

<https://doi.org/10.15407/plit2022.02.060>

УДК 669.2/.8:669.55:620.193

А. М. Верховлюк, д-р техн. наук, проф, зав. відділу;
e-mail: anatoliiverkhovliuk@gmail.com; ORCID 0000-0002-2670-4052

Д. С. Каніболоцький, кад. техн. наук, старш. наук. співроб.;
e-mail: marnestorius@ukr.net.

М. І. Наumenко, голов. технолог, e-mail: naumenkomi@gmail.com

О. А. Щерецький, д-р техн. наук, пров. наук. співроб.;
e-mail: 07shch@ua.

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України (Київ, Україна)

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ КОРОЗІЇ В СИСТЕМІ ПРОТЕКТОР НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ–СТАЛІ

Виконано літературний аналіз корозійних властивостей протекторних сплавів на основі цинку та алюмінію. Проаналізовано вплив деяких хімічних елементів на властивості протекторів з високим вмістом алюмінію. Удосконалено методику одержання зразків сплавів для корозійних досліджень. Проведено корозійні випробування сталі, сталі спільно з протекторами на основі алюмінію, що містять кальцій та залізо в модельній морській воді, зразки контактували з агресивним середовищем 240 год. Встановлено, що сталь без протекторів кородує на порядок сильніше, ніж сталь, яка не захищена протекторами. Корозія сталі з протектором не залежить від того, використаний протектор з додаванням заліза або кальцію: дані для цих двох випадків збігаються в межах експериментальних похибок. Але самі протектори з кальцієм втрачають масу швидше, ніж протектори з залізом. Таким чином, показано, що кальцій гіперактивує протекторний сплав та зменшує його ємність і коефіцієнт корисної дії.

Ключові слова: протектор, сплави на основі алюмінію, корозія, добавка, кальцій, залізо.

Традиційно в якості жертвних анодів використовуються сплави на основі цинку. Але цинкові жертвні аноди мають декілька недоліків. По-перше, продукти корозії цинкових електродів є шкідливими для фільтруючих водних організмів та через них можуть бути небезпечними для всього харчового ланцюга [1]. Цинк є доволі важким металом, його густина 7,3 г/см³. Також цинкові електроди мають відносно високу вартість. Теоретична електрична ємність (електричний заряд, що виробляється при розчиненні 1 кг електрода) цинку, розрахована за законом електролізу Фарадея, складає 795 А·год/кг, тоді як алюмінію – 2981 А·год/кг [2, 3–5]. Таким чином для однакового захисного ефекту потрібна значно більша маса цинкового електрода. Фактичним обмеженням у використанні жертвних анодів на основі магнію є їх відносно низький, біля 50 %, коефіцієнт корисної дії (ККД), тобто відношення реальної електричної ємності до теоретичної, помножене на 100 % [2, 6]. Крім того, магнієві протектори є пожежонебезпечними та можуть загоратися під дією іскри або удару [4].

Для ємностей, в яких зберігається вода, можна використовувати тільки алюміній та магній, тому що продукти їх хімічних реакцій не шкідливі для здоров'я, а іони магнію і без того містяться в ній. Перевагою протекторів на основі алюмінію, що містять магній, є те, що на їх поверхні утворюються менш стійкі продукти корозії. Добавка Mg в сплав Al–Zn підвищує силу струму та збільшує абсолютне значення від'ємного потенціалу. Однак при цьому спостерігається суттєва поляризація вказаних сплавів.

Часто у вигляді наповнювачів для протекторів на основі алюмінію використовують гідроксид кальцію. В зв'язку з цим досліджено можливість одержання алюмінієвих сплавів, які проявляють депасиваційні властивості та які не потребують активаторів. В якості депасиватора використовували кальцій. Встановлено, що сплав системи Al–Ca, який містив 4,0 %мас. Ca, в морській воді швидко пасивується. Однак кращим за силою струму та стабільності потенціалу виявився сплав, що містив 7,4 % мас. част. Ca.

Для виплавляння сплавів на основі алюмінію використовували індукційну піч, що являє собою водоохолоджувану мідну індукційну котушку, приєднану до високочастотного генератора ВЧІ-15. Всередину індуктора вставляли графітовий стакан, обмотаний азбестом. Температуру розплаву вимірювали за допомогою хромель-алюмелевої термопари в алундовому чохлі. В першу чергу виплавлений сплав АП-4 (% мас. част.: (4,0–6,0) Zn, (0,5–1,0) Mg, (0,05–1,00) Sn, <0,10 Si, <0,10 Fe, <0,01 Cu) та лігатури алюмінію з кальцієм (3,8 % мас. част.) та марганцем (1,06 % мас. част.). Наважки заліза (у вигляді стружки), цинку, марганцю, кальцію та магнію попередньо загортали в алюмінієву фольгу, а згорток приєднували до кінця вольфрамової палички, щоб його можна було відразу занурити всередину розплаву для запобігання взаємодії з атмосферним киснем. Алюміній, що знаходився в графітовому стакані, розплавляли, нагрівали до 700–750 °С, після чого в розплав вводили легуючі добавки. Розплав перемішували за допомогою вольфрамової палички протягом 10 хв та виливали в графітову виливницю (для лігатур та частини сплаву АП-4, яку планувалося в подальшому сплавляти з лігатурами) або в стальний кокіль для виготовлення прутків (для кінцевих сплавів). Склад лігатур визначали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії з використанням мікроаналізатора CAMECA MS-46 (Франція). Склад основних сплавів вимірювали методом оптичної спектроскопії з використанням іскрового спектрографа ІСП-22 з високочастотним генератором. Спектри розшифровували за допомогою мікрофотометра МФ-2. Одержані дані наведено в табл. 1.

Таблиця 1

**Хімічний склад виплавлених сплавів за даними
спектрального аналізу,
% мас. част.**

Сплав	Zn	Fe	Cu	Mg	Mn	Si	Ca	Sn	Ti
АП-4	5,13	0,035	–	0,85	–	–	–	0,08	–
Лігатура Al–Ca	0,0081	0,0624	0,0056	–	–	0,0639	3,7994	–	0,0095
Лігатура Al–Mn	0,0089	0,0859	0,0073	–	1,0614	0,0748	–	–	0,0086
АП-4 + Ca	4,47	0,035	–	0,43	–	–	0,10	0,06	–
АП-4 + Fe	4,22	0,65	–	0,53	0,045	–	–	0,075	–

З виплавлених алюмінієвих сплавів (крім лігатурних) виготовляли стрижні діаметром 5,3 мм та висотою від 15 до 21 мм (рис. 1, а). На кінцях стрижнів нарізали різьбу. Зі сталюї пластини (сталь 3) товщиною 3 мм виготовляли гайки діаметром 15,5 мм, всередині яких робили відповідний отвір з різьбою. Стальні гайки з'єднували з протекторами (рис. 1, б). Проведено 3 групи експериментів. В кожній групі використано 10 скляних ємностей з модельною морською водою Чорного моря (таблиця 2). В кожну ємність поміщали по 3 зразки. В першій групі експериментів це були стальні гайки, з'єднані з протектором з надлишком заліза. В другому випадку досліджували стальні гайки, з'єднані з протектором з добавкою кальцію. І в третій, контрольній

Таблиця 2

Вміст солей в Чорному морі, % мас. част. [7]

CaSO_4	MgSO_4	KCl	NaCl	MgCl_2	CaCO_3	Солоність
2,58	7,11	2,99	77,72	9,07	1,59	18,60

групі дослідів, в склянки поміщали по 3 гайки без протекторів. Швидкість корозії розраховували за втратою маси.

З рис. 2 видно, що протектор з кальцієм активно взаємодіє з модельною морською водою, утворюючи пухирці водню та білий осад з гідроксиду алюмінію. Протектор з надлишком заліза взаємодіє з морською водою значно слабше, бульбашок з воднем менше, а осад гідроксиду алюмінію після 1 доби експерименту не утворюється. В обох випадках не спостерігається утворення оксидів заліза. В контрольному досліді без протекторів залізо активно окислюється з утворенням рудого оксиду заліза (III).

Заготовки контактували з агресивним середовищем до 10 діб (240 год). Через кожну добу з однієї ємності для кожного типу дослідів діставали досліджені зразки та роз'єднували їх (рис. 3). Візуально спостерігалось, що більш сильно кородують протектори з кальцієм, а на контрольних гайках утворювався бурий наліт оксиду заліза (III) та чорний наліт проміжного оксиду заліза (II, III). Видаляли продукти корозії, зразки промивали питною і дистильованою водою [8], висушували та зважували окремо сталі гайки, окремо – протектори на аналітичних вагах загального призначення ВЛР – 200 [9], клас 2, ціна поділки $1 \cdot 10^{-4}$ г.

Метод визначення корозії за втратою маси є найбільш надійним. Він безпосередньо вказує, яка кількість металу зруйнована корозією при тривалому контакті з агресивним середовищем.

Спочатку розраховують відношення втрати маси до площі поверхні, $\Delta m/S$, г/м² [10]. Отримані в ході випробувань дані по зміні маси перераховували на швидкість корозії за наступною формулою:

$$\frac{\Delta m}{S} = k \cdot \tau^n; \quad (1)$$

де k – константа швидкості корозії, Δm – зміна маси, г; S – поверхня зразка, м²; τ – час випробувань, год.; n – показник степені.

В результаті проведених експериментів встановлено, що сталь без протекторів кородує на порядок сильніше, ніж сталь, яка не захищена протекторами. Корозія сталі з протектором не залежить від того, використаний протектор з додаванням



б

Рис. 1. Загальний вигляд матеріалів для корозійних випробувань: а – гайки зі сталі 3; б – гайки зі сталі 3 з вкрученими протекторами



а



б

Рис. 2. Загальний вигляд взаємодії дослідних зразків з модельною морською водою: а – гайки зі сталі 3, з'єднані з протектором АП-4 + 0,65 % мас. част. Fe; б – гайки зі сталі 3, з'єднані з протектором АП-4 + 0,1 % мас. част. Са

заліза або кальцію: дані для цих двох випадків збігаються в межах експериментальних похибок. Але самі протектори з кальцієм втрачають масу швидше, ніж протектори з залізом. Таким чином, показано, що кальцій гіперактивує протекторний сплав та зменшує його ємність і коефіцієнт корисної дії.

Степеневий коефіцієнт n є найбільш близьким до одиниці, а часова залежність – до лінійної, у випадку корозії сталі без протекторів, що відповідає літературним даним [11, 12]. Коефіцієнт n наближаються до 0,5 при окисленні протекторів з надлишком кальцію. Це відповідає параболічному закону росту окисидної плівки, що характерно для корозії міді, нікелю та деяких інших металів, які утворюють відносно проникні для кисню оксидні плівки, але дифузія в оксидній плівці є лімітуючою стадією процесу корозії. Коефіцієнти n наближаються до нуля, тобто відповідні залежності наближа-

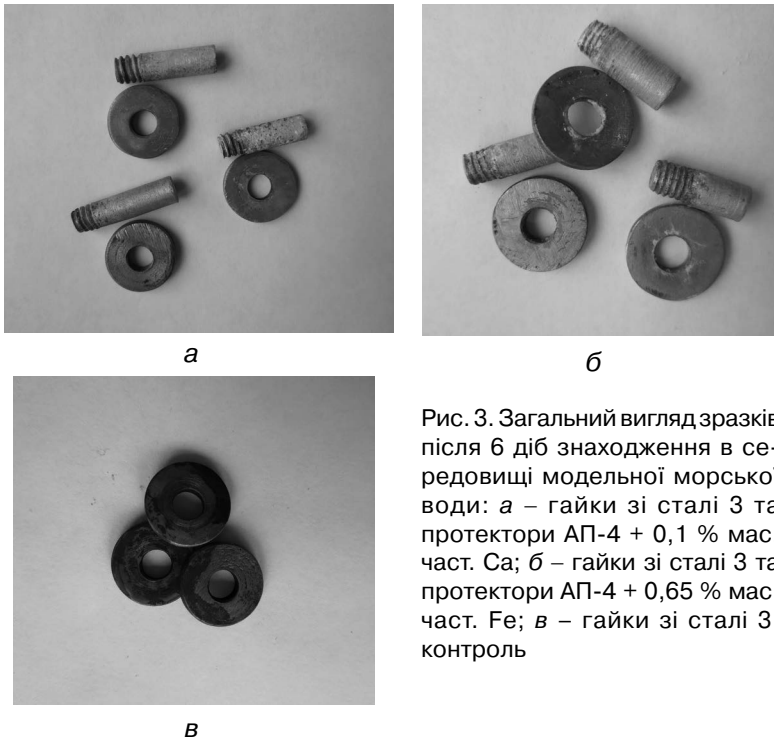


Рис. 3. Загальний вигляд зразків після 6 діб знаходження в середовищі модельної морської води: а – гайки зі сталі 3 та протектори АП-4 + 0,1 % мас. част. Са; б – гайки зі сталі 3 та протектори АП-4 + 0,65 % мас. част. Fe; в – гайки зі сталі 3, контроль

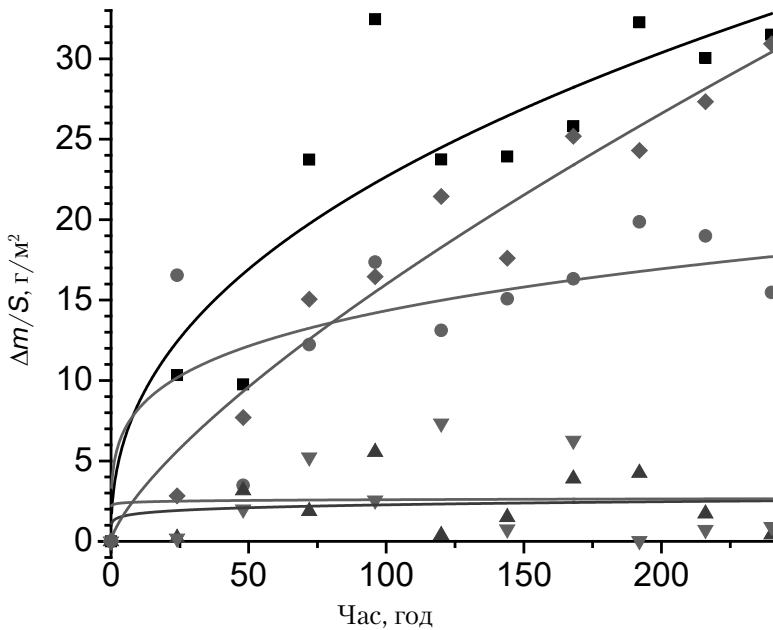


Рис. 4. Часові залежності питомої втрати маси сталі 3 та протекторів на основі алюмінію: 1 – корозія протекторів АП-4 + 0,1 % мас. част. Са, з'єднаних зі сталлю 3; 2 – корозія протекторів АП-4 + 0,65 % мас. част. Fe, з'єднаних зі сталлю 3; 4 – корозія сталі 3, з'єднаної з протекторами АП-4 + 0,1 % мас. част. Са; 5 – корозія сталі 3, з'єднаної з протекторами АП-4 + 0,65 % мас. част. Fe; 3 – корозія сталі 3 в контрольних дослідках

ються до констант k , у випадку заліза, захищеного протекторами. Така залежність властива металам та сплавам, які після початкового етапу корозії утворюють повністю непроникну для окиснювача плівку [11, 12]. Тобто протекторний захист сталі за допомогою анодів зі сплавів на основі алюмінію за своєю ефективністю наближається до нанесення стійкої непроникної суцільної захисної плівки.

Список літератури

- 1 Rousseau C., Baraud F., Leleyter L., Gil O. (2009). Cathodic protection by zinc sacrificial anodes: Impact on marine sediment metallic contamination. *Journal of Hazardous Materials*. V. 167. P. 953–958.
- 2 Crundwell R. F. (2010). Sacrificial Anodes. Shreir's Corrosion, 4th edition. V. 4: Management and control of corrosion. Amsterdam, Boston, Heidelberg [etc.]: Elsevier, 1058 p. P. 2763–2780.
- 3 Idusuyi N., Oluwole O. O. (2012). Aluminium Anode Activation Research. A Review. *International Journal of Science and Technology*. V. 2 No. 8. P. 561–566.
- 4 Sacrificial Anodes. A Longer Life. Ridderkerk, Netherlands: MME Group. 160 p.
- 5 Sacrificial Anodes. Leerdam, Netherlands: AMPAK® Cathodic Protection. 188 p.
- 6 Umoru L. E., Ige O. O. (2007). Effects of Tin on Aluminum–Zinc–Magnesium Alloy as Sacrificial Anode in Seawater. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. V. 7, No. 2. P. 105–113.
- 7 Розенфельд И. Л. Жигалова К. А. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. М.: Металлургия, 1966. 348 с.
- 8 ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия. Введен. 01.01.74. М.: Изд-во стандартов, 1973. 23 с.
- 9 . ГОСТ 24104-88. Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия. Введен. 01.01.89. М.: Изд-во стандартов, 1988. 30 с.
- 10 ГОСТ 9.908-85. Металлы и сплавы. Единая система защиты от коррозии и старения. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. Введен. 31.10.85. М.: Изд-во стандартов, 1985. 18 с.
- 11 Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 336 с.
- 12 Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: ООО ТИД «Альянс», 2006. 472 с.

Надійшла 11.01.2022

References

- 1 Rousseau C., Baraud F., Leleyter L., Gil O. (2009). Cathodic protection by zinc sacrificial anodes: Impact on marine sediment metallic contamination. *Journal of Hazardous Materials*. V. 167. P. 953–958.
- 2 Crundwell R. F. (2010). Sacrificial Anodes. Shreir's Corrosion, 4th edition. V. 4: Management and control of corrosion. Amsterdam, Boston, Heidelberg [etc.]: Elsevier, 1058 p. P. 2763–2780.
- 3 Idusuyi N., Oluwole O. O. (2012). Aluminium Anode Activation Research. A Review. *International Journal of Science and Technology*. V. 2 No. 8. P. 561–566.
- 4 Sacrificial Anodes. A Longer Life. Ridderkerk, Netherlands: MME Group. 160 p.
- 5 Sacrificial Anodes. Leerdam, Netherlands: AMPAK® Cathodic Protection. 188 p.
- 6 Umoru L. E., Ige O. O. (2007). Effects of Tin on Aluminum–Zinc–Magnesium Alloy as Sacrificial Anode in Seawater. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. V. 7, No. 2. P. 105–113.
- 7 Rosenfeld I. L. Zhigalova K. A. (1996). Accelerated methods of corrosion testing of metals. М.: Metallurgiya. 348 p. [in Russian].
- 8 GOST 6709-72. Distilled water. Specifications. Introduced. 01/01/74. М.: Publishing house of standards, 1973. 23 p. [in Russian].

- 9 GOST 24104-88. Scales laboratory of general purpose and exemplary. General specifications. Introduced. 01/01/89. M.: Publishing house of standards, 1988. 30 p. [in Russian].
- 10 GOST 9.908-85. Metals and alloys. Unified system of protection against corrosion and aging. Methods for determining the indicators of corrosion and corrosion resistance. Introduced. 10/31/85. M.: Publishing house of standards, 1985. 18 p. [in Russian].
- 11 Semenova I. V., Florianovich G. M., Khoroshilov A. V. (2002). Corrosion and corrosion protection, Ed. by I. V. Semenova. M.: FIZMATLIT. 336 p. [in Russian].
- 12 Zhuk N. P. (2006). Course of the theory of corrosion and protection of metals. M.: LLC TID "Alliance". 472 p. [in Russian].

Received 11.01.2022

A. M. Verkhovliuk, *Dr. Sci. (Engin.), Professor, Head of the department;*
e-mail: anatoliiverkhovliuk@gmail.com; ORCID 0000-0002-2670-4052

D. S. Kanibolotsky, *PhD (Engin.), Senior Research Scientist;*
e-mail: marnestorius@ukr.net

M. I. Naumenko, *chief technologist; e-mail: naumenkomi@gmail.com*

O. A. Shcheretsky, *Dr. Sci. (Engin.), Leading Research Scientist; e-mail: 07shch@ua*

FEATURES OF CORROSION PROCESSES IN THE ALUMINUM-STEEL PROTECTOR SYSTEM

Literary analysis of corrosion properties of tread alloys based on zinc and aluminum is performed. The influence of some chemical elements on the properties of treads with high aluminum content is analyzed. The method of obtaining alloy samples for corrosion research has been improved. Corrosion tests of steel and steel together with aluminum-based treads containing calcium and iron in model seawater were carried out. The samples were in contact with aggressive environments for 240 hours. It has been established that steel without treads corrodes an order of magnitude more than steel that is not protected by treads. Corrosion of steel with tread does not depend on whether the tread is used with the addition of iron or calcium: the data for these two cases coincide within the experimental errors. But calcium protectors themselves lose weight faster than iron protectors. Thus, it is shown that calcium hyperactivates the tread alloy and reduces its capacity and efficiency.

Keywords: *tread, aluminum alloys, corrosion, add.*