách Viện Cơ khí, Trưởng phòng Kế hoạch – Tài Vụ và các ông (bà) có tên trong điều 1 chịu trách nhiệm thi hành quyết định này.

Nơi nhận:

- Như điều 1;
- Lưu: TC-HC, VĐTSDH (M.H).

KT. HIỆU TRƯỞNG

PHÓ HIỆU TRƯỞNG



PGS.TS. Nguyễn Xuân Phương

**LUẬN VĂN ĐƯỢC HOÀN THÀNH TẠI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC GIAO THÔNG VẬN TẢI
THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH**

Cán bộ hướng dẫn khoa học :PGS.TS Hoàng Anh Tuấn

Cán bộ chấm nhận xét 1 : TS Đỗ Hùng Chiến

Cán bộ chấm nhận xét 2 : TS Nguyễn Văn Nhanh

Luận văn thạc sĩ được bảo vệ tại Trường Đại học Giao thông vận tải Tp. HCM
ngày 30 tháng 12 năm 2020

Thành phần Hội đồng đánh giá luận văn thạc sĩ gồm:

(Ghi rõ họ, tên, học hàm, học vị của Hội đồng chấm bảo vệ luận văn thạc sĩ)

- | | |
|-------------------------|---------------------|
| 1. TS. Lê Văn Vang | Chủ tịch Hội đồng; |
| 2. TS. Đỗ Hùng Chiến | Ủy viên, phản biện; |
| 3. TS. Nguyễn Văn Nhanh | Ủy viên, phản biện; |
| 4. PGS.TS Lê Hữu Sơn | Ủy viên, thư ký; |
| 5. TS. Nguyễn Thành Sa | Ủy viên. |

Xác nhận của Chủ tịch Hội đồng đánh giá luận văn và Trưởng Khoa quản lý
chuyên ngành sau khi luận văn đã được sửa chữa.

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG

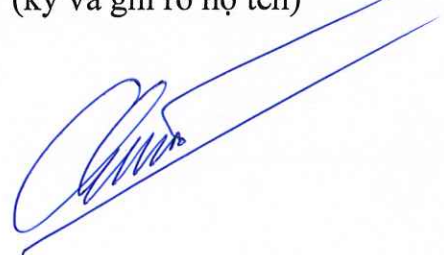
(ký và ghi rõ họ tên)



TS. Lê Văn Vang

VIỆN TRƯỞNG VIỆN CƠ KHÍ

(ký và ghi rõ họ tên)



TS. Đỗ Hùng Chiến

LỜI CẢM ƠN

Trước tiên, tôi xin gửi lời cảm ơn tới thầy hướng dẫn luận văn, PGS.TS Hoàng Anh Tuấn. Thầy đã trực tiếp dẫn dắt, tạo mọi điều kiện, động viên và giúp đỡ tôi hoàn thành tốt luận văn này. Trong suốt quá trình nghiên cứu, không quản ngại thời gian, Thầy đã kiên nhẫn hướng dẫn, trợ giúp và động viên tôi rất nhiều. Sự hiểu biết sâu sắc về kiến thức chuyên môn, cũng như kinh nghiệm của thầy chính là tiền đề giúp tôi hoàn thành luận văn của mình.

Bên cạnh đó, tôi cũng xin chân thành cảm ơn các Quý thầy cô giáo trong Viện cơ khí – Trường Đại học Giao thông vận tải TP Hồ Chí Minh. Trong suốt quãng thời gian học tập tại trường, các thầy cô đã trang bị cho tôi những kiến thức và kỹ năng quý báu. Đó là hành trang tốt nhất để tôi có thể bước đi vững chắc trên con đường sự nghiệp.

Do thời gian cũng như kiến thức còn nhiều hạn chế nên luận văn của tôi không thể tránh khỏi các thiếu sót. Tôi rất mong nhận được sự đóng góp ý kiến từ quý thầy cô và các bạn để luận văn của tôi được hoàn thiện hơn.

Thành phố Hồ Chí Minh, tháng 12/ 2020

Học viên thực hiện



Nguyễn Đình Tấn

LỜI CAM ĐOAN

Tôi cam đoan:

Luận văn “Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiên liệu biodiesel đến khả năng ăn mòn các chi tiết trong động cơ diesel”

1. Là công trình nghiên cứu của bản thân tôi được đúc kết từ quá trình học tập và nghiên cứu dưới sự hướng dẫn của PGS.TS Hoàng Anh Tuấn.

2. Số liệu và kết quả trong luận văn nghiên cứu là trung thực và chưa được công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Tôi cũng xin cam đoan rằng mọi sự giúp đỡ cho việc thực hiện luận văn này đã được cảm ơn và các thông tin trích dẫn trong luận văn đã được chỉ rõ nguồn gốc...

Tôi xin chịu hoàn toàn trách nhiệm về nghiên cứu của mình.

Thành phố Hồ Chí Minh, tháng 12/2020

Học viên thực hiện



Nguyễn Đình Tấn

III
MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN.....	I
LỜI CAM ĐOAN	II
MỤC LỤC	III
DANH MỤC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ.....	VI
DANH MỤC BẢNG BIỂU	VIII
MỞ ĐẦU	IX
1. Tính cấp thiết của đề tài.	IX
2. Mục đích của đề tài.	X
3. Đối tượng và phạm vi.	X
4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn.	XI
5. Bố cục của luận văn.	XI
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ HỆ THỐNG NHIÊN LIỆU CỦA ĐỘNG CƠ	1
1.1. Tổng quan về nhiệm vụ và yêu cầu của hệ thống nhiên liệu của động cơ:.....	1
1.1.1. Nhiệm vụ, yêu cầu và phân loại hệ thống nhiên liệu động cơ Diesel	1
1.1.2. Cấu tạo hệ thống cung cấp nhiên liệu động cơ Diesel.....	2
1.1.3. Nguyên lý hoạt động.....	4
1.2. Tổng quan về vật liệu chế tạo các chi tiết trong hệ thống nhiên liệu của động cơ	8
1.2.1. Tổng quan về vật liệu các chi tiết trong hệ thống.....	8
1.2.2. Khe hở giữa các cặp siêu chính xác và khả năng lọc	8
1.3. Tổng quan về nhiên liệu dùng cho động cơ đốt trong và nhiên liệu sinh học	9
1.4. Nghiên cứu tổng quan về ảnh hưởng của tính chất lý hóa nhiên liệu biodiesel đến khả năng ăn mòn vật liệu trong hệ thống nhiên liệu của động cơ.....	12

1.4.1. Tính chất của nhiên liệu biodiesel	12
1.4.2. Tổng quan về ăn mòn của nhiên liệu diesel sinh học trong động cơ diesel 16	
1.5 Kết luận chương 1	19
CHƯƠNG 2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA QUÁ TRÌNH ĂN MÒN VẬT LIỆU TRONG HỆ THỐNG NHIÊN LIỆU CỦA ĐỘNG CƠ	21
2.1. Nghiên cứu về các dạng ăn mòn, cơ chế ăn mòn đối với vật liệu ...	21
2.1.1. Kim loại đen.....	21
2.1.2. Đồng và hợp kim đồng.....	25
2.1.3. Nhôm và hợp kim nhôm	26
2.1.4. Các dạng ăn mòn vật liệu chính	28
2.2. Ảnh hưởng của ăn mòn hóa học và ăn mòn điện hóa đến khả năng làm việc của hệ thống nhiên liệu.....	38
2.2.1. Do dầu mỡ trong via.....	38
2.2.2. Do khí.....	39
2.2.3. Do vi khuẩn.....	39
2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng ăn mòn vật liệu trong hệ thống nhiên liệu của động cơ.	40
2.3.1. Độ ẩm	41
2.3.2. Ảnh hưởng của chất nhiễm bẩn	42
2.3.3. Cơ chế ăn mòn điện hoá trong môi trường khí quyển	42
2.4. Cơ chế ăn mòn kim loại trong nhiên liệu diesel sinh học.....	43
2.5. Kết luận chương 2	45
CHƯƠNG 3. THỰC NGHIỆM ĐÁNH GIÁ MỨC ĐỘ ĂN MÒN CÁC CHI TIẾT CỦA ĐỘNG CƠ KHI SỬ DỤNG NHIÊN LIỆU SINH HỌC	46
3.1. Quy trình thử nghiệm.....	46
3.1.1. Nhiên liệu thử nghiệm.....	46
3.1.2. Mẫu kim loại thử nghiệm.....	48
3.1.3. Tiến trình thực hiện.....	49
3.2. Kết quả và thảo luận.....	51

3.2.1. Phân tích hàm lượng và thành phần nhiên liệu sinh học	51
3.2.2. Tốc độ ăn mòn.....	52
3.2.3. Cường độ ăn mòn.....	55
3.2.4. Phân tích thành phần kim loại.....	58
3.2.5. Phân tích tổ chức kim loại bề mặt các mẫu	60
3.3. Đề xuất giải pháp giảm thiểu sự ăn mòn kim loại trong nhiên liệu biodiesel	64
3.4. Kết luận chương 3	65
KẾT LUẬN- KIẾN NGHỊ	67
Tài liệu tham khảo.....	69

DANH MỤC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Hệ thống nhiên liệu của động cơ diesel	1
Hình 1.2. Sơ đồ nguyên lý làm việc hệ thống cấp nhiên liệu [6].....	3
Hình 1.3. Sơ đồ hệ thống cấp và phun nhiên liệu	4
Hình 1.4. Sơ đồ hệ thống cấp nhiên liệu động cơ diesel.....	4
Hình 1.5. Sơ đồ hệ thống cấp nhiên liệu động cơ diesel dùng bơm cao áp kiểu dây PE	5
Hình 1.6. Sơ đồ cấu tạo của bơm phân phối VE.....	6
Hình 1.7. Cơ cấu tự động điều chỉnh góc phun sớm.....	7
Hình 1.8. Kết cấu vòi phun nhiên liệu [19].....	9
Hình 1.9. Kích thước hạt nhiên liệu	9
Hình 2.1. Dạng ăn mòn đều	28
Hình 2.2. Giảm độ điện thế của kim loại	29
Hình 2.3. Sơ đồ ăn mòn.....	31
Hình 2.4. Điện thế ăn mòn	32
Hình 2.5. Sự thụ động do chênh lệch về độ thoát khí	32
Hình 2.6. Những chỗ bị che khuất nghèo oxi và bị ăn mòn	33
Hình 2.7. Giảm độ điện thế ăn mòn	34
Hình 2.8. Sự phát triển cơ chế ăn mòn.....	35
Hình 2.9. Ảnh hưởng của các chất nhiễm bẩn đến sự ăn mòn.....	42
Hình 3.1. Các thành phần trong hệ thống nhiên liệu	48
Hình 3.2. Sơ đồ quá trình thử nghiệm và phân tích.....	50
Hình 3.3. Tốc độ ăn mòn các mẫu kim loại ngâm trong 3 nhiên liệu ở nhiệt độ phòng.....	53
Hình 3.4. Tốc độ ăn mòn các mẫu kim loại ngâm trong 3 nhiên liệu ở nhiệt độ 60oC	54
Hình 3.5. Mẫu XRD của (a) nhôm (Al), (b) đồng (Cu) và (c) thép cacbon (MCS) sau khi ngâm trong nhiên liệu diesel (B0) và (d) nhôm (Al), (e) đồng (Cu) và (f) thép cacbon (MCS) sau khi ngâm trong diesel sinh học (B100) ở nhiệt độ phòng và trong 3000 giờ	56

Hình 3.6. Mẫu XRD của (a) nhôm (Al), (b) đồng (Cu) và (c) thép cacbon (MCS) sau khi ngâm trong nhiên liệu diesel (B0) và (d) nhôm (Al), (e) đồng (Cu) và (f) thép cacbon (MCS) sau khi ngâm trong diesel sinh học (B100) ở nhiệt độ 60oC và trong 3000 giờ.....	57
Hình 3.7. Mẫu EDS của đồng (Cu) sau khi ngâm trong nhiên liệu diesel (B0) và diesel sinh học (B100) ở nhiệt độ phòng (a – b) và 60°C (c – d) trong 3000 h.....	58
Hình 3.8. Ảnh SEM của nhôm (Al) sau khi ngâm trong nhiên liệu diesel (B0) và diesel sinh học (B100) ở nhiệt độ phòng và 60°C trong 3000 giờ.....	61
Hình 3.9. Ảnh SEM của đồng (Cu) sau khi ngâm trong nhiên liệu diesel (B0) và diesel sinh học (B100) ở nhiệt độ phòng và 60°C trong 3000 giờ.....	62
Hình 3.10. Ảnh SEM của thép cacbon thấp (MCS) sau khi ngâm trong nhiên liệu diesel (B0) và diesel sinh học (B100) ở nhiệt độ phòng và 60°C trong 3000 giờ.....	63

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. So sánh tính chất của Biodiesel và diesel.....	12
Bảng 1.2. Tính chất của nhiên liệu diesel sinh học.....	13
Bảng 2.1. Giá trị điện thế	25
Bảng 3.1. Tính chất lý hóa của nhiên liệu diesel thử nghiệm.....	46
Bảng 3.2. Tính chất lý hóa của nhiên liệu biodiesel dầu dừa	46
Bảng 3.3. Thành phần các axit béo trong nhiên liệu diesel sinh học dầu dừa	50
Bảng 3.4. Độ thâm nhập của các loại nhiên liệu khác nhau trên mẫu vật liệu bằng cách sử dụng các thử nghiệm ngâm tĩnh trong 3000 giờ và các nhiệt độ ngâm khác nhau.....	53
Bảng 3.5. Phân tích nguyên tố> (EDS) của bề mặt nhôm (Al), đồng (Cu) và thép cacbon (MCS) khi tiếp xúc với nhiên liệu diesel (B0), hỗn hợp diesel sinh học (B20) và diesel sinh học (B100) ở nhiệt độ phòng trong 3000 giờ.....	59
Bảng 3.6. Phân tích nguyên tố> (EDS) của bề mặt nhôm (Al), đồng (Cu) và thép cacbon (MCS) khi tiếp xúc với nhiên liệu diesel (B0), hỗn hợp diesel sinh học (B20) và diesel sinh học (B100) ở nhiệt độ 60OC trong 3000 giờ	59

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài.

Hiện nay, ô nhiễm môi trường và sự cạn kiệt của các nguồn năng lượng là những vấn đề đang được mọi quốc gia trên thế giới quan tâm. Sự phát triển mạnh mẽ của nền kinh tế thế giới dẫn tới nhu cầu năng lượng ngày càng tăng và điều tất yếu là tiêu thụ dầu mỏ ngày càng lớn. Một mặt do trữ lượng dầu mỏ có hạn nên nguy cơ cạn kiệt dầu mỏ là điều có thể dự đoán được. Mặt khác, vấn đề ô nhiễm môi trường, phát thải gây hiệu ứng nhà kính sẽ ngày càng gia tăng do sự phụ thuộc vào năng lượng hóa thạch. Việc tìm ra các nguồn năng lượng thay thế, năng lượng tái tạo có ý nghĩa rất quan trọng đối với thế giới nhằm giải quyết các vấn đề ở trên. Nhiên liệu sinh học dùng cho động cơ đốt trong, thay thế cho nhiên liệu hóa thạch truyền thống, được xem là một trong những giải pháp quan trọng và nhận được sự quan tâm lớn của các nước trên thế giới. Nhiên liệu sinh học được định nghĩa là loại nhiên liệu nhận được từ các nguồn tái tạo được như dầu thực vật và mỡ động vật hay sinh khối. Các loại nhiên liệu sinh học có thể kể tên như bio-etanol, bio-diesel, bio-gas, dimetyl ete, bio-oil. Do hầu hết các động cơ đều được thiết kế và chế tạo nhằm đáp ứng việc sử dụng loại nhiên liệu hóa thạch truyền thống. Trong khi các loại nhiên liệu sinh học lại có nguồn gốc khác nhau nên tính chất nhiên liệu có nhiều điểm khác biệt.

Đối với nhiên liệu sinh học, việc sản xuất tại Việt Nam khá phát triển và nguồn nguyên liệu cũng rất phong phú. Tuy nhiên, sử dụng nhiên liệu sinh học chưa được quan tâm nhiều tại Việt Nam. Gần đây, các nhóm nghiên cứu đã chế tạo ra bộ chuyển đổi nhằm sử dụng nhiên liệu sinh học trên máy phát điện, hay việc sử dụng rom rạ để sản xuất ra nhiên liệu thay thế... Tuy nhiên các nghiên cứu chỉ mới tập trung vào vấn đề sử dụng nhiên liệu; cải tiến động cơ sử dụng nhiên liệu sinh học chưa đề cập đến đánh giá tác động ăn mòn trong quá trình làm việc. Tuổi thọ của động cơ được quyết định rất nhiều do quá trình ăn mòn và bảo vệ kim loại.

Với nhiên liệu sinh học, tuy độ axit là nhỏ nhưng cũng sẽ ảnh hưởng đến khả năng chịu ăn mòn của vật liệu, đặc biệt là đối với các chi tiết làm việc trong điều kiện ở nhiệt độ cao. Ở nhiệt độ cao, chi tiết ngoài việc bị phá hủy bởi quá trình oxy hóa do nhiệt độ còn bị phá hủy bởi tính axit có trong nhiên liệu sinh học. Do đó, việc nghiên cứu ảnh hưởng của nhiên liệu sinh học đến mức độ ăn mòn chi tiết làm từ thép là điều cần thiết. Chính vì vậy đề tài tập trung vào nghiên cứu đánh giá tác động của nhiên liệu sinh học đến quá trình ăn mòn của chi tiết và hệ thống nhiên liệu.

2. Mục đích của đề tài.

– Đánh giá khả năng ăn mòn một số vật liệu kim loại của các chi tiết điển hình trong hệ thống nhiên liệu của động cơ (ví dụ như bầu lọc, bơm cao áp...) khi sử dụng nhiên liệu sinh học.

– Để đánh giá hiện tượng ăn mòn trong nghiên cứu này, phương pháp thử nghiệm đối chứng được thực hiện. Trên cơ sở đó, thực hiện thí nghiệm thực kiểm chứng ăn mòn vật liệu được gây ra bởi nhiên liệu Diesel truyền thống và nhiên liệu Biodiesel bằng cách ngâm mẫu vật liệu trong các bể chứa nhiên liệu với cùng điều kiện về thời gian, không gian và điều kiện thí nghiệm.

– Đề xuất một số giải pháp chống ăn mòn cho các chi tiết trên trong trường hợp xảy ra ăn mòn.

– Các mẫu vật liệu sau khi được ngâm trong thời gian 3000 giờ sẽ được lấy ra, vệ sinh sạch sẽ và lần lượt được đo cường độ dòng ăn mòn, tốc độ ăn mòn bằng bằng các kỹ thuật hiện đại. Đồng thời các phân tích XRD, SEM và EDS đã được sử dụng để phân tích thành phần và cấu trúc của mẫu vật liệu tại các điều kiện thử nghiệm khác nhau.

3. Đối tượng và phạm vi.

Đối tượng nghiên cứu của đề tài là các loại nhiên liệu phục vụ cho các động cơ diesel như nhiên liệu diesel thương phẩm (B0), nhiên liệu diesel sinh học (B100) và nhiên liệu hòa trộn B20 (gồm 80% B0 và 20% B100 về thể tích).

Phạm vi nghiên cứu của đề tài là nghiên cứu lý thuyết kết hợp với thực nghiệm làm cơ sở để đánh giá tính tương thích của các vật liệu với các loại

nhiên liệu khác nhau thông qua nghiên cứu ngoại quan và nghiên cứu thực nghiệm với mẫu vật liệu được ngâm thử kiểm chứng sự ảnh hưởng ăn mòn gây ra bởi các loại nhiên liệu đang sử dụng. Chỉ đánh giá tác động của Biodiesel đến các chi tiết trọng động cơ Diesel.

4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn.

Đề tài đã đánh giá khả năng xảy ra ăn mòn khi sử dụng nhiên liệu sinh học đối với chi tiết điển hình trong hệ thống nhiên liệu của động cơ, thông qua kết quả nghiên cứu làm cơ sở định hướng ứng dụng nhiên liệu sinh học với mức hòa trộn cao hơn (B20) vào trong động cơ đốt trong góp phần thực hiện thành công chiến lược sử dụng nhiên liệu sinh học mà chính phủ đã đề ra đến năm 2020.

Đề tài góp phần định hướng cho các nhà sản xuất động cơ cần thay đổi một số thành phần vật liệu trong hệ thống nhiên liệu để đảm bảo tính tương thích tốt của các động cơ khi chuyển đổi sang sử dụng các nhiên liệu sinh học.

5. Bố cục của luận văn.

Luận văn bao gồm các phần như sau:

Mở đầu.

Chương 1: Tổng quan về hệ thống nhiên liệu động cơ.

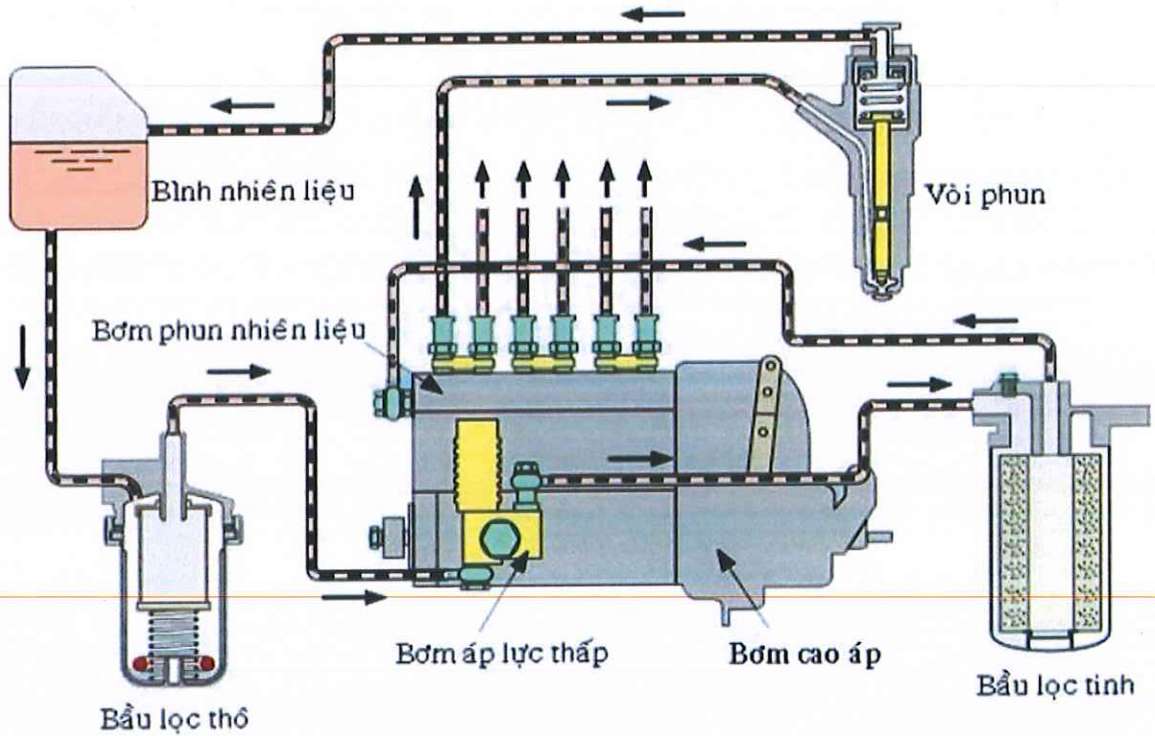
Chương 2: Cơ sở lý thuyết của quá trình ăn mòn vật liệu trong hệ thống nhiên liệu của động cơ.

Chương 3: Thực nghiệm đánh giá mức độ ăn mòn các chi tiết của động cơ khi sử dụng nhiên liệu sinh học.

Kết luận và Kiến nghị.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ HỆ THỐNG NHIÊN LIỆU CỦA ĐỘNG CƠ

1.1. Tổng quan về nhiệm vụ và yêu cầu của hệ thống nhiên liệu của động cơ:



Hình 1.1. Hệ thống nhiên liệu của động cơ diesel

1.1.1. Nhiệm vụ, yêu cầu và phân loại hệ thống nhiên liệu động cơ Diesel

Nhiệm vụ của hệ thống nhiên liệu bao gồm :

Chứa nhiên liệu dự trữ: Đảm bảo cho động cơ hoạt động liên tục trong một thời gian quy định, không cần cấp thêm nhiên liệu, lọc sạch nước và các tạp chất cơ học có trong nhiên liệu.

Cung cấp nhiên liệu cho động cơ: Bơm nhiên liệu áp suất cao tới vòi phun.

Cấp nhiên liệu đúng thời điểm và đúng qui luật thiết kế (từng chu trình ứng với từng chế độ làm việc của động cơ).

Cấp nhiên liệu đồng đều tới các vòi phun, để cấp vào các xy lanh (buồng đốt).

Điều chỉnh thay đổi lượng nhiên liệu cấp cho chu trình một cách dễ dàng và nhanh chóng phù hợp với chế độ làm việc của động cơ.

Các tia nhiên liệu vào xylanh động cơ phải đảm bảo kết hợp tốt giữa số lượng, phương hướng, hình dạng kích thước của tia phun với kích thước và hình dạng của buồng cháy.

Yêu cầu của hệ thống nhiên liệu động cơ Diesel:

Có độ bền và độ tin cậy cao.

Dễ chế tạo, giá thành chế tạo rẻ.

Dễ dàng và thuận tiện trong việc bảo dưỡng, sửa chữa.

Phân loại hệ thống cung cấp nhiên liệu động cơ Diesel:

Hệ thống cung cấp nhiên liệu Diesel sử dụng bơm cao áp loại bơm dĩa.

Hệ thống cung cấp nhiên liệu Diesel sử dụng bơm cao áp loại bơm phân phối.

Hệ thống cung cấp nhiên liệu common rail.

1.1.2. Cấu tạo hệ thống cung cấp nhiên liệu động cơ Diesel

Hệ thống phun nhiên liệu của động cơ diesel có chức năng lọc sạch rồi phun nhiên liệu vào buồng đốt theo những yêu cầu phù hợp với đặc điểm cấu tạo và tính năng của động cơ. Dù có cấu tạo và nguyên lý hoạt động khá đa dạng, nhưng tuyệt đại đa số hệ thống nhiên liệu thông dụng của động cơ diesel đều được cấu thành từ các bộ phận cơ bản sau đây [4]:

Thùng nhiên liệu – bao gồm thùng nhiên liệu hàng ngày và thùng nhiên liệu dự trữ. Thùng nhiên liệu hàng ngày cần có dung tích đảm bảo chứa đủ số nhiên liệu cho động cơ hoạt động liên tục trong một khoảng thời gian định trước.

Bơm thấp áp – bơm có chức năng hút nhiên liệu từ thùng chứa hàng ngày rồi đẩy đến bơm cao áp. Hệ thống nhiên liệu có thể không có bơm thấp áp nếu thùng chứa nhiên liệu hàng ngày được đặt ở vị trí cao hơn động cơ để nhiên liệu tự chảy đến bơm cao áp.

Lọc nhiên liệu – Trong hệ thống nhiên liệu của động cơ diesel có các bộ phận được chế tạo và lắp ráp với độ chính xác rất cao, như : đầu phun, cặp piston-xylanh của bơm cao áp, van tiết hồi. Các bộ phận này rất dễ bị hư hại nếu trong nhiên liệu có tạp chất cơ học. Bởi vậy nhiên liệu phải được lọc sạch trước khi đến bơm cao áp.

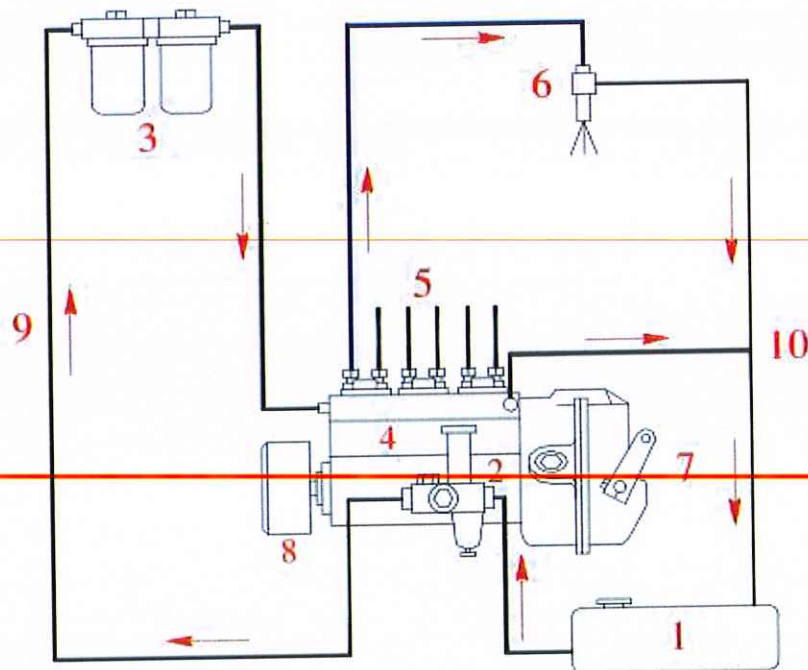
Ống dẫn nhiên liệu – gồm có ống cao áp và ống thấp áp, ống cao áp dẫn nhiên liệu có áp suất cao từ bơm cao áp đến vòi phun, ống thấp áp dẫn nhiên liệu từ thùng chứa đến bơm cao áp và dẫn nhiên liệu hồi về thùng chứa.

Bơm cao áp (BCA) – có các chức năng sau đây :

Nén nhiên liệu đến áp suất rất cao (khoảng 100 – 1500 bar) rồi đẩy đến vòi phun (chức năng nén).

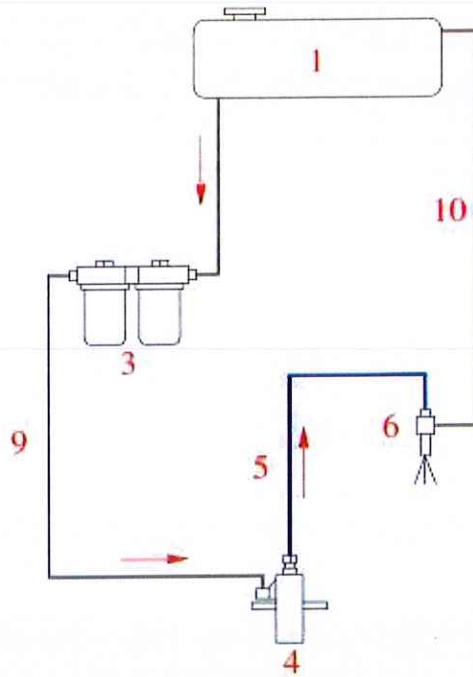
Điều chỉnh lượng nhiên liệu cung cấp vào buồng đốt phù hợp với chế độ làm việc của động cơ (chức năng định lượng).

Định thời điểm bắt đầu và kết thúc quá trình phun nhiên liệu (chức năng định thời).



Hình 1.2. Sơ đồ nguyên lý làm việc hệ thống cấp nhiên liệu [6]

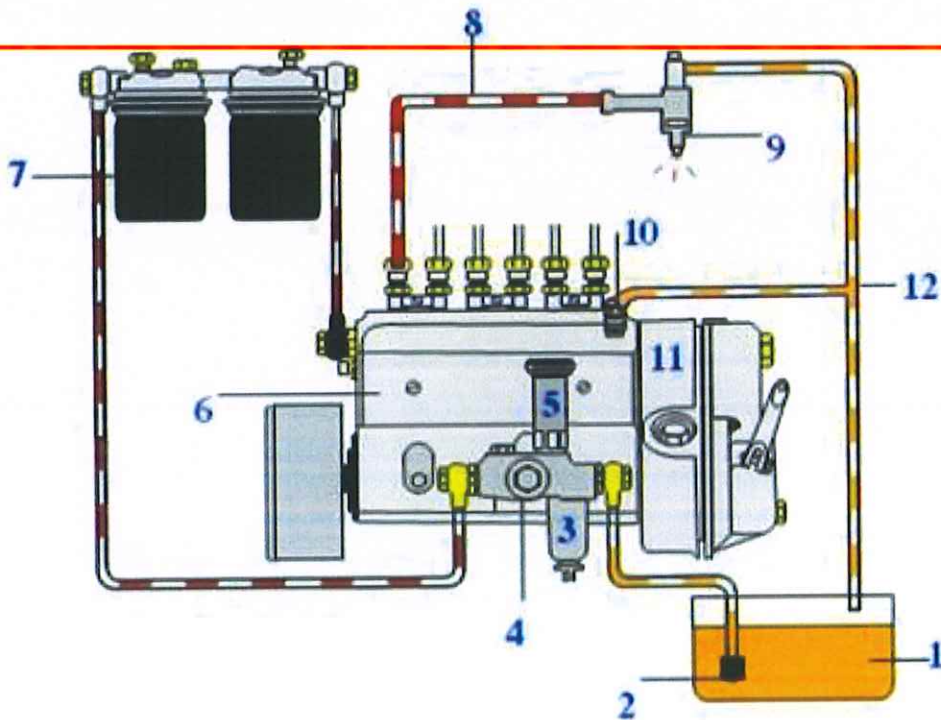
Vòi phun nhiên liệu – Đa số vòi phun nhiên liệu ở động cơ diesel chỉ có chức năng phun nhiên liệu cao áp vào buồng đốt với cấu trúc tia nhiên liệu phù hợp với phương pháp tổ chức quá trình cháy. Ở một số hệ thống nhiên liệu đặc biệt, vòi phun còn có thêm chức năng định lượng và định thời.



Hình 1.3. Sơ đồ hệ thống cấp và phun nhiên liệu

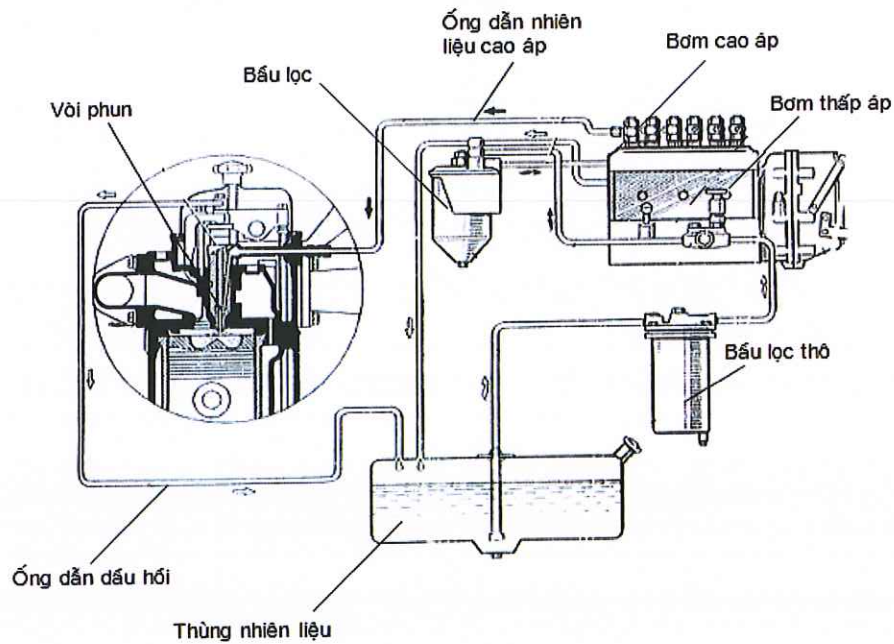
1- Thùng nhiên liệu ; 2- Bơm thấp áp ; 3- Lọc nhiên liệu ; 4- Bơm cao áp ;
 5- ống cao áp ; 6- Vòi phun ; 7- Bộ điều tốc ; 8- Bộ điều chỉnh góc phun sớm ;
 9- Ống thấp áp ; 10- Ống dầu hồi.

1.1.3. Nguyên lý hoạt động



Hình 1.4. Sơ đồ hệ thống cấp nhiên liệu động cơ diesel

Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý làm việc của hệ thống nhiên liệu động cơ diesel dùng bơm cao áp kiểu dây PE.



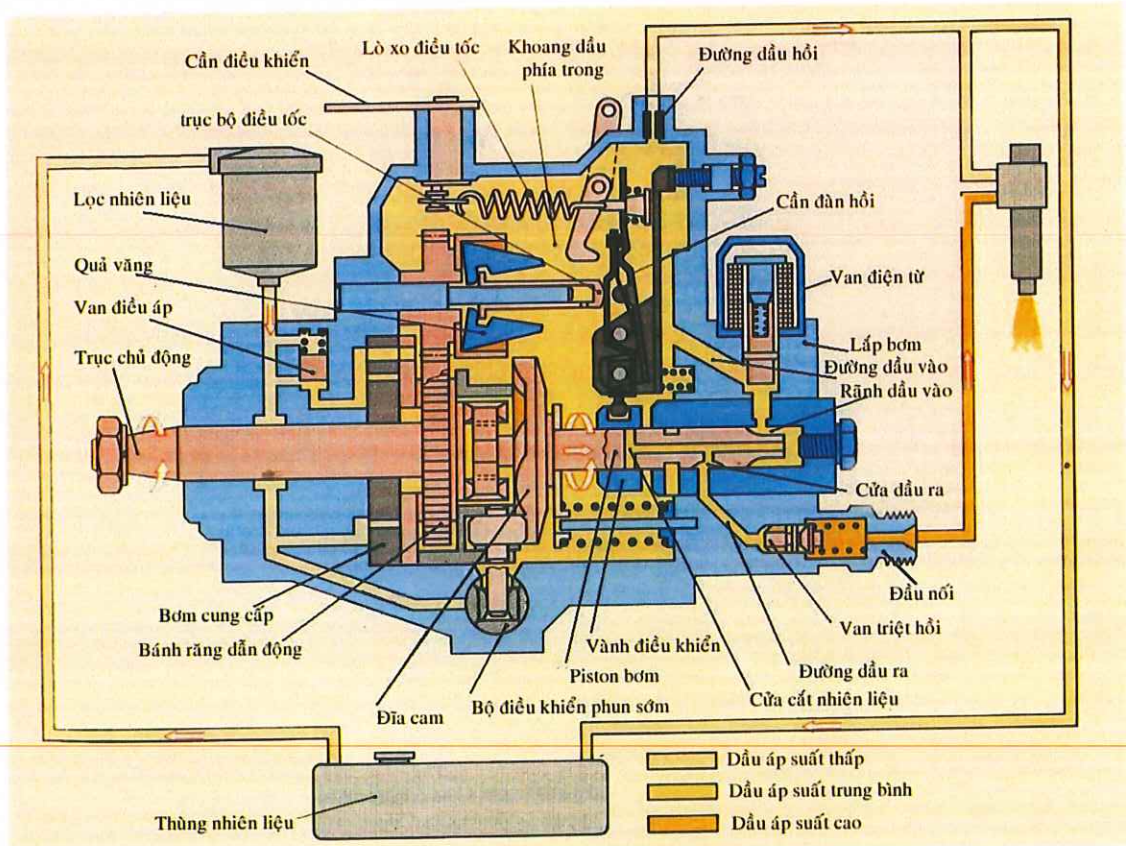
Hình 1.5. Sơ đồ hệ thống cấp nhiên liệu động cơ diesel dùng bơm cao áp kiểu dây PE

Khi động cơ làm việc, trục khuỷu dẫn động cho trục cam của bơm cao áp hoạt động theo, trục cam dẫn động cho bơm thấp áp làm việc, bơm thấp áp hút nhiên liệu từ thùng chứa đẩy lên bầu lọc, qua dây nhiên liệu được lọc sạch một lần nữa. Tiếp đó nhiên liệu được đẩy lên bơm cao áp, đồng thời bơm cao áp hoạt động tạo cho nhiên liệu có áp suất cao $175\text{KG}/\text{cm}^2$ đẩy qua van triệt hồi lên đường ống cao áp đưa ra vòi phun nhiên liệu phun vào trong buồng đốt của động cơ ở cuối kỳ nén

Quá trình hoạt động như vậy cứ diễn ra liên tục theo đúng thứ tự nổ của động cơ.

Trong quá trình làm việc hệ thống nhiên liệu tuyệt đối kín không được lẫn không khí nếu không sẽ không tạo được áp suất cao. Nếu như hệ thống bị lẫn không khí thì cần phải tiến hành xả không khí theo quy trình riêng [19].

Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý làm việc của hệ thống nhiên liệu động cơ diesel dùng bơm cao áp phân phối kiểu VE

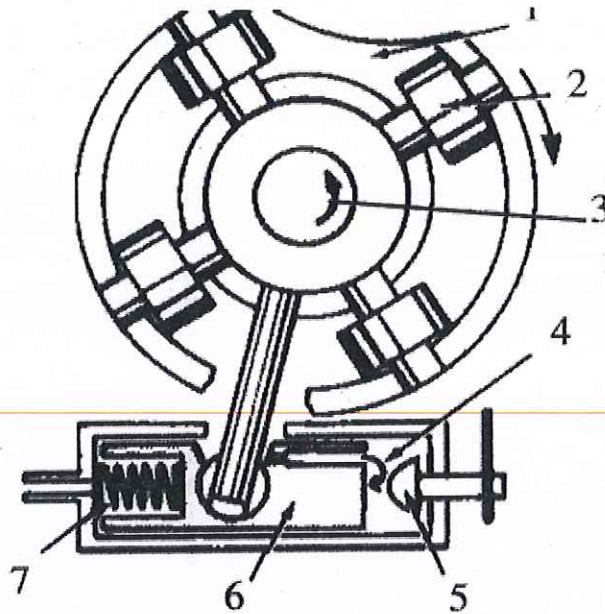


Hình 1.6. Sơ đồ cấu tạo của bơm phân phối VE

Nguyên lý hoạt động của bơm phân phối VE điều chỉnh lượng nhiên liệu cấp bằng van xả nhiên liệu cao áp. Trục 1 được dẫn động từ trục khuỷu động cơ và nhờ khớp chữ thập làm đĩa cam và pít tông bơm quay. Đĩa cam có số vấu cam bằng số xi lanh của động cơ và được các lò điều tốc ép luôn tỳ lên các con lăn, nên đĩa cam vừa quay vừa chuyển động tịnh tiến qua lại mang pít tông chuyển động theo. Số lần chuyển động tịnh tiến qua lại của đĩa cam và pít tông trong một vòng quay bằng số xi lanh động cơ. Chuyển động tịnh tiến qua lại của pít tông thực hiện quá trình hút và bơm nhiên liệu, còn chuyển động quay thực hiện phân phối nhiên liệu đến các xi lanh theo thứ tự làm việc của động cơ.

Khi pít tông đi sang trái (do lò xo điều tốc ép), một rãnh nạp trên đầu pít tông sẽ thẳng với cửa nạp thông với đường nạp, do đó nhiên liệu từ khoang thấp áp được nạp vào không gian phía trên của pít tông cho tới khi pít tông đi

đến điểm chết dưới. Khi pít tông quay đi một góc và chuyển động sang phải (do đĩa cam đẩy), rãnh nạp quay lệch đi khỏi cửa nạp và đầu pít tông đóng cửa nạp, trong khi cửa cấp nhiên liệu trên pít tông quay đến vị trí thẳng với một nhánh phân phối nhiên liệu đến một xi lanh nào đó của động cơ. Pít tông đi sang phải, nhiên liệu trong khoang bị nén đến áp suất cao và đi theo lỗ khoan ở tâm pít tông đến cửa cấp nhiên liệu vào đường nhánh đây mở van cao áp đi đến vòi phun vào buồng cháy của động cơ.



Hình 1.7. Cơ cấu tự động điều chỉnh góc phun sớm

– Quá trình cấp nhiên liệu được tiếp diễn cho tới khi lỗ xả đi ra khỏi mặt trụ bao kín của quả ga 5 (quả ga mở cửa xả). Lúc này nhiên liệu trong không gian theo lỗ xả thoát trở lại khoang thấp áp, làm áp suất trong khoang tụt và van cao áp đóng lại, kết thúc quá trình cấp nhiên liệu. Như vậy, muốn điều chỉnh lượng nhiên liệu cung cấp chu trình khi thay đổi tải của động cơ, chỉ cần thông qua cần điều khiển dịch chuyển quả ga sang trái (giảm tải) hoặc sang phải (tăng tải) để thay đổi thời điểm kết thúc cấp nhiên liệu sớm hay muộn. Sau đó, pít tông lại lặp lại quá trình hút và bơm nhiên liệu như trên nhưng lần này pít tông quay đến vị trí thực hiện cấp nhiên liệu cao áp vào đường phân phối cho xi lanh có thứ tự làm việc tiếp theo. Sau một vòng quay của pít tông, lần lượt tất cả các xi lanh đều được cấp nhiên liệu.

1.2. Tổng quan về vật liệu chế tạo các chi tiết trong hệ thống nhiên liệu của động cơ

1.2.1. Tổng quan về vật liệu các chi tiết trong hệ thống

Tất cả các chi tiết, cụm chi tiết trong hệ thống dẫn dầu đều được làm từ vật liệu là kim loại, hợp kim và một số vật liệu phi kim loại khác (các màng lọc, các đường ống dẫn thấp áp...).

Tuy nhiên, tất cả các chi tiết đều chịu ảnh hưởng của quá trình ăn mòn do nhiên liệu và hợp chất trong nhiên liệu gây ra, đặc biệt là dầu mỡ, có chứa nước và các chất ăn mòn hệ thống nhiên liệu dưới dạng không hòa tan vào nhiên liệu, gây hư hỏng chi tiết, cụm chi tiết, ảnh hưởng tới tuổi thọ của các chi tiết, cũng như làm giảm tuổi thọ và năng suất, hiệu quả làm việc của hệ thống cung cấp nhiên liệu của động cơ Diesel. Dẫn đến động cơ làm việc không đạt công suất như mong muốn.

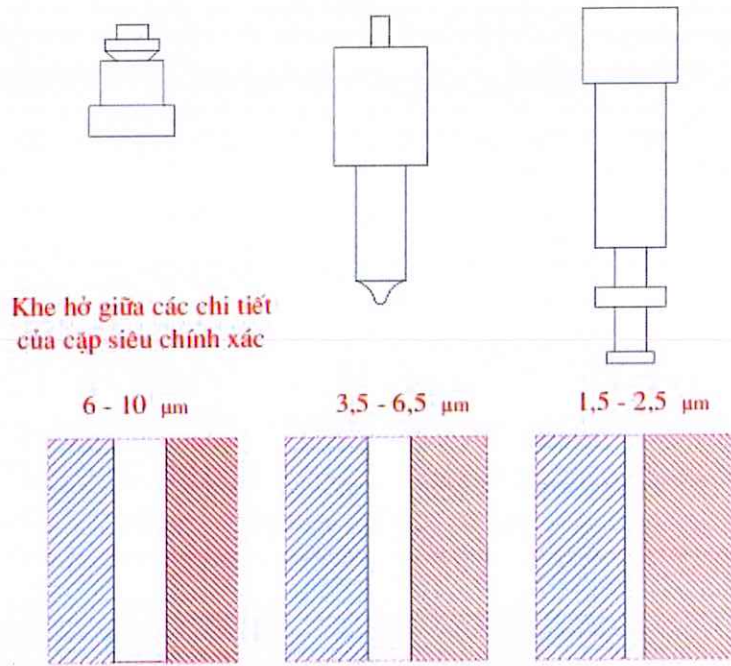
Các dạng ăn mòn gây ra khuyết tật cho các chi tiết trong hệ thống nhiên liệu (có thể nhìn thấy bằng mắt thường và không thể nhìn thấy bằng mắt thường) khá đa dạng và phức tạp. Có những dạng ăn mòn xảy ra hoàn toàn tự nhiên, tuy nhiên cũng có những dạng ăn mòn gây ra bởi điều kiện làm việc, các yếu tố tác động từ môi trường hoặc các chất xúc tác tác dụng trong quá trình làm việc.

1.2.2. Khe hở giữa các cặp siêu chính xác và khả năng lọc

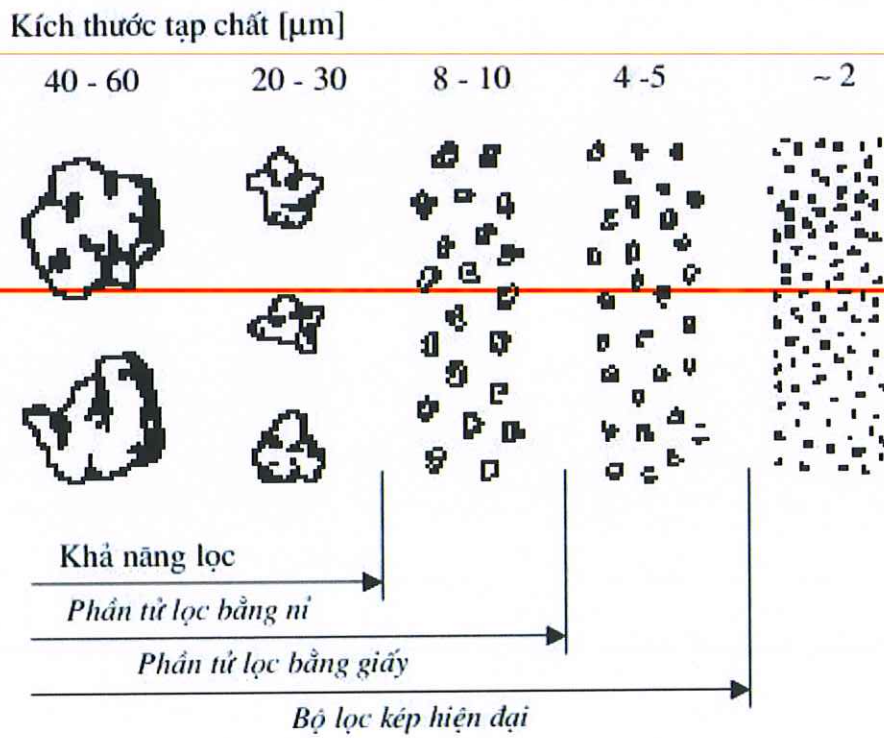
Toàn bộ hệ thống nhiên liệu của động cơ diesel có thể chia thành hai phần được qui ước gọi là : phần cấp nhiên liệu và hệ thống phun nhiên liệu.

– Phần cấp nhiên liệu – còn gọi là Phần thấp áp , bao gồm thùng chứa nhiên liệu, bơm thấp áp, lọc nhiên liệu và ống thấp áp. Chức năng của phần cấp liệu là lọc sạch nhiên liệu rồi cung cấp cho hệ thống phun dưới áp suất xác định.

– Hệ thống phun nhiên liệu (HTPNL) – còn gọi là Phần cao áp , bao gồm bơm cao áp, vòi phun , ống cao áp và các bộ phận điều chỉnh-hiệu chỉnh. HTPNL thực hiện hầu như tất cả các yêu cầu đặt ra đối với quá trình phun nhiên liệu và có ảnh hưởng quyết định đến chất lượng quá cháy [19].



Hình 1.8. Kết cấu vòi phun nhiên liệu [19]



Hình 1.9. Kích thước hạt nhiên liệu

1.3. Tổng quan về nhiên liệu dùng cho động cơ đốt trong và nhiên liệu sinh học

Nhiên liệu sản xuất từ nguồn sinh học có tiềm năng lớn để giải quyết hai vấn đề. Thứ nhất nó là nguồn năng lượng gần như không phát thải khí nhà kính

(CO₂ phát thải ra không khí khi đốt nhiên liệu này sẽ được cây cối hấp thụ trong quá trình quang hợp và phát triển), là nguồn tái tạo (nguồn cung cấp có thể canh tác theo nhu cầu) và có thể trồng trọt ở nhiều môi trường khác nhau [19]. Ngoài ra, nhiên liệu sinh học là phần tổng hợp của “kinh tế sinh học”, nơi nguyên liệu cây cối được đồng thời sử dụng để sản xuất hóa chất đặc dụng và hóa chất công nghiệp, có tiềm năng lớn để thay thế cho các loại hóa chất hiện có xuất xứ từ nguồn hóa thạch. Hiện nay, nhiên liệu sinh học đã có mặt trên thị trường, tuy nhiên vấn đề sống còn là các chính sách hỗ trợ phát triển nhiên liệu sinh học cần phải đồng thời đề cập đến các tác động môi trường, kinh tế và xã hội, đây là những điều kiện cần thiết để loại nhiên liệu này có thể phát triển và đóng góp cho thế giới một cách hiệu quả nhất [19].

Các chất phụ gia cho nhiên liệu rất quan trọng, rất nhiều các chất phụ gia được thêm vào nhiên liệu để cải thiện hiệu quả và chất lượng cháy của nhiên liệu. Một trong các chất phụ gia quan trọng nhất để cải thiện khả năng làm việc của nhiên liệu là chất ô xy hóa (thành phần hữu cơ chứa ô xy) [19]. Nhiều chất có tính ô xy hóa đã được sử dụng làm phụ gia cho nhiên liệu như Methanol, Ethanol, còn Tertiary butyl và Methyl tertiary butyl ether.

Diesel sinh học (Biodiesel) là một loại nhiên liệu lỏng có tính năng tương tự và có thể sử dụng thay thế cho loại dầu diesel truyền thống. Diesel sinh học được điều chế bằng cách dẫn xuất từ một số loại dầu mỡ sinh học (dầu thực vật, mỡ động vật), thường được thực hiện thông qua quá trình chuyển hóa bằng cách cho phản ứng với các loại rượu, phổ biến nhất là methanol.

Mức độ phát thải của Diesel sinh học và Diesel: Theo đánh giá mức độ phát thải các loại khí từ loại dầu diesel sinh học được so sánh với dầu diesel từ dầu mỏ cho thấy hàm lượng khí CO giảm 40%, khí SO₂ giảm 98,5%, khí NO₂ giảm 99,1%. Ưu điểm: Diesel sinh học có nhiều ưu điểm như giảm ô nhiễm môi trường, là chất không độc, dễ bị phân hủy sinh học, sử dụng trực tiếp, kéo dài tuổi thọ cho động cơ.

Hiện nay, nhiên liệu Biodiesel đang được chú trọng phát triển. Một số quốc gia đã tiến hành sử dụng Biodiesel làm nhiên liệu thay thế cho nhiên liệu

xăng dầu cho các phương tiện và thiết bị có động cơ. Điển hình là các nước ở Châu Âu, các quốc gia thuộc khối liên minh EU đặt ra mục tiêu là vào những năm từ 2020, tỷ lệ sử dụng nhiên liệu sinh học chiếm 20% trong số nhiên liệu tiêu thụ cho các động cơ. Còn ở Mỹ, Biodiesel được phối trộn với Diesel ở tỷ lệ 20% thể tích Biodiesel được đưa vào sử dụng.

Biodiesel là chất lỏng có màu vàng hổ phách, được định nghĩa là các mono-alkyl ester của các acid béo mạch dài từ các nguồn nguyên liệu có thể tái sinh được như dầu thực vật, mỡ động vật...

Có bốn phương pháp trong hóa học được sử dụng để giải quyết các vấn đề về độ nhớt cao của các Triglyceride.

- Pha loãng 25 phần dầu mỡ với 75 phần nhiên liệu diesel.
- Vi nhũ tương hóa với các rượu mạch ngắn như methanol, ethanol.
- Nhiệt phân, tạo ra alkane, acid carboxylic và các hợp chất thơm. Bao gồm cả cracking sử dụng chất xúc tác, tạo ra alkane, alkene, cycloalkane và alkylbenzene.

- Transter hóa: Được sử dụng thông dụng nhất để chuyển dầu mỡ động vật thành nhiên liệu Biodiesel hỗn hợp và các alkyl ester của các acid béo, để có thể sử dụng cho động cơ. Transter hóa là phản ứng chuyển hóa ester bằng cách cắt các phân tử tryglyceride, lấy đi phân tử glycerol và thay thế bằng nhóm chức alkyl của rượu. Các loại chất xúc tác sử dụng cho phản ứng transter hóa là xúc tác kiềm (NaOH, KOH, NaOCH₃...), xúc tác acid (H₂SO₄, HCL...) và xúc tác bằng enzym lipase. Rượu thường được sử dụng là methanol, sản phẩm tạo thành là các metyl ester của acid béo với chiều dài của mạch alkyl từ 12 đến 22 nguyên tử carbon. Nước, chất xúc tác, triglyceride và rượu dư, cùng với phụ phẩm glycerin phải được loại ra khỏi hỗn hợp sau phản ứng để thu được nhiên liệu Biodiesel. Glycerin được tinh sạch là một sản phẩm có giá trị trong các ngành công nghiệp mỹ phẩm, thực phẩm và các ngành công nghiệp khác.

Transter hóa được xem là lựa chọn tốt nhất để chuyển hóa dầu mỡ động vật thành nhiên liệu sử dụng được (Biodiesel) và các ưu điểm chính sau đây:

– Các tính chất của alkyl ester rất giống với tính chất vật lý của nhiên liệu Diesel, hơn nữa, methyl hoặc ethyl ester của các acid béo có thể cháy trực tiếp trong các động cơ diesel thông thường mà không yêu cầu phải cải tiến động cơ, và không hình thành cặn lắng.

– Quy trình thực hiện cũng tương đối đơn giản, nên dễ dàng áp dụng vào sản xuất trong công nghiệp.

– Tạo ra phụ phẩm glycerin có nhiều ứng dụng trong các ngành công nghiệp.

Bảng 1.1. So sánh tính chất của Biodiesel và diesel.

Tính chất	Biodiesel	Diesel
Điểm bốc cháy ($^{\circ}\text{C}$).	130	60
Chỉ số cetan	55	44
Lưu huỳnh (PPM)	<15	15
Khối lượng riêng tương đối, 15°C	0.88	0.85
Độ nhớt động học ở 40°C (mm^2/s)	6.0	2.6
Nhiệt trị (Kj/kg)	40600	42700

Trên thế giới, nguồn sinh khối từ các sinh vật là rất dồi dào. Ứng dụng việc trồng trọt các loại thực vật cho tinh dầu để cung cấp nguyên liệu thô cho quá trình sản xuất Biodiesel có nhiều tiềm năng lớn và đang được chú trọng phát triển. Hơn nữa, nếu các sản phẩm như dầu mỡ động vật, đặc biệt là dầu thải chiên rán, từ nấu nướng thải ra ngoài không qua xử lý, sẽ dẫn đến ô nhiễm môi trường nghiêm trọng.

1.4. Nghiên cứu tổng quan về ảnh hưởng của tính chất lý hóa nhiên liệu biodiesel đến khả năng ăn mòn vật liệu trong hệ thống nhiên liệu của động cơ

1.4.1. Tính chất của nhiên liệu biodiesel

Nhiên liệu được chuyển hoá từ nguyên liệu sinh học (dầu thực vật hoặc mỡ động vật), có thành phần chính là các mono-alkyl este của axit béo mạch dài, chưa pha trộn với các loại nhiên liệu khác để sử dụng làm nhiên liệu cho

động cơ diesel, ký hiệu là B100. Để sử dụng diesel sinh học gốc trên động cơ diesel thì tính chất của nó phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

Bảng 1.2. Tính chất của nhiên liệu diesel sinh học

Tên chỉ tiêu	Mức	Phương pháp thử
Hàm lượng este methyl axit béo (FAME), % khối lượng, không nhỏ hơn	96,5	TCVN 7868 (EN 14103)
Nước và cặn, % thể tích, không lớn hơn	0,050	TCVN 7757 (ASTM D 2709)
Độ nhớt động học tại 40 °C, mm ² /s	1,9 - 6,0	TCVN 3171(ASTM D 445)
Tro sulphat, % khối lượng, không lớn hơn	0,020	TCVN 2689 (ASTM D 874)
Lưu huỳnh, % khối lượng, không lớn hơn	0,05	TCVN 7760 (ASTM D 5453)
Trị số xêtan, không nhỏ hơn	47	TCVN 7630 (ASTM D 613)
Trị số axit, mg KOH/g, không lớn hơn	0,50	TCVN 6325 (ASTM D 664)
Độ ổn định ôxy hoá, tại 110 °C, h, không nhỏ hơn	6	TCVN 7895 (EN 14112)
Glycerin tự do, % khối lượng, không lớn hơn	0,020	TCVN 7867 (ASTM D 6584)
Glycerin tổng, % khối lượng, không lớn hơn	0,240	TCVN 7867 (ASTM D 6584)
Phospho, % khối lượng, không lớn hơn	0,001	TCVN 7866 (ASTM D 4951)

Nhiệt trị

Nhiệt trị là nhiệt lượng toả ra khi đốt cháy hoàn toàn một đơn vị khối lượng hoặc một đơn vị thể tích nhiên liệu. Nhiệt trị gồm nhiệt trị cao và nhiệt trị thấp.

Nhiệt trị thấp của nhiên liệu: là nhiệt lượng do 1 kg chất đốt cháy hoàn toàn tạo ra, không kể đến lượng nhiệt toả ra do hơi nước ngưng tụ. Như vậy nhiệt trị thấp của nhiên liệu chính là nhiệt lượng do 1 kg chất đốt cháy hoàn toàn toả ra trong buồng đốt. Kí hiệu: QPH, (kJ/kg)

Nhiệt trị cao của nhiên liệu: là nhiệt lượng do 1 kg chất đốt cháy hoàn toàn tạo ra, có kể đến lượng nhiệt toả ra do hơi nước ngưng tụ. Như vậy nhiệt trị cao của nhiên liệu chính là nhiệt lượng do 1 kg chất đốt cháy hoàn toàn toả ra trong nhiệt lượng kế. Kí hiệu: QPB, (kJ/kg).

Nhiệt độ chớp lửa và nhiệt độ bốc cháy

Nhiệt độ chớp lửa (t_f) là nhiệt độ thấp nhất của nhiên liệu lỏng mà tại đó hơi của nó tạo với không khí trong bình kín thành một hỗn hợp có khả năng bắt cháy khi cho nguồn nhiệt từ bên ngoài vào

Nhiệt độ bốc cháy (t_b) là nhiệt độ mà tại đó nhiên liệu được đốt nóng trong điều kiện theo tiêu chuẩn bị bắt cháy khi châm ngọn lửa và cháy không dưới 5s. Nhiệt độ bốc cháy của sản phẩm dầu mỏ thường cao hơn nhiệt độ chớp lửa khoảng (30-40)°C.

Nhiệt độ vẫn đục và nhiệt độ đông đặc

Nhiệt độ vẫn đục (t_c) là nhiệt độ mà tại đó nhiên liệu lỏng bắt đầu vẫn đục do sự kết tinh nước và những chất khác.

Nhiệt độ đông đặc (t_p) là nhiệt độ tại đó nhiên liệu lỏng mất tính lưu động. Đối với nhiên liệu có nhiệt độ vẫn đục và đông đặc cao, cần có biện pháp sấy nóng để tránh làm tắc các bộ phận lọc và khó bơm chuyển.

Số cetan

Là đại lượng đánh giá tính tự bốc cháy của nhiên liệu bằng cách so sánh nó với nhiên liệu chuẩn. Về trị số, là số phần trăm thể tích của chất n-Xetan ($C_{16}H_{34}$) có trong hỗn hợp với chất α -metylnaphtalen ($C_{11}H_{10}$) nếu hỗn hợp

tương đương với nhiên liệu thí nghiệm về tính bốc cháy. Xetan là một hydrocacbon loại parafin thường có tính bốc cháy rất cao, người ta quy ước số xetan của nó bằng 100. Do đó, đối với động cơ cháy cưỡng bức, số xetan có ảnh hưởng trực tiếp đến diễn biến quá trình cháy ở động cơ và qua đó ảnh hưởng đến các chỉ tiêu chất lượng của động cơ. Số xetan nếu cao quá sẽ gây lãng phí nhiên liệu, nếu quá thấp sẽ dễ gây ra hiện tượng kích nổ.

Độ nhớt

Là đại lượng đặc trưng cho khả năng kháng lại tính chảy của chất lỏng. Độ nhớt của nhiên liệu càng cao càng không có lợi khi sử dụng vì nó làm giảm việc phun tơi, khả năng phân tán khi được phun vào thiết bị để đốt cũng như làm tăng khả năng lắng cặn trong thiết bị, khiến cho nhiên liệu và không khí không thể hoà trộn đồng đều. Độ nhớt tỉ lệ nghịch với nhiệt độ, nhiệt độ càng cao, độ nhớt càng giảm và ngược lại. Độ nhớt của dầu sinh học gấp khoảng từ 10 đến 17 lần độ nhớt của nhiên liệu D2.

Khối lượng riêng

Là một đặc tính về mật độ của chất đó, là đại lượng đo bằng thương số giữa khối lượng m của chất ấy (nguyên chất) và thể tích V .

Sức căng bề mặt

Là lực căng trên một đơn vị chiều dài cắt ngang bề mặt. Do đó, khi sức căng bề mặt của nhiên liệu lớn, sự phun sương sẽ kém nên ảnh hưởng xấu đến chất lượng quá trình cháy của động cơ. Sức căng bề mặt tỉ lệ thuận với độ nhớt và tỉ lệ nghịch với nhiệt độ

Tính bay hơi của nhiên liệu

Quyết định một phần quan trọng của quá trình cháy của nhiên liệu trong động cơ. Tính chất bay hơi quyết định đến tốc độ bay hơi, mức độ bay hơi hoàn toàn và khả năng hòa trộn với không khí khi phun sương trong điều kiện công tác cụ thể của buồng đốt động cơ diesel. Nếu sử dụng nhiên liệu có tính bay hơi tốt thì sau khi được phun sương vào xi lanh thì nó sẽ trộn hòa tốt với không khí và kết quả là quá trình cháy được bảo đảm. Việc sử dụng nhiên liệu có tính bay hơi kém thì sẽ làm xuất hiện khả năng hiện tượng cháy không hoàn toàn, làm

lãng phí nhiên liệu và giảm hiệu suất. Các yếu tố ảnh hưởng tới tính bay hơi: độ nhớt, khối lượng riêng, sức căng bề mặt và nhiệt độ môi trường.

1.4.2. Tổng quan về ăn mòn của nhiên liệu diesel sinh học trong động cơ diesel

Ô nhiễm không khí trên toàn cầu là một vấn đề vô cùng nghiêm trọng mà nguyên nhân chủ yếu là do khí thải của động cơ đốt trong (ICE) sử dụng nhiên liệu hóa thạch cho các phương tiện giao thông. Bên cạnh đó, nhu cầu năng lượng được dự báo sẽ tăng 40% vào năm 2030, tương đương 16,8 tỷ tấn mỗi năm [4] [32], trong khi nguồn nhiên liệu khoáng ngày càng cạn kiệt. Để chống lại những vấn đề trên, hai giai đoạn liên quan đến ICE đã được trình bày như những giải pháp quan trọng, giai đoạn đầu là thiết kế động cơ và giai đoạn thứ hai là tìm kiếm và sử dụng nhiên liệu thay thế [6] [18]. Cả hai giai đoạn này đều nhấn mạnh đến việc tìm ra cách giảm lượng khí thải độc hại và cải thiện hiệu suất của động cơ [19]. Các nguồn nhiên liệu sinh học đã được coi là nhiên liệu tiềm năng vì đặc tính tái tạo và những ưu điểm dễ nhận thấy, nhiên liệu sinh học được chia thành hai loại dựa trên nguồn gốc, là nhiên liệu sinh học từ dầu thực vật và nhiên liệu sinh học dựa trên mỡ động vật. và nhiên liệu sinh học dựa trên sinh khối [17][21]. Trong số nhiên liệu dựa trên sinh học, một số nhà nghiên cứu về nguyên liệu sản xuất diesel sinh học và việc sử dụng diesel sinh học cho động cơ diesel đã được nghiên cứu. Rõ ràng, nhiên liệu sinh học đã và đang có nhiều lợi thế so với nhiên liệu hóa thạch [20][30]. Tuy nhiên, một số thách thức liên quan đến việc sử dụng diesel sinh học như ăn mòn, hiện tượng ăn mòn tribo và không ổn định do tiếp xúc với kim loại từ các bộ phận cơ khí và hệ thống cung cấp nhiên liệu, cũng như một số yếu tố môi trường khác cũng phải được xem xét [2] [8][25].

Theo ý kiến của Nernst, tất cả các nguyên tố kim loại đều có xu hướng di chuyển vào dung dịch. Tuy nhiên, khối lượng của các chất kim loại hoặc mức độ ăn mòn khác nhau và khác nhau đối với kim loại mòn hoặc ion kim loại, chúng phụ thuộc vào mức độ mài mòn và khả năng oxy hóa, cũng như các điều kiện vận hành và phổ biến khác nhau liên quan đến tính chất của nhiên liệu.

Nói chung, sự hiện diện của kim loại trong nhiên liệu có thể dẫn đến sự ăn mòn [28]. Do những nguyên nhân này, trở ngại lớn nhất mà các nhà sản xuất phải đối mặt là sự cố hư hỏng các bộ phận cơ khí của động cơ chạy bằng diesel sinh học. Các bộ phận này bao gồm các bộ phận tĩnh của hệ thống nhiên liệu như thùng nhiên liệu, ống lọc, bơm cấp nhiên liệu, kim phun, đường dẫn nhiên liệu và các bộ phận khác của động cơ như hệ thống xả, ống lót xi lanh. Một số bộ phận chuyển động cũng bị ăn mòn, đó là núm piston, vòng piston, van, pít tông, thanh kết nối ... [15].

Gần đây, các vấn đề liên quan đến khía cạnh ăn mòn khi sử dụng diesel sinh học cho động cơ diesel đã được thử nghiệm nhằm đánh giá khả năng tồn tại của diesel sinh học áp dụng cho động cơ diesel. Sự vắng mặt của hàm lượng lưu huỳnh trong biodiesel được coi là nguyên nhân chính dẫn đến giảm ăn mòn trong thùng chứa nhiên liệu làm từ diesel sinh học [26]. Trong quá trình sản xuất, xúc tác axit hoặc kiềm ở trạng thái đồng thể hoặc dị thể thường được sử dụng để thúc đẩy hiệu quả quá trình este hóa. Một trong những chất xúc tác thường được sử dụng là axit sulfuric, nhưng axit sulfuric, bản thân của nó, cũng tự nhiên truyền đặc tính ăn mòn cho nhiên liệu diesel sinh học. Để khắc phục hiện tượng ăn mòn này, xúc tác axit rắn được đề xuất do chúng dễ dàng tách khỏi diesel sinh học sau quá trình este hóa. Hơn nữa, độ tinh khiết cao là bắt buộc đối với diesel sinh học vì nó ảnh hưởng mạnh đến khả năng tương thích của động cơ diesel. Do đó, các tạp chất từ quá trình ester hóa bao gồm glycerol, axit béo, rượu và chất xúc tác có thể là nguyên nhân cho sự hình thành cặn, ăn mòn và hỏng nhiên liệu. Mặt khác, đặc tính bôi trơn tốt của diesel sinh học so với nhiên liệu diesel hóa thạch dẫn đến việc hòa tan dễ dàng các chất kim loại của các bộ phận cơ khí trong nhiên liệu cũng có xu hướng cao. Điều này buộc phải tìm kiếm các chất ức chế ăn mòn để nâng cao sức bền của động cơ diesel trong việc sử dụng diesel sinh học làm nhiên liệu thay thế [28]. Một đánh giá công phu của Haseeb et al. [15] và đánh giá cụ thể của Sorate và cộng sự [29] liên quan đến ảnh hưởng của dầu diesel sinh học đến độ bền của vật liệu trong các bộ phận động cơ diesel và hệ thống nhiên liệu được chế tạo bằng nhiều loại

vật liệu dựa trên kim loại hoặc hợp kim (chẳng hạn như thép, thép không gỉ, hợp kim đồng / đồng, nhôm / hợp kim nhôm, gang..vv) và các vật liệu phi kim loại (chẳng hạn như chất đàn hồi, nhựa, cao su, gốm sứ ... vv) đã thể hiện sự mạnh mẽ mối quan hệ giữa các tạp chất được tìm thấy trong dầu diesel sinh học, sự suy giảm chất lượng dầu diesel sinh học và độ ăn mòn do quá trình oxy hóa. Do đó, các vấn đề cụ thể liên quan đến sự ăn mòn của vật liệu trong động cơ chạy bằng diesel sinh học cần phải đặt ra.

Dầu diesel sinh học là sản phẩm từ phản ứng este hóa giữa chất béo trung tính (dầu thực vật / mỡ động vật) và alkanol (metanol hoặc etanol). Do đó, về cơ bản, diesel sinh học là este mono-alkyl được oxy hóa với ít nhất hai nguyên tử oxy. Trên thực tế, hiệu suất của phản ứng este hóa không thể đạt 100%, và các loại xúc tác khác nhau bao gồm các loại kiềm đồng thể hoặc xúc tác axit đã được sử dụng để nâng cao hiệu suất phản ứng, cũng như đạt được sản lượng cao. Hiệu suất phản ứng của quá trình este hóa và các loại xúc tác đã sử dụng cùng với các loại diesel sinh học được sản xuất dựa trên tiêu chuẩn EN 14214 yêu cầu khoảng 96,5% lượng este tối thiểu trong dầu diesel sinh học được liệt kê trong Bảng 1.1.

Cặn xúc tác có thể gây ăn mòn các vật liệu khác nhau, đặc biệt là các chất xúc tác axit. Có thể thấy rằng xúc tác kiềm cho hiệu suất phản ứng tạo este cao hơn xúc tác axit. Mặc dù, một số tính chất của diesel sinh học tương tự như của nhiên liệu diesel hóa thạch, tuy nhiên, các vấn đề đáng báo động của diesel sinh học so với nhiên liệu diesel hóa thạch được thể hiện như cấu trúc phân tử, lượng oxy, thành phần phân tử, tính ổn định, tính chất vật lý và đặc biệt là tổng số axit (TAN). Lưu ý rằng, TAN cao là nguyên nhân chính dẫn đến sự xuống cấp của bề mặt kim loại tiếp xúc. Do đó, sử dụng xúc tác kiềm được coi là hợp lý và phù hợp hơn để sản xuất biodiesel, vì xúc tác kiềm có thể làm giảm TAN của biodiesel, ái lực với bề mặt kim loại và ăn mòn. Kết quả nghiên cứu được đưa ra cho thấy ảnh hưởng mạnh mẽ của việc lựa chọn loại chất xúc tác đến năng suất. Cụ thể, chất xúc tác NaOH tốt hơn cho dầu thải, dầu đậu nành, dầu J. curcas và dầu hướng dương, nhưng không tốt hơn từ dầu cọ, dầu dừa do sản

lượng thấp hơn yêu cầu của tiêu chuẩn EN 14214. Do đó, thành phần biodiesel chủ yếu bị ảnh hưởng bởi các loại chất xúc tác, nguyên liệu và quy trình sản xuất.

Xuất phát từ các nghiên cứu tổng quan ở trên, một vấn đề liên quan đến việc nghiên cứu các hành vi ăn mòn của diesel sinh học khi tiếp xúc với các bộ phận trong động cơ là vô cùng cần thiết. Công trình này đã xem xét các tác động của dầu diesel sinh học đối với sự ăn mòn của các bộ phận động cơ, tập trung vào ăn mòn kim loại như đồng và hợp kim đồng, nhôm và hợp kim nhôm, gang, thép cacbon và thép không gỉ. Các cơ chế ăn mòn của đồng, nhôm và thép trong dầu diesel sinh học đã được phân tích. Các phương pháp phân tích phổ biến và tiên tiến được áp dụng để đo mức độ ăn mòn trong thử nghiệm ngâm tĩnh, để xác định sự hình thành sản phẩm thứ cấp trong dầu diesel sinh học và pha mới trong các dải kim loại tiếp xúc với nhiên liệu gốc diesel sinh học, là các kỹ thuật điện hóa dựa trên quang phổ trở kháng điện hóa. như trên Potentiostat / Galvanostat, giảm trọng lượng, tốc độ ăn mòn, SEM / EDS, AAS, EIS, XPS, FT-IR và phổ Raman, đã được giới thiệu. Sử dụng các chất ức chế để chống lại sự ăn mòn cũng đã được đề cập. Cuối cùng, một số nguyên nhân chính gây ăn mòn kim loại trong biodiesel bao gồm sự hiện diện của oxy hòa tan và các sản phẩm oxy hóa, sự thay đổi TAN, sự gia tăng lượng nước hòa tan, sự hiện diện của kim loại, sự thay đổi tính chất của biodiesel đã được trình bày.

1.5 Kết luận chương 1

Diesel sinh học là ứng viên đầy tiềm năng để trở thành nhiên liệu thay thế cho diesel. Nó không chỉ là một nguồn nhiên liệu có thể tái tạo, biodiesel còn có thể phân hủy sinh học, không độc hại, có điểm chớp cháy cao hơn và có lượng khí thải thấp hơn so với diesel truyền thống.

Tuy nhiên, diesel sinh học cũng có một số đặc điểm bất lợi như độ bền oxy hóa kém, đặc tính ở nhiệt độ thấp, đặc tính giống dung môi và có công suất và mô-men thấp hơn một chút và mức tiêu thụ nhiên liệu cao hơn so với diesel. Tính nhạy cảm cao với quá trình oxy hóa hoặc tự oxy hóa của diesel sinh học tạo ra mối quan ngại lớn vì trong quá trình oxy hóa diesel sinh học xuất hiện

nhiều sản phẩm oxy hóa thứ cấp, chẳng hạn như axit hữu cơ, andehit và xeton làm tăng tổng lượng axit và nguy cơ ăn mòn trong hệ thống nhiên liệu và các chi tiết động cơ. Hơn nữa, một số nghiên cứu đã phát hiện ra rằng diesel sinh học có tính ăn mòn cao đối với vật liệu ô tô cao hơn so với nhiên liệu diesel, đặc tính ăn mòn của diesel sinh học được cho là do thành phần axit béo, đặc tính hút ẩm của nó hoặc do các tạp chất còn sót lại. Độ ổn định theo quá trình oxy hóa của diesel sinh học phụ thuộc vào thành phần chất béo của dầu gốc, đặc biệt là trên các axit béo không bão hòa và đa không bão hòa như methyl linoleat (18: 2) và methyl linolenat (18: 3).

Do đó, việc khai thác diesel sinh học trong tương lai phụ thuộc rất nhiều vào khả năng khắc phục những bất tiện xảy ra trong quá trình sử dụng và việc lựa chọn dầu gốc được sử dụng để tổng hợp diesel sinh học có thể ngăn ngừa một số vấn đề liên quan đến diesel sinh học.

CHƯƠNG 2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA QUÁ TRÌNH ĂN MÒN VẬT LIỆU TRONG HỆ THỐNG NHIÊN LIỆU CỦA ĐỘNG CƠ

2.1. Nghiên cứu về các dạng ăn mòn, cơ chế ăn mòn đối với vật liệu

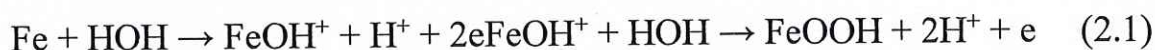
2.1.1. Kim loại đen

a) Thép cacbon thấp

Thép cacbon thấp là hợp kim của sắt chứa một lượng cacbon từ 0,05 ÷ 1%. Thép cacbon thấp được dùng rất rộng rãi trong ngành xây dựng vì giá thành thấp, dễ tạo hình. Kim loại này không bền, chống ăn mòn kém trong môi trường không khí, trong đất cũng như trong nước tự nhiên và nó thường phải được bảo vệ.

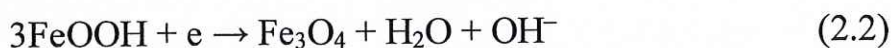
Trong không khí khô thép này không bị ăn mòn vì có lớp màng mỏng chặt sắt oxit bảo vệ, nhưng ở nhiệt độ cao bị ăn mòn. Trong không khí ẩm ở nhiệt độ thường, trên bề mặt thép có màng nước xảy ra, phản ứng ăn mòn theo cơ chế điện hoá:

Phản ứng anot:

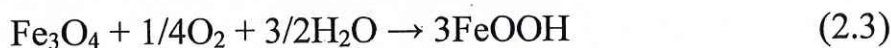


Phản ứng này không chế sự ăn mòn thép trong khí quyển.

Phản ứng catot:



Tiếp theo sản phẩm Fe_3O_4 tác dụng với oxi và nước:



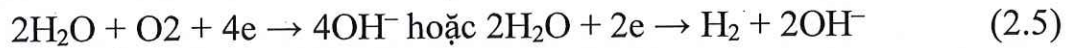
Có ý kiến cho rằng, trong không khí sản phẩm ăn mòn thép là FeOH^+ và OH^- sẽ tác dụng với oxi và nước để tạo thành hydroxit, oxit sắt (II) và oxit sắt (III) và chúng tạo thành lớp gỉ sắt.

Theo thời gian gỉ sắt phát triển thành các lớp xốp và làm giảm tốc độ ăn mòn thép. Nếu trong không khí có tạp chất, ví dụ Cl^- ở vùng ven biển, sự hấp thụ Cl^- của các lớp gỉ làm thay đổi hình thái lớp gỉ, đôi khi làm tăng tốc độ ăn mòn thép.

Sự có mặt của SO_2 trong khí quyển có thể bị hấp thụ bởi các lớp gỉ và dẫn đến sự axit hoá các lớp gỉ, làm tăng sự khử oxi và tăng độ dẫn điện của dung dịch thúc đẩy quá trình ăn mòn thép.



Trong môi trường nước gần trung tính (nước máy, nước biển, nước ao hồ) tốc độ ăn mòn kim loại chủ yếu phụ thuộc vào tốc độ phản ứng catot khử oxi.



Thường phản ứng diễn ra rất chậm, nhưng khi tăng nhiệt độ tốc độ ăn mòn tăng lên. Đối với phản ứng khử oxi, tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ oxi hoà tan trong nước. Nếu hàm lượng muối cao thì tốc độ hoà tan oxi giảm.

Trong nước biển tĩnh tốc độ ăn mòn được tính theo công thức:

$$P_{(\text{mm}/\text{năm})} = K \frac{C_{\text{O}_2}}{\delta} \quad (2.6)$$

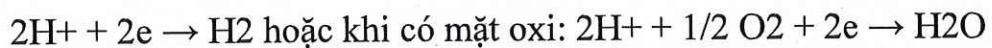
trong đó: P - tổn thất chiều dày mm/năm;

CO_2 - nồng độ oxi hoà tan tính theo mg/l nước;

δ - chiều dày lớp khuếch tán (mm);

K - chấp nhận bằng 14,3

Công thức trên chỉ áp dụng cho ăn mòn đều, nếu có sự ăn mòn cục bộ thì việc sử dụng nó bị hạn chế. Trong môi trường axit, tốc độ ăn mòn thép phụ thuộc vào tốc độ phản ứng catot và thép bị ăn mòn đáng kể nếu không được bảo vệ.



Đối với môi trường axit yếu, lượng ion H^+ thấp, tốc độ ăn mòn được quyết định bởi giai đoạn khuếch tán ion H^+ đến bề mặt kim loại. Sự có mặt của CO_2 với hàm lượng cao có tác dụng thúc đẩy phản ứng catot: $2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{HCO}_3^-$ vì thế mà tốc độ ăn mòn sẽ tăng lên.

Trong môi trường đất nồng độ oxi thấp vì vậy sự ăn mòn thép được gây ra là do hoạt động của vi khuẩn khử ion sulfat để tạo ra H_2S và xảy ra phản ứng: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} \downarrow + \text{H}_2$

b) Thép hợp kim thấp

Thép hợp kim thấp gồm sắt và một lượng nhỏ khoảng dưới 2% các nguyên tố hợp kim Cu, Ni, Cr, P hoặc tổ hợp chúng lại sẽ tạo ra vật liệu có độ bền chống ăn mòn cao đối với môi trường ăn mòn khí quyển. Trên bề mặt của thép hợp kim thấp tạo ra lớp oxit Fe_3O_4 có cấu trúc chặt sít ngăn cản sự tác động của môi trường làm giảm quá trình gỉ hoá tiếp theo. Lớp bảo vệ này bền trong môi trường khí quyển nông thôn cũng như khu công nghiệp hoặc khi thay đổi thời tiết nắng mưa. Thép này được gọi là “thép thời tiết” và được dùng rộng rãi trong công nghiệp xây dựng. Khi có mặt ion Cl^- trong các vùng khí hậu biển và ven biển hoặc khi nhúng vào nước, lớp oxit này không bền vững. Trong điều kiện khí hậu biển thường sử dụng thép hợp kim hoá có chứa các nguyên tố Al, Cr hoặc Mo. Thép hợp kim thấp nhạy cảm với hiện tượng ăn mòn nứt khi tiếp xúc với các môi trường chứa các ion NO , OH^{-3} và NH_3 lỏng.

c) Gang

Hàm lượng cacbon trong gang lớn hơn 2%. Gang xám chứa 2 ÷ 4% C và 1 ÷ 3% Si. Độ bền chống ăn mòn của nó trong nước cao hơn thép mềm, nếu thêm 3% Ni độ bền cơ học tăng lên, độ bền chống ăn mòn được cải thiện. Trong gang trắng lượng cacbon tồn tại ở dạng Fe_3C , nó cứng và giòn, khi bị ăn mòn Fe_3C rơi vào dung dịch để lại các lỗ chứa graphit và thường gọi là ăn mòn graphit hóa. Nếu hàm lượng Si trong gang lớn hơn 14% loại này có tên thương mại là “Duriron” thì vật liệu này có độ chống ăn mòn rất cao, thường được dùng chế tạo các thân bơm. Gang Niben có thành phần Ni (14 ÷ 32%), Cr (1,75 ÷ 5,5%), Cu (<7%) có độ bền cơ học và độ bền chống ăn mòn rất cao trong môi trường H_2SO_4 .

d) Thép không gỉ

Thép chứa một hàm lượng lớn các nguyên tố Cr, Ni, Si (thép hợp kim cao) có độ bền chống ăn mòn cao vì các phụ gia trên dễ dàng tạo ra các màng thụ động. Hợp kim có thành phần Cr > 12% dễ dàng bị thụ động trong dung dịch nước do sự khử oxi.

e) *Loại thép không gỉ ferit*

Loại thép này hàm lượng cacbon thấp, có 16 ÷ 30% Cr, đôi khi có Mo và các nguyên tố khác. Crom là nguyên tố ổn định trạng thái ferit và giữ được cấu trúc mạng lập phương tâm. Thép không gỉ ferit là loại sắt từ. Sự kết tủa của cacbua crom làm giảm độ bền chống ăn mòn ở nhiệt độ cao, nó có khuynh hướng phát triển hạt gây khó khăn cho việc hàn. Thép này được dùng trong công nghiệp hoá chất, thực phẩm và công nghiệp ô tô.

f) *Thép không gỉ Mactensit*

Thép này chứa hàm lượng Cr khoảng 13% ÷ 17% và nhiều cacbon hơn thép ferit. Nhiều thép Mactensit có lượng Cr thấp hơn 11% (thực ra không phải là thép không gỉ). Loại thép Mactensit 11,5 ÷ 13,5% Cr có thể bền cứng, nó là loại sắt từ khó hàn, khả năng chống ăn mòn cao. Thép này được sử dụng làm trục bơm, pittông, van của hệ thống thuỷ lực, các chi tiết của tuốc-bin hơi.

g) *Thép không gỉ Ostenit*

Khi thêm Ni vào thép không gỉ Cr sẽ mở rộng vùng Ostenit và cải thiện cơ tính của thép. Loại này có thành phần: 16 ÷ 25% Cr và 8 ÷ 20% Ni, C < 0,08%; nếu có mặt Mo thì khả năng thụ động của thép tăng lên.

Thép này có độ dẻo cao, dễ hàn, bền chống ăn mòn trong HNO₃ thấp hơn 65% ở nhiệt độ thường và không bền trong HNO₃ đặc ở nhiệt độ cao.

Thép này rất bền trong môi trường axit boric, axit limonic... Thép này bị ăn mòn trong dung dịch HCl, H₂SO₄ loãng, trong H₂S và trong các axit H₂C₂O₄, HCOOH sôi và khuynh hướng ăn mòn tinh giới, ăn mòn điểm, ăn mòn khe. Để tránh ăn mòn tinh giới người ta sử dụng các biện pháp sau:

+ Thêm vào hợp kim một số nguyên tố như Ti để tạo ra các hợp chất cacbua.

+ Giảm hàm lượng cacbon xuống dưới 0,015%, tôi ở nhiệt độ 1050 ÷ 1100°C để Cr và C tồn tại dạng dung dịch rắn.

+ Nung lên 870°C sẽ phá mạng cacbua và san bằng hàm lượng Cr.

Để tránh ăn mòn thép không gỉ Ostenit Cr-Ni có thể dùng phương pháp bảo vệ

catot bằng dòng ngoài. Loại hợp kim này được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp hóa chất, dược phẩm, thực phẩm, chế tạo các dụng cụ nhà bếp.

2.1.2. Đồng và hợp kim đồng

Đồng và hợp kim đồng là loại vật liệu dẫn nhiệt và dẫn điện tốt, có độ bền cơ học và bền chống ăn mòn cao. Giá trị điện thế của đồng thay đổi theo môi trường:

Bảng 2.1. Giá trị điện thế

Môi trường	Cu ²⁺ 1M	NaCl 3%	HCL 1N
Giá trị điện thế E(V)	0,34	0,06	0,15

Trong môi trường axit không chứa oxi, đồng không bị ăn mòn để giải phóng hydro. Sự ăn mòn đồng chỉ xảy ra trong môi trường có chứa oxi hay là chứa các cặp oxi hóa khử có điện thế. Nếu có mặt các ion hoặc hợp chất Cl⁻, NH₃, CN khi đó thế cân bằng của đồng + chuyển về phía âm hơn, cho nên nó bị ăn mòn tạo thành các hợp chất phức.

Vậy tại một giá trị pH xác định, đồng sẽ bị ăn mòn trong dung dịch HCl giải phóng khí H₂. Trong nước thiên nhiên, nước biển là trung tính hoặc hơi kiềm tốc độ ăn mòn đồng xảy ra rất chậm, một lượng nhỏ ion đồng đủ giết chết các vi sinh, hầu hà, tảo bám trên nền kim loại đồng. Sự kìm hãm quá trình ăn mòn đồng trong các môi trường trên là vì kim loại đồng bị che phủ bởi oxit.

$2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ Tốc độ ăn mòn đồng khoảng 25 ÷ 50 μm/năm (iảm = 2 ÷ 4.10⁻² A/m²) trong môi trường nước biển tĩnh (thấp hơn dòng giới hạn khử oxi idO₂ = 0,2 ÷ 0,3 A/m²). Khi có dòng chảy vì màng Cu₂O bị phá vỡ tại các mép nên tốc độ ăn mòn tăng lên. Đồng bền trong không khí vì có tạp chất tạo với đồng một số hợp chất có tính bảo vệ chống ăn mòn, ví dụ CuS, Cu(OH)₂CO₃, có mặt SO₂ tạo ra CuSO₄.3Cu(OH)₂. Các mái nhà bằng đồng có độ bền chống ăn mòn cao, tuổi thọ hàng thế kỉ.

Khi thêm các nguyên tố hợp kim như Sn, Zn, Al, Ni, Be vào đồng thì tính chất cơ học của đồng tăng lên một cách đáng kể. Các loại hợp kim Cu-Zn và Cu Sn thuộc loại hợp kim có độ bền cơ học và độ bền chống ăn mòn rất cao

(gọi là kim loại kiến trúc cổ nhất xấp xỉ 4000 năm). Đồng thau Cu-Zn (30% Zn) được sử dụng rộng rãi trong việc chế tạo các thiết bị trao đổi nhiệt và ngưng tụ cho các thiết bị nhỏ: ô tô, tủ lạnh... Nếu thêm vào hợp kim một lượng nhỏ As (0,02 ÷ 0,06% As) sẽ nâng cao độ bền chống ăn mòn vật liệu và loại trừ được hiện tượng ăn mòn chọn lọc kẽm. Có thể dùng vật liệu Cu-Zn 30% hoặc Cu-Zn29Sn1 (có thể có As) làm thiết bị ngưng tụ hoặc thiết bị lạnh công nghiệp với nước có mặt ion Cl⁻. Khi sử dụng nước biển để làm lạnh thì dùng vật liệu Cu-Zn22Al2 (đồng thau nhôm) để chế tạo các đường ống. Trong một số trường hợp các thiết bị truyền nhiệt hoặc làm lạnh có yêu cầu cao hơn về độ bền chống mài mòn, ăn mòn thì người ta sử dụng các hợp kim Cu-Ni. Ví dụ Cu-Ni 10, CuNi 30. Tính bền có thể tăng thêm nếu thêm vào hợp kim trên một lượng 0,5 ÷ 1,5% Fe (gọi là Cunifer), sự có mặt của sắt làm tăng độ bền lớp bảo vệ khi tốc độ dòng chảy cao. Trong trường hợp nước biển có nhiều chất ô nhiễm làm tăng khả năng mài mòn và ăn mòn, các vật liệu Cu, thép không gỉ không đáp ứng về độ bền thì người ta dùng Ti hoặc hợp kim Ti.

2.1.3. Nhôm và hợp kim nhôm

Nhôm là kim loại màu trắng bạc, mềm, nhẹ, độ phản chiếu cao, có tính dẫn nhiệt và dẫn điện cao, không độc, chống mài mòn. Nhôm là kim loại có nhiều thành phần nhất, chiếm 1/12 trong vỏ trái đất. Tuy nhiên, ta không tìm thấy nhôm tinh khiết trong tự nhiên, chỉ có thể tìm thấy nhôm kết hợp với oxygen và những nguyên tố khác. Trong đời sống nhôm thường được gọi là hợp kim nhôm.

Trong số các kim loại, nhôm vượt trội về thuộc tính cũng như hình thức và nhờ vào kỹ thuật sản xuất làm cho nhôm có giá cả cạnh tranh. Nhôm được sử dụng ngày càng nhiều trong nhiều ngành, những thị trường lớn như ngành công nghiệp ô tô bắt đầu nhận ra đặc tính không thể so sánh được của nhôm.

Hợp kim Nhôm

Trong lò nấu hợp kim, nhôm thời được nấu chảy và trộn với kim loại khác như magnesium, silica, đồng... để tạo thành hợp kim nhôm được sử dụng rộng

rãi. Thành phần vật lý của hợp kim nhôm này được quyết định bởi các kim loại bên trong nó. Chẳng hạn:

- Hợp kim nhôm + Manganese chống mài mòn cao
- Hợp kim nhôm + Magnesium có tính hàn tốt
- Hợp kim nhôm + Đồng có tính gia công cao
- Hợp kim nhôm + Kẽm có độ bền cao

Tính chất

- Khối lượng riêng nhỏ ($\sim 2,7\text{g/cm}^3$) nên nhôm và hợp kim nhôm chỉ nặng bằng 1/3 thép, đó là tính chất đặc biệt được chú trọng khi các thiết bị cần chế tạo phải chú trọng đến trọng lượng (trong ngành hàng không, vận tải...).

- Tính chống ăn mòn trong khí quyển: Do đặc tính ôxy hoá của nó đã biến lớp bề mặt của nhôm thành ôxít nhôm (Al_2O_3) rất xít chặt và chống ăn mòn cao trong khí quyển, do đó chúng có thể dùng trong đa ngành mà không cần sơn bảo vệ. Để tăng tính chống ăn mòn, người ta đã làm cho lớp ô xít nhôm bảo vệ dày thêm bằng cách anot hoá.

- Tính dẫn điện: Tính dẫn điện của nhôm bằng 2/3 của đồng (kim loại), nhưng do nhôm nhẹ hơn nên chúng được sử dụng nhiều hơn bởi nếu cùng truyền một dòng điện thì dây nhôm nhẹ hơn bằng 1/2; ít bị nung nóng hơn...

- Tính dẻo: Rất dẻo, nên rất thuận lợi cho việc kéo thành dây, tấm, lá, băng, màng, ép chảy thành các thanh có biên dạng đặc biệt (dùng cho khung cửa, các loại tản nhiệt...rất thuận tiện khi sản xuất).

- Nhiệt độ nóng chảy: Tương đối thấp nên thuận tiện cho việc nấu chảy khi đúc, nhưng cũng làm nhôm và hợp kim nhôm không sử dụng được ở nhiệt độ cao hơn 300-400 độ C.

- Độ bền, độ cứng: Thấp.

Phân loại

Hợp kim nhôm biến dạng

Được chia làm hai loại là hợp kim nhôm biến dạng hoá bền được bằng nhiệt luyện và hợp kim nhôm biến dạng không hoá bền được bằng nhiệt luyện. Có một số ứng dụng sau:

- Nhôm thương phẩm (>99,0%):

+ Dùng trong công nghiệp hoá học, thực phẩm, đông lạnh, làm thùng chứa (AA1060)

+ Dùng làm dây cáp điện (dây trần hoặc dây bọc): AA1350

Tạp chất có hại trong nhôm sạch bao gồm: Fe, Si tạo lên các pha giòn FeAl₃

- Hợp kim Al-Mn

- Hợp kim Al-Mg

Hợp kim nhôm đúc

- Hợp kim Al-Si (Silumin)

- Hợp kim Al-Si-Mg(Cu)

Là các loại hợp kim với khoảng Si rộng (5-20%) và có thêm Mg (0,3-0,5%) để tạo pha hoá bền Mg₂Si nên các hệ Al-Si-Mg phải qua hoá bền.

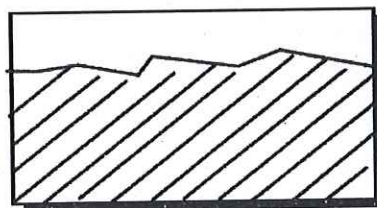
Cho thêm Cu (3-5%) vào hệ Al-Si-Mg để cải thiện cơ tính và có tính đúc tốt do có các thành phần gần với cùng tin Al-Si-Cu nên được sử dụng trong đúc piston (AA390.0), nắp máy của động cơ đốt trong.

2.1.4. Các dạng ăn mòn vật liệu chính

Hiện tượng ăn mòn kim loại do môi trường gây ra rất đa dạng và phức tạp, có thể tạm phân thành các loại sau đây:

a) Ăn mòn đều

Dạng ăn mòn này rất phổ biến (xem hình 2.1) với những đặc điểm sau: tốc độ ăn mòn ở mọi chỗ trên bề mặt gần bằng nhau. Ví dụ thép đặt trong môi trường H₂SO₄. Để đánh giá tốc độ ăn mòn này người ta thường sử dụng phương pháp trọng lượng (g/cm².giờ) hoặc dựa vào độ giảm chiều dày của mẫu thí nghiệm Pmm/ năm hoặc mA/cm² [31].



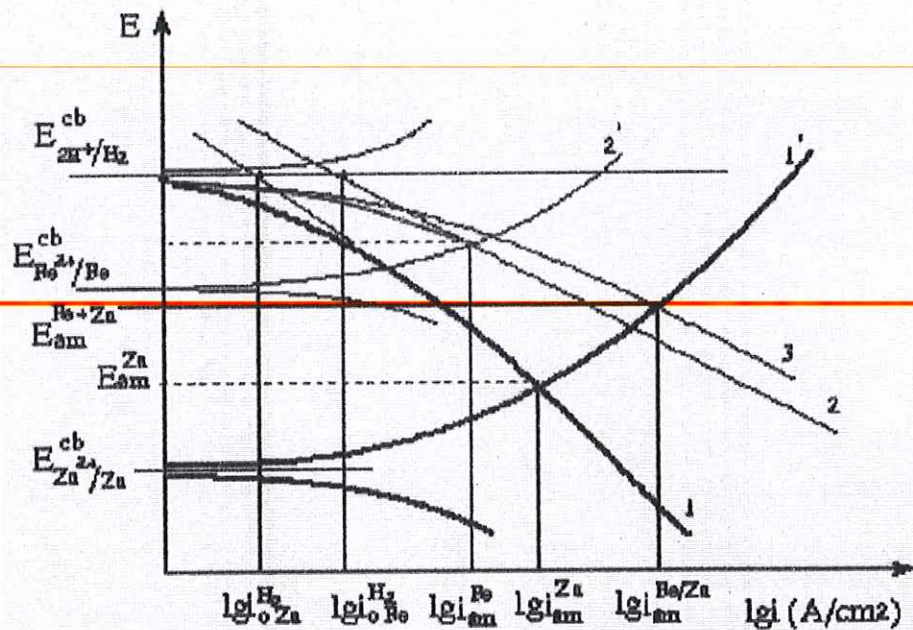
Hình 2.1. Dạng ăn mòn đều

b) Ăn mòn cục bộ

Dạng ăn mòn này xảy ra ưu tiên tại một số phần diện tích bề mặt kim loại tiếp xúc với môi trường ăn mòn. Hiện tượng ăn mòn cục bộ này cũng rất phổ biến và rất đa dạng, có thể chia thành các loại sau:

c) Ăn mòn tiếp xúc (còn gọi là ăn mòn Ganvanic) :

Khi có hai kim loại khác nhau tiếp xúc với nhau hoặc hợp kim có thành phần khác nhau tiếp xúc với môi trường chất điện li sinh ra hiện tượng ăn mòn tiếp xúc. Quá trình ăn mòn diễn ra như là sự hoạt động của một pin điện khép kín mạch. Tốc độ ăn mòn phụ thuộc vào hiệu số điện thế ăn mòn (xem bảng 2.1) của hai kim loại trong dung dịch chất điện li và ngoài ra nó còn phụ thuộc vào một số yếu tố khác như điện trở của dung dịch chất điện li, pH, nhiệt độ môi trường. Một số trường hợp xảy ra ăn mòn ganvanic:



Hình 2.2. Giản đồ điện thế của kim loại

- 1- Đường phân cực catôt thoát H₂ trên kẽm;
- 1'- Đường phân cực hoà tan kẽm; 2- Đường phân cực catôt thoát H₂ trên sắt;
- 2'- Đường phân cực hoà tan sắt;

3- Đường phân cực thoát H₂ trên sắt và kẽm Khi Zn tiếp xúc với thép (Fe) trong môi trường axit H₂SO₄ loãng không có oxi sẽ tồn tại các pin điện sau đây:

+ Các đinh ốc vít hoặc các tấm thép mạ kẽm trong môi trường chất điện li, kẽm có điện thế âm hơn kim loại nền và sẽ dễ dàng bị ăn mòn theo cơ chế ganvanic.

+ Các ốc vít bằng thép sẽ bị ăn mòn khi tiếp xúc với các vật liệu đồng thau trong môi trường nước biển. Trên cơ sở đó đường cong phân cực có thể giải thích hiện tượng ăn mòn tiếp xúc cho một số trường hợp sau đây:

Có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến quá trình ăn mòn Ganvanic, song có hai yếu tố quan trọng:

– Độ dẫn điện của dung dịch chất điện li: Nếu điện trở dung dịch lớn, ví dụ nước sông, ao hồ dẫn đến sự giảm tốc độ ăn mòn nói chung, song có thể dẫn đến tăng tốc độ ăn mòn cục bộ tại vùng tiếp xúc.

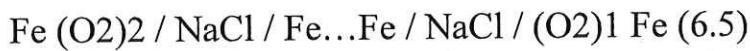
– Khi hai kim loại tiếp xúc với nhau trong môi trường ăn mòn, nếu diện tích của kim loại có điện thế dương hơn càng lớn (vùng catot), độ phân cực catot càng giảm thì tốc độ ăn mòn càng lớn. Vì vậy, để chống ăn mòn kim loại điện hóa, nếu diện tích của vùng anot so với vùng catot càng bé thì dòng ăn mòn càng giảm (xem hình 2.2).

– Ngoài ra còn một số yếu tố khác ví dụ nhiệt độ, pH dung dịch cũng như dòng trao đổi ion đối với quá trình giải phóng H₂ trên các nền kim loại khác nhau đều có ảnh hưởng đến tốc độ ăn mòn tiếp xúc. Để làm giảm tốc độ ăn mòn tiếp xúc của một thiết bị hoặc của một cấu kiện nào trong môi trường ăn mòn cần phải tránh sự tiếp xúc của hai kim loại có thế điện cực khác nhau; chọn tỷ lệ diện tích vùng catot và anot thích hợp. Có thể bảo vệ chống ăn mòn bằng phương pháp bảo vệ catot bằng cách gắn một kim loại hoạt động hơn vào chỗ tiếp xúc, ví dụ kẽm

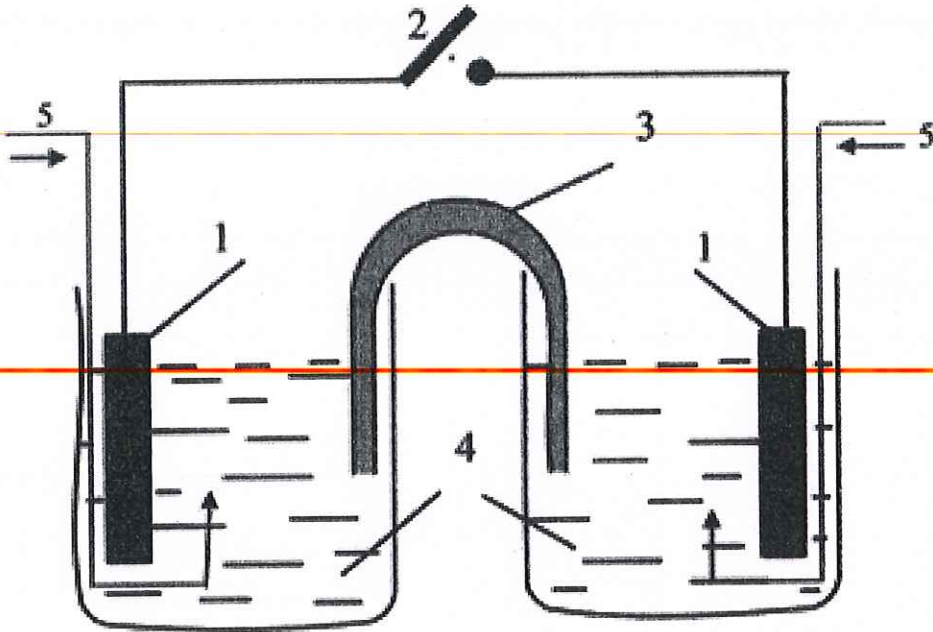
d) Sự ăn mòn kim loại do sự chênh lệch khí

Ví dụ kim loại sắt (Fe) đặt trong dung dịch NaCl, song có sự chênh lệch nồng độ khí O₂ hoà tan tại hai vùng trên bề mặt kim loại. Tại đó nồng độ oxi của không khí hoà tan vào nước ở vùng gần mặt nước cao hơn trong thể tích. Vậy mỗi vùng là một pin ăn mòn mà sự hoà tan kim loại gắn liền với sự khử oxi.

Mạch pin của hệ này có thể mô phỏng như sau:



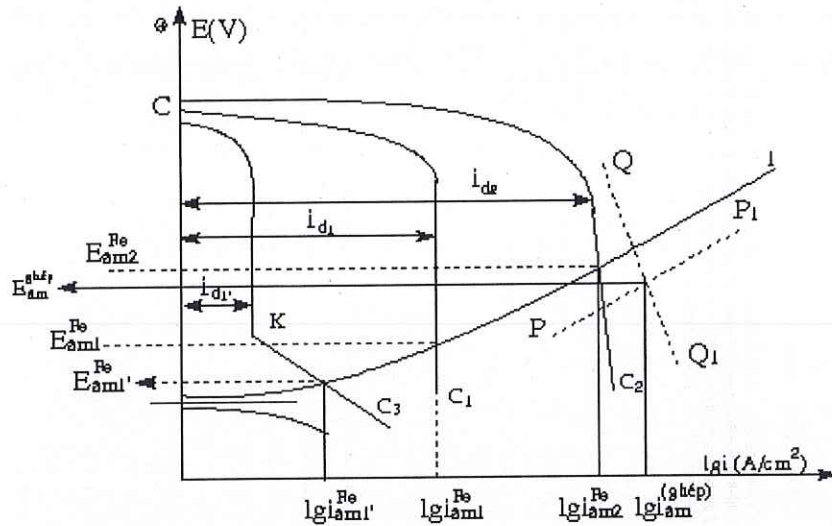
Trong đó áp suất khí O₂ (không khí). Sơ đồ chế tạo được hình dung theo hình 3.4.



Hình 2.3. Sơ đồ ăn mòn

1- Điện cực sắt ; 2- Tiếp xúc ngắt mạch ; 3- Cầu nối hai dung dịch (NaCl) ; 4- Dung dịch NaCl; 5- Đường dẫn khí

Khi hai điện cực 1 và 2 không nối vào nhau (tiếp xúc 2 ngắt mạch) ta có hai pin ăn mòn, mỗi pin gồm các điện cực là sắt và điện cực oxi. Hai điện cực oxi có nồng độ khác nhau. Các pin hoạt động, dòng ăn mòn i_{aml} và thế ăn mòn của chúng được xác định dựa vào đường phân cực (xem hình 2.4).



Hình 2.4. Điện thế ăn mòn

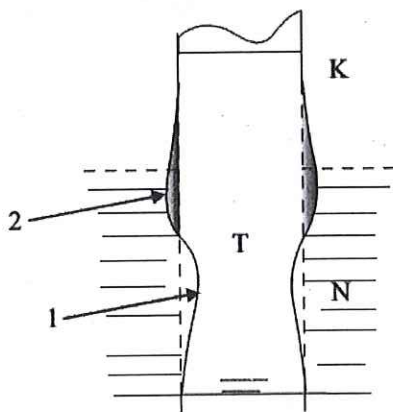
Hiện tượng ăn mòn chênh lệch khí thường xảy ra trong các trường hợp:

Ăn mòn khe

Tại những khe giữa các mặt bích có lớp đệm của các chỗ nối hai ống kim loại, hoặc dưới các vật đệm đã tán ốc (tán rivê) hoặc có ốc xiết có thể sinh ra ăn mòn cục bộ vì trong các khe đó nồng độ oxy của không khí nghèo hơn ở phía ngoài.

Ăn mòn tại vùng môn nước

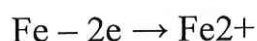
Tại những vùng môn nước, ví dụ vùng môn nước của chân cầu sắt cắm xuống sông vùng nước lợ, môn nước của thành tàu biển v.v... tại đó có 3 pha tiếp xúc với nhau: không khí (chứa oxy), pha rắn (thép), pha nước (dung dịch muối hoặc nước lợ) và có thể tồn tại một pin hoạt động thụ động do sự chênh lệch về độ thoáng khí (xem hình 2.5)



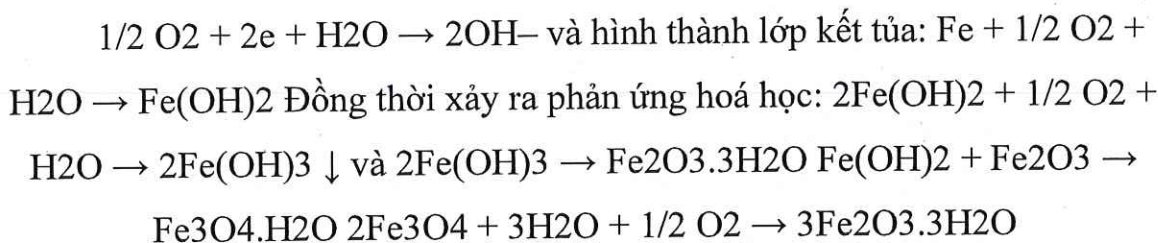
- T- Pha rắn thép ;
- K- Pha khí - không khí ;
- N- Pha lỏng - dung dịch nước biển ;
- 1- Vùng bị ăn mòn ;
- 2- Lớp gỉ

Hình 2.5. Sự thụ động do chênh lệch về độ thoáng khí

Vùng mớn nước tại lớp gỉ 2 có cấu trúc xốp. Sự hình thành lớp gỉ diễn ra theo các phản ứng: Tại vùng anot nghèo oxi sắt bị hoà tan:



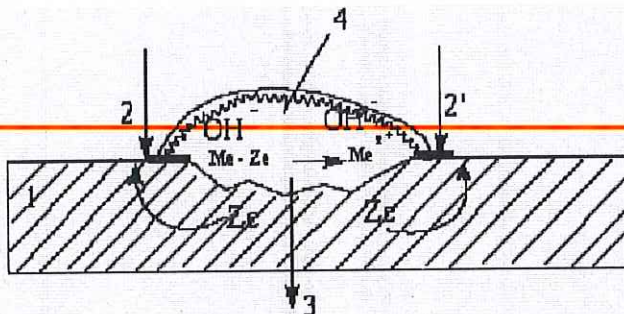
Tại vùng mớn nước giàu oxi hơn và đóng vai trò catot xảy ra phản ứng:



Lớp gỉ xốp bị kiềm hoá và dưới lớp gỉ này thép bị thụ động. Vùng 1: ở đó nghèo oxi nhưng lại bị ăn mòn mạnh hơn (hoà tan hoạt động) là do sự hoạt động của pin hoạt động - thụ động.

Ăn mòn do lắng đọng

Dạng ăn mòn này tương tự ăn mòn khe dưới các lớp cát, bùn, sản phẩm ăn mòn lắng đọng. Tại những chỗ bị che khuất nghèo oxi và bị ăn mòn (xem hình 2.6).



Hình 2.6. Những chỗ bị che khuất nghèo oxi và bị ăn mòn

e) Ăn mòn lỗ hay còn gọi là ăn mòn điểm (pitting corrosion)

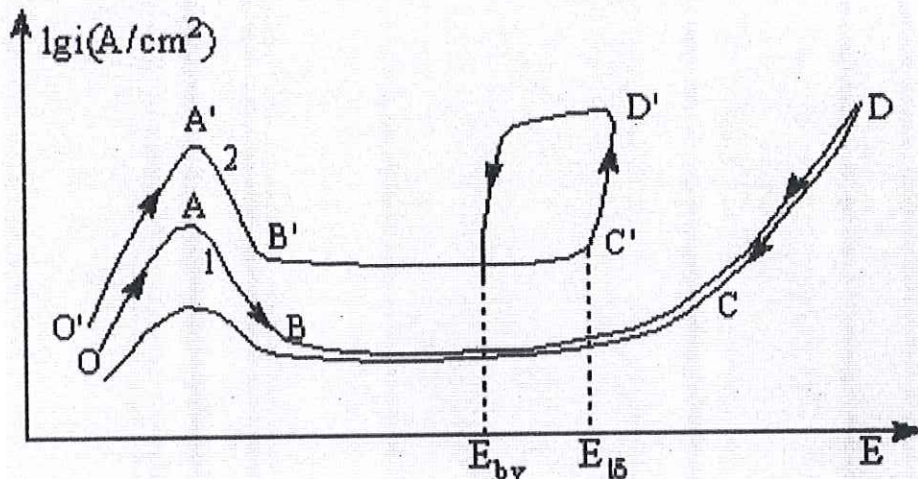
Ăn mòn lỗ là một dạng ăn mòn cục bộ tạo ra các lỗ có kích thước nhỏ, độ sâu của lỗ có thể lớn hơn đường kính của nó. Dạng ăn mòn này xảy ra trên các kim loại, hợp kim có màng thụ động (Al, Ni, Ti, Zn, thép không gỉ) hoặc có các lớp phủ bảo vệ bị xuyên thủng. Hiện tượng ăn mòn này thường xảy ra khi môi trường ăn mòn có chứa các chất oxi hoá (NO_3^- , NO_2^- , CrO_4) đồng thời có mặt các chất hoạt hoá Cl^- , Br^- , I^- (ví dụ môi trường nước biển) của các thiết bị máy móc ... Hình dáng các lỗ do ăn mòn gây ra phụ thuộc vào bản chất các

lớp phủ. Trước hết ta xét cơ chế ăn mòn lỗ đối với kim loại có lớp phủ là màng thụ động.

Một số kim loại hay hợp kim có độ bền chống ăn mòn cao là nhờ có lớp thụ động bám trên bề mặt kim loại ngăn cách kim loại với môi trường ăn mòn. Ví dụ: Fe, Al, Ni, Cr, Ti và các hợp kim Fe-Cr, FeCr-Ni... song trong môi trường xâm thực có chứa các ion halogen Cl^- , Br^- , I^- thì chúng sẽ bị ăn mòn lỗ bao gồm các giai đoạn sau:

Sự hình thành lỗ

Cho đến nay vẫn chưa có được quan niệm rõ ràng về sự hình thành lỗ. Song có thể giả thiết rằng: tại một số chỗ bề mặt màng thụ động chưa hoàn chỉnh có sự hấp thụ các ion halogen, ví dụ Cl^- , tại đó kim loại bị hoà tan với tốc độ lớn tạo lỗ phát sinh ăn mòn điểm và tạo nên các muối dễ tan. Những vị trí có màng thụ động chưa hoàn chỉnh thường là biên giới giữa kim loại và tạp chất phi kim. Tại đó màng thụ động không bảo vệ được kim loại và dễ hấp thụ các ion halogen. Giá trị thế, tại đó lớp thụ động bắt đầu bị xuyên thủng, ăn mòn điểm bắt đầu gọi là thế ăn mòn lỗ (thế pitting - $E_{l\ddot{o}}$) (xem hình 2.7). Trên hình 2.7 đường cong OABCD là đường phân cực hoà tan kim loại trong dung dịch không chứa ion halogen.



Hình 2.7. Giản đồ điện thế ăn mòn

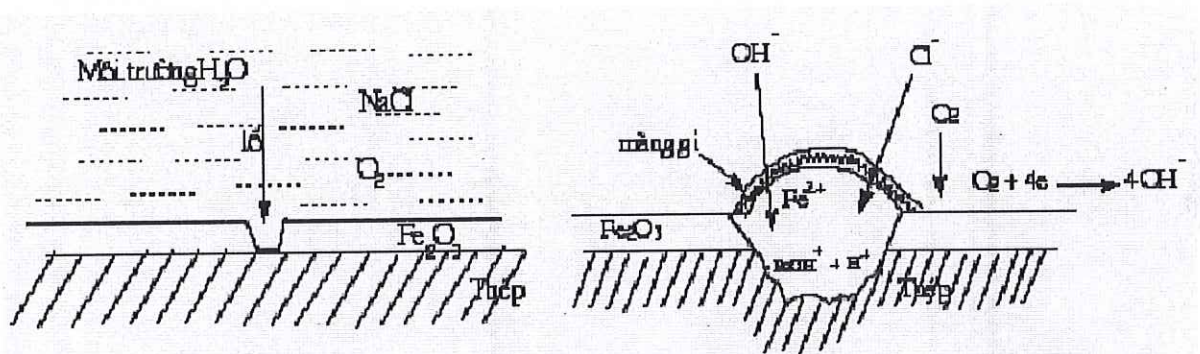
Các giá trị thế trong miền thụ động âm hơn thế bảo vệ E_{bv} thì tại đó không xảy ra sự ăn mòn lỗ. Giá trị thế ăn mòn lỗ $E_{l\ddot{o}}$ càng dịch chuyển về phía âm thì

khả năng ăn mòn lỗ xảy ra càng dễ dàng. Ví dụ trong môi trường NaCl 0,1N, giá trị $E_{lỗ}$ của Al bằng $E_{lỗAl} = -0,43$ V và $E_{lỗNi} = 0,28$ V thì Al bị ăn mòn lỗ dễ dàng hơn Ni. Mặt khác, khi tăng nồng độ ion Cl^- thì giá trị thế $E_{lỗ}$ sẽ dịch chuyển về phía âm nhiều hơn, nghĩa là sự ăn mòn lỗ xảy ra càng dễ dàng.

Sự phát triển lỗ: Tại vị trí ăn mòn lỗ, sự ăn mòn kim loại làm cho pH của môi trường giảm và với sự có mặt ion halogen trong lỗ hạn chế hiện tượng tái thụ động.

Mặt khác vì các lỗ nhỏ, số lỗ ít cho nên diện tích hoà tan anot của kim loại rất bé so với diện tích màng thụ động đóng vai trò là catot cho nên mật độ dòng hoà tan tại các lỗ rất lớn, khi đó xem sự hoà tan của các lỗ như là các anot hi sinh. Vì vậy mà kích thước các lỗ to dần lên, nghĩa là có sự phát triển lỗ. Đối với những kim loại có màng thụ động dẫn điện rất kém, ví dụ trên kim loại Al, Ti thì sự phát triển lỗ diễn ra rất chậm. Ngoài các anion halogen, một số cấu tử có mặt trong kim loại, ví dụ các sunfua trong thép không gỉ, hoặc các kim loại dương hơn có mặt trên bề mặt thụ động (ví dụ đồng trên bề mặt Al) có tác dụng kích thích sự ăn mòn lỗ.

Hình 2.8 mô tả dạng ăn mòn lỗ của thép thụ động trong dung dịch trung tính có mặt Cl^-



Hình 2.8. Sự phát triển cơ chế ăn mòn

Có tác giả đã cho rằng sự phát triển ăn mòn lỗ tương tự ăn mòn khe. Dưới đây giới thiệu một số biện pháp bảo vệ kim loại thụ động khỏi sự ăn mòn lỗ.

– Lựa chọn kim loại Thép không gỉ hợp kim Fe-Ni-Cr có thể xảy ra ăn mòn lỗ trong nước biển. Hợp kim Fe, Ni, Cr, Mo có khả năng chống ăn mòn

cao trong môi trường có ion Cl^- , hợp kim chứa Ti cũng có khả năng chống ăn mòn lỗ do ion Cl^- gây ra...

– Thay đổi môi trường: loại ion Cl^- , thêm vào môi trường các chất hạn chế sự hấp phụ của ion Cl^- , ví dụ OH^- hoặc ion Cr_2O_7^- hoặc các chất ức chế khác có thể là NaNO_2 , NO_3^- ...

– Dịch chuyển thế vào vùng thụ động.

f) Ăn mòn ranh giới

Hiện tượng ăn mòn ranh giới có liên quan đến sự tồn tại của các pha dị thể tại biên giới các hạt trong hợp kim đa tinh thể, ví dụ thép $\text{FeNi}_8\text{Cr}_{18}$, khi làm nguội dần từ 1100°C có dạng tinh thể cacbua crom $(\text{CrFe})_{23}\text{C}_6$ sẽ kết tủa ở biên giới hạt. Lượng crom ở biên giới hạt giảm và mất khả năng thụ động, vùng thể thụ động bị hẹp lại, dòng thụ động lớn lên và sự hoà tan trong miền thụ động lớn lên. Vậy ở một điện thế thụ động nhất định bên trong mặt biên giới bị thụ động, còn biên giới hạt thì hoạt động, trong trường hợp này có hiện tượng ăn mòn giữa các tinh thể.

Để tránh hiện tượng ăn mòn giữa các tinh thể đối với thép hợp kim FeCr , trong quá trình ủ thép cần tránh hiện tượng kết tủa hoặc dùng thép có chứa một số nguyên tố như Ti hoặc Nb, chúng kết hợp với cacbon.

g) Ăn mòn nứt do ứng suất

Ăn mòn nứt là do sự nứt gãy bởi ứng suất kéo và môi trường ăn mòn gây ra. Hầu hết các hợp kim kết cấu dùng trong kỹ thuật (ví dụ các kết cấu thép của cầu, giàn khoan, tàu thuyền ...) đều có thể bị rạn nứt và sau đó bị gãy dưới tác dụng của môi trường ăn mòn đồng thời dưới tác dụng của lực kéo. Trong quá trình các cấu kiện bị ăn mòn dạng nứt dưới ứng suất phần lớn bề mặt kim loại không bị xâm hại rõ ràng, nhưng lại có những vết nứt nhỏ xuyên qua chúng, vì thế hiện tượng ăn mòn nứt rất nguy hiểm, đặc biệt xảy ra trong các bình nén khí.

Có thể nói rằng loại ăn mòn này rất phức tạp, cho đến nay người ta vẫn chưa biết đầy đủ về nó. Dưới đây là một số yếu tố ảnh hưởng đến hiện tượng ăn mòn này:

Một số môi trường có thể gây ra sự ăn mòn nứt do ứng suất đối với một số vật liệu:

– Thép không gỉ FeNi8Cr18 trong dung dịch có chứa ion Cl^- (BaCl_2 , $\text{NaCl-H}_2\text{O}_2$...);

– Thép thường trong môi trường chứa OH^- hoặc NO_3^- ;

– Hợp kim nhôm trong dung dịch chứa ion Cl^- , trong nước biển, hơi nước;

– Hợp kim đồng trong môi trường khí NH_3 hoặc trong dung dịch chứa ion NH_4^+ , tiếp xúc với các hợp chất amin, hơi nước...

– Hợp kim magie trong dung dịch $\text{NaCl-K}_2\text{CrO}_4$; – Hợp kim titan trong HNO_3 bốc khói, nước biển...

Khởi đầu của sự ăn mòn nứt

Sự ăn mòn nứt do ứng lực bao gồm nhiều giai đoạn: Phát sinh vết nứt (từ vài giây đến nhiều ngày), sự lan truyền vết nứt (tốc độ nứt $10-11 \div 10-2$ m/ngày), cuối cùng là giai đoạn gãy vì tải trọng cơ học quá cao. Dưới tác dụng của ứng suất kéo trên bề mặt nhẵn của kim loại thường xuất hiện các chỗ hỏng cục bộ gọi là bậc trượt, tại đó xảy ra sự khởi đầu ăn mòn. Nếu kim loại nhanh chóng bị thụ động thì không nguy hiểm, còn nếu thời gian để thụ động kéo dài thì sẽ có sự ăn mòn điểm và như vậy là khởi đầu sự ăn mòn nứt. Có trường hợp sự khởi đầu ăn mòn nứt không phải là bắt đầu từ ăn mòn điểm mà xuất hiện vết nứt tại các biên giới hạt tinh thể. Nếu biên giới hạt không đồng nhất về thành phần hoá học cũng gây ra sự ăn mòn, không nhất thiết là ở dạng vết nứt.

Phát triển ăn mòn vết nứt

Sự lan truyền các vết ăn mòn nứt được giải thích bằng nhiều giả thuyết:

– Sự lan truyền các vết nứt xảy ra chủ yếu theo biên giới hạt và hoạt động tương tự ăn mòn ranh giới. Tại đó có sự phân cực anot, kim loại bị hoà tan.

– Sự lan truyền các vết nứt do biến dạng của màng bảo vệ bị nứt gãy, tốc độ gãy màng hoặc còn gọi là tốc độ biến dạng, tốc độ lan truyền khi có tải trọng tĩnh phụ thuộc vào các yếu tố:

+ Khả năng tiếp xúc tại đầu mút của vết nứt với các phân tử xâm thực, ví dụ ion Cl^-

+ Tốc độ thụ động, nếu tốc độ tái thụ động diễn ra quá chậm thì tốc độ hoà tan kim loại sẽ xảy ra đáng kể tại các đầu mút và vết nứt bên cạnh. Nếu sự tái thụ động diễn ra nhanh thì tốc độ lan truyền vết nứt sẽ bị chậm lại. Đối với kim loại thụ động, khi dịch chuyển thế về phía quá âm sẽ có hiện tượng ăn mòn nứt do hiđro thấm trong kim loại, điều này càng cảnh báo về tác hại của sự bảo vệ catot quá mức. Ngược lại, khi phân cực anot với thế dương khá cao vượt ngưỡng sẽ tạo ra oxi cũng dẫn đến sự ăn mòn nứt.

– Nếu trên bề mặt kim loại có sự hấp phụ đặc biệt của các phân tử hoạt động từ dung dịch cũng làm suy giảm độ bền cơ học tại đầu mút các vết nứt dẫn đến phá huỷ liên kết giữa kim loại-kim loại làm cho kim loại dễ dàng bị phá huỷ. Ví dụ sự hấp phụ của các nguyên tử hiđro sẽ làm yếu liên kết kim loại-kim loại.

2.2. Ảnh hưởng của ăn mòn hóa học và ăn mòn điện hóa đến khả năng làm việc của hệ thống nhiên liệu

2.2.1. Do dầu mỡ trong vỉa

Trong thực tế dầu mỡ không tinh khiết. Nó chứa cả khí và nước. Vì vậy trong chuyên môn người ta gọi dầu mỡ ở vỉa là chất lỏng vỉa dầu. Vì dầu có tính kỵ nước, không hoà tan trong nước nên nó trộn lẫn với nước ở dạng nhũ tương (nước trong dầu hoặc dầu trong nước - phụ thuộc vào hàm lượng nước của dầu mỡ). Xung quanh vỉa dầu luôn có nước, đặc biệt là các mạch nước ngầm. Ngoài ra còn các nguồn khác nữa; Thứ nhất, từ lúc bắt đầu khai thác người ta bơm nước sông, hồ hay nước biển gần đó vào mỏ để duy trì áp lực cao trong vỉa, nhờ vậy mà dầu chảy vào được giếng khoan. Thứ hai, trước khi bơm dầu đi người ta phải tách nước sơ bộ. Nước tách ra được bơm trở lại vỉa dầu. Vì vậy lượng nước trong vỉa dầu sẽ tăng dần lên. Dầu mỡ có thành phần chính là các chất hydrocacbon ít có khả năng ăn mòn đường ống thép. Như trên đã nói dầu luôn bị lẫn nước, trong đó có nước ngầm. Trong nước ngầm có muối khoáng trong đó có canxi clorua. Lượng canxi clorua trong nước ngầm không ổn định. Do nước ngầm có canxi clorua nên ống thép chứa nó có thể bị ăn mòn với tốc độ 0,01-0,05mm/năm. Tuy nhiên nước trong dầu khai thác khó có thể

ăn mòn ống thép với tốc độ như thế do nó bị dầu bao quanh, khó tiếp xúc với thành ống. Chỉ khi hàm lượng nước trong dầu vượt quá 70%, dầu bị nước bao quanh thì nước mới dễ tiếp xúc với thành đường ống và ăn mòn đường ống.

2.2.2. Do khí

Từ lâu người ta đã nhận thấy trong 5-10 năm đầu của quá trình khai thác dầu mỏ ống thép ít bị ăn mòn. tuy nhiên lượng nước bề mặt chảy vào vỉa dầu sẽ tăng lên. Nước rửa thải ra có thể gây ăn mòn vì khi tiếp xúc với không khí oxy sẽ lọt vào. Tuy nhiên mức độ ăn mòn của loại nước ngầm khí đó cũng không lớn hơn 0,5mm/năm. Khí CO₂ có trong nước cũng làm ống thép bị ăn mòn với tốc độ khoảng 0,1 mm/năm.

Ở mỗi mỏ dầu, trong một số giai đoạn khai thác lại xuất hiện khí H₂S, tách ra từ dầu mỏ và trong nước thải sẽ có H₂S. Hàm lượng H₂S sẽ tăng lên dần, có thể đạt tới con số 40mg/l. Thậm chí là 150mg/l tùy theo từng địa phương. Tốc độ ăn mòn thép của nước chứa H₂S có thể đạt mức 0,8-1,2mm/năm. Nếu trong đường ống là huyền phù của dầu mỏ thì chính dầu mỏ sẽ bảo vệ thép tránh sự ăn mòn của H₂S.

2.2.3. Do vi khuẩn

Nếu quan sát đáy đường ống hay két chứa dầu vào lúc phát hiện nước thải có H₂S, người ta sẽ thấy khá nhiều chất bẩn, mà nhiều nhất là kết tủa của H₂S. Khi làm sạch các chất bẩn sẽ hiện ra nhiều vết rỗ khá sâu trên bề mặt kim loại. Những chỗ rỗ này được bao phủ bởi vô số các chủng loại vi khuẩn màu đen và xanh lá cây. Trên bề mặt kim loại của đường ống có nhiều những vòm nhỏ có vẩy bao gồm polysacarit, sắt sunfua, sắt hydroxit và được trùm lên bởi hai loại vi khuẩn yếm khí có khả năng khử sunfat và ôxy hóa hydrocacbon.

Loại đầu khử sunfat, tạo ra hydrosunfua (H₂S), còn loại thứ hai ôxy hóa các hydrocacbon. Khi vi khuẩn phát triển từ phía trong và phía ngoài của vòm, FeS sẽ kết tủa. Điều này đặc biệt nguy hiểm. Ở chỗ tiếp xúc của FeS với thành ống thép sẽ xuất hiện những cặp điện phân mà anot là kim loại và katot là sắt sunfua (FeS). Ở anot, sắt bị khử thành ion Fe²⁺ và tiếp tục chuyển hóa thành Fe_xS_y (polysunfua sắt). Ở katot hydro sẽ được tạo thành ở cặp điện phân FeS

(hay Fe_xS)/kim loại, mức chênh lệch điện áp lên tới 0,4V, làm tốc độ ăn mòn đạt mức 2–5mm/năm. Thế nhưng đó chưa phải là giới hạn. Khi các cặp điện phân kết hợp với nhau, điện áp chung tăng lên và tốc độ ăn mòn sẽ còn ghê gớm hơn: 5–12mm/năm. Sắt sunfua còn có thể tự bốc cháy. Khi dầu trong các két đột ngột bị rút hết khỏi két, một lượng lớn không khí tràn vào, các sản phẩm phân huỷ của sunfua (là những chất dễ cháy) bị nóng lên đến nhiệt độ tới hạn thì khí trong két có khả năng nổ và bốc cháy.

Vi khuẩn sẽ xâm nhập vào các hệ thống ống dẫn và két chứa; tùy theo từng giai đoạn khai thác mà người ta có những cách xử lý khác nhau. Tốt hơn hết là tránh không để hệ thống ống dẫn và két chứa dầu bị nhiễm khuẩn. Còn khi hiện tượng này đã xảy ra thì có thể xử lý bằng tia cực tím, tia gama, hay bổ sung thêm các chất khử trùng. Phương pháp xử lý rẻ tiền nhất là dùng ozon.

Microbiologically Influenced Corrosion (MIC), hiện tại là dạng ăn mòn mạnh và có hại lớn đối với các hệ thống ống. MIC do có sự hiện diện của các dạng tác nhân khác nhau của vi khuẩn có trong môi trường. Trong một số trường hợp có thể dẫn tới hư hỏng và làm giảm tuổi đời của toàn bộ hệ thống ống trong vòng vài năm.

Thông thường không thể loại trừ được một số tác động của MIC. MIC gây ra các ăn mòn lỗ sâu do vi khuẩn lấy môi trường sắt như là nơi để cung cấp nguồn năng lượng. Việc sinh ra các dạng như là acid sulfuric từ vi khuẩn là tác nhân nhanh nhất phá hoại vật liệu ống.

MIC ít xảy ra phổ biến với các hệ thống ống nước lạnh, nóng kín, nhưng thường xảy ra với ống đồng đỏ, đồng thau và thép không gỉ.

2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng ăn mòn vật liệu trong hệ thống nhiên liệu của động cơ.

Hiện tượng ăn mòn kim loại trong điều kiện khí quyển ẩm là ăn mòn điện hoá. Do sự ngưng tụ hoặc ngưng đọng của nước trên bề mặt kim loại có một màng mỏng nước, sự hoà tan của các khí CO_2 hoặc SO_2 tạo ra dung dịch có pH thấp và kim loại bị ăn mòn một cách dễ dàng. Hơn nữa, sự hoà tan của oxi trong không khí vào màng mỏng chất điện li cũng là một yếu tố quan trọng đối

với quá trình ăn mòn điện hoá hoà tan kim loại. Ăn mòn khí quyển phụ thuộc vào nhiều yếu tố sau đây:

2.3.1. Độ ẩm

Độ ẩm là điều kiện cần phải có để xảy ra hiện tượng ăn mòn điện hoá, nhưng chưa phải là điều kiện đủ. Để có thể xảy ra hiện tượng ăn mòn điện hoá trên bề mặt phải tồn tại một lớp màng mỏng chất điện li gồm màng mỏng nước và các chất điện li hoà tan, ví dụ Cl^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} ...

Tuỳ theo độ ẩm trên bề mặt mà người ta phân loại ăn mòn khí quyển:

– Ăn mòn khí quyển khô - kim loại tác dụng trực tiếp với oxi tạo ra màng oxit cực mỏng, có thể xem là các phản ứng hoá học, và không gây ra hiện tượng ăn mòn kim loại đáng kể, nhưng khi có tạp chất ăn mòn thì tốc độ ăn mòn có thể tăng lên.

– Ăn mòn khí quyển ẩm - trong điều kiện ẩm với độ ẩm tương đối $H < 100\%$, thường lớn hơn 70% , trên bề mặt kim loại có lớp màng mỏng nước và có tạp chất thì xảy ra ăn mòn theo cơ chế điện hoá. Ví dụ Cu, Ni, Zn bị ăn mòn trong khí quyển khi độ ẩm tương đối lớn hơn 60% . Đương nhiên tốc độ ăn mòn phụ thuộc vào độ ẩm tương đối của không khí, độ ẩm của khí quyển và tính hút ẩm của sản phẩm ăn mòn. Cần nhắc lại rằng độ ẩm tương đối H được tính bằng công thức sau:

$$H = \frac{P}{P_0} \cdot 100\%$$

Trong đó: H - độ ẩm tương đối;

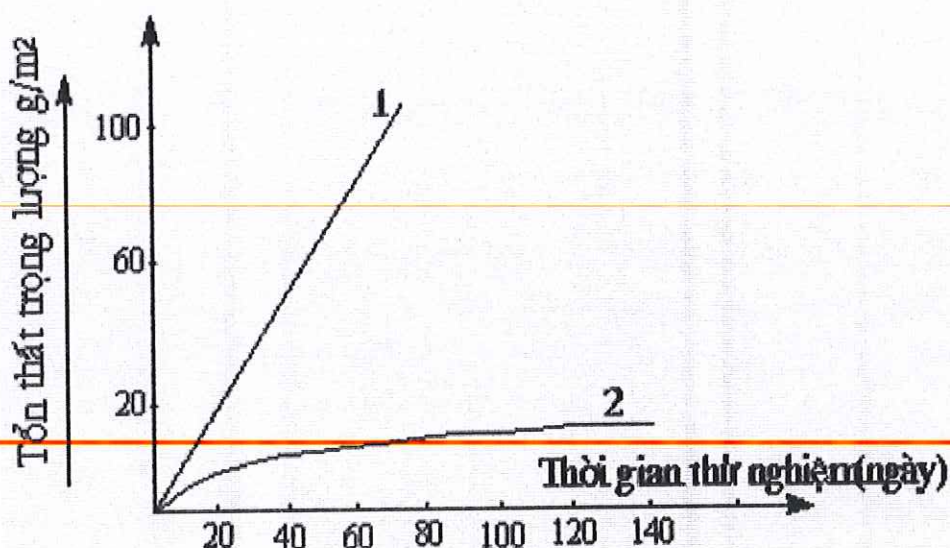
P - áp suất riêng phần của hơi nước trong khí quyển tại nhiệt độ khảo sát; P_0 - áp suất bão hoà của hơi nước tại nhiệt độ khảo sát.

– Ăn mòn khí quyển ướt - quá trình ăn mòn kim loại xảy ra khi độ ẩm tương đối gần 100% , có giọt nước ngưng tụ trên bề mặt kim loại, hoặc có giọt mưa, tạo ra lớp chất điện li trên bề mặt kim loại. Hiện tượng ăn mòn kim loại này xảy ra theo cơ chế điện hóa.

2.3.2. Ảnh hưởng của chất nhiễm bẩn

Các màng ẩm nước tạo ra trên bề mặt kim loại, ví dụ khi độ ẩm cao, sương mù thường chứa tạp chất: khí oxi hoặc khí CO₂ hoà tan (ở miền nông thôn, miền núi), các khí CO₂, SO₂, các oxit nitơ (N_xO_y), khí H₂S (vùng công nghiệp), ion Cl⁻ (vùng biển, ven biển). Các tạp chất này góp phần làm tăng tốc độ phá huỷ kim loại.

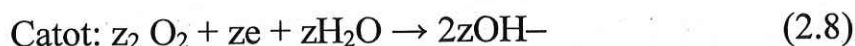
Đối với không khí sạch, sự ăn mòn xảy ra với tốc độ rất nhỏ (đường 2 hình 2.9). Sau khi có mặt khí SO₂ trong không khí ẩm tốc độ ăn mòn tăng đáng kể. Ngoài khí SO₂, các khí CO₂, NO₂, Cl⁻... đều là tác nhân gây ra ăn mòn khí quyển.



Hình 2.9. Ảnh hưởng của các chất nhiễm bẩn đến sự ăn mòn

2.3.3. Cơ chế ăn mòn điện hoá trong môi trường khí quyển

Ăn mòn trong môi trường khí quyển là ăn mòn điện hoá với quá trình catot, trong nhiều trường hợp là sự khử oxi.



Động học của quá trình hoà tan kim loại phụ thuộc vào chiều dày lớp màng ẩm trên bề mặt kim loại. Với môi trường không khí khô, độ ẩm thấp, độ dày màng ẩm khoảng 10 nm thì cơ chế ăn mòn xảy ra chủ yếu theo cơ chế hoá học. Với độ dày lớp màng ẩm cỡ $10 \text{ nm} \div 1 \mu\text{m}$, trên bề mặt có lớp chất điện li, sự ăn mòn kim loại bị khống chế bởi quá trình anot, vì ở màng mỏng sự khuếch

tán diễn ra nhanh, nghĩa là quá trình catot diễn ra nhanh. Nếu có sản phẩm ăn mòn dạng oxit bao phủ lên bề mặt thì quá trình anot diễn ra phức tạp hơn. Nếu bề mặt lớp màng mỏng ẩm có độ dày từ 1 μm đến 1 mm, oxi của không khí xâm nhập vào bề mặt kim loại khó khăn. Vì thế quá trình ăn mòn kim loại bị khống chế bởi phản ứng catot. Khi lớp màng ẩm có độ dày lớn hơn 1 mm thì sự ăn mòn kim loại xảy ra tương tự trường hợp kim loại hoà tan trong dung dịch chất điện li (Cột sắt ở Đêli Ấn Độ tồn tại 2500 năm, thành phần tạp chất của cột thép: Si – 0,05%, S – 0,006%, P – 0,114%, C – 0,08%, Mn – vết. Cột thép này có độ bền chống ăn mòn rất cao vì thép sạch và trên bề mặt kim loại luôn luôn khô ráo).

2.4. Cơ chế ăn mòn kim loại trong nhiên liệu diesel sinh học

Hiện tại, không có bất kỳ báo cáo chính xác nào được sử dụng để giải thích và chứng minh cơ chế ăn mòn của kim loại trong dầu diesel sinh học. Về cơ chế ăn mòn đồng, nghiên cứu của Fazal và cộng sự [9] cho thấy hiện tượng ăn mòn rỗ của đồng trong biodiesel ở 80°C. Nồng độ tương đối của hai loại ion, là ion dương và ion âm, ảnh hưởng mạnh mẽ đến hình thái hố và cơ chế cắn trên bề mặt đồng. Sự có mặt của oxy trong dầu diesel sinh học dẫn đến hình thành CuO / CuCO_3 ở lớp ngoài và Cu_2O ở lớp trong. Các vết rỗ xuất hiện trên bề mặt đồng được cho là hình thành do sự thay thế các ion oxy trong thành phần Cu_2O thành CuO do Cu_2O có độ không bền thấp. Sự có mặt của các chất và nhóm ion khác như nước hòa tan, CO_2 , RCOO^- , ... được coi là nguyên nhân chính hình thành các hợp chất đồng cacbonat và hydroxyl (CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$). Nghiên cứu của Fazal và cộng sự [10] đã chỉ ra rằng các thành phần hòa tan như O_2 , H_2O , CO_2 và RCOO^- trong dầu diesel sinh học có mối liên hệ với các hợp chất đồng được hình thành. Các thành phần CO_2 và RCOO^- được cho là nguồn gốc của sự hình thành cacbonat sau thời gian ngâm. Cơ chế ăn mòn của kim loại đối với kiến thức dễ hiểu được trình bày trong các phản ứng từ 1-8, phức $\text{M}_x\text{O}_y\text{H}_z\text{C}_m^-$, M_x^+ , $\text{M}_2(\text{CO}_3)_2y/x$, $\text{M}(\text{OH})_m$ được coi là sản phẩm ăn mòn [10].

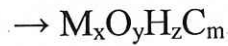
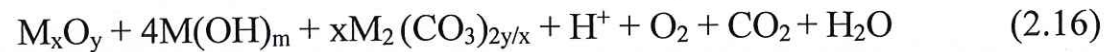
Không khí:



Axit: :



Kim loại:



Theo Gil và cộng sự [14], sự hiện diện của lớp nước mỏng ($1 \mu\text{g} / \text{cm}^2$) là điều kiện tiên quyết để hình thành liên kết hydroxyl cho đồng oxit. Tuy nhiên, một số nghiên cứu đã được công bố cũng xác nhận về cuộc điều tra sâu hơn để hiểu rõ hơn về sự ăn mòn đồng trong dầu diesel sinh học.

Đối với tính ăn mòn liên quan đến thép trong dầu diesel sinh học mà sắt là thành phần chính trong thép, phương pháp đo nhiễu xạ tia X (XRD) đã được sử dụng. Dựa trên phân tích bằng XRD, các hợp chất $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ và Fe_2O_3 đã được phát hiện, chúng được hình thành cùng với sự hiện diện của oxy và nước. $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ là sản phẩm của phản ứng hóa học giữa H_2CO_3 và $\text{FeO}(\text{OH})$, trong khi $\text{FeO}(\text{OH})$ là sản phẩm được tạo ra từ phản ứng oxy hóa khử giữa Fe, O_2 và H_2O . Sự hấp thụ CO_2 , O_2 và H_2O từ không khí vào dầu diesel sinh học được cho là nguyên nhân hình thành một số yếu tố ăn mòn, H_2CO_3 là một ví dụ. Sự ăn mòn của thép cacbon cũng có thể bắt nguồn từ quá trình oxy hóa điêzen sinh học. Bản thân các thành phần axit béo trong biodiesel đã dẫn đến quá trình oxy hóa biodiesel, đồng thời lượng nước hấp thụ tăng lên cùng với sự gia tăng nhiệt độ.

Các thành phần kiềm, là KOH và NaOH , trong biodiesel làm chất xúc tác được coi là nguyên nhân chính dẫn đến ăn mòn nhôm hoặc hợp kim nhôm. Khi tiếp xúc với kiềm, các ion AlO^- và $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ được giải phóng để tạo thành

một lớp $Al(OH)_3$ thụ động thông qua quá trình khử chất điện phân như nước hoặc metanol, dẫn đến sự tiến hóa của hydro.

2.5. Kết luận chương 2

Việc tìm hiểu và nghiên cứu các loại ăn mòn, điều kiện ăn mòn, môi trường ăn mòn và cơ chế ăn mòn kim loại trong nhiên liệu diesel sinh học được xem là cơ sở lý thuyết cho việc nghiên cứu đánh giá diễn biến ăn mòn kim loại và hợp kim trong nhiên liệu biodiesel với các tỷ lệ pha trộn nhiên liệu sinh học khác nhau trong nghiên cứu thực nghiệm ở chương 3.

CHƯƠNG 3. THỰC NGHIỆM ĐÁNH GIÁ MỨC ĐỘ ĂN MÒN CÁC CHI TIẾT CỦA ĐỘNG CƠ KHI SỬ DỤNG NHIÊN LIỆU SINH HỌC

3.1. Quy trình thử nghiệm

3.1.1. Nhiên liệu thử nghiệm

Nhiên liệu diesel được sử dụng cho các nghiên cứu thực nghiệm trong luận văn này được cung cấp bởi Tổng công ty xăng dầu Quân đội MIPECORP. Các tính chất vật lý - hóa học của nó được mô tả trong Bảng 3.1.

Bảng 3.1. Tính chất lý hóa của nhiên liệu diesel thử nghiệm

Các tính chất	Thông số	Phương pháp thử
Khối lượng riêng (25°C, kg/m ³)	838	ASTM D-1298
Hàm lượng S (w%)	0,0076	ASTM D-2622
Độ nhớt động học (40°C, mm ² /s)	2,8	ASTM D-455
Số cetan	51,9	ASTM D-613
Điểm vân hóa, (°C)	-16	ASTM D-2500
Ăn mòn đồng	1	ASTM D-130
Nhiệt độ chưng cất T90% (°C)	334,7	ASTM D-86
Hydrocacbon thơm (vol.%)	22,1	ASTM D-1319
Polime thơm (vol.%)	6,2	
Độ bôi trơn WS1,4 (µm)	535	ASTM-D6079
Hàm lượng nước (mg/kg)	58	EN ISO-12937

Nhiên liệu diesel sinh học được sử dụng trong nghiên cứu này là dầu dừa. Tính chất lý hóa của nhiên liệu biodiesel gốc dầu dừa được thể hiện trong Bảng 3.2.

Bảng 3.2. Tính chất lý hóa của nhiên liệu biodiesel dầu dừa

Các tính chất	Thông số	Phương pháp thử
Khối lượng riêng (25°C, kg/m ³)	887	ASTM D-1298
Độ nhớt động học (40°C, mm ² /s)	4,48	ASTM D-455
Số cetan	52	ASTM D-613

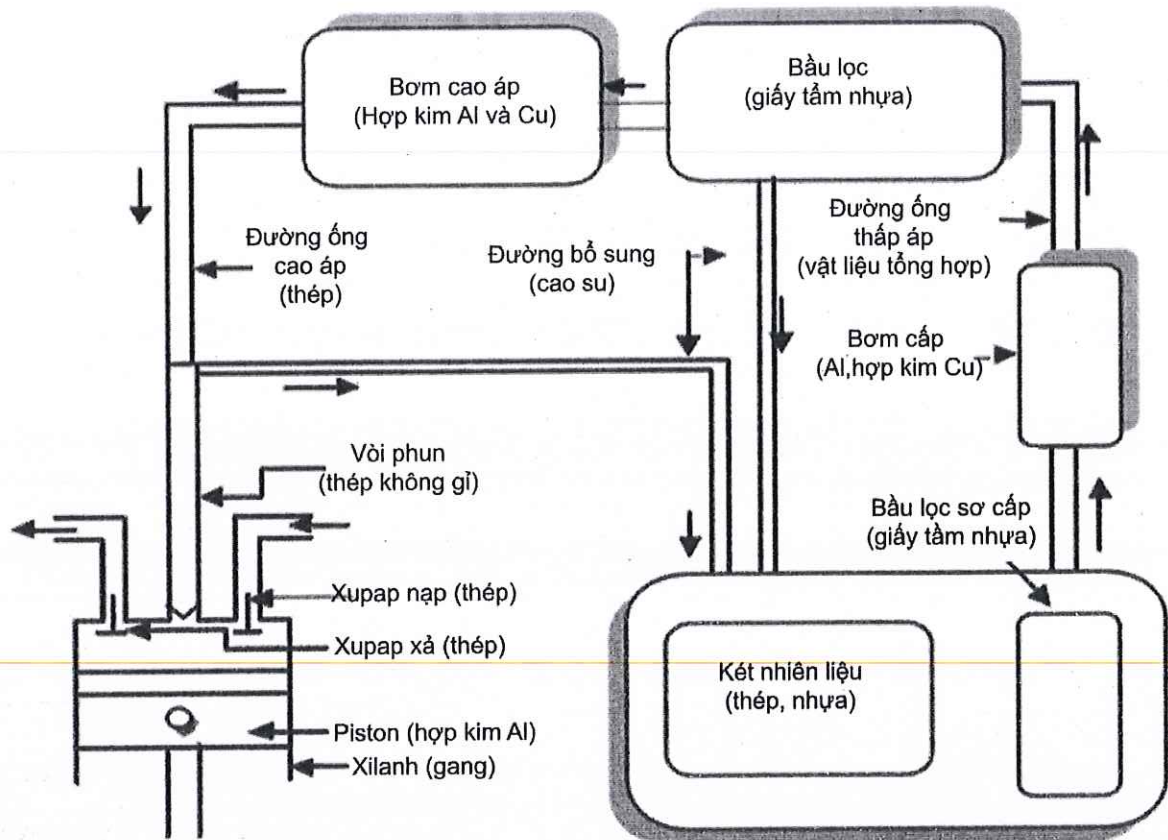
Các tính chất	Thông số	Phương pháp thử
Điểm hóa hơi, (°C)	-2	ASTM D-2500
Điểm chớp cháy, (°C)	176	EN ISO-2719
Ăn mòn tấm đồng (3 giờ tại 50°C)	1	ASTM D-130
Nhiệt độ chưng cất T90% (°C)	362	ASTM D-86
Độ axit (mg KOH/g)	0,20	ASTM D-664
Độ Iot (gI ₂ /100g)	117	EN 14111
Độ bôi trơn WS1,4 (μm)	210	ASTM-D6079
Hàm lượng nước (mg/kg)	44	EN ISO-12937
Hàm lượng methanol (w%)	0,1	EN ISO-14110
Hàm lượng este (w%)	97	EN ISO-14103
Hàm lượng cặn cacbon (w%)	0,04	ASTM-4530
Khả năng ổn định oxi hóa ở 110°C (h)	1,81	EN ISO-14112

Nghiên cứu này tập trung vào việc đánh giá tính nhạy cảm của nhôm đối với ăn mòn, đồng và thép cacbon nhẹ sau khi tiếp xúc với B0 (diesel), B20 (diesel chứa 20 vol.% Biodiesel) và B100 (biodiesel) trong 3000 h ở nhiệt độ phòng (22– 28°C) và 60°C. Thông thường, nhiệt độ động cơ cao hơn 100°C nhưng nghiên cứu không được dành để tìm hiểu cơ chế thoái hóa của các vật liệu khác nhau của động cơ. Thay vào đó, mục đích của nghiên cứu này là thu được thông tin hữu ích có thể giúp chúng ta hiểu được hành vi ăn mòn của hệ thống nhiên liệu, hệ thống này thường có dải nhiệt độ hoạt động từ 40 đến 85°C. Hơn nữa, kết quả dự kiến sẽ giúp xác định các điều kiện bảo quản thích hợp và lựa chọn vật liệu tương thích nhất cho hệ thống nhiên liệu diesel.

Biodiesel dầu dừa được tổng hợp trong phòng thí nghiệm của chúng tôi bằng phương pháp xúc tác chuyển hóa axit béo tồn tại trong sunfloweroil với sự có mặt của metanol, bằng cách sử dụng chất xúc tác kali hydroxit. Glycerol được tách ra thông qua quá trình gạn và chất xúc tác còn lại và xà phòng được loại bỏ bằng cách rửa nhiều nước nóng. Dầu vớt của dầu diesel sinh học có

nước được loại bỏ bằng cách chưng cất ở 120°C và giảm áp suất trong 30 phút.

3.1.2. Mẫu kim loại thử nghiệm



Hình 3.1. Các thành phần trong hệ thống nhiên liệu

Như được trình bày trong Hình 3.1, hầu hết các bộ phận động cơ và thành phần hệ thống nhiên liệu được làm từ kim loại và hợp kim dựa trên nhôm, đồng, thép, và những vật liệu này dễ bị ăn mòn. Trong động cơ diesel cỡ nhỏ, hợp kim nhôm / nhôm có thể được sử dụng cho một số chi tiết như thành phần piston, nắp xylanh, lót máy; đồng và các hợp kim của nó được sử dụng cho các bộ phận bơm nhiên liệu và các bộ phận kim phun; vòi phun, bộ lọc nhiên liệu, thân xupap và ổ đỡ của bơm được làm bằng thép [46, 58]. Để đánh giá và kiểm tra tốc độ ăn mòn của các kim loại / hợp kim đã đề cập, việc quan sát màu sắc của dầu diesel sinh học có thể là phương pháp đơn giản nhất, các phương pháp khác bao gồm thử nghiệm ngâm tĩnh, ngâm trong các điều kiện nhiệt độ khác nhau. Ngoài ra, sự hỗ trợ của các thiết bị mới và hiện đại để chụp hoặc phân

tích các bức ảnh về cấu trúc vi mô trên bề mặt nhằm thu được kết quả chính xác đang được sử dụng rộng rãi.

Vì vậy, trong nghiên cứu này 03 mẫu vật liệu được lựa chọn bao gồm: Mẫu nhôm (99% tinh khiết), đồng (99,9% tinh khiết) và thép cacbon thấp (C: 0,32%, Mn: 0,5%, P: 0,01, S: 0,01, Fe:99,16%) được nghiên cứu bằng cách ngâm tĩnh trong B0, B20 và B100 ở nhiệt độ phòng (22–26°C) và ở 60°C trong 3000 giờ.

Các vật liệu kim loại thử nghiệm được gia công và đánh bóng các phần đầu có kích thước như sau: mẫu nhôm (chiều dài 14 mm, chiều rộng 12 mm và dày 1,5 mm), mẫu đồng (chiều dài 14 mm, chiều rộng 13 mm và dày 1,9 mm) và thép cacbon thấp (chiều dài 14 mm, chiều rộng 14 mm và dày 1 mm).

Trước khi thử nghiệm ngâm, các mẫu kim loại được làm sạch bằng chất tẩy rửa và nước khử ion và khử bằng axeton.

3.1.3. Tiến trình thực hiện

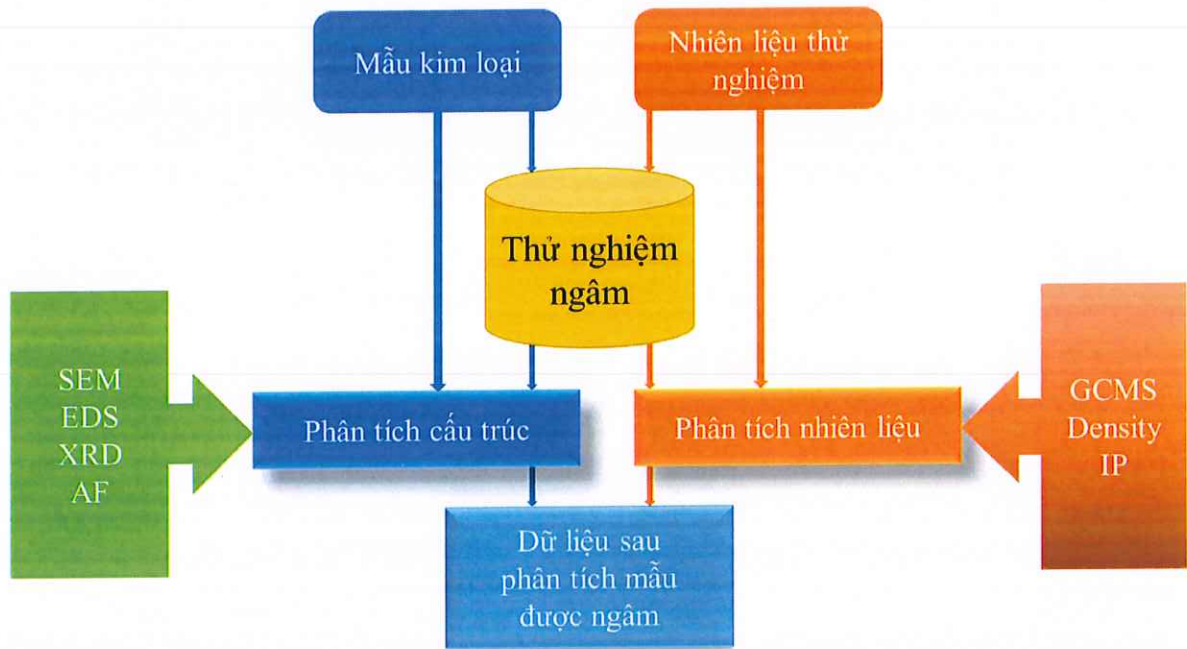
Tiến trình thử nghiệm ngâm mẫu kim loại trong nhiên liệu cũng như phân tích thành phần nhiên liệu và cấu trúc bề mặt các mẫu sau ngâm được thể hiện trên hình 3.2.

Trong quá trình thử nghiệm ngâm, các mẫu kim loại được treo vào nhiên liệu và sau khi tiếp xúc, sự mất trọng lượng được chuyển thành tốc độ ăn mòn và độ thâm nhập theo một phương pháp được trình bày bởi Kauler et al. [24] và Haseeb et al. [16] bằng cách sử dụng phương trình (3.1) và (3.2).

$$\text{Tốc độ ăn mòn (mm/năm)} = \frac{w.13,56}{DtA} \quad (3.1)$$

$$\text{Độ thâm nhập (mg/năm)} = \frac{w.372}{At} \quad (3.2)$$

Trong đó tốc độ ăn mòn (mm/y) là mm kim loại mỗi năm, độ thâm nhập (mg/ngày) hoặc (mg/năm), w là khối lượng hao hụt (mg), D là khối lượng riêng (g/cm³), t là thời gian tiếp xúc (h) và A là diện tích bề mặt tiếp xúc (mm²).



Hình 3.2. Sơ đồ quá trình thử nghiệm và phân tích

Trong nghiên cứu này, các mẫu kim loại có các đặc tính sau được sử dụng: khối lượng riêng của nhôm là $2,7 \text{ g/cm}^3$, của dải đồng là $8,92 \text{ g/cm}^3$ và của thép cacbon thấp là $7,87 \text{ g/cm}^3$.

Các phép phân tích sắc ký khí của các thành phần axit béo của dầu diesel sinh học được thực hiện trong máy sắc ký khí Varian 450 với detector FID, theo tiêu chuẩn EN 14103. Cột mao quản là một cột Agilent có chiều dài 30m, độ dày màng $0,25 \mu\text{m}$ và đường kính trong $0,32 \text{ mm}$. 1 mẫu diesel sinh học được cấp theo tỷ lệ phân chia (100: 1) ở 24,65 psi ở nhiệt độ đầu vào 250°C . Bảng 3.3 mô tả thành phần axit béo (% trọng lượng) của diesel sinh học dầu dừa.

Bảng 3.3. Thành phần các axit béo trong nhiên liệu diesel sinh học dầu dừa

Tên axit	Công thức phân tử	Hàm lượng, % kl
Caproic	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	0,2
Caprylic	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	4,8
Capric	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	4,8
Lauric	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	54,5
Myristic	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	18,8
Palmitic	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	8,3

Tên axit	Công thức phân tử	Hàm lượng, % kl
Stearic	$C_{18}H_{36}O_2$	2,8
Oleic	$C_{18}H_{34}O_2$	5,0
Linoleic	$C_{18}H_{32}O_2$	0,8

Cấu trúc của các bề mặt được khảo sát bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử quét Hitachi S-3400N với đầu dò SE làm việc ở 30 kV và độ phân giải cực đại 5 nm.

Các mẫu thu được sử dụng các thông số khác nhau được phân tích bằng SEM / EDS, sử dụng kính hiển vi FEI-Philips XL30. Quang phổ tạo ra được xác định và phân tích bằng máy đo phổ phân tán năng lượng EDAX Sapphire, với độ phân giải 128 eV, diện tích hoạt động của máy dò 10 mm². Thời gian chết trong quá trình thu thập phổ được giữ dưới 40%, với tốc độ đếm là 2500 CPS. Các mẫu được định vị ở góc cất cánh (TOA) 35° từ máy dò tia X. Trong các thử nghiệm, các điều kiện làm việc được giữ ổn định để giảm thiểu bất kỳ ảnh hưởng nào đến bản chất thống kê của quá trình sản xuất chiếu xạ.

Phân tích XRD của các mẫu kim loại được khám phá bằng cách sử dụng máy đo nhiễu xạ Bruker D8 với tia CuK_α X trong dải 2-theta 10–90° (= 0,154 nm, 40 kV và 40 mA). Các mẫu được quét trong phạm vi 2-theta với kích thước bước là 0,1° và bước thời gian là 4 s. Trước khi điều tra SEM, EDS và XRD, các mẫu kim loại được rửa bằng axeton trong 30 phút.

3.2. Kết quả và thảo luận

3.2.1. Phân tích hàm lượng và thành phần nhiên liệu sinh học

Diesel sinh học dầu dừa được phân tích để xác định cụ thể số lượng axit, giá trị iốt, hàm lượng nước và cặn cacbon. Những phân tích này cung cấp thông tin có giá trị về khả năng ăn mòn của nhiên liệu. Bảng 3.2 cho thấy các tính chất lý - hóa học của metyl este dầu dừa. Số axit được sử dụng để xác định mức độ axit béo tự do và các loại axit khác, chịu trách nhiệm cho sự phân hủy dầu diesel sinh học. Số axit đo được đối với dầu diesel sinh học dầu dừa là 0,2 mg KOH / g, thấp hơn so với quy định của tiêu chuẩn EN 14214 (tối đa 0,5). Giá trị iốt là thước đo mức độ không bão hòa của axit béo và cho biết số lượng liên

kết đôi trong phân tử diesel sinh học. Giá trị iốt của dầu diesel sinh học là 117 g I₂ / 100 g và giá trị này không vượt quá giá trị lớn nhất (120 g I₂ / 100 g) được áp dụng bởi tiêu chuẩn đối với dầu diesel sinh học. Giá trị này là một chỉ số cho thấy hàm lượng cao các axit béo không no có liên kết đôi trong thành phần diesel sinh học dễ bị oxy hóa hơn. Theo Tsuchiya et al. (2006), quá trình oxy hóa diesel sinh học biến đổi các este thành các axit monocarboxylic như axit fomic, axit axetic, axit propionic hoặc capronic trắng gây ra hiện tượng ăn mòn tăng cường.

Sự hiện diện của nước là rất quan trọng đối với diesel sinh học. Sự có mặt của nước trong nguyên liệu làm giảm sự chuyển đổi của chất béo trung tính thành dầu diesel sinh học. Demirbas [5] báo cáo rằng hàm lượng nước trong dầu diesel sinh học làm giảm nhiệt của quá trình đốt cháy và tăng tốc phản ứng thủy phân và sự phát triển của các microbecolonies có thể làm tắc nghẽn hệ thống phun của động cơ diesel.

Hàm lượng nước từ dầu hướng dương là 21 ppm, 58 ppm đối với nhiên liệu diesel và 44 ppm đối với diesel sinh học, thấp hơn nhiều so với giới hạn trên do EN 14214 áp đặt (tối đa 500 ppm)

Độ ăn mòn của dầu diesel sinh học được xác định theo ASTM D130 bằng thử nghiệm độ xỉn của miếng đồng. Kết quả của thử nghiệm này cho thấy nhiên liệu diesel và diesel sinh học chỉ bị xỉn nhẹ, chúng được phân loại các mẫu ở loại ăn mòn thứ nhất. Phương pháp này chỉ cho thấy sự ăn mòn biên và không thể tạo ra sự khác biệt có thể đo lường được giữa nhiên liệu diesel và các nồng độ khác nhau của diesel sinh học trong hỗn hợp.

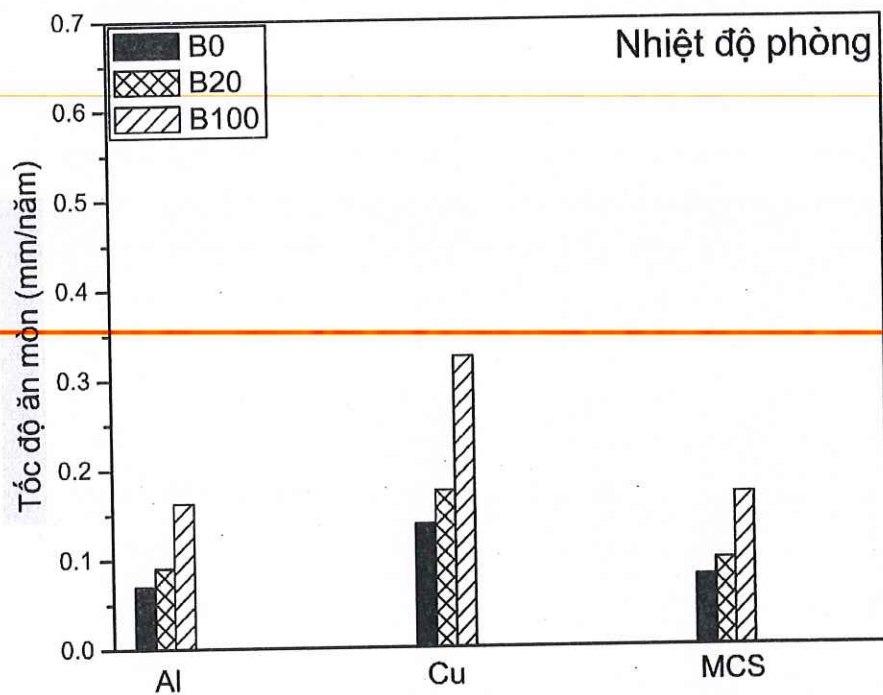
3.2.2. Tốc độ ăn mòn

Để có một cái nhìn tổng quan đầy đủ về khả năng ăn mòn của diesel sinh học, tốc độ ăn mòn của các vật liệu kim loại khác nhau trong diesel sinh học đã được tính toán theo công thức (3.1). Hình 3.3 cho thấy hành vi ăn mòn của nhôm, đồng và thép cacbon thấp khi tiếp xúc với nhiên liệu diesel (B0), hỗn hợp diesel sinh học (B20) và diesel sinh học (B100) ở nhiệt độ phòng trong 3000 giờ, trong khi trong Hình 3.4 cho kết quả sau khi cho các mẫu kim

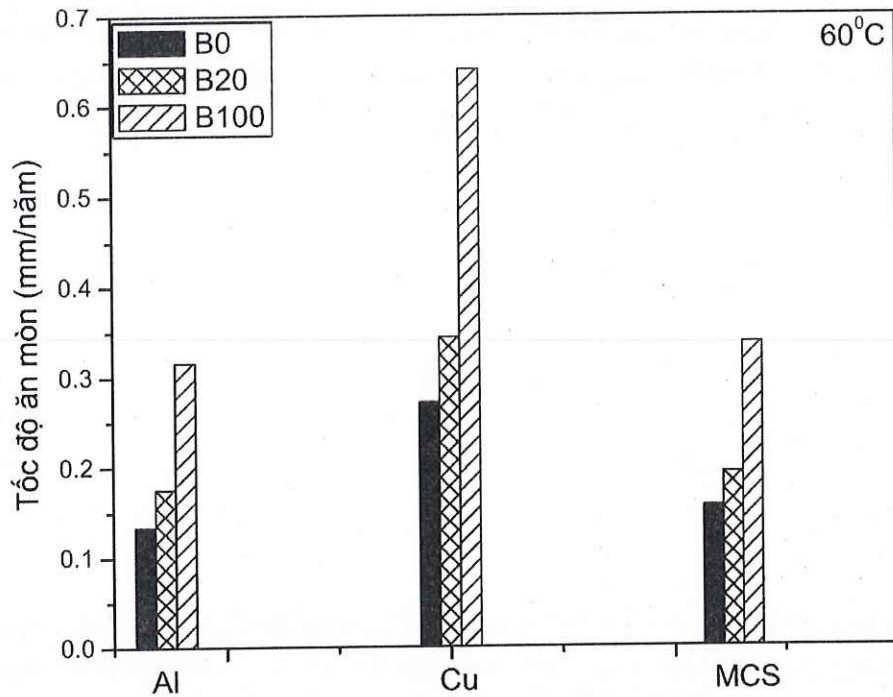
loại tiếp xúc với nhiên liệu ở 60°C trong 3000 h. Trong Bảng 3.4 mô tả các giá trị được tính toán cho độ thâm nhập.

Bảng 3.4. Độ thâm nhập của các loại nhiên liệu khác nhau trên mẫu vật liệu bằng cách sử dụng các thử nghiệm ngâm tĩnh trong 3000 giờ và các nhiệt độ ngâm khác nhau

Nhiên liệu	Nhôm (Al)		Đồng (Cu)		Thép (MCS)	
	Nhiệt độ phòng	60°C	Nhiệt độ phòng	60°C	Nhiệt độ phòng	60°C
B0	0,114	0,207	0,219	0,438	0,116	0,248
B20	0,143	0,305	0,301	0,592	0,173	0,321
B100	0,270	0,540	0,535	0,894	0,278	0,571



Hình 3.3. Tốc độ ăn mòn các mẫu kim loại ngâm trong 3 nhiên liệu ở nhiệt độ phòng



Hình 3.4. Tốc độ ăn mòn các mẫu kim loại ngâm trong 3 nhiên liệu ở nhiệt độ 60°C

Người ta thấy rằng đối với mỗi kim loại, tốc độ ăn mòn tăng lên khi nồng độ diesel sinh học tăng lên trong hỗn hợp; do đó, diesel sinh học có tính ăn mòn cao hơn so với nhiên liệu diesel. Điều này có thể được giải thích dựa trên hàm lượng cao của các hợp chất không bão hòa từ thành phần diesel sinh học. Ở nhiệt độ phòng, sự ăn mòn trong biodiesel giảm dần theo thứ tự; đồng (0,323615 mm/năm) > thép cacbon thấp (0,170124 mm/năm) > nhôm (0,162201 mm/năm). Ở nhiệt độ tiếp xúc cao hơn, người ta quan sát thấy xu hướng tương tự như khi tiếp xúc ở nhiệt độ phòng, nhưng tốc độ ăn mòn gần như tăng gấp đôi. Điều này được mô tả trong Hình 3.4 Tốc độ ăn mòn được tính toán sau khi tiếp xúc ở 60°C giảm theo thứ tự (0,640758 mm/năm) > thép cacbon nhẹ (0,336845 mm/năm) > nhôm (0,316292 mm/năm).

Ngoài ra, tỷ lệ ăn mòn đồng và thép cacbon cũng cao hơn đáng kể so với nhôm và thép không gỉ. Sự giống nhau về tính chất ăn mòn của đồng cũng được đồng ý bởi Geller và cộng sự [13], và Aquino và cộng sự [3] đã chỉ ra rằng đồng và hợp kim làm từ đồng (đồng thau) dễ bị ăn mòn sau khi thực hiện một thí nghiệm liên quan đến giảm trọng lượng do ăn mòn.

3.2.3. Cường độ ăn mòn

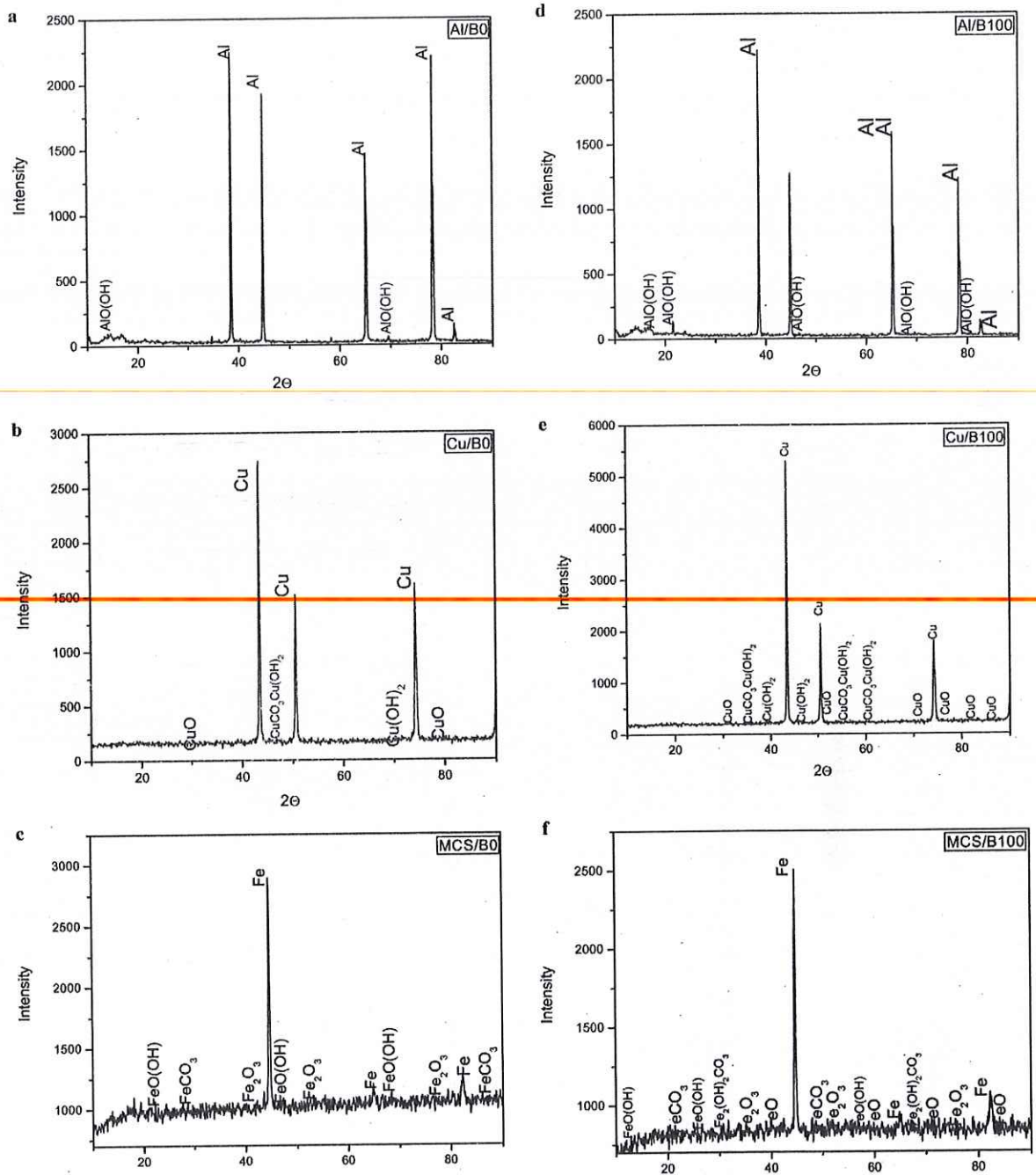
Trong nghiên cứu này, để đo cường độ ăn mòn của các mẫu kim loại sau khi ngâm vào nhiên liệu 3000h, kỹ thuật phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) đã được sử dụng.

Hình 3.5 và 3.6 thể hiện kết quả các mẫu XRD của các vật liệu kim loại thử nghiệm tiếp xúc với nhiên liệu diesel và diesel sinh học ở nhiệt độ phòng và 60°C trong 3000 giờ.

Quan sát thấy rằng sau khi ngâm nhôm, đồng và thép cacbon thấp trong nhiên liệu diesel, các mẫu XRD chủ yếu chỉ ra sự hiện diện của kim loại cơ bản (nhôm, đồng và sắt) và lượng không đáng kể của $\text{AlO}(\text{OH})$ (Hình 3.5a), CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Hình 3.5b), Fe_2O_3 , $\text{FeO}(\text{OH})$ và FeCO_3 (Hình 3.5c). Bề mặt nhôm tiếp xúc với diesel sinh học cho thấy sự hiện diện của một lượng nhỏ $\text{AlO}(\text{OH})$ cùng với kim loại cơ bản (Hình 3.5d). Những kết quả này rất có thể cho thấy khả năng chống tiếp xúc của nhôm với diesel sinh học cao hơn. Hu et al. [22] cho thấy hành vi này của nhôm không có gì đáng ngạc nhiên: trong quá trình ngâm, nhôm có xu hướng bị bao phủ bởi một lớp oxit kim loại, giúp ngăn kim loại khỏi bị ôxy hóa và do đó sẽ có tỷ lệ ăn mòn hoặc ăn mòn thấp hơn. So với diesel, bề mặt đồng tiếp xúc với diesel sinh học cho thấy nồng độ các oxit đồng như CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ tương đối cao hơn và sự xuất hiện của $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (Hình 3.5e). Nồng độ các hợp chất sắt hình thành trên thép cacbon tiếp xúc với diesel sinh học cao hơn so với nhiên liệu diesel. Bên cạnh đó, sau khi tiếp xúc với diesel sinh học, người ta nhận thấy sự tồn tại của FeO (Hình 3.5f).

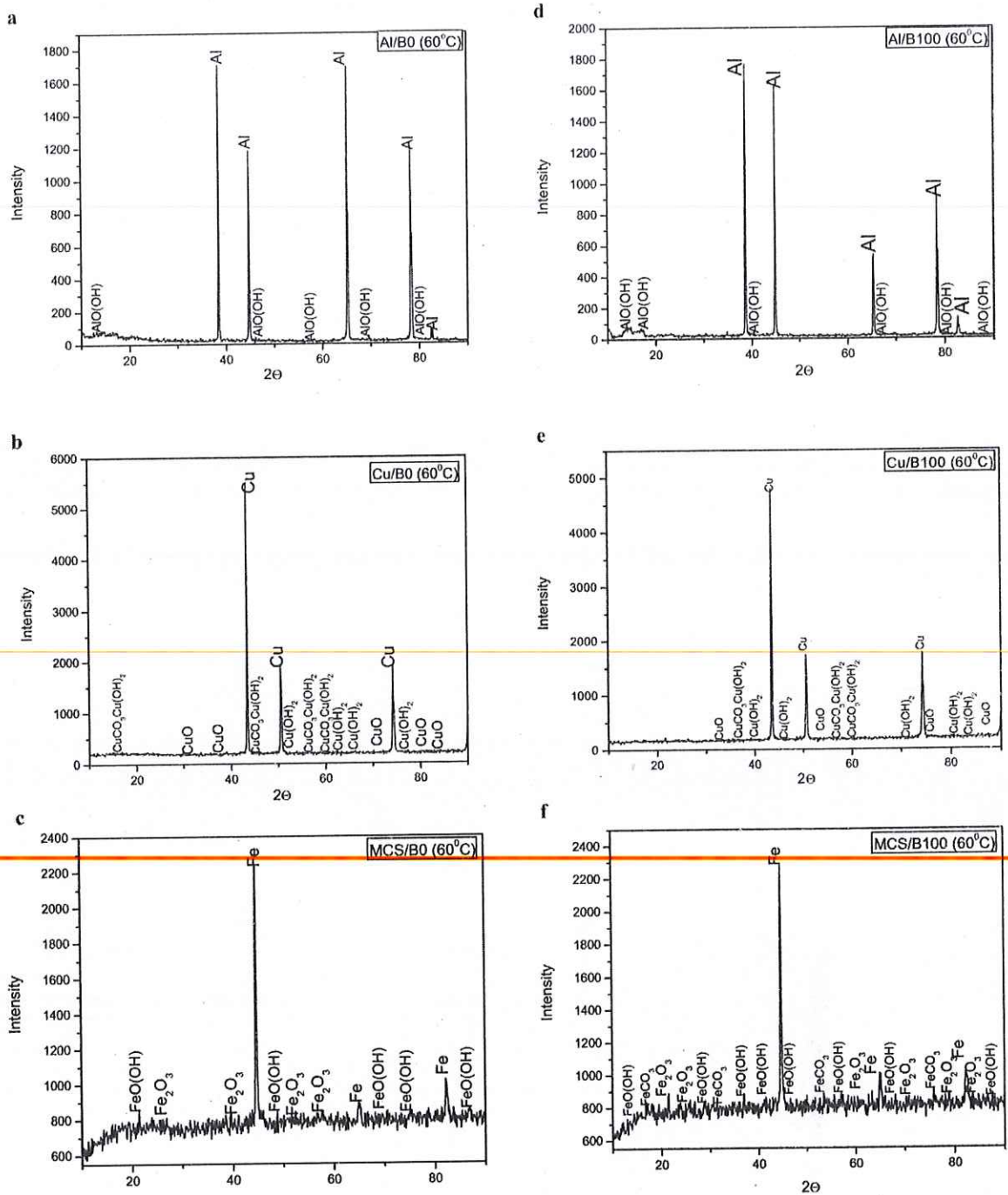
Người ta đã biết và chấp nhận rằng sự ăn mòn kim loại và sự xuống cấp của nhiên liệu phụ thuộc vào nhiệt độ. Fazal và cộng sự. [8], Karavalakis và cộng sự. [23] báo cáo rằng bằng cách tăng nhiệt độ ngâm, TAN của diesel sinh học tăng và do đó, quá trình oxy hóa của diesel sinh học tăng lên. Karavalakis et al. [23] báo cáo rằng các sản phẩm oxy hóa của diesel sinh học có thể bao gồm peroxit và axit là tiền chất của sự ăn mòn. Hình 3.6 trình bày các dạng XRD của các mẫu bị ăn mòn khi ngâm ở 60°C. Những kết quả này phù hợp với kết quả của Fazal et al. [12]: bằng cách tăng nhiệt độ ngâm ở 60°C, các sản phẩm ăn mòn hình thành trên bề mặt nhôm (Hình 4a), đồng (Hình 4b) và thép cacbon

thấp (Hình 4c) khi tiếp xúc với diesel tương tự như những quan sát được sau các thử nghiệm ngâm ở nhiệt độ phòng, chỉ ghi nhận sự tăng nhẹ nồng độ của các sản phẩm oxy hóa. Đã quan sát thấy sự khác biệt đáng kể giữa các mẫu XRD đối với những mẫu tương ứng với bề mặt kim loại tiếp xúc với diesel sinh học. Nó được tìm thấy một tần số cao của các cực đại liên quan đến $\text{AlO}(\text{OH})$ (Hình 3.6d), CuO , $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})$ (Hình 3.6e), và Fe_2O_3 , $\text{FeO}(\text{OH})$, FeCO_3 (Hình 3.6f), dẫn đến tăng tốc độ ăn mòn.



Hình 3.5. Mẫu XRD của (a) nhôm (Al), (b) đồng (Cu) và (c) thép cacbon (MCS) sau khi ngâm trong nhiên liệu diesel (B0) và (d) nhôm (Al), (e) đồng

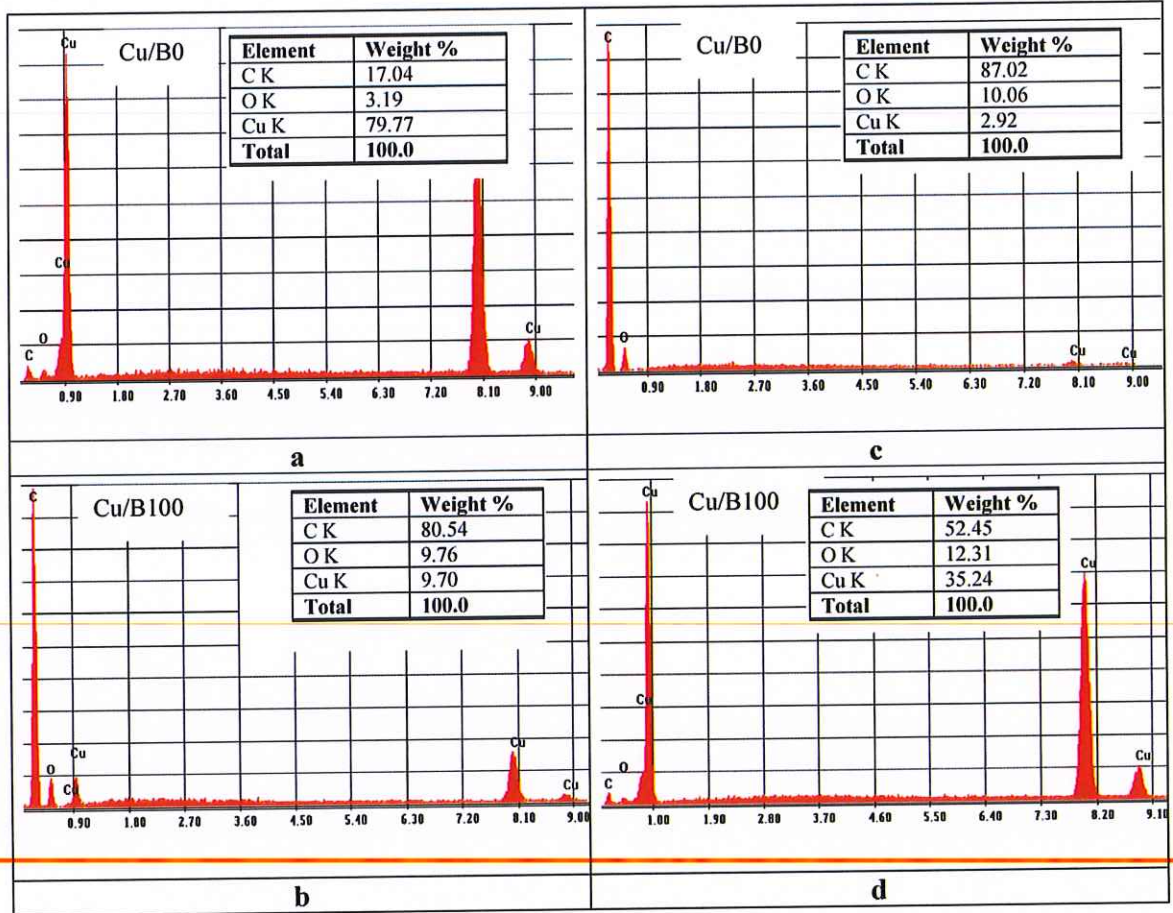
(Cu) và (f) thép cacbon (MCS) sau khi ngâm trong diesel sinh học (B100) ở nhiệt độ phòng và trong 3000 giờ



Hình 3.6. Mẫu XRD của (a) nhôm (Al), (b) đồng (Cu) và (c) thép cacbon (MCS) sau khi ngâm trong nhiên liệu diesel (B0) và (d) nhôm (Al), (e) đồng (Cu) và (f) thép cacbon (MCS) sau khi ngâm trong diesel sinh học (B100) ở nhiệt độ 60°C và trong 3000 giờ

3.2.4. Phân tích thành phần kim loại

Các hình thái ăn mòn của bề mặt kim loại được phân tích bởi EDS và SEM để hiểu các hoạt động của diesel sinh học đối với hành vi ăn mòn của vật liệu kim loại.



Hình 3.7. Mẫu EDS của đồng (Cu) sau khi ngâm trong nhiên liệu diesel (B0) và diesel sinh học (B100) ở nhiệt độ phòng (a – b) và 60°C (c – d) trong 3000 h.

Hình 3.7 cho thấy các phân tích nguyên tố của bề mặt đồng khi tiếp xúc với nhiên liệu diesel và diesel sinh học ở nhiệt độ phòng (a – b) và 60°C (c – d) trong 3000 h. Đối với tất cả các kim loại, kết quả EDS được thể hiện trong Bảng 3.5 khi tiếp xúc với nhiên liệu diesel (B0), hỗn hợp diesel sinh học (B20) và diesel sinh học (B100) ở nhiệt độ phòng trong 3000 giờ và trong Bảng 3.6 sau khi tiếp xúc với cùng nhiên liệu ở 60°C trong 3000 giờ.

Phân tích nguyên tố của các bề mặt tiếp xúc cho thấy sự hiện diện của oxy. Đối với tất cả các kim loại, hàm lượng oxy đối với các mẫu tiếp xúc với diesel sinh học hoặc hỗn hợp diesel sinh học cao hơn so với các mẫu tiếp xúc với

nhiên liệu diesel. Hàm lượng oxy cao hơn này có thể liên quan đến lượng oxy cao hơn trong diesel sinh học. Các quan sát tương tự đã được Fazal và cộng sự [16], giả định tỷ lệ ăn mòn cao hơn sau khi tiếp xúc với dầu diesel sinh học vì độ hấp thụ oxy và độ ẩm cao hơn. Hơn nữa, hàm lượng oxy cao hơn có thể là một chỉ báo về sự hiện diện của các hợp chất oxy hóa, bám trên bề mặt kim loại. Hàm lượng oxy tăng khi nhiệt độ tiếp xúc tăng. Điều này chứng tỏ rằng bằng cách tăng nhiệt độ tiếp xúc, các phản ứng oxy hóa trên bề mặt kim loại được tăng cường. Kết quả EDS đang hoàn thành các quan sát XRD và các kết quả được ghi lại đối với các chất ăn mòn.

Bảng 3.5. Phân tích nguyên tố (EDS) của bề mặt nhôm (Al), đồng (Cu) và thép cacbon (MCS) khi tiếp xúc với nhiên liệu diesel (B0), hỗn hợp diesel sinh học (B20) và diesel sinh học (B100) ở nhiệt độ phòng trong 3000 giờ

Mẫu kim loại	Nhiên liệu	Thành phần nguyên tố, %				
		C	O	Al	Cu	Fe
Al	B0	53,13	3,82	43,05	-	-
	B20	69,51	4,17	26,32	-	-
	B100	43,69	4,52	50,96	-	-
Cu	B0	17,04	3,19	-	79,77	-
	B20	54,16	4,98	-	40,86	-
	B100	80,54	9,76	-	9,70	-
MCS	B0	35,22	3,62	-	-	61,16
	B20	71,88	6,18	-	-	21,94
	B100	12,02	11,67	-	-	76,31

Bảng 3.6. Phân tích nguyên tố (EDS) của bề mặt nhôm (Al), đồng (Cu) và thép cacbon (MCS) khi tiếp xúc với nhiên liệu diesel (B0), hỗn hợp diesel sinh học (B20) và diesel sinh học (B100) ở nhiệt độ 60°C trong 3000 giờ

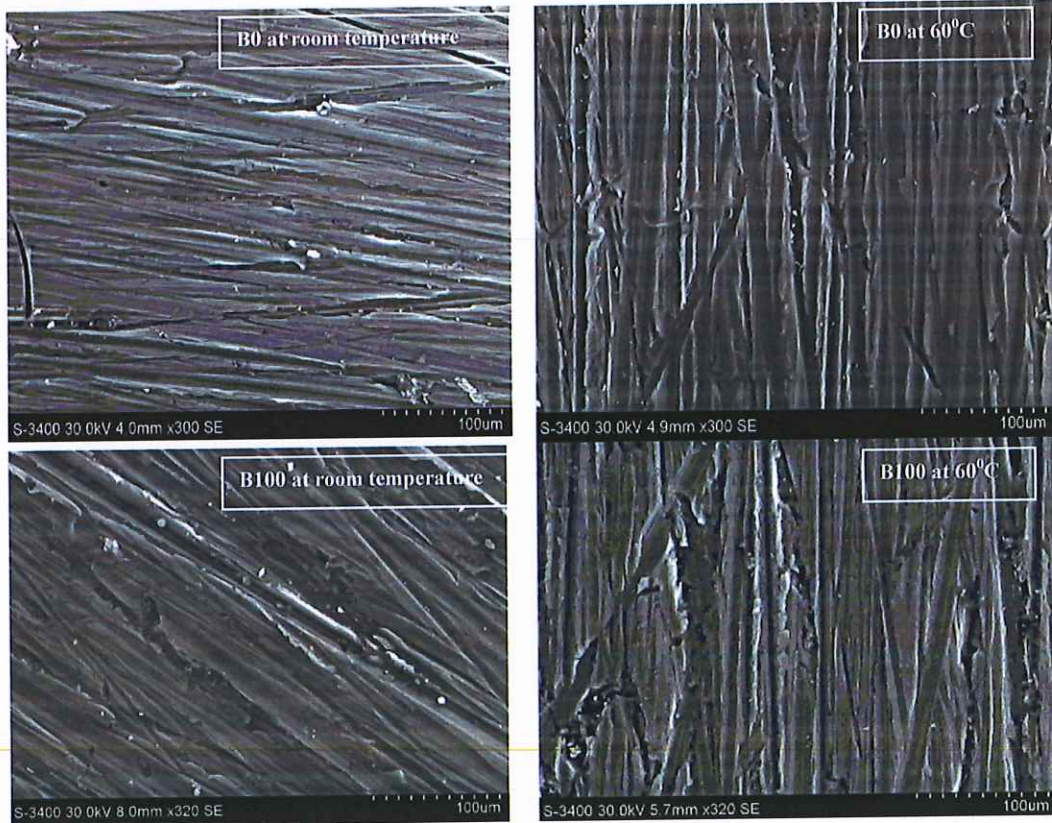
Mẫu kim loại	Nhiên liệu	Thành phần nguyên tố, %				
		C	O	Al	Cu	Fe
Al	B0	49,99	3,53	46,47	-	-
	B20	85,26	7,48	7,26	-	-

Mẫu kim loại	Nhiên liệu	Thành phần nguyên tố, %				
		C	O	Al	Cu	Fe
	B100	89,96	11,28	1,76	-	-
Cu	B0	87,02	10,06	-	2,92	-
	B20	18,57	11,39	-	70,04	-
	B100	52,45	12,31	-	35,24	-
MCS	B0	40,43	3,88	-	-	55,69
	B20	54,04	5,05	-	-	40,91
	B100	17,05	9,04	-	-	73,91

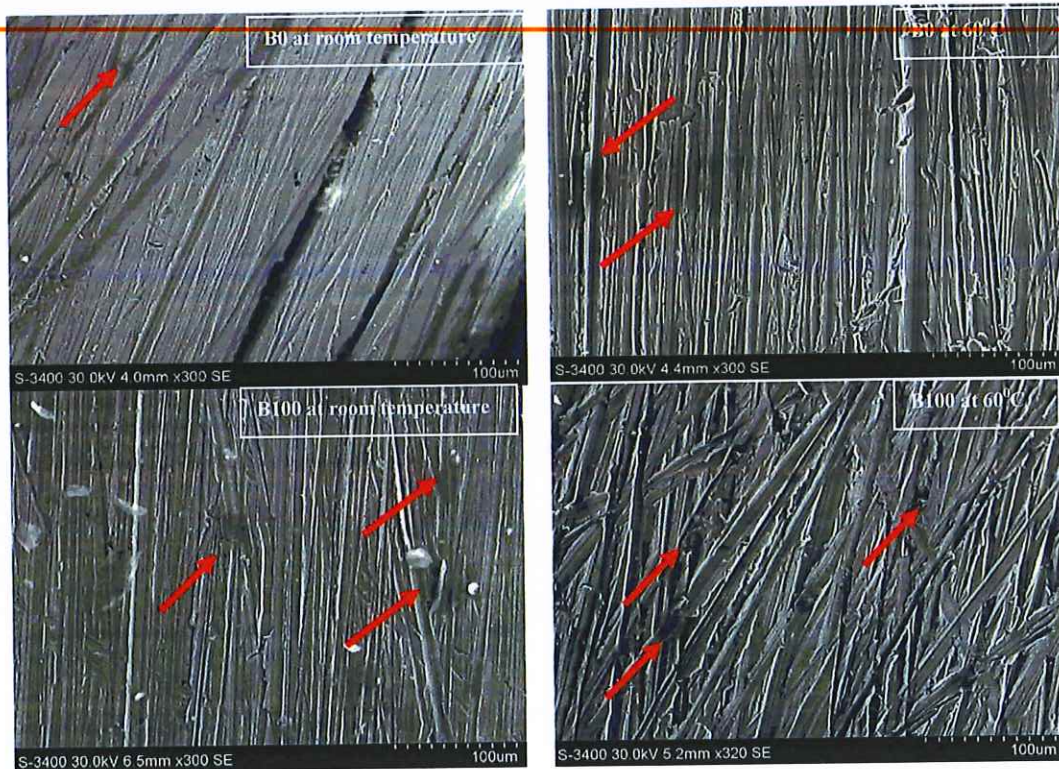
3.2.5. Phân tích tổ chức kim loại bề mặt các mẫu

Hình 3.8–10 hiển thị hình ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu kim loại khác nhau tiếp xúc với nhiên liệu diesel và diesel sinh học ở nhiệt độ phòng và 60°C. Hình 3.8 trình bày hình ảnh hiển vi SEM của nhôm (Al) sau khi ngâm trong nhiên liệu diesel (B0) và diesel sinh học (B100) ở nhiệt độ phòng và 60°C trong 3000 giờ. Những hình ảnh này tiết lộ những quan sát thú vị nhưng có thể đoán trước được; Sau khi ngâm nhôm trong nhiên liệu diesel và diesel sinh học ở nhiệt độ phòng, không có hiện tượng ăn mòn tấn công nhưng sau khi tiếp xúc với nhiên liệu diesel và diesel sinh học ở 60°C, lớp bảo vệ bao phủ dải kim loại dường như bảo vệ bề mặt chủ đề chống lại sự ăn mòn. Những quan sát này phù hợp với kết quả XRD, EDS và tốc độ ăn mòn trước đó, từ đó lấy nhôm làm vật liệu tương thích cho diesel sinh học. Hình 3.9 cho thấy hình ảnh SEM của đồng (Cu) sau khi ngâm trong nhiên liệu diesel (B0) và diesel sinh học (B100) ở nhiệt độ phòng và 60°C trong 3000 giờ. Mẫu ngâm trong nhiên liệu diesel ở nhiệt độ phòng cho thấy có rất ít và các vết rỗ nhỏ để đại diện cho sự bắt đầu hình thành hố. Tuy nhiên, sau khi tiếp xúc với diesel sinh học ở nhiệt độ phòng và 60°C, sự hình thành các hố ngày càng tăng, điều này cho thấy đồng bị ăn mòn bởi diesel sinh học. Hình 3.10 trình bày hình ảnh SEM của thép cacbon (MCS) sau khi ngâm trong nhiên liệu diesel (B0) và diesel sinh học (B100) ở nhiệt độ phòng và 60°C trong 3000 giờ. Những hình ảnh này chỉ ra rằng thép cacbon

thấp dễ bị ăn mòn và nhiệt độ tiếp xúc cao hơn làm tăng tốc độ hình thành các vết rỗ trên bề mặt thép cacbon thấp.

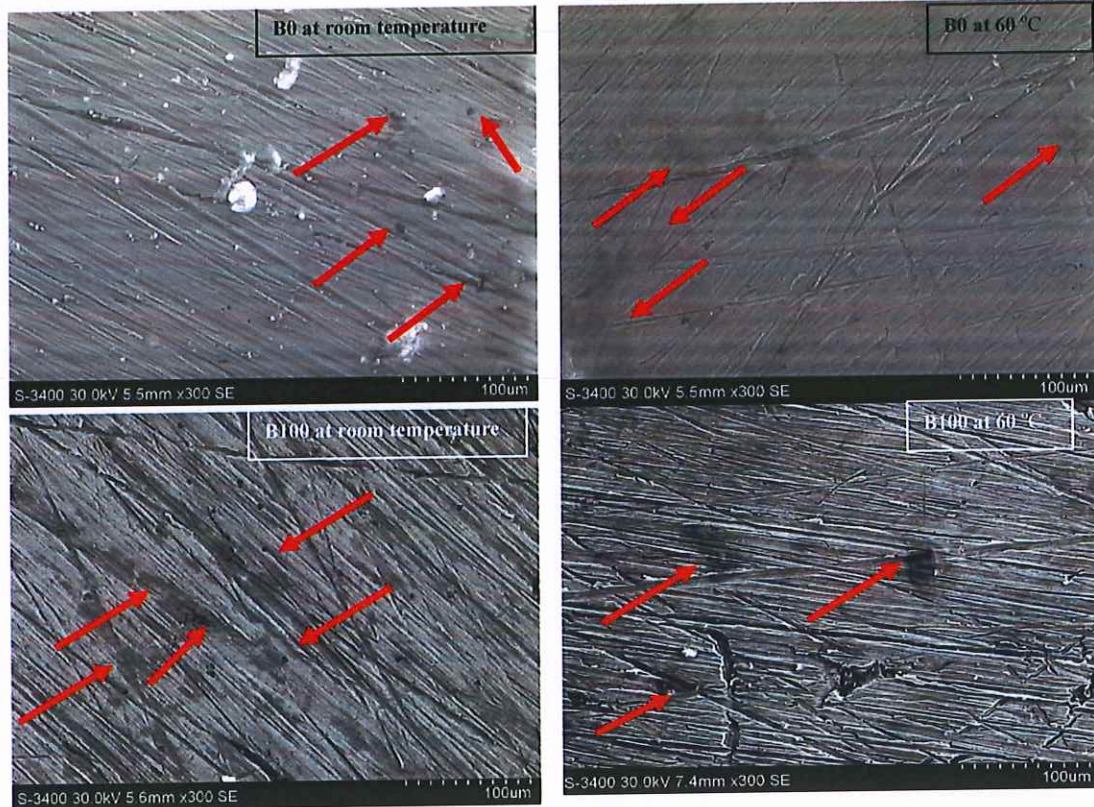


Hình 3.8. Ảnh SEM của nhôm (Al) sau khi ngâm trong nhiên liệu diesel (B0) và diesel sinh học (B100) ở nhiệt độ phòng và 60°C trong 3000 giờ



Hình 3.9. Ảnh SEM của đồng (Cu) sau khi ngâm trong nhiên liệu diesel (B0) và diesel sinh học (B100) ở nhiệt độ phòng và 60°C trong 3000 giờ

Liên quan đến kiến thức rõ ràng về lý do gây ra sự ăn mòn cao hơn cho diesel sinh học so với nhiên liệu diesel, diesel sinh học được cho rằng có bản chất hút ẩm cao hơn, dẫn điện cao hơn, phân cực cao hơn, khả năng thanh toán cao hơn so với nhiên liệu diesel. Bên cạnh đó, hàm lượng nước và oxy tự do xuất hiện trong biodiesel được coi là nguyên liệu cần thiết và quan trọng cho sự sống, do đó, chúng đã thúc đẩy sự phát triển của vi sinh vật, cũng như ăn mòn các thành phần của hệ thống nhiên liệu. Trong quá trình trên, cùng với tính chất phân cực và khả năng hòa tan của diesel sinh học tăng lên, các lớp sơn / lớp phủ để bảo vệ kim loại có thể được tẩy và loại bỏ, kim loại không được bảo vệ tiếp xúc trực tiếp với diesel sinh học để có các phản ứng hóa học tiếp theo. Kết quả là, các chuỗi phản ứng phức tạp dẫn đến quá trình ăn mòn hóa học hoặc điện hóa tiếp tục. Hơn nữa, do tính chất tự động oxy hóa của diesel sinh học, phản ứng hóa học của quá trình transesteri hóa giữa axit béo và ankanol có thể bị oxy hóa và chuyển hóa lại thành các axit monocarboxylic, là axit formic (HCOOH), axit axetic (CH₃COOH), axit propionic (C₂H₅COOH), caproic axit (C₅H₁₁COOH) v.v ..., điện phân ion H⁺ gây ra và tăng cường sự ăn mòn và suy thoái nhiên liệu. Mặt khác, Domingos và cộng sự [7] đã nhấn mạnh rằng sự hiện diện của FAME không bão hòa (metyl este của axit béo) gây ra quá trình oxy hóa dễ dàng trong đó FAME giải phóng một gốc bên cạnh liên kết đôi (C = O, hoặc C = C), sau đó nhanh chóng liên kết với oxy trong không khí. Quá trình oxy hóa này có thể làm thay đổi tiêu cực một số đặc tính của biodiesel, ví dụ như sự gia tăng giá trị TAN và peroxide, dẫn đến ăn mòn các thành phần và bộ phận, làm cứng cao su, thậm chí hợp nhất các thành phần động lực học.



Hình 3.10. Ảnh SEM của thép cacbon thấp (MCS) sau khi ngâm trong nhiên liệu diesel (B0) và diesel sinh học (B100) ở nhiệt độ phòng và 60°C trong 3000 giờ

Từ các kết quả được mô tả trong nghiên cứu này, các chỉ số về tốc độ ăn mòn của diesel sinh học được khuyến nghị bởi EN 14214 như độ ăn mòn miếng đồng và giá trị TAN là không đủ hiệu quả và để có một cái nhìn tổng quan đầy đủ về khả năng ăn mòn của dầu diesel sinh học, cần liên kết các phép thử này với chẳng hạn như tổng ô nhiễm, hàm lượng nước và mức độ không bão hòa. Do tính chất hút ẩm của dầu diesel sinh học, điều quan trọng là tránh để dầu diesel sinh học tiếp xúc với khí quyển, vì sự có mặt của nước có thể thúc đẩy sự phát triển của vi sinh vật và ăn mòn hệ thống nhiên liệu. Việc sử dụng nguyên liệu thô có hàm lượng chất không bão hòa thấp (ví dụ: dầu dừa, dầu cọ hoặc mỡ động vật) hoặc chất ức chế ăn mòn và chất chống oxy hóa có thể là giải pháp hợp lý để tránh ăn mòn các thành phần khác nhau của hệ thống nhiên liệu động cơ diesel. Tuy nhiên, nhôm có khả năng chống ăn mòn cao hơn trong khi đồng kém hơn trong dầu diesel sinh học.

3.3. Đề xuất giải pháp giảm thiểu sự ăn mòn kim loại trong nhiên liệu biodiesel

Sự ăn mòn gây ra những hậu quả nghiêm trọng và hư hỏng các chi tiết trong hệ thống, do đó, việc phát hiện ra các chất ức chế ăn mòn để làm giảm và làm chậm hiện tượng ăn mòn và mức độ của các bộ phận cơ khí bằng kim loại trong động cơ là thực sự cần thiết. Trên thực tế, amin oxyalkyl hóa, diamines, amin bậc một, axit dodecyl benzen sulfonic, imidazoline, axit naphthaneic, este photphat được coi là những chất ức chế ăn mòn phổ biến. Mặc dù, một số chất ức chế ăn mòn kim loại trong diesel sinh học có thể khác với chất ức chế trong nhiên liệu diesel hóa thạch do các đặc tính hóa lý khác nhau của diesel sinh học (chủ yếu là mono-alkyl este của axit béo) so với nhiên liệu diesel hóa thạch (chủ yếu là hydrocacbon). Các chất ức chế ăn mòn chỉ có thể kéo dài thời gian bắt đầu ăn mòn mà không ngăn chặn sự ăn mòn. Nói chung, cơ chế hoạt động của các chất ức chế là tạo thành lớp oxit kim loại ổn định, khó hòa tan trên bề mặt kim loại khi chúng tiếp xúc với dầu diesel sinh học.

Trong nghiên cứu trước đó, kết quả của việc sử dụng các chất ức chế ăn mòn dựa trên axit dodecyl cacboxylic và axit cacboxylic amin cho thép API 5LX đã được Rajasekar và cộng sự [27] đánh giá. Hiệu quả của việc ức chế ăn mòn dựa trên axit dodecyl cacboxylic là 90–93%, trong khi đối với axit cacboxylic amin là 56–88%. Trong một nghiên cứu khác, isobutymethyl-tetrahydro-azathione (IBMTAT), cyclohexyl-tetrahydro-azathione (CHTAT), cyclopentyl-tetrahydro-azathione (CPTAT) đã được sử dụng làm chất ức chế ăn mòn cho một thí nghiệm trong đó một mẫu thép cacbon được ngâm trong dung dịch 20 % axit fomic và 20% axit axetic. Kết quả là hiệu quả ức chế ăn mòn được thể hiện như sau: IBMTAT > CHTAT > CPTAT. Bên cạnh đó, một số chất ức chế ăn mòn được phát hiện có hiệu quả đối với sắt và thép trong môi trường axit, chẳng hạn như các dẫn xuất dựa trên isoxazolidine, pyridoxal hydrochloric và pyridoxol hydrochloride, và benzimidazole-2-tione, benzoxazole-2-tione cũng được tìm thấy thích hợp với nhôm trong môi trường axit. Các chất ức chế ăn mòn khác như dẫn xuất succinimid dựa trên

polyisobutylen (SID), irganor NPA có thể là đặc tính tốt của việc ức chế ăn mòn trong dầu diesel sinh học dựa trên hạt cải dầu và cọ. Một chất chống oxy hóa, tert- butylhydroquinone (TBHQ), cũng được sử dụng trong tương quan độ bền oxy hóa và ăn mòn trên đồng dưới SIT trong nghiên cứu của Almeida và cộng sự [1]. Hiệu quả của phản ứng oxy hóa trong việc chuyển đổi TBHQ thành tert-butylquinone (TBQ) làm tăng khả năng hấp phụ trên bề mặt đồng, dẫn đến chống ăn mòn. Sự hiện diện của TBHQ làm giảm nồng độ đồng trong biodiesel so với trường hợp không có TBHQ, nồng độ đồng trong biodiesel có TBHQ chỉ được tìm thấy là $1,16\mu\text{g} / \text{g}$ sau 50 giờ sử dụng, trong khi nồng độ này trong diesel sinh học không có TBHQ là $3,62\mu\text{g} / \text{g}$. Một lớp màng bảo vệ hình thành trên bề mặt đồng được coi là cơ chế hoạt động hoạt động như một chất ức chế ăn mòn. Các chất ức chế ăn mòn gốc amin trong quá trình điều tra đánh giá hiệu quả được thực hiện bởi Fazal và cộng sự [11]. Ba loại chất ức chế ăn mòn như đã đề cập đã được lựa chọn, là ethylenediamine (EDA), n- butylamine (nBA) và tert-butylamine (TBA) để đánh giá và đo lường hiệu quả ức chế chống ăn mòn cho các bộ phận làm bằng gang trong động cơ diesel động cơ. Bên cạnh đó, sự hình thành các oxit, là FeO, Fe₂O₃, được phát hiện bằng cách phân tích các pic XRD; một pha mới Fe (NO₃) 3.9H₂O trong trường hợp bổ sung TBA trong biodiesel, được hình thành. Kết quả là, các chất ức chế ăn mòn gốc amine đã tạo ra một rào cản trên bề mặt kim loại để ngăn chặn các thành phần oxy hóa hoặc diesel sinh học tiếp xúc với kim loại, dẫn đến tăng khả năng chống ăn mòn.

3.4. Kết luận chương 3

Kết luận về nghiên cứu thử nghiệm được thực hiện để đánh giá hành vi của các vật liệu như nhôm, đồng và thép cacbon thấp khi tiếp xúc với nhiên liệu diesel sinh học cococnut ở nhiệt độ phòng và 60°C. Dựa trên kết quả của nghiên cứu này, có thể rút ra các kết luận sau:

- ❖ Độ ăn mòn của diesel sinh học cao hơn diesel.

❖ Ở nhiệt độ phòng, sự ăn mòn trong biodiesel giảm dần theo thứ tự; đồng (0,323615 mm/năm) > thép cacbon thấp (0,170124 mm/năm) > nhôm (0,162201 mm/năm).

❖ Ở 60°C, tốc độ ăn mòn giảm theo thứ tự như tính toán cho nhiệt độ phòng, nhưng giá trị gần như tăng gấp đôi.

❖ Sự ăn mòn kim loại phụ thuộc vào nhiệt độ; nhiệt độ cao hơn dẫn đến gia tăng cường độ ăn mòn trên bề mặt kim loại.

❖ Nhiệt độ đã làm gia tăng sự phân hủy của nhiên liệu; đặc biệt là độ bền oxy hóa của diesel sinh học trở nên kém và thúc đẩy sự hình thành các sản phẩm oxy hóa như peroxit và axit, là những tiền chất gây ăn mòn.

❖ Một số đề xuất về sử dụng các chất ức chế ăn mòn đã được đưa ra nhằm nâng cao hiệu quả sử dụng nhiên liệu diesel sinh học.

KẾT LUẬN- KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Qua quá trình nghiên cứu, tôi thu nhận được những kết quả như sau:

1. Về mặt lý thuyết:

Tìm hiểu và nghiên cứu các loại ăn mòn, điều kiện ăn mòn, môi trường ăn mòn và cơ chế ăn mòn kim loại gây ra bởi nhiên liệu Biodiesel sinh học. Từ đó, có cơ sở nghiên cứu và đánh giá diễn biến ăn mòn của nhiên liệu Biodiesel tới các chi tiết trong động cơ Diesel

2. Về mặt thực nghiệm:

Từng bước hiểu, phân tích hàm lượng và thành phần nhiên liệu sinh học.

Hiểu được về cơ chế ăn mòn, tốc độ ăn mòn, cường độ ăn mòn đối với từng loại vật liệu dưới tác dụng của nhiên liệu sinh học Biodiesel là khác nhau. Từ đó có thể đề xuất các ứng dụng thực tế hoặc cải tiến, thay đổi vật liệu chế tạo các chi tiết trong động cơ Diesel, để giảm thiểu hư hỏng, kéo dài tuổi thọ, nâng cao hiệu suất sử dụng của động cơ khi sử dụng nhiên liệu sinh học.

KIẾN NGHỊ

Hiện nay, nhiên liệu diesel sinh học nguyên chất chưa được sử dụng thương mại. Điều này có thể do một số lo ngại liên quan đến hỏng hóc các bộ phận của động cơ diesel do những nguyên nhân không lường trước được. Dầu diesel sinh học có thể nâng cao mức độ ăn mòn của các bộ phận trong động cơ diesel, đặc biệt là các bộ phận kim loại, khi chúng tiếp xúc với nhiên liệu. Hiểu biết và phòng ngừa ăn mòn các bộ phận cơ khí trong động cơ diesel bằng diesel sinh học là một thách thức lớn đối với các nhà khoa học, kỹ sư và nhà sản xuất.

Trong nghiên cứu này, tốc độ ăn mòn của kim loại trong diesel sinh học cao hơn so với nhiên liệu diesel hóa thạch đã được chứng minh. Các yếu tố ảnh hưởng đến mức độ và chế độ ăn mòn như bản chất thành phần, thành phần diesel sinh học và môi trường đã được đánh giá và thảo luận.

Trong động cơ diesel, các kim loại và hợp kim thường được sử dụng là đồng, nhôm và thép được cho là dễ ăn mòn trong diesel sinh học. Trong thử

nghiệm ngâm tĩnh, ăn mòn rõ được coi là phổ biến đối với kim loại màu và hợp kim, và thép cacbon.

Dựa trên các kết quả đã công bố, tính chất ăn mòn của đồng là cao nhất, tiếp theo là nhôm, thép cacbon có khả năng chống ăn mòn cao hơn nhôm.

Đề xuất, các chất ức chế ăn mòn được thêm vào dầu diesel sinh học nhằm kéo dài thời gian bắt đầu ăn mòn. Đồng thời, tiếp tục nhân rộng các nghiên cứu về tác động của nhiên liệu sinh học Biodiesel đối với động cơ Diesel, để tiến tới nhân loại có thể tự chủ đối với nhiên liệu, không còn sự phụ thuộc và nhiên liệu hóa thạch.

Tài liệu tham khảo

- [1] Almeida E. S *et al.*, "Behaviour of the antioxidant tert-butylhydroquinone on the storage stability and corrosive character of biodiesel," *Fuel*, 2011.
- [2] Al-Dawody M. F and Bhatti S. K, "Optimization strategies to reduce the biodiesel NO_x effect in diesel engine with experimental verification," *Energy Convers. Manag.*, vol. 68, pp. 96–104, 2013.
- [3] Aquino I. P, Hernandez R. P. B, Chicoma D. L, Pinto H. P. F, and Aoki I. V, "Influence of light, temperature and metallic ions on biodiesel degradation and corrosiveness to copper and brass," *Fuel*, 2012.
- [4] Beyene H. D, Werkneh A. A, and Ambaye T. G, "Current updates on waste to energy (WtE) technologies: a review," *Renew. Energy Focus*, vol. 24, pp. 1–11, 2018.
- [5] Demirbas A, "Progress and recent trends in biodiesel fuels," *Energy Convers. Manag.*, vol. 50, no. 1, pp. 14–34, 2009.
- [6] Demirbas A, "Tomorrow's biofuels: Goals and hopes," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 39, no. 7, pp. 673–679, 2017.
- [7] Domingos A. K, Saad E. B, W. Vechiatto W. D, Wilhelm H. M, and Ramos L. P, "The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel)," *J. Braz. Chem. Soc.*, 2007.
- [8] Fazal M. A, Haseeb A, and Masjuki H. H, "A critical review on the tribological compatibility of automotive materials in palm biodiesel," *Energy Convers. Manag.*, vol. 79, pp. 180–186, 2014.
- [9] Fazal M. A, Haseeb A. S. M. A, and Masjuki H. H, "Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials," *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 10, pp. 1308–1315, 2010.
- [10] Fazal M. A, Haseeb A. S. M. A, and Masjuki H. H, "Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel," *Corros. Sci.*, vol. 67, pp. 50–59, 2013.
- [11] Fazal M. A, Haseeb A. S. M. A, and Masjuki H. H, "Effect of different corrosion inhibitors on the corrosion of cast iron in palm biodiesel," *Fuel Process. Technol.*, 2011.
- [12] Fazal M. A, Suhaila N. R, Haseeb A. S. M. A, and Rubaiee S, "Sustainability of additive-doped biodiesel: Analysis of its aggressiveness toward metal corrosion," *J. Clean. Prod.*, 2018.
- [13] Geller D. P, Adams T. T, Goodrum J. W, and Pendergrass J, "Storage stability

- of poultry fat and diesel fuel mixtures: Specific gravity and viscosity,” *Fuel*, 2008.
- [14] Gil H and Leygraf C, “Quantitative in situ analysis of initial atmospheric corrosion of copper induced by acetic acid,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 5, p. C272, 2007.
- [15] Haseeb A, Fazal M. A, Jahirul M. I, and Masjuki H. H, “Compatibility of automotive materials in biodiesel: a review,” *Fuel*, vol. 90, no. 3, pp. 922–931, 2011.
- [16] Haseeb A. S. M. A, Masjuki H. H, Ann L. J, and Fazal M. A, “Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 3, pp. 329–334, 2010.
- [17] Hoang A. T, and Nguyen V. T, “Emission Characteristics of a Diesel Engine Fuelled with Preheated Vegetable Oil and Biodiesel,” *Philipp. J. Sci.*, vol. 146, no. 4, pp. 475–482, 2017.
- [18] Hoang A. T, “A Design and Fabrication of Heat Exchanger for Recovering Exhaust Gas Energy from Small Diesel Engine Fueled with Preheated Bio-oils,” *Int. J. Appl. Eng. Res.*, vol. 13, no. 7, pp. 5538–5545, 2018.
- [19] Hoang A. T, Noor M. M, and Pham X. D, “Comparative Analysis on Performance and Emission Characteristic of Diesel Engine Fueled with Heated Coconut Oil and Diesel Fuel,” *Int. J. Automot. Mech. Eng.*, vol. 15, no. 1, pp. 5110–5125, 2018.
- [20] Hoang A. T, Tran Q. V, and Pham X. D, “Performance and emission characteristics of popular 4-stroke motorcycle engine in vietnam fuelled with biogasoline compared with fossil gasoline,” *Int. J. Mech. Mechatronics Eng*, vol. 18, no. 2, pp. 97–103, 2018.
- [21] Hoang A. T and Van Le V, “The Performance of A Diesel Engine Fueled With Diesel Oil, Biodiesel and Preheated Coconut Oil,” *Int. J. Renew. Energy Dev.*, vol. 6, no. 1, p. 1, 2017.
- [22] Hu E, Xu Y, Hu X, Pan L, and Jiang S, “Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapeseed oil and methanol,” *Renew. Energy*, vol. 37, no. 1, pp. 371–378, 2012.
- [23] Karavalakis G, Hilari D, Givalou L, Karonis D, and Stournas S, “Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants,” *Energy*, 2011.

- [24] Kaul S *et al.*, "Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts," *Fuel Process. Technol.*, 2007.
- [25] Pantoja S. S, da Conceição L. R. V, da Costa C. E. F, Zamian J. R, and da Rocha Filho G. N, "Oxidative stability of biodiesels produced from vegetable oils having different degrees of unsaturation," *Energy Convers. Manag.*, vol. 74, pp. 293–298, 2013. [11]
- [26] Qiu F, Li Y, Yang D, Li X, and Sun P, "Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil," *Appl. Energy*, vol. 88, no. 6, pp. 2050–2055, 2011.
- [27] Rajasekar A, Maruthamuthu S, Palaniswamy N, and Rajendran A, "Biodegradation of corrosion inhibitors and their influence on petroleum product pipeline," *Microbiol. Res.*, 2007.
- [28] Singh B, Korstad J, and Sharma Y. C, "A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 5, pp. 3401–3408, 2012.
- [29] Sorate K. A and Bhale P. V, "Impact of biodiesel on fuel system materials durability," 2013.
- [30] Takase M, Pappoe A. N. M, Afrifa E. A, and Miyittah M, "High performance heterogeneous catalyst for biodiesel production from non-edible oil," *Renew. Energy Focus*, vol. 25, pp. 24–30, 2018.
- [31] Thangavelu S. K, Ahmed A. S, and Ani F. N, "Impact of metals on corrosive behavior of biodiesel-diesel-ethanol (BDE) alternative fuel," *Renew. Energy*, vol. 94, pp. 1–9, 2016.