

Термодинамічний аналіз фазового складу протекторних сплавів на основі алюмінію

Щерецький О. А., доктор технічних наук, провідний науковий співробітник,
07shch@ua

Верховлюк А. М., доктор технічних наук, професор, завідувач відділу,
anatoliiverkhovliuk@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2670-4052>

Каніболоцький Д. С., кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник,
dmitrykanibolotsky@yahoo.com

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ

Виконано літературний аналіз хімічного та фазового складу протекторних сплавів на основі магнію, цинку та алюмінію. Розраховано та побудовано технологічні фазові діаграми протекторів алюмінієвих сплавів з різним вмістом шкідливих добавок, а саме: заліза, кремнію та міді. Встановлено, що шкідлива дія заліза полягає в більш швидкому розчиненні протекторного сплаву за рахунок великих включень інтерметаліду заліза. Такий негативний вплив заліза можливо усунути кількома способами: а) максимально збільшити швидкість охолодження розплаву, що призведе до значного подрібнення інтерметалідів і, тим самим, зменшить їх негативний вплив; б) виконати високотемпературну гомогенізацію сплаву з подальшим швидким охолодженням, що дозволить зменшити розміри включень інтерметалідів заліза; в) сплав додатково легувати марганцем для зв'язування заліза в потрібну сполуку, яка має інші форму та розміри та має меншу негативну дію на протекторний сплав.

Для усунення негативної дії кремнію необхідно сплав додатково легувати магнієм в кількості, яка забезпечить повне його зв'язування. В цьому випадку фазовий склад сплаву буде відповідати сплаву АП4 (% 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). Щодо дії міді, то при довготривалій термічній обробці сплаву при температурі 120 °C практично вся мідь, яка знаходиться в твердому розчині алюмінію, може перейти в сполуку Al_2Cu , і таким чином можливо зменшити її шкідливу дію на протекторні сплави на основі алюмінію.

Ключові слова: протекторні сплави, алюмінієві сплави, домішки, технологічні фазові діаграми.

Протекторні матеріали використовують для підвищення захисту виробів від корозії. Склад та електрохімічні властивості основних промислових протекторних сплавів, що виробляються в країнах Західної Європи та Північної Америки, наведено в таблиці 1 [1]. Повний склад протекторних сплавів на основі алюмінію з урахуванням шкідливих домішок [2] показано в таблиці 2 [1-6].

Фазові перетворення

Таблиця 1

Склад, потенціал замкнутого ланцюга відносно хлор-срібного електрода в морській воді та ємність електродів з різних протекторних сплавів [1]

Table 1

Composition, potential of the closed circuit relative to the Cl-Ag electrode in seawater and the capacity the electrodes of different tread alloys [1]

№ з/ч	Сплав	Вміст хімічних елементів, % мас. част.						E, В	Ємність, А•год./кг
		Mg	Zn	Al	Mn	Cd	Sn		
1	Mg-Mn Galvomag	основа	–	<0,01	0,5-1,3	–	<0,01	–1,7	1230
2	Mg-Al-Zn	основа	2,50-3,50	5,3-6,7	0,15	–	–	–1,5	1230
3	ASTM B418-88 Type I	–	основа	0,10-0,50	–	0,025- 0,070	–	–1,05	780
4	ASTM B418-88 Type II	–	основа	<0,005	–	<0,003	–	–1,05	780
5	US Mil Spec A 18001K	–	основа	0,10-0,50	–	0,025- 0,070	–	–1,05	780
6	DNV Elev.temp	–	основа	0,10-0,20	–	0,030- 0,070	–	–1,05	780
7	Al-Zn-In	–	2,0-6,6	основа	–	–	–	–1,10	2700
8	Al-Zn-Sn	–	4,0-6,0	основа	–	–	0,1	–1,10	змінна
9	Al-Zn-Hg	–	0,35-0,50	основа	–	–	–	–1,05	2830
Примітка: сплав №7 містить 0,01-0,02 % In; сплав №9 - 0,035-0,050 % Hg									

Алюмінієві протектори мають низьку поляризацію (зміщення потенціалу електрода при проходженні через нього електричного струму), високі електричну ємність та електропровідність і високий ККД. Також алюміній є доступним, дешевим та легким металом. Завдяки цим характеристикам алюмінієві сплави можна використовувати для захисту конструкцій, які експлуатуються в проточній морській воді, а також для захисту портових споруд та конструкцій, що знаходяться поблизу морів [1, 3-4, 7-8]. Продукти корозії алюмінієвих електродів, якщо вони не містять ртуть, є значно менш шкідливими для оточуючого середовища, ніж цинкових анодів [3, 9].

Однак алюміній та більшість сплавів на його основі зазвичай на поверхні мають щільну оксидну плівку, яка значно знижує їхню активність. Потенціал корозії (потенціал, що встановлюється в результаті протікання сполучених анодного та катодного процесів без зовнішньої поляризації) алюмінію, вкритого оксидною плівкою, складає всього – 75 мВ, що є

Фазові перетворення

Таблиця 2

Хімічний склад протекторних сплавів на основі алюмінію, % мас. частка [1-6]

Table 2

Chemical composition of tread alloys based on aluminum,% wt. part [1-6]

№ з/ч	Марка сплаву	Zn	Ti	Fe	Cu	Si	Zr	In	Sn
1	АП1	4,0-6,0	–	<0,10	<0,01	<0,10	–	–	–
2	АП2	0,6-1,0	–	<0,10	<0,01	<0,10	–	–	–
3	АП3	4,0-6,0	–	<0,10	<0,01	<0,10	0,001-0,1	–	–
4	АП4	4,0-6,0	–	<0,10	<0,01	<0,10	–	–	0,05-1,00
5	АП4Н	4,0-5,0	–	<0,10	<0,01	<0,10	0,01-0,10	0,01-0,06	0,01-0,10
6	MME Al Alloy	3,5-5,0	0,01-0,05	<0,15	<0,01	0,05-0,20	–	0,02-0,05	–
7	MIL-A-24779	4,0-6,50	<0,04	<0,12	<0,006	<0,15	–	0,01-0,03	–
8	norsok AlZnIn	2,5-5,75	–	<0,09	<0,003	<0,10	–	0,015-0,040	–
9	Ampak Al alloy No.2	2,50-5,0	0,01-0,05	<0,09	<0,002	<0,05	–	0,015-0,040	–
10	Al-Zn-In	2,0-6,5	<0,02	<0,12	<0,006	0,05-0,20	–	0,01-0,02	–
11	Al-Zn-Sn	4,0-6,0	<0,02	<0,13	<0,01	–	–	–	0,1
12	Al-Zn-Hg	0,35-0,5	<0,02	<0,08	<0,006	0,11-0,21	–	–	–

Примітка: сплав №2 містить 0,01-0,20 % Mn; сплав №4 – 0,5-1,0 % Mg; сплав №6 – 0,05-0,15 % Bi; сплав №12 – 0,035-0,050 % Hg.

недостатнім для катодного захисту сталі [10]. Тому до алюмінію додають легуючі добавки. Ці добавки умовно поділяються на два типи за основним механізмом впливу на алюмінієвий сплав: депасиватори, які сприяють руйнації оксидної плівки, та модифікатори, які знижують (роблять більш від'ємним) потенціал корозії. Хоча ці два ефекти можуть спостерігатися одночасно для того самого легуючого елементу, один з них зазвичай є основним. В якості депасиваторів використовують In, Sn та Ga [7, 11]. Їхня дія на оксидну плівку в морській воді знижує потенціал корозії алюмінію до – 1,1 В. Ртуть є більш активним депасиватором та зменшує потенціал корозії в морській воді до – 1,5 В. Але ртуть є шкідливою для оточуючого середовища, тому не бажано її застосовувати в якості легуючого компонента протекторних сплавів [7-8,10]. Якщо ртуть і додають до алюмінієвих протекторів, то не більше 0,05 % мас. част., тобто значно менше, ніж для досягнення потенціалу – 1,5 В [6]. Депасиватори вводять в кількості не більше 1 % мас. част., а індій – до 0,06 % мас. част. [2, 8, 11-12]. Zn, Cd, Mg

і Ва використовують в якості модифікаторів, що знижують потенціал [7, 11]. Додавання 5 % цинку достатньо знижує потенціал алюмінієвого анода для захисту сталевих конструкцій [13]. Але подальше збільшення концентрації цинку не призводить до ще більшого зниження потенціалу. Менше 0,9 % Zn чинить досить малий вплив, недостатній для катодного захисту сталі [1, 10].

Також для легування алюмінієвих протекторних сплавів інколи використовують вісмут до 0,16 % мас. част., марганець до 0,2 % мас. част., титан до 0,05 % мас. част., цирконій до 0,1 % мас. част., нікель до 3 % мас. част. і деякі інші елементи [1, 2, 8, 10, 14-15].

Залізо, кремній та мідь є шкідливими домішками для протекторів на основі алюмінію [11]. Залізо утворює інтерметалід $Al_{13}Fe_4$, який має більш позитивний потенціал, ніж твердий розчин на основі алюмінію. Таким чином локально в межах електроду утворюються гальванічні пари між твердим розчином на основі алюмінію і інтерметалідом. Також навколо частинок інтерметаліду, що знаходяться на поверхні електроду, під час електрохімічного процесу утворюється шар гідроксидів, тобто залізо додатково пасивує поверхню електрода [1]. Крім того, $Al_{13}Fe_4$ кристалізуються у вигляді голок або пластин між зернами твердого розчину на основі алюмінію, що послаблює міцність зв'язку між зернами. Тому корозія алюмінієвого сплаву замість поверхневої та рівномірної стає міжзеренною і такою, що розповсюджується вглиб зразка на окремих ділянках, тоді як сусідні ділянки практично не кородують. При цьому вищерблюються окремі зерна, які ще не встигли повністю прокородувати в результаті електрохімічного процесу, на поверхні електроду утворюються борозни та ямки. Все це істотно зменшує ємність протекторного аноду та робить менш від'ємним його робочий потенціал [16]. Тому в протекторних сплавах бажано підтримувати вміст заліза на рівні не більше 0,1 % мас. част. Кремній також зменшує ємність та збільшує потенціал аноду, але лише при концентраціях, більших за 0,2 % мас. част. Тоді як мідь в протекторних сплавах на основі алюмінію не повинна перевищувати 0,01 % мас. част. [11]. Це пов'язано з тим, що мідь розчиняється в алюмінії і таким чином погіршує його електричні характеристики [17].

Алюмінієві протектори з активуючими добавками цинку і олова займають за показниками струмовідведення проміжний стан між цинковими та магнієвими протекторами. Їхні стаціонарні потенціали близькі до стаціонарних потенціалів алюмінієвих сплавів з добавками індію або дещо менш від'ємні. Однак поляризація в них значно вища. Такого типу матеріали необхідно піддавати термічній обробці. В даному випадку контролюється хімічний склад твердого розчину на основі алюмінію, тому що поляризація суттєво залежить від нього.

Алюмінієві сплави навіть в нейтральних електролітах мають потенціал, який зміщений в область більш від'ємних значень. Наряду з цим, в лужних середовищах він змінюється не суттєво. Сплави, що містять цинк, добре себе зарекомендували у водних розчинах глини (каолінові або глинисті суміші). В даному випадку сплав Al-6,5 % Zn працює краще, ніж подвійний сплав, який містить один відсоток цинку.

У металургії та ливарному виробництві протягом багатьох років використовують кілька визнаних методик виконання термодинамічних розрахунків [18-19].

Необхідно відмітити, що в якості протекторних сплавів на основі алюмінію використовуються як чисті метали, так і сплави з відповідними легуючими елементами та домішками. Тому для проведення термодинамічних розрахунків, наближених до реальних умов, необхідно враховувати всі можливі взаємодії в досліджуваній системі. Оцінити таку взаємодію можливо, аналізуючи діаграми стану відповідних систем. Але виконати такий аналіз для багатокомпонентних систем, якими є ливарні сплави, на основі традиційних експериментально встановлених діаграм стану практично неможливо, оскільки добре досліджені лише двохрановентні системи, а для невеликої кількості трьоххрановентних систем відомі, як правило, тільки ізотермічні розрізи діаграм стану при декількох температурах [20-24]. Традиційна форма представлення діаграм стану така, що легко працювати тільки з двохрановентними системами. Встановити фазовий склад трьох і більш компонентного сплаву при заданій температурі та концентрації компонентів, користуючись традиційними діаграмами стану, досить важко, а в більшості випадків і неможливо, або через відсутність відповідної діаграми, або необхідних ізотермічних розрізів.

З цієї причини для оцінки фазового складу протекторних сплавах було вибрано термодинамічний метод, який засновано на побудові технологічних фазових діаграм.

В основі розрахунку лежить метод CALPHAD, що базується на знаходженні локальних мінімумів енергії Гіббса (G) системи в умовах термодинамічної рівноваги. Енергія Гіббса може бути вирахована для кожної складової системи за наступним рівнянням:

$$\Delta GT = \sum(n_i \cdot G_i) = \sum(n_i \cdot G_i)_k - \sum(n_i \cdot G_i)_n, \quad (1)$$

де індекси «к» та «п» вказують на кінцевий та початковий стан системи відповідно.

Метод мінімумів енергії Гіббса реалізований комп'ютерними алгоритмами в пакетах Solgamix [25], FACT [26], Thermo-Calc [27], MTDATA [28], PMLFKT [29], які відрізняються за своєю програмною реалізацією, але базуються на спільних принципах і використовуються для вирішення аналогічних завдань, застосовуючи дещо різні підходи та різні бази термодинамічних даних. Основні принципи побудови технологічних фазових діаграм сплавів описані в роботі [30].

На сьогодні в Україні відсутнє виробництво первинного алюмінію, тому його дефіцит та висока вартість робить проблематичним широке використання алюмінієвих сплавів у машинобудуванні. Тому останніми роками різко зросло застосування вторинних алюмінієвих сплавів. Як правило, це сплави з високою концентрацією домішок, таких як залізо,

Фазові перетворення

марганець, магній, цинк та ін. Підвищений вміст домішок призводить до зниження механічних характеристик сплавів, а особливо їх пластичності.

Вторинний алюміній може містити до 1 % мас. част. заліза, до 0,5 % мас. част. кремнію та міді. Технологічні фазові діаграми такого сплаву наведено на рис. 1 а, б.

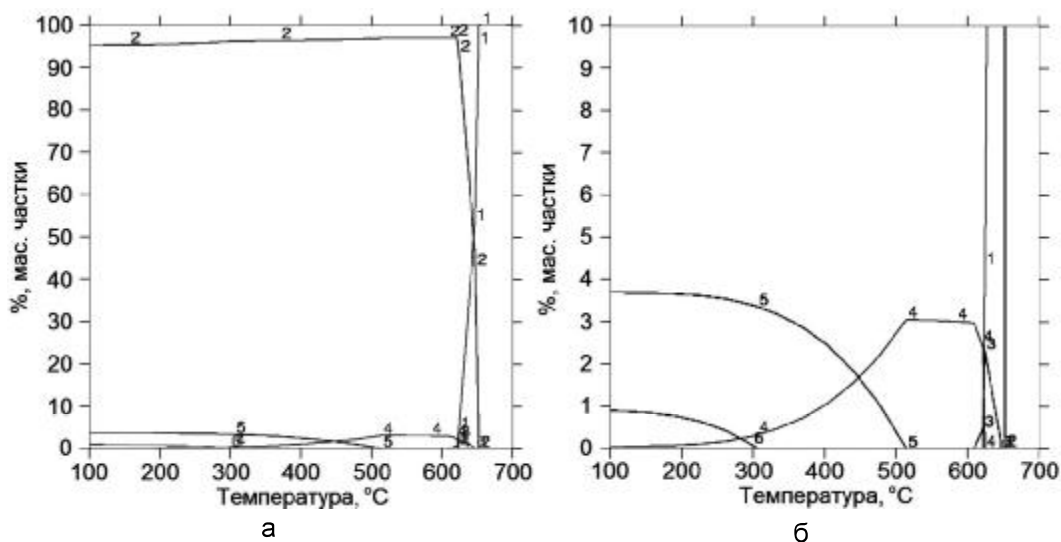


Рис. 1. Технологічна фазова діаграма вторинного алюмінію: а – повна діаграма, б – ділянка до 10 % мас. частки, 1 – рідина, 2 – ГЦК Al, 3 – $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, 4 – $\alpha\text{-AlFeSi}$, 5 – $\beta\text{-AlFeSi}$, 6 – $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$.

Fig. 1. Technological phase diagram of secondary aluminum: а – complete diagram, б – area up to 10% wt. part, 1 – liquid, 2 – fcc Al, 3 – $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, 4 – $\alpha\text{-AlFeSi}$, 5 – $\beta\text{-AlFeSi}$, 6 – $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$.

Як відомо з літературних джерел [1, 16] та підтверджено нашими дослідженнями, шкідлива дія заліза полягає у виділенні фази $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ по границям зерен α -твердого розчину на основі алюмінію. Цей інтерметалід має менший негативний потенціал, ніж розчин на основі алюмінію. Тому в межах електроду утворюються гальванічні пари між (Al) і $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$. Це знижує потенціал протекторного анода відносно захищеного сталевих виробу, сприяє міжзеренній корозії та вищерблюванню зерен сплаву, які ще не встигли прокородувати, і таким чином знижує ємність і ККД електрода.

Для розробки технологічних прийомів усунення шкідливої дії заліза, дослідимо, як зміниться фазовий склад сплаву АП4 (табл. 2) при вмісті 0,5 % та 1 % мас. частки Fe. Для цього розрахуємо технологічні фазові діаграми цих сплавів. Технологічна фазова діаграми сплаву АП4 з максимальним вмістом легуючих елементів та 1 % мас. частки заліза наведена на рис. 2 а, б. З рисунка видно, що фазовий склад сплаву при збільшенні вмісту заліза до 1 % мас. частки не змінився, як і склад твердого розчину алюмінію, збільшилась тільки кількість залізовмісної фази, тому протекторна активність сплаву залишилась незмінною. Шкідлива дія заліза полягає в більш швидкому розчиненні протекторного сплаву за рахунок

Фазові перетворення

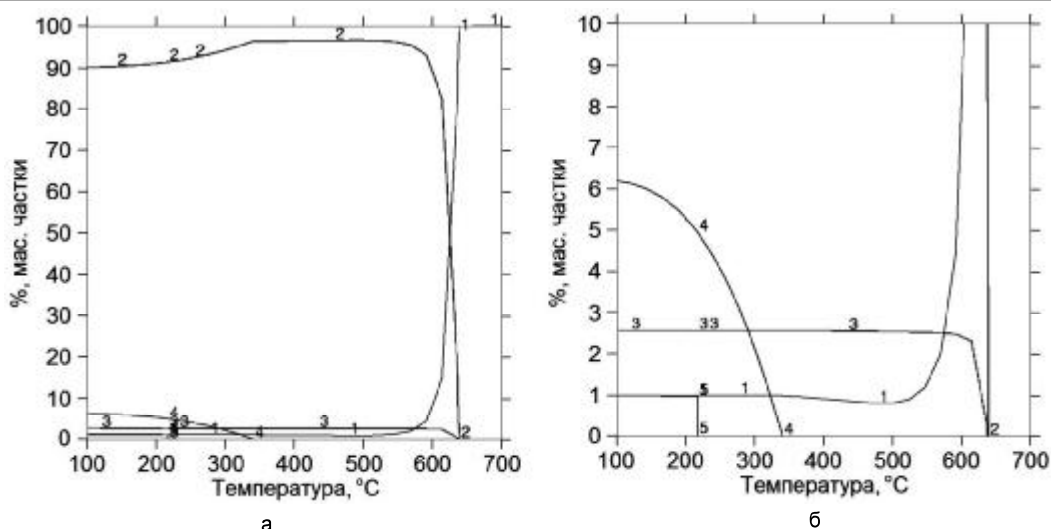


Рис. 2. Технологічні фазові діаграми сплаву АП4 з максимальним вмістом легуючих елементів та 1 % мас. част. заліза. а – повна діаграма, б – ділянка до 10 % мас. частки, 1 – рідина, 2 – ГЦК Al, 3 – $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, 4 – $\tau\text{-(Al,Zn)}_{49}\text{Mg}_{32}$, 5 – Sn.

Fig. 2. Technological phase diagrams of AP4 alloy with maximum content of alloying elements and 1% wt. part of iron. a – complete diagram, б – area up to 10 % wt. part, 1 – liquid, 2 – fcc Al, 3 – $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, 4 – $\tau\text{-(Al,Zn)}_{49}\text{Mg}_{32}$, 5 – Sn.

великих включень інтерметаліду заліза. Такий негативний вплив заліза можливо усунути кількома способами:

1. Максимально збільшити швидкість охолодження розплаву, що призведе до значного подрібнення інтерметалідів і, тим самим, зменшить їх негативний вплив.

2. Виконати високотемпературну гомогенізацію сплаву з подальшим швидким охолодженням, що також дозволить зменшити розміри включень інтерметалідів заліза.

3. Сплав додатково легувати марганцем для зв'язування заліза в потрібну сполуку, яка має іншу більш сприятливу форму та розміри.

Технологічна фазова діаграми сплаву АП4 з максимальним вмістом легуючих елементів та 0,1 % мас. частка кремнію наведена на рис. 3 а, а з 0,5 % мас. частка – на рис. 3 б. Видно, що в першому випадку весь кремній зв'язується магнієм, а в другому – частина його виділяється в чистому стані, що негативно впливає на протекторні властивості сплаву. Таким чином для усунення негативної дії кремнію необхідно сплав додатково легувати магнієм в кількості, яка забезпечить повне його зв'язування. В цьому випадку фазовий склад сплаву буде відповідати сплаву АП4.

Технологічна фазова діаграми сплаву АП4 з максимальним вмістом легуючих елементів та 0,1 % мас. част. міді представлено на рис. 4 а, а з 0,5 % мас. част. – на рис. 4 б.

З наведених діаграм видно, що при довготривалій термічній обробці при температурі 120 °С практично вся мідь, яка знаходиться в твердому

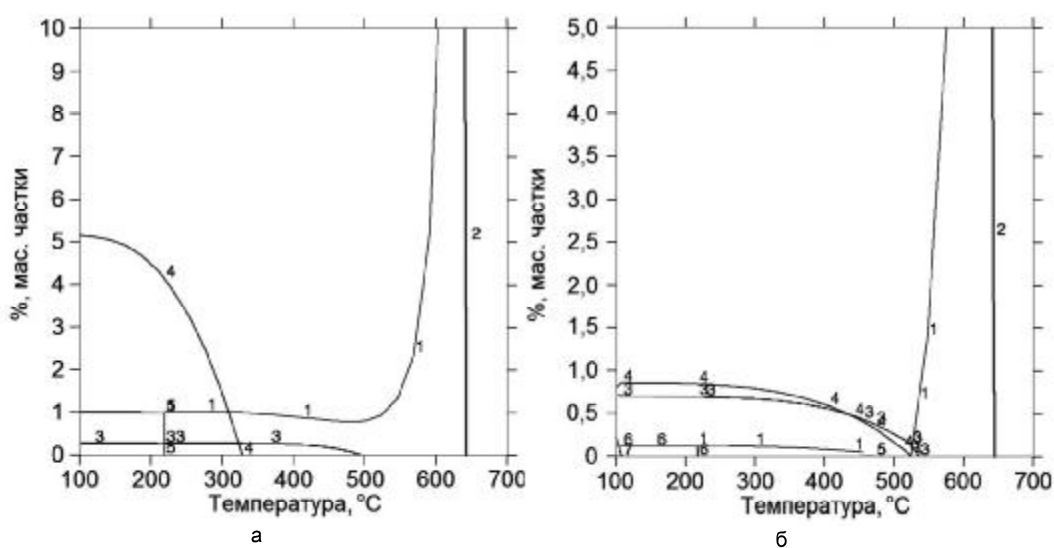


Рис. 3. Технологічні фазові діаграми сплаву АП4 з максимальним вмістом легуючих елементів та надлишком кремнію. а – 0,1 % мас. частка Si (1 – рідина, 2 – ГЦК Al, 3 – Mg_2Si , 4 – $\tau-(Al,Zn)_{49}Mg_{32}$, 5 – Sn); б – 0,5 % мас. част. Si (1 – рідина, 2 – ГЦК Al, 3 – Si, 4 – Mg_2Si , 5 – Zn, 6 – Sn, 7 – Mg_2Zn_{11}).

Fig. 3. Technological phase diagrams of AP4 alloy with maximum content of alloying elements and excess silicon. а – 0.1 % wt. part of Si (1 – liquid, 2 – fcc Al, 3 – Mg_2Si , 4 – $\tau-(Al,Zn)_{49}Mg_{32}$, 5 – Sn); б – 0.5 % of the mass. part. Si (1 – liquid, 2 – fcc Al, 3 – Si, 4 – Mg_2Si , 5 – Zn, 6 – Sn, 7 – Mg_2Zn_{11}).

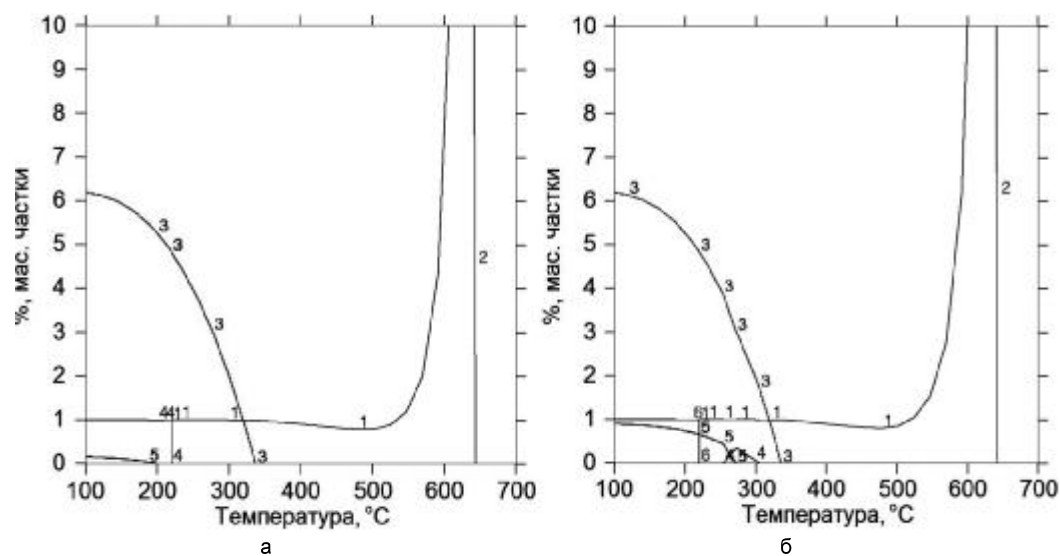


Рис. 4. Технологічні фазові діаграми сплаву АП4 з максимальним вмістом легуючих елементів та надлишком міді. а – 0,1 % мас. частка Cu (1 – рідина, 2 – ГЦК Al, 3 – $\tau-(Al,Zn)_{49}Mg_{32}$, 4 – Sn, 5 – $\theta-Al_2Cu$); б – 0,5 % мас. частка Cu (1 – рідина, 2 – ГЦК Al, 3 – $\tau-(Al,Zn)_{49}Mg_{32}$, 4 – S-фаза Al_2MgCu , 5 – $\theta-Al_2Cu$, 6 – Sn).

Fig. 4. Technological phase diagrams of AP4 alloy with maximum content of alloying elements and excess copper. а – 0.1 % wt. part of Cu (1 – liquid, 2 – fcc Al, 3 – $\tau-(Al,Zn)_{49}Mg_{32}$, 4 – Sn, 5 – $\theta-Al_2Cu$); б – 0.5 % wt. part of Cu (1 – liquid, 2 – fcc Al, 3 – $\tau-(Al,Zn)_{49}Mg_{32}$, 4 – S-phase Al_2MgCu , 5 – $\theta-Al_2Cu$, 6 – Sn).

розчині алюмінію, може перейти в сполуку Al_2Cu і таким чином можливо зменшити її шкідливу дію на протекторні сплави на основі алюмінію.

Література

1. Crundwell R.F. Sacrificial Anodes // Shreir's Corrosion, 4th edition. Vol. 4: Management and control of corrosion. Amsterdam, Boston, Heidelberg [etc.]: Elsevier, 2010, 1058p. – P. 2763-2780. <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00153-0>.
2. ГОСТ 26281-84 (СТ 4046-83). Протекторы для защиты от коррозии. Технические условия. Введен. 01.01.86. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 39 с.
3. Sacrificial Anodes. A Longer Life. Ridderkerk, Netherlands: MME Group. – 160 p.
4. Sacrificial Anodes. Leerdam, Netherlands: AMPAK® Cathodic Protection. – 188 p.
5. Zymaris V. Sacrificial Z.B.A. Anodes. Marine Sacrificial Anodes. Piraeus, Greece: Z.B.A. – 8p.
6. NORSOK standard M-503. Cathodic protection. Edition 3, May 2007. Lysaker, Norway: Standards Norway, 2007. – 12 p.
7. Umore L.E., Ige O.O. Effects of Tin on Aluminum – Zinc – Magnesium Alloy as Sacrificial Anode in Seawater // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. – 2007. – Vol. 7, No.2. – P. 105-113. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2008.72009>.
8. Idusuyi N., Oluwole O.O. Aluminium Anode Activation Research – A Review // International Journal of Science and Technology. – 2012. – Vol. 2 No. 8. – P. 561-566.
9. Bell A.M., von der Au M., Regnery J., Schmid M., Meermann B., Reiferscheid G., Ternes T., Buchinger S. Does galvanic cathodic protection by aluminum anodes impact marine organisms? // Environment Science Europe. – 2020. – Vol. 32, No. 157. – P. 1-8. <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00441-3>.
10. Khireche S., Boughrara D., Kadri A., Hamadou L., Benbrahim N. Corrosion mechanism of Al, Al-Zn and Al-Zn-Sn alloys in 3 wt.% NaCl solution // Corrosion Science. – 2014. – Vol. 87. – P. 504-516. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.018>.
11. Heggseth A.O. Passivation and Reactivation of Aluminium Sacrificial Anodes // Master's thesis in Materials Science and Engineering. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology, 2019. – XVI, 103 p.
12. Kamarudin S.R.M., Daud M., Sattar S., Daud A.R. A Study of Al-Zn-Sn Alloy Sacrificial Anode Cathodic Protection Requirements for Structure Used In Seawater // AIP Conference Proceedings. – 2010. – Vol. 1202. – P. 181-184. <https://doi.org/10.1063/1.3295594>.
13. Muller J.C., Galvele J.R. Pitting potential of high purity binary aluminium alloys-II. Al-Mg and Al-Zn alloys // Corros. Sci. – 1977. – Vol.17, No. 12. – P. 995-1007. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(77\)80014-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(77)80014-0).
14. Hou D., Li D., Han L., Ji L. Effect of lanthanum addition on microstructure and corrosion behavior of Al-Sn-Bi anodes // Journal of Rare Earths. – 2011. – Vol. 29, No. 2. – P. 129-132. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60417-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60417-6).
15. Yoshidomi Y. Sacrificial material and aluminum alloy cladding material for heat exchanger // United States Patent Application 20040038071, Pub. No.: US 2004/0038071, Pub. Date: Feb. 26, 2004.
16. Wang Sh., Liang Ch., Huang N. Effects of Fe content on the corrosion behavior of Al-Zn-In-Mg-Ti-Si sacrificial anode // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 543-547. – P. 3793-3797. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.543-547.3793>

17. Massalski T.B. The Al-Cu (Aluminum-Copper) system // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1980. – V. 1, No. 1. – P. 27-33. <https://doi.org/10.1007/BF02883281>.
18. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1970. – 520 с.
19. Владимиров Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. – М.: Металлургия, 1970. – 528 с.
20. Kattner U.R., Burton B.P. Al-Fe (Aluminium-Iron) // Phase diagrams of binary iron alloys, Editor H. Okamoto. - Materials Park, OH: ASM International. – 1993. – P. 12-28.
21. Kostov A., Friedrich B., Zivkovic D. Thermodynamic calculations in alloys Ti-Al, Ti-Fe, Al-Fe and Ti-Al-Fe // Journal of Mining and Metallurgy. – 2008. – Vol. 44 B. – P. 49-61. <https://doi.org/10.2298/JMMB0801049K>.
22. Kwangsik H. Phase Equilibria in the Al-Fe, Zn-Fe and Zn-Al-Fe Systems and Interfacial Reactions in Fe // Tohoku University Repository, 30.03.2016. – 5 p. <http://hdl.handle.net/10097/63037>.
23. Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R, Kacprzak L., Binary Alloy Phase Diagrams—Second edition. ASM International, Materials Park, Ohio, USA. 1990. – 3589 p.
24. Gosh G. Aluminium-Iron-Silicon // Landolt-Börnstein - Group IV "Physical Chemistry". Volume 11 "Ternary Alloy Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data", Subvolume D "Iron Systems". –2008. – Part 1. – P. 59-409. https://doi.org/10.1007/978-3-540-69761-9_11.
25. Ericsson G., Hack K. ChemSage: A computer program for the calculation of complex chemical equilibria // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1990. – Vol. 21B, No. 6. – P. 1013-1023. <https://doi.org/10.1007/BF02670272>
26. Pelton A.D., Thompson W.T., Bale C.W., Eriksson G. FACT Thermochemical Databases for Calculations in Materials Chemistry at High Temperatures // High Temperature Science. – 1990. – No. 26. – P. 231-250. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-0481-7_18.
27. Hayes F.H. User aspects of phase diagrams: proceedings of the International Conference / Joint Research Centre: Petten, Netherlands, 1990. – 303 p.
28. Pai B.C., Rohatgi P.K. Cast graphite-aluminium – a potential bearing alloy // Mater. Sci. and Eng. – 1974. – Vol. 2, No. 27. – P. 97-101.
29. Lukas H.L., Weiss J., Henig E.-Th. Strategies for the calculation of phase diagrams // Calphad. – Vol. 6, No. 3. – 1982. – P. 229-251. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(82\)90004-9](https://doi.org/10.1016/0364-5916(82)90004-9).
30. Щерецький О.А. Використання технологічних фазових діаграм для оптимізації режимів плавки та розливки вторинних алюмінієвих сплавів // Металознавство та обробка металів. – 2009. – № 2. – С. 40-44.

References

1. Crundwell R.F. *Sacrificial Anodes, Shreir's Corrosion*, 4th edition. Vol. 4: Management and control of corrosion. Amsterdam, Boston, Heidelberg [etc.]: Elsevier, 2010, 1058p., P. 2763-2780. <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00153-0>
2. GOST26281-84 (ST4046-83). *Protektory dlya zashchity ot korrozii. Tekhnicheskkiye usloviya* (Protectors for protection against corrosion). Vveden. 01.01.86, Moscow: Izd-vo standartov, 1987, 39 p. [in Russian].

3. *Sacrificial Anodes. A Longer Life.* Ridderkerk, Netherlands: MME Group, 160 p. [in English].
4. *Sacrificial Anodes.* Leerdam, Netherlands: AMPAK® Cathodic Protection, 188p. [in English].
5. Zymaris V. *Sacrificial Z.B.A. Anodes. Marine Sacrificial Anodes.* Piraeus, Greece: Z.B.A., 8p. [in English].
6. NORSOK standard M-503. *Cathodic protection.* Edition 3, May 2007. Lysaker, Norway: Standards Norway, 2007, 12 p. [in English].
7. Umoru L.E., Ige O.O., *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 2007, Vol. 7, No.2, pp. 105-113. [in English]. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2008.72009>.
8. Idusuyi N., Oluwole O.O., *International Journal of Science and Technology*, 2012, Vol. 2 No. 8, pp. 561-566. [in English].
9. Bell A.M., von der Au M., Regnery J., Schmid M., Meermann B., Reiferscheid G., Ternes T., Buchinger S., *Environment Science Europe*, 2020. – Vol. 32, No. 157. – P. 1-8. [in English]. <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00441-3>.
10. Khireche S., Boughrara D., Kadri A., Hamadou L., Benbrahim N., *Corrosion Science*, 2014, Vol. 87, pp. 504-516. [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.018>.
11. Heggseth A.O. Passivation and Reactivation of Aluminium Sacrificial Anodes, Master's thesis in *Materials Science and Engineering*. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology, 2019. – XVI, 103 p. [in English].
12. Kamarudin S.R.M., Daud M., Sattar S., Daud A.R., *AIP Conference Proceedings*. – 2010. – Vol. 1202. – P. 181-184. [in English]. <https://doi.org/10.1063/1.3295594>
13. Muller J.C., Galvele J.R., *Corros. Sci.*, 1977, Vol.17, No. 12, pp. 995-1007. [in English]. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(77\)80014-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(77)80014-0).
14. Hou D., Li D., Han L., Ji L., *Journal of Rare Earths*, 2011, Vol. 29, No. 2, pp. 129-132. [in English]. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60417-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60417-6).
15. Yoshidomi Y. *Sacrificial material and aluminum alloy cladding material for heat exchanger*, United States Patent Application 20040038071, Pub. No.: US 2004/0038071, Pub. Date: Feb. 26, 2004. [in English].
16. Wang Sh., Liang Ch., Huang N., *Applied Mechanics and Materials*, 2014, Vol. 543-547, pp. 3793-3797. [in English]. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.543-547.3793>.
17. Massalski T.B., *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1980, Vol. 1, No. 1, pp. 27-33. [in English]. <https://doi.org/10.1007/BF02883281>.
18. Kireyev V.A. *Metody prakticheskikh raschetov v termodinamike khimicheskikh reaktsiy* (Methods of practical calculations in the thermodynamics of chemical reactions), Moscow: Khimiya, 1970, 520 p. [in Russian].
19. Vladimirov L.P. *Termodinamicheskiye raschety ravnovesiya metallurgicheskikh reaktsiy* (Thermodynamic calculations of the equilibrium of metallurgical reactions), Moscow: Metallurgiya, 1970, 528p. [in Russian].
20. Kattner U.R., Burton B.P., *Materials Park, OH: ASM International*, 1993, pp. 12-28. [in English].
21. Kostov A., Friedrich B., Zivkovic D., *Journal of Mining and Metallurgy*, 2008, Vol. 44 B, pp. 49-61. [in English]. <https://doi.org/10.2298/JMMB0801049K>.
22. Kwangsik H. Phase Equilibria in the Al-Fe, Zn-Fe and Zn-Al-Fe Systems and Interfacial Reactions in Fe, *Tohoku University Repository*, 30.03.2016, 5 p. [in English]. <http://hdl.handle.net/10097/63037>.

23. Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R., Kacprzak L., *ASM International, Materials Park*, Ohio, USA. 1990, 3589 p. [in English].
24. Gosh G. Aluminium-Iron-Silicon, *Landolt-Bornstein*, 2008, Vol. 11, Part 1, pp. 359-409. [in English]. https://doi.org/10.1007/978-3-540-69761-9_11.
25. Ericsson G., Hack K., *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1990, Vol. 21B, No. 6, pp. 1013-1023. [in English]. <https://doi.org/10.1007/BF02670272>.
26. Pelton A.D., Thompson W.T., Bale C.W., Eriksson G. *High Temperature Science*, 1990, No. 26, pp. 231-250. [in English]. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-0481-7_18.
27. Hayes F.H. *User aspects of phase diagrams: proceedings of the International Conference*, Joint Research Centre: Petten, Netherlands, 1990. – 303 p.
28. Pai B.C., Rohatgi P.K., *Mater. Sci. and Eng.*, 1974, Vol. 2, No. 27, pp. 97-101 [in English].
29. Lukas H.L., Weiss J., Henig E.-Th., *Calphad*, Vol. 6, No. 3, 1982, pp. 229-251 [in English]. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(82\)90004-9](https://doi.org/10.1016/0364-5916(82)90004-9).
30. Shcheretskyi O.A., *Metaloznastvo ta obrobka metaliv*, 2009, No. 2, pp. 40-44 [in Ukrainian].

Одержано 10.01.22

Shcheretskyi O. A., Verkhovliuk A. M., Kanibolotsky D. S.

Thermodynamic analysis of aluminium-based sacrificial anode alloys phase composition

Summary

Literature review on magnesium, zinc and aluminum-based sacrificial anode alloys chemical and phase compositions have been performed. Technological phase diagrams of aluminum-based sacrificial anode alloys with different content of harmful additives, such as iron, silicon and copper, have been calculated and constructed. It is determined that the harmful effect of iron is in faster dissolution of the anode due to large inclusions of iron intermetallic. This iron negative effect can be eliminated in several ways: a) maximization of the melt cooling rate, which will lead to significant grinding of the intermetallics and thus reduce their negative impact; b) high-temperature homogenization of the alloy with subsequent rapid cooling, which will reduce the size of the iron intermetallic inclusions; c) doping the alloy with additional manganese to bind iron in ternary compound, which has a different shape and size than the binary intermetallic and has less negative effect on the sacrificial anode alloy.

To eliminate the negative effects of silicon, the alloy has to be additionally doped with magnesium in an amount that will ensure the silicon complete binding. In this case, the phase composition of the alloy will correspond the AP4 alloy (% wt.%: (4.0-6.0) Zn, (0.5-1.0) Mg, (0.05-1.00) Sn, < 0.10 Si, < 0.10 Fe, < 0.01 Cu).

Long-term heat treatment of the alloy at a temperature of 120 °C is proposed to reduce the copper harmful effect on the aluminum-based sacrificial anode alloys. Almost all copper can pass from the solid aluminum solution into the Al₂Cu compound during this processing.

Keywords: sacrificial anode alloys, aluminum alloys, impurities, technological phase diagrams.