

Изследване на структурата на алуминиеви сплави, предназначени за катодна защита от корозия на емайлирани водосъдържателни бойлери

Васко Ковачев, Иван Панов

Abstract: *The influence of the structure of the aluminium anodic alloys over their electro chemical parameters was found*

ВЪВЕДЕНИЕ

Целта на настоящето изследване е да се установи влиянието на структурата на фамилия алуминиеви сплави върху електрохимичните им показатели.

Изследваните състави са показани в таблица 1.

Таблица 1.

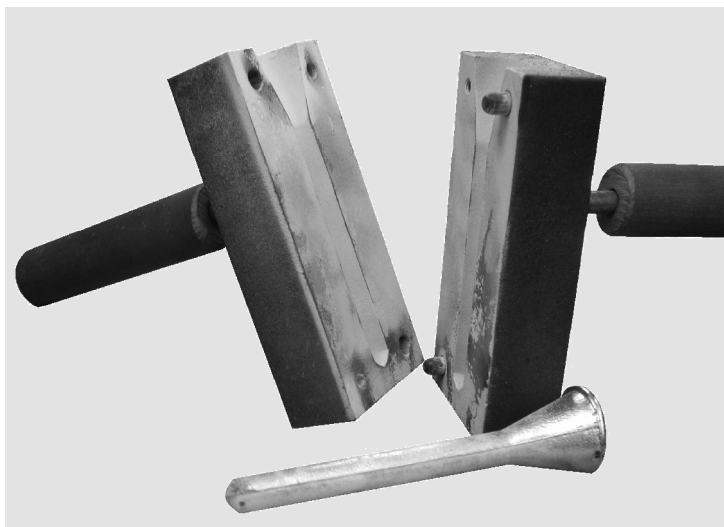
Образец №	Съдържание в проценти [%]						
	Zn	Sn	Cd	In	Ag	Cu	Al
0						до 0.05	Останалото до 100 %
1					0.15	до 0.05	Останалото до 100 %
2	4.5 - 6.0					до 0.05	Останалото до 100 %
3	4.5 - 6.0				0.15	до 0.05	Останалото до 100 %
4	4.5 - 6.0	0.20				до 0.05	Останалото до 100 %
5	4.5 - 6.0	0.20			0.15	до 0.05	Останалото до 100 %
6	4.5 - 6.0	0.20		0.03		до 0.05	Останалото до 100 %
7	4.5 - 6.0	0.20	0.20	0.03		до 0.05	Останалото до 100 %
8	4.5 - 6.0	0.20		0.03	0.15	до 0.05	Останалото до 100 %
9	4.5 - 6.0	0.20	0.20	0.03	0.15	до 0.05	Останалото до 100 %
Забележка : Съдържанието на Fe е 0.14 – 0.18 % , а на Si 0.06 до 0.08%							

Исходната база за сравнение е чистият алуминий марка А6-състав № 0. Сплавите са получавани в съпротивителна пещ с вместимост на тигела от силициев карбид –

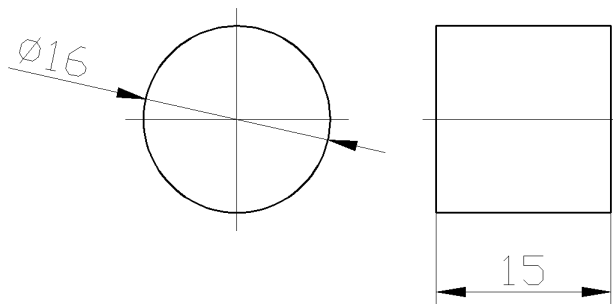
25 до 30 кг. Преди легирането на стопилката, тя е дегазирана и рафинирана.

Пробните тела са отливани при температура 720 до 750 °С в експериментален кокил, показан на фигура 1.

От получените отливки са изработени пробни тела, с които са проведени метало-графски и рентгеноструктурни изследвания. Размерите им са показани на фиг.2.



Фиг.1 Экспериментален кокил за отливане на проби

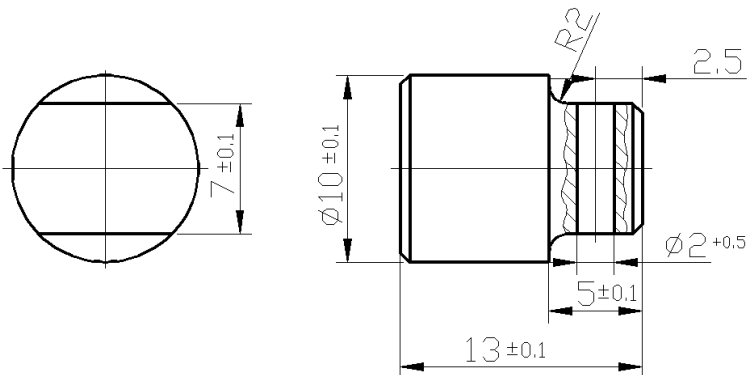


Фиг.2. Пробно тяло за металографски и рентгеноструктурен анализ

За целите на металографския анализ са използвани металографски микроскоп Reichert Me Fe и Neofot-2.Снимковият материал е със стандартно увеличение (X 200 и X 500).

Рентгеноструктурният анализ е проведен в кобалтово излъчване.Параметъра на решетката е определян по линия (3.1.1.) α .

Електрохимичните показатели (стационарен потенциал и потенциал при анодна поляризация) са определяни по методика описана в [1,2].Използвани са пробни тела показани на фигура 3.



Фиг.3 Пробно тяло за определяне на електрохимичните показатели

Те са изработени от експерименталните отливки, показани на Фиг.1. В схемата за измерване и регистриране е използван потенциостат-галваностат 263A-1 (USA), комплектуван с компютър и с необходимия за изследването софтуер.

Получените експериментални данни са показани в таблици 2 и 3. В съответствие с международните изисквания [1.2.3.] измерването на потенциала е извършено с (Ag/AgCl) сравнителен електрод.

Известно е, че необходимият защитен потенциал при 20°C е -720 mV, а при 80-85°C, е -900 mV [2.3.5.6.]. Цитираните данни са теоретични. За по-голяма сигурност в оценките ни ние въвеждаме следните стойности на защитния потенциал-за 20°C $E_{min.} = -720\text{mV}$, а за 80-85°C , $E_{min.} = -930\text{mV}$. Според [5,6] най-благоприятният защитен потенциал (потенциал на корпус) е в границите от -1000 до -1300 mV. Над -1300 mV протичат множество неблагоприятни процеси. Те са причината за редица недостатъци на използваните до сега магнезиеви протектори.

Изпитването на алуминиеви протектори, изработени от състави от №1 до № 9 (виж табл.1) в натурни условия (във водосъдържател на бойлер) с продължителност от 2000 часа, показаха интересни резултати [4]. До първите 50 часа се потвърждават лабораторните резултати показани в табл.2. След 100-120 часа потенциалите на състави

Таблица 2.

Образец №	Стационарен потенциал при [-mV]		КПИ при 20° С [%]	Потенциал при анодна поляризация [-mV]		КПИ при 85° С [%]
	При 20° С	При 85° С		При 20° С	При 85° С	
0						
1	790	920	63	700	900	44
2	830	1230	61	770	1050	46
3	905	1208	63	860	900	51
4	930	1180	62	890	990	49

5	980	1160	61	950	1050	53
6	1170	1290	61	1130	1060	50
7	870	1300	68	840	1190	56
8	890	1290	60	850	1070	45
9	740	1280	60	710	1000	52

Таблица 3.

Образец №	Размер и форма на α фазата [μm]	Параметър на решетка (a) [$\text{nm} \cdot 10^{-6}$]		
		a_1	a_2	A
0	Удължени зърна L=350 до 500	4.043	4.043	4.0430
1	Удължени зърна L=300 до 350	4.042	4.042	4.0420
2	Дендритна L=120 до 200	4.043	4.044	4.0435
3	Дендритна + зърнеста L=40 до 120	4.042	4.041	4.0415
4	Зърнеста компактна L=30 до 60	4.042	4.044	4.0430
5	Зърнеста L=40 до 70	4.043	4.043	4.0430
6	Зърнеста компактна L=50 до 80	4.042	4.042	4.0420
7	Едрозърнеста L=100 до 150	4.042	4.043	4.0425
8	Едрозърнеста L=120 до 170	4.040	4.041	4.0405
9	Едрозърнеста L=150 до 250	4.042	4.042	4.0420

№ 1, № 2 и №3 се понижиха под минималните защитни. Работната повърхност на анодите се пасивира. Състави № 4 и № 5, също показват понижение на стойностите на потенциала си, те са около граничните и остават постоянни до края на изпитването им.

Най-добри резултати показва състав № 7. Стойността на потенциала му не се понижава в процеса на изпитването. Състави № 8, № 9 и № 6 формират с 5 до 8% по-нисък защитен потенциал в сравнение със състав № 7.

На основание получените експериментални данни предлагаме защитата от корозия на емайлирани водосъдържатели на бойлери, да се извършва с алуминиеви протектори изработени (отлети) от състав № 7. Съставите № 8, № 9 и № 6, могат да се използват само в частни случаи (при „твърди“ води), поради което не може да се даде пълна гаранция за тях.

Определен научен интерес за нас представлява връзката между структурата на изследваните състави и електрохимичните им показатели. Установено е, че нови фази не се образуват. Изходният алуминий има удължени зърна и отделения по границата на зърната. Въвеждането на 0,15% Ag не променя характера на структурата. Среброто се разтваря в α -фазата и води до понижаване на параметъра на решетката. Този състав не покрива изискванията за аноден материал.

Легирането с цинк (Zn) в посочените концентрации не води до образуване на нови фази. Независимо, че разтворимостта на цинка в α -фазата е около 2,5% [7] в състав № 2 до № 9, както вече беше изтъкнато, нова фаза не се образува. Това се дължи на подходящата скорост на охлаждане в точно състояние реализирана от нас

при леене в метална форма. Параметъра на решетката на α –фазата се повишава и надхвърля този на чистия алуминий.

Комбинацията на цинк (Zn) и сребро (Ag) –състав № 3 също не представлява интерес като алуминиева сплав която можем да използваме като материал за анодна защита.

Допълнителното въвеждане на калай (Sn) –състави № 4 и № 5 ,води до повиша-ване на параметъра на решетката и изравняването му с този на чистия алуминий. Калаят се разтваря в α –фазата като измества частично цинка .Последният най-вероятно се натрупва по границите на зърната и променя формата им от иглеста – в по-компактна. Потенциалът,който създава състав № 5 е неприемлив,а състав № 5 –неподходящ за аноден материал.

Допълнителното въвеждане на индий (In) в сплавите легирани с цинк и калай (състав № 6) води до понижаване на параметъра на решетката на α –фазата.В използва-ните концентрации индий се разтваря напълно в α –фазата.Запазва се компактната форма,но се увеличава размера на зърното в сравнение със състав № 5 (виж табл.3).

Потенциалът който се формира в този състав е близък до желаниа.

Особен интерес представлява варианта на сплав – алуминий,цинк,калай,кадмий и индий (състав № 7).Формира се структура от едрозърнеста и компактна α –фаза и минимално количество отделения по границите и.Параметърът на решетката и се пови-шава слабо- от 4,0420 на 4,0425 nm.Това явление се свързва предимно с познатото вли-яние на кадмия върху параметъра на решетката [5,7].Създадената сплав по описания по-горе вариант създава най-висок потенциал,който се запазва и при изпитване в природни условия.

Допълнителното легиране на състав № 7 със сребро не дава отражение върху параметъра на решетката на α –фазата (виж състав № 8 и № 9).При отсъствие на кадмий тя се понижава и достига минимум от 4,0405 nm (състав № 8),а с добавянето му тя се повишава до 4,0420 nm.Структурата на двата състава е еднотипна.Състои се от едри равноосни зърна и сравнително малки количества отлагания.Потенциалите,който осигуряват тези варианти на сплави са приемливи,но не могат да бъдат сравнявани с тези на състав № 7.

Обобщавайки получените експериментални данни и техния анализ,можем да направим следните изводи и заключения:

1.Установено е ,че след въвеждането в чистия алуминий до пет елемента в указаните в таблица 1 концентрации,не се образуват нови фази.Формирането на нова фаза,би затруднило обмяната на атоми и йони и би понижило електрохимическите характеристики на сплавта.Това становище е валидно при следните ограничителни условия: съдържание на желязо (Fe) \leq 0,25%,на силиций (Si) \leq 0,10% и на мед (Cu) \leq 0,05%.

2.Не се потвърди становището на 5 ,че с въвеждане в чистия алуминий на анти-пасивиращи добавки,водещи повишаване на параметъра на решетката му, силно намалява пасивирация ефект на сплавта и се повишава електроотрицателния и потенциал.

3.Установено е,че максимален потенциал при анодна поляризация в температурния интервал от 20 до 85°C показва алуминиева сплав със състав № 7.Параметърът на решетката на α –фазата му е 4.0425 nm,а не максималният за тази фамилия сплави (виж табл.3).

4.Структурата на състав № 7 се състои от сравнително равноосни зърна с размери от 100 до150 μ m и минимално количество отлагания по границите на зърната.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Пр. Янев, В. Ковачев „ Анодов из некотороx алуминиевых сплавов при эксплуатационных условиях для катодной защиты эмайлированных водосодержателей бойлеров” Сборник. Международен симпозиум по ” Електрохимична и инхибиторна защита от корозия” октомври 1989 г..Варна

[2] Пр. Янев, В. Ковачев, Д. Йонова „ Лабораторни изследвания на алуминиеви галванични аноди за катодна защита от корозия в питейна вода при температура до 90 С°.” ГОДИШНИК НА ИНСТИТУТА ПО КОРАБОСТРОЕНЕ, том XXVI 1993 г.

[3] В. Ковачев, Ив. Панов „ Изследване възможността за повишаване на електрохимичните показатели на алуминиевите протектори ” Сб. Н.Т. Конференция по металолеене (с международно участие) ” октомври 1998 г. Ловеч.

[4] БДС. EN 12438, май 2001 г. „Магнезий и магнезиеви сплави. Магнезиеви сплави за лети аноди”.

[5] W. v. Baeckmann, W. Schwenk. Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel -1980.

[6] Gerhard Hitz –“ Korrosionsschutz von Brauchwasser – Wärmepumpenspeichern “ – Heizungs journal, Nowember/ Dezember 1981.

[7] I.F.Mondolfo-Aluminium alloys; Structure and Propertis,ButtnerWorths;London-Boston, Sidney-Wellington-Durban-Toronto

За контакти:

Доц.д-р инж.Васко Денев Ковачев, ТУ-София-филиал Пловдив,
Тел.0888 20 42 49 , е-mail: supersplav@abv.bg;Гл.ас.инж.Иван Тончев Панов,ТУ-София-филиал Пловдив,Тел.0887 594 197, е-mail: specialista57@abv.bg

Докладът е рецензиран.