

УДК 669.715

В.А. Кечин, А.В. Киреев

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВЫХ ПРОТЕКТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОДОРОДА

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых

В работе представлены данные по определению влияния газосодержания на основные электрохимические свойства стандартных алюминиевых протекторных сплавов и расчетные данные предельно-допустимых газосодержаний для различных марок стандартных алюминиевых протекторных сплавов.

Ключевые слова: алюминиевые протекторные сплавы, газовая пористость, растворимость водорода, коррозионные и электрохимические свойства.

Протекторная защита является одним из наиболее надежных, доступных и эффективных средств борьбы с электрохимической коррозией металлических сооружений и конструкций. В качестве протекторных материалов находят применение сплавы на основе алюминия, магния и цинка [1]. Наиболее широкое применение в системах протекторной защиты получили алюминиевые сплавы (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав алюминиевых протекторных сплавов* (ГОСТ 26251-84)

Марка сплава	Массовая доля основных компонентов, %							
	Алюминий	Магний	Цинк	Марганец	Олово	Цирконий	Галлий	Индий
АП1	остальное	-	4,0-6,0	0,02-0,5	-	-	-	-
АП2		-	0,6-1,0	-	-	-	-	-
АП3		-	4,0-6,0	0,01-0,2	-	0,001-0,1	-	-
АП4		0,06-0,2	2,5-4,5	-	0,1-0,2	-	0,01 -0,05	0,01 -0,05
АП5		9.5-10.5	9.5-10.5	-	-	-	-	-

Примечание: * Предельно-допустимое содержание примесей в сплавах: железо $\leq 0,10\%$, медь $\leq 0,01\%$, кремний $\leq 0,10\%$.

Однако в условиях эксплуатации литых протекторов из различных марок алюминиевых протекторных сплавов наблюдается разброс значений основных электрохимических свойств протекторных материалов [2].

Одной из причин, вызывающих нестабильные электрохимические характеристики, на наш взгляд, является неконтролируемое содержание водорода в литых протекторах.

В ранних работах [4, 5] было выявлено влияние нерегламентируемых примесей на степень электрохимической гетерогенности протекторных материалов и показано негативное влияние газов и неметаллических включений на стабильность основных электрохимических свойств литых протекторов. В частности, повышенные содержания водорода в алюминиевых протекторных сплавах приводят к понижению КПИ алюминия и сплавов от 85 до 55% (рис. 1). Причем при повышенных содержаниях водорода значения КПИ имеют боль-

шой разброс. Содержание водорода несущественно изменяет стационарный потенциал сплавов. Скорость коррозии алюминиевых протекторных сплавов в морской воде имеет различные значения в зависимости от состава. Однако во всех случаях наблюдается некоторое увеличение скорости коррозии с повышением содержания водорода.

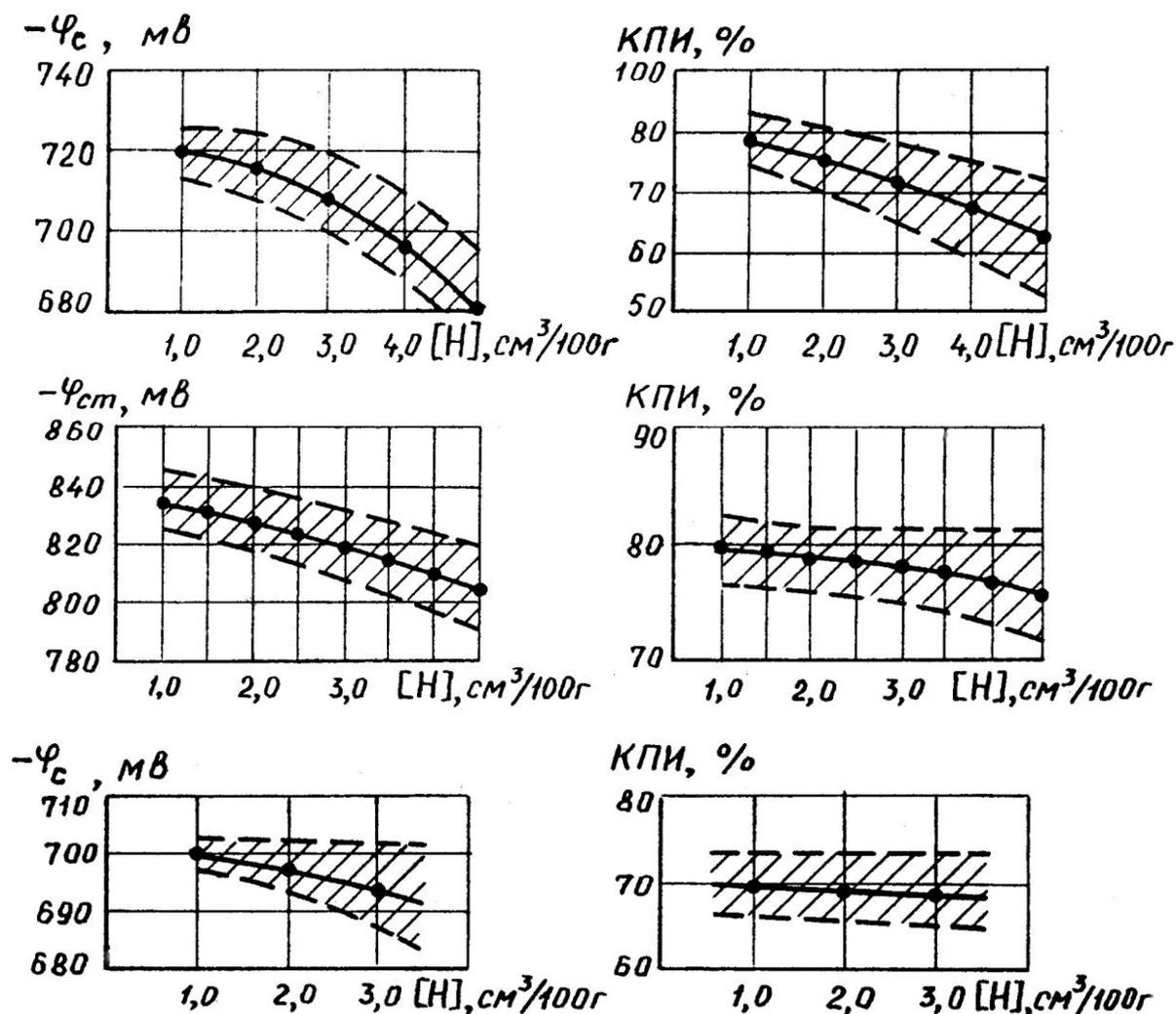


Рис. 1. Влияние газосодержания на изменение электрохимических сплавов АП1 (а), АП4 (б), АП5 (в) [3]

В связи со сказанным представляло интерес выявить источники газов и неметаллических включений в алюминии и алюминиевых сплавах и роль легирующих элементов в изменении пористости протекторных материалов.

В табл. 2 представлены данные по содержанию основных катодных примесей (железо и медь) и не регламентируемых стандартами водорода и кислорода в алюминии и алюминиевых протекторных сплавах по ГОСТ 26251-84.

Как видно в алюминии-сырце присутствуют в достаточно широком диапазоне кислород и водород, контроль содержания которых в протекторных сплавах, на наш взгляд, должен быть регламентирован.

В жидком состоянии алюминий достаточно легко растворяет водород, что связано с большими скоростями эффективной диффузии водорода в жидком алюминии. Растворимость водорода в алюминии при переходе из жидкого в твердое состояние уменьшается с 0,69 до 0,036 $\text{cm}^3/100 \text{ г}$ [2], вследствие чего в литом металле возможно появление газовой пористости, приводящей к нестабильности эксплуатационных характеристик протекторов.

Таблица 2

Содержание примесных элементов в алюминии и протекторных сплавах на их основе, % [3]

Элемент	Алюминий		Протекторные сплавы
	Сырце***	Фактическое для А85***	ГОСТ на протекторы 26251-84
Fe	0.08- 0.50	0.05- 0.07	0.1
Cu	0.01- 0.02	0.0005- 0.0026	0.01
O*	0.02- 0.07	-	-
H**	0.1- 2.85	-	-

Примечания: * - содержание кислорода в пересчете на оксид алюминия, %; ** - содержание водорода в $\text{см}^3/100\text{г Al}$; *** - содержание примесей по данным ряда заводов страны для алюминия-сырца и марки А85 за три года.

На растворимость водорода в жидком алюминии оказывают влияния легирующие элементы. Вклад легирующих элементов на перепад растворимости водорода в жидком и твердом алюминии, равный $\Delta S = S_{\text{ж}} - S_{\text{тв}}$, будет различным. Чем этот перепад больше, тем большее количество водорода должно выделяться при кристаллизации сплава и тем большая вероятность появления газовой пористости в отливке. Очевидно, для получения макроплотной отливки растворимость водорода в твердом металле ($S_{\text{тв}}$) должна быть близка к растворимости водорода в расплаве ($S_{\text{ж}}$).

Для выбора элементов, увеличивающих растворимость водорода в алюминии в твердом состоянии, были рассчитаны величины ΔS для сплавов на основе алюминия (табл. 3).

Таблица 3

Растворимость водорода в алюминии и алюминиевых сплавах (температура 660°C)

Элемент	Содержание лег. эл., % (по массе)	ΔS , $\text{см}^3/100\text{г}$
Al	0	0,65
Al-Zn	1,0 – 10,0	0,52 – 1,76
Al-Mn	0,2 – 1,0	0,50 - 0,57
Al-Mg	0,2 – 10,0	0,50 - 0,20
Al-Ti	0,1 - 0,3	0,40 - 0,53
Al-Zr	0,1 - 0,3	0,40 - 0,54

Из табл. 3 видно, что элементом, существенно понижающим перепад растворимости водорода при кристаллизации сплавов, является только магний. Далее (табл. 4) приведены расчеты растворимости водорода в алюминии и алюминиевых протекторных сплавах.

Таблица 4

Растворимость водорода в алюминии и алюминиевых протекторных сплавах в жидком (Мж) и твердом (Мтв) состояниях, $\text{см}^3/100\text{ г}$

Материал	М ж	М тв
Al	0,69	0,036
АП1	0.73	0.03
АП2	0.76	0,057
АП3	0.80	0,07
АП4	0.9	0,07
АП5	более 2,0	0,24

Представленные данные свидетельствуют о значительном влиянии легирующих элементов на изменение растворимости водорода в алюминии при различных температурах.

Далее представлены результаты экспериментальных исследований по влиянию газовой пористости на основные электрохимические характеристики алюминия и алюминиевых протекторных сплавов. Сплав готовили в печи СШОЛ с использованием предусмотренных ГОСТ 26251-84 исходных шихтовых материалов. Образцы для электрохимических испытаний и оценки балла пористости получали литьем в металлическую формы при температуре литья 740°C. Оценку газовой пористости проводили сравнительным анализом плотности образцов и по пятибалльной шкале ВИАМ [6].

Электрохимические испытания образцов проводили в течение 15 суток при анодной поляризации током 3 мА по стандартной методике на специальной установке [7].

Для оценки скорости коррозии исследуемых образцов использовали весовой метод. Образцы взвешивали с помощью электронных весов до и после испытаний, а затем рассчитывали потерю массы (Δm) и скорость коррозии (K) по формуле:

$$K_m = \Delta m / (S \cdot \phi); \text{ г/м}^2 \cdot \text{сутки},$$

где Δm – изменение массы образца в результате испытаний, г; S – площадь поверхности образца, м², ϕ – время, сут.

Теоретическую и фактическую токоотдачи вычисляли по формуле:

$$Q_T = \frac{1000}{a_{c.m.}}, \frac{A \cdot \text{ч}}{\text{кг}},$$

где $a_{c.m.}$ – электрохимический эквивалент сплава,

$$a_{c.m.} = \Delta m_1 a_{m1} + \Delta m_2 a_{m2} + \dots + \Delta m_i a_{mi},$$

где a_{mi} – электрохимический эквивалент компонента сплава;

Δm_i – массовая доля компонента в сплаве.

$$Q_\phi = \frac{1000}{a_{c.т.}}, \frac{A \cdot \text{ч}}{\text{кг}},$$

где $a_{c.т.}$ – электрохимический эквивалент сплава,

$$a_{c.т.} = \Delta m_1 a_{m1} + \Delta m_2 a_{m2} + \dots + \Delta m_i a_{mi},$$

где a_{mi} – электрохимический эквивалент компонента сплава; Δm_i – массовая доля компонента в сплаве.

Коэффициент полезного использования (КПИ) определяли по формуле:

$$\eta = 100\% \cdot \frac{Q_\phi}{Q_T}.$$

Следует отметить увеличение численных значений скорости коррозии (K_m), коэффициента полезного использования (КПИ) и токоотдачи (Q_ϕ) с повышением газосодержания исследуемых образцов.

Так с повышением пористости скорость коррозии алюминия возрастает с 3,03 до 3,34 г/м² · сутки; скорость коррозии сплавов АП1 и АП4 изменяется с 2,13 до 2,35 и с 2,02 до 2,42 г/м² · сутки соответственно (рис. 2) Увеличение скорости коррозии образцов с увеличением газосодержания можно объяснить возрастанием суммарной площади поверхности образцов.

Результаты электрохимических испытаний показали, что с увеличением балла пористости в алюминии и протекторных сплавах на его основе наблюдается незначительное изменение рабочего и стационарного потенциала исследуемых образцов (рис. 3).

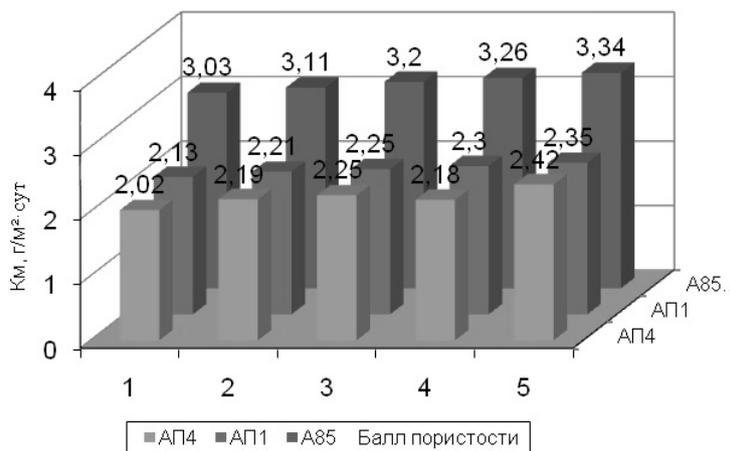


Рис. 2. Изменение скорости коррозии алюминия и алюминиевых протекторных сплавов от газосодержания

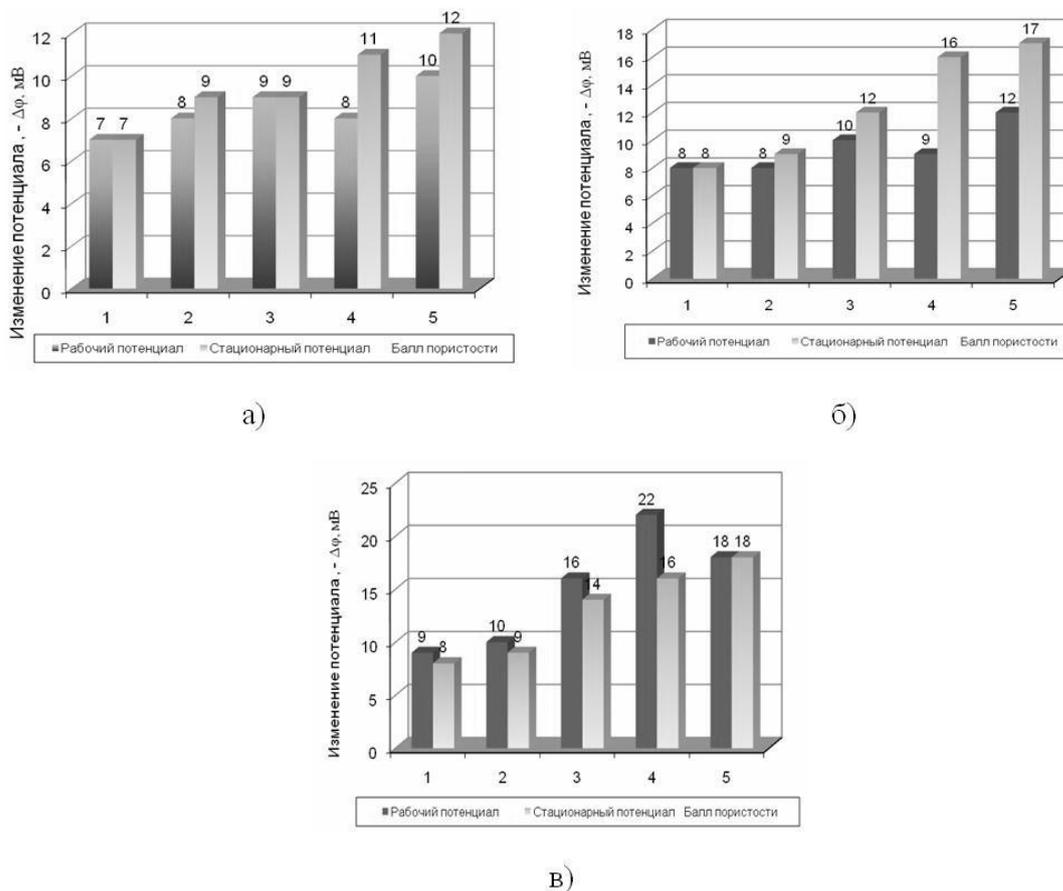


Рис. 3. Изменение стационарного и рабочего потенциалов образцов алюминия марки А85 (а), сплавов АП1 (б) и АП4 (в) с изменением балла пористости

Исследования фактической токоотдачи, определяющей срок службы протекторов, подтверждают данные работ [3, 4, 5] о существенном изменении коэффициента полезного использования литых протекторных материалов в зависимости от их газосодержания (рис. 4). Так, с увеличением содержания водорода в образцах из алюминия марки А85 КПИ снижается на 10-12% с 54,9% до 49,9%; для сплавов АП1 и АП4 с 78,3% до 70,8%; и с 82,3% до 68,9% соответственно (рис. 5).

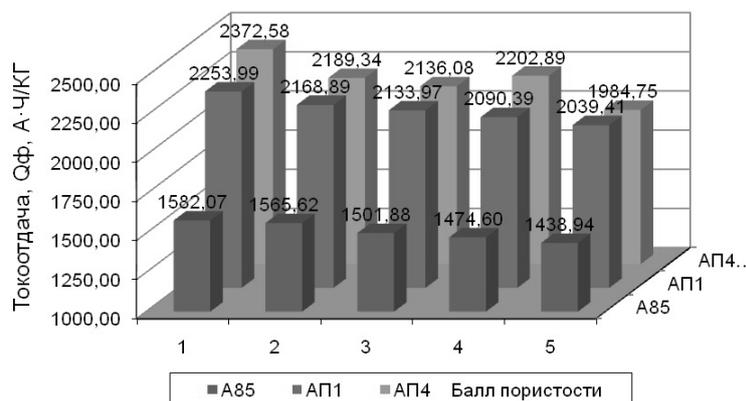


Рис. 4. Изменение токоотдачи алюминия и протекторных сплавов от балла пористости

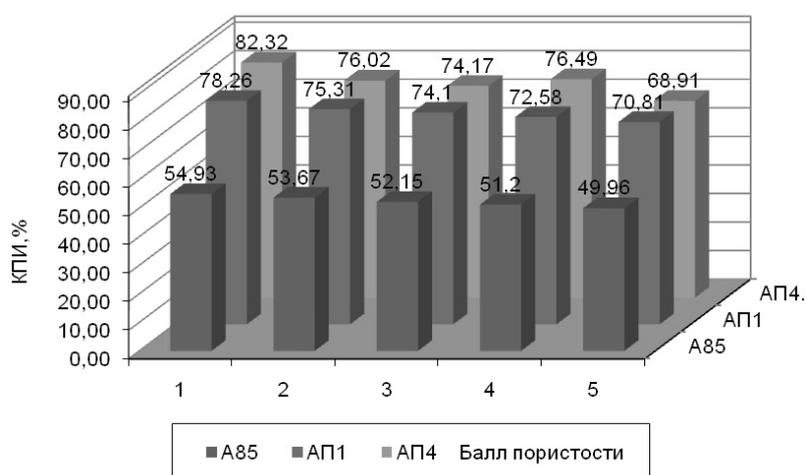


Рис. 5. Изменение коэффициента полезного использования алюминия и протекторных сплавов в зависимости от балла пористости

Видно, что численные значения токоотдачи снижаются как для алюминия, так для протекторных сплавов, в зависимости от содержания водорода. Следует особо отметить увеличение значений исследуемых свойств и характеристик образцов с повышенным газо-содержанием.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о важности контроля газосодержания протекторных сплавов. При этом обеспечение предельно-низких концентраций водорода протекторных сплавах будет способствовать стабилизации основных электрохимических свойств литых протекторов.

Для практических целей важно установить предельные содержания водорода в сплавах различного состава, обеспечивающие получение качественных отливок [8].

Верхним пределом опасного газосодержания алюминиевых сплавов по данным работы [9] следует считать предельную растворимость водорода в твердом состоянии, а точнее, растворимость водорода в последних порциях жидкой части сплава, состав которой определяется выражением: $C_Z = C_0 : k$, где C_Z - концентрация жидкой части сплава (кристаллизуется в последнюю очередь), %; C_0 - исходная концентрация сплава, %; k - коэффициент распределения, равный отношению $C_{ТВ}/C_{Ж}$, при $t=const$.

Нижний предел благоприятного газосодержания находится из выражения:

$$C_H = \frac{(1-m) \cdot k_1 \cdot \alpha_v}{\gamma(1+t/273)} \cdot 100$$

где m – количество затвердевшей части отливки, отнесенное к общей массе отливки, $m = 0.6$; k_1 – коэффициент, учитывающий изменение растворимости газа: $k_1 = 1$ (нет изменения растворимости водорода с увеличением концентрации легирующего элемента; $k_1 > 1$ (когда растворимость водорода увеличивается); $k_1 < 1$ (когда она уменьшается); α_v – коэффициент объемной усадки при затвердевании сплава; γ – плотность сплава, г/см³; $(1 + t/273)$ – коэффициент для приведения водорода к нормальным условиям.

Поскольку в протекторных сплавах АП1-АП5 основными легирующими компонентами являются цинк и магний (от 1 до 10%), то, в основном, присутствием этих металлов должен определяться интервал безопасного газосодержания. Для сплава марки АП5 этот интервал соответствует интервалу значений газосодержания от 0,21 до 0,34 см³/100г без учета влияния цинка, так как растворимость водорода в твердых алюминии и цинке величины близкие.

Расчеты нижних и верхних пределов содержания водорода в протекторных сплавах приведены в табл. 5.

Сопоставимый анализ верхних пределов газосодержания сплавов с максимальной растворимостью водорода в сплавах в твердом состоянии, убедительно показывает, что верхний предел газосодержания для всех сплавов выше максимальной растворимости.

Таблица 5

Результаты расчета газосодержания в протекторных сплавах

Сплав	Плотность сплава, г/см ³	Интервал кристаллизации, °С	Объемная усадка при затверд., %	Максим. раствор. водорода в тв. сост., см ³ /100г	Средний коэффициент распределения	Нижний предел газосодержания, см ³ /100г	Верхний предел газосодержания, см ³ /100г	Коэффициент изменения растворим. водорода
АП1	2,777	652-640	5,166	0,026	0,438	0,0311	0,047	1,667
АП2	2,603	656-648	5,035	0,017	0,355	0,0513	0,020	1,800
АП3	2,787	652-640	5,166	0,028	0,438	0,0132	0,047	1,667
АП4	2,768	648-620	5,171	0,045	0,439	0,0308	0,069	1,616
АП5	2,913	620-500	5,184	0,110	0,45	0,1003	0,154	0,1003

Очевидно, для каждой марки протекторного сплава можно установить оптимальное содержание водорода, при котором пористость отливок будет наименьшей. Эти оптимальные содержания водорода в протекторных сплавах можно принять равным нижнему пределу газосодержания, применительно к каждому составу сплава.

Библиографический список

1. Люблинский, Е.Я. Протекторная защита морских судов и сооружений от коррозии / Е.Я. Люблинский. – Л.: Судостроение, 1979. – 288 с.
2. Чернега, Д.Ф. Газы в цветных металлах и сплавах / Д.Ф. Чернега [и др.]. – М.: Металлургия, 1982. 176 с.
3. Кечин В.А. Теория и технология литых протекторных материалов: монография / В.А. Кечин. – Владимир: Редакционно-издательский комплекс ВлГУ, 2004. – 184 с.

4. **Кечин, В.А.** Исследование электрохимических характеристик сплавов с различным газосодержанием / В.А. Кечин, В.Ю. Богатиков // Неметаллические включения и газы в литейных сплавах: тез. док. Республ. конф. – Запорожье, 1985. – 240 с.
5. **Кечин, В.А.** Исследование влияния газосодержания на электрохимические свойства протекторных сплавов на основе алюминия и цинка / В.А. Кечин, В.Ю. Богатиков / Сев.-Осет. гос. ун-т. Сев-Кавк. горно-металлург. ин-т – Ордженикидзе, 1986. – 10 с.
6. **Альтман, М. Б.** Плавка и литье алюминиевых сплавов: справ. изд. / М. Б. Альтман [и др.]. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Metallurgia, 1983. – 352 с.
7. **Клусов, А.А.** Электрохимические свойства алюминиевых протекторных сплавов системы Al-Zn с повышенным содержанием железа / А.А. Клусов, В.А. Кечин // Прогрессивные литейные технологии: тез. док. V научно-практическая конференция. – М., 2010. – 36 с.
8. **Добаткин, В.И.** Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах / В.И. Добаткин [и др.]. – М.: Metallurgia, 1976.
9. **Стрельцов, Ф.Н., Лейбов Ю.М.** // Цветные металлы. 1973. №9. – 24 с.

*Дата поступления
в редакцию 16.10.2012*

V.A. Kechin, A.V. Kireev

STUDY OF THE CORROSION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ALUMINUM, THE TREAD MATERIAL WITH DIFFERENT HYDROGEN CONTENT

Vladimir State University. A.G, and N.G. Stoletovs

Presents the data to determine the influence of gas content in the basic electrochemical properties of the standard aluminum alloy sacrificial and estimates the maximum permissible gas content for various brands of standard aluminum alloy tread.

Key words: aluminum sacrificial alloy, gas porosity, solubility of hydrogen corrosion and electrochemical properties.