

УДК 541.13(076.5)

Модифицирование свойств алюминиевых протекторных анодов нанопорошковыми материалами*

Н.М. Божанова¹, И.Т. Панов², В.К. Манолов¹,
А.Н. Черепанов³, Р.Л. Лазарова¹

¹Институт металловедения, сооружений и технологий
им. А. Балевского с центром гидроаэродинамики БАН, София, Болгария

²Филиал Софийского технического университета, Пловдив, Болгария

³Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск

E-mail: ancher@itam.nsc.ru

Проведено экспериментальное исследование влияния специально подготовленных наноразмерных тугоплавких порошков на структуру и электрохимические характеристики алюминиевого сплава AlZn4, применяемого для протекторных анодов. Установлено, что модифицирование сплава AlZn4 нанопорошками нитрида алюминия и алмаза приводит к измельчению структуры сплава более чем в 1,5 раза, увеличению прочности анода и электроотрицательности его защитного потенциала. Последнее имеет реальное практическое значение для повышения эффективности защиты от коррозии водосодержащих резервуаров.

Ключевые слова: коррозия, протекторный анод, отрицательный потенциал, электрохимическая защита, алюминиевый сплав, наномодифицирование.

Введение

Электрохимическая протекторная защита металлов от коррозии основана на прекращении коррозии металлов под действием постоянного электрического тока. Поверхность любого металла гальванически неоднородна. Это является основной причиной его коррозии в растворах электролитов, к которым относятся морская, речная, пластиковые и другие виды воды. Для защиты от коррозии и обеспечения длительной работы металлических корпусов машин и сооружений используются аноды, изготовленные из протекторных сплавов на основе металлов с отрицательным электродным потенциалом, таких как сплавы алюминия, цинка и магния [1, 2]. Анод создает защитный потенциал на поверхности контейнера воды, не допуская утечки коррозионных токов. При отсутствии каких-либо ограничений при выборе средств защиты конструкций лучшими протекторными материалами считаются сплавы на основе алюминия. Такие металлоконструкции составляют свыше 60 %, поэтому алюминиевые протекторные сплавы получили наибольшее

* Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Болгарского национального научного фонда в соответствии с контрактом № ДН07/20, 15.12.2016.

распространение. В болгарской компании «Суперсплав» ООД (г. Пловдив) разработан новый протекторный сплав AlZn4 [3], срок активной работы которого в 2–2,5 раза выше, а стоимость гораздо ниже по сравнению с магниевыми протекторами. Протекторные материалы должны удовлетворять определенным требованиям: потенциал материала протектора должен быть достаточно отрицательным, иметь высокую токоотдачу, обладать достаточно высокой прочностью, мелкодисперсной однородной структурой, низкой скоростью собственной коррозии, протекторы не должны пассивироваться. В последние годы большое внимание уделяется новой технологии повышения свойств литого металла с помощью наноразмерных модифицирующих добавок. Так, в работах [4–10] было экспериментально установлено, что небольшие добавки ($\leq 0,05$ % по массе) нанопорошков тугоплавких соединений существенно влияют на структуру, механические и физико-химические свойства цветных и черных сплавов: измельчают кристаллическое зерно, меняют его морфологию, повышают химическую однородность, прочность, износ- и коррозионную стойкость затвердевшего металла.

Целью настоящего исследования является определение возможности дополнительного улучшения служебных характеристик отлитых из протекторного сплава AlZn4 анодов с помощью модифицирования сплава наноразмерными порошками.

1. Методика эксперимента

1.1. Химический состав сплава и наномодификаторов, получение отливок

Экспериментальные исследования выполнялись с алюминиевым протекторным сплавом AlZn4 системы Al-Zn с антипассивирующими добавками (Cd, In) [3]. Химический состав сплава представлен в табл. 1.

Исследовалось влияние добавок наномодификаторов (НМ) из плакированных нанопорошков размером 40–80 нм из нитрида алюминия (AlN) и наноалмаза (НА) на структуру и электрохимические характеристики отливки «Анод». Отливки весом 0,230 кг и размерами $\varnothing 22 \times 270$ отливали по разработанной ранее технологии [3, 10] в металлической форме с двумя гнездами. Температура заливки металла составляла 720–725 °С, формы — 150–160 °С. Рассматривалось три варианта. Первый — без наномодификатора. Второй — с наномодификатором AlN, плакированным алюминием в планетарной мельнице в соотношении 1:3 и дополнительно диспергированным ультразвуком (УЗД); дозировка составляла 0,05 % по массе в расчете на AlN. Третий — с наномодификатором НА, плакированным серебром в соотношении 1:0,1 с помощью электрохимического покрытия; дозировка составляла 0,1 % по массе в расчете на НА. Сплавы плавилась в электропечи вместимостью тигля 2,5 кг Al. После дегазирования аргоном (3–6 мин) проводился ввод НМ в расплав при температуре 740–750 °С с помощью алюминиевого патрона. Сплав гомогенизировался механическим перемешиванием титановой мешалкой (3–4 мин).

Таблица 1

Химический состав сплава AlZn4, % по массе

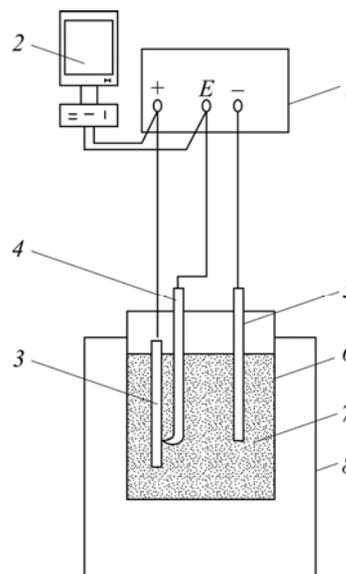
Zn	Sn	Cd	In	Fe	Cu	Si	Al
3,00	0,10	0,10	0,03	0,18	0,05	0,08	ост.

1.2. Методика исследования электрохимических характеристик

Исследование электрохимических характеристик образцов из анодов проводилось по описанной в работах [3, 11] методике путем снятия поляризационных кривых с использованием универсальной электрохимической лаборатории. Схема установки показана на рис. 1.

Рис. 1. Схема установки для снятия поляризационных кривых.

1 — потенциостат-гальваностат 263А-1, 2 — компьютер, 3 — исследуемый электрод, 4 — сравнительный электрод (Ag/AgCl), 5 — контрольный электрод (платиновый), 6 — аналитическая ячейка, 7 — электролит (питьевая, морская или дистиллированная вода), 8 — циркуляционный термостат UNIC- 200.



Потенциал при поляризации измерялся сразу после включения анодного тока, затем после первого часа стабилизации и далее каждый следующий час. Измерения продолжались 10 часов.

Гальваностатическая анодная поляризация проводилась при плотности анодного тока $I_a = 12 \text{ мкА/см}^2$ при температурах 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 и 90 °С. Для определения плотности анодного тока, при котором начинается и заканчивается быстрая поляризация, с отлитыми электродами проводились специальные эксперименты, начиная с плотности тока 5 А/м^2 . Затем плотность понижали, проводились измерения и снова понижали плотность. Так была достигнута плотность тока $I_a = 0,10 \text{ А/м}^2$ (10 мкА/см^2), при которой также начинается и заканчивается быстрая поляризация. Исходя из этого была принята плотность анодного тока 12 мкА/см^2 , указанная выше. Анодные сплавы, которые при такой плотности тока имеют потенциал, равный или выше принятого авторами минимального граничного потенциала ($E_{\min} = -980 \text{ мВ}$), могут выполнять роль протекторов. Необходимо отметить, что, согласно международным стандартам, минимально необходимый защитный потенциал для низкоуглеродных сталей имеет следующие значения: при 20 °С $E = -(720 \div 760) \text{ мВ}$; при 85 °С $E = -920 \text{ мВ}$ [3, 12].

1.3. Методика исследования структуры

Качественный и количественный металлографический анализ образцов из отлитых анодов проводился с использованием микроскопов Reichert MeF2 и PolyvarMet при увеличении в 1000 раз и с помощью автоматической системы Olympus MicroImage. Микроструктура проявлялась электролитной полировкой. Определялись средний диаметр макро- и микрозерен и округленность последних. Микротвердость HV измерялась аппаратом MicroDuomat 4000 при нагрузке 10 г за 10 с. Определялась также плотность ρ гравиметрическим методом.

2. Результаты исследования

2.1. Электрохимические характеристики

Результаты измерения потенциала образцов из отлитых анодов при анодной поляризации в различных электролитах — морской, питьевой и дистиллированной воде — представлены в табл. 2 и на рис. 2 и 3 (здесь номерам образцов 1–3 соответствуют следующие виды обработок: 1 — без модификатора, 2-1 и 3-2 — модифицированные нитридом алюминия и наноалмазом соответственно, см. рис. 3). Также вычислялись процентные изменения ΔE [%] потенциалов после ввода НМ по сравнению с базовым сплавом без НМ.

Из результатов видно, что добавки наноразмерных порошков вида AlN+Al и HA+Ag влияют на электрохимический потенциал базового протекторного сплава в сторону повышения электроотрицательности потенциала. Так, в морской воде при температуре 20–25 °С

Таблица 2

Электрохимические характеристики в морской воде при 20–25 °С

Образец справа, №	Вид обработки	Потенциал E , мВС					
		Сразу после включения тока		После одночасовой стабилизации		После 10 часов испытаний	
		E , мВ	ΔE , %	E , мВ	ΔE , %	E , мВ	ΔE , %
1	Без модификатора	-1355	–	-1350	–	-1357	–
2	Модифицированные 0,05 % AlN+Al	-1367	0,9	-1356	0,4	-1370	1,0
3	Модифицированные 0,1 % HA+Ag	-1405	3,4	-1390	3,0	-1370	1,0

после 1 ч стабилизации E увеличивается на 3 %, а после 10 часов испытаний — на 1 %. Большое влияние имеет HA + Ag (табл. 2). В питьевой воде после одночасовой стабилизации (рис. 3а) влияние обоих видов НМ проявляется до 50–60 °С (ΔE составляет 5–9 %), после чего значения величины E становятся сравнимы с ее значениями для сплава без НМ. В питьевой воде после 10 часов испытаний (рис. 3б) защитный потенциал обоих сплавов с НМ выше, чем у сплава без НМ во всем диапазоне температур (20–90 °С). Так, например, увеличение при 85 °С достигает 1,5–1,6 %. В дистиллированной воде после одночасовой стабилизации (рис. 2) наибольшее

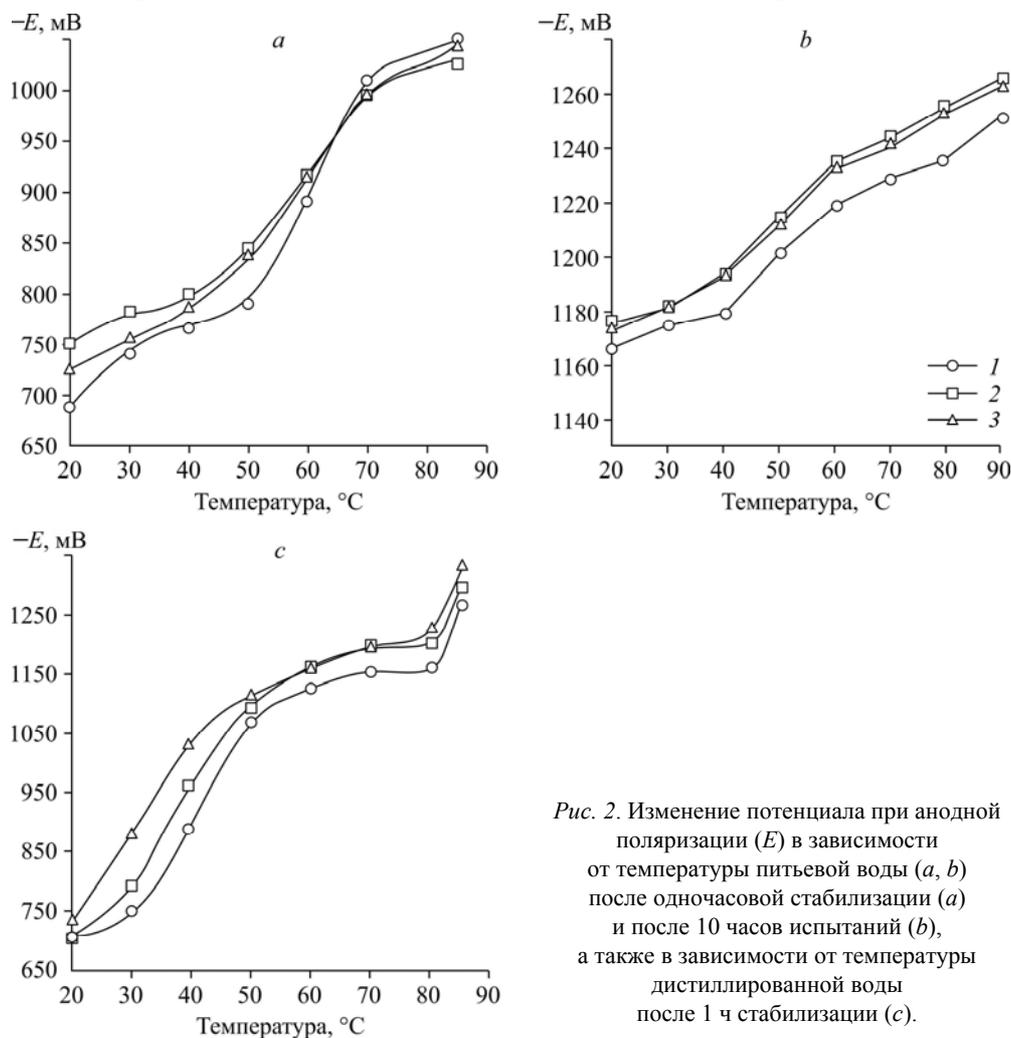


Рис. 2. Изменение потенциала при анодной поляризации (E) в зависимости от температуры питьевой воды (а, б) после одночасовой стабилизации (а) и после 10 часов испытаний (б), а также в зависимости от температуры дистиллированной воды после 1 ч стабилизации (с).

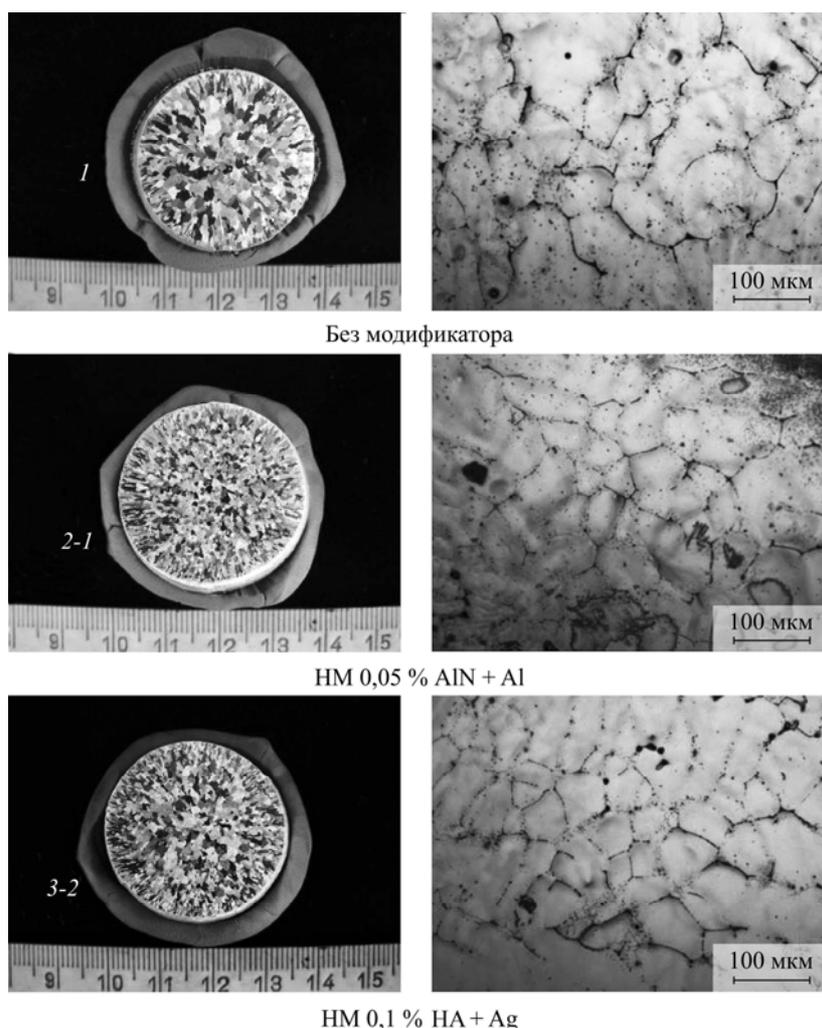


Рис. 3. Макро- (слева) и микроструктура (справа) образцов 1–3 с различными видами обработок (1, 2-1, 3-2 соответственно) из сплава AlZn4.

увеличение E (на 10,3–16,8 %) наблюдается при 40 °С. В горячей воде (85 °С) ΔE находится в пределах 2,4–5,2 %. Лучшие показатели имеет сплав с добавкой НМ на основе наноалмаза. Для всех трех исследованных вариантов сплавов защитный потенциал при 85 °С получается выше принятого минимального граничного потенциала ($E_{\min} = -980$ мВ). Это означает, что отлитые из рассматриваемого сплава аноды могут выполнять роль протекторов.

2.2. Исследование структуры

Результаты исследования отлитых без и с добавкой НМ анодов представлены на рис. 3 и в табл. 3. Структура модифицированных образцов (2-1 и 3-2) носит монофазный характер со слабыми выделениями по границам зерен, что очень важно для получения хороших электрохимических показателей протекторов [11, 12]. Ввод НМ приводит к измельчению макро- и микроструктуры (см. табл. 3 и рис. 3). Средний диаметр кристаллитов уменьшается на 51,5 % для образца 2-1 и на 37,2 % — для образца 3-2. Средний диаметр микрочастиц уменьшается на 16–23 % (табл. 3). Микрочастицы после модифицирования имеют более округлую форму, т.е. более равноосны, это является предпосылкой для повышения свойств защитного потенциала [11, 12]. Получение более мелкозернистой структуры в результате ввода НМ предполагает также и более высокую

Таблица 3

Микроструктурные характеристики и плотность анодов из сплава AlZn4

Вариант сплава №	Вид и концентрация модификатора	Средний диаметр кристаллитов, мм	Средний диаметр микрозерен, мкм	Округленность микрозерен	HV·10 ⁻⁶ , кг/м ²	ρ , кг/м ³
1	Без модификатора	1,96	61,18	1,42	38,5	2,752
2	0,05 % AlN+Al	0,95	51,30	1,30	36,9	2,756
	Изменение, %	-51,5	-16,1	8,5	-4,1	0,15
3	0,1 % HA+Ag	1,23	47,05	1,33	41,2	2,759
	Изменение, %	-37,2	-23,1	6,3	7,0	0,26

механическую прочность анодов, что очень важно для стабильности работы и хорошей эксплуатационной надежности. Видно, что при добавке наноматериалов тенденция к повышению плотности более выражена в варианте № 3. Вероятно, бóльшая микротвердость и бóльшее измельчение микрозерен по сравнению с вариантом № 2 (0,05 % AlN+Al), как и повышение плотности, являются причиной лучших электрохимических показателей образцов из модифицированного добавкой 0,1 % HA+Ag сплава.

Выводы

1. Установлено повышение электроотрицательности защитного потенциала протекторных анодов из сплава AlZn4, модифицированных наноразмерными порошками вида AlN и HA, что имеет реальное практическое приложение для повышения эффективности защиты от коррозии водосодержащих резервуаров.

2. Модифицирование сплава AlZn4 нанопорошками AlN и HA привело к измельчению его структуры более чем в 1,5 раза и обусловило повышение электрохимических свойств протекторов из данного сплава.

Список литературы

1. Красноярский В.В. Электрохимический метод защиты металлов от коррозии. М., 1961. 88 с.
2. Кузуб В.С. Анодная защита технологического оборудования. М.: Metallurgy, 1989. 97 с.
3. Ковачев В., Панов И. Разработване на технология за отливане на алуминиеви протектори, предназначени за защита от корозия на емайлирани водосъдържатели на бойлери // ISSN 1310-3946. Научни известия на НТСМ, год. VI бр.17(51) октомври 1998. С. 107–114.
4. Жуков М.Ф., Черский И.Н., Черепанов А.Н. и др. Упрочнение металлических полимерных и эластомерных материалов ультрадисперсными порошками. Новосибирск: Наука, 1999. 307 с.
5. Москвичев В.В., Крушенко Г.Г., Бузов А.Е. и др. Нанопорошковые технологии в машиностроении. Красноярск: Сиб. федер.ун-т, 2013. 186 с.
6. Черепанов А.Н., Овчаренко В.Е., Лю Г., Цао Л. Модификация структуры и свойств никелевых сплавов наноструктурированными композиционными порошками // Теплофизика и аэромеханика. 2015. Т. 22, № 1. С. 131–136.
7. Черепанов А.Н., Попов В.Н., Солоненко О.П. Динамика кристаллизации модифицированной нанопорошками металлической капли при соударении с подложкой // Теплофизика и аэромеханика. 2010. Т. 17, № 3. С. 409–417.
8. Kuzmanov P., Dimitrova R., Lazarova R., Cherepanov A., Popov S., Petrov R., Manolov V. Investigations of the structure and mechanical properties of castings of alloy AlSi7Mg, cast irons GG15 and GG25 steel GX120Mn12, modified by nanosized powders // Proc. Inst. Mech. Eng. Part N: J. Nanoeng. 2014. Vol. 228, No. 1. P. 11–18.
9. Lazarova R., Manolov V., Manchev M., Cherepanov A. Investigation of the Influence of nanomodifiers on the microstructure and mechanical properties of P265GH/ H11 Steel // J. of Materials Sci. and Technology. 2010. No 2. P. 120–128.
10. Choi H., Konishi H., Li X. Al₂O₃ nanoparticles induced simultaneous refinement and modification of primary and eutectic Si particles in hypereutectic Al-20Si alloy // Materials Sci. and Engng. A 541. 2012. P. 159–165.
11. Ковачев В., Панов И. Изследване възможността за повишаване на електрохимичните показатели на алуминиевите протектори // ISSN 1310-3946. Научни известия на НТСМ, год. VI бр. 17(51) октомври 1998. С. 85–106.
12. Ковачев В., Панов Ив. Изследване на структурата на алуминиеви сплави, предназначени за катодна защита от корозия на емайлирани водосъдържатели на бойлери // Юбилейна научна конф. с международно участие на ВТУ. «Ангел Кънчев» г. Русе, октомври 2010. Т. 49, сер. 2. С. 13–18.

Статья поступила в редакцию 26 апреля 2018 г.