



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (II) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 143670

**[C] (45) PATENT MEDDELT
25. MARS 1981**

(51) Int. Cl.³ C 22 C 21/10, C 23 F 13/00

(21) Patentsøknad nr. 754266
(22) Inngitt 15.12.75
(23) Løpedag 15.12.75

(41) Alment tilgjengelig fra 24.06.76
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 15.12.80
(30) Prioritet begjært 23.12.74, USA, nr. 535521

(54) Oppfinnelsens benevnelse Aluminiumlegering til bruk som galvanisk offeranode ved katodisk beskyttelse av jernkonstruksjoner.

(71)(73) Søker/Patenthaver THE DOW CHEMICAL COMPANY,
2030 Abbott Road,
Midland, MI,
USA.

(72) Oppfinner JOHN THOMAS REDING,
ROBERT LEE RILEY, JR.,
begge: Brazoria, TX,
USA.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Svensk (SE) patent nr. 194901 (C 23 f 13/00)
USA (US) patent nr. 3172760 (75-146),
3418230 (204-197)

Aluminiumlegeringer inneholdende indium og/eller sink anvendes kommersielt som galvaniske offeranoder til beskyttelse av jernbaserte metaller mot elektrolytisk angrep. Slike legeringer inneholdende indium og/eller sink er eksempelvis beskrevet i US patent nr. 3 172 760, nr. 3 418 230, nr. 1 997 165, nr. 3 227 644, nr. 3 312 545, nr. 3 616 420, nr. 2 023 512 og nr. 2 565 544.

I Materials Protection av desember 1966 finnes to artikler som omhandler Al-In-Zn-legeringer til bruk som galvaniske anoder. Den ene artikkelen har overskriften "The Influence of Alloying Elements on Aluminum Anodes in Sea Water", (s. 15-18). Den andre har overskriften "Tests on the Effects of Indium for High Performance Aluminum Anodes", (s. 45-50). Av disse artikler, og av noen av de ovenfor nevnte patenter, fremgår at de beste resultater oppnås ved anvendelse av meget rent aluminium i Al-In-Zn-legeringene, og at forurensninger i aluminiumet er til skade med mindre mengdene reguleres.

US patent nr. 3 496 085 angår en aluminiumanode inneholdende mindre mengder kvikksølv og sink, og hvor silicium foreligger i en mengde større enn det normale forurensningsnivå. Mengdene av silicium og jern reguleres innen visse grenser og forhold.

Det er kjent at de hovedforurensninger som i regelen finnes i aluminium, er jern, silicium og kobber. Fagfolk på området galvaniske offeranoder mener i alminnelighet at de beste resultater oppnås når man holder mengden av disse naturlig forekommende forurensninger på et meget lavt konsentrasjonsnivå. Det antas i regelen at anoder fremstilt av meget rent aluminium (ca. 99,99% renhet) er mer effektive enn anoder fremstilt av aluminium av vanlig handelskvalitet (ca. 99,8-99,9% renhet).

143670

2

Med uttrykket "aluminium med en renhet på 99,99%" menes her aluminium inneholdende 99,99 vekt% Al.

Det ble nå funnet at effektiviteten av aluminiumlegeringer inneholdende aluminium av vanlig renhet sammen med mindre mengder indium og sink, anvendt som galvaniske offeranoder til beskyttelse av jernbaserte metaller, forbedres når en av forurensningene (nemlig silicium) som normalt foreligger i aluminium, økes til et sluttinnhold av Si på minst 0,07%.

Mer spesielt ble det funnet at man ved å tilsette 0,03-0,4% Si til en legering fremstilt av aluminium av handelskvalitet og inneholdende som additiver 0,01-0,06% In og 0,5-15,0% Zn, kan forbedre legeringens effektivitet som galvanisk anode til beskyttelse av jernkonstruksjoner. Aluminium av handelskvalitet (handelsvanlig aluminium) er aluminium som inneholder, som "naturlig" foreliggende forurensninger, 0,02-0,08% Si, 0,02-0,1% Fe og høyst 150 ppm Cu (ppm = deler pr. million) og andre, mindre vesentlige forurensninger. Totalmengden av tilstedeværende Si i den endelige legering (innbefattende både "naturlig" og tilsatt Si) skal være minst 0,07%. I det foreliggende er alle prosentangivelser på vektbasis.

Den foreliggende oppfinnelse tar sikte på å tilveiebringe en aluminiumlegering til bruk som galvanisk offeranode ved katodisk beskyttelse av jernkonstruksjoner, og legeringen er karakterisert ved at den består av 0,5-15 vekt% sink, 0,01-0,06 vekt% indium, 0,03-0,4 vekt% silicium, resten handelsvanlig aluminium med 99,8-99,9% renhet som foruten spormengder av normalt inngående forurensninger inneholder 0,02-0,08 vekt% silicium og 0,02-0,1 vekt% jern og høyst 150 deler pr. million kobber, og at aluminiumlegeringens totale siliciuminnhold er minst 0,07 vekt%. Anvendelsen av legeringen er angitt i et selvstendig krav, hvortil henvises.

Legeringene ifølge oppfinnelsen inneholder fortrinnsvis aluminium av handelskvalitet legert med 0,01-0,03% In, 1,0-8,0% Zn og 0,05-0,15% Si, hvor handelsaluminiumet har en renhet på 99,8-99,9% og som forurensninger inneholder høyst 0,1% Fe, høyst 0,08% Si og høyst 0,015% Cu, sammen med andre, mindre vesentlige forurensninger.

Særlig foretrukne legeringer ifølge oppfinnelsen består av aluminium av handelskvalitet med en renhet innen området 99,8-99,9% legert med 0,01-0,02% In, 2,06-6,0% Zn og 0,08-0,13% Si, hvor det nevnte aluminium inneholder, som i dette foreliggende forurensninger, høyst 0,08% Fe, høyst 0,05% Si og høyst 0,01% Cu, sammen med andre, mindre vesentlige forurensninger.

Det vil være klart for fagfolk på området at det er vanskelig å fremstille legeringer som ved analyse viser seg å ha nøyaktig de konsentrasjoner av legeringselementer som ble tilført legeringen. Dette skyldes delvis at noen av ingrediensene kan gå tapt ved fordampning eller under overføring av legeringen fra en beholder til en annen. Delvis skyldes det også det faktum at det er vanskelig å analysere slike legeringer, og målinger ved emisjonsspektroskopi (eller masse-spektroskopi) har ofte et ganske vidt område for den prosentvise feil, avhengig av i hvilken grad legeringens øvrige ingredienser innvirker på analysen. I nedestående eksempler ble den kjemiske analyse av utgangs-aluminiummetallet bestemt før tilsetningen av In, Zn og Si. Etter tilsetningen av indium, sink og silicium (hvis tilsetning foretas) utføres en ny analyse hvor mengdene av In, Zn og Si i den endelige legering bestemmes. De angitte resultater er gjennomsnittsverdier medmindre annet er sagt, nemlig gjennomsnittet av to eller flere prøver. I de følgende eksempler ble utgangs-aluminiummetallet analysert og funnet å ha de følgende "naturlig" forekommende forurensninger:

Metall nr.	Renhet %	Forurensningsmengde, % (gj.snittsverdier)			
		Si	Fe	Cu	Andre foru- rensninger
A-1	99,8-99,9	0,047	0,063	<0,0011	<0,02
A-2	"	0,058	0,068	"	"
A-3	"	0,050	0,073	"	"
A-4	"	0,042	0,069	"	"
A-5	"	0,042	0,054	"	"
A-6	"	0,046	0,072	"	"
A-7	"	0,034	0,051	"	"
A-8	"	0,040	0,046	"	"
A-9	"	0,025	0,043	"	"

Fremstilling og utprøvnig av aluminiumlegeringene

En porsjon av utgangs-aluminiummetallet oppvarmes i en grafittdigel til en temperatur på 750°C . De tilmålte mengder av indium, sink og silicium tilsettes til det smeltede aluminium, og smelten omrøres godt, slik at ingrediensene blandes så fullstendig som mulig. Den smeltede legering blir i oppvarmede former av stål støpt til runde anoder med en diameter på ca. 15,8 mm og en lengde på ca. 15,2 cm. Anodene renses, tørres, veies og plasseres i en elektrisk krets. Denne består av en likestrømskilde, et milliamperemeter, et kobber-coulometer og en prøvecelle. I prøvecellen anvendes som anoder de ovenfor fremstilte anoder av aluminiumlegering, og som katoder anvendes staver av rustfritt stål, og elektrolytten er sjøvann. Lengden av hver anode i elektrolytten er ca. 6,3 cm. Cellebeholderen er av pleksiglass. En 2 000 ohm motstand innkobles i hver ledning som er forbundet med en anode, hvorved strømsstyrkene utjevnes. Det ledes strøm gjennom kretsen i 1 måned, og potensialmålinger utføres ukentlig på prøveanodene under anvendelse av mettet kalomel som referanseelektrode. Strømsstyrken måles til 6,3 mA ved en anodestrømstetthet på ca. $19,4 \text{ mA/dm}^2$. Etter utprøvnigen ble prøveanodene fjernet fra cellen, vasket i vann, rensset i en løsning inneholdende 5% fosforsyre og 2% kromsyre ved 80°C , vasket med vann, tørret og veiet. Amperetimer-tallet for strømmen gjennom prøveanodene erholdes ved måling av coulometertrådens vektøkning. Strømkapasitetene for prøveanodene

beregnes ved at man dividerer antallet av amperetimer med anodenes vekttap.

Eksempler 1-32

De eksempler som er angitt i den følgende tabell I ble utført i henhold til den ovenfor beskrevne fremgangsmåte. I tabellen er "tilsiktet" mengde av tilsatt In, Zn og Si angitt som "% tilsatt"; den analyserte mengde i den endelige legering er angitt som "% anal". I "effektivitet"-kolonnene er anodepotensialet gitt som spenning målt med mettet kalomel som referanseelektrode, og anodestrømskapasiteten er gitt som ampere-timer/kg. Der hvor data-tallene er gjennomsnitt av tett-grupperte tall, er bare gjennomsnittstallet angitt. Hvor dataspredningen er alt for stor til å gi et representativt gjennomsnitt, er dataområdet angitt. Spenninger under ca. 0,99 volt er bare marginalt anvendelige under prøvebetingelsene, idet slike lave spenninger skyldes en tendens hos de legeringer som inneholder en lav prosentandel In og en høy prosentandel Si, til å passiveres.

TABELL I

Eksempel nr.	Metall nr.	Indium		Sink		Silicium		Effektivitet	
		% tilsatt	% anal	% tilsatt	% anal	% tilsatt	% anal**	Anode- potensial volt	Strøm- kapasitet (amp. timer pr. kg)
1	A-1	0,01	0,011	0,5	0,45	0	(0,047)	1,11	2436
2	"	"	0,011	"	0,54	0,05	0,083	0,83-1,09	2015-2445
3	"	"	0,010	"	0,55	0,10	0,12	passivert	i.s. #
4	"	"	0,012	"	0,62	0,20	0,19	passivert	i.s. #
5	A-2	0,01	0,013	2,0	1,4	0	(0,053)	1,10	2407
6	"	"	0,012	"	1,5	0,05	0,077	0,99-1,10	2537-2526
7	"	"	0,012	"	1,6	0,10	0,120	passivert	i.s. #
8	"	"	0,010	"	1,4	0,20	0,20	passivert	i.s. #
9	A-3	0,01	0,015	5,0	4,8	0	(0,050)	1,09	2432
10	"	"	0,015	"	4,8	0,05	0,082	0,81-1,09	2621-2555
11	"	"	0,010	"	4,9	0,10	0,13	1,08	2599
12	"	"	0,012	"	4,8	0,20	0,17	1,07	2595

TABELL I (forts.)

Eksempel nr.	Metall nr.	Indium		Sink		Silicium		Effektivitet	
		% tilsatt	% anal	% tilsatt	% anal	% tilsatt	% anal**	Anode- potensial volt	Strøm- kapasi- tet
13	A-4	0,03	0,034	0,5	0,6	0	(0,042)	1,12	1863
14	"	"	0,028	"	0,56	0,05	0,084	1,00-1,12	2134
15	"	"	0,035	"	0,58	0,10	0,13	1,12	2172
16	"	"	0,028	"	0,53	0,20	0,19	1,00-1,11	2337
17	A-5	0,03	0,040	2,0	1,4	0	(0,042)	1,04-1,11	1905
18	"	"	0,024	"	1,4	0,05	0,09	1,00-1,07	2280
19	"	"	0,027	"	1,5	0,10	0,12	1,09	2322
20	"	"	0,052	"	1,6	0,20	0,13	1,07	2178
21	A-6	0,03	0,048	5,0	4,6	0	(0,046)	1,07	2073
22	"	"	0,030	"	4,1	0,05	0,076	1,08	2278
23	"	"	0,037	"	4,6	0,10	0,12	1,05	2385
24	"	"	0,030	"	3,8	0,20	0,15	1,09	2465

143670

TABELL I (forts.)

Eksempel nr.	Metall nr.	Indium		Sink		Silicium		Effektivitet	
		% tilsatt	% anal	% tilsatt	% anal	% tilsatt	% anal**	Anode- potensial volt	Strøm- kapasi- tet
25	A-7	0,06	0,075	0,5	0,63	0	(0,034)	1,14	1452
26	"	"	0,054	"	0,45	0,05	0,062	1,14	1837
27	"	"	0,047	"	0,44	0,10	0,065	1,14	1923
28	"	"	0,060	"	0,50	0,20	0,15	1,12	2256
29	A-8	0,06	0,036	2,0	1,1	0	(0,040)	1,13	1174
30	"	"	0,050	"	1,1	0,05	0,072	1,11	1848
31	"	"	0,070	"	1,2	0,10	0,10	1,13	1520
32	"	"	0,074	"	1,3	0,20	0,15	1,11	2143
33	A-9	0,06	0,040	5,0	2,2	0	(0,025)	1,09	1152
34	"	"	0,064	"	3,4	0,05	0,078	1,07	1910
35	"	"	0,090	"	3,6	0,10	0,11	1,07	1692
36	"	"	0,080	"	3,1	0,20	0,16	1,05	1885

* i.s. betyr "ikke signifikant", idet prøveanodene ble passivert
 ** Analyser i parentes gjelder utgangs-Al-metall

143670

Eksempler 33-36

Legeringene i disse eksempler ble fremstilt hovedsakelig som beskrevet i de foregående eksempler. Utprøvningsavviket imidlertid ved at det ble anvendt betingelser slik de er i praksis, og elektrolytten var naturlig, strømmende sjøvann. Data vedrørende disse forsøk er angitt i tabell II. Utgangsaluminiumet var aluminium av handelskvalitet med en renhet på 99,9%.

TABELL II

Eksempel nr.	% Si til-satt*	Nominell sammensetning			Forsøksbetingelser		Anodeeffektivitet	
		% In	% Zn	% Si	Prøvetid (døgn)	Strømtetthet (mA/dm ²)	Pot.** (volt)	Strømkapasitet (amp. timer pr. kg)
33	0	0,02	5,0	0,05	392	18,5	1,06	1729
34	0	0,02	5,0	0,05	396	18,4	1,06	1714
35	0,10	0,02	5,0	0,15	392	18,8	1,08	2533
36	0,10	0,02	5,0	0,15	396	21,1	1,09	2553

* De angitte mengder er "tilsiktete" mengder bortsett fra Si-mengden på 0,05% som er nominell mengde i følge analyse.

** Potensialet ble målt mot en mettet kalomel-elektrode.

Eksempler 37-45

I den følgende tabell III inneholdt det aluminium som hadde en renhet på ca. 99,7%, som naturlige forurensninger ca. 0,16% Fe, ca. 0,09% Si, mindre enn 150 ppm Cu og mindre enn 200 ppm av andre naturlig forekommende forurensninger. Det aluminium som hadde en renhet på ca. 99,9%, inneholdt som naturlige forurensninger ca. 0,03% Fe, ca. 0,04% Si, mindre enn 50 ppm Cu og mindre 200 ppm av andre naturlige forurensninger. Mengdene av In, Zn og Si er de "tilsiktete" mengder som tilsettes. Legeringene ble fremstilt og utprøvet hovedsakelig i samsvar med fremgangsmåten i eksemplene 1-32.

TABELL III

Eksempel nr.	Al-renhet, %	Additiver			Potensial (volt)	Strømkapasitet (amp. timer/kg)
		% In	% Zn	% Si		
37	99,7	0,03	5,0	0	1,09	2192
38	"	0,03	5,0	0,05	1,08	2203
39	"	0,03	5,0	0,10	1,09	2236
40	99,9	0,02	5,0	0	1,09	2467
41	"	0,02	5,0	0,05	1,09	2511
42	"	0,02	5,0	0,10	1,09	2522
43	"	0,03	5,0	0	1,09	2214
44	"	0,03	5,0	0,05	1,10	2456
45	"	0,03	5,0	0,10	1,10	2467

Det ble funnet at når aluminium av handelskvalitet med renhet på 99,8-99,9% anvendes, oppnås i regelen meget tilfredsstillende spenning og forbedret strømkapasitet i henhold til oppfinnelsen. Videre oppnås meget tilfredsstillende korrosjonsmønstre, hvilket er viktig for oppnåelse av en effektiv anode med lang levetid. Når aluminium med en renhet på bare omkring 99,7% anvendes, vil spenningen og korrosjonsmønsteret være fullt tilfredsstillende, men forbedret strømkapasitet oppnås i regelen ikke. Når særlig rent aluminium (dvs. ca. 99,99% renhet) anvendes, vil tilsetning av silicium (slik at det totale Si-innhold blir minst 0,07%) være skadelig, og korrosjonsmønsteret blir lite tilfredsstillende.

P a t e n t k r a v .

1. Aluminiumlegering til bruk som galvanisk offeranode ved katodisk beskyttelse av jernkonstruksjoner, k a r a k t e r i s e r t v e d at den består av 0,5-15 vekt% sink, 0,01-0,06 vekt% indium, 0,03-0,4 vekt% silicium, resten handelsvanlig aluminium med 99,8-99,9% renhet som foruten spormengder av normalt inngående forurensninger, inneholder 0,02-0,08 vekt% silicium og 0,02-0,1 vekt% jern, og høyst 150 deler pr. million kobber, og at aluminiumlegeringens totale siliciuminnhold er minst 0,07 vekt%.
2. Aluminiumlegering ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder 0,01-0,03 vekt% indium, 1,0-8,0 vekt% sink og 0,05-0,15 vekt% silicium, heri ikke medregnet innholdet av disse elementer i det handelsvanlige aluminium.
3. Anvendelse av aluminiumlegeringer som består av 0,5-15 vekt% sink, 0,01-0,06 vekt% indium, 0,03-0,4 vekt% silicium, resten handelsvanlig aluminium med 99,8-99,9% renhet som foruten spormengder av normalt inngående forurensninger inneholder 0,02-0,08 vekt% silicium og 0,02-0,1 vekt% jern og høyst 150 deler pr. million kobber, hvor aluminiumlegeringens totale siliciuminnhold er minst 0,07 vekt%, som galvanisk offeranode ved katodisk beskyttelse av jernkonstruksjoner.