

Anna TURLEJ, Marta SKOLNIAK, Bolesław GIEMZA
 Air Force Institute of Technology (Instytut Techniczny Wojsk Lotniczych)

ASSESSMENT OF GLYCOL ANTIFREEZE TO COMBUSTION ENGINES IN THE PERSPECTIVE OF USING THEM IN THE INFRASTRUCTURE HVAC SYSTEMS

Ocena glikolowych płynów niskokrzepnących do silników spalinowych w perspektywie ich wykorzystania w infrastrukturalnych systemach grzewczo-chłodzących

Abstract: *Corrosion inhibitors in the antifreeze include both inorganic and organic compounds. Organic additives applied in the antifreeze usually form thinner protective coatings. In spite of this fact, it is believed that they protect the exposed surfaces against corrosion more efficiently than fluids with inorganic additives. This work investigates whether the effects on the steel surface occurring due to the antifreeze meet key normative requirements. Microscopic imaging was used to identify the alterations in the surface invisible in the macro scale. The tests aimed to evaluate the potential of the antifreeze intended for combustion engines in the perspective of applying them in HVAC systems.*

Keywords: corrosion, corrosion inhibitors, antifreeze, HVAC, corrosion of steel, additives, coolants

Streszczenie: *Inhibitorami korozji w płynach niskokrzepnących mogą być związki nieorganiczne lub organiczne. Dodatki organiczne w płynach niskokrzepnących przeważnie tworzą cieńsze powłoki ochronne, mimo to uznaje się, że skuteczniej zabezpieczają narażone powierzchnie niż płyny z dodatkami nieorganicznymi. W niniejszej pracy zbadano efekty na powierzchni stali pojawiające się pod wpływem płynów niskokrzepnących spełniających kluczowe wymagania normatywne. Zastosowano mikroskopowe obrazowanie, które pozwoliło zidentyfikować zmiany powierzchni niewidoczne w skali makro. Badania miały na celu ocenę potencjału płynów niskokrzepnących do silników spalinowych w perspektywie ich wykorzystania w instalacjach grzewczo-chłodząco-wentylacyjnych.*

Słowa kluczowe: korozja, inhibitory korozji, instalacje grzewczo-chłodzące, płyny niskokrzepnące, HVAC, korozja stali, dodatki, chłodziwa

1. Introduction

The corrosion of HVAC systems, in which glycols are used as a working medium, is a complex operational problem. It has been studied for many years in different scientific and industrial centres in Poland and abroad [1–4, 7–10, 12]. The degradation process of metals, from which the heat exchangers are made, proceeds quickly under the impact of the glycol solutions, especially in the presence of a substantial amount of water. This water accounts for approximately half of the composition of fluids for cooling combustion engines. In fluids for infrastructure installations, the water content is usually higher due to less stringent low-temperature requirements. Due to this, it is recommended to use in heat exchangers specialist fluids based on glycols. They contain the appropriate corrosion inhibitor package, instead of basic glycol/water solutions.

The corrosion inhibitors include both inorganic and organic additives. The type of the applied additives is strictly connected with the production technology of the antifreeze. There are three main technologies for producing coolants: IAT (Inorganic Additive Technology), OAT (Organic Acid Technology) and HOAT (Hybrid Organic Acid Technology) [5, 13]. IAT is based on applying inorganic compounds as additives. The fluids produced with this technology contain mainly silicates and nitrates, which are representative of forming the precipitates on the inner surface of the coolant offering corrosion protection. The flaw of this technology is that inorganic compounds, in particular nitrates (III), can wear during operation, and then, the fluids including this type of additives lose their properties. To prevent the excessive precipitate formation in the cooling system and the clogging of its ducts with precipitates formed during operation, the manufacturers of fluids produced according to IAT technology recommend replacing them more frequently than other fluids. The OAT technology contains only organic corrosion inhibitor package. The organic compounds form much thinner protective coatings on the internal surfaces of the cooling system, and the mechanism of their formation is also different. Heat collection efficiency and heat removal efficiency declared by the manufacturers as well as the durability of products based on OAT technology is higher than that of products manufactured according to IAT technology. The third type of technology is referred to as HOAT and can be considered as the most universal since it consists of inorganic and organic corrosion inhibitors package. There are different categories of HOAT coolants marked by the type of inorganic compounds. They include SiOAT (Silicate Organic Acid Technology) with the additive of silicates, NOAT (Nitrated Organic Acid Technology), where silicates are replaced with nitrates (III) and NMOAT fluids (Nitrite Molybdate Organic Acid Technology), which consist of molybdate compounds. Fluids based on propylene glycol made with POAT (Poly Organic Acid Technology) contain organic compounds' derivatives forming compositions with unique anti-corrosion properties.

2. Aim and scope of work

The replacement of refrigerating medium in the infrastructure HVAC systems, such as e.g. industrial air conditioning systems, heat pumps or solar collectors is more complicated and incurs higher costs than the replacement of combustion engines. Such installations are exposed to the aggressive activity of glycol cooling fluids much longer than combustion engines. The fluids, including organic additives, are considered to be more durable in operation than fluids with inorganic additives. The impact of organic additives on metals differs from the impact of inorganic additives. Organic additives applied in antifreeze usually form thinner protective coatings as compared to inorganic additives. Nevertheless, it is widely recognized that they protect surfaces exposed to antifreeze more efficiently.

Steel is the most popular and most frequently used construction material. It is widely applied in assembling installations, in which glycol antifreeze is employed as a coolant. Its popularity is the result of exceptionally favourable parameters as well as easy access to a wide and diverse assortment of construction subunits.

The objective of this article was to investigate whether the effects on the steel's surface under the influence of antifreeze meet key normative requirements, which may potentially be relevant to the durability of a structure's elements in infrastructure HVAC systems with long operation periods. A normative gravimetric analysis was supplemented with macro- and microscopic observation of the surface of test plates. Macroscopic imaging enables to identify not only the existing corrosion pitting but also the alterations in the surface not visible on the macro scale, which may result in the formation of corrosion centres.

3. Study object

The object of this study included samples of two ethylene glycol antifreeze manufactured compliant to two different technologies. One of them contained inorganic corrosion inhibitor including potassium salt of the boric acid in the concentration not exceeding 3% and silicates. The second sample did not contain inorganic additives. However, corrosion protection was offered thanks to organic additive package, including, e.g. ethylhexanoic acid derivative in the form of potassium 2-ethylhexanoate in a concentration below 2%. The freezing point of both samples not exceeding -35°C is representative of the ethylene glycol solution with the concentration of approx. 50%. The boiling point of samples with such concentration of ethylene glycol should be not lower than 107.5°C. The sample's density containing inorganic additives was 1.0733 g/cm³, and the sample's density with organic additives was 1.0713 g/cm³. The pH reaction of the antifreeze for combustion engines' cooling systems should be basic and fall within the range from 7.5 up to 11.0 compliant to the requirements of the PN-C-40007:2000. The pH reaction of the sample with inorganic additives was 8.7, but the pH reaction of the sample with organic additives was 8.2. In none of the samples studied at room temperature in the

transmitted light against a white background, neither suspended matter nor precipitates were observed. Both samples were coloured and clear. With regard to the parameters that were presented, both samples fulfilled normative documents' requirements that apply to antifreeze used in the combustion engines' cooling systems.

4. Methodology

Steel plates with dimensions (50×25×1.6) mm ± 0.1 mm made of 20-grade steel according to PN-93/H-84019 were used in the study. The selected steel grade is an example of a simple carbon structural steel for general application, which is characterized by good machining properties. It is often used to make e.g. fittings, i.e. screws, bolts, rivets, etc. Grade 20 indicates the approximate average carbon concentration in hundredths of a percent. Carbon concentration in 20 steel amounts to (0.17 – 0.24) % (*m/m*). In 20-grade steel, there are also the additives of manganese (0.35 – 0.65)% (*m/m*), silicon (0.15 – 0.40)% (*m/m*), phosphate up to 0.040% (*m/m*), sulphur up to 0.040% (*m/m*), chromium, nickel and copper up to 0.30% (*m/m*) and molybdenum to 0.1% (*m/m*). Other designations of 20 steel are as follows: C22E, C22R, 1.1151, 1.1149.

Plates' surfaces were prepared for the test by grinding with an abrasive paper with grain size P100, and then, P120. The edges of the plates were ground using the abrasive paper with grain size P120. The plates were subjected to dry grinding until a bright, glossy surface has been obtained. Afterwards, they were washed with ethyl alcohol and acetone and dried with an air stream.

During the test, the plates were part of a double cell immersed in whole in antifreeze products with different compounds of corrosion inhibitors creating electrolyte environments. One of the electrolytes under consideration was the antifreeze with inorganic additive package, the other one was the antifreeze with organic additive package. The process of a controlled air oxidation with a stream of (90–110) cm³/min was conducted in an uninterrupted manner in a temperature of (86–90)°C during 336 hours.

General corrosion attack causes the surface layer's material to be consumed uniformly or non-uniformly due to the reaction of metal components with aggressive environment components [6,11], which are glycol/water mixtures. Following the completed test, the initial qualitative selection of the antifreeze samples examined for general corrosion was conducted using the gravimetric analysis used to determine the change in plate mass after the test relative to the plate mass before the test. The acceptance criterion was a change in the mass of ±10 mg.

Due to the diversity of corrosion mechanisms as well as the location and geometric structure of corrosion centres, many corrosion types can be distinguished, among which localized corrosion is a serious operational problem that often appears over a long period of using the installation [6]. The most popular method for tracking alterations caused by the presence of localized corrosion is a visual observation, the purpose of which is to assess the appearance of plates' surface. The standard does not specify a scale, at which visual

observation should take place. It only defines the lack of corrosion pitting as acceptance criterion.

Localized corrosion is of local character, but corrosion points, such as crevice and pitting are often invisible in the macroscale during their formation. The mass decrement is insignificant as compared to the general corrosion, but the progressive local defects can result in the elements' damage due to perforation. In the case of infrastructure HVAC systems, the predicted operation time can amount to above 50 years. To identify the objects on the plate's surface, which may be potential corrosion centres that may appear over a long period of using, the study was complemented by microstructure observation. The in-depth microscopic analysis of alterations on the material's surface enables to eliminate the inappropriate chemical composition of the antifreeze already during preparing for the installation.

Macroscopic visual assessment was conducted against the dark background in a shadow-less chamber using four sources of light directed slight from above and macro photographs were captured with Nikon D7200 camera with macro prime lens Nikkor AF-S Micro Nikkor 105.

Microscopic analysis was performed with Nikon LV100ND equipped with Nikon DS-Ri2 and NIS BR software. The following observation techniques were applied:

- bright field - BF,
- fluorescence - FLUO 1 (UV-2A filter), FLUO 2 (GFP-B filter),
- Nomarski Differential Interference Contrast - DIC.

5. Evaluation of corrosion effect

5.1. Evaluation of general corrosion effect - gravimetric analysis

The average change in the mass of steel plates was estimated following 336 hours of the influence of the antifreeze's solution at a temperature of (86–90)°C and by an air stream of (90–110) cm³/min. The average was calculated based on the results of the three plates. The average alteration in the mass of the plates that were immersed in a sample containing inorganic compounds and in a sample containing inorganic compounds amounted to +0.4 mg and -1.4 mg respectively.

5.2. Evaluation of local corrosion effect - visual method

5.2.1. Macroscopic analysis

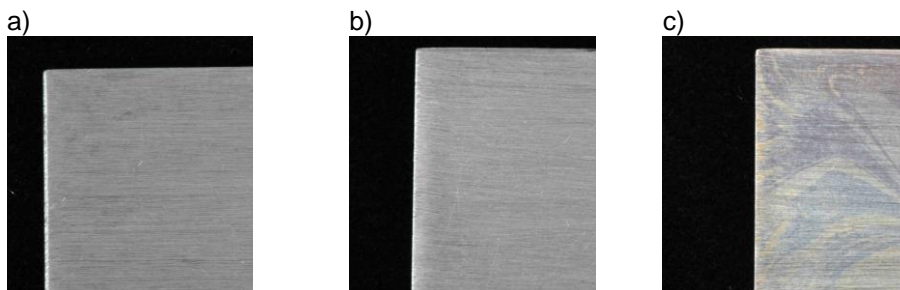


Fig. 1. Morphology of the studied plates, 500 µm scale; steel plate before the test (a), steel plate after the test, immersed in the ethylene glycol solution and water with inorganic additives, including also silicates (b) steel plate after the test, immersed in the ethylene glycol solution and water with organic additives (c). Test conditions: temperature (86–90)°C, air stream (90–110) cm³/min, test time: 14 days

Description of macro photographs:

- lack of alterations in the appearance of the surface of plate (b) in relation to plate (a),
- iridescent discolorations were observed along the whole surface of the plate (c).

5.2.2. Microscopic analysis

Microscopic analysis was performed according to the above-mentioned methodology.

On microphotographs of steel plates, the following observations were made:

- visible marks of mechanical working (scratches and furrows with the thickness of 10...20 µm) and lack of corrosion marks on the ‘reference’ surface of the plate that was not exposed to corrosion (fig. 2a);
- impact of the liquid containing inorganic additives results in the formation of very fine, oval areas (dimensions <3µm). They are visible only under a high magnification (2c – red arrows and areas);
- impact of the liquid containing organic compounds results in the formation of numerous discolorations (figs. 2d, 2e – red arrows and areas). There are also half transparent products located in the cavities of scratches and furrows (figs. 2d, 2e – yellow areas).

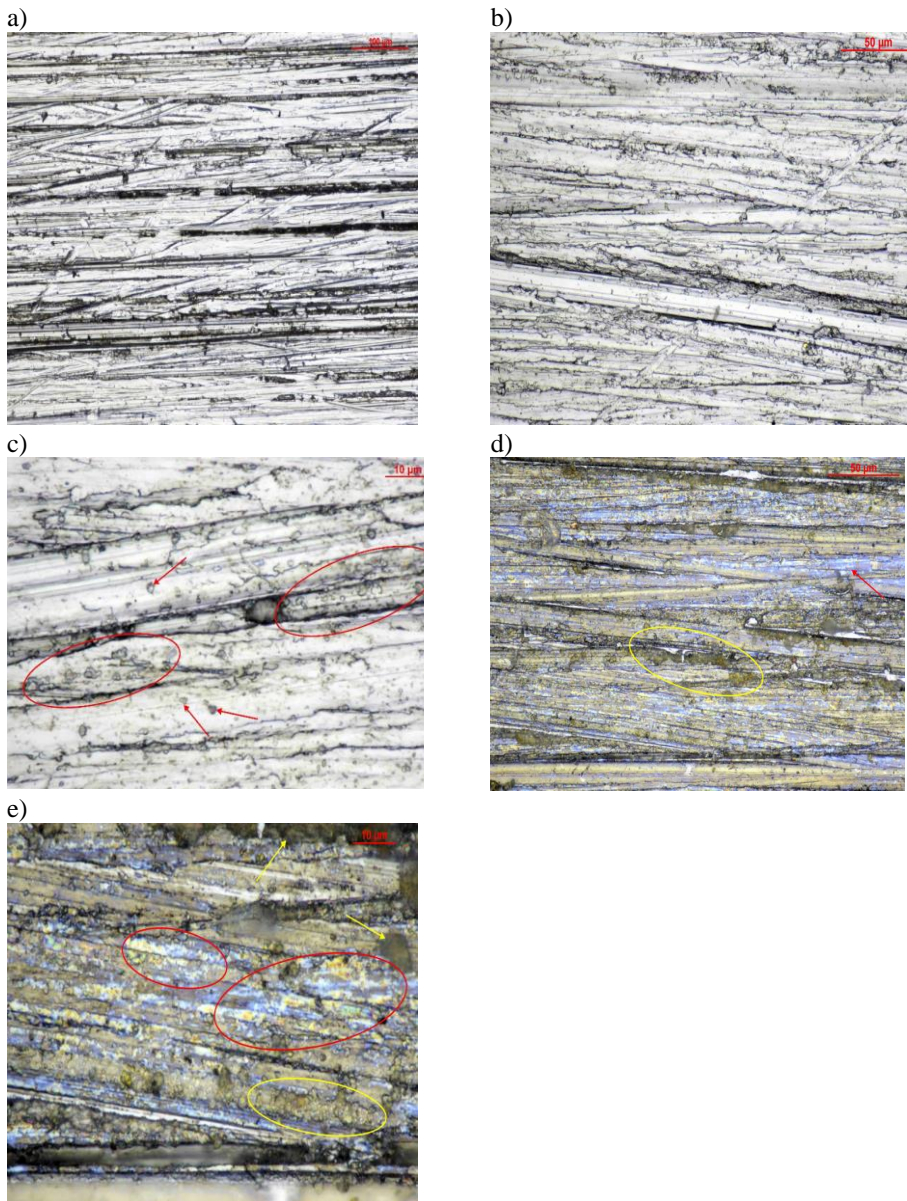


Fig. 2. Steel plates: plate before the test, BF, 20x10, 100 µm scale (a); plate after the test, immersed in the liquid containing inorganic additives, BF, 50x10, 50 µm scale (b); plate after the test, immersed in the liquid containing inorganic additives, BF, 150x10, 10 µm scale (c); plate after the test, immersed in the liquid containing organic additives, BF, 50x10, 50 µm scale (d); plate after the test, immersed in the liquid containing organic additives, BF, 150x10, 10 µm scale (e)

6. Summary

In gravimetric analysis, according to normative criteria, none of the results was the basis for considering that the fluids show general corrosive effect as compared to the steel samples.

Based on the macro- and microscopic analysis, it can be established that the activity of the liquid containing inorganic additives is less significant than of the liquid containing organic additives in contact with the steel plates. In the macroscopic image, no alterations were observed in the surface of the plate immersed in the liquid containing inorganic additives. In microscopic image for the sample immersed in the liquid containing inorganic additives, very fine ($<3\ \mu\text{m}$), small discolorations (marks of oxidation) were observed. The influence of the liquid containing organic additives caused the formation of many visible discoloration marks (resulting in the iridescence in the macro scale) and the occurrence of additional, transparent products on the plate's surface.

Microscopic visualization of steel plates before and after the test enabled to observe modifications occurring on their surfaces, including alterations in the form of potential corrosion centres under the impact of the ethylene glycol antifreeze with different corrosion inhibitor packages. Fewer observable alterations occurred on plates that were immersed in the liquid containing inorganic additives. The introduction of this article mentioned that applying antifreeze that contains inorganic additives should result in the formation of the protective coating on the metal's surface, which consists of layers of the inorganic matter. Inorganic corrosion inhibitors did not settle on the plates in the form of a thick layer that isolated their surface from the aggressive environment of the glycol/water solution. The existence of a continuous layer on the surface of the plate immersed in the liquid that contained inorganic additives was not observed on the microscopic image. The occurrence of a few, fine local discolorations was revealed.

It is commonly assumed that fluids containing organic additives are more durable than containing inorganic additives, and show better corrosion protection efficiency. The test did not confirm that the activity of liquid that contains organic additives shows better corrosion protection efficiency as compared to the steel plate. The occurrence of coloured precipitates on the steel plate immersed in the liquid that contained organic additives can be the result of breaking the continuity of the layer of material's surface, which can increase the risk of the pitting corrosion on its surface. In HVAC systems, such effect can occur due to temperature alterations in the presence of air and intensify due to the heat transfer. The microscopic analysis revealed many discolorations on the steel's surface, which may indicate the discontinuity of the layer of the steel's surface. The studies confirm that the composition of organic corrosion inhibitors, which protect combustion engines from corrosion, does not always show good corrosion protection efficiency of infrastructure HVAC systems. In the perspective of using the antifreeze intended for combustion engines in installations for other purposes, it should be considered whether to optimize the antifreeze's composition.

A typical structure of coolant in an industrial installation, in which glycol solutions are used as a coolant, is a copper coil pipe installed in a steel casing mounted in an aluminium frame. The impact of the antifreeze on typical metals applied in heating/cooling technique with the microscope imaging of the materials' surface should be further studied.

7. References

1. Danaee I., Khomami M.N., Attar A.A.: Corrosion behavior of AISI 4130 steel alloy in ethylene glycol–water mixture in presence of molybdate. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 135, Issues 2–3, 15 August 2012.
2. Fateh A., Aliofkhaezrai M., Rezvanian A.R.: Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017.
3. Fellin F. i in.: Manufacturing and assembly of the cooling plant for SPIDER experiment. *Fusion Engineering and Design*, Vol. 123, 2017.
4. Lorens-Leżoń J., Leżoń A.: Ekologiczne płyny do układów chłodzenia silników spalinowych. *Logistyka*, No. 4, 2013.
5. Łobodziński M.: Płyny chłodnicze – skład, rodzaje i eksploatacja, <https://autokult.pl/2217,plyny-do-chlodnic-samochodowych-sklad-rodzaje-i-eksploatacja> (access 26.11.2019).
6. Możaryn T., Wójtowicz M., Strąg A.: Korozja i zabezpieczanie konstrukcji stalowych Część I. *Korozja stali – Przegląd Budowlany*, No. 6, 2016.
7. Noelle D.J., Shi Y., Wang M., Le A.V., Qiao Y.: Aggressive electrolyte poisons and multifunctional fluids comprised of diols and diamines for emergency shutdown of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, Vol. 384, 30 April 2018.
8. Parrott R.: Potential hazards from undetected corrosion in complex equipment: A case study of the destructive separation of an offshore heat exchanger. *Engineering Failure Analysis*, Vol. 44, September 2014.
9. Santambrogio M., Perrucci G., Trueba M., Trasatti S.P., Casaletto M.P.: Effect of major degradation products of ethylene glycol aqueous solutions on steel corrosion. *Electrochimica Acta*, Vol. 203, 10 June 2016.
10. Tang Z.: A review of corrosion inhibitors for rust preventative fluids. *Current Opinion and Solid State & Materials Science*, Vol. 23, 2019, 100759, DOI 10.1016/j.cossms.2019.06.003.
11. Wojciechowski J.: Rola związków krzemoorganicznych w ochronie metali oraz stali przed korozją elektrochemiczną. *Rozprawa doktorska, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Poznań 2019.*
12. Zaharieva J. et al.: Corrosion of aluminium and aluminium alloy in ethylene glycol–water mixtures. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 470, Iss. 1–2, 20 February 2009.

13. How to choose the right type of engine coolant. Materiały poglądowe firmy Valvoline, <https://www.valvoline.com/our-products/antifreeze-products/antifreeze-education/engine-coolant> (access 26.11.2019).

OCENA GLIKOŁOWYCH PŁYNÓW NISKOKRZEPNĄCYCH DO SILNIKÓW SPALINOWYCH W PERSPEKTYWIE ICH WYKORZYSTANIA W INFRASTRUKTURALNYCH SYSTEMACH GRZEWczo-CHŁODZĄCYCH

1. Wprowadzenie

Korozja systemów grzewczo-chłodzących, w których jako medium robocze stosuje się glikole, stanowi złożony problem eksploatacyjny, od lat studiowany w wielu branżowych i naukowych ośrodkach w Polsce i na świecie [1–4, 7–10, 12]. Proces degradacji metali, z których wykonane są konstrukcje wymienników ciepła, postępuje szybko pod wpływem roztworów glikoli, szczególnie w obecności znacznej ilości wody, która w płynach do chłodzenia silników spalinowych stanowi ok. połowy ich składu. W płynach do instalacji infrastrukturalnych jej udział jest zwykle większy ze względu na mniej rygorystyczne wymagania niskotemperaturowe. Z tego względu w wymiennikach ciepła zaleca się stosowanie specjalistycznych płynów skomponowanych na bazie glikoli, zawierających odpowiedni pakiet inhibitorów korozji, zamiast bazowych roztworów glikoli w wodzie.

Inhibitorami korozji mogą być zarówno związki nieorganiczne, jak i substancje organiczne. Rodzaj zastosowanych dodatków jest ściśle związany z technologią produkcji płynu niskokrzepnącego. W praktyce produkcyjnej można wyróżnić trzy główne technologie produkcji chłodziw: IAT (Inorganic Additive Technology), OAT (Organic Acid Technology) oraz HOAT (Hybrid Organic Acid Technology) [5, 13]. Sposób produkcji według technologii IAT jest oparty na stosowaniu związków nieorganicznych jako dodatków. Płyny wyprodukowane według tej technologii zawierają przede wszystkim krzemiany i azotany, których specyfiką jest zdolność do tworzenia warstwy osadów na wewnętrznych powierzchniach układu chłodzenia stanowiących barierę ochronną. Wadą tej technologii jest to, że związki nieorganiczne, w szczególności azotany (III), mogą zużywać się podczas eksploatacji i wtedy płyny zawierające ten rodzaj dodatków tracą swoje właściwości. W celu zapobiegania powstawaniu nadmiernej ilości złożeń w układzie chłodzenia oraz zapychaniu jego kanalików uformowanymi podczas eksploatacji osadami, producenci płynów produkowanych według technologii IAT zalecają ich częstszą wymianę niż w przypadku innych płynów. W technologii OAT pakiet dodatków stanowią związki organiczne. Związki organiczne tworzą znacznie cieńsze powłoki ochronne na wewnętrznych powierzchniach układu chłodzenia, inny jest również mechanizm ich tworzenia. Deklarowana przez producentów skuteczność pobierania i odprowadzania ciepła oraz

trwałość produktów opartych na technologii OAT jest większa niż wyrobów wyprodukowanych według technologii IAT. Trzeci rodzaj technologii, określane jako HOAT bywa opiniowany jako najbardziej uniwersalny, ponieważ zawiera łącznie pakiet dodatków nieorganicznych i organicznych. W obszarze płynów wytwarzanych według technologii HOAT wyróżnić można różne kategorie oznaczane ze względu na typ dodatków nieorganicznych jako SiOAT (Silicate Organic Acid Technology) z dodatkiem krzemianów, NOAT (Nitrated Organic Acid Technology), w których krzemiany zastąpione są azotanami (III), NMOAT (Nitrite Molybdate Organic Acid Technology) to rodzaj płynów zawierających związki molibdenu. Płyny na bazie glikolu propylenowego wytwarzane technologią POAT (Poly Organic Acid Technology) posiadają w składzie pochodne związków organicznych tworzące kompozycje o unikalnych właściwościach antykorozyjnych.

2. Cel i zakres pracy

Wymiana czynnika chłodniczego w infrastrukturalnych systemach grzewczo-chłodzących, takich jak m.in. przemysłowe instalacje klimatyzacyjne, pompy ciepła, czy kolektory słoneczne, jest znacznie bardziej skomplikowana i pociąga za sobą wyższe koszty niż w przypadku silników spalinowych. Okresy narażenia takich instalacji na agresywne działanie środowiska glikolowych płynów chłodzących są dłuższe niż w przypadku silników spalinowych. Płyny zawierające dodatki organiczne są uznawane za trwalsze w eksploatacji niż płyny z dodatkami nieorganicznymi. Mechanizmy działania dodatków o charakterze organicznym na metale różnią się od sposobu działania dodatków typu nieorganicznego. Dodatki organiczne stosowane w płynach niskokrzepnących przeważnie tworzą cieńsze powłoki ochronne w porównaniu do dodatków nieorganicznych, mimo to uznaje się powszechnie, że skuteczniej zabezpieczają powierzchnie narażone na działanie płynów niskokrzepnących.

Stal jest najpopularniejszym i najczęściej wykorzystywanym materiałem konstrukcyjnym. Znajduje szerokie zastosowanie w montażu instalacji, w których płyny niskokrzepnące na bazie glikoli wykorzystuje się jako chłodziwo. Jej popularność jest efektem wyjątkowo korzystnych parametrów, a także łatwego dostępu do szerokiego i zróżnicowanego asortymentu podjednostek konstrukcyjnych.

Celem niniejszej pracy było zbadanie efektów pojawiających się na powierzchni stali pod wpływem płynów niskokrzepnących spełniających kluczowe wymagania normatywne, które mogą mieć potencjalne znaczenie dla trwałości elementów konstrukcji w infrastrukturalnych systemach grzewczo-chłodzących o długim okresie eksploatacji. Normatywną ocenę wagową uzupełniono makro- i mikroskopową obserwacją powierzchni płytek testowych. Mikroskopowe obrazowanie daje możliwość zidentyfikowania nie tylko istniejących wżerów korozyjnych, ale również zmian powierzchni niewidocznych w skali makro, które mogą skutkować pojawieniem się przyszłych ognisk korozji.

3. Obiekt badań

Obiektem badań były próbki dwóch płynów niskokrzepnących wyprodukowanych na bazie glikolu etylenowego według dwóch odmiennych technologii. Jeden z nich zawierał w swoim składzie pakiet antykorozyjny składający się z dodatków nieorganicznych, w tym również soli potasowej kwasu borowego w stężeniu nieprzekraczającym 3% oraz krzemiany. Druga próbka nie posiadała dodatków nieorganicznych, natomiast zabezpieczenie antykorozyjne miały zapewniać związki organiczne, w tym m.in. pochodna kwasu etyloheksanowego w postaci 2-etyloheksanianu potasu w stężeniu poniżej 2%. Temperatura krzepnięcia obu próbek nieprzekraczająca -35°C jest charakterystyczna dla roztworu glikolu etylenowego o stężeniu ok. 50%. Temperatura wrzenia próbek o takim stężeniu glikolu etylenowego nie powinna być niższa niż $107,5^{\circ}\text{C}$. Gęstość próbki zawierającej dodatki nieorganiczne wynosiła $1,0733\text{ g/cm}^3$, natomiast gęstość próbki z dodatkami organicznymi wynosiła $1,0713\text{ g/cm}^3$. Odczyn pH płynów niskokrzepnących do układów chłodzenia silników spalinowych powinien być zasadowy i mieścić się w przedziale od 7,5 do 11,0 zgodnie z wymaganiami normy PN-C-40007:2000. Odczyn próbki zawierającej dodatki nieorganiczne wynosił 8,7, natomiast odczyn próbki zawierającej dodatki organiczne wynosił 8,2. W żadnej z próbek badanych w temperaturze pokojowej, w świetle przechodzącym, na białym tle nie zaobserwowano zawiesin ani osadów. Obie próbki były barwne i klarowne. Pod względem przedstawionych parametrów obie próbki spełniały wymagania dokumentów normatywnych dla płynów niskokrzepnących do układów chłodzenia silników spalinowych.

4. Metodyka

Do badania wykorzystano płytki stalowe o wymiarach $(50 \times 25 \times 1,6)\text{ mm} \pm 0,1\text{ mm}$ wykonane ze stali 20 wg PN-93/H-84019. Wybrany gatunek stanowi przykład prostej konstrukcyjnej stali węglowej ogólnego przeznaczenia, która charakteryzuje się dobrą skrawalnością. Są z niej często wytwarzane m.in. łączniki, tj. śruby, sworznie, nity itp. Liczba 20 oznacza przybliżoną średnią zawartość węgla w setnych częściach procentowych. Zawartość węgla w stali 20 wynosi $(0,17 - 0,24)\%$ (*m/m*). W stali 20 znajdują się również domieszki manganu $(0,35 - 0,65)\%$ (*m/m*), krzemu $(0,15 - 0,40)\%$ (*m/m*), fosforu do $0,040\%$ (*m/m*), siarki do $0,040\%$ (*m/m*), chromu, niklu i miedzi w ilościach do $0,30\%$ (*m/m*) oraz maksymalnie do $0,1\%$ (*m/m*) molibdenu. Inne oznaczenia stali 20 to m.in. C22E, C22R, 1.1151, 1.1149.

Powierzchnie płytek zostały przygotowane do badania poprzez szlifowanie papierem ściernym o uziarnieniu P100, a następnie P120. Krawędzie płytek szlifowano papierem ściernym o uziarnieniu P120. Płytki szlifowano na sucho do uzyskania jasnej, błyszczącej powierzchni, następnie przemyto alkoholem etylowym oraz acetonem i osuszono w strumieniu powietrza.

Podczas badania płytki stanowiły element podwójnego ogniwa zanurzonego w całości w płynach niskokrzepnących o odmiennych kompozycjach dodatków przeciwkorozyjnych tworzących środowiska elektrolitów. Jednym z badanych elektrolitów był płyn niskokrzepnący z pakietem dodatków nieorganicznych, drugim natomiast płyn niskokrzepnący wyposażony w pakiet dodatków składających się ze związków organicznych. Proces kontrolowanego utleniania powietrzem o przepływie (90–110) cm³/min prowadzono w sposób ciągły w temperaturze (86–90)°C przez 336 godzin.

Korozja ogólna charakteryzuje się równomiernym lub nierównomiernym ubytkiem materiału warstwy wierzchniej na skutek reakcji składników metalu z agresywnymi składnikami środowiska [6, 11], za które uznaje się mieszaniny glikoli z wodą. Po zakończeniu badania wstępną jakościową selekcję badanych próbek płynów niskokrzepnących pod kątem korozji ogólnej przeprowadzono metodą wagową polegającą na oznaczeniu zmiany masy płytki po badaniu w stosunku do masy płytki przed badaniem. Za kryterium akceptacji przyjęto zmianę masy ± 10 mg.

Ze względu na różnorodność mechanizmów korozji oraz lokalizację i budowę geometryczną ognisk korozyjnych wyróżnić można wiele jej typów, wśród których korozja miejscowa stanowi poważny problem eksploatacyjny ujawniający się często dopiero w długim okresie użytkowania instalacji [6]. Najbardziej popularną metodą śledzenia zmian wywołanych korozją miejscową jest metoda wizualna, polegająca na ocenie wyglądu powierzchni płytek. Norma nie precyzuje skali, w jakiej powinna nastąpić ocena wizualna, a jedynie definiuje brak wżerów korozyjnych jako kryterium akceptacji.

Korozja miejscowa ma charakter lokalny, jednak punkty korozji takie jak m.in. szczeliny czy wżery często są niewidoczne w makroskali na etapie powstawania. Ubytek masy w porównaniu z korozją ogólną jest niewielki, ale postępujące lokalne uszkodzenia mogą doprowadzić do zniszczenia elementu w wyniku perforacji. W przypadku infrastrukturalnych systemów grzewczo-chłodzących przewidywany czas eksploatacji może wynosić nawet powyżej 50 lat. W celu identyfikacji obiektów na powierzchniach płytek, które mogą stanowić potencjalne ogniska korozji mogące ujawniać się w wieloletnim okresie eksploatacji, badanie uzupełniono obserwacją mikroskopową. Wnikliwa analiza mikroskopowych zmian na powierzchni materiału daje możliwość wyeliminowania niewłaściwej receptury płynu niskokrzepnącego już na etapie aranżowania instalacji.

Wizualną ocenę makroskopową powierzchni płytek przeprowadzono na ciemnym tle, w komorze bezcieniowej przy zastosowaniu czterech źródeł światła skierowanych lekko z góry oraz za pomocą makrofotografii wykonanych aparatem Nikon D7200 z obiektywem Nikkor AF-S Micro Nikkor 105.

Oceny mikroskopowej dokonano za pomocą mikroskopu Nikon LV100ND, wyposażonego w kamerę cyfrową Nikon DS-Ri2 i oprogramowanie NIS BR. Zastosowano następujące techniki obserwacji:

- jasne pole – BF,
- fluorescencja – FLUO 1 (filtr UV-2A), FLUO 2 (filtr GFP-B),
- kontrast DIC Nomarskiego – DIC.

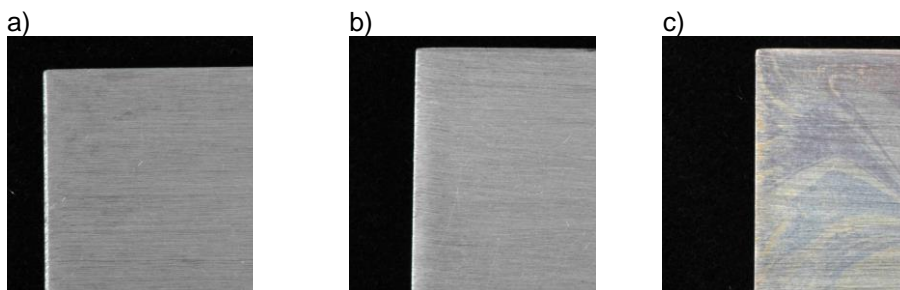
5. Ocena działania korozyjnego

5.1. Ocena ogólnego działania korozyjnego – metoda wagowa

Średnia zmiana masy płytek stalowych została oszacowana po 336 godzinach oddziaływania z roztworem płynu niskokrzepnącego w temperaturze (86–90)°C, przy przepływie powietrza (90–110) cm³/min. Średnia została obliczona na podstawie wyników uzyskanych dla trzech płytek. Średnia zmiana masy płytek badanych w próbce zawierającej dodatki nieorganiczne oraz w próbce zawierającej dodatki organiczne wynosiła odpowiednio +0,4 mg i -1,4 mg.

5.2. Ocena miejscowego działania korozyjnego – metoda wizualna

5.2.1. Ocena makroskopowa



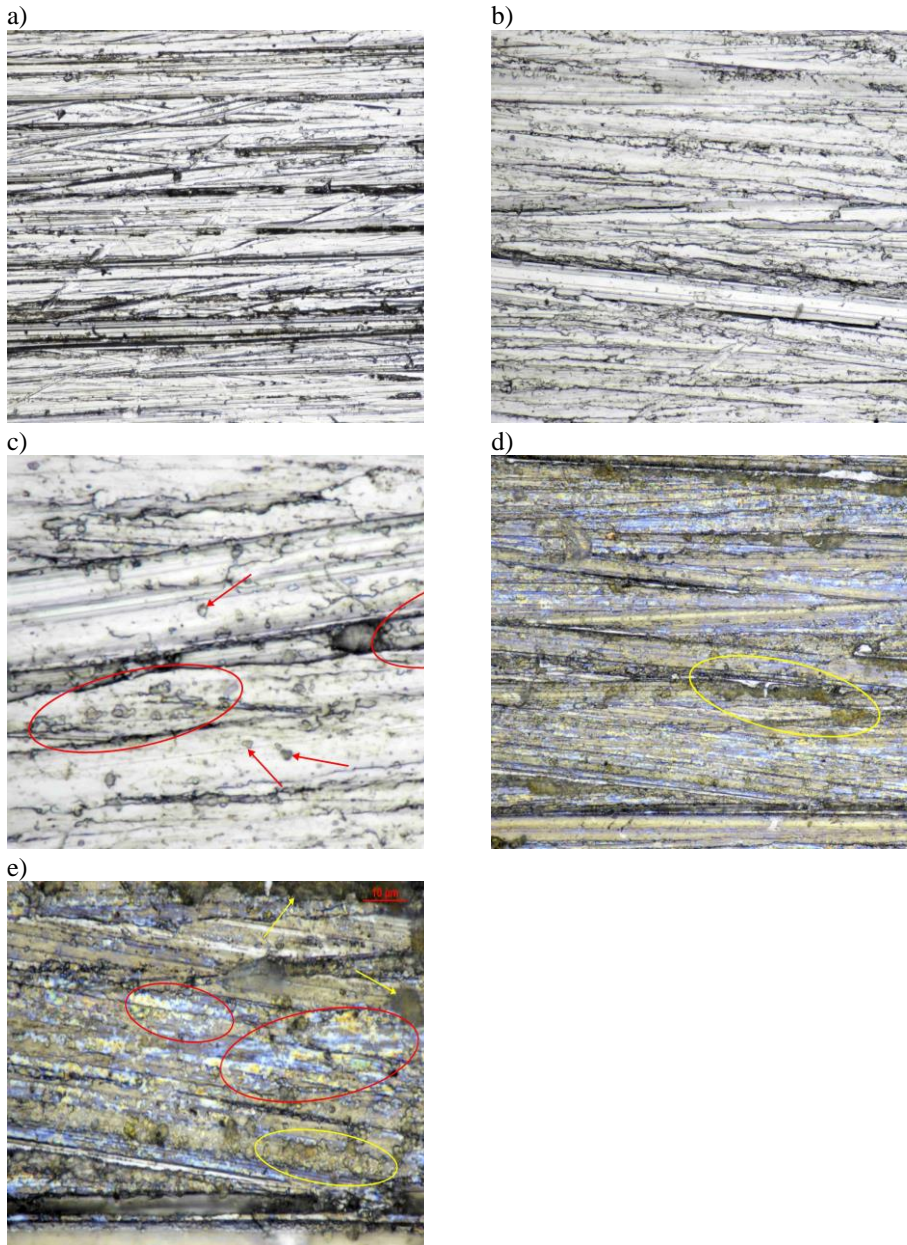
Rys. 2. Morfologia badanych płytek, skala 500 μm; płytka stalowa przed badaniem (a), płytka stalowa po badaniu w środowisku roztworu glikolu etylenowego i wody z dodatkami nieorganicznymi, w tym krzemianami (b) płytka stalowa po badaniu w środowisku roztworu glikolu etylenowego i wody z dodatkami organicznymi (c). Warunki badania: temperatura (86–90)°C, przepływ powietrza (90–110) cm³/min, czas badania: 14 dni

Opis makrofotografii:

- brak zmian w wyglądzie powierzchni płytki (b) w stosunku do (a),
- na całej powierzchni płytki (c) stwierdzono występowanie opalizujących przebarwień.

5.2.2. Ocena mikroskopowa

Oceny mikroskopowej dokonano zgodnie z przedstawioną wyżej metodyką.



Rys. 2. Płytki stalowe: płytka przed badaniem, BF, 20x10, skala 100 μm (a); płytka po badaniu w płynie zawierającym dodatki nieorganiczne, BF, 50x10, skala 50 μm (b); płytka po badaniu w płynie zawierającym dodatki nieorganiczne, BF, 150x10, skala 10 μm (c); płytka po badaniu w płynie zawierającym dodatki organiczne, BF, 50x10, skala 50 μm (d); płytka po badaniu w płynie zawierającym dodatki organiczne, BF, 150x10, skala 10 μm (e)

Na mikrofotografiach powierzchni płytek stalowych zaobserwowano:

- widoczne ślady po obróbce mechanicznej (rysy i bruzdy o szerokości 10...20 μm) i brak śladów korozji na powierzchni „odniesienia” płytki niepoddanej procesowi korozji (2a);
- oddziaływanie płynu zawierającego dodatki nieorganiczne skutkuje występowaniem bardzo drobnych, owalnych obszarów (rozmiary $<3\mu\text{m}$), widoczne są one tylko pod dużym powiększeniem (2c – strzałki i pola czerwone);
- oddziaływanie płynu zawierającego dodatki organiczne skutkuje występowaniem licznych przebarwień (rys. 2d, 2e – pola i strzałki czerwone), występują również naniesione półprzezroczyste produkty, znajdujące się w zagłębieniach rys i bruzd (rys. 2d, 2e – żółte pola).

6. Podsumowanie

W ocenie wagowej, według normatywnych kryteriów, żaden z wyników nie stanowił podstawy do uznania, że badane płyny wykazują ogólne działanie korozyjne w stosunku do badanych próbek stali.

Na podstawie oceny makroskopowej i mikroskopowej można stwierdzić, że oddziaływanie płynu zawierającego dodatki nieorganiczne jest znacznie mniej intensywne od płynu zawierającego dodatki organiczne w kontakcie z płytkami stalowymi. W obrazie makroskopowym nie zaobserwowano zmian w wyglądzie powierzchni płytki badanej w płynie zawierającym dodatki nieorganiczne. W obrazie mikroskopowym dla próbki badanej w płynie zawierającym dodatki nieorganiczne stwierdzono występowanie bardzo drobnych ($<3\mu\text{m}$), nielicznych obszarów o charakterze przebarwień (utleniania). Oddziaływanie płynu zawierającego dodatki organiczne skutkowało występowaniem licznych, wyraźnych obszarów przebarwienia (skutkujących efektem opalizacji w skali makro) oraz pojawieniem się dodatkowych, przezroczystych produktów na powierzchni płytki.

Wizualizacja mikroskopowa płytek stalowych przed badaniem i po umożliwiła zaobserwowanie modyfikacji zachodzących na ich powierzchniach, w tym zmian o charakterze potencjalnych ognisk korozji, pod wpływem płynów niskokrzepnących na bazie glikolu etylenowego z odmiennymi pakietami inhibitorów korozji. Mniejsza liczba dostrzegalnych zmian pojawiła się na płytkach badanych w płynie zawierającym dodatki nieorganiczne. Na wstępie niniejszej pracy wspomniano, że stosowanie płynów niskokrzepnących zawierających dodatki nieorganiczne powinno skutkować odkładaniem się bariery ochronnej na powierzchni metalu zbudowanej z warstw materii nieorganicznej. Nieorganiczne inhibitory korozji nie osadziły się na badanych płytkach w postaci grubej, widocznej w obrazie makroskopowym, warstwy separującej ich powierzchnię od agresywnego środowiska roztworu glikolu z wodą. Również w obrazie mikroskopowym nie

stwierdzono istnienia warstwy ciągłej na powierzchni płytki badanej w płynie zawierającym dodatki nieorganiczne, a jedynie ujawniono występowanie nielicznych, drobnych przebarwień o charakterze lokalnym.

Powszechnie przyjmuje się, że płyny zawierające dodatki organiczne są trwalsze, a ich skuteczność dotycząca ochrony antykorozyjnej jest wyższa niż płynów zawierających dodatki nieorganiczne. Badanie nie pozwoliło jednoznacznie potwierdzić, że działanie płynu zawierającego dodatki organiczne wykazuje wyższą skuteczność ochronną w stosunku do badanej próbki stali. Pojawienie się barwnych nalotów na płytce stalowej badanej w płynie zawierającym dodatki organiczne, może być następstwem lokalnego przerwania ciągłości wierzchniej warstwy materiału, co może zwiększać ryzyko pojawienia się korozji wżerowej na jej powierzchni. W instalacjach grzewczo-chłodzących taki efekt może następować pod wpływem zmian temperatury instalacji w obecności powietrza i nasilać się pod wpływem zachodzącego zjawiska przenikania ciepła. Badanie mikroskopowe ujawniło liczne przebarwienia na powierzchni stali, które mogą sugerować naruszoną ciągłość warstwy wierzchniej stali. Przeprowadzone badania dowodzą, że kompozycja organicznych inhibitorów korozji, która efektywnie zabezpiecza silniki spalinowe, nie zawsze będzie wykazywała równie wysoką skuteczność względem infrastrukturalnych systemów grzewczo-chłodzących. W perspektywie wykorzystania płynów niskokrzepnących dedykowanych do silników spalinowych w instalacjach o innym przeznaczeniu należy rozważyć optymalizację kompozycji płynów niskokrzepnących.

Typowa konstrukcja chłodnicy w instalacji przemysłowej, w której jako medium robocze stosowane są roztwory glikoli, to zainstalowana w stalowej obudowie miedziana węzownica osadzona w stelażu wykonanym z aluminium. Oddziaływanie płynów niskokrzepnących na typowe metale stosowane w technice grzewczo-chłodniczej z wykorzystaniem obrazowania powierzchni materiałów za pomocą mikroskopu powinno stanowić przedmiot dalszych badań.

7. Literatura

1. Danaee I., Khomami M.N., Attar A.A.: Corrosion behavior of AISI 4130 steel alloy in ethylene glycol–water mixture in presence of molybdate. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 135, Issues 2–3, 15 August 2012.
2. Fateh A., Aliofkhaezraei M., Rezvaniai A.R.: Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017.
3. Fellin F. i in.: Manufacturing and assembly of the cooling plant for SPIDER experiment. *Fusion Engineering and Design*, Vol. 123, 2017.
4. Lorens-Leżoń J., Leżoń A.: Ekologiczne płyny do układów chłodzenia silników spalinowych. *Logistyka*, No. 4, 2013.
5. Łobodziński M.: Płyny chłodnicze – skład, rodzaje i eksploatacja, <https://autokult.pl/2217,plyny-do-chlodnic-samochodowych-sklad-rodzaje-i-eksploatacja> (dostęp 26.11.2019).

6. Możaryn T., Wójtowicz M., Strąk A.: Korozja i zabezpieczanie konstrukcji stalowych Część I. Korozja stali – Przegląd Budowlany, No. 6, 2016.
7. Noelle D.J., Shi Y., Wang M., Le A.V., Qiao Y.: Aggressive electrolyte poisons and multifunctional fluids comprised of diols and diamines for emergency shutdown of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, Vol. 384, 30 April 2018.
8. Parrott R.: Potential hazards from undetected corrosion in complex equipment: A case study of the destructive separation of an offshore heat exchanger. *Engineering Failure Analysis*, Vol. 44, September 2014.
9. Santambrogio M., Perrucci G., Trueba M., Trasatti S.P., Casaletto M.P.: Effect of major degradation products of ethylene glycol aqueous solutions on steel corrosion. *Electrochimica Acta*, Vol. 203, 10 June 2016.
10. Tang Z.: A review of corrosion inhibitors for rust preventative fluids. *Current Opinion and Solid State & Materials Science*, Vol. 23, 2019, 100759, DOI 10.1016/j.cossms.2019.06.003.
11. Wojciechowski J.: Rola związków krzemoorganicznych w ochronie metali oraz stali przed korozją elektrochemiczną. Rozprawa doktorska, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Poznań 2019.
12. Zaharieva J. et al.: Corrosion of aluminium and aluminium alloy in ethylene glycol–water mixtures. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 470, Iss. 1–2, 20 February 2009.
13. How to choose the right type of engine coolant. Materiały poglądowe firmy Valvoline, <https://www.valvoline.com/our-products/antifreeze-products/antifreeze-education/engine-coolant> (dostęp 26.11.2019).

