

Министерство образования и науки Российской Федерации
Владимирский государственный университет

В.А. КЕЧИН

ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛИТЫХ ПРОТЕКТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Монография

Владимир 2004

УДК 669.7.15'5'721

ББК 34. 33

К37

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор,
зав. кафедрой технологии литейных процессов Московского
государственного института стали и сплавов
(технологического университета)

В.Д. Белов

Доктор технических наук, профессор,
зав. кафедрой технологии литейных процессов
Самарского государственного технического университета

В.И. Никитин

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Владимирского государственного университета

Кечин, В. А. Теория и технология литых протекторных мате-
К37 риалов : монография / В. А. Кечин ; Владим. гос. ун-т. – Влади-
мир : Редакционно-издательский комплекс ВлГУ, 2004. – 181 с. –
ISBN 5-89368-537-7.

Представлены современные сведения о протекторных материалах. На основе анализа специальной литературы, результатов собственных теоретических изысканий и экспериментальных исследований показаны основные принципы создания литейных протекторных сплавов в двойных и тройных системах Al-Zn-Mg. Приведены сведения по технологии изготовления литых протекторов.

Предназначена для специалистов предприятий и организаций, связанных с производством и применением литых протекторов, а также для студентов вузов с металлургическим и машиностроительным профилями подготовки.

Ил. 56. Табл. 41. Библиогр.: 239 назв.

УДК 669.7.15'5'721

ББК 34. 33

ISBN 5-89368-537-7

© Владимирский государственный
университет, 2004

© Кечин В.А., 2004

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ	
ГЛАВА I. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОТЕКТОРНЫХ СПЛАВАХ И ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПРОТЕКТОРОВ.	
1.1 Характеристика и область применения протекторных сплавов	
1.2 Составы и свойства протекторных сплавов	
1.3 Технология получения металлов-основ протекторных сплавов.....	
1.4 Технология получения протекторных сплавов.....	
1.5 Технология изготовления литых протекторов.....	
ГЛАВА II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ЛИТЕЙНЫХ ПРОТЕКТОРНЫХ СПЛАВОВ	
2.1 Выбор металлов-основ протекторных сплавов	
2.2 Классификация элементов Периодической системы относительно алюминия-основы протекторных сплавов	
2.3 Классификация элементов Периодической системы относительно магния-основы протекторных сплавов.....	
2.4 Классификация элементов Периодической системы относительно цинка-основы протекторных сплавов.....	
ГЛАВА III. СОСТАВ И СВОЙСТВА ПРОТЕКТОРНЫХ СПЛАВОВ	
3.1 Взаимодействие алюминия, цинка и магния-основ протекторных сплавов	
3.1.1 Выбор состава сплавов в двойных и тройных системах Al-Zn-Mg	
3.1.2 Состав и свойства сплавов системы Al-Zn, Zn-Mg, Mg-Al	
3.1.3 Состав и свойства сплавов системы Al-Zn-Mg	

3.2	Состав и свойства сплавов	
	системы Al-Zn, Zn-Mg, Mg-Al	
3.2.1	Состав и свойства алюминиевых сплавов	
3.2.2	Состав и свойства цинковых сплавов.....	
3.2.3	Состав и свойства магниевых сплавов.....	
ГЛАВА IV. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ		
	ЛИТЫХ ПРОТЕКТОРОВ.	
4.1	Факторы воздействия на качество сплавов	
	и литых протекторов	
4.2	Тепловые процессы и особенности технологии	
	изготовления литых протекторов	
4.3	Структура и свойства протекторных сплавов	
	высокой чистоты в зависимости от условий	
	литья и охлаждения	
4.4	Структура и свойства протекторных	
	сплавов в зависимости от режимов	
	термической обработки	
Литература		

ВВЕДЕНИЕ

Переход России на рыночную экономику вызвал необходимость коренной перестройки всех отраслей народного хозяйства на базе новейших достижений науки и техники, обеспечивающих выпуск конкурентной на мировом рынке продукции.

Развитие промыслового и транспортного флота, объектов нефтяной и газодобывающей промышленности, металлопотребляющих отраслей народного хозяйства выдвинуло актуальную задачу по дальнейшему наращиванию объемов применения высокочистых и принципиально новых коррозионно-стойких металлических материалов.

В связи с усложнением условий эксплуатации различных металлоконструкций создание и внедрение металлосберегающих технологических процессов и эффективных средств защиты металлов от коррозии является одной из важнейших народно-хозяйственных проблем. В промышленно развитых странах прямые и косвенные убытки от коррозии достигают 5 % от их национального дохода. В нашей стране эти потери оцениваются также в значительные суммы. Большой ущерб народному хозяйству наносит электрохимическая коррозия металлических сооружений и конструкций в морской воде и почве.

Одним из наиболее перспективных и эффективных средств борьбы с электрохимической коррозией металлических сооружений является катодная защита с использованием литых протекторов. По данным отечественного и зарубежного опыта, применение протекторной защиты повышает технико-экономические показатели эксплуатирующихся судов и различных металлических сооружений за счет увеличения срока их службы и межремонтных периодов эксплуатации, сокращения длительности ремонтных работ, уменьшения толщины и массы металлоконструкций, упрощения схемы их окраски, а также уменьшения трудоемкости и стоимости работ, связанных с обеспечением средств защиты от коррозии.

Начиная с середины 50-х годов в зарубежной и отечественной технической и патентной литературе появились работы, посвященные исследованиям в области разработки составов протекторных сплавов и различных конструкций протекторов. В конце 60-х начинается внедрение протекторной защиты на судах и других объектах ведущих капиталистических стран — США, Великобритании, ФРГ, Японии и др. Для организации внедрения про-

текторной защиты за рубежом было создано более двадцати специализированных фирм.

В нашей стране (конец 60-х годов) технологический уровень получения рекомендованных для применения протекторных сплавов высокой чистоты и изготовления на их основе литых протекторов, а также развитие отечественной техники использования протекторной защиты не могли обеспечить ее крупномасштабное внедрение для защиты металлоконструкций от морской и почвенной коррозии.

Например, отсутствие надежной и экономически выгодной технологии получения металлов высокой чистоты (основ протекторных сплавов) послужило серьезным сдерживающим фактором в расширении объемов выпуска литых протекторов и наращивании производства коррозионно-стойких высокочистых металлов и сплавов. Большие трудности встречались и при отливке протекторов, для которых первоначально использовали разовые песчано-глинистые формы и чугунные кокили с вертикальным разъемом. Эти способы литья не обеспечивали надежный контакт стальной закладной арматуры с металлом протектора из-за образования дефектов газоусадочного происхождения. Из-за недостаточной геометрической точности размеров и чистоты поверхности литые протекторы требовали обработки. В этот период в ряде случаев, в ущерб экономике (использовали дефицитные и дорогостоящие металлы высокой чистоты) и качеству (использовали металлы технической чистоты, понижающие протекторные свойства сплавов и срок службы протекторов), были решены принципиальные вопросы, однозначно утверждающие необходимость ускоренного расширения работ по широкому внедрению протекторной защиты. Небольшие объемы производства протекторных сплавов высокой чистоты при большой номенклатуре типоразмеров протекторов приводили к дополнительным трудностям при создании механизированных способов их изготовления.

Со всей очевидностью встала задача по установлению физико-химических и металлургическо-литейных принципов создания литейных протекторных сплавов, а также разработке и внедрению промышленной технологии получения протекторных сплавов высокой чистоты, и изготовлению литых протекторов в объемах, удовлетворяющих потребность народного хозяйства в системах электрохимической защиты металлических сооружений и конструкций от морской и почвенной коррозии. Для реализации поставленной задачи использован комплексный подход в решении проблем на грани новейших достижений в металлургии, литейном производстве, металловедении и электрохимии.

ГЛАВА I

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОТЕКТОРНЫХ СПЛАВАХ И ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛИТЫХ ПРОТЕКТОРОВ

Коррозия металлов приводит к громадным потерям как природных ресурсов, так и материальных средств. В промышленно развитых странах на борьбу с коррозией расходуется до 5 % их национального дохода. Ежегодные мировые потери металла от коррозии составляют около 30 % их годового производства, причем почти 10 % теряется безвозвратно. По данным межведомственного института коррозии, убытки в нашей стране от коррозии металлических сооружений и конструкций достигают 12 - 14 млрд руб. в год. Значительная часть сооружений и конструкций эксплуатируются в морской воде или в почве, подвергаясь электрохимической коррозии. Ежегодные потери от коррозии только транспортных и промысловых судов составляют более 100 млн руб. Потери от электрохимической коррозии на нефтегазодобывающих предприятиях и магистральных трубопроводах составляют многие миллионы рублей в год. Приведенные данные свидетельствуют об актуальности работ, связанных с разработкой и внедрением различных средств защиты металлов от коррозии.

1.1. ХАРАКТЕРИСТИКА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОТЕКТОРНЫХ СПЛАВОВ

Протекторная защита является одним из наиболее надежных, доступных и эффективных средств борьбы с электрохимической коррозией металлических сооружений и конструкций.

Большой вклад в разработку теоретических основ применения электрохимической защиты металлических сооружений и конструкций от морской и почвенной коррозии с помощью протекторов внесли ученые Г.В. Акимов, Н.Д. Томашов, Г.Г. Кошелев, В.В. Красноярский, А.Л. Сейфер, Ю.Е. Зобачев, Е.Я. Люблинский, В.Г. Котик, Ю.Л. Кузьмин и другие. По

данным отечественных и зарубежных исследований, применение протекторной защиты повышает технико-экономические показатели эксплуатирующихся судов и различных металлических сооружений: увеличивает срок службы и межремонтные периоды эксплуатации, сокращает длительность ремонтных работ, уменьшает толщину и массу металлоконструкций, упрощает схемы их окраски, уменьшает трудоемкость и стоимость работ, связанных с обеспечением средств защиты от коррозии. Роль протекторной защиты еще более возрастает в связи с ростом тоннажности судов и длительности междокового периода их эксплуатации, а также в связи с увеличением резервуарного парка страны и сети магистральных нефтегазопроводов. Протекторную защиту используют для борьбы с коррозией морских судов и нефтепромысловых металлических сооружений, подземных и подводных трубопроводов, теплообменников, цистерн, резервуаров и другой аппаратуры. Простота исполнения и высокая надежность в процессе эксплуатации обеспечивают протекторной защите высокую конкурентную способность по сравнению с другими способами борьбы с коррозией.

По своему назначению, принципу действия и исполнению системы протекторной защиты, основным элементом которых является анод-протектор (отливка специальной конструкции массой от 0,3 до 63 кг, изготовленная из литейного протекторного сплава), подразделяются на короткозамкнутые, не отключаемые с балластным сопротивлением, отключаемые нерегулируемые и регулируемые, и системы с подвесными протекторами [1]. Наиболее распространенной является короткозамкнутая система с использованием протекторов, привариваемых к защищаемой металлической конструкции, а наиболее сложной – отключаемая (регулируемая), в которой протекторы крепятся с использованием специальных устройств. Короткозамкнутые системы, где сопротивление между объектом и протектором равно нулю, применяются для борьбы с коррозией большинства металлоконструкций, эксплуатирующихся в морской воде и почве. Не отключаемые с балластным сопротивлением системы состоят из протекторов, электрически соединенных с защищаемым объектом через постоянное сопротивление с помощью резьбы. Эти системы применяются только в тех случаях, когда требуется обеспечить максимальную зону защитного действия. Отключаемые и регулируемые системы состоят из протекторов, электри-

чески соединенных с объектом при помощи гибкого кабеля. Они предназначены для общей или местной защиты стальных или алюминиевых корпусов судов и судов на подводных крыльях и применяются в случае необходимости отключения отдельных протекторов. Системы с подвесными протекторами состоят из протекторов, завешиваемых с защищаемых металлоконструкций. Электрический контакт осуществляется через гибкий кабель, соединяющий металлоконструкцию с арматурой протектора.

Возможность практического использования протекторных материалов для защиты металлических сооружений от морской и почвенной коррозии зависит от специфических свойств и характеристик сплавов, наличия и состояния лакокрасочных покрытий и изоляционных материалов; температуры, состава и свойств коррозионной среды и определяется следующими критериями:

1. Стабильный по времени и малоизменяющийся при широких режимах анодной поляризации отрицательный потенциал сплавов.

2. Минимально возможная и высокая активность сплавов в электролитах с различной электропроводностью при изменяющихся внешних факторах, обеспечивающие заданную плотность тока и стабильную величину защитного потенциала металла.

3. Высокая и стабильная фактическая токоотдача, обеспечивающая минимально возможные непроизводительные потери сплавов и наибольший срок службы протекторов. Вместо фактической токоотдачи часто пользуются коэффициентом полезного использования (КПИ).

4. Минимальная склонность сплавов к саморастворению, обеспечивающая высокий КПИ протекторов и возможность их эффективного применения в сочетании с лакокрасочными и изоляционными покрытиями.

5. Рациональные форма и размеры протекторов, обеспечивающие оптимальную величину тока, зону защитного действия и заданный срок службы протекторной защиты.

6. Высокая активность протекторных сплавов в электролитах с различной электропроводностью. Исходя из вышеотмеченных критериев, к протекторным сплавам предъявляются специфические требования, главными из которых являются: фактическая токоотдача (Q_{η}) и коэффициент полезного использования (КПИ), определяющие срок службы протекторов;

стационарный потенциал (φ_c) и скорость коррозии (K), определяющие коррозионную устойчивость сплавов; рабочий потенциал (φ_n) и поляризуемость (Π), определяющие анодную активность материала протектора по отношению к защищаемой конструкции.

Для улучшения и стабилизации этих свойств протекторные сплавы должны иметь низкие предельно допустимые содержания вредных примесных элементов, а изготовленные на их основе литые протекторы – химическую и структурную однородность.

Согласно основным критериям и специфическим требованиям, предъявляемым к сплавам и литым протекторам с учетом их стоимости, в качестве основы протекторных сплавов нашли применение алюминий, магний и цинк [1-15]. Указанные металлы имеют более отрицательные значения потенциалов (табл. 1.1), чем усредненный потенциал стальных металлоконструкций ($-0,35...-0,44$ В).

Таблица 1.1

Электрохимические характеристики металлов - основ
протекторных сплавов

Металл	Анодный процесс	Отрицательный потенциал, В		Токоотдача, (А·ч)/кг		КПИ, %
		стандартный	стационарный в морской воде	теоретическая	фактическая	
Алюминий	$Al = Al^{3+} + 3e$	1,66	0,56	2980	2500	83
Магний	$Mg = Mg^{2+} + 2e$	2,36	1,40	2200	710	32
Цинк	$Zn = Zn^{2+} + 2e$	0,76	0,82	820	800	97

При этом для защиты подводной части стальных корпусов судов и стационарных объектов (плавучие доки, краны, причалы, маяки, понтоны и др.), эксплуатирующихся в открытых морях и океанах, а также в обособленных морях с соленостью выше 12 ‰, применяют различные типы протекторов из алюминиевых сплавов. Суда любого водоизмещения и другие стационарные объекты, эксплуатирующиеся в морских бассейнах с пониженной соленостью (Черное, Каспийское, Азовское, Аральское и Балтий-

ское моря) или в опресненных водах, защищаются от коррозии преимущественно магниевыми протекторами. Защита внутренней поверхности балластируемых танков, отсеков и цистерн, относящихся к категории взрывопожароопасных, транспортных и промысловых судов осуществляется цинковыми протекторами. Если отсутствуют требования по обеспечению взрывопожарной безопасности (защита цистерн и резервуаров для воды), то применяют алюминиевые протекторы. Для защиты нефтепродуктопроводов и резервуаров от почвенной коррозии применяют магниевые и в небольшом количестве цинковые протекторы; в морской воде соленостью выше 10 ‰ наряду с магниевыми и цинковыми нашли применение также и алюминиевые протекторы. Для защиты трубопроводов в подземных и морских условиях нашли применение биметаллические магниево-цинковые протекторы [16,17]. Внешний магниевый слой служит для предварительной поляризации сооружения. Другой вид цинково-магниевого протектора предложен для защиты морских сооружений. В начальный период эксплуатации защищаемой конструкции, когда из-за высокого качества изоляции требуется небольшая сила тока, работает внешний цинковый слой протектора. По мере расхода цинка в работу вступает магниевый слой.

1.2. СОСТАВЫ И СВОЙСТВА ПРОТЕКТОРНЫХ СПЛАВОВ

Алюминиевые протекторные сплавы. Первые сведения о практическом применении алюминиевых протекторных сплавов появились в печати только в 1945 г. [18].

Исследованию электрохимических свойств алюминиевых протекторных сплавов посвящены отечественные и зарубежные работы [1,10,19-23]. В табл. 1.2 приведены основные сведения о химическом составе и свойствах алюминиевых протекторных сплавов, применяемых за рубежом (химический состав здесь и далее приводится в процентах по массе). Видно, что из-за отсутствия единообразных требований к протекторным сплавам имеет место большое количество составов сплавов как по числу легирующих элементов, так и по их содержанию. У многих сплавов отсутствуют данные по их химическому составу, хотя они имеют высокие электрохимические свойства. Анализ представленных материалов показывает, что КПИ протекторных сплавов изменяется в широком интервале от 50 до 95 %, токо-

отдача – от 1440 до 2830 (А·ч)/кг, потенциал – от –680 до –870 мВ. Основным легирующим элементом большинства протекторных сплавов на основе алюминия является цинк. Для сплавов этой системы имеются наиболее полные сведения как по свойствам, так и по содержанию вредных катодных примесей. Интерес к алюминиево-цинковым сплавам обусловлен простотой их приготовления в промышленных условиях и невысокой стоимостью.

Дополнительным легированием удалось повысить стационарные потенциалы сплавов системы *Al-Zn* от –680...–710 мВ до –730...–870 мВ и КПИ от 50 до 95 %. Однако даже при одинаковых составах сплавов был обнаружен значительный разброс по основным электрохимическим свойствам. Объяснить это можно отсутствием фактических данных о содержании примесных элементов в ряде сплавов и структурной неоднородностью литых протекторов, вызванной уровнем чистоты шихтовых материалов, а также условиями плавки и литья. Вместе с тем со всей очевидностью показано, что металлические катодные примеси, несущественно влияя на потенциал сплавов, повышают их саморастворение [1].

В нашей стране для защиты металлических сооружений и конструкций от коррозии нашли применение протекторы из алюминиевых сплавов систем *Al-Zn* и *Al-Zn-Mg* (табл. 1.3).

Исходя из опыта освоения производства и применения алюминиевых протекторов для широкого промышленного использования были рекомендованы протекторные сплавы различных марок: АЦ5, АМЦ-10 пч, АЛ1, АПЗ, АП4 [24].

Магниево-цинковые протекторные сплавы. Применение магниевых сплавов для защиты подводной части корпусов судов от коррозии известно с 1945 г. [27]. Поскольку первоначально в основу выбора составов протекторных сплавов была положена их коррозионная стойкость, то наибольшее внимание привлекли сплавы системы *Mg-Al-Zn-Mn*. Результаты исследований, направленных на изыскание составов магниевых протекторных сплавов, даны в работах [10, 20, 28, 29]. Применяемые протекторные сплавы, имея достаточно близкие содержания легирующих элементов (*Al*, *Zn*, *Mn*), отличаются содержанием катодных примесей (табл. 1.4).

Таблица 1.2

Химический состав (%) и усредненные электрохимические характеристики
алюминиевых протекторных сплавов по данным ведущих фирм капиталистических стран

Страна	Система сплавов	Легирующие элементы					Примеси не более			φ_c , мВ	КПИ, %	Q_{Φ} , (А·ч)/кг
		<i>Zn</i>	<i>Sn</i>	<i>Jn</i>	<i>Hg</i>	<i>Cd</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Si</i>			
Англия	<i>Al-Zn</i>	5,0-6,0	-	-	-	-	0,17	0,02	0,1	-680	50	1480
	<i>Al-Zn-Sn</i>	4,4	0,1	-	-	-	*	*	*	-820	80	2420
	<i>Al-Zn-Hg</i>	0,45	-	-	0,45	-	*	*	*	-810	95	2830
		*	*	*	*	*	*	*	*	-810	91	2730
		*	*	*	*	*	*	*	*	-740	60	1780
США	<i>Al-Zn-Jn-Cd</i>	0,5-5,0	-	0,005-0,05	-	0,005-0,05	0,13	0,01	0,1	-730	62	1740
		*	*	*	*	*	*	*	*	-820	90	2640
Япония	<i>Al-Zn</i>	4,4-5,5	-	-	-	-	0,17	0,02	0,1	-710	50	1440
	<i>Al-Zn-Jn</i>	1-5	-	0,02-0,1	-	-	0,1	0,005	0,05	-870	80	2300
	<i>Al-Zn-Jn-Cd</i>	0,5-5,0	-	0,005-0,05	-	0,005-0,05	0,13	0,01	0,1	*	80	*
	<i>Al-Zn-Sn</i>	0,5-10	0,05-1,0	-	-	-	0,13	0,01	0,1	*	*	*
ФРГ	*	*	*	*	*	*	*	*	*	-730	85	*

*Данные не приведены

Таблица 1.3

Химический состав (%) и усредненные электрохимические характеристики
алюминиевых протекторных сплавов [10, 25, 26]

Система	Легирующие элементы				Примеси, не более			— φ_n , мВ	КПИ, %
	<i>Zn</i>	<i>Sn</i>	<i>Zr</i>	<i>Mg</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Si</i>		
<i>Al-Zn</i>	4,0-6,0	-	-	-	0,10	0,01	0,10	700	75
<i>Al-Zn-Zr</i>	4,0-6,0	-	0,001-0,1	-	0,10	0,01	0,10	700	85
<i>Al-Zn-Mg</i>	9,0-11,0	-	-	9,0-11,0	0,10	0,01	0,10	680	75
<i>Al-Zn-Mg-Sn</i>	4,0-6,0	0,05-0,10	-	0,5-1,0	0,10	0,01	0,10	800	85

Таблица 1.4

Химический состав (%) и усредненные электрохимические характеристики
магниевого протекторного сплава

Страна	Легирующие элементы			Примеси, не более			КПИ, %	— φ_n , мВ
	<i>Al</i>	<i>Zn</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>		
СССР	5,0-7,0	2,0-8,0	0,15-0,50	0,003	0,004	0,001	60	1250
	7,5-9,0	2,0-3,0	0,15-0,50	0,03	0,10	0,01	40	1300
Англия	5,3-6,7	2,5-3,5	0,15	0,003	0,05	0,003	50	1300
	5,3-6,7	2,5-3,5	0,15	0,003	0,02	0,002	50	1300
Япония	5,3-6,7	2,5-3,5	0,15-0,60	0,003	0,02	0,001	55	1300
	5,3-6,7	2,5-3,5	0,15-0,60	0,03	0,05	0,003	45	1300
США	5,3-6,7	2,5-3,5	0,15	0,003	0,02	0,002	50	1300
ФРГ	5,8-6,2	2,8-3,2	0,3	0,003	0,006	Следы	55	1250

Опыт применения магниевого протектора для защиты металлоконструкций от морской коррозии показал, что в условиях эксплуатации сплавы системы *Mg-Al-Zn-Mn*, имея близкие значения рабочих потенциалов, существенно отличаются по КПИ (табл. 1.5). Лучшие характеристики имеют протекторы из сплава МЛ4вч (КПИ = 58,7 %, - φ_n =1230 мВ). Этот сплав был рекомендован в 1968 г. для широкого промышленного использования. Отличительной особенностью сплава МЛ4вч является жесткое

ограничение (в пределах 0,001-0,005 %) металлических катодных примесей (*Fe*, *Cu*, *Ni*).

Таблица 1.5

Результаты натурных испытаний магниевых протекторов [10]

Сплав	Длительность испытаний, сутки	Отрицательный потенциал $-φ_{п}$, мВ			КПИ, %	Состояние поверхности и характер анодного растворения
		Через 1 мес.	Через 6 мес.	В конце испытаний		
МЛ4	300	1290	1265	1250	36,8	Бугристая с глубокими язвами
МЛ4 _{вч}	228	1250	1230	1230	58,7	Гладкая
МЛ5	275	1260	1280	1285	43,8	Глубокие язвы по всей поверхности
МЛ5 _{вч}	223	1240	1230	1220	43,4	Бугристая с глубокими язвами

Цинковые протекторные сплавы. В отличие от алюминия и магния стационарный потенциал цинка в морской воде сдвигается в отрицательную сторону до $-0,82$ В. Цинк имеет небольшую склонность к саморастворению, которая падает до нуля вследствие образования на поверхности нерастворимого гидроксида $Zn(OH)_2$.

Под воздействием катодных примесей возрастает скорость образования на поверхности цинка плотного нерастворимого осадка, резко уменьшающего токоотдачу цинка. Склонность цинка к пассивации в условиях эксплуатации – основная причина, препятствующая широкому применению цинковых протекторов. Именно поэтому первый опыт применения протекторов из нелегированного цинка (середина 1930 г.), загрязненного примесями, оказался неудачным. Исследования анодного поведения нелегированного цинка различной чистоты показали, что катодные примеси, особенно железо, приводят к пассивации, снижению рабочего электроотрицательного потенциала и КПИ цинковых протекторов [6, 10, 20, 30-39]. По данным этих работ, в нелегированном цинке должно быть не более 0,0014 % *Fe*. Цинк такой чистоты имеет КПИ около 90 % и отрицательный потенциал 650-750 мВ. В литературе имеются материалы по составам двойных и многокомпонентных сплавов на основе цинка, рекомендованных в качестве протекторных материалов [35, 6, 10, 36, 20, 22, 34, 37-39]. В табл. 1.6 приведены химический

состав и основные электрохимические свойства цинковых сплавов, применяемых в отечественной и зарубежной практике. Видно, что основным элементом, легирующим цинк, служит алюминий. Различие в содержании алюминия в сплавах обусловлено тем, что в присутствии других легирующих элементов растворимость алюминия в твердом растворе изменяется. Отдельные легирующие элементы способствуют также увеличению максимально допустимого содержания примесей при сохранении стабильно высокой анодной активности цинковых протекторов.

В нашей стране на основании работ [1, 6, 10, 28, 30 и др.] рекомендованы для промышленного использования протекторные сплавы на основе цинка систем $Zn-Al$, $Zn-Al-Mn-Mg$ (табл. 1.7). При создании отечественных протекторных сплавов установлено, что их анодная активность не изменяется при содержании меди и свинца до 0,001 и 0,005 % соответственно. Максимально допустимое содержание железа зависит от состава сплавов и составляет 0,001-0,005 %.

Приведенные материалы по протекторным сплавам на основе алюминия, магния и цинка свидетельствуют о большом, часто неоправданном разнообразии их составов. Отдельные сплавы содержат трудно растворимые и токсичные элементы, т.е. не учтены технологические возможности их производства. Основная причина этого заключалась в том, что отсутствовал научно обоснованный комплексный подход к выбору составов протекторных сплавов, учитывающий не только электрохимические, но и технологические свойства и другие показатели. Вместе с тем в последние годы большое внимание уделяется разработке сплавов с заранее заданным комплексом физико-химических и других специфических свойств [40-46].

Значительный вклад в разработку принципов создания сплавов внесли Б.Б. Гуляев, В.М. Воздвиженский, М.В. Захаров и другие советские ученые.

Например, в работах [40,41] для выбора сплавов с различными основами использованы безразмерные критерии диаграмм состояния: растворимости α , сочетания β , распределения ω , а также температуры t , пористости δ , жидкотекучести λ . Кроме того, учитывают и другие особые свойства и характеристики. В работе [42] рассмотрены металловедческие основы легирования медных сплавов, обладающих высокой теплоэлектропроводностью и жаропрочностью.

Таблица 1.6

Химический состав (%) и усредненные электрохимические характеристики цинковых протекторных сплавов

Страна	Система	Легирующие элементы					Примеси, не более			КПИ, %	-φ _п , мВ	Q _ф , (А·ч)/кг
		<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Hg</i>	<i>Mn</i>	<i>Cd</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>			
СССР	<i>Zn-Al</i>	0,4-0,6	-	-	-	-	0,001	0,001	0,005	95	750	780
	<i>Zn-Al-Mn</i>	0,5-0,7	-	-	0,2-0,4	-	0,004	0,001	0,005	90	750	740
	<i>Zn-Al-Hg</i>	0,2-0,6	-	0,1-0,5	-	-	0,005	0,001	0,005	95	750	780
Англия	<i>Zn-Al-Cd</i>	0,1-0,5	-	-	-	0,025-0,15	0,005	0,005	0,006	95	780	780
	<i>Zn-Al-Cd-Si</i>	0,4-0,6	0,125	-	-	0,075	0,0014	0,005	-	95	770	780
США	<i>Zn-Al</i>	0,1	*	*	*	0,004	0,0014	0,005	0,006	95	810	780
	<i>Zn-Al</i>	0,3	*	*	*	0,006	0,0014	0,005	0,006	90	810	740
ФРГ	<i>Zn-Hg</i>	*	*	0,1-0,15	**	*	0,0014	0,002	***	95	730	780

* Данные не приводятся

В основу метода поиска рациональных по химическому составу жаропрочных сплавов положено исследование сплавов, расположенных на квазибинарных сечениях тройных и более сложных систем. Жесткие ограничения по содержанию металлических примесей в протекторных сплавах также не учитывали возможности производства. Особенно остро этот вопрос стоял для магниевых и цинковых протекторных сплавов, в которых содержание вредных примесей ограничено тысячными долями процента. Гарантии в обеспечении низкого содержания в сплавах металлических примесей и неметаллических включений отсутствовали, не были регламентированы также параметры плавки и литья.

Таблица 1.7

Химический состав (%) и усредненные электрохимические характеристики цинковых протекторных сплавов

Сплав	Легирующие элементы				Примеси, не более			$-\varphi_n$, мВ	КПИ, %	Токоотдача, (А·ч)/кг	
	<i>Al</i>	<i>Hg</i>	<i>Mn</i>	<i>Mg</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>			Q_r	Q_ϕ
ЦА-0,5пч	0,4-0,6	-	-	-	0,001	0,001	0,005	730	95	820	780
ЦАМп-06-03пч	0,5-0,7	-	0,1-0,3	0,1-0,3	0,004	0,001	0,005	730	95	820	780
ЦАРт-04-01	0,2-0,6	0,1-0,15	-	-	0,005	0,001	0,005	730	95	820	780

1.3. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ – ОСНОВ ПРОТЕКТОРНЫХ СПЛАВОВ

Протекторные сплавы в отличие от большинства конструкционных сплавов на основе алюминия, магния и цинка должны иметь пониженное содержание катодных примесей [1]. В связи с этим основная проблема при выплавке протекторных сплавов была связана с обеспечением предельно низких содержаний вредных примесных элементов.

Сопоставимый анализ фактического содержания примесных элементов в первичных чушковых металлах (*Al*, *Mg*, *Zn*) технической чистоты с известными ограничениями по предельно допустимому содержанию ка-

тодных примесных элементов для каждой основы протекторных сплавов позволяет сделать следующие выводы:

1. Для производства алюминиевых протекторных сплавов вполне пригодным является алюминий технической чистоты марки А85, в котором содержание *Fe*, *Si* и *Cu* гарантирует предельно допустимые концентрации этих примесных элементов в протекторах. Для возможности использования в производстве протекторов более доступных марок первичного алюминия, например марок А8, А7, более загрязненных *Fe* и *Si*, следует предусматривать рафинирование в ходе приготовления сплавов, обеспечивающее понижение содержания этих примесей до заданного уровня.

2. Для производства магниевых протекторных сплавов первичный магний технической чистоты марки МГ90 совершенно не пригоден, так как содержание в нем железа более чем на порядок превышает его предельно допустимую концентрацию в магниевых протекторах. Содержание *Si* в первичном магнии МГ90 также не отвечает требованиям стандарта на магниевые протекторные сплавы. Очевидно, что для магниевых протекторных сплавов следует применять магний повышенной чистоты, получаемый путем рафинирования магния МГ90 физическими или физико-химическими методами.

3. Для производства цинковых протекторных сплавов практически ни одна марка цинка технической чистоты не может быть использована из-за опасности загрязнения сплавов примесными элементами, особенно железом, сверх допустимых концентраций. Поэтому на начальной стадии освоения производства протекторов для приготовления сплавов системы *Zn-Al* использовали цинк высокой чистоты марки ЦВОО. Высокая стоимость и малый масштаб производства цинка ЦВОО, связанные со сложным и дорогостоящим процессом получения цинка высокой чистоты, служили большим тормозом в расширении объемов выпуска цинковых протекторов, а также снижали эффективность применения протекторной защиты. Очевидно, для приготовления цинковых протекторных сплавов следует применять менее дорогие и более доступные марки цинка (ЦВ, ЦО), обеспечивающие за счет специального легирования и рафинирования заданное качество цинковых протекторных сплавов.

Таким образом, для производства алюминиевых протекторных сплавов в качестве основы можно применять алюминий марки А85 либо алюминий марок А8, А7, рафинированный в ходе приготовления сплавов. Для получения магниевых протекторных сплавов в качестве основ может служить магний повышенной чистоты либо магний марки МГ90, рафинированный в ходе приготовления сплавов. Для цинковых протекторных сплавов в качестве основы следует применять цинк марок ЦВ и ЦО при условии его рафинирования и дополнительного легирования специальными элементами.

Помимо металлических примесей на коррозионные и протекторные свойства сплавов оказывают влияние неметаллические включения (водород, оксиды).

В зависимости от качества исходного сырья, аппаратурно-технологической схемы и условий производства первичные чушковые алюминий, магний и цинк основы протекторных сплавов получают различной степени чистоты. В ряде случаев из-за повышенной стоимости этих металлов высокой чистоты и малых объемов производства их использование в качестве основы протекторных сплавов сомнительно и существенно сдерживает объемы внедрения протекторной защиты. Особенно это касается магния и цинка высокой чистоты, получаемых в ограниченных масштабах, не удовлетворяющих потребность в этих металлах для изготовления протекторов.

В начальный период организации производства литых протекторов (до 1970 г.) основной упор делали на решение принципиальных вопросов, связанных с получением любыми средствами протекторных сплавов с заданными электрохимическими свойствами. Важность скорейшего налаживания производства протекторов была связана с огромными убытками, наносимыми коррозией металлоконструкциям, эксплуатирующимся в различных средах. В ряде случаев в ущерб экономике (использовали дефицитные и дорогостоящие металлы высокой чистоты) и свойствам (использовали металлы технической чистоты) была организована выплавка протекторных сплавов в ограниченных масштабах.

Современные способы получения высокочистых металлов можно условно разделить на методы предварительной очистки промежуточных соединений металлов, физические и физико-химические методы. Выбор метода

рафинирования диктуется физико-химическими свойствами *Al*, *Mg*, *Zn* и каждого примесного элемента в них, а также технико-экономическими показателями, главными из которых являются производительность, экономичность и надежность.

Рафинирование алюминия. Для получения алюминия высокой чистоты наиболее широко применяют электролитическое рафинирование алюминия технических марок, а также зонную плавку и дистилляцию [47-52]. Однако из-за высокой стоимости алюминия и сложности аппаратуры эти процессы экономически невыгодны для получения алюминия заданной протекторной чистоты. Для очистки алюминия от *Fe* и *Si* неприемлемы и способы рафинирования, основанные на степени химического сродства алюминия и элементов-примесей к *O*, *Cl*, *F*, *S* и *N*. Химическими методами (избирательным окислением, обработкой серой и хлором, хлоридами и т.п.) обеспечивается удаление из расплавов в виде химических соединений только примесей *Ca*, *Mg*, *Na* и *Mn* [53,54]. Из-за малой эффективности для очистки алюминия технических марок от *Fe* и *Si* нельзя применять ликвационные (отстаивание, вымораживание) и ликвационно-кристаллизационные (магний, цинк, марганец, ртуть, свинец) методы рафинирования [54]. Очевидно, указанные методы можно применять только как промежуточные при переплавке вторичных алюминиевых расплавов при обязательном условии дополнительного проведения операций электролитического рафинирования либо вакуумной дистилляции. Перспективным направлением, позволяющим использовать для приготовления протекторных сплавов технические марки алюминия, следует считать процессы, в которых операция легирования совмещается с рафинированием в одном акте. При этом наилучший эффект будет достигнут, если легирующий компонент, оставаясь в расплаве на заданном уровне, будет способствовать удалению из расплавов железа и кремния в виде сложных фаз [55-58].

При рафинировании алюминиевых расплавов от водорода и оксидных включений широкое распространение получили различные адсорбционные и неадсорбционные методы [64-71]. В работе [72] даны рекомендации по применению комплексной обработки расплавов, включающей флюсование, отстаивание и обработку гексахлорэтаном. Продувка расплава аргоном и обработка гексахлорэтаном оказались наиболее эффективными

среди других адсорбционных методов рафинирования. Как правило, наиболее эффективные методы дегазации обеспечивают и лучшую очистку расплавов от неметаллических включений. Так, в работе [73] отмечается, что уровень загрязненности алюминиевых расплавов ($\text{мм}^2/\text{см}^2$) снижается после фильтрации с 0,6 до 0,2, а при комбинированном рафинировании (фильтрация с вакуумированием) – до 0,08-0,1.

Представленный материал дает возможность обоснованно выбрать способ рафинирования алюминиевых протекторных сплавов от водорода и оксидных включений. Предпочтение следует отдать рафинированию расплавов с помощью гексахлорэтана с последующей фильтрацией через жидкие солевые фильтры.

Рафинирование магния. Современные методы рафинирования магния марки МГ90 делятся на физические и физико-химические. К физическим относятся зонная плавка и выращивание монокристаллов [59, 60], дистилляция и ректификация [61, 62], а также вакуумная сепарация во всех ее вариантах [63]; к физико-химическим – электрохимическое рафинирование [74, 75] и рафинирование с помощью металлов и их соединений [76, 77, 89], вступающих в химическое взаимодействие с примесями.

Физические методы рафинирования позволяют получить магний с очень низким содержанием примесей. Однако малая производительность, сложность аппаратурно-технологического оформления и высокая стоимость получаемого металла препятствуют промышленному внедрению этих методов для производства магния - основы протекторных сплавов. По этим же причинам не нашел широкого применения и метод электролитического рафинирования магния, разработанный в настоящее время в лабораторном масштабе [75].

Наиболее предпочтительным и перспективным является метод рафинирования магния и его сплавов с помощью металлов и их соединений, таких как *Mn, Zr, Ti, Be, Co, Cr, Si, W* и др. Общим для этого метода является то, что вводимая в магний присадка взаимодействует с примесями магния, образуя осаждающиеся на дно, сложные интерметаллические соединения. Возможность применения той или иной присадки для рафинирования обуславливается ее рафинирующей способностью и величиной растворимости в магнии. Большое значение при этом имеет стоимость, дефицитность и характер введения присадки в магний, а также ее влияние на изменение

свойств магния. Наиболее полно этим требованиям отвечают *Mn*, *Zr* и *Ti* [76, 90]. Использование этих металлов в качестве рафинирующих присадок облегчается тем, что такие элементы, как марганец и цирконий, являются положительными легирующими добавками в магнии и присутствуют в большинстве промышленных сплавов систем *Mg-Al-Zn-Mn*, *Mg-Mn*, *Mg-Zn-Zr*.

Титан как рафинирующая присадка все большее применение для очистки магния находит благодаря своей незначительной растворимости в магнии и высокой рафинирующей способности. Простота введения титана в магний, высокая эффективность и надежность процесса очистки служат основанием для более широкого его применения в качестве рафинирующей добавки не только по отношению к магнию, но и к магниевым сплавам различных систем.

Вопросу рафинирования магния различными металлическими присадками посвящено большое количество зарубежных и отечественных работ, большинство из которых ограничивается лишь указаниями о возможности применения этого метода. Так, в патенте США [77] отмечается возможность удаления железа из магния с помощью бериллия. На применение хрома, молибдена, кремния для очистки магния и его сплавов от железа указывает английский патент [78]. В патенте Франции [79] указывается на применение кобальта для очистки магния от железа. В отечественных работах имеются лишь краткие сведения по очистке магния от железа с помощью бериллия [91]. При этом отмечается, что в очищенном магнии остается до 0,008 % *Be*, отрицательно влияющего на некоторые свойства магния. Этим практически исчерпываются сведения о применении бериллия, молибдена, кремния, кобальта и других металлов для очистки магния. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что очистка магния сопровождается загрязнением его присадками (кремнием, бериллием и др.), а также трудностью введения тугоплавких металлов (молибдена, вольфрама и др.) в магний, их высокой стоимостью и дефицитностью. Наиболее широко представлены сведения о применении марганца, циркония и титана для очистки магниевых расплавов. Еще в 1928 г. Бэк и другие исследователи установили, что расплав магния, предварительно пересыщенный марганцем, при отстаивании всегда приводит к снижению содержания железа до нескольких тысячных долей процента [92, 93]. На возможность применения марганца для удаления железа из магния указывается также в работе

[94]. Из отечественных работ по рафинированию магния от железа с помощью марганца наиболее известны [80, 81, 91, 95, 96].

По вопросу механизма рафинирования магния от железа с помощью марганца существуют различные мнения. Бэк [92] утверждает, что избыточный марганец при последующем охлаждении выделяется и взаимодействует с железом либо химически, либо механически, ликвидировав вместе с ним на дно аппарата. Аналогичного взгляда придерживается В.М. Гуськов [95], отмечая, что удаление железа из магния происходит благодаря образованию интерметаллических соединений между железом и марганцем, нерастворимых в магнии и ликвидирующих на дно аппарата. Фоке [97, 94] и Я.А. Центер [80] считают, что удаление железа из расплава происходит в результате кристаллизации интерметаллических соединений алюминий-марганец, которые увлекают за собой железо. При этом железо вместе с марганцем и алюминием выделяется в виде тройного или более сложного соединения. А.П. Беляев высказывает мнение, что алюминий связывает железо и марганец в соединения состава $(Fe,Mn)Al_3$ и $(Fe,Mn)Al_6$, осаждающиеся при охлаждении. Подтверждением этому является то, что введение даже 0,1 % Al в сплав магний-марганец приводит к снижению содержания железа до 0,002 % [91], в то время как при отсутствии алюминия содержание железа падает лишь до 0,006 % [95]. Указанный метод рафинирования, являясь эффективным для удаления железа из магниевых сплавов системы $Mg-Al-Zn$, практически не дает желаемого эффекта по очистке для сплавов системы $Mg-Mn$. Кроме того, в работах отсутствуют данные об очистке магния от других металлических примесей с помощью марганца.

О применении циркония в качестве рафинирующей присадки к магнию имеются сведения в зарубежной и отечественной литературе. Так, в патенте США [82] указывается на возможность очистки магния тетрахло-ридом циркония. В патентах Франции [83, 84] предлагается вводить в магний строго дозированное количество циркония из расчета удаления только вредных примесей. При этом избыток циркония в очищенном магнии может быть снижен до 0,01 % путем продувки через магний углеводородов [84]. Японские исследователи [85] установили, что Fe , Mg , Si и Al хорошо удаляются из магния с помощью циркония. При этом между цирконием и примесями образуются интерметаллические соединения, уменьшающие растворимость циркония в расплавленном магнии за счет их осаждения из

расплава. Из отечественных следует отметить работы А.П. Беляева [91], Ф.А. Борина [86]. В работе [91] цирконий вводили в магний в количестве 0,75 % в виде металлического порошка при 800 - 835 °С. Последующее охлаждение до температуры литья приводило к снижению железа до 0,005 % при остаточном содержании циркония ~ 0,1 %. Снижения содержания других примесей не наблюдалось. В работе [86] цирконий вводили в магний в виде фторцирконата калия. Показано, что для очистки магния от железа достаточно ввести 0,1 % Zr . Приведенные в работе [98] данные по очистке магния от примесей с помощью фторцирконата калия показывают слабую эффективность очистки магния от железа. Делается вывод, что применение данного метода рафинирования является нецелесообразным. Противоречивые результаты, полученные в работах [86, 98], можно объяснить применением различной температуры рафинирования. Очевидно, при 700 °С фторцирконат калия практически не восстанавливается и не участвует в процессе очистки [98]. Недостаток применения металлического циркония и тугоплавких соединений циркония для рафинирования связан с необходимостью перегрева магния.

Более поздними работами А.А. Лебедева и А.Д. Аникиной подтверждена возможность очистки магния с помощью циркония [99, 100]. При этом для снижения температуры введения циркония в магний и повышения эффективности очистки предлагается вводить цирконий в виде смеси фторцирконата калия с хлоридами и фторидами щелочных и щелочноземельных металлов. Аналогичного взгляда придерживаются В.С. Астаулов с соавторами [101], предлагая для увеличения эффективности очистки магниевых сплавов обрабатывать жидкий расплав смесью солей на основе фторцирконата калия, содержащей до 35 % фтористого марганца или до 25 % криолита. В работе В.М. Бабкина [102], изучившего растворимость циркония в жидком магнии и сплаве МГС-5, сделана попытка исследовать взаимодействие некоторых примесей с цирконием. Представленный материал по очистке магниевых расплавов с помощью циркония не отвечает на целый ряд вопросов, касающихся его взаимодействия с примесями магния, технологии рафинирования, а также формы и количества циркония, необходимого для получения магния высокой чистоты с минимальным содержанием циркония.

Внимание к титану как рафинирующей присадке было обращено в период развития магниетермического способа получения титана. Согласно патенту США [87], через расплавленный магний с флюсом пропускают пары $TiCl_4$ в количестве 0,25-0,75 % от веса магния. Образующийся от взаимодействия с магнием титан осаждается на дно, увлекая за собой примеси. Таким способом удалось уменьшить содержание железа с 0,027 до 0,002 %, марганца с 0,044 до 0,027 % и алюминия с 0,004 до 0,001 %. В японских патентах указывается на возможность очистки магния от железа и кремния о помощью тетрахлорида титана [88] и фтортитаната [89]. Сущность очистки фтортитанатом заключается в том, что K_2TiF_6 в жидком магнии распадается на KF и TiF_4 . Пары TiF_4 , проходя через магний, реагируют с ним, образуя титан и MgF_2 . Свежеобразованный мелкодисперсный титан сорбирует примеси из магния и оседает на дно.

Большой вклад в развитие исследований в области рафинирования магния с помощью титана сделали советские исследователи В.В. Родякин, А.Ф. Вихарев с соавторами [103, 104-106] и В.В. Сергеев с В.В. Диковым [107-109]. В указанных работах рассматривается эффективность очистки магния от примесей, в основном от железа, при обработке магния парами $TiCl_4$ [105], лигатурой низших хлоридов титана [103], отходами титановой губки [107, 108], а также фильтрацией магния через титановую губку [104]. При этом наилучшие результаты были получены при обработке магния отходами титановой губки, введенной в слой расплавленных хлоридов, с последующим перемешиванием, а также низшими хлоридами титана. По данным В.В. Родякина и А.Ф. Вихарева, очистка магния идет в основном от Fe и Si и объясняется тем, что мелкодисперсный титан, обладая геттерной способностью, сорбирует указанные примеси из магния, которые осаждаются на дно. В.В. Сергеев и В.В. Диков отмечают, что удаление примесей из магния с помощью титана объясняется образованием нерастворимых в магнии твердых растворов и интерметаллических соединений между титаном и примесями магния, осаждающихся на дно аппарата. При этом отмечается, что очистка магния идет в основном от Fe , Mn , Si и Al .

Отмеченные противоречия в оценке эффективности очистки магния от примесей, очевидно, можно объяснить различной степенью чистоты исходного магния и применением различных методик эксперимента. Так, в работах [87, 106, 109] очистке подвергался магний с различным исходным содержанием примесей и различной навеской титана.

Следует отметить, что получение магния-восстановителя высокого качества осуществлялось в лабораторном (В.В. Сергеев, В.В. Диков) и опытно-промышленном масштабах (В.В. Родякин, А.Ф. Вихарев). Причем В.В. Сергеев и В.В. Диков все исследования по очистке магния проводили в инертной атмосфере на специальной лабораторной установке, в связи с чем полученные результаты требуют проверки для условий открытой тигельной плавки, наиболее приемлемой для промышленного производства магния высокой чистоты. Кроме того, учитывая специфические требования, предъявляемые к качеству первичного магния, многие вопросы, касающиеся очистки магния с помощью титана, нуждаются в более глубоком исследовании и развитии. В частности, в вышеуказанных работах не разбирался вопрос качества первичного чушкового магния высокой чистоты по содержанию металлических и неметаллических примесей, внешнему виду и структуре магния, остаточному содержанию титана в магнии и ряду и других показателей. Что касается использования титана для повышения чистоты магниевых сплавов, то имеются лишь сведения о проведении поисковых экспериментов по очистке сплава МГС5, выполненных в лабораторных масштабах под аргоном [107], и не подтвержденные экспериментальными материалами предположения о возможности очистки магниевых сплавов от железа с помощью титана [110].

Для удаления из магниевых расплавов неметаллических примесей применяют продувку инертными и активными газами, обработку солями, флюсами и гидридообразующими веществами, отстаивание с подмораживанием расплава, плавку в инертной среде, ультразвуковую обработку и др.

Наибольшее распространение получили методы дегазации, основанные на обработке магния хлором и флюсами. Обработка магния хлором приводит к образованию хлористого магния, дегазирующее действие которого [111, 112] сводится к растворению в нем водорода и совместном удалении его из расплава. Кроме того, жидкий хлористый магний может обволакивать оксиды, на поверхности которых удерживаются пузырьки водорода, и, нарушая коллоидное равновесие, заставлять укрупненные частицы вместе с пузырьками газа удаляться из металла. Дегазация магния хлором дает хорошие результаты особенно при совместной обработке с четыреххлористым углеродом [113, 114]. Хлор и фосген, образующиеся при

использовании таких смесей, весьма токсичны, вследствие чего этот метод находит ограниченное применение. Данных о дегазирующем действии флюсов очень мало. Имеются лишь указания на то, что сплав МЛ5, приготовленный в производственных условиях, показал снижение количества газа в процессе рафинирования на $35 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ сплава [67]. Поскольку хлористый магний является основной составляющей хлоридных флюсов, возможно, что механизм дегазации магния флюсами такой же, что и в работе [112]. Вероятно, и в этом случае хлористый магний, удаляясь, уносит из расплава оксиды и молекулярный водород. Отмечая роль хлористого магния в процессе дегазации магния, Kurfman [115] и Drossel [116] указывают, что при повышении концентрации хлористого магния во флюсе дегазирующий эффект будет повышаться. В ряде случаев для введения элементов в расплав или для его модифицирования магний обрабатывают неорганическими (BCl_3 , MnCl_2 , ZnCl_2 , FeCl_3 и др.) и органическими (CCl_4 , C_2Cl_6 , $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$) соединениями хлоридов. При их действии происходит не только рафинирование магния за счет образующегося по реакции хлористого магния, но и легирование или модифицирование расплава [67]. Недостатком указанного метода дегазации является гигроскопичность большинства хлоридов и загрязнение магния металлами, восстановленными из хлоридов.

Рафинированию магния от оксидных и хлоридных включений посвящено большее количество исследований [76, 66, 117-119]. Указывается, что рафинирование магния от оксидных и хлоридных включений происходит за счет их совместного осаждения при обычном отстаивании или флюсовании.

В связи с разработкой процессов глубокого рафинирования магниевых расплавов от металлических примесей с помощью присадок титана, циркония и марганца встает вопрос об изучении действия этих присадок на водород и оксидные включения.

Обзор современных представлений о способах рафинирования магния со всей очевидностью показывает необходимость всестороннего и углубленного изучения закономерностей процесса рафинирования магния от вредных металлических примесей и неметаллических включений с учетом требований, предъявляемых к чистоте магния - основы протекторных спла-

вов, с целью получения магниевых протекторных и конструкционных сплавов различного назначения.

Рафинирование цинка. Для получения цинка с низким содержанием примесей в настоящее время применяют ликвационное, кристаллизационное и электрохимическое рафинирование, рафинирование дистилляцией и ректификацией, электролиз цинкосодержащих растворов, амальгамный метод и зонную перекристаллизацию.

Ликвационно-кристаллизационное рафинирование находит применение для очистки от *Fe*, *Pb*, *Sn*, *As* и *Sb*. Способ основан на использовании в качестве рафинирующих присадок металлов, которые при взаимодействии с примесями цинка образуют тугоплавкие фазы (интерметаллические соединения, твердые растворы и т.п.), ликвидирующие вследствие разницы в плотностях вновь образуемых фаз и расплава. По данным, приведенным в работе [120], для удаления из цинковых расплавов *As* и *Sb* используют металлический натрий, магний и алюминий, а также различные по составу смеси магния и алюминия. Повышение содержания *Fe* и *Pb* в исходном цинке снижают степень удаления *As* и *Sb* из него, вследствие чего ликвационно-кристаллизационному рафинированию должно предшествовать ликвационное рафинирование цинка от железа и свинца.

В работах [97, 21] приводятся данные о рафинировании электротермического цинка от *Fe* и *As* алюминием. Содержание железа удалось снизить до 0,06 %. Одновременно происходило снижение содержания мышьяка с 0,01 - 0,02 до 0,001 %. Удовлетворительные результаты получены при очистке цинка от примесей при совместном введении в расплав магния и алюминия [121]. В целях комплексной очистки цинка от *Fe*, *Pb*, *As* и сурьмы рекомендуется двухстадийная очистка [122].

Для очистки цинка от *Fe*, *Pb*, *Cu* и других примесей находят применение электролитические и электрохимические методы рафинирования расплавов [36, 120]. Очистка цинка в солевых расплавах $ZnCl_2 - KCl$ с переносом цинка с анода на катод и накоплением примесей в анодном металле не исключает возможного перехода в катодный металл железа и меди по мере их накопления на аноде. Лучшие результаты по очистке цинка от примесей получаются при введении в процесс стадии катодного рафинирования. Эффективность катодно-анодного рафинирования цинка с применением в качестве электролита солевой смеси $NaCl-KCl$ существенно по-

вышается при предварительном введении в цинк металлов (*Al*, *Mn*), образующих с примесями наиболее прочные интерметаллиды (*MnFeAl*, *MnPbAl*, *MnCu₂Al*) [123].

Полученные результаты указывают на возможность очистки расплавов от железа и других примесей при некотором насыщении цинка алюминием и марганцем. Для получения цинка высокой чистоты, особенно по содержанию примесей *Fe* и *Pb*, вышеописанные способы рафинирования малоэффективны и практически не применяются. В настоящее время цинк высокой чистоты может быть получен ректификацией с использованием различных схем переработки цинка [136, 120, 124, 125], электролизом цинксодержащих растворов, амальгамным методом [120] и зонной перекристаллизацией [126].

Несмотря на высокий рафинирующий эффект, эти способы рафинирования из-за низкой производительности, дороговизны и сложности аппаратурно-технологической схемы применяют в ограниченном масштабе.

Очевидно, ни один из вышерассмотренных способов не может обеспечить в достаточном количестве многотоннажное производство цинковых протекторных сплавов высокой чистоты.

Наиболее перспективным направлением, обеспечивающим получение цинка и цинковых сплавов высокой чистоты, следует считать ликвационно-кристаллизационные процессы рафинирования с помощью элементов присадок [36, 44, 127-129]. При использовании в шихте первичного цинка доступных марок ЦВ, ЦО для получения цинковых протекторных сплавов высокой чистоты следует сочетать процессы легирования расплавов с их очисткой от вредных катодных примесей.

Для удаления из цинковых расплавов водорода и оксидных включений применяют обработку расплавов инертными и активными газами, солями и флюсами. Из неадсорбированных методов нашли применение способы рафинирования с помощью отстаивания и вымораживания.

Из инертных газов чаще всего используют азот, аргон, из активных — хлор. По сравнению с инертными газами пузырьки хлора более эффективны с точки зрения удаления из расплава неметаллических включений. Например, при продувке цинк-алюминиевых расплавов хлором процесс химического и физического взаимодействия хлора с цинком протекает по следующей схеме:

1. Пузырьки хлора, введенного в расплав, в первую очередь, взаимодействуют с цинком и алюминием по реакциям: $Zn + Cl_2 \rightleftharpoons ZnCl_2$; $2Al + 3Cl_2 \rightleftharpoons 2AlCl_3 \uparrow$. Образующийся хлористый цинк ($t_{пл.} \sim 262^\circ C$), адсорбирующий неметаллические оксидные включения, повышает эффективность очистки расплава от них. Образующийся хлористый алюминий благодаря высокой упругости пара превращается в пар ($t_{кип} \sim 180^\circ C$), пузырьки которого действуют подобно пузырькам рафинирующего газа. При обработке хлором цинковых сплавов, содержащих алюминий и магний, образующийся хлористый цинк может частично вступать с ними во взаимодействие по реакциям: $3ZnCl_2 + 2Al \rightleftharpoons 2AlCl_3 \uparrow + 3Zn$; $ZnCl_2 + Mg \rightleftharpoons MgCl_2 + Zn$.

Образующийся хлористый алюминий может способствовать также разрушению оксидов цинка за счет протекания реакции: $2AlCl_3 + 3ZnO \rightleftharpoons Al_2O_3 + 3ZnCl_2$.

2. Часть хлора вступает в реакцию с растворенным водородом с образованием хлористого водорода ($Cl_2 + 2H \rightleftharpoons 2HCl \uparrow$), который при рафинировании также находится в расплаве в парообразном состоянии и действует как рафинирующий газ.

3. Парообразный хлор, не успевший прореагировать, оказывает на расплав то же действие, что и пузырьки рафинирующего газа. Таким образом, продувка цинкового расплава хлором обеспечивает более эффективное удаление из расплава водорода и способствует за счет флотационных процессов выносу на поверхность расплава взвешенных неметаллических включений.

Обработка цинкового расплава солями является наиболее распространенным способом рафинирования. В качестве солей используют $ZnCl_2$, NH_4Cl . Хлористый цинк при температуре плавления и рафинирования цинковых расплавов находится в жидком состоянии и адсорбирует оксидные включения, а также вступает во взаимодействие с магнием и алюминием, содержащимися в цинковом сплаве, с образованием хлористого алюминия: $3ZnCl_2 + 2Al \rightleftharpoons 2AlCl_3 + 3Zn$. Хлористый аммоний находится в расплаве при температуре рафинирования в парообразном состоянии и при взаимодействии с оксидом цинка образует на поверхности

расплава легкоплавкий флюс $ZnCl_2 \cdot NH_3$ по реакции:
 $2NH_4Cl + ZnO \rightleftharpoons (ZnCl_2 \cdot NH_3) + NH_3 \uparrow + H_2O$. Избыточное количество парообразного хлористого аммония, не успевшего прореагировать с оксидом цинка, при всплывании обеспечивает удаление из расплава водорода и неметаллических включений. Недостатком $ZnCl_2$ и NH_4Cl , применяемых при рафинировании цинковых сплавов, является их гигроскопичность.

Имеются сведения о применении органических хлоридов CCl_4 , C_2Cl_6 , $C_2H_2Cl_4$ для рафинирования цинковых сплавов [130, 131]. Они практически не гигроскопичны, не дефицитны и обладают большой рафинирующей способностью. Наибольший интерес представляет гексахлорэтан (C_2Cl_6), температура возгонки которого $\sim 185,5$ °С. При повышенных температурах гексахлорэтан разлагается на тетрахлорэтилен (C_2Cl_4) и хлор. В основе рафинирования гексахлорэтаном лежит реакция его взаимодействия с расплавом: $C_2Cl_6 + Zn \rightleftharpoons C_2Cl_4 \uparrow + ZnCl$. Образовавшийся тетрахлорэтилен (C_2Cl_4) находится в расплаве в парообразном состоянии ($t_{кип} \sim 121$ °С) в виде пузырьков, которые как и рафинирующие газы адсорбируют и поглощают растворенный водород и увлекают его к поверхности расплава. В случае использования C_2Cl_6 для рафинирования цинк-алюминиевых сплавов возможна термическая диссоциация части гексахлорэтана $C_2Cl_6 \rightarrow C_2Cl_4 + Cl_2$, а также протекание реакций: $3C_2Cl_6 + 2Al \rightleftharpoons 3C_2Cl_4 \uparrow + 2AlCl_3 \uparrow$.

Образующиеся в результате этих реакций газообразные продукты с учетом не прореагировавшей части гексахлорэтана обеспечивают удаление из расплава водорода и взвешенных неметаллических включений.

При плавке цинковых сплавов применяются активные легкоплавкие флюсы, состоящие в основном из $ZnCl_2$ и NH_4Cl [77, 132]. Взаимодействие хлористого аммония с оксидом цинка, находящимся в густых окисленных шлаках, происходит с разрушением пенообразного состояния шлаков и образованием на поверхности расплава дополнительного количества легкоплавкого флюса ($ZnCl_2 \cdot NH_3$). Легкоплавкий флюс образуется также при взаимодействии хлористого аммония с цинком: $2NH_2Cl + Zn \rightleftharpoons (ZnCl_2 \cdot NH_3) + H_2 \uparrow + NH_3 \uparrow$

Применение двойного флюса обеспечивает лучшие результаты по рафинированию расплавов от водорода и взвешенных неметаллических включений. Для понижения потерь алюминия, а особенно магния и лития в процессе рафинирования цинковых сплавов, в состав флюсов вводят $AlCl_3$, $MgCl_2$, $LiCl$, Na_3AlF_6 [36].

Имеются сведения [36] о разработке специальных флюсов для рафинирования и дегазации цинка и сплавов на его основе, содержащих в своем составе канифоль, смолу хвойных деревьев, битум, парафин, стеарин и другие компоненты.

Эффективность рафинирования расплавов повышается при применении комбинированных методов рафинирования, т.е. при сочетании двух известных методов, например, обработки расплава хлористыми солями (флюсами) и продувки инертными или активным газами; обработки флюсами и фильтрации и т.п.

1.4. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОТЕКТОРНЫХ СПЛАВОВ

При выплавке несложных по составам протекторных сплавов, имеющих довольно узкие интервалы по содержанию легирующих компонентов и жесткие ограничения по предельно допустимой концентрации примесных элементов, особое значение должны приобретать не только выбор марок шихтовых материалов и последовательность введения компонентов в расплав, но и возможность проведения комплексного рафинирования расплавов от металлических примесей и неметаллических включений.

В начальный период освоения технологии выплавки протекторных сплавов основное внимание уделяли выбору марок шихтовых материалов, обеспечивающих заданный состав сплава. В этот период практически не нашли применения способы, обеспечивающие в ходе приготовления сплавов повышение чистоты расплавов по содержанию металлических примесей, газов и неметаллических включений.

Алюминиевые протекторные сплавы получали в индукционных печах типа ИАТ и тигельных электропечах с использованием в шихте алюминия марки А85. Магниевого протекторные сплавы готовили в индукционных печах типа ИГТ и тигельных электропечах типа СМТ. Для приготовления магниевых сплавов использовали высокочистые дистилляционные магний и магний-цинковые сплавы, а также магний марки МГ90. В

последнем случае проводили очистку магниевых расплавов от железа присадками металлического марганца. Принятая для опытно-промышленных условий технология приготовления магниевых протекторных сплавов высокой чистоты (МЛ4вч, МЛ16вч, МЛ16пч) препятствовала расширению объемов их промышленного производства из-за высокой стоимости и дефицитности дистилляционного металла, а также нестабильного качества сплавов по содержанию примесных элементов при использовании марганца в качестве рафинирующей присадки.

Цинковые протекторные сплавы готовили в тигельных и индукционных печах [36]. В связи с дефицитом и высокой стоимостью цинка ЦВОО при производстве опытно-промышленных партий цинковых протекторов использовали чушковой электролитический цинк с содержанием железа, меди и свинца до 0,001, 0,005 и 0,005 %, соответственно. Для этого на заводах-изготовителях предпринимали дополнительные технологические приемы, связанные с определенными затратами, удорожающими производство цинка. Например, для обеспечения в катодном цинке содержания до 0,001 % *Fe* проводят более глубокую очистку цинковых растворов от железосодержащих соединений [120]. Снижение концентрации свинца в катодном цинке достигается введением в цинковый электролит комплексобразующих соединений стронция или заменой свинцовых анодов на аноды из других сплавов [134]. Однако и в этом случае доля плавок цинка (данные по заводу "Электроцинк" и лениногорскому полиметаллическому комбинату – изготовителям протекторов) с содержанием железа и свинца до 0,001 и 0,005 % все же крайне незначительна – (7-10%) и (3-5 %), соответственно.

Поэтому для изготовления протекторных сплавов высокой чистоты осуществляли выборку качественного чушкового цинка, вплоть до его завозки с других цинковых заводов, а при выплавке сплавов в индукционных канальных (типа ИЦ) и тигельных (типа ИЛТ) печах принимали меры, предотвращающие загрязнение цинковых расплавов примесными элементами, и особенно железом. Цинковые сплавы выплавляли в предварительно промытой печи ИЦ20, используемой для приготовления чушкового цинка. По мере разлива сплава в печь периодически подгружали чушковой цинк вместе с расчетным количеством алюминия [36, 135]. Анализ качества цинковых протекторных сплавов, выплавляемых в этот период,

свидетельствовал об отсутствии надежной стабильной технологии, обеспечивающей получение качественных сплавов на основе цинка [135]. Брак по химическому составу сплавов достигал 30 %. Существующая технология, кроме этого, не давала возможности готовить более сложные по составу сплавы и использовать для приготовления протекторных сплавов катодный цинк вместо чушкового.

Представленные материалы свидетельствуют о необходимости разработки технологических процессов, обеспечивающих получение в промышленных условиях магниевых и цинковых протекторных сплавов высокой чистоты как по содержанию металлических примесей, так и газов и неметаллических включений с учетом возможности использования в шихте магния-сырца и катодного цинка.

1.5. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛИТЫХ ПРОТЕКТОРОВ

В связи с конструктивными особенностями протекторов, имеющих монтажные отверстия либо закладную стальную арматуру, способ литья оказался наиболее доступным и экономически выгодным при их изготовлении в сравнении с прессованием, ковкой или прокаткой. В пользу литья служит и тот факт, что в деформируемом металле из-за концентрации вторичных структурных составляющих на отдельных участках усиливается в сравнении с литым металлом электрохимическая гетерогенность, приводящая к снижению КПИ и срока службы протекторов.

Конструкция и типоразмеры литых протекторов. Конструкция, типоразмеры протекторов, количество и схемы их размещения на защищаемых металлоконструкциях определяются многообразными условиями эксплуатации. Выбор конструкции и типоразмеров протекторов проводят с учетом обеспечения требуемого срока службы систем протекторной защиты, оптимальной зоны защитного действия протекторов с учетом относительно равномерного распределения потенциала в период заданного срока службы системы защиты, удобством монтажа и демонтажа протекторов [1, 6, 10, 24].

По конструктивному исполнению протекторы подразделяются на литые со стальной арматурой, с контактным стержнем (втулкой) и монтажными отверстиями, с контактным стержнем. Ниже приведены основные типы протекторов из алюминиевых (18 шт.), магниевых (14 шт.) и цинковых (7 шт.) сплавов, применяемых в нашей стране для защиты ме-

таллоконструкций от морской (табл. 1.8) и почвенной (табл. 1.9) коррозии. Каждый тип протектора обозначается цифрой, которая указывает массу протектора (округленно), и четырьмя буквами: П (протектор), К (короткозамкнутый), Р (регулируемый), П (подвесной), О (одиночный), К (концевой), Л (линейный); четвертая буква – основа сплава (А – алюминиевая, М – магниевая, Ц - цинковая).

Таблица 1.8

Типоразмеры протекторов для защиты металлоконструкций от морской коррозии [24, 26].

Основа сплава	Тип протектора
Алюминий	П-КОА-4, П-КОА-10, П-КЛА-15, П-ККА-13, П-КОА-1, П-КОА-3, П-КОА-5, П-КОА-8, П-КОА-12, П-КОА-20, П-РОА-5, П-РОА-9, П-РОА-10, П-РОА-11, П-ПОА-15, П-ПОА-30, П-ПОА-45, П-ПОА-60
Магний	П-КОМ-10, П-НKM-6, П-НKM-12, П-НKM-14, П-НLM-63, П-КОМ-3, П-КОМ-6, П-РОМ-0,8, П-РОМ-3, П-РОМ-6, П-РОМ-7, П-ПОМ-10, П-ПОМ-30, П-ПОМ-60
Цинк	П-КОЦ-5, П-КОЦ-10, П-КОЦ-15, П-КОЦ-18, П-КОЦ-36, П-НОЦ-5, П-НОЦ-18

Таблица 1.9

Типоразмеры магниевых протекторов для защиты металлоконструкций от почвенной коррозии [2, 9, 136, 137]

Тип протектора	Область применения
ПМ5, ПМ10, ПМ20	для защиты газонефтепродуктопроводов
ПМР-5, ПМР-10, ПМР-20	для защиты стальных резервуаров

Для обеспечения эффективной и стабильной работы протекторов типа ПМ их устанавливают в специальный активатор. При этом достигается более высокий (по абсолютной величине) и стабильный во времени потенциал протектора, устраняется образование на поверхности протектора трудно растворимых осадков, достигается равномерное растворение протектора по всей поверхности, снижается переходное сопротивление про-

тектор - грунт. Активатором служит смесь, состоящая из 25 % эпсомита, 25 % строительного гипса и 50 % бентонитовой глины. Протектор с подключенным к нему проводником вместе с порошкообразным активатором помещают в хлопчатобумажный мешок. Технология изготовления упакованных протекторов типа ПМ10У изложена в работах [138].

За рубежом также применяют достаточно широкий типоразмерный ряд протекторов [1, 6, 9, 10]. Например, в США для защиты от морской и почвенной коррозии металлических опор, свай, колонн, цистерн, нефте- и газопроводов и др. стационарных сооружений и конструкций применяют 35 типов протекторов, в том числе из сплавов на основе магния – 8, алюминия – 14 и цинка – 13. В Великобритании применяют 88 типоразмеров, в том числе из сплавов на основе магния – 21, алюминия – 43, цинка – 24. В Японии, ФРГ, Норвегии и Дании применяют также довольно широкий ассортимент типоразмеров. При всем многообразии типов протекторов задачи с их помощью в различных странах решались относительно одинаковые. Это свидетельствует о возможности создания и применения унифицированных типов протекторов, удовлетворяющих техническим требованиям, вытекающим из условий их производства и эксплуатации в морской воде и почве.

Технология изготовления литых протекторов. Первоначально протекторы изготавливали литьем в разъемные песчано-глинистые и металлические формы. Однако низкое качество литых протекторов и большая трудоемкость их изготовления, значительное количество возвратных отходов (элементы литниковых систем, прибыли) и повышенный процент брака, а также неудовлетворительные; санитарно-гигиенические условия труда показали, что отливка такого простого изделия как протектор этими способами литья неоправданна. Например, использование вертикального разъемного кокиля для отливки протекторов не обеспечивало достаточно хорошего контакта стальной арматуры с материалом протектора из-за осевой газоусадочной рыхлоты в центральной части отливки [36, 76, 135, 139].

Кроме того, кокиль служил источником сильного теплоизлучения, что особенно при его массе 150-200 кг существенно ухудшало санитарно-гигиенические условия труда. При литье в песчано-глинистые формы из-за низкого качества поверхности протектора была предусмотрена механиче-

ская обработка поверхности, вследствие чего и с учетом других известных недостатков этот способ получения отливок оказался неэффективным. Учитывая геометрическую простоту и массу протекторов, а также опыт получения отливок простой формы в металлических вытряхных формах (изложницах), были разработаны специальные литые чугунные формы, позволяющие получать отливки без дополнительного или минимального расхода металла на литниково-питающую систему [76]. Протекторы отливали в одиночные формы или в систему форм. Отливка протекторов в формы - изложницы различной конструкции сократила трудоемкость литья в сравнении с литьем в песчано-глинистые и разъемные металлические формы, значительно повысило качество литых протекторов и практически исключило возвратные отходы. В сочетании с длительным сроком службы форм, возможностью осуществления направленного и быстрого затвердевания металла, более благоприятными условиями труда и возможностью для механизации процесса получения протекторов этот способ литья оказался наиболее перспективным.

Вместе с тем, при отливке протекторов в одиночные или групповые формы-изложницы отсутствовали гарантии в получении однородной кристаллической структуры металла. Поэтому литые протекторы из одной марки сплава и даже одной плавки имели разброс электрохимических свойств, особенно КПИ, отражающийся на эффективности работы и сроке службы протекторной защиты [36, 135].

Опыт изготовления литых протекторов в первые годы освоения и противоречивые данные об их эффективности в условиях эксплуатации поставили задачу установить влияние металлургических и литейных факторов, встречающихся в различных сочетаниях в условиях производства, на формирование литой структуры и свойств протекторов из сплавов на основе алюминия, магния и цинка, а также разработать технологию, обеспечивающую выпуск в широком промышленном масштабе качественных протекторов различных типоразмеров.

ГЛАВА II

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ЛИТЕЙНЫХ ПРОТЕКТОРНЫХ СПЛАВОВ

Разработка комплексного научно-обоснованного подхода в выборе составов протекторных сплавов, учитывающего не только требования эксплуатации, но и условия их производства, позволила активизировать поиск оптимальных составов сплавов с заранее заданными свойствами.

Выбор составов протекторных сплавов, с использованием и развитием принципов синтеза сплавов, разработанных Б.Б. Гуляевым, основан на рассмотрении результатов физико-металло-электрохимического, технологического и технико-экономического анализа, а также основных металлургических представлений [44 - 46, 140 - 144]. Для выбора ряда легирующих элементов, установления групп нейтральных элементов и вредных примесей использован метод построения метасистем в варианте метасистемы начальных участков диаграмм состояния, образованных основой протекторных сплавов со всеми остальными элементами, внесенными в матрицу Периодической системы [40, 41].

Химическая и структурная однородность, зависящая от значений растворимости и коэффициента распределения элементов в металле-основе, определяет однородность и стабильность его электрохимических свойств. При классификации элементов по группам использованы критерии α и ω , взятые из диаграмм состояния. Критерий растворимости α представляет собой предельную растворимость элемента в твердой фазе основы при температуре эвтектики, перитектики или монотектики, а коэффициент распределения ω определяет характер распределения элемента добавки в структуре сплава (при $\omega = 1$ добавка распределяется в структуре равномерно). При малой растворимости элементов в основе сплава в сочетании с коэффициентом распределения ω , существенно отличающимся от

1, сплавы будут иметь нестабильные электрохимические свойства вследствие химической и структурной неоднородности литого металла. Численные значения указанных критериев позволяют обоснованно предсказать степень химической и структурной однородности литого сплава.

Из электрохимических свойств рассмотрены стандартные (φ_0) и стационарные в морской воде (φ_c) потенциалы элементов, определяющие коррозионную стойкость и анодную активность протекторных сплавов, а также их фактическая токоотдача (Q_ϕ), оказывающая влияние на КПИ и срок службы протекторов в условиях эксплуатации.

2.1.ВЫБОР МЕТАЛЛОВ-ОСНОВ ПРОТЕКТОРНЫХ СПЛАВОВ

В качестве металлов основ протекторных сплавов для защиты металлоконструкций от коррозии находят применение *Al*, *Mg* и *Zn*. Обоснование применяемых основ протекторных сплавов выполнено исходя из принятых критериев оценки путем последовательного логического отсеивания элементов Периодической системы. В табл. 2.1 приведены данные, свидетельствующие о том, что предъявленным требованиям отвечают только *Al*, *Mg* и *Zn*. Из 105 элементов Периодической системы для рассмотрения оставлено 79 элементов – металлов. Из них при исключении радиоактивных, редкоземельных, благородных и токсичных элементов для последующего отсеивания оставлено только 36 металлов. Наложение ограничения по температуре плавления (≤ 2000 К), вызванное особенностью конструкций протекторов, сократило число металлов для возможного использования в качестве основы протекторных сплавов до 22. Требованиям конструктивной прочности из 22 металлов отвечают только 7, обеспечивающие удовлетворительные механико-технологические свойства протекторов при изготовлении и эксплуатации.

Важнейшими критериями, определяющими эффективность и практическую применимость металлов в качестве основ протекторных сплавов, являются их стандартный и стационарный потенциалы. Причем, если стандартный потенциал лишь приближенно говорит о возможности использования металлов в качестве основы протекторных сплавов, то их стационарный потенциал окончательно дает ответ на этот вопрос. Так как усредненные значения стандартного потенциала стальных конструкций рав-

ны $-0,36... -0,44$ В, в качестве основ протекторных сплавов могут быть выбраны металлы, имеющие более отрицательные значения стандартного потенциала. По этой категории требований из 7 металлов оставлены *Al*, *Mg*, *Zn*, *Ti*. Однако при сравнении их стационарных потенциалов со стационарным потенциалом стали (*Fe*) в морской воде (табл. 2.2) видно, что только *Al*, *Mg* и *Zn* могут служить основами для протекторных сплавов.

Таблица 2.1

Выбор основы протекторных сплавов

Категория требования	Обоснование выбранных ограничений	Элементы, отвечающие установленному ограничению	Число элементов, удовлетворяющих требованию
1	2	3	4
Элементы Периодической системы	—	<i>H.....Ns</i>	105
Металлы Периодической системы	Основой сплава могут быть только металлы	<i>Li.....Ns</i>	79
Металлы Периодической системы за исключением радиоактивных, редкоземельных, благородных и токсичных	Вызвано особенностью производства и эксплуатации протекторных сплавов	<i>Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Y, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Tl, Pb, Nb, Mo, Te, Zr, Ru, Rh, Pd, Cd, Jn, Sn, Cs, Hf, Ta, W, Re, Os, Fr, Jr</i>	36
Температура плавления ≤ 2000 К	Вызвано особенностью конструкции протекторов, использующих стальную арматуру	<i>Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Tl, Pb, Pd, Cd, Jn, Sn, Cs, Zr</i>	22
Твердость по Бринеллю (НВ) ≥ 100 мН/м ²	Вызвано конструктивной прочностью и механико-технологическими свойствами литых протекторов при их изготовлении и эксплуатации	<i>Mg, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd</i>	11
Временное сопротивление при растяжении (σ_B), 100 мН/м ²		<i>Mg, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn</i>	9
Относительное		<i>Mg, Al, Ti, Fe, Ni, Cu,</i>	7

удлинение (σ) 5%		<i>Zn</i>	
---------------------------	--	-----------	--

Окончание табл.2.1

1	2	3	4
Стандартный потенциал (φ_0) $\geq -0,5$ В	Вызвано тем, что усредненные значения стандартного и стационарного потенциала защищаемых стальных конструкций равны $-0,36 \div -0,44$	<i>Mg, Al, Ti, Zn</i>	4
Стационарный потенциал в морской воде (φ_c) $\geq -0,5$ В		<i>Mg, Al, Zn</i>	3
Стоимость ≤ 2 руб./кг	Вызвано экономической эффективностью применения протекторной защиты	<i>Mg, Al, Zn</i>	3

Таблица 2.2

Потенциалы некоторых металлов, В

Потенциал	<i>Al</i>	<i>Mg</i>	<i>Zn</i>	<i>Ti</i>	<i>Fe</i>
Стандартный	-1,66	-2,38	-0,76	-1,63	-0,44
Стационарный в морской воде	-0,51	-1,45	-0,82	-0,18	$-0,3 \div -0,4$

При наложении ограничения по стоимости основ протекторных сплавов (≤ 2 руб./кг), определяющего конкурентную способность протекторной защиты в сравнении с другими способами подавления коррозии металлов, становится очевидным, что в качестве основ протекторных сплавов могут быть использованы только алюминий, магний и цинк.

В табл. 2.3 приведена характеристика металлов-основ протекторных сплавов: алюминия А95, магния МГ95 и цинка ЦВ.

Таблица 2.3

Основные свойства и характеристика металлов-основ протекторных сплавов

Показатель и свойства	Ед. измерения	<i>Al</i>	<i>Mg</i>	<i>Zn</i>
1	2	3	4	5
Распространенность в земной коре	%	7,45	2,35	0,05
Месторасположение	-	группа	группа	группа

в Периодической системе		Ша	Па	Пб
Окончание таблицы 2.3				
1	2	3	4	5
Атомный номер	-	13	12	30
Кристаллическая структура	-	ГЦК	ГПУ	ГПУ
Плотность (γ) при 293 К	г/см ³	2,71	1,74	7,14
Температура плавления	°С	660	650	419,5
Временное сопротивление при растяжении (σ_B) при 293 К	МН/м ²	127	176	118
Относительное удлинение при 293К	%	50	16	25
Стандартный потенциал (ϕ_0)	В	-1,66	-2,38	-0,76
Стационарный потенциал в морской воде (ϕ_c)	В	-0,51	1,45	0,82
Электрохимический эквивалент ($Q_{\text{теор.}}$)	А·ч	0,335	0,454	1,220
Теоретическая токоотдача (Q_T)	А·ч/кг	2980	2200	820
Стоимость (Ц)	руб./кг	1,23	1,1	0,84

2.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ОТНОСИТЕЛЬНО АЛЮМИНИЯ-ОСНОВЫ ПРОТЕКТОРНЫХ СПЛАВОВ

Все элементы Периодической системы условно отнесены к следующим группам: основные легирующие; дополнительные (вспомогательные) легирующие, относящиеся к разным подгруппам (1-й и 2-й); нейтральные; вредные (примесные).

Легирующими элементами алюминиевой основы протекторных сплавов будут считаться те из рассматриваемых элементов, которые характеризуются повышенной растворимостью в алюминии (α) и имеют возможно близкий к единице критерий распределения (ω), обеспечивающий возможность получения гомогенной структуры сплава. Поскольку таким

требованиям может ответить лишь небольшое количество элементов, указаны границы изменения критериев α и ω , для групп основных и дополнительных легирующих элементов.

В соответствии с численными значениями критериев α и ω для различных групп элементов проведено их распределение с отнесением их к каждой из групп (табл. 2.4).

На рис. 2.1 показано распределение элементов Периодической системы в каждой из групп в координатах α и ω относительно алюминия.

Таблица 2.4

Распределение элементов Периодической системы
по группам в системе алюминий – элемент

Группа	Обозначения по рис. 2.1	Значение критерия		Элементы
		α , ат. %	ω	
Основные легирующие элементы	I (л.эл.)	больше 0,1	0,2 – 1,8	<i>Zn, Ag, Mg, Li</i>
Дополнительные легирующие элементы:				
1-я подгруппа	Ia (л.эл.)	0,1– 3,0	0,1 – 1,9	<i>Mn, Re, Sc, Be, Y, Si</i>
2-я подгруппа	Iб (л.эл.)	больше 1,0	меньше 0,1	<i>Ga, Ge, Ca, Cd, Cu</i>
Нейтральные элементы	II (н.эл.)	меньше 0,1	0,1 – 1,9	<i>Nb, P, C, Rb, Tl, B, Tc, Sr, Pb, Hg, N</i>
Вредные элементы:				
1-я подгруппа	IIIa (вр.эл.)	меньше 0,1	меньше 0,1	<i>Ba, Os, H, Pt, Bi, Sb, K, F, Ir, Au, Ru, Cs, Fe, Ra, Co, Ni, As, Ac, Po, Rd</i>
2-я подгруппа	IIIб (вр.эл.)	меньше 0,1	больше 1,9	<i>Na, Pd, Pt, S, Se, Cl, Br, O, J, Tl, Pr, Ce, Jn, La, Sn, He, Cr, W, Mo, Ta, Zr, Hf, Ti, V</i>

Легирующие элементы. Для группы легирующих элементов лишь серебро можно считать дефицитным металлом и использовать его в качестве легирующего алюминий элемента, очевидно, не представляется возможным. Экономическая оценка возможности применения других элементов для легирования алюминия выполнена с учетом максимальной растворимости элемента в алюминии при образовании твердого раствора (α_H).

Установлено, что стоимость 100 кг сплава алюминия с одним из предполагаемых легирующих элементов изменяется от 102 до 7262 руб. в зависимости от стоимости и количества легирующего элемента в пределах α_H (рис. 2.2). Для сплава *Al-Zn* расчет выполнен при условии образования ненасыщенного твердого раствора. При отборе элементов условно принято, что отбрасываются те, максимально допустимая стоимость которых на 5 % превышает цену 100 кг алюминия марки А95. Принятое ограничение позволило выделить для дальнейшего рассмотрения в качестве легирующих только те элементы, которые расположены на рис. 2.2 ниже линии ограничения *ав*. Допускается использовать в качестве легирующих и *Ga, Ge, Re, Li, Y, Be, Sc*, расположенных выше линии ограничения *ав*,

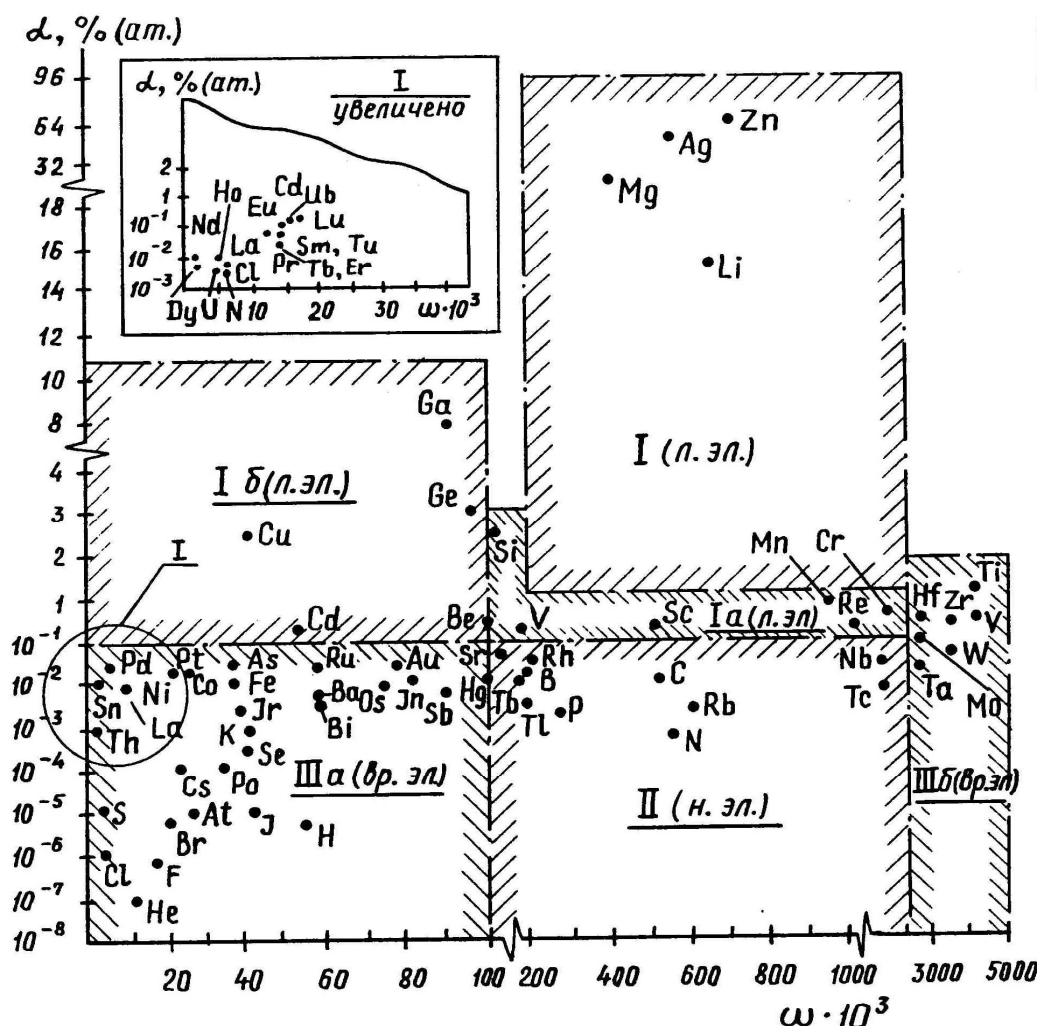


Рис. 2.1. Распределение элементов Периодической системы по критериям α и ω относительно алюминия-основы протекторных сплавов

при их уменьшенной, против α_H , концентрации в сплаве. Определение для этих элементов допустимой концентрации, при которой стоимость 100 кг алюминиевого сплава не превышала бы 130 руб., показывает, что только для литья допустимая концентрация в сплаве может составлять несколько более 0,1 %; для других элементов она изменяется от 0,01 до 0,002 %. Это исключает возможность их использования в качестве легирующих компонентов.

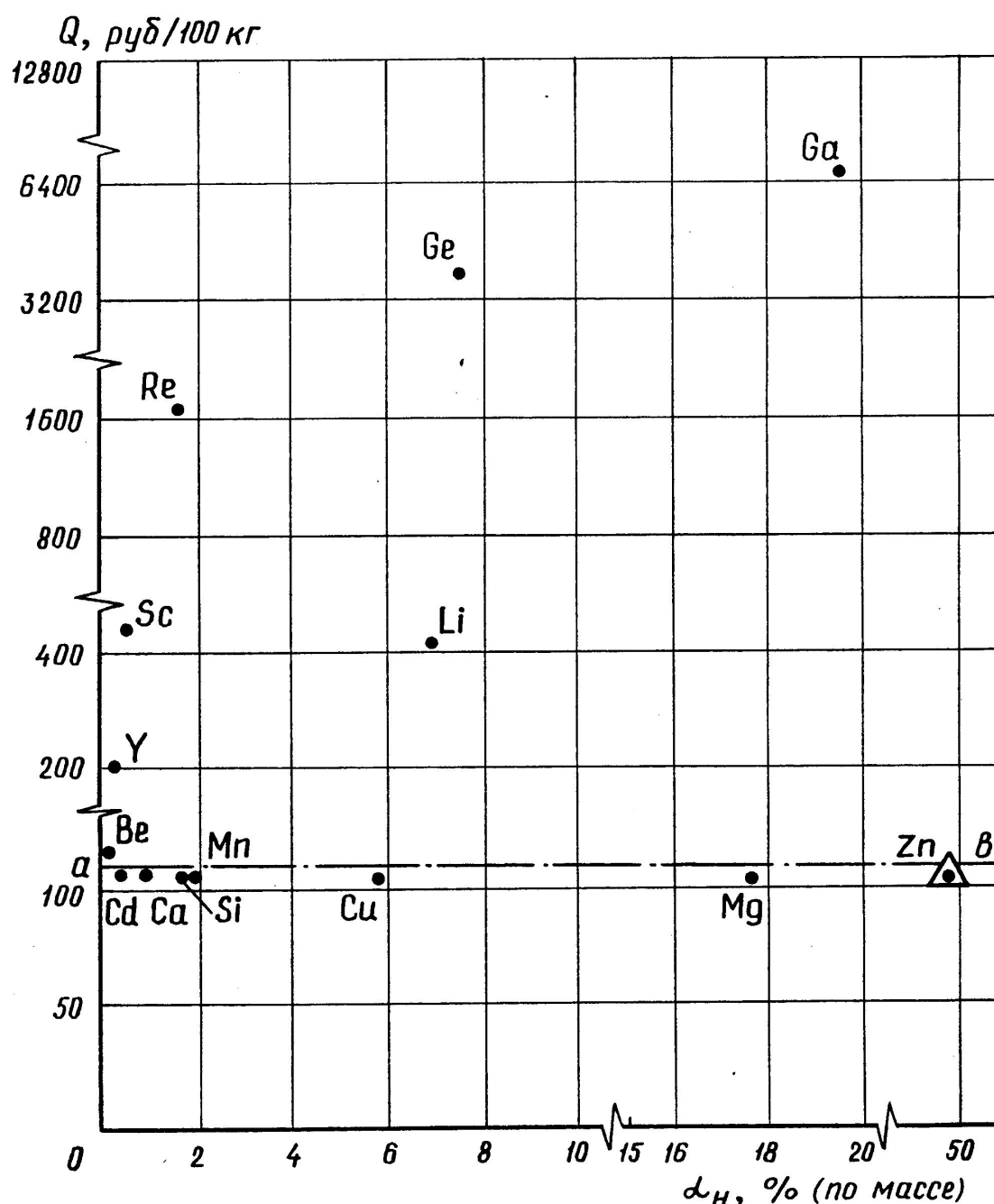


Рис.2.2. Стоимость 100 кг алюминиевого сплава при максимальной растворимости α_H легирующего элемента

На основании металлохимической и экономической оценок в качестве легирующих компонентов оставлены и рекомендованы для алюминиевой основы протекторных сплавов следующие элементы: *Cd, Ca, Si, Mn, Cu, Mg, Zn*. Учитывая, что эти элементы обладают благоприятной склонностью к сплавообразованию с алюминием, проведено их дальнейшее отсеивание по значениям их потенциалов [145]. Видно, что медь и кадмий, имеющие потенциал более положительный, чем потенциал защищаемых стальных конструкций, не могут быть использованы в качестве легирующих компонентов для алюминиевых протекторных сплавов (табл. 2.5). Следовательно, ряд легирующих элементов будет включать пять элементов: *Ca, Mn, Mg, Zn, Si*.

Таблица 2.5

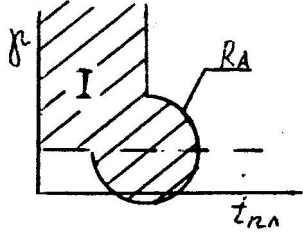
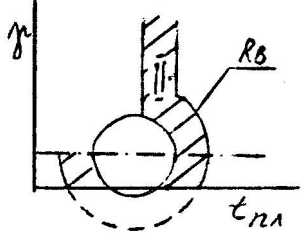
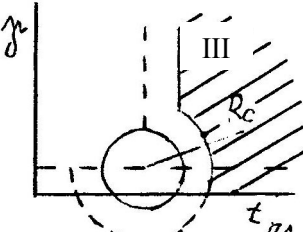
Потенциал алюминия и элементов легирующей группы, В

Элемент	<i>Al</i>	<i>Cd</i>	<i>Ca</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Mg</i>	<i>Zn</i>	<i>Si</i>
Электрод	Al^{3+} <i>Al</i>	Cd^{2+} <i>Cd</i>	Ca^{2+} <i>Ca</i>	Mn^{2+} <i>Mn</i>	Cu^{2+} <i>Cu</i>	Mg^{2+} <i>Mg</i>	Zn^{2+} <i>Zn</i>	Si^{4+} <i>Si</i>
Стандартный потенциал	-1,66	-0,40	-2,87	-1,18	0,336	-2,38	-0,76	-0,71
Стационарный потенциал в морской воде	-0,51	-	-	-0,96	0,320	-1,45	-0,82	-

Ниже приведены результаты выбора легирующих элементов для алюминиевой основы протекторных сплавов общетехнического назначения, полученные при сравнительном изучении склонности элементов к сплавообразованию с алюминием, их физических и электрохимических характеристик, свойств осадков продуктов растворения. Учтено также влияние легирования на стоимость алюминиевых сплавов. Анализ данных о температуре плавления ($t_{пл}$) и плотности (γ) элементов, определяющих в первом приближении технологичность процесса сплавообразования, в сочетании с аналогичными свойствами алюминия показывает, что по этим свойствам имеются существенные отклонения. Разделение элементов по группам I-III (табл.2.6) характеризует технологичность сплавообразования элементов с алюминием. При этом элементы поля А можно рассматривать как наиболее благоприятные для легирования алюминия, а расположенные в поле В менее благоприятные; элементы поля С следует считать неприемлемыми для рассмотрения вследствие значительных отклонений сопоставимых с алюминием основных физических свойств.

Таблица 2.6

Характеристика элемента по склонности к сплавообразованию с алюминием

Группа	Условное изображение полей диаграммы	Элементы, входящие в группу	Склонность к сплавообразованию
I		<i>Pb, Tl, Bi, Po, Pu, Cd, Jn, Zn, Sb, La, As, Mg, Ga, Sn, Se, Ge, Ba, Si, Sc, Ca, Be, Cs Rb, Na, Li, K, Hg</i>	максимально-благоприятная
II		<i>Sr, Ti, V, Zr, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Nd, Cu, Ag, Au, Y, U, Am</i>	благоприятная
III		<i>Nb, Mo, Tc, Ru, Th, Rd, Rh, Hf, Ta, W, Re, Os, Jr, Pt, Pd</i>	неблагоприятная

Сравнивая отечественные и зарубежные данные по составу алюминиевых протекторных сплавов, следует отметить, что легирующие элементы в этих сплавах, как правило, относятся к максимально благоприятной зоне элементов с точки зрения склонности к сплавообразованию с алюминием. После отсеивания элементов из двух групп (I, II) по токсичности и малой вероятности использования оставлено для дальнейшего анализа из 43 элементов только 20. Последующий отбор легирующих элементов и присадок к алюминию выполнен с учетом данных по экономике, металлохимии (способность элементов образовывать с алюминием преимущественно однородную структуру) и электрохимическим характеристикам. Экономическая оценка возможности применения элементов для легирования алюминия осуществлена с учетом цены на металлы и их растворимости в алюминии при образовании твердого раствора. Поскольку электро-

химические характеристики протекторных сплавов общетехнического назначения тесно связаны с растворимостью и природой связи легирующих элементов с алюминием, был выполнен сравнительный анализ электро- и металлохимических свойств оставшихся элементов в сопоставлении с аналогичными свойствами алюминия с учетом данных по диаграммам состояния [140, 146, 147]. После отсеивания элементов по электрохимическому критерию, а также с учетом исключения элементов, имеющих низкую (до 0,1 %) растворимость в алюминии, оставлено для дальнейшего анализа пять элементов (*Mg, Zn, Mn, Ti, Si*).

Из рассмотренных элементов в порядке уменьшения их растворимости в алюминии (%) при формировании структуры α -растворов можно построить следующий ряд: *Zn* (4,0), *Mg* (1,9), *Mn* (0,35), *Ti* (0,07), *Si* (0,008). Для структуры ($\alpha + \beta_{\text{вт}}$) ряд будет выглядеть следующим образом: *Zn* (31,6), *Mg* (17,4), *Si* (1,65), *Mn* (1,65), *Mn* (1,4), *Ti* (0,14). Сопоставляя результаты выбора легирующих элементов для алюминия с использованием различных подходов, следует отметить, что совпадение получено по большинству элементов: *Zn, Mg, Mn, Si*.

При выборе легирующих элементов для алюминиевых протекторных сплавов с повышенной или пониженной анодной активностью дополнительно рассмотрены свойства гидрооксидов - продуктов растворения сплава (рН образования и разложения, теплоты образования, отношение мольных объемов осадков и основного металла), сочетание токоотдачи и стандартных потенциалов для основных электродных процессов, удельное электрическое сопротивление оксидов на поверхности алюминия и сплавов на его основе. Результатом такого анализа служит выбор элементов, повышающих токоотдачу алюминиевых сплавов, их анодную активность и другие специальные свойства алюминиевых протекторных сплавов [45].

Элементы, оставшиеся и рекомендованные в качестве легирующих для протекторных алюминиевых сплавов, находят самое широкое применение в алюминиевых конструкционных (*Mg, Zn, Mn, Si, Ca, Ti*) и протекторных (*Mg, Zn*) сплавах. Очевидно, что *Mn, Si, Ti* и *Ca* должны рассматриваться как вспомогательные легирующие элементы.

Вредные примесные элементы. Сопоставимый анализ элементов из группы вредных примесей (см. табл.2.4) с данными о встречающихся в *Al*

элементах [148], позволяет оставить для дальнейшего рассмотрения 18 из 45 элементов. Кроме того, в группу вредных примесей из числа легирующих переведены медь и кадмий, отсеянные ранее по электрохимическому критерию φ_0 . На рис. 2.3 показано распределение по группам Периодической системы двадцати вредных примесей с учетом значений их стандартных потенциалов.

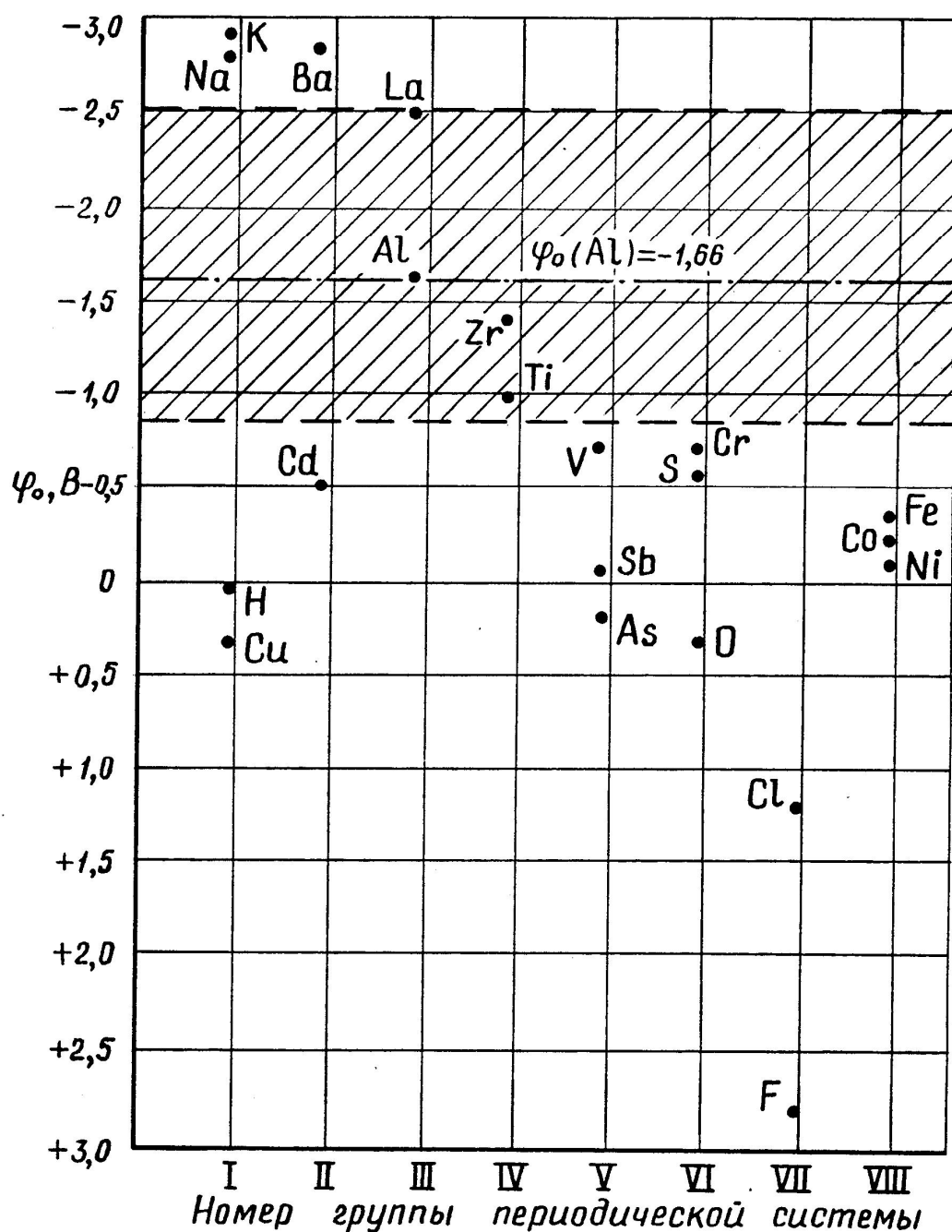


Рис. 2.3. Распределение стандартных потенциалов примесных элементов алюминия по группам Периодической системы

Указанные элементы попадают в алюминий из сырья или в процессе получения алюминия. Отсеивание элементов по электрохимическому критерию на основании принятого ограничения $\varphi_0^M = \varphi_0^{Al} \pm 50\% \varphi_0^{Al}$ позволило исключить из числа вредных *Zr, Ti, La*, расположенные в заштрихованной области. Дальнейший анализ элементов позволяет дополнительно исключить *Na, K, Cd, S, Ni, Cr, Co, Ba, Cl, F, Sb, As, V* вследствие их меньших, чем $1 \cdot 10^{-3}\%$ концентраций в алюминии.

Анализ элементов из группы нейтральных (см. табл. 2.4) показывает, что ни один из них не может быть переведен в группу вредных, так как из 15 нейтральных элементов могут встречаться в алюминии только *P, C, Si, Pb*. Причем их концентрация, как правило, не превышает $1 \cdot 10^{-3}\%$ [148]. Таким образом, к группе вредных примесей следует отнести *Fe, Cu, O, H*. Железо и медь, вошедшие в группу вредных примесей, присутствуют в алюминии-сырце и регламентированы стандартами на первичный алюминий и протекторные сплавы на их основе (табл. 2.7). Вместе с тем к группе вредных примесей дополнительно отнесены кислород и водород.

Очевидно, при изготовлении протекторных сплавов необходимо проводить комплексное рафинирование расплавов не только от металлических примесей, но и от газов и неметаллических оксидных включений.

Таблица 2.7

Содержание вредных примесных элементов в алюминии
и протекторных сплавах на его основе, %

Элемент	Алюминий			Протекторные сплавы	
	Сырец***	Фактическое для А85***	ГОСТ 11069-74 на А85	ГОСТ на протекторы 26251-84	Предложения по группе примесей
1	2	3	4	5	6
<i>Fe</i>	0,08-0,50	0,05-0,07	0,08	0,1	0,1
<i>Cu</i>	0,01-0,02	0,0005-0,0026	0,01	0,01	0,01
<i>O*</i>	0,02-0,07	-	-	-	0,02
<i>H**</i>	0,1-2,85	-	-	-	0,2

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

Ниже рассмотрены характеристика и влияние каждого примесного элемента на основные свойства алюминия.

Железо. Нормальный равновесный потенциал железа для процесса Fe^{2+}/Fe -0,44 В, равновесный потенциал образования трехвалентных ионов железа Fe^{3+}/Fe -0,036 В. Основным источником попадания железа в алюминий служит сырье, конструктивные элементы электролизных ванн, вакуум-ковшей и плавно-разливочного инструмента. Растворимость железа в алюминии уменьшается с понижением температуры и составляет при 500 °С 0,006 %. При более низких температурах (450 °С) она падает до нуля. Поэтому даже при малом его содержании в структуре алюминия появляется эвтектика $Al+Al_3Fe$. Включения железа и Al_3Fe приводят к созданию структурной неоднородности алюминия, а так как отрицательный стационарный потенциал железа и Al_3Fe 0,3 - 0,4 и 0,25 - 0,35 В, то эти включения будут служить катодными участками, создавая еще и электрохимическую неоднородность алюминия.

Коррозионная стойкость алюминия обуславливается образованием на его поверхности тончайшей (толщиной $2 \cdot 10^{-5}$ см), плотной беспористой оксидной пленки. Сцепление пленки с алюминием в местах, где находятся включения железа, намного слабее, чем в местах без примеси, и поэтому загрязненные места менее стойки против коррозии. Из-за электрохимической неоднородности алюминия, содержащего примесные включения железа и соединения Al_3Fe , происходит некоторый сдвиг потенциала в положительную сторону, снижаются токоотдача и КПИ алюминия, а также усиливается пассивация металла в условиях эксплуатации. По данным [6], повышение содержания железа в алюминии до 0,25 % приводит к понижению стационарного потенциала на 30 - 35 мВ, токоотдачи на 200 - 250 (А·ч)/кг и КПИ почти на 20 - 25 %. Совокупное рассмотрение основных протекторных свойств алюминия различной степени чистоты по железу (0,003 % - 0,2 %) с учетом стоимости алюминия различных марок позволило установить предельное содержание железа в алюминии, пригодного для приготовления протекторных сплавов, равное 0,1 % [1, 6].

Медь. Нормальный электродный потенциал меди для процесса Cu^+/Cu -0,52 В, а для процесса Cu^{2+}/Cu -0,34 В. Стационарный потенциал

меди в 3 %-ном растворе $NaCl$ -0,05 В. Основным источником попадания меди в алюминий служит исходное сырье – бокситы, в которых содержание меди достигает 0,1 %, а также конструктивные элементы ванн.

Растворимость меди в алюминии с понижением температуры уменьшается до 0,1 - 0,2 % (при 250 °С). При температуре, близкой к комнатной, растворимость меди будет менее 0,1 %. Поэтому даже при малых ее содержаниях в структуре алюминия, чаще всего по границам зерен, появляются вторичные включения фазы $CuAl_2$ вследствие распада α -раствора меди в алюминии в условиях неравновесной кристаллизации. Загрязненность алюминия медью до 0,05 % не оказывает заметного влияния на технологические, механические и коррозионные свойства алюминия. Вместе с тем, присутствие меди в алюминии в виде фазы $CuAl_2$ приводит к созданию структурной неоднородности алюминия, а так как стационарный потенциал $CuAl_2$ -0,52 В, то эти включения будут служить катодными участками, создавая тем самым еще и электрохимическую неоднородность алюминия. По данным [1,6], медь до 0,3 % практически не изменяет потенциал алюминия при поляризации, но приводит к снижению токоотдачи на 350 - 400 А·ч/кг, снижая тем самым КПИ алюминия на 30 - 40 %. Однако, поскольку в первичном алюминии технической чистоты (А85, А8, А7, А6) содержание меди ограничивается 0,01 %, следует это ограничение по меди распространить и на алюминий, используемый для приготовления протекторных сплавов.

Кислород. При взаимодействии алюминия с кислородом образуются три соединения: субоксиды алюминия Al_2O , AlO и оксид алюминия Al_2O_3 . При обычных условиях взаимодействия в системе $Al-O$ образуется оксид алюминия (Al_2O_3), который является прочным химическим соединением [64].

Исследование строения оксида алюминия показало, что при 700-1000°С в алюминии присутствует три формы оксида алюминия: δ , η и α модификации [149] (α - Al_2O_3 существует в расплаве алюминия при температуре выше 900°С). В зависимости от скорости охлаждения расплава в литом алюминии может присутствовать либо α - Al_2O_3 (быстрое охлаждение), либо α - Al_2O_3 и η - Al_2O_3 (медленное охлаждение). Во всех

случаях любые модификации оксида алюминия не растворяются в алюминии и присутствуют в виде взвешенных включений (в жидком алюминии) или в виде самостоятельной фазы (в твердом алюминии). Величина стандартного потенциала для кислорода + 0,4 В (для O_2 / OH^-). Источником попадания кислорода в расплав служит активное взаимодействие алюминия с воздухом и влагой печной атмосферы. Шихта, флюсы, плавились-разливочный инструмент при определенных условиях могут также изменять содержания оксидов. Оксидные включения существенно снижают жидкотекучесть алюминия и ухудшают заполняемость литейных форм. По данным [150] жидкотекучесть алюминия, определенная по спиральной пробе, уменьшалась с 265 до 210 мм при изменении содержания Al_2O_3 с 0,03 до 0,06% соответственно (температура литья 700°C). В работах [151,152] отмечалось, что увеличение содержания в алюминии взвешенных оксидов алюминия приводит к небольшому повышению твердости и резкому измельчению зерна литого металла. Оксидные включения существенно изменяют механические свойства алюминия. Так, удлинение образцов алюминия уменьшилось с 30,6 до 3,0 %, а предел прочности с 70 до 21 МПа при изменении содержания Al_2O_3 с 0,036 до 0,114 % [150]. Тонкодисперсные включения оксида алюминия, изменяя газосодержание расплава, а также физико-химические, технологические и механические свойства, будут оказывать влияние на коррозионные и протекторные свойства алюминия. Фактическое содержание кислорода в алюминии сырьевом, в пересчете на оксид алюминия, колеблется от 0,02 до 0,07%. По-видимому, кислород в виде взвешенных включений оксида алюминия, следует ограничивать 0,02%. Представленные материалы свидетельствуют о необходимости понижения содержания оксидных алюминиевых включений в алюминии. Важное место при этом надо отводить операции рафинирования расплавов.

Водород. В жидком состоянии алюминий достаточно легко растворяет водород, что связано с большими скоростями эффективной диффузии водорода в алюминии [153,154]. Водород активно взаимодействует с алюминием, образуя с ним эндотермический твердый раствор внедрения.

Величина стандартного потенциала для водорода равна нулю (для $H^+ / 1/2 H_2$). Источником попадания водорода в алюминий служит влага, при-

существующая в печной атмосфере, шихте, флюсах и др. По данным [155] содержание водорода в алюминии изменяется от 0,1 до 2,85 см³/100г. В работах [156,157,158] показано, что газонасыщенность алюминия зависит от технологического состояния электролизера, температуры отстаивания алюминия-сырца перед литьем и др. факторов, встречающихся в процессе получения алюминия.

Способствуя развитию пористости, водород уменьшает герметичность алюминиевых отливок. По данным [65], при содержании водорода более 0,2 см³/100г герметичность отливок резко ухудшается. Так, если при газосодержании алюминиевой отливки 0,1 см³/100г коэффициент герметичности равен 1, то при газосодержании 0,6 см³/100г он будет приближаться к 0. Влияние водорода на механические свойства алюминия связано также с пористостью, которая уменьшает “живое” сечение отливки. Водород оказывает существенное влияние на литейные характеристики алюминия. Так, линейная усадка алюминия уменьшается с увеличением содержания в нем водорода в связи с тем, что выделяющийся при кристаллизации водород несколько компенсирует вызванные усадкой изменения объема металла, а повышение газосодержания расплава приводит к уменьшению горячеломкости алюминия [159]. Жидкотекучесть алюминиевых протекторных сплавов с повышением содержания водорода с 0,1; 0,2 и 1,0 до 0,5; 1,6 и 3,0 см³/100г соответственно для сплавов АП1, АП4, АП5 понижается с 255-265 до 240-250 мм. Наличие пор в литом алюминии усиливает его структурную и электрохимическую неоднородность. В частности, по данным [1,160], с увеличением содержания водорода наблюдается разброс КПИ алюминия в то время, как значение стационарного потенциала алюминия в морской воде практически не меняется. Токоотдача сплавов с ростом содержания водорода от 0,18 до 0,8 см³/100г снижается с 2400 до 2100 (А·ч)/кг. Одновременно с уменьшением токоотдачи наблюдается неравномерный точечно-язвенный характер растворения алюминия при содержании водорода 0,5-0,8 см³/100г.

По нашим данным [160,161], повышение содержания водорода в алюминиевых протекторных сплавах приводит к понижению КПИ сплавов от 85 до 55% (рис. 2.4). Причем при повышенных содержаниях водорода

значения КПИ имеют большой 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 с повышением содержания водорода (табл. 2.8).

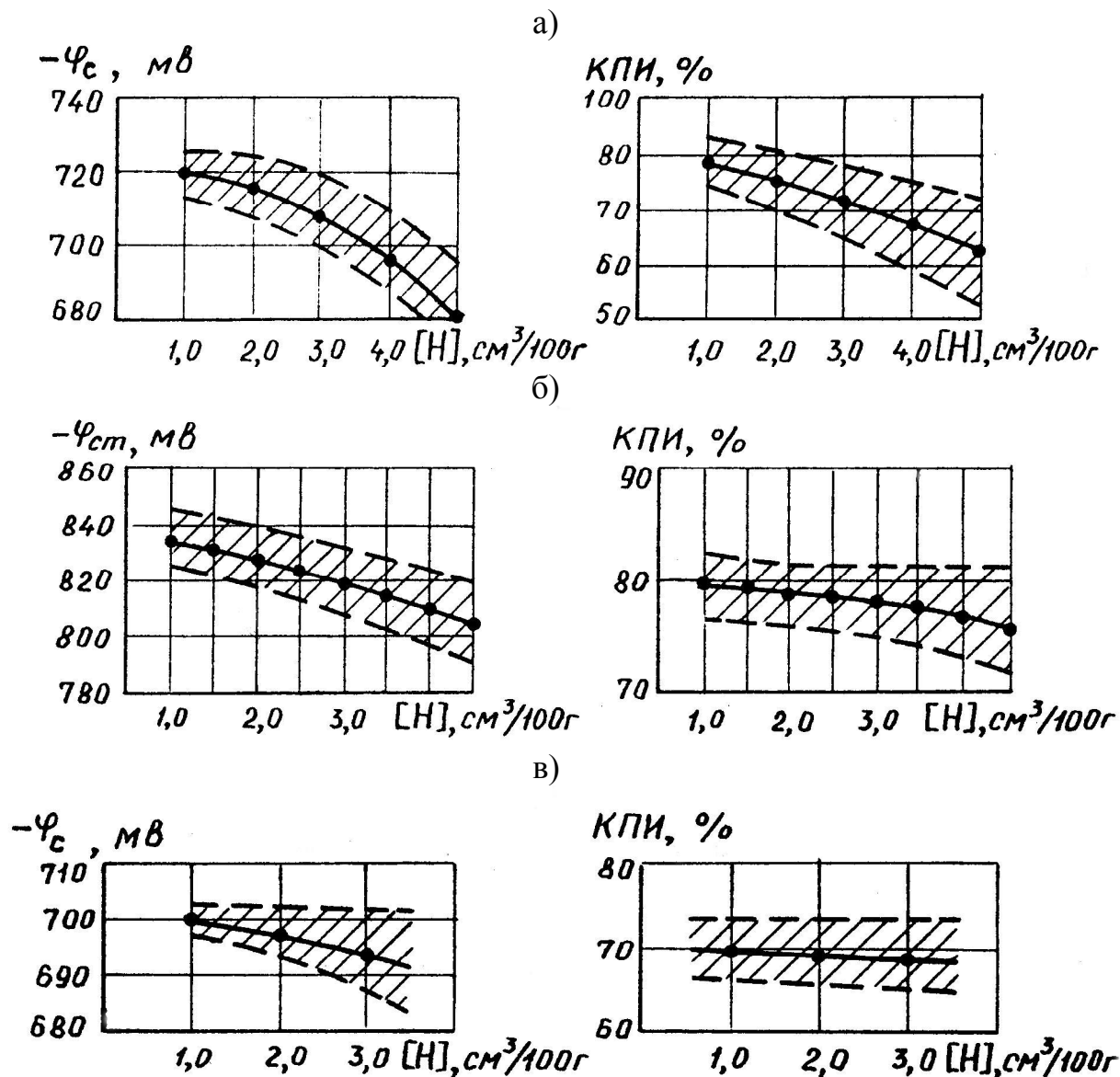


Рис. 2.4. Влияние газосодержания на изменение электрохимических сплавов АП1 (а), АП4 (б), АП5 (в)

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	◇ Mg											Al	◇ Si	P	S	Cl	Ar
K	◇ Ca	Sc	◇ Ti	V	Cr	◇ Mn	Fe	Co	Ni	Cu	◇ Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Ku														

Рис. 2.5. Распределение легирующих и примесных элементов в матрице Периодической системы
(легирующие – основные ◇ и вспомогательные ◇ элементы;
примесные – вредные ⊗ и встречающиеся ■ элементы)
относительно алюминия – основы протекторных сплавов

Поскольку водород частично связан с оксидами алюминия в комплексы $Al_2O_3 - H_2$, рафинированием можно добиться одновременного понижения содержания водорода и взвешенных оксидных включений. Очевидно, при использовании алюминия для протекторных сплавов на его основе следует принимать меры для понижения содержания водорода в расплаве до $0,2 \text{ см}^3/100\text{г}$.

Таблица 2.8

Скорость коррозии алюминиевых протекторных сплавов
в зависимости от содержания водорода

Параметр	АП1			АП4			АП5		
Содержание водорода, $\text{см}^3/100\text{г Me}$	0,1	0,3	0,5	0,2	0,8	1,6	1,0	2,0	3,0
Скорость коррозии, мм/год	0,05	0,16	0,18	0,1	0,19	0,26	0,11	0,13	0,27
Скорость коррозии, $\text{г/м}^2 \cdot \text{сутки}$	0,35	1,12	1,36	0,7	1,33	1,82	0,77	0,91	1,89

Представленная характеристика примесных элементов в алюминии, пригодном для протекторных сплавов, с учетом отмеченных ограничений по их предельно допустимому содержанию в алюминии показывает, что в качестве основы протекторных алюминиевых сплавов может быть использован чушковый алюминий не ниже марки А 85 при обязательном рафинировании расплавов. Допускается для приготовления протекторных сплавов использовать алюминий А8 при условии обеспечения очистки расплава от железа до $0,1\%$.

По результатам исследований на рис. 2.5 представлена матрица Периодической системы с элементами, встречающимися в алюминии, с указанием металла – основы, легирующих и примесных элементов.

2.3. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ОТНОСИТЕЛЬНО МАГНИЯ – ОСНОВЫ ПРОТЕКТОРНЫХ СПЛАВОВ

На основании вышепринятой методики классификации элементов по критериям α и ω в табл. 2.9 в соответствии с рис. 2.6 приведено их распределение по соответствующим группам с указанием численных значений критериев начальных участков диаграмм взаимодействия элементов с магнием. Для каждой группы и подгруппы указаны элементы, входящие в их состав.

Таблица 2.9

Распределение элементов Периодической системы по группам в системе магний-элемент

Группа	Обозначение по рис. 2.6	Значения критерия, ат. %		Элементы
Основные легирующие элементы.	I (л.эл.)	Больше 1,0	0,2 – 1,8	<i>Cd, Sc, Cr, Jn, Li, Lu, Gd, Ho, Tl, Ta, Dy, Tb, Er, Y, Al, Pb, Ag, Sn, Ga, Pu, Mn</i>
Дополнительные легирующие элементы:				
1-я подгруппа	Ia (л.эл.)	0,1 – 3,0	0,1 – 1,9	<i>Tc, Ta, Rh, Os, Yb, Pd, Na, Pm, Sm, Ru</i>
2-я подгруппа	Iб (л.эл.)	Больше 1,0	Меньше 0,1	<i>Zn, Ge, Na, Bi, Th, Pr, Ca, Jr, Pt, Ce, Si, Hg, Au</i>
Нейтральные элементы	II (н.эл.)	Меньше 0,1	0,1 – 1,9	<i>Hf, W, Re, H, U, B, Se, As, C, F</i>
Вредные элементы:				
1-я подгруппа	IIIa (вр.эл.)	Меньше 0,1	Меньше 0,1	<i>N, Fe, Rb, P, O, S, K, Po, Be, At, Cl, La, Co, He, Ni, Cu, Sr, Te, Cs, J, Eu, Ba</i>
2-я подгруппа	IIIб (вр.эл.)	Меньше 0,1	Больше 1,9	<i>Nb, V, Zr, Mo, Ti</i>

Легирующие элементы. Для основной и дополнительных групп легирующих магний-элементов проведено отсеивание благородных и токсичных элементов. Для оставшихся 36 элементов выполнены расчеты по определению стоимости магниевых сплавов с учетом заданного состава (в

соответствии с максимальной (α_H) растворимостью элементов в магнии).

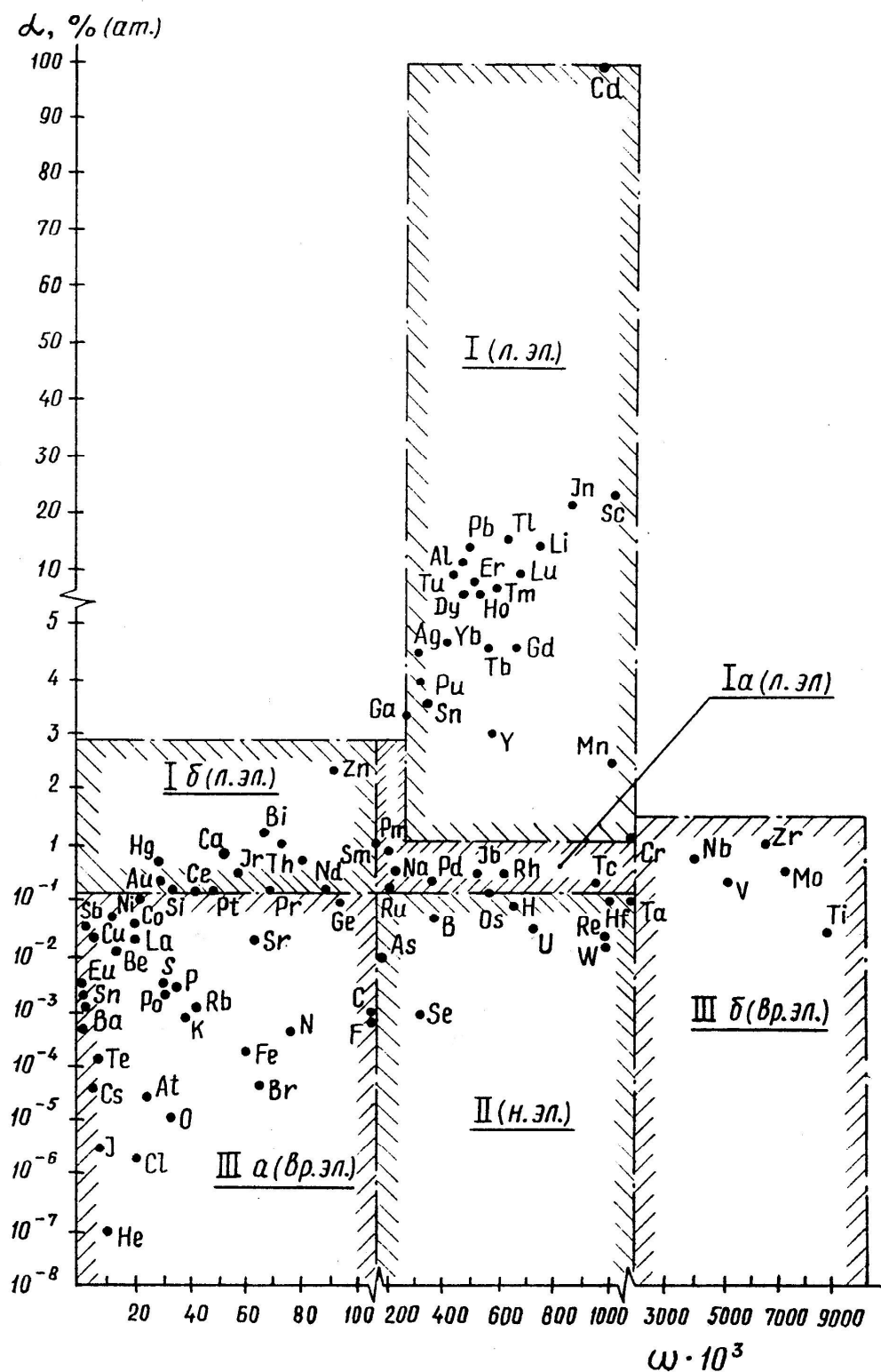


Рис. 2.6. Распределение элементов Периодической системы по критериям α и ω относительно магния — основы протекторных сплавов

Поскольку растворимость *Cd*, *Jn*, *Tl* в магнии превышает 50%, для этих элементов принят состав: 50% магния +50% легирующего элемента. Условием отсеивания элементов по экономическим соображениям принято 5 % превышение стоимости 100кг сплава по сравнению со стоимостью 100кг магния марки МГ95. Расчетами показано (рис.2.7), что стоимость 100кг сплава изменяется от 103,1 до 598,5 тыс. руб. в зависимости от стоимости и количества легирующего элемента в пределах α_H . Согласно принятому условию, ниже линии *ав* расположены те элементы, которые остаются в группе легирующих при предельной растворимости α_H . Элементы, расположенные выше линии *ав*, могут быть отнесены к легирующим только при условии снижения их содержания в сплаве до определенных расчетных концентраций. Определение для этих элементов допустимой концентрации, при которой стоимость 100кг магниевого сплава не превышала бы допустимой величины, показывает, что только для некоторых элементов она несколько более 0,15 %: для *Cd* – 0,8 %; *Si* – 0,35 %; *Bi*– 0,26 %. Для других элементов допустимые значения концентрации изменяются от 0,0007 до 0,15%, что исключает возможность их использования в качестве легирующих.

Таким образом, в результате отсеивания легирующих элементов по экономическим соображениям оставлены и рекомендованы для магниевой основы следующие элементы: *Al*, *Zn*, *Mn*, *Pb*, *Ca*, *Si*, *Cd*, *Sn*, *Bi*, *Cr*, *Na*. В этом ряду все элементы за исключением *Cd*, *Sn*, *Bi* можно вводить в магний в количествах, соответствующих α_H .

Дополнительное отсеивание элементов из этого ряда по величине их стандартных потенциалов (исключены *Pb*, *Sn*, *Bi*, *Cd*, которые имеют более положительный стандартный потенциал защищаемых стальных конструкций) окончательно определило группу легирующих элементов: *Al*, *Zn*, *Mn*, *Ca*, *Si*, *Cr*, *Na*. Из оставшихся элементов маловероятно использование *Cr* и *Na* в качестве легирующих магний, вследствие существенного отличия от магния их температур плавления и плотности. Тогда ряд легирующих элементов для магниевой основы будет включать пять элементов: *Al*, *Zn*, *Mn*, *Ca*, *Si*.

Ниже приведены результаты выбора легирующих элементов для магния, в основе которого полагали сопоставление способности элементов

к сплавобразованию с магнием, сравнительное изучение физических и электрохимических характеристик и свойств осадков продуктов растворения и др. [46]. Учтено также влияние легирования на стоимость прогнозируемых магниевых сплавов.

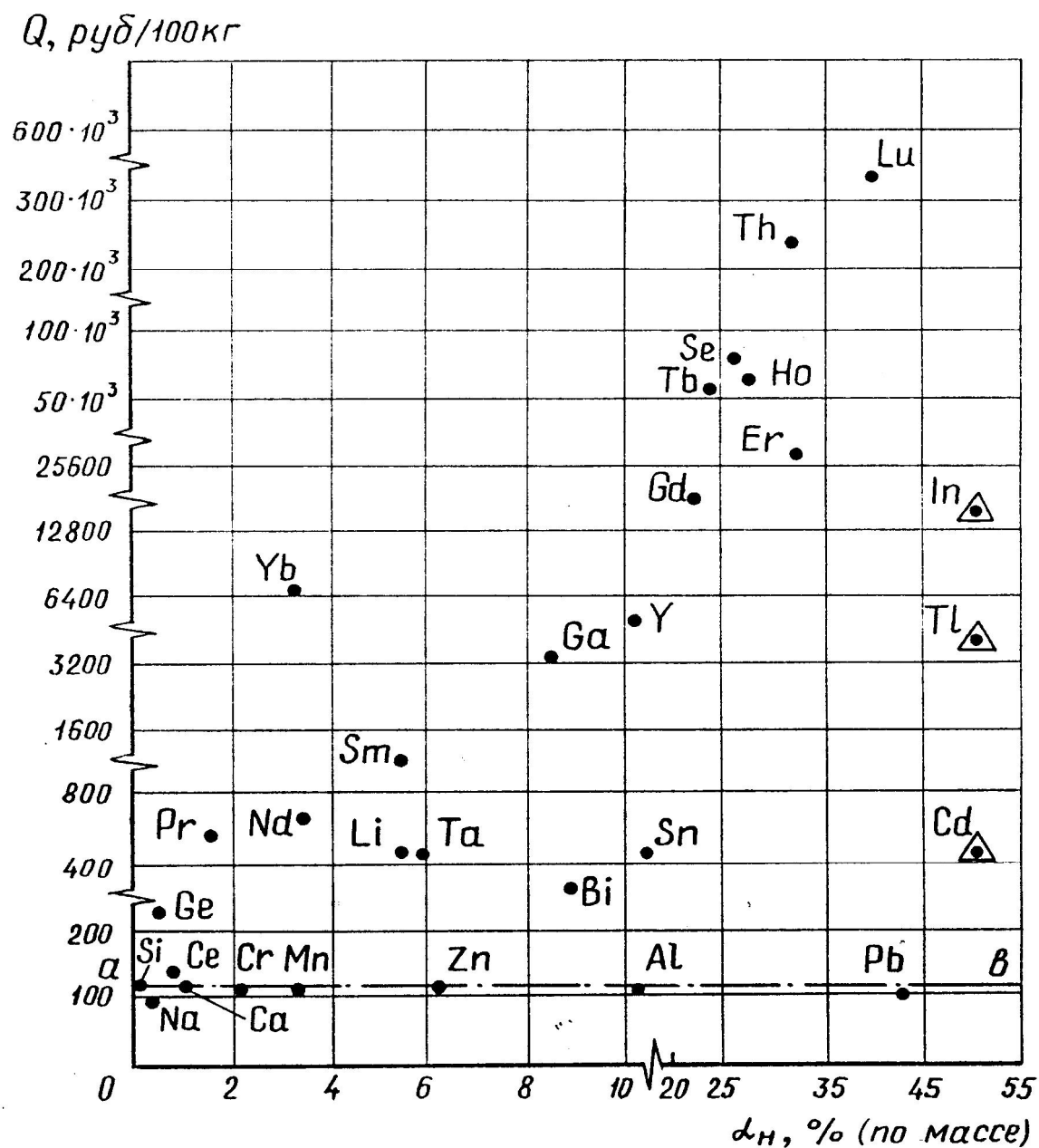


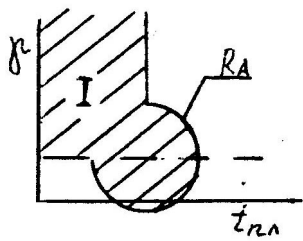
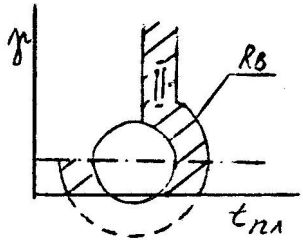
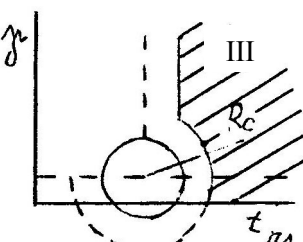
Рис. 2.7. Стоимость 100 кг магниевого сплава при максимальной растворимости α_H легирующего элемента

Анализ данных о температуре плавления ($t_{пл}$) и плотности (γ) элементов, определяющих технологичность процесса сплавобразования,

в сочетании с аналогичными свойствами магния показывает (табл. 2.10), что по этим свойствам имеются большие отклонения. “Технологичность” сплавляемых компонентов условно отнесена к различным полям диаграммы I, II, III, замкнутым окружностям с радиусами R_A, R_B и R_C соответственно. Наиболее благоприятными для легирования магния являются элементы поля I; элементы, расположенные в поле II, – менее благоприятные, а элементы поля III следует считать неблагоприятными из-за значительных отклонений сопоставимых с магнием основных физических свойств – температур плавления и плотности.

Таблица 2.10

Характеристика элементов по склонности к сплавообразованию с магнием

Группа	Условное изображение полей диаграммы	Элементы, входящие в группу	Склонность к сплавообразованию
I		<i>Mg, Tl, Pb, Bi, Po, Cd, Zn, Sb, Sn, Ga, Se, Ba, Sr, Ca, Al, Cs</i>	Максимально-благоприятная
II		<i>Au, U, Pu, Am, Ag, Cu, Mn, Ce, Nd, Pr, La, Ge, As, Y, Sc, Bi, Be, Na, K, Rb, Li</i>	Благоприятная
III		<i>Ra, Pd, Th, Ni, Co, Fe, Cr, V, Zr, Ti, Rh, Pt, Hf, Ru, Tc, Mo, W, Nb, Ta, Re, Jr, Os</i>	Неблагоприятная

После отсеивания элементов из двух первых групп по токсичности и малой вероятности использования оставлено для дальнейшего анализа из 38 элементов лишь 20. Исключены благородные металлы (*Au, Ag*), токсичные и которые по санитарным условиям и небезопасности обращения с

ними не могут быть легирующими (*Hg, As, Ba*) , радиоактивные (*Pu, Po, Am, U*) и вредные (*Cu*). Учитывая, что растворимость в магнии *Se, Rb, Cs, Na, K, Sb, Sr, Ti* очень незначительна, также маловероятно их использование в качестве легирующих.

Экономическая оценка возможности применения 20 элементов для улучшения свойств магния выполнена в соответствии с действующими ценами на металлы с учетом максимальной растворимости элемента (α_H) в магнии при образовании α -раствора. При отборе элементов отсеяны те, которые вызывали повышение стоимости сплава в сравнении с магнием более чем на 5%. Ниже приведен ряд легирующих магнией элементов отсеивания по экономике: *Al, Zn, Mn, Ca, Si, Pb*, а также *Cd, Sn, Li, Ce*, для которых стоимость сплава не превышает заданного ограничения при их предельных содержаниях 0,8; 0,35; 0,03; 0,15 % соответственно.

Из рассмотренных элементов в порядке уменьшения растворимости их в магнии (%) при формировании структуры α_H -растворов можно построить следующий ряд рекомендуемых для легирования магния элементов: *Cd* (100), *Pb* (41,7), *Sn* (14,85), *Al* (12,7), *Zn* (8,4), *Li* (5,5), *Mn* (3,4), *Ca* (1,0), *Ce* (0,85), *Si* (0,12).

Благоприятное сочетание токоотдачи (Q) и потенциала (ϕ) элементов для легирования магниевых протекторных сплавов служит критерием их эффективности и применимости. Магний при высоком значении токоотдачи теоретической (2200 (А·ч)/кг) имеет довольно низкую фактическую токоотдачу (800 (А·ч)/кг). По этому показателю представляют интерес следующие элементы: *Al, Zn, Mn, Si* и *Li*. Легирование *Sn, Cd* и *Pb* нецелесообразно еще и потому, что они имеют много меньший, чем у магния, потенциал. Тогда предполагаемый ряд легирующих магнией элементов после отсеивания по Q - и ϕ -критериям будет таким: *Al, Zn, Li, Mn, Ca, Ce, Si*.

Известно, что химическая неоднородность в пределах отдельных зерен (внутрикристаллическая ликвация) в структуре литого металла является причиной электрохимической неоднородности. По этому признаку не проходит *Ce* ($\alpha=0,13$ %, $\omega=0,03$ %), способствующий усилению химической неоднородности металла. По этой же причине следует ограничивать

содержание *Ca* и *Mn* в магнии. Тогда по совокупности рассмотренных свойств в качестве легирующих магниевых элементов следует рекомендовать: *Al, Zn, Mn, Ca, Si, Li*. Марганец, кремний, кальций и литий следует рассматривать как вспомогательные легирующие элементы, способные улучшить качество магниевых сплавов. Например, *Mn* и *Si* обеспечивают понижение в магниевых сплавах железа, а *Ca* способствует измельчению зерна литого металла и уменьшает окисляемость магниевых сплавов при плавке и литье. Сопоставляя результаты выбора легирующих элементов для магния с использованием различных подходов видно, что совпадение получено по большинству элементов: *Al, Zn, Mn, Si, Ca*.

Элементы, имеющие $\alpha < 0,1 \text{ ат. \%}$ и $\omega = 0,1+1,9$, входят в группу нейтральных, включающую десять элементов, из которых шесть не встречаются в магниевом сырье и не могут перейти в магний. Остальные четыре элемента (*H, B, C, F*) могут находиться в магнии при определенных условиях. Исчезающие малые содержания *C, B, F* в магнии, по-видимому, не смогут изменить его электрохимическую природу. Водород, имея высокую (до $40 \text{ см}^3/100\text{г}$ металла) растворимость в магнии, в зависимости от содержания в нем вызывает пористость в отливках и пониженную токоотдачу протекторных сплавов. Очевидно, водород следует отнести к группе вредных примесей в магнии.

Вредные примесные элементы. К группе вредных примесей отнесено 29 элементов, в том числе 28 распределено в 1-й и 2-й подгруппах (табл. 2.9), водород переведен из группы нейтральных элементов. Сопоставимый анализ элементов группы вредных примесей с данными о встречающихся в магнии элементах показывает, что из 29 только восемь (*Fe, O, K, Cl, Ni, Cu, Ti, H*) попадают в первичный магний из сырья или в процессе его получения.

На рис. 2.8 показано распределение по группам Периодической системы оставшихся вредных примесей с учетом значений их стандартных потенциалов. Анализ распределения примесных элементов позволяет исключить из группы вредных примесей *K* и *Ti*, потенциал которых отличается более чем на $\pm 50 \%$ от потенциала магния. Тогда в группе вредных примесей следует оставить *Fe, Ni, Cu, Cl, O, H*.

Первые три элемента регламентированы стандартами на различные марки первичного магния и протекторный сплав на его основе (табл.2.11).

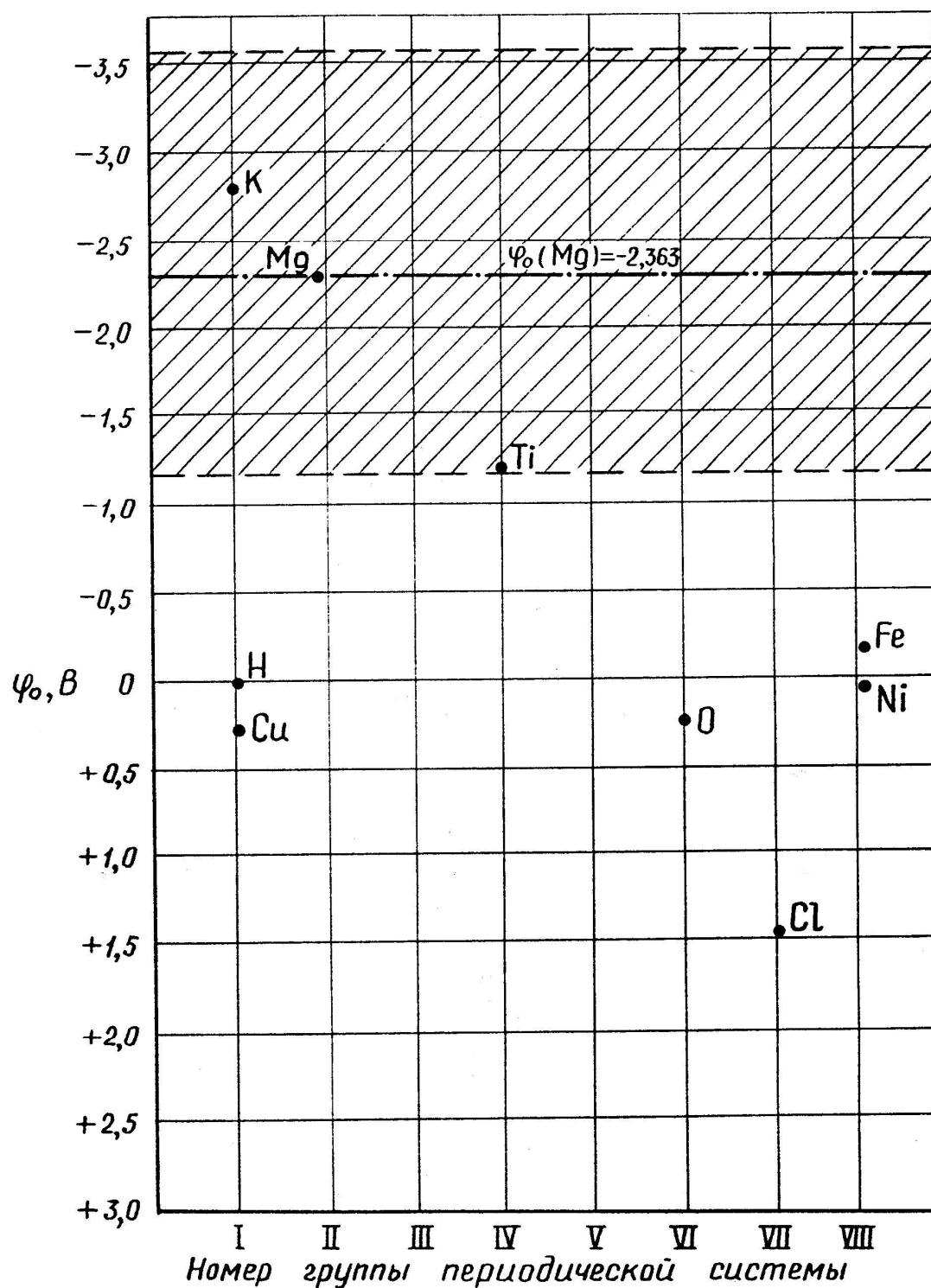


Рис. 2.8. Распределение стандартных потенциалов примесных элементов магния по группам Периодической системы

Таблица 2.11

Содержание вредных примесных элементов в магнии
и протекторных сплавах на его основе, %

Элемент	Магний			Протекторные сплавы	
	сырец***	фактическое для МГ90***	ГОСТ 804-72 на МГ90	ГОСТ на протекторы 26251-84	Предложения по группе примесей
<i>Fe</i>	0,03-0,05	0,033-0,039	0,04	0,003	0,003
<i>Ni</i>	0,001-0,002	0,0007-0,001	0,001	0,001	0,001
<i>Cu</i>	0,002-0,02	0,001-0,005	0,005	0,004	0,005
<i>Cl</i>	0,001-0,5	0,003-0,005	0,005	-	0,005
<i>O*</i>	0,001-0,020	0,006-0,013	-	-	0,010
<i>H**</i>	3-25	4-9	-	-	15

Примечание. Содержание элемента в пересчете на оксид магния (*); в см³/100г *Mg*(**); содержание примесей по данным ряда заводов страны для магния-сырца и марки МГ90 за три года (***).

Ниже рассмотрена характеристика и влияние каждого примесного элемента на основные свойства магния.

Железо. Основным источником попадания железа в магний служат конструктивные элементы электролизных ванн, подверженные действию электролита, магния и хлора, а также вакуум-ковши и плавно-разливочный инструмент. Например железо, находясь в электролите и будучи электроположительнее магния, выделяется на катоде совместно с магнием в обычных условиях процесса электролиза.

Железо практически не растворимо в твердом магнии и обнаруживается в виде отдельных темных включений по границам зерен даже при ничтожно малых содержаниях. Растворимость железа в жидком магнии в интервале температур 650-800 °С изменяется от 0,02-0,026 до 0,077-0,102 %. Если предположить, что магний и железо образуют эвтектику при температуре, близкой к температуре плавления магния (650 °С), то состав такой эвтектики должен лежать в пределах 0,015-0,03 % *Fe*. Тогда в структуре магния будут находиться первичные кристаллы магния, окруженные эв-

тектикой, содержащей железо в форме самостоятельных кристаллических образований.

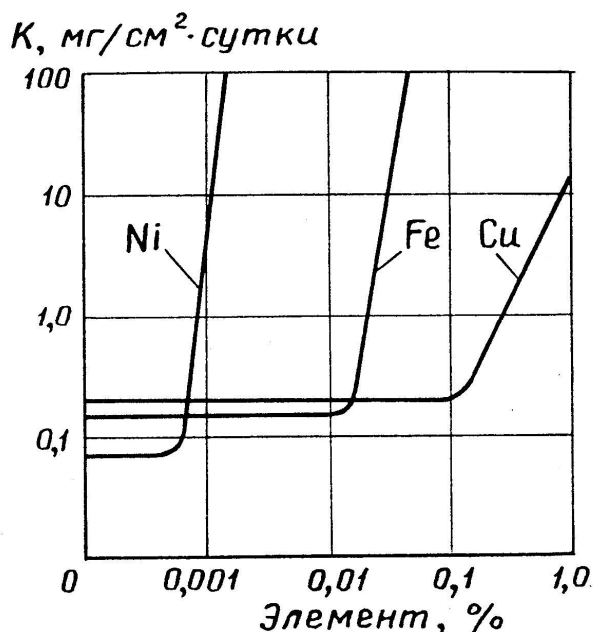


Рис 2.9. Влияние элементов на коррозию магния в 3% растворе $NaCl$

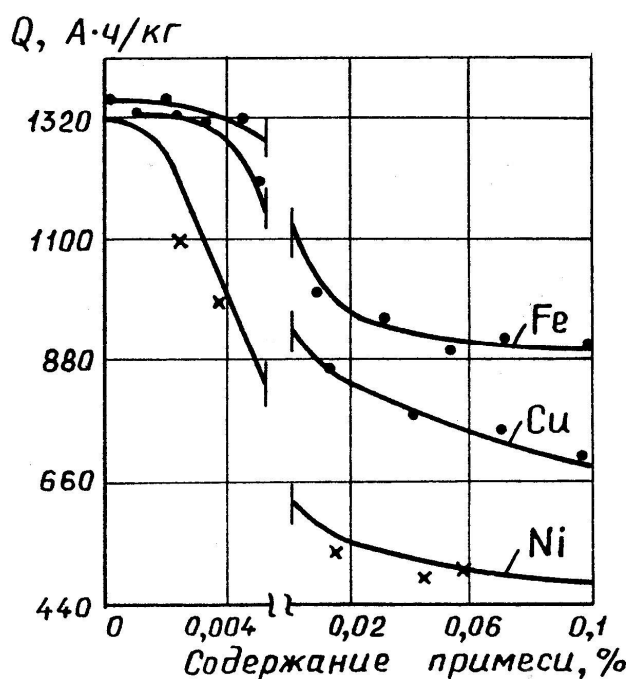


Рис 2.10. Влияние раздельного содержания примесей на значение токоотдачи сплава МЛ4 в морской воде

Другими словами, даже незначительные концентрации железа в магнии приводят к созданию структурной неоднородности магния, а так как отрицательный стационарный потенциал железа 0,3-0,4 В, то включения железистой фазы будут служить катодными участками, создавая тем самым еще и электрохимическую неоднородность магния.

Присутствие в магнии железа резко ухудшает его коррозионную стойкость. В работах [162-164] показано, что магний чистотой 99,99 % обладает большей коррозионной стойкостью, чем другие технические сорта (рис. 2.9). Поскольку электролитический магний содержит незначительные концентрации никеля и меди в сравнении с железом, то коррозионные свойства магния определяются в основном содержанием железа.

Повышенные требования предъявляются к содержанию железа в магнии, идущем для приготовления протекторных сплавов. По данным [1, 6] различные марки магния с 0,002-0,04 % Fe имеют высокий отрицательный стационарный потенциал и небольшую анодную поляри-

зуюмость, но весьма существенно отличаются по величине токоотдачи и КПИ. Повышение содержания железа в магнии в указанных пределах приводит к понижению его КПИ с 65 до 25 %. Влияние содержания железа на установившееся во времени значение токоотдачи сплава МЛ4 (рис. 2.10) показывает, что при изменении содержания железа от 0,002 до 0,1 % значение токоотдачи падает с 1320 до 880 (А·ч)/кг. Наиболее резкое падение наблюдается при содержании более 0,004 % Fe . При этом наилучшее сочетание протекторных свойств ($\phi_n = -1205$ мВ, $Q_\phi = 1320$ (А·ч)/кг, КПИ = 60%) получено для сплава МЛ4вч [165].

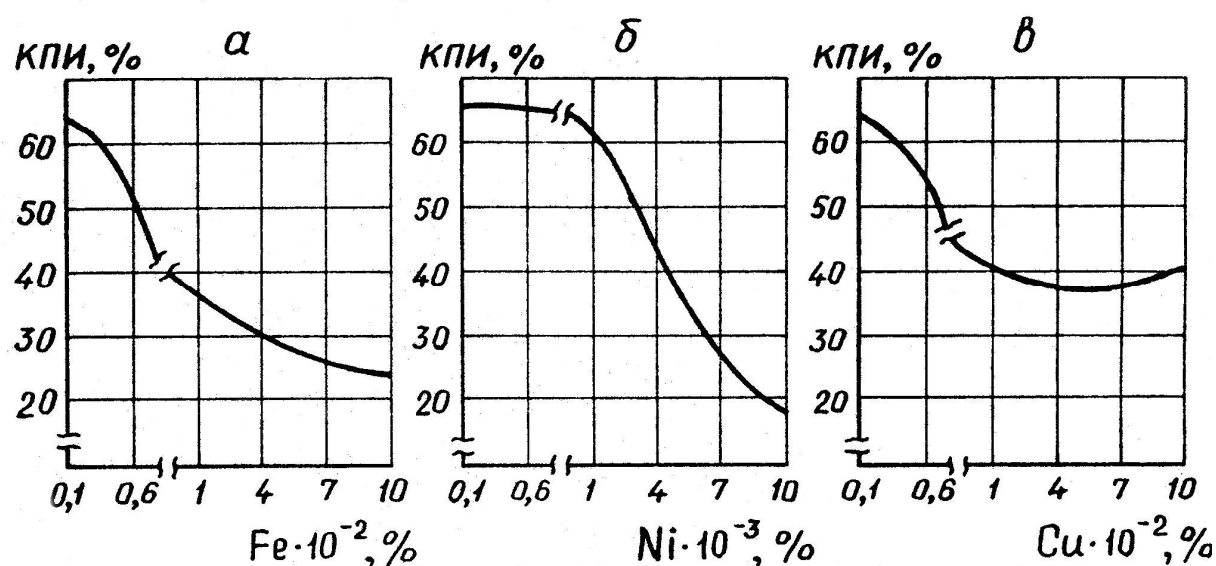


Рис.2.11. Влияние содержания примесей железа (а), никеля (б), меди (в) на величину и стабильность КПИ сплава МЛ4вч при анодной поляризации током плотностью 5 А/м^2

По нашим данным [165] на рис. 2.11 показано изменение КПИ сплава МЛ4вч в зависимости от содержания железа. Повышение содержания железа в магнии с 0,005 до 0,030 % приводит к незначительному изменению жидкотекучести с 416 до 440 и увеличению горячеломкости с 3,7 до 7,4 мм. Понижение чистоты магния по железу приводит к некоторому измельчению структуры литого металла. Снижение содержания железа в магнии, практически не изменяя предел прочности, повышает относительное удлинение с 5,8 до 8,4 % [166,167]. Как показано в [165-168], резкое снижение содержания железа в магниевых сплавах не приводит к ухудшению литейных и механических свойств сплавов, придавая им ряд положительных свойств. Собственные экспериментальные данные подтверждают

имеющиеся сведения о влиянии железа на литейные и механические свойства магния и магниевых сплавов различной чистоты [169].

Очевидно, предельное содержание железа в магнии для всех марок протекторных сплавов следует ограничить 0,003 %.

Никель. Основным источником попадания никеля в магний служит возвратный хлористый магний процесса восстановления титана, конструктивные элементы электролизных ванн, а также вакуум-ковши и плавильно-разливочный инструмент. Так же, как и железо, никель, находясь в электролите, выделяется на катоде совместно с магнием в обычных условиях процесса электролиза. Нормальный равновесный потенциал никеля для процесса Ni^{2+}/Ni равен $-0,25$ В, а стационарный $+ 0,04$ В.

Никель имеет ограниченную растворимость в магнии и образует с ним химические соединения Mg_2Ni , $MgNi$, две эвтектики ($507^{\circ}C$ и $1095^{\circ}C$) и перитектику ($760^{\circ}C$). Никель практически не растворим в твердом магнии и даже при ничтожно малых содержаниях обнаруживается по границам зерен магния в виде включений никельсодержащих фаз. Это приводит к образованию структурной неоднородности магния. Никельсодержащие включения, являясь катодными участками, создают тем самым еще и электрохимическую неоднородность магния. Так же как и железо, никель является наиболее вредной примесью в магнии, сильно ухудшая его коррозионную стойкость. Скорость саморастворения магния резко возрастает при повышении содержания никеля более 0,001 % (см. рис. 2.9). Причиной этого служит электроположительная природа никеля и значительно больший, чем для системы $Mg - Fe$, разностной эффект между потенциалами магния и никельсодержащих фаз. По данным [1,6] никель существенно изменяет токоотдачу и КПИ магния, практически не оказывая влияния на анодную активность и величину стационарного потенциала магния. Повышение содержания никеля в магнии с 0,001 до 0,01 % приводит к понижению его КПИ с 65% до 30 % [165]. С изменением содержания никеля с 0,0005 до 0,1% значение токоотдачи сплава МЛ4 падает с 1320 до 450 (А·ч)/кг (рис. 2.10). Причем наиболее резкое падение наблюдается при содержании никеля более 0,001%. Изменение КПИ сплава МЛ4 в зависимости от содержания никеля показано на рис. 2.11. Очевидно, никельсодержащие включения в магнии, играя роль катодов, способствуют повышению его

саморастворения, сопровождающегося уменьшением величины КПИ, и неравномерному характеру растворения. Очевидно, что предельно допустимое содержание никеля в магнии следует ограничивать 0,001%.

Медь. Основным источником попадания меди в магний служат конструктивные элементы электролизных ванн в процессе электролитического способа получения магния-сырца. Медь, обладая хорошей сплавляемостью с магнием в жидком состоянии, в твердом магнии растворяется весьма в небольших количествах. Если при 485°C растворимость меди в магнии 0,55 %, то при 400°C - 0,03 %. При более низких температурах, близких к комнатной, она составляет тысячные доли процента. Медь образует с магнием два химических соединения Mg_2Cu , $MgCu_2$ которые не растворяются в магнии в твердом состоянии. Из-за эвтектического характера взаимодействия с магнием эти включения располагаются по границам зерен, создавая структурную неоднородность. Медьсодержащие фазы, как более положительные, будут служить катодными участками, создавая тем самым еще и электрохимическую неоднородность магния. Эти включения будут повышать степень саморастворения магния, понижая тем самым его коррозионные и протекторные свойства. Увеличение скорости коррозии магния под влиянием меди связано, прежде всего, как и для железа и никеля, с низким перенапряжением водорода. При 0,0001 – 0,8 % Cu в магнии скорость коррозии возрастает (рис. 2.9), причем резкий скачок наблюдается при 0,1 % Cu . Так же, как железо и никель, медь в малых количествах практически не изменяет потенциал магния и его анодную активность. Однако с увеличением содержания меди в магнии, токоотдача и КПИ падают. По данным [1, 165], с изменением содержания меди в магнии с 0,001 до 0,08 % значение токоотдачи падает с 1320 до 820 (А·ч)/кг. Причем, наиболее резкое падение наблюдается при 0,005% Cu . При 0,001 – 0,08 % Cu происходит также падение КПИ магния с 65 до 35 – 40 % (рис. 2.11). Менее ощутимое падение КПИ магния в присутствии меди в сравнении с действием железа и никеля можно объяснить тем, что включения Mg_2Cu имеют потенциал –1,01 В, т.е. более благоприятный по отношению к потенциалу магния. Очевидно, предельно допустимым содержанием меди в магнии для приготовления протекторных сплавов следует считать 0,005 %.

Определенный интерес представляют данные по совместному влия-

нию примесей на величину токоотдачи сплава МЛ4 (рис. 2.12). В случае совместного нахождения в магнии Fe , Ni и Cu в количествах 0,003, 0,001 и 0,005% соответственно, величина токоотдачи дополнительно не падает, а сохраняется на уровне, отвечающем действию каждой примеси в отдельности [1].

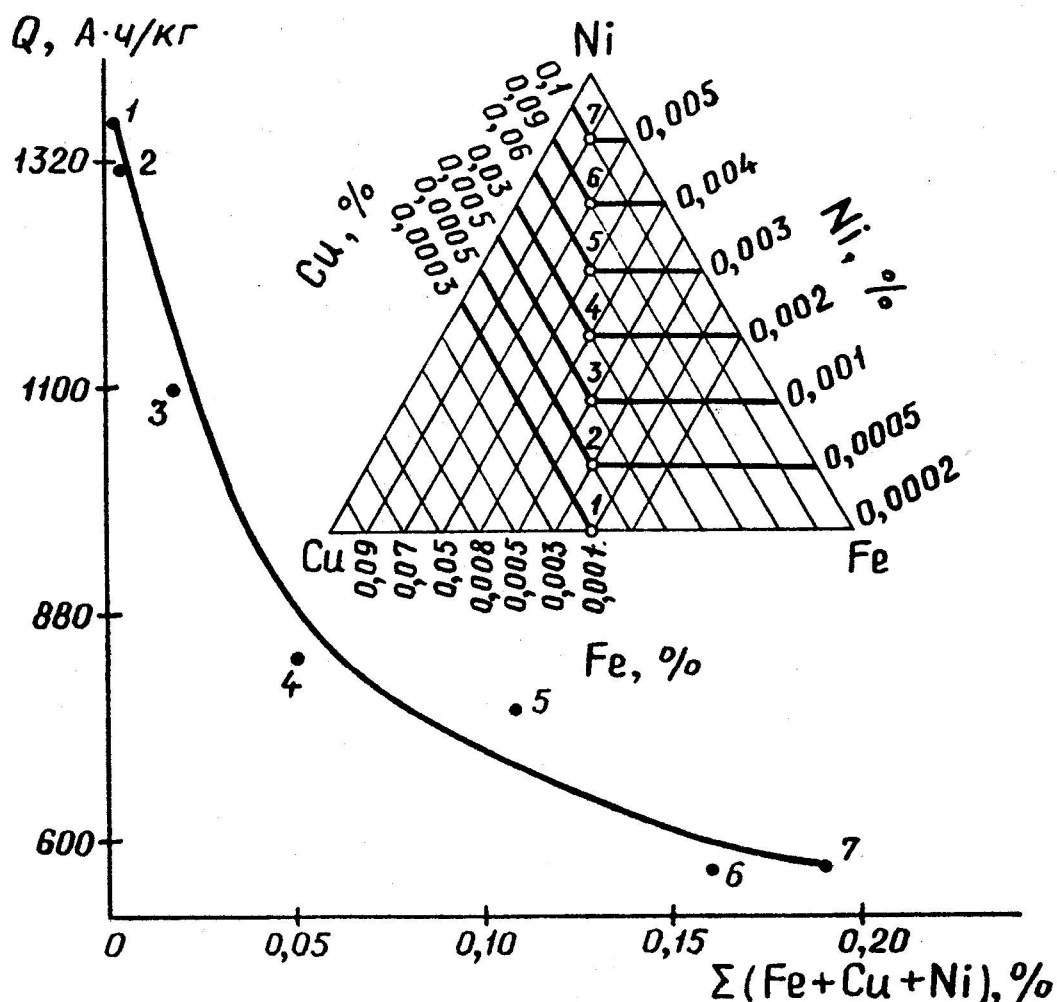


Рис 2.12. Влияние суммарного содержания примесей на установившееся значение токоотдачи магниевого сплава МЛ4[1]

Хлор. Основным источником хлора, присутствующим в магнии в виде хлор-иона, служат хлористые соли щелочных и щелоче-земельных металлов. Соли вносятся в магний с электролитом из электролизных ванн, а также с покровными и рафинирующими флюсами. Соли, входящие в хлоридные включения, при соприкосновении с влагой поглощают ее и растворяются, образуя концентрированные кислотные хлористоводородные рас-

творы. Растворы хлористых солей вызывают интенсивное растворение магния с образованием продуктов коррозии.

Изменение содержания хлоридов существенно сказывается на коррозионных и электрохимических свойствах магниевых сплавов [165, 170, 171]. На рис. 2.13 показано влияние содержания хлор-иона на коррозионные и электрохимические характеристики сплавов марки МЛ4вч в морской воде и почве. В результате исследований установлено, что изменение содержания хлор-иона в магниевых сплавах с 0,004 до 0,25 % уменьшает КПИ образцов в морской воде с 60 до 54 %, а токоотдачу – с 1320 до 1190 (А·ч)/кг. При этом общая скорость анодного растворения сплавов (при анодной поляризации током плотностью 5 А/м²) повышается с 9,2 до 10,2 мг/см²·сутки. Скорость саморастворения сплавов при анодной поляризации (3,7-4,7 мг/см²·сутки) приблизительно в десять раз превышает скорость коррозии (0,3-0,5 мг/см²·сутки). С увеличением содержания хлоридов повышается также разброс данных параллельных опытов. Сплавы с большим содержанием хлор-ионов имеют равномерное язвенное растворение. Напротив, растворение образцов при содержании хлор-иона до 0,005 % равномерное.

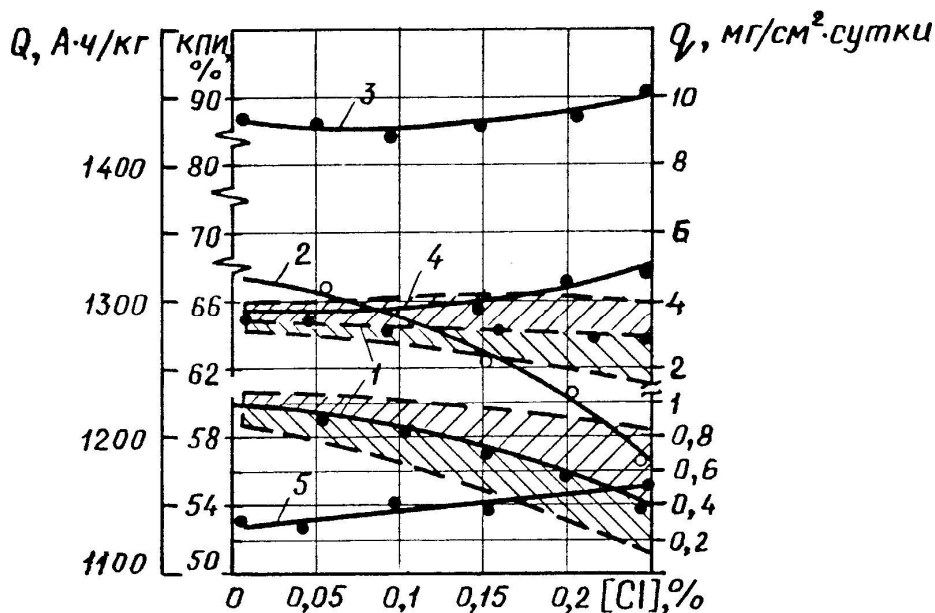


Рис.2.13. Влияние содержания хлор-иона на коррозионные и электрохимические характеристики сплава МЛ4вч в морской воде (—) и в почве (_ _): 1 – выход по току, 2 – токоотдача, 3 – общая скорость растворения, 4 – скорость саморастворения, 5 – скорость коррозии

Результаты испытаний образцов из магниевых сплавов МЛ4вч в малозасоленных почвах не обнаружили существенных отклонений коррозионных и электрохимических свойств в зависимости от содержания хлоридов. В интервале содержания 0,004 – 0,25 % хлор-иона КПИ и токоотдача сплавов составляли соответственно 65 – 64 % и 1430 – 1410 (А·ч)/кг; общая скорость растворения и саморастворения сплавов 8,4 – 8,6 и 2,9 – 3,1 мг/см²·сутки. Снижение КПИ и токоотдачи сплава МЛ4вч с увеличением содержания хлор-иона, очевидно, обусловлено повышением активности микропар при обнаружении на поверхности образцов сплавов участков, содержащих хлориды, а также нарушением плотности образцов вследствие образовавшихся очагов хлоридных включений.

Очевидно, содержание хлор-иона в магнии для приготовления протекторных сплавов следует ограничивать 0,005 %, применяя известные методы рафинирования и отстаивания магниевых расплавов.

Кислород в магнии находится в виде прочного соединения оксида магния *MgO*. Он образуется вследствие взаимодействия магния с влагой и кислородом воздуха в процессе электролитического способа получения магния, его транспортировки и переливов. Оксидные включения магния не растворяются в магнии и присутствуют в виде взвешенных включений (в жидком магнии) или в виде самостоятельной фазы (в твердом магнии). Взвешенные оксиды магния, изменяя физико-химические, технологические и механические свойства, влияют на изменение коррозионных и протекторных свойств магния [1,172 – 174]. Содержание кислорода в магнии-сырце составляет 0,001- 0,02 % [76, 169, 172, 173, 175-178]. По-видимому, кислород в виде взвешенных включений оксида магния следует ограничивать 0,01 %. При этом важное место в процессе приготовления сплавов надо отводить операциям рафинирования расплавов от неметаллических включений.

Водород. Основным источником появления водорода в магнии служит влага воздуха, шихтовых материалов и флюсов. При взаимодействии магния с влагой образуется атомарный водород, который поглощается расплавом и выделяется из него при затвердевании, формируя газовую пористость. Магний практически не взаимодействует с молекулярным водородом. Однако уже при 400°С и выше водород растворяется в магнии, дости-

гая $20 \text{ см}^3/100\text{г}$ для 650°C (твердый магний), $26 \text{ см}^3/100\text{г}$ для 650°C (жидкий магний) и около $40 \text{ см}^3/100\text{г}$ при 750°C .

Сведения о растворимости водорода в магнии показывают, что при переходе магния из жидкого в твердое состояние наблюдается скачкообразное падение растворимости водорода, создающее условия для развития газовой пористости в затвердевающем магнии [76, 153, 179, 180]. Газовая пористость приводит к снижению герметичности и механических свойств магниевых отливок. Наличие пор в литом магнии усиливает его структурную и электрохимическую неоднородность. Повышенное содержание водорода в магниевом сплаве МЛ4вч приводит к снижению токоотдачи и КПИ в случае анодного растворения металла в морской воде [165, 170, 171]. Так, если в интервале содержания водорода $4\text{-}15 \text{ см}^3/100\text{г}$ протекторные свойства сплава изменяются незначительно, то при содержании водорода выше $15 \text{ см}^3/100\text{г}$ наблюдается резкое уменьшение значения токоотдачи (рис. 2.14).

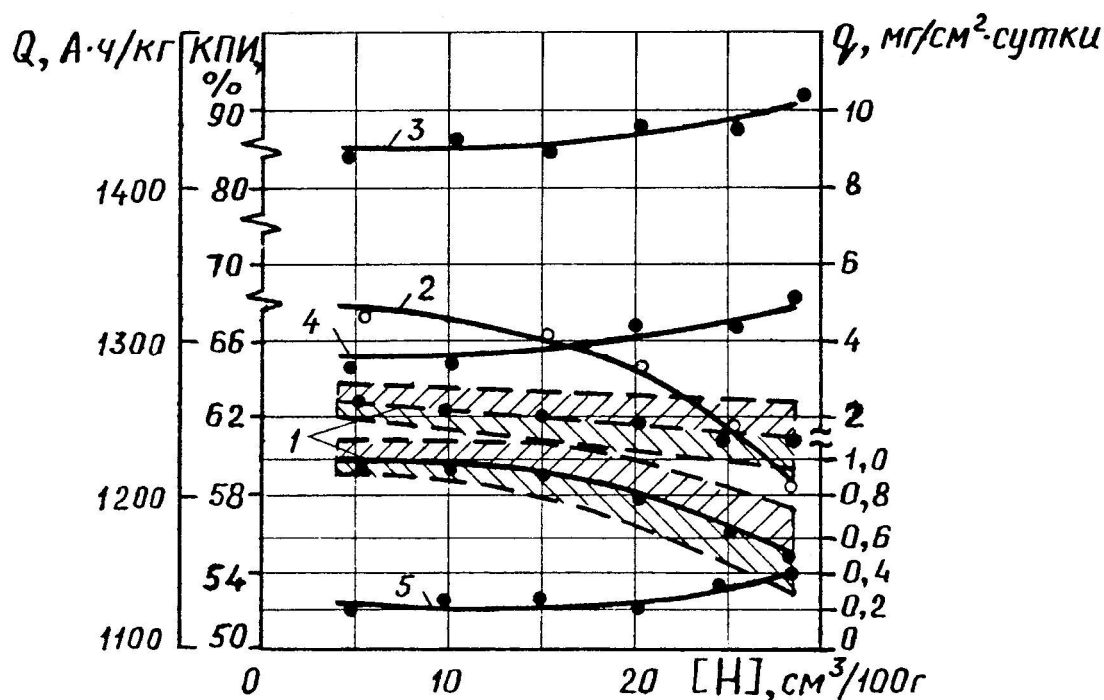


Рис.2.14. Влияние содержания водорода на коррозионные и электрохимические характеристики сплава МЛ4вч в морской воде (____) и в почве (___): 1 — выход по току, 2 — токоотдача, 3 — общая скорость растворения, 4 — скорость саморастворения, 5 — скорость коррозии

В целом увеличение содержания водорода от 4 до 15 и 28 см³/100г уменьшает токоотдачу сплава от 1310-1340 до 1260-1320 и 1100-1260 (А·ч)/кг соответственно. Как видно, с увеличением содержания водорода происходит еще и увеличение разброса значений токоотдачи. Практически, аналогичная картина наблюдается по влиянию содержания водорода на КПИ магниевых сплавов МЛ4вч. Наиболее существенно КПИ падает при содержании водорода в сплаве более 15 см³/100г. Так, если КПИ сплава МЛ4вч, содержащего 5 см³/100г, составляет около 60%, то при 20 и 28 см³/100г он будет равен 58 и 55 %. Повышение содержания водорода увеличивает скорость коррозии сплава с 0,2 до 0,4 мг/см²сутки, скорость саморастворения с 3,6 до 4,5 мг/см²сутки и расход материала при анодной поляризации с 9,1 до 10,0 мг/см²сутки. При анодном растворении магниевых сплавов в мало-засоленной почве КПИ и токоотдача с увеличением содержания водорода уменьшаются незначительно.

Снижение КПИ и токоотдачи сплавов с увеличением содержания водорода обусловлено двумя факторами. Во-первых, повышением активности микропар при обнаружении на поверхности образцов сплавов участков, пораженных микрорыхлотой, зависящей от содержания и распределения водорода в металле. Этим объясняется неравномерность растворения образцов и большой разброс результатов экспериментов при повышенных содержаниях водорода. Во-вторых, нарушением плотности образцов, вследствие образования микрорыхлот при содержании водорода выше 15 см³/100г. Незначительное влияние содержания водорода на анодное поведение сплава МЛ4вч в почве можно объяснить ее низкой электропроводностью, при которой гетерогенизация не сказывается на процессе саморастворения. Иными словами, достигаемое изменение разности потенциалов микропар недостаточно для повышения активности сплавов в почве.

Очевидно, при использовании магния для протекторных сплавов на его основе следует принимать меры для понижения содержания водорода в расплаве до заданных значений. Поскольку водород частично связан с оксидными включениями, то рафинированием можно добиться одновременного понижения содержания водорода и взвешенных оксидных включений. Содержание водорода в магнии следует ограничивать 15 см³/100г.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Ku														

Рис. 2.15. Распределение легирующих и примесных элементов в матрице Периодической системы
(легирующие – основные $\diamond$ и вспомогательные $\diamond$ элементы;
примесные – вредные $\otimes$ и встречающиеся $\blacksquare$ элементы)
относительно магния – основы протекторных сплавов

Представленная характеристика примесных элементов в магнии, пригодном для приготовления магниевых протекторных сплавов, с учетом отмеченных ограничений по их предельно допустимому содержанию в магнии показывает, что в качестве основы протекторных магниевых сплавов может быть использован чушковый магний высокой чистоты, содержащий *Fe*, *Ni* и *Cu* не более 0,003; 0,001 и 0,005 % соответственно, либо магний-сырец, прошедший очистку от вредных катодных металлических примесей (*Fe*, *Ni*, *Cu*). В целях понижения содержания неметаллических включений (хлориды, оксиды, водород) следует в процессе приготовления протекторных сплавов проводить комплексное рафинирование магниевых расплавов.

По результатам исследований на рис. 2.15 представлена матрица Периодической системы с элементами, встречающимися в магнии, с указанием металла-основы легирующих и примесных элементов.

2.4. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ОТНОСИТЕЛЬНО ЦИНКА – ОСНОВЫ ПРОТЕКТОРНЫХ СПЛАВОВ

Таблица 2.12

Распределение элементов Периодической системы
по группам в системе цинк-элемент

Группа	Обозначения по рис.2.16	Значения критерия		Элементы
		α , ат. %	ω	
Основные легирующие элементы	I (л.эл.)	Больше 0,1	0,2-1,8	<i>Al, Li, Au, Cu, Pd, Ag</i>
Дополнительные легирующие элементы: 1-я подгруппа 2-я подгруппа	Ia (л.эл.)	0,1-3,0	0,1-1,9	<i>Be, Mn, Pt</i> <i>Mg, Hg, Cd, Ga</i>
	Iб (л.эл.)	Больше 0,1	Меньше 0,1	
Нейтральные элементы	II (н.эл.)	Меньше 0,1	0,1-1,9	<i>Cr, Zr, Ni, Ta, Je, P, Co, Nb,</i> <i>S, Ce, Si, H</i>
Вредные элементы: 1-я подгруппа	IIIa (вр.эл.)	Меньше 0,1	Меньше 0,1	<i>Rb, Ce, Hf, B, Cl, Na, K, V,</i> <i>Rh, Sn, Sb, Ti, La, Pb, Sc, N,</i> <i>Ba, Bi, Po, O, F</i> <i>W, Jr, O, Ru, Mo, Re, Te</i>
	IIIб (вр.эл.)	Меньше 0,1	Больше 1,9	

2-я подгруппа				
---------------	--	--	--	--

С учетом выбранных значений критериев α и ω в табл. 2.12 в соответствии с рис. 2.16 приведено распределение элементов Периодической системы по соответствующим группам с указанием численных значений критериев начальных участков диаграмм взаимодействия элементов с цинком.

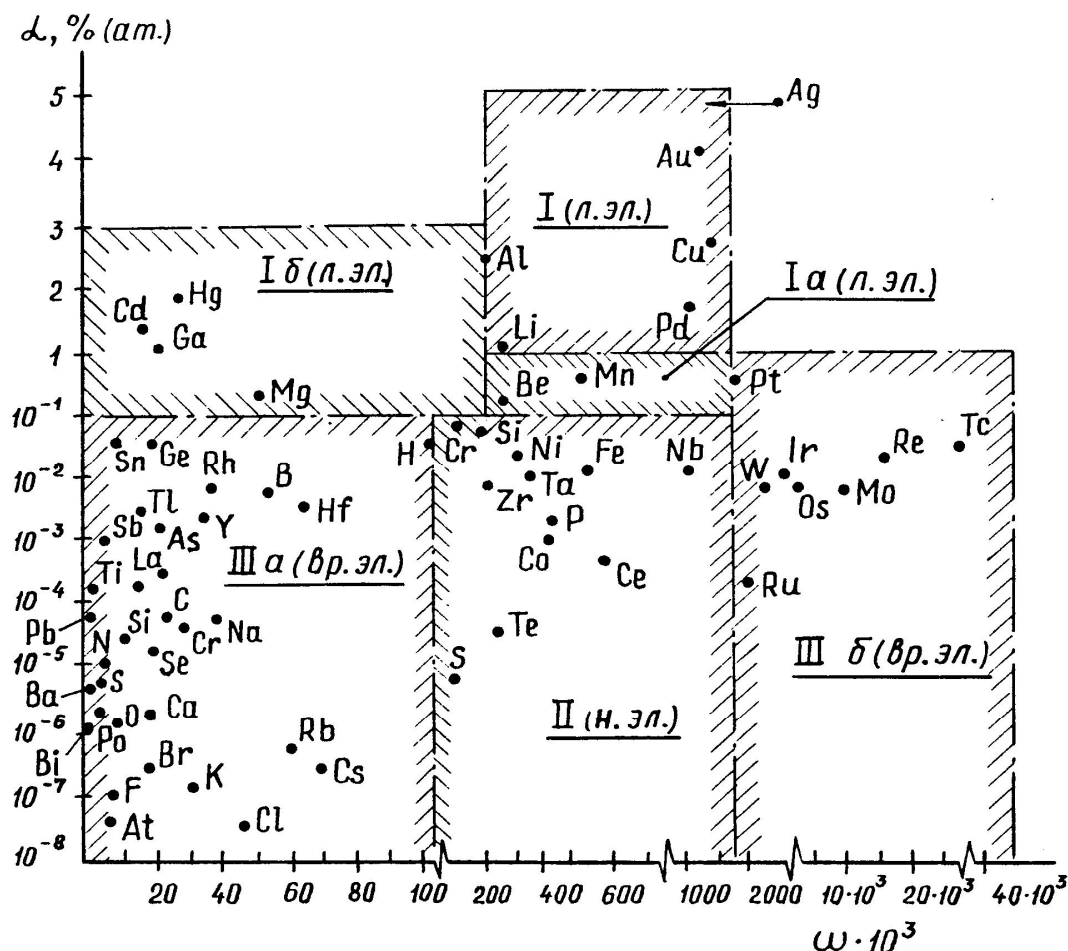


Рис.2.16. Распределение элементов Периодической системы по критериям α и ω относительно цинка – основы протекторных сплавов

Легирующие элементы. Для основной и дополнительных групп легирующих элементов выполнено отсеивание благородных (Au , Ag , Pt , Pd) и токсичных (Hg) элементов (табл. 2.12). В группе легирующих оставлено 8 элементов вместо 13. Экономическая оценка возможности использования

элементов для легирования цинка выполнена с учетом принятой предельно допустимой стоимости сплава (85 руб. за 100 кг сплава при образовании насыщенного твердого раствора на основе цинка). Стоимость 100 кг сплава изменяется от 80,92 до 513,69 руб. в зависимости от стоимости и количества легирующего элемента в пределах α_H (рис. 2.17).

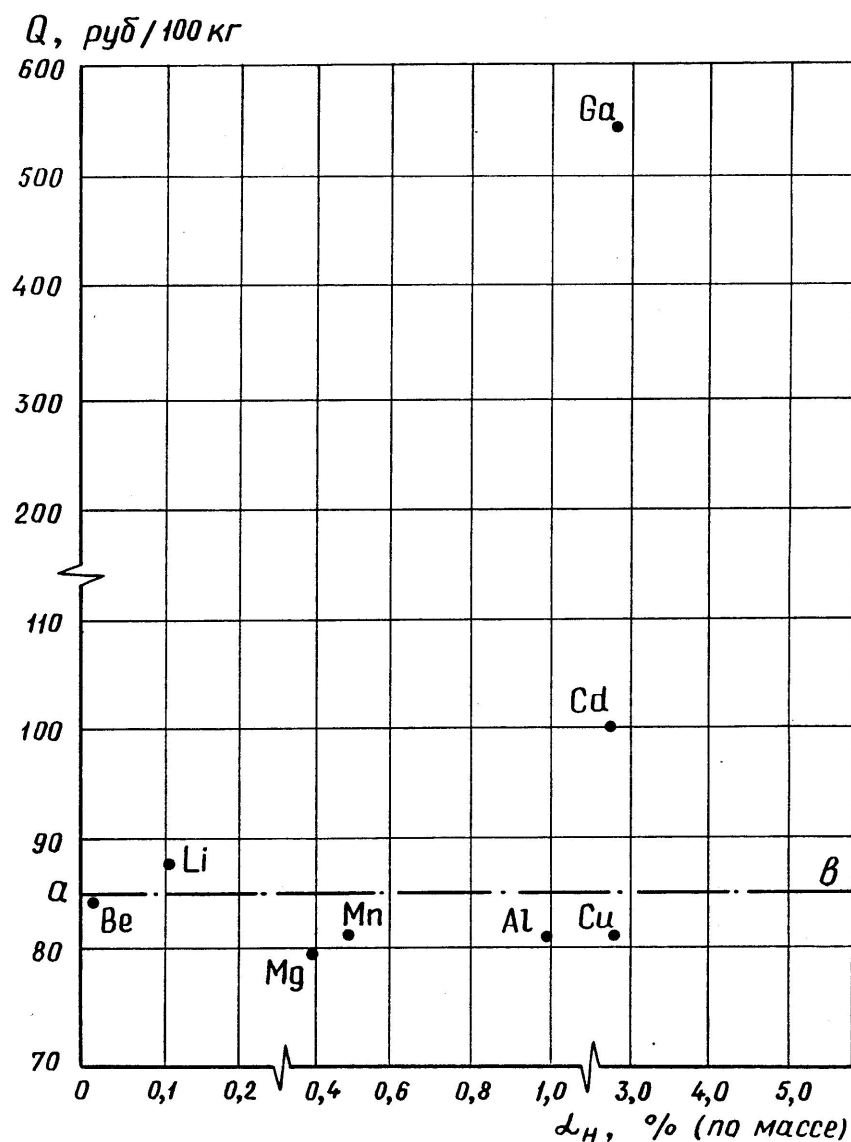


Рис.2.17. Стоимость 100 кг цинкового сплава при максимальной растворимости α_H легирующего элемента

При принятом ограничении для дальнейшего рассмотрения оставлены *Be*, *Mn*, *Mg*, *Al*, *Cu*, расположенные ниже линии ограничения $\alpha\beta$. Возможность использования таких элементов как *Li*, *Cd*, *Ca* допускается при содержании их в сплаве не более 0,0735; 0,435; 0,0108 % соответственно. При

таком ограничении в качестве легирующего можно использовать дополнительно только кадмий. Использование бериллия в качестве легирующего цинк элемента маловероятно из-за значительного различия в их плотностях и температурах плавления в сочетании с незначительной (0,014 %) растворимостью бериллия в цинке.

Таким образом, в качестве легирующих элементов для цинковой основы протекторных сплавов рекомендованы *Al*, *Cu*, *Mn*, *Mg*, *Cd*. В этом ряду только кадмий вводится в количествах меньших, чем α_n , образуя с цинком ненасыщенный твердый раствор. Учитывая, что указанные элементы обладают благоприятной склонностью к сплавообразованию с цинком, выполнено дополнительное отсеивание элементов по величине их стандартного потенциала (основное условие отсеивания – стандартный потенциал элемента должен быть более отрицательным, чем потенциал сплавов на основе железа, т.е. более чем -0,440 В). Поскольку стандартный потенциал *Cu* и *Cd* является более положительным, чем сплавов на основе железа, то их следует отнести к группе вредных примесных элементов. Тогда ряд легирующих элементов будет включать только *Al*, *Mg* и *Mn*.

Ниже приведены результаты исследований по выбору легирующих цинк компонентов по методике, изложенной в работах [44,45]. Задача поиска составов цинковых сплавов сводится к выбору легирующих элементов, которые способствовали бы стабилизации основных электрохимических характеристик за счет обеспечения или сохранения низкого содержания вредных катодных примесей в расплаве при приготовлении сплавов и получении химической и структурной однородности литого металла. В основу теоретических изысканий по выбору элементов для легирования цинка были положены исследования склонности элементов Периодической системы к сплавообразованию с цинком, рассмотрение их металлохимических и электрохимических характеристик во взаимосвязи с цинком и его основными примесями, а также свойств осадков, образующихся на поверхности литого металла. Результаты исследований позволили рекомендовать в качестве легирующих элементов *Al*, *Mg*, *Mn*, *Li*, *Sn*, *Zn*, *Cd*, которые образуют с цинком твердые растворы либо твердые растворы и химические соединения с потенциалами, близкими к потенциалам твердых рас-

творов на основе цинка [44]. Для снижения содержания катодных примесей (*Fe*, *Pb*) и исключения пассивации поверхности литого металла, а также для стабилизации основных электрохимических характеристик следует вводить в цинковые сплавы в качестве дополнительных легирующих элементов *Li*, *Ca*, *La*, *Tl*, *Si*, *Ti* и др. [36,44].

Сопоставляя результаты выбора легирующих элементов для цинка с использованием различных подходов следует отметить, что совпадение получено по *Al*, *Mg* и *Mn*, входящих в группу основных легирующих компонентов. Эти элементы находят практическое применение в цинковых конструкционных (*Al*, *Mg*) и протекторных (*Al*, *Mg*, *Mn*) сплавах. Очевидно поиск новых сплавов на основе цинка следует вести в направлении создания рациональных по составу сплавов, обеспечивающих за счет введения дополнительных легирующих элементов повышение чистоты расплавов по содержанию вредных катодных примесей.

Анализ элементов из группы нейтральных (табл. 2.12) включает 12 элементов; из них только *Fe* и *H* могут попасть в катодный и чушковый первичный цинк в процессе их получения и транспортировки. Остальные элементы либо вообще не встречаются в цинке, либо присутствуют в нем в количествах, меньших чем $1,10^{-3}$ %. Очевидно, железо и водород следует внести в группу вредных примесей.

Вредные примесные элементы. Сопоставимый анализ элементов из группы вредных примесей (табл. 2.12) с данными работ [120, 134, 181], в которых приведены сведения о встречающихся в цинке элементах, позволяет оставить для дальнейшего рассмотрения 16 из 36 элементов. Кроме того, в группу вредных примесей из числа легирующих внесены *Cu* и *Cd*, а также *Fe* и *H* из числа нейтральных элементов.

На рис. 2.18 показано распределение по группам Периодической системы 20 вредных примесей с учетом значений их стандартных потенциалов. Эти элементы попадают в цинк из сырья или в процессе получения цинка. Отсеивание элементов на основании принятого значения $\pm 50 \% \varphi_0^{\text{Zn}}$ (отсеяны элементы, потенциал которых отличается от принятого ограничения на большую величину) позволяет исключить из числа вредных только *Cd*. Тогда в группе вредных примесей останется 19 элементов. Дальнейший ана-

лиз элементов, оставшихся в группе вредных примесей, по их фактическому содержанию в цинке позволяет исключить $K, Na, Rb, Cs, Ca, Sr, Tl, As, Sb, F, Cl, Ge, Bi, Sn$ вследствие их меньших, чем $1,10^{-3} \%$ концентраций в цинке ЦО и более высоких марок. Тогда в группе вредных примесей остается пять элементов Fe, Cu, Pb, O, H .

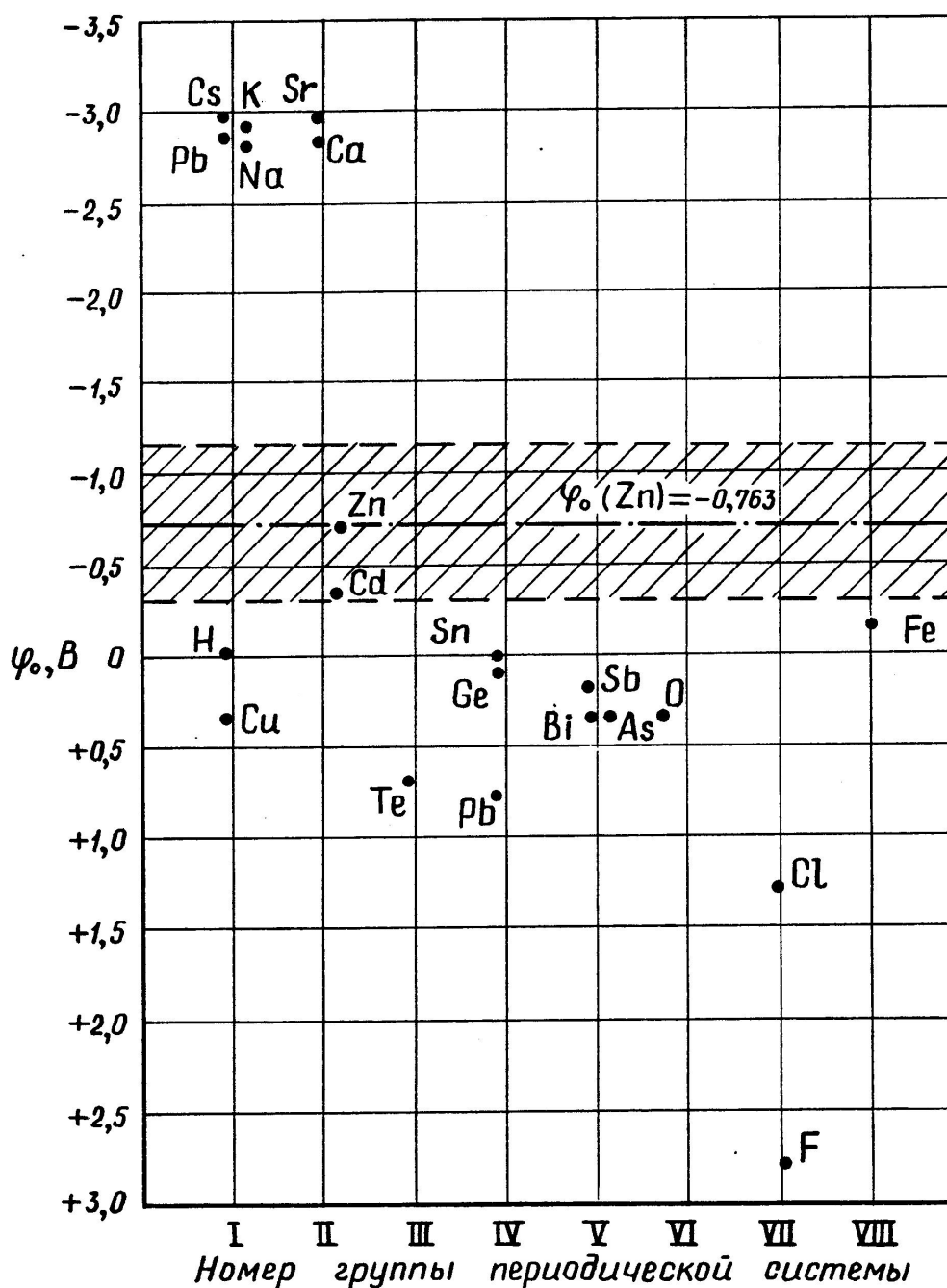


Рис. 2.18 Распределение стандартных потенциалов примесных элементов цинка по группам Периодической системы

Первые три элемента регламентированы стандартами на различные марки цинка и протекторных сплавов на его основе (табл.2.13).

Таблица 2.13

Содержание вредных примесных элементов в цинке
и протекторных сплавах на его основе, %

элемент	Цинк			Протекторный сплав		
	катодный ***	активное для ЦВ***	ОСТ 3640-79 на ЦВ	ГОСТ на протекторы 26251-84		предложения по группе примесей
				П1	П2	
<i>e</i>	0,001-0,01	0,001-0,003	,003	0,0015	0,004	0,004
<i>и</i>	0,0001-0,05	0,0005-0,001	,001	0,001	0,001	0,001
<i>b</i>	0,001-0,018	0,004-0,005	,005	0,0054	0,0054	0,001
*	0,01-0,05					0,02
**	0,05-1,2					0,1

Примечание. Содержание элемента в пересчете на оксид цинка (*); в см³/100г Zn(**); содержание примесей по данным ряда заводов страны для катодного цинка и марки ЦВ за три года (***).

Ниже рассмотрена характеристика и влияние каждого примесного элемента на основные свойства цинка.

Железо. Основным источником загрязнения катодного цинка железом служит электролит, из которого оно вместе с цинком разряжается на катоде при электролитическом способе производства, а также металлические незащищенные части плавно-разливочного инструмента. Содержание железа в катодном цинке определяется степенью загрязнения им

электролита. Поэтому тщательная очистка цинковых растворов от железа и других элементов уменьшает их содержание в катодном цинке.

Цинк с железом образует твердый раствор, однако растворимость его в цинке ничтожно мала (около 0,01 %). При 530°C по перитектической реакции образуется хрупкая и твердая железосодержащая фаза $FeZn$, которая при 419 °C дает с цинком эвтектику, содержащую 0,016 % Fe . Так как кристаллы $FeZn$ тверды и хрупки, то они повышают твердость и хрупкость цинка и сильно снижают его прочность. Кроме этого, железо затрудняет заполняемость форм при литье и ухудшает поверхность отливок. Растворимость железа в твердом цинке составляет 0,0009-0,0028 %. Почти полное отсутствие растворимости железа в твердом цинке создает гетерогенную структуру цинка, а так как стационарный потенциал железа намного отличается от цинка и составляет -0,44 В для электрода Fe^{+2} / Fe , то включения железа будут служить катодными участками, создавая тем самым еще и электрохимическую неоднородность цинка. Вследствие этого ухудшаются коррозионные и протекторные свойства цинка. По данным [36, 182], цинк с пониженным содержанием железа имеет высокую коррозионную устойчивость в атмосферных условиях и морской воде. Примеси железа в цинке оказывают существенное влияние на его анодное поведение и саморастворение. Под воздействием железа и в результате работы микрогальванопар возрастает скорость образования на поверхности металла плотного гидрооксидного или гидрооксидно-карбонатного осадка [6, 183, 184]. Гидрооксид цинка не переходит в раствор – в морскую воду и, накапливаясь на поверхности цинка, приводит к его пассивации. Образование на поверхности цинка нерастворимого осадка уменьшает или полностью прекращает его токоотдачу. Именно склонность цинка к пассивации в присутствии железа объясняет неудачный опыт применения цинка марок Ц1 и Ц2, содержащих 0,05 % Fe в качестве материала для изготовления протекторов [30]. Так, цинк высокой чистоты и марки Ц2 имеет потенциал при поляризации -0,72 и -0,26 В соответственно. В работе Г.Г.Кошелева [20] при исследовании цинка марок ЦВ, ЦО, Ц1, Ц3, Ц4 показано, что наибольшее значение стационарного потенциала (-650 мВ) и КПИ (62 - 64 %) имеют цинк марки ЦВ, в котором допускается не более 0,003 % Fe . Р.В.Тил и Д.В.Андерсон [185], исследуя протекторные свойст-

ва цинка, содержащего 0,001- 0,02 % Fe установили, что если до 0,0014 % Fe токоотдача мало изменяется, то с 0,0027 % Fe и выше она уменьшается более чем в два раза. На рис. 2.19, по данным [1], показано, что увеличение содержания в цинке железа от 0,0001 до 0,01 % облагораживает цинк, потенциал которого падает от -0,72 до -0,61 В, а токоотдача уменьшается от 760 до 605 (А·ч)/кг. На основании представленных данных содержание железа в цинке для протекторов не должно превышать 0,001 %. Цинк такой чистоты имеет КПИ = 85 - 90 %; Q_{ϕ} = 730 - 750 (А·ч)/кг; $-\varphi_n$ = 0,65 - 0,75В.

Более высокие значения по предельно допустимому содержанию железа в цинковых протекторных сплавах (см. табл. 2.13.) объясняется присутствием в них легирующих элементов Al , Mg , Mn , которые взаимодействуя с железом, либо увеличивают его растворимость в твердых растворах на основе цинка, либо связывают его в легколиквирующие нерастворимые в цинковых растворах соединения. Это приводит к снижению критического содержания железа в цинковых сплавах, т.е. дает возможность использовать цинк с содержанием до 0,004 % Fe .

Медь. Основным источником попадания меди в катодный цинк служит электролит, из которого ионы меди вместе с цинком и другими более электроположительными ионами элементов разряжаются на катоде. Содержание меди в катодном цинке тем больше, чем выше его концентрация в электролите. Содержание меди в цинке можно уменьшить тщательной очисткой цинковых растворов, а также повышением катодной плотности тока.

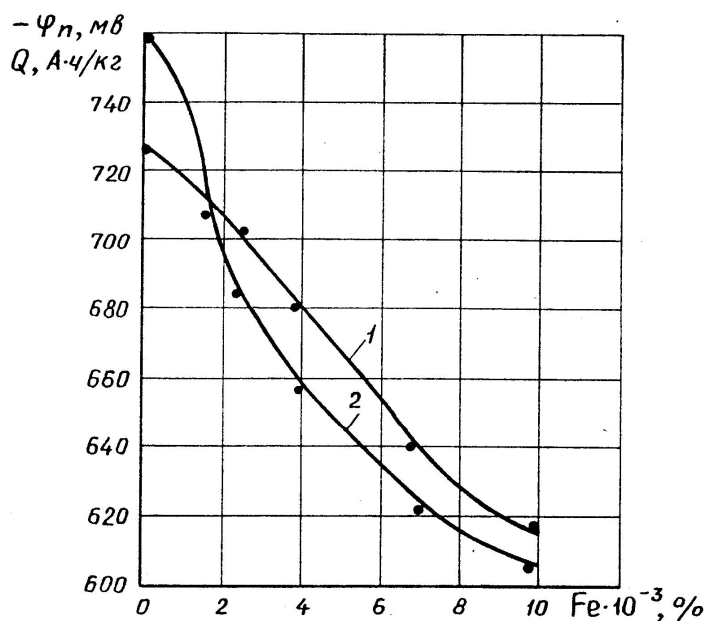


Рис.2.19. Влияние содержания железа на потенциал при поляризации (1) и токоотдачу (2) цинка

Медь взаимодействует с цинком по перитектической реакции. При температуре перитектики (423°C) цинк растворяет около 2,6 % *Cu* с образованием твердого раствора меди в цинке (η -фаза). При охлаждении сплава до комнатной температуры происходит распад η фазы с выделением ε -фазы. При комнатной температуре растворимость меди в цинке практически отсутствует. Поэтому цинк, содержащий медь, имеет гетерогенную структуру. Учитывая, что медьсодержащие фазы много положительнее, чем потенциал цинка, они могут создавать в дополнение к структурной явно выраженную электрохимическую гетерогенность металла. По данным [12], примесь меди практически не оказывает влияние на коррозионную стойкость цинка. Вместе с тем экспериментально установлено, что при увеличении в цинке содержания меди с 0,0005 до 0,05 % происходит понижение его потенциала при поляризации с -0,72 до -0,64 В и КПИ с 85-90 до 75-80 %.

Примесь меди в чушковом цинке (ГОСТ 3640-79) марок ЦВОО, ЦВО, ЦВ1, ЦВ и ЦО ограничивается 0,0001-0,001 %. Указанная степень чистоты цинка по содержанию меди полностью отвечает требованиям к цинку как к протекторному материалу. Предельно допустимое содержание меди в цинке для протекторных сплавов следует ограничить 0,001 %.

Свинец. По влиянию на степень загрязненности катодного цинка примесями свинец выделен в отдельную группу. Особое положение свинца объясняется тем, что он используется для электроосаждения цинка в виде нерастворимых анодов, изготовленных из сплавов на свинцовой основе, а также тем, что на некоторых цинковых заводах электролизные ванны имеют свинцовую футеровку, т.е. используются материалы, являющиеся помимо цинкового электролита источником поступления свинца в раствор, а затем и в катодный цинк. Установлено, что основная часть свинца (90-95 %) попадает в катодный цинк с анодов и футеровки [134, 186].

Свинец в цинке имеет ограниченную растворимость, которая падает с понижением температуры. Предельное содержание свинца в цинковой фазе при 418°C равно 0,5 %. При охлаждении сплава до комнатной температуры растворимость падает практически до нуля. Свинец, распределяясь по границам зерен в форме легкоплавкой эвтектики, способствует образованию гетерогенной структуры и служит причиной образования трещин

при горячей обработке цинка и повышения горячеломкости цинковых отливок. По данным [36], повышение содержания свинца в цинке с 0,005 до 0,2 % приводит к незначительному понижению усадки с 1,7 до 1,63 %; ударная прочность цинка при этом снижается с 35 до 32 кг·см/см², а твердость практически не меняется. Учитывая, что стандартный потенциал свинца для электрода $Pb^{2+}/Pb = -0,126$ В, он будет служить катодными участками и в дополнение к структурной создаст еще и электрохимическую гетерогенность цинка.

Сведения, связанные с исследованиями влияния примеси свинца на коррозионные и протекторные свойства цинка, не обнаружены. Хотя во всех исследованиях отмечается, что свинец, как и железо, является вредной катодной примесью, содержание которой следует ограничить 0,005 %. Очевидно, при таком ограничении концентрации свинца в цинке для приготовления цинковых сплавов следует применять цинк не ниже марки ЦВ.

Кислород в цинке находится в виде прочного соединения оксида цинка. Оксидные включения цинка не растворяются в цинке и присутствуют в виде взвешенных включений (в жидком цинке) или в виде самостоятельной фазы (в твердом цинке). Цинк не разрушается под воздействием сухого воздуха при комнатной температуре, но начиная с 225°C скорость окисления быстро возрастает. В атмосфере влажного воздуха цинк легко окисляется. Его поверхность покрывается пленкой, состоящей из $ZnO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$, которая хорошо предохраняет металл от дальнейшего окисления. Окисление цинка происходит во все периоды плавки (нагреве, расплавлении, перегреве и разливке). В этот период могут проходить реакции:



В зависимости от способа получения содержание кислорода в цинке по данным [187] изменялось от $1,88 \cdot 10^{-5}$ до $1,37 \cdot 10^{-4}$ %.

Данные о влиянии оксидов цинка на коррозионные и протекторные свойства цинка крайне ограничены. Однако следует полагать, что при плавке и литье цинка некоторое количество оксида цинка (в том числе и в виде замешенных в расплав плен) будет загрязнять цинк, создавая в нем участки новой фазы с иными электрохимическими свойствами, чем аналогичные свойства цинка.

Экспериментальным исследованием установлено, что с увеличением содержания оксида цинка с 0,01 до 0,1 % путем введения в расплав известного количества прокаленной мелко дробленной цинковой стружки наблюдается незначительное, но при большом разбросе изменение потенциала цинка. КПИ также имеет нестабильное значение. Ориентировочно можно считать, что содержание оксида цинка в цинке для приготовления протекторных сплавов следует ограничивать до 0,02 %.

Водород. Основным источником попадания водорода в цинк является влага, поступающая в расплав с катодным цинком, флюсами и хлористыми солями, а также влага, вносимая из футеровки и с плавлением-разливочным инструментом. Анализ цинковых образцов, полученных различными способами, по содержанию растворимых газов показал, что цинк марки ЦО, полученный при переплавке цинковых катодов, содержит больше водорода, чем другие образцы [187]. Наименьшее содержание водорода наблюдается в дистилляционном цинке. Цинк, содержащий водород, имеет повышенную хрупкость и пониженную пластичность. Относительно характера взаимодействия водорода с цинком сведения противоречивы. По данным [153], растворимость водорода в цинке растет с повышением температуры и составляет соответственно 0,6; 0,7; 0,8 см³/100г металла при 973; 1013 и 1073 К. Напротив, в работах [188, 189] отмечается, что растворимость водорода в цинке уменьшается с повышением температуры и для твердого состояния составляет соответственно 0,85; 1,16; 1,73 см³/100г металла при 479; 583 и 673 К и давлении 101,3 МПа. Растворимость водорода в расплавленном цинке при 789 К составляет 1,8·10⁻³ см³/100г металла [189]. В работе [190] отмечается, что водород не растворяется в цинке и может считаться по отношению к цинку практически инертным газом. Скачок изменения растворимости водорода при переходе цинка из жидкого состояния в твердое составляет 0,12, что, как считают в работе [153], исключает возможность образования газовой пористости в цинковых отливках. Очевидно, нет основания опасаться насыщения цинка водородом в процессе его переплавки, а склонность цинковых сплавов к образованию газовой пористости [183, 191] можно объяснить влиянием легирующих элементов на растворимость водорода в цинковых расплавах. Растворимый в цинковых расплавах водород в количестве, превышающем

его концентрацию в твердом металле, будет способствовать образованию газовой пористости в отливках, вызывая снижение механических свойств и герметичности. Действие газовой пористости на коррозионные и протекторные свойства цинка аналогично описанному выше для алюминия и магния. Экспериментальными исследованиями установлено, что при изменении содержания водорода с 0,1 до 0,5 см³/100г значения отрицательного потенциала и КПИ цинка изменяются и составляют соответственно 0,70-0,74 В и 70-80 %. Скорость саморастворения цинка в этих условиях, определяемая по убыли веса образцов, практически не изменяется. Для сплава ЦП1 при увеличении содержания водорода от 0,1 до 0,5 см³/100г при несущественном изменении потенциала КПИ падает с 82-87 % до 75-82 %. Во всех случаях увеличение содержания водорода приводит к разбросу протекторных свойств сплава ЦП1 (рис.2.20).

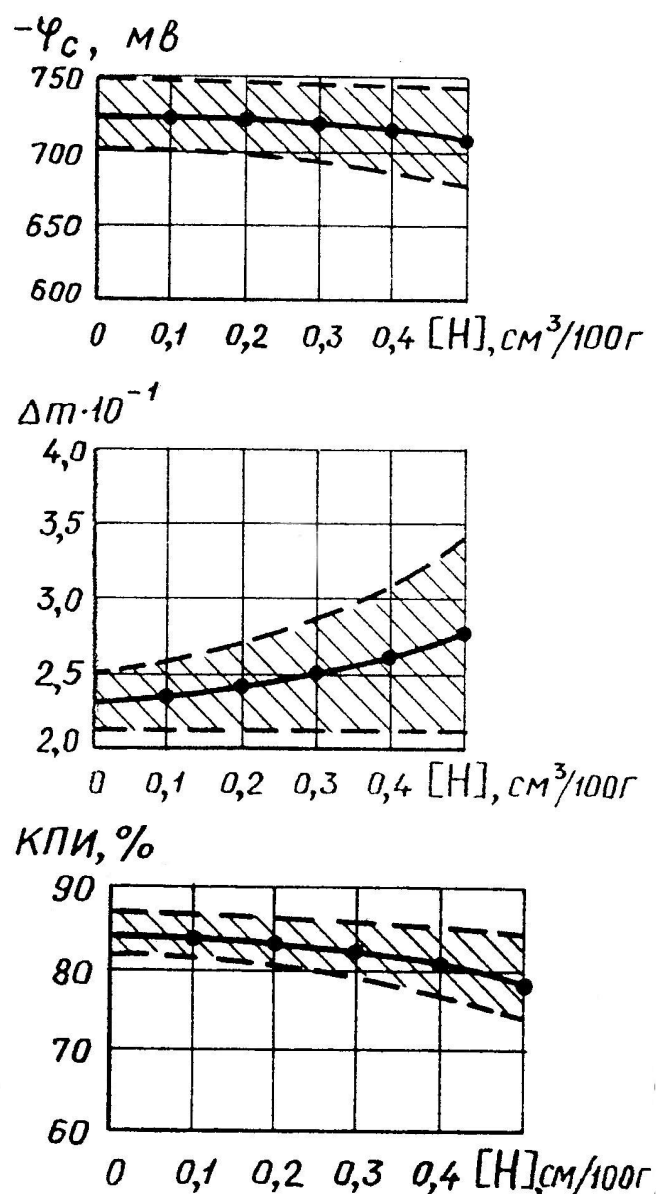


Рис 2. 20. Влияние газосодержания на изменение электрохимических свойств сплава ЦП1

По-видимому, содержание водорода в цинке для приготовления протекторных сплавов следует ограничивать 0,1 см³/100г.

Представленная характеристика примесных элементов в цинке, пригодном для приготовления протекторных сплавов, с учетом отмеченных ограничений по их предельно допустимому содержанию в цинке показывает, что в качестве основы протекторных цинковых сплавов может быть использован чушковый цинк высокой чистоты (ЦВОО, ЦВО), обеспечивающий заданное содержание вредных катодных примесей, либо цинк марок ЦВ1, ЦВ, ЦО при условии принятия дополнительных мер по удале-

нию или нейтрализации примесей Fe , Pb до заданных значений. В целях понижения содержания неметаллических включений (оксиды, водород) следует в процессе приготовления сплавов проводить рафинирование цинковых расплавов.

По результатам исследований на рис. 2.21 представлена матрица Периодической системы с элементами, встречающимися в первичном цинке с указанием металла-основы, легирующих и примесных элементов.

ГЛАВА III

СОСТАВ И СВОЙСТВА ПРОТЕКТОР- НЫХ СПЛАВОВ

3.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЮМИНИЯ, ЦИНКА И МАГНИЯ – ОСНОВ ПРОТЕКТОРНЫХ СПЛАВОВ

Отличительная особенность протекторных сплавов – обязательное присутствие в них в качестве основных легирующих компонентов *Al*, *Zn* и *Mg*. Например, в магниевый протекторный сплав МЛ4вч (МП1) входят *Al* и *Zn*; в цинковый ЦА-05пч (ЦП1) – *Al*, а в ЦП2 – *Al* и *Mg*; в алюминиевые – АЦ5 (АП1), АП2, АП3 – *Zn*, в АП4, АП5 – *Zn* и *Mg*. Известные марки протекторных сплавов, содержащие в качестве легирующих элементов металлы-основы, имеют более высокие по сравнению с нелегированными металлами технологические и эксплуатационные свойства. Однако эти сведения относятся к ограниченным по составу областям протекторных сплавов. Отсутствие сопоставимых данных по взаимному влиянию металлов-основ протекторных сплавов во всем диапазоне составов в двойных (*Al-Zn*, *Zn-Mg*, *Mg-Al*) и тройной (*Al-Zn-Mg*) системах не дает в полной мере установить характер этого взаимодействия. Накопленный за последние годы опыт производства и эксплуатации литых протекторов позволил оценить особенность технологических процессов их изготовления и наметить пути улучшения их качества. Одним из направлений, обеспечивающим улучшение технико-экономических показателей производства и применения литых протекторов, служит не только поиск новых составов сплавов, но и комплексное изучение свойств и характеристик сплавов двойных и тройной систем. Комплексные электрохимические исследования сплавов системы *Al-Zn-Mg* представляют особый интерес еще и потому, что сведений о них в литературе нет.

В настоящей работе изучены основные протекторные (потенциал при поляризации, КПИ, токоотдача), коррозионные (стационарный потен-

циал, скорость коррозии) и литейные (жидкотекучесть, усадка) свойства двойных и тройных сплавов системы *Al-Zn-Mg*. Для исследования свойств сплавов было выбрано 59 составов, относящихся к различным фазовым и структурным областям двойных и тройной (*Al-Zn-Mg*) систем. Контролируемые свойства определяли по известным технологическим пробам и методикам [36, 202, 203].

3.1.1. Выбор состава сплавов в двойных и тройной системах *Al-Zn-Mg*

Система *Al-Zn*. В соответствии с диаграммой состояния (рис.3.1) для исследований выбрано 10 составов сплавов (1-9, 34), относящихся к различным фазовым областям. Согласно диаграмме, в системе *Zn-Al* образуются твердый раствор алюминия в цинке, β -фаза, содержащая при температуре эвтектики 382°C 1,02% *Al*; твердый раствор цинка в алюминии, α -фаза, содержащая при 382°C ~ 82,2% *Zn*; и эвтектика ($\alpha+\beta$) с 95% *Zn* и 5% *Al*. При медленном охлаждении до 275°C происходит моноэвтектоидный распад α -раствора (г.ц.к решетка) на β -раствор (гексагональная решетка) и α' -раствор (г.ц.к. решетка) с существенным изменением растворимости цинка.

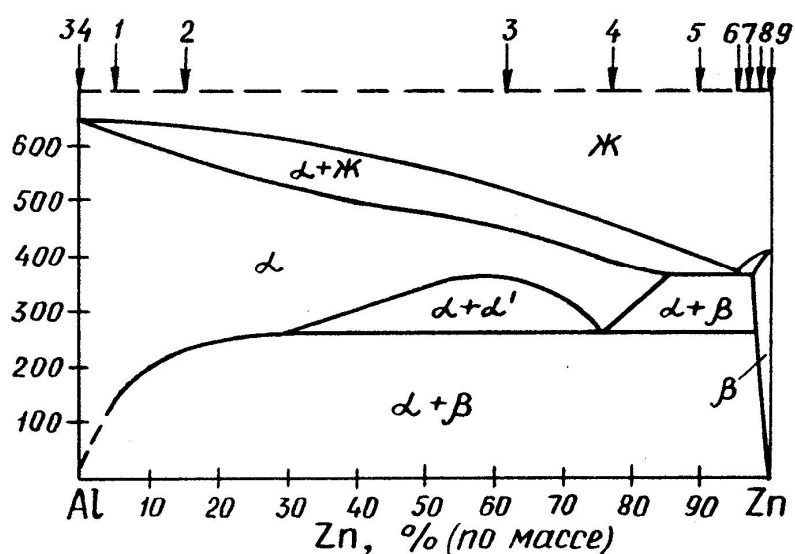
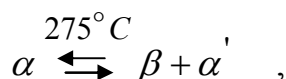


Рис.3.1. Диаграммы состояния системы *Al – Zn* и составы сплавов



где α' - раствор цинка в алюминии (~30% *Zn*); β - фаза (78% *Zn* и 22% *Al*).

Система *Zn-Mg*.В соответствии с диаграммой состояния (рис.3.2) для исследований выбрано 12 составов сплавов (9-20), относящихся к различным фазовым областям. Согласно диаграмме состояния, в этой системе имеется несколько химических соединений: Mg_2Zn_{11} , $MgZn_2$, $MgZn$ на ос-

нове которых образуются фазы переменного состава. Первичные твердые растворы имеют место как на основе цинка (α -фаза), так и на основе магния (β -фаза). Растворимость магния в цинке весьма мала и составляет 0,44 % при 364°C и 0,06 % при 200°C; при комнатной температуре в цинке

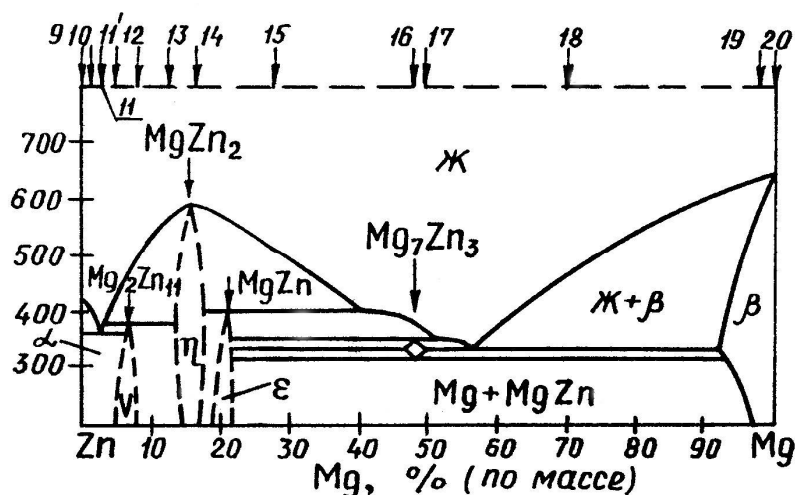


Рис.3.2. Диаграмма состояния системы Zn – Mg и составы сплавов

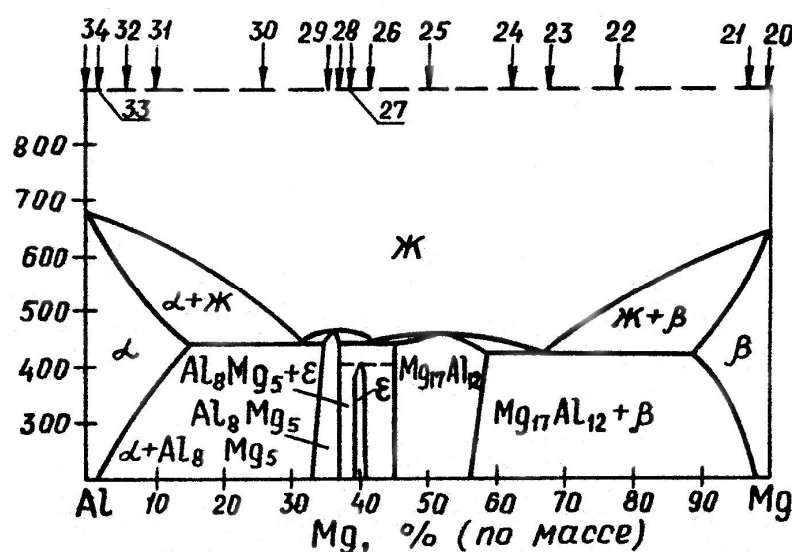


Рис.3.3. Диаграмма состояния системы Al – Mg и составы сплавов

сплавов, богатых алюминием, в равновесии с твердым раствором на основе алюминия (α -фаза) находится соединение Al_8Mg_5 (62,5 % Al). Оно образует эвтектику с твердым раствором на основе алюминия при 450°C, которая содержит 64,5 % Al. Растворимость магния в твердом алюминии изменяется с 17,4 до 1,9 % при понижении температуры с 450 до 100°C. В об-

растворяется менее 0,005% Mg. Растворимость цинка в магнии достаточно высокая и изменяется в твердом состоянии с 8,4 до 1,7 % при понижении температуры с 340 до 150°C.

Система Mg-Al. В соответствии с диаграммой состояния (рис.

3.3) для исследований выбрано 15 составов сплавов (20-34), относящихся к различным фазовым областям. Согласно диаграмме состояния, в этой системе имеется несколько химических соединений Al_8Mg_5 (Mg_2Al_3), $Mg_{17}Al_{12}$, на основе которых образуются фазы переменного состава. В области

ласти сплавов, богатых магнием, система представляет собой диаграмму эвтектического типа с температурой эвтектики 437°C и содержанием 32,3 % *Al*. В равновесии с магниевым твердым раствором находится соединение $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (46 % *Al*), имеющее температуру плавления 462°C . Растворимость алюминия в твердом магнии составляет при эвтектической температуре 12,6%. При понижении температуры с 450 до 100°C она изменяется с 12,6 до 1,5 %.

Система *Al-Zn-Mg*. В соответствии с диаграммой плавкости системы для исследований выбрано 25 составов сплавов, относящихся к различным фазовым областям. Поскольку в реальных условиях кристаллизации редко достигается состояние равновесия, то принято, что при комнатной температуре будет фиксироваться фазовое состояние, близкое к состоянию, изображенному на изотермическом разрезе для температуры 330°C (рис. 3.4).

В целях сближения фазовых состояний сплавов двойных и тройной *Al-Zn-Mg* систем и, особенно сплавов системы *Zn-Al* (в цинк-алюминиевых сплавах при замедленном охлаждении происходит эвтектоидный распад β -фазы) образцы сплавов получали при ускоренном охлаждении литьем в металлические формы. Данные о фазовых превращениях в системе *Al-Zn-Mg* разноречивы [297-199]. В работе [197] утверждается, что соединение $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ (*T*-фаза) является непрочным, и триангуляция системы выполняется по двум квазибинарным сечениям: *Al-MgZn₂* и *MgZn₂-Al₄Mg₃*. В [198] приводятся данные о диаграмме плавкости системы *Al-Zn-Mg* с указанием изотерм растворимости и наличии тройного, прочного химического соединения $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$. По данным [169, 201], при 335°C присутствует еще одно тройное химическое соединение (*S*-фаза), находящееся в равновесии с твердым раствором на основе магния – AlZn_2Mg_2 (20% *Al*, 40% *Zn* и 40% *Mg*). Сопоставляя материалы работ [168, 197-199, 201] с ранними фундаментальными исследованиями системы *Al-Zn-Mg* [204] с учетом данных [42], составы тройных сплавов для каждой из основ выбирали на отрезках или квазибинарных сечениях, соединяющих прямой вершины треугольника с точками *t* или *S* в области тройных химических соединений (*T* и *S*-фазы). Тогда для тройных сплавов, богатых цинком, состав которых ограничивается двойной системой *Al-Zn* и политермическим разрезом *Al-MgZn₂* (η -фаза), прямая линия *Zn-t* пересечет ряд фазовых областей. В

табл. 3.1 приведено 9 составов сплавов на основе цинка, расположенных в различных фазовых областях системы Zn-Al-Mg (35-43).

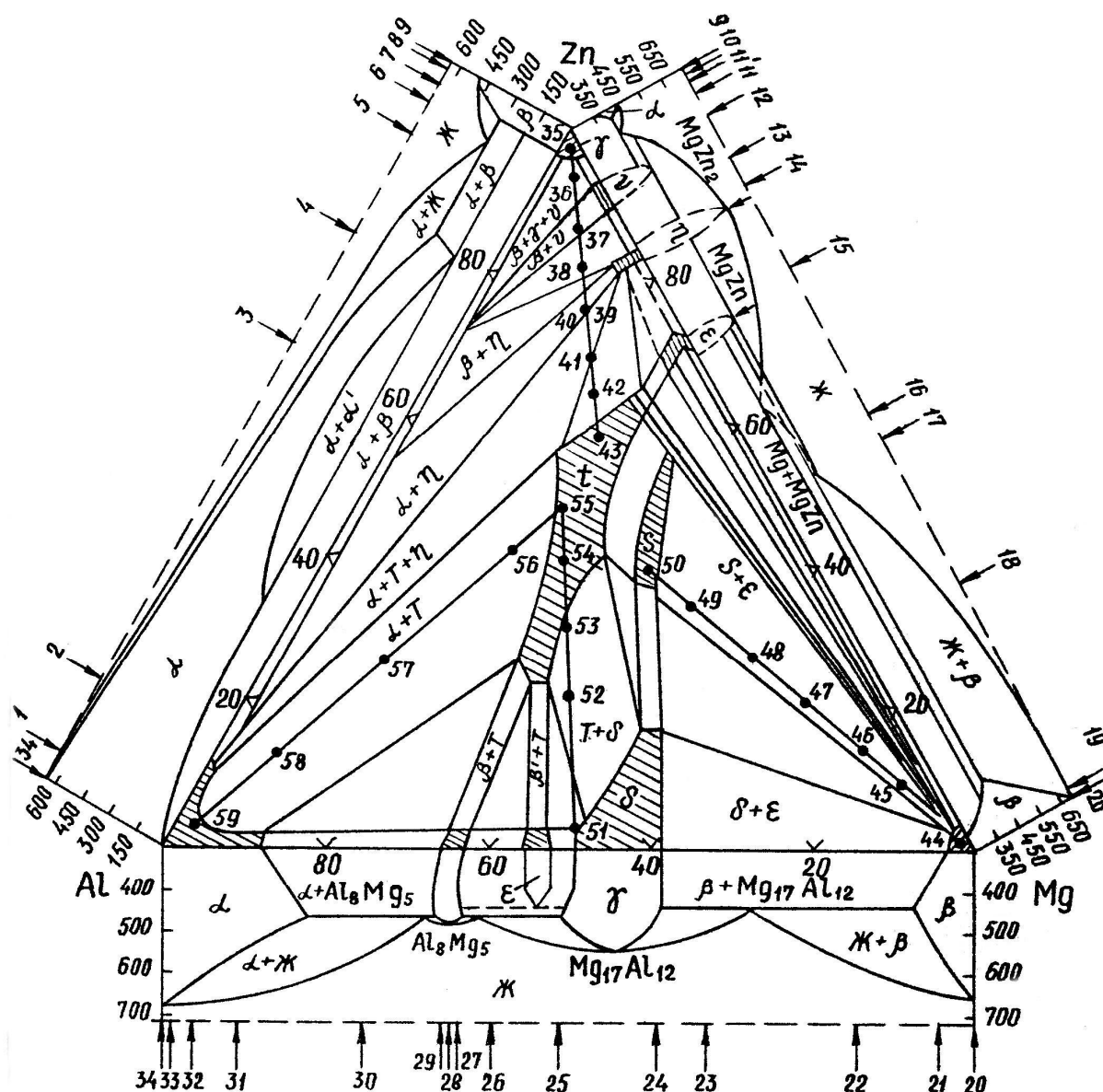


Рис.3.4. Тройная система Al-Zn-Mg и составы сплавов (изотермическое сечение при 330°C)

Для тройных сплавов, богатых алюминием, составы сплавов выбраны на квазибарном сечении Al - T -фаза. Поскольку сплавы квазибарных сечений могут проявлять особые свойства, в том числе и экстремальные, то сплавы, расположенные по обе стороны от квазибарных сечений, будут иметь отличные свойства [42, 202]. В табл. 3.1 приведено 5 составов сплавов на основе алюминия, расположенных на квазибарном сечении Al - T -

фаза (55-59) системы *Al-Zn-Mg*, отличающихся различным соотношением α и Т-фазы, а также 4 состава сплава, расположенных на квазибарном сечении, Т-фаза- $Al_{12}Mg_{17}$ (51-54), отличающиеся соотношением δ и Т-фазы. Для тройных сплавов, богатых магнием, составы также выбраны на квазибарном сечении Mg-S-фаза (44-50) системы *Al-Zn-Mg*, отличающихся различным соотношением ϵ и S-фазы.

Таблица 3.1

Химический состав сплавов тройной системы, %

Номер сплава	Сечение (см.рис.6.4)	Al	Mg	Zn	$^{\circ}\text{C}$	Фазовая область
1	2	3	4	5	6	7
35	Zn-Т-фаза	0,2	0,2	99,6	400	γ
36		2,0	3,0	95,0	380	$\beta+\gamma+\nu$
37		4,5	6,0	89,5	420	$\beta+\gamma$
38		6,0	8,0	86,0	480	$\beta+\nu+\eta$
39		8,0	11,0	81,0	520	$\beta+\eta$
40		9,0	13,0	78,0	530	$\alpha+\eta$
41		11,0	16,0	73,0	540	$\alpha+\eta+\text{T}$
42		15,0	21,0	64,0	535	$\text{T}+\eta$
43		18,0	23,0	59,0	525	T
44	Mg-S-фаза	0,9	97,0	ϵ		
45		3,0	90,0	$\epsilon+\text{S}$		
46		6,0	80,0	$\epsilon+\text{S}$		
47		10,0	70,0	$\epsilon+\text{S}$		
48		13,0	27,0	$\epsilon+\text{S}$		
49		15,0	50,0	$\epsilon+\text{S}$		
50		20,0	40,0 2,1	S		
51	Т-фаза- $Al_{12}Mg_{17}$	48,0	48,0	4,0	460	δ
52		40,0	40,0	20,0	455	$\text{T}+\delta$
53		32,0	35,0	33,0	485	$\text{T}+\delta$
54		27,0	28,0	45,0	500	T
55	Al-Т-фаза	24,0	26,0	50,0	510	T
56		32,0	23,5	44,5	490	$\alpha+\text{T}$
57		60,0	13,0	27,0	560	$\alpha+\text{T}$
58		80,0	7,0	13,0	615	$\alpha+\text{T}$
59		95,0	2,0	3,0	650	α

3.1.2. Состав и свойства сплавов систем Al-Zn, Zn-Mg, Mg-Al

Двойные сплавы заданных составов (рис.3.1-3.3) готовили с использованием первичных металлов: цинка ЦВ, алюминия А99, магния МГ95. Технология приготовления сплавов и отливки образцов, а также методика проведения коррозионных и электрохимических испытаний изложена в [6, 36, 73, 76]. Структуру и электрохимические свойства сплавов изучали на образцах, полученных литьем в металлическую форму. Для определения жидкотекучести и усадки использовали комплексную пробу Нехендзи-Купцова [203].

Система Al-Zn. На рис. 3.5 представлены сведения по коррозионным (K , φ_c) и протекторным (φ_p , КПИ, Q) свойствам сплавов системы. Скорость коррозии сплавов различных составов изменяется незначительно от 0,37 - 1,34 (0,04 - 0,18) до 0,78 - 4,9 г/м²сут (0,06 - 0,25 мм/год) и, в основном, определяется природой основы сплава. Отрицательный стационарный потенциал нелегированных алюминия и цинка и сплавов на их основе изменяется от 540 до 820 мВ и увеличивается от алюминия к цинку. Причем, наиболее резкое увеличение стационарного потенциала имеет место для алюминий-цинковых сплавов, содержащих до 15 % *Zn*. Легирование цинка алюминием приводит к незначительному понижению отрицательного стационарного потенциала. Анализ значений отрицательных потенциалов сплавов системы при поляризации ($i = 5$ А/м²) свидетельствует об их изменении от 270 до 680 мВ. Причем, легирование алюминия до 15 % *Zn* приводит к стабильному нарастанию отрицательного потенциала сплавов при поляризации от 470 до 730 мВ. Дальнейшее повышение концентрации цинка в алюминии (до 90 %) приводил к монотонному понижению потенциала до 650 мВ. Со стороны цинка максимальное значение отрицательного потенциала сплавов при поляризации 680 мВ отвечает сплаву 8 (*Zn* - 0,5% *Al*). При дальнейшем увеличении содержания алюминия в цинке потенциал вновь начинает падать до - 650 мВ. Очевидно, максимальное значение отрицательных потенциалов сплавов при поляризации отвечают однофазным сплавам с максимально насыщенным твердым раствором на основе *Al* или *Zn* (2,8). КПИ сплавов в зависимости от состава изменяется от 58 до 93-97 %. Минимальное значение КПИ имеют сплавы, обладающие гетерогенной структурой. КПИ алюминия,

легированного до 5% Zn (спл. 1), практически не изменяется и составляет ~ 75%. Максимальное значение КПИ (93-97%) имеет однофазный сплав 8.

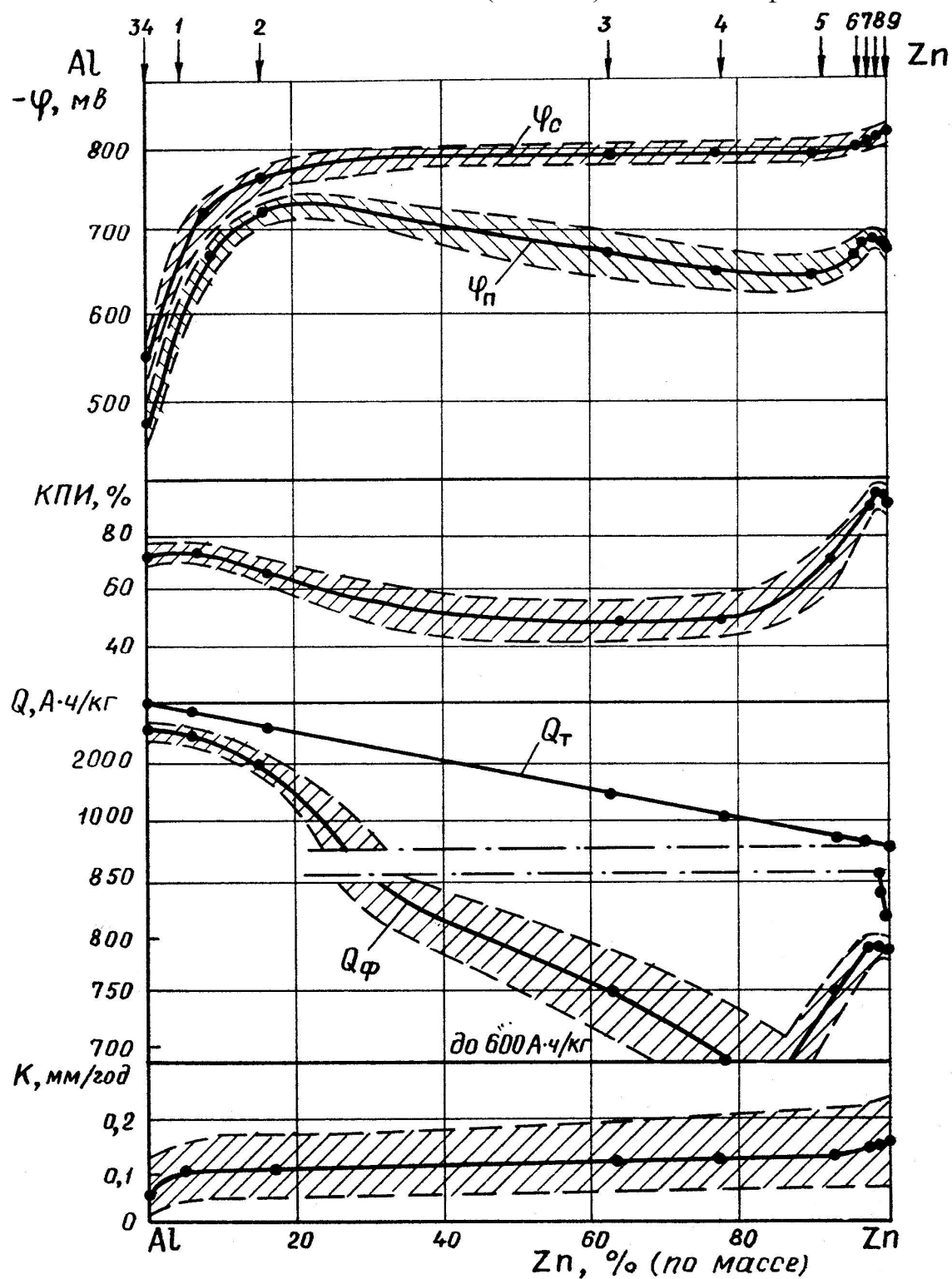


Рис.3.5. Основные электрохимические свойства сплавов системы Al – Zn

Как видно, дополнительное легирование цинка алюминием от 1 до 10 % приводит к образованию гетерогенной структуры и падению КПИ с 93 до 70 %. Фактическая токоотдача также зависит от состава сплава. Минимальное значение токоотдачи (700 А·ч/кг и менее) имеют сплавы 4 и 5. Если легирование алюминия цинком приводит к монотонному понижению токоотдачи, то введение алюминия в цинк повышает её, особенно, при малом содержании алюминия. Жидкотекучесть (λ) для большинства сплавов системы *Al-Zn* находится в пределах 270-330 мм. Жидкотекучесть нелегированного алюминия (34) и цинка (9), а также цинк-алюминиевого сплава эвтектического состава (6) превышает жидкотекучесть сплавов на 100-140 мм. Усадка (Y) изменяется от 0,9 до 1,9 %, достигая максимального значения для сплава эвтектического состава.

Анализ основных электрохимических свойств сплавов системы *Al-Zn* показывает, что по сочетанию коррозионных и протекторных свойств следует считать наилучшими однофазные сплавы на алюминиевой и цинковой основах. Характеристики сплавов:

Алюминиевые: $\varphi_c = -700 \dots -750$ мВ; $\varphi_n = -620 \dots -710$ мВ; КПИ=70-75 %; $K = 0,04-0,20$ мм/год; $\lambda = 300-370$ мм; $Y = 1,3-1,5$ %.

Цинковые: $\varphi_c = -800 \dots -820$ мВ; $\varphi_n = -670 \dots -680$ мВ; КПИ=91-96 %; $K = 0,06-0,25$ мм/год; $\lambda = 320-410$ мм; $Y = 0,9-1,2$ %.

Система *Zn-Mg*. На рис. 3.6 представлены сведения по коррозионным (K , φ_c) и протекторным (φ_n , КПИ, Q) свойствам сплавов системы. Скорость коррозии сплавов различных составов от цинка до магния изменяется от 0,78 - 4,9 (0,06 - 0,25) до 0,48 - 4,1 г/м²сут (0,1 - 0,9 мм/год). Причем, для магния и сплавов, богатых магнием, разброс данных по скорости коррозии будет наибольшим. Отрицательный стационарный потенциал сплавов различных составов изменяется от 820 до 1450 мВ. Анализ значений отрицательных потенциалов сплавов при поляризации ($i = 5$ А/м²) свидетельствует об их изменении от 680 до 1250 мВ.

Легирование цинка магнием до 15% практически не изменяет значений потенциала цинка при поляризации. Повышение концентрации магния в цинке до 98% приводит к монотонному повышению потенциала до - 1250 мВ. Значение отрицательного потенциала магния и сплава - 2% *Zn* при поляризации не изменяется (1250 мВ). КПИ сплавов в зависимо-

сти от состава изменяется от 30-45% до 93-97 %. Минимальное значение КПИ имеют магниевые сплавы (16-19), а так нелегированный магний; максимальное - цинковые сплавы 10,11, легированные магнием до 1,0%.

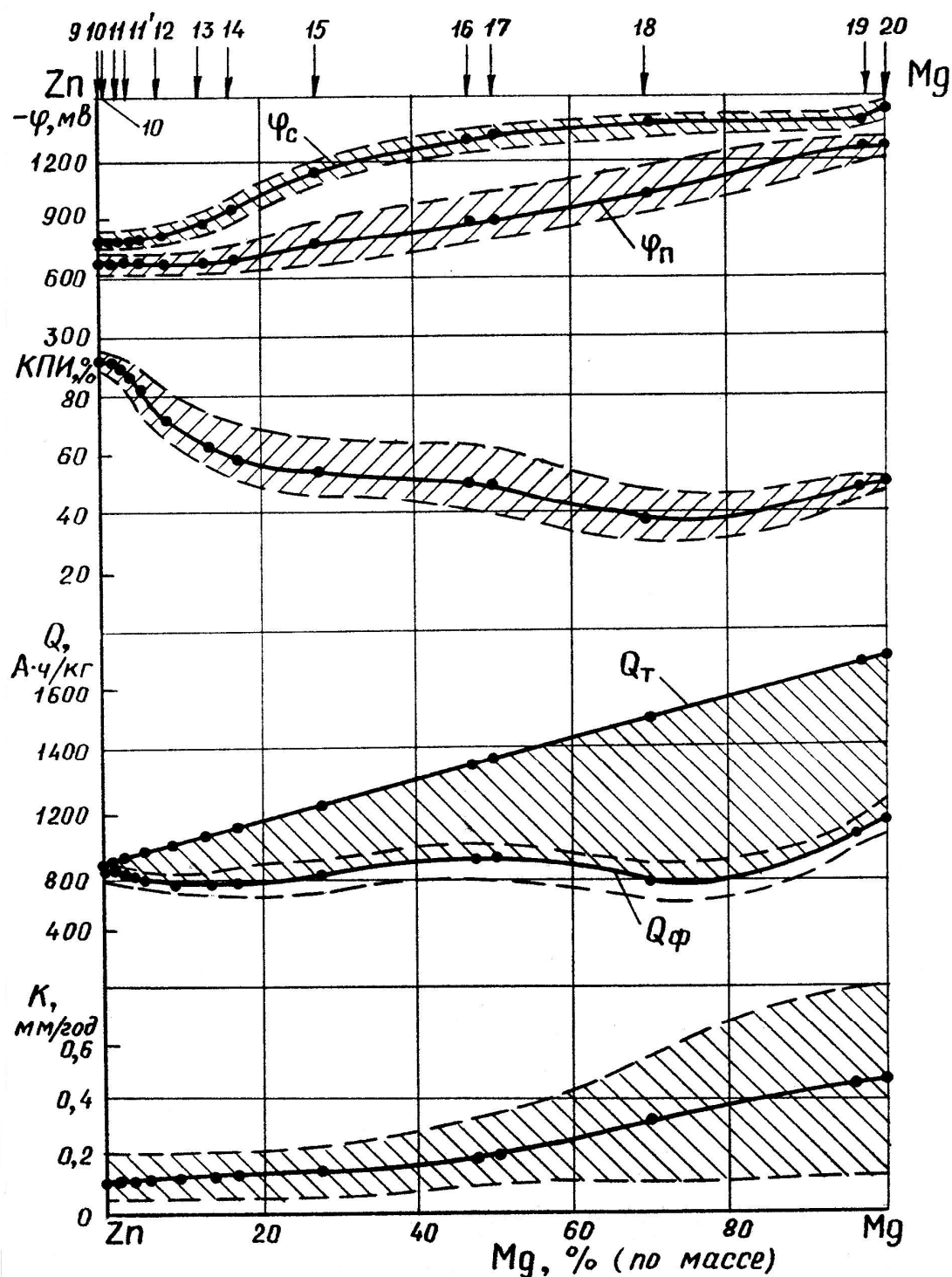


Рис.3.6. Основные электрохимические свойства сплавов систем Zn – Mg

Максимальное значение КПИ (93-97 %) имеет однофазный сплав 10. Очевидно, дополнительное легирование цинка магнием увеличивает гетерогенность сплава, вследствие чего наблюдается понижение КПИ. Для сплавов богатых магнием, ощутимо пониженное значение КПИ объясняется высокой анодной активностью магния по отношению к катодным примесям. Если теоретическая токоотдача сплавов системы *Zn-Mg* монотонно увеличивается от 820 до 2200 А·ч/кг с повышением содержания магния, то фактическая - не изменяется. Наиболее сильно фактическая токоотдача отличается от теоретической для сплавов (18,19) и нелегированного магния (20). Жидкотекучесть сплавов системы *Zn-Mg* находится в пределах 260 - 410 мм. Причем, максимальное значение жидкотекучести (390 - 410 мм) имеют цинк (9) и цинковый сплав (10). Усадка сплавов изменяется в пределах 0,9 - 1,4 %. Анализ основных электрохимических свойств сплавов показывает, что по сочетанию коррозионных и протекторных свойств наилучшими следует считать однофазные на основе цинка и магния. Повидимому, снижением катодных магниевых примесей можно несколько поднять фактическую токоотдачу и КПИ магниевых сплавов. Характеристики сплавов:

Цинковые: $\varphi_c = -800 \dots -820$ мВ; $\varphi_n = -660 \dots -680$ мВ; КПИ=90-95 %; $\lambda = 360-410$ мм; $Y = 0,9-1,1$ %.

Магниевые: $\varphi_c = -1420 \dots -1450$ мВ; $\varphi_n = -1230 \dots -1250$ мВ; КПИ=48-52 %; $\lambda = 280-310$ мм; $Y = 1,1-1,3$ %.

Система *Mg-Al*. На рис. 3.7 представлены сведения по коррозионным (K , φ_c) и протекторным (φ_n , КПИ, Q) свойствам сплавов системы. Скорость коррозии сплавов различных составов изменяется от 0,37-1,34 (0,04-0,18) до 0,48-4,1 г/м²·сут (0,1-0,9 мм/год). Скорость коррозии зависит от состава сплава и увеличивается от алюминия к магнию более чем в четыре раза. Для магния и сплавов, богатых магнием, разброс данных по скорости коррозии будет наибольшим. Отрицательный стационарный потенциал нелегированных алюминия и магния и сплавов на их основе изменяется от 540 до 1450 мВ. Если при введении в алюминий до 5 % *Mg* стационарный потенциал увеличивается незначительно (с -540 до -600 мВ), то при введении в магний до 5 % *Al* он резко уменьшается с -1450 до -1250 мВ. Анализ значений отрицательных потенциалов сплавов системы *Mg-Al* при поляриза-

ции током $i=5\text{А/м}^2$ свидетельствует об их изменении от 470 до 1250 мВ. Легирование алюминия магнием до 30% повышает потенциал сплавов при поляризации с - 470 до - 750 мВ. Дальнейшее повышение концентрации магния в алюминии до 60 % практически не изменяет значение потенциала.

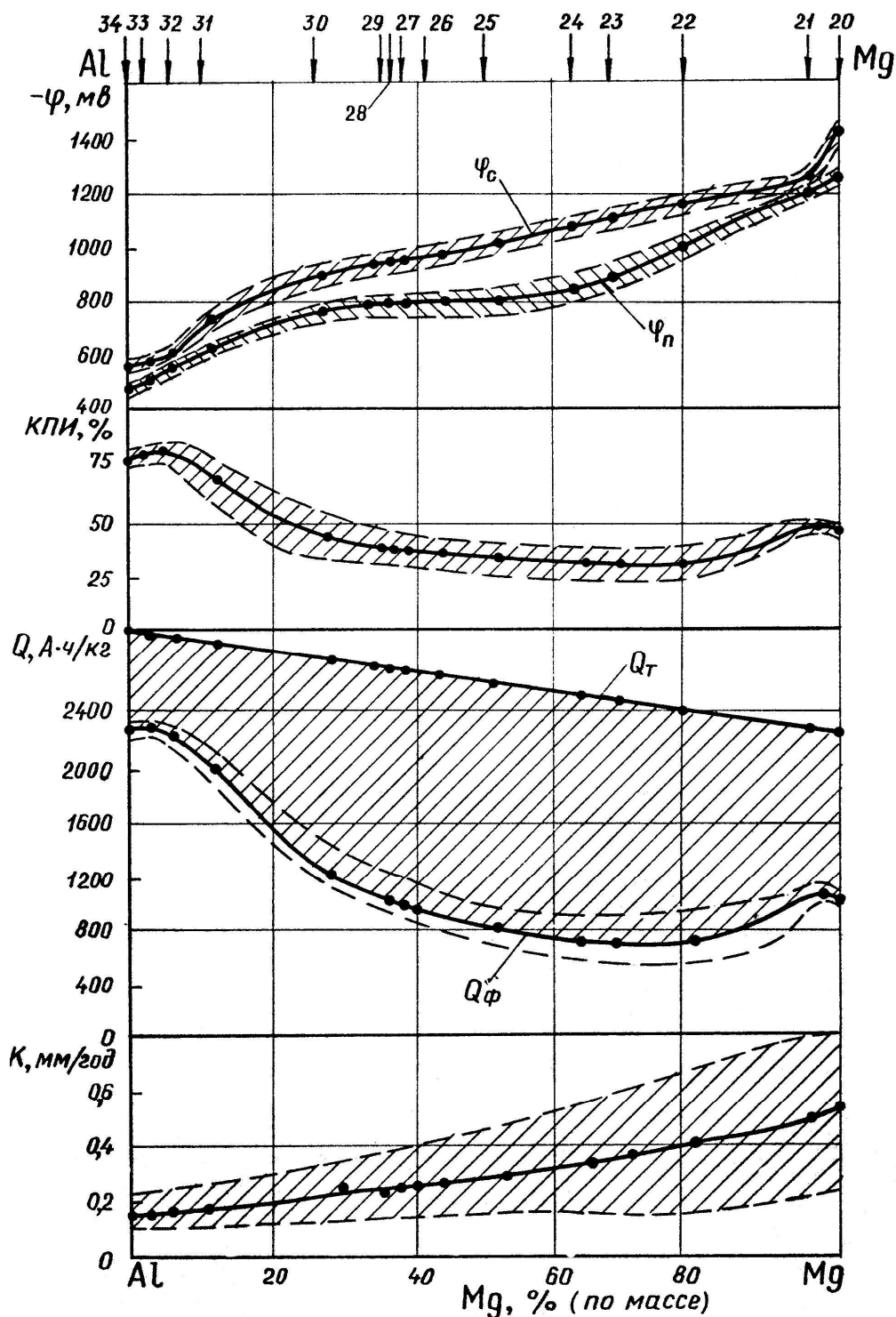


Рис.3.7. Основные электрохимические свойства сплавов системы Al – Mg

Со стороны магния максимальное значение отрицательного потенциала при поляризации 1250 мВ отвечает нелегированному магнию (спл. 20). Введение в магний до 38 % *Al* (21-24) приводит к понижению отрицательного потенциала при поляризации до 830 мВ. КПИ сплавов в зависимости от состава изменяется от 20-32 до 72-78 %. Минимальное его значение имеют сплавы (22-29), обладающие гетерогенной структурой. КПИ алюминия, легированного до 5 % *Mg* (32-33), практически не изменяется (~ 75 %). Легирование магния до 4,5 % *Al* (21) также не изменяет его КПИ (48-50 %). Дальнейшее увеличение алюминия в магний-алюминиевых сплавах, увеличивая гетерогенность, приводит к понижению КПИ до 20 - 30 %. Фактическая токоотдача практически для всех сплавов существенно отличается от теоретической. Наименьшая разница между теоретической и фактической токоотдачей отвечает однофазным сплавам 21, 32, 33. Жидкотекучесть сплавов 220 - 340 мм. Жидкотекучесть алюминия при легировании до 5 % *Mg* (32, 33) падает с 340 до 320 мм, сохраняя эти значения для сплавов 25-30, содержащих 20-40 % *Mg*. Усадка сплавов 0,6-1,6 %. Анализ основных электрохимических свойств сплавов системы *Mg-Al* показывает, что по сочетанию коррозионных и протекторных свойств наилучшими следует считать однофазные сплавы на основе алюминия и магния. Характеристики сплавов:

Алюминиевые: $\varphi_c = -550 \dots -600$ мВ; $\varphi_n = -500 \dots -570$ мВ; КПИ=70-75 %; $K=0,04-0,25$ мм/год; $\lambda=300-380$ мм; $Y=1,1-1,3$ %.

Магниевые: $\varphi_c = -1250 \dots -1350$ мВ; $\varphi_n = -1200 \dots -1240$ мВ; КПИ=48-50 %; $K=0,1-0,8$ мм/год; $\lambda=260-290$ мм; $Y=1,0-1,2$ %.

3.1.3. Состав и свойства сплавов системы *Al-Zn-Mg*

Технология выплавки сплавов заданного состава и отливки образцов, а также методика исследования их свойств приведены в разделе 3.1.2. Девять составов сплавов (42, 43, 49, 50, 52, 56) из 25 (35-59) были исключены из контроля электрохимических и технологических свойств, вследствие их нетехнологичности при выплавке и изготовлении образцов. На рис. 3.8 представлены сведения о коррозионных (K , φ_c) свойствах сплавов тройной системы. Видно, что сплавы, богатые магнием, имеют наибольшую скорость коррозии (0,40-0,45 мм/год).

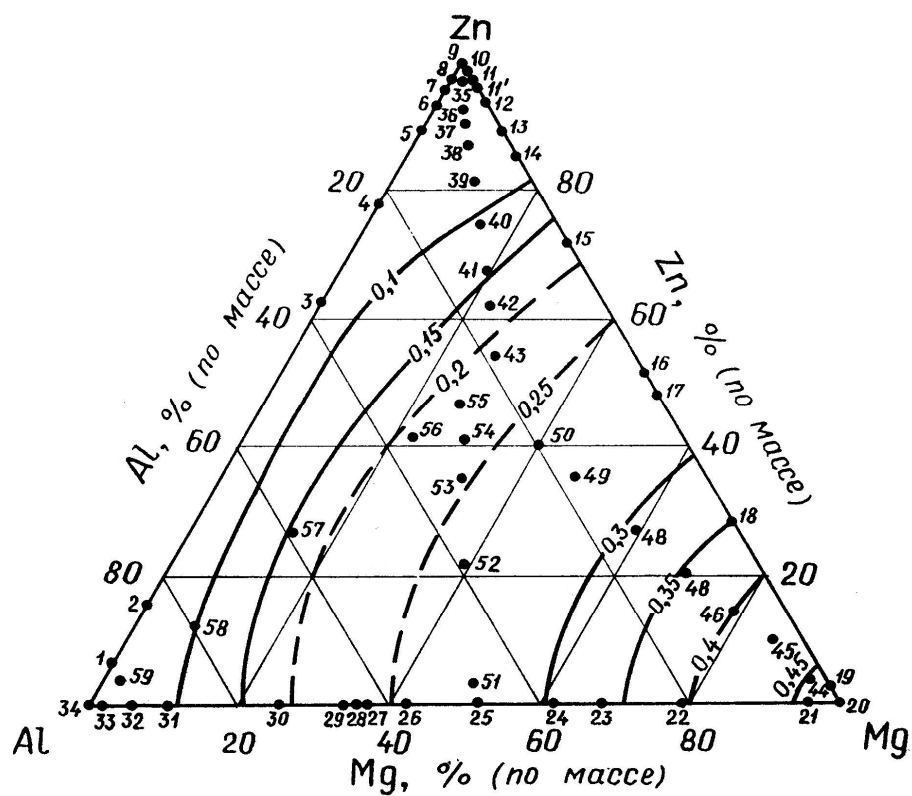


Рис.3.8. Скорость коррозии (K) сплавов системы Al – Zn – Mg

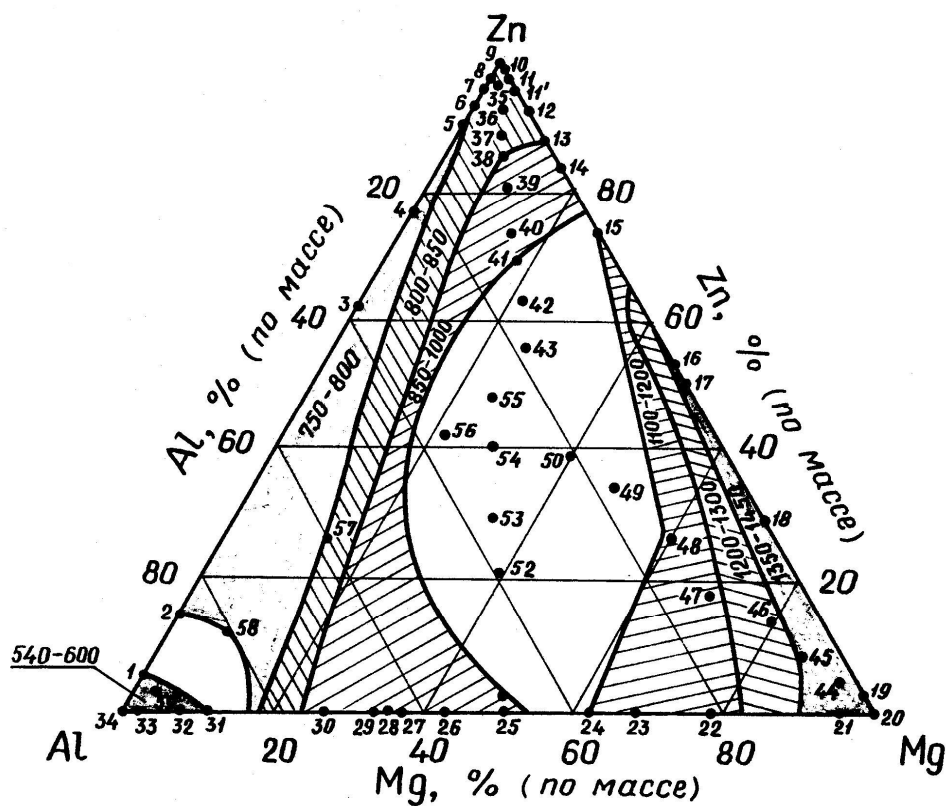


Рис.3.9. Стационарный потенциал ($-\phi_c$) сплавов системы Al – Zn – Mg

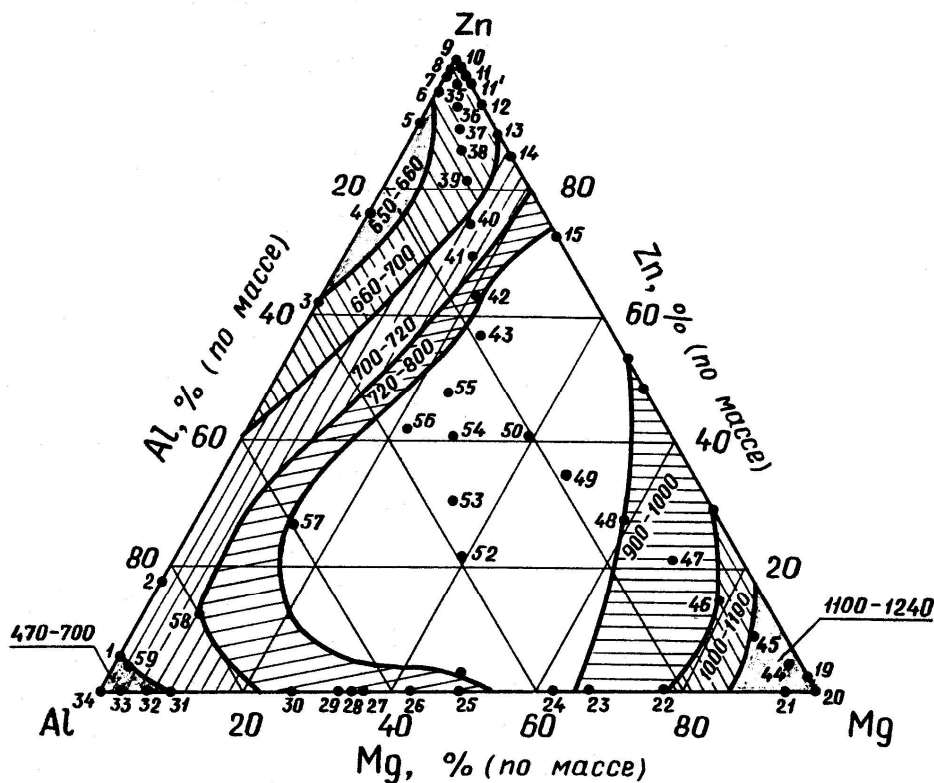


Рис.3.10. Потенциал ($-\phi_{II}$) сплавов системы Al – Zn – Mg при поляризации током 5 A/m^2

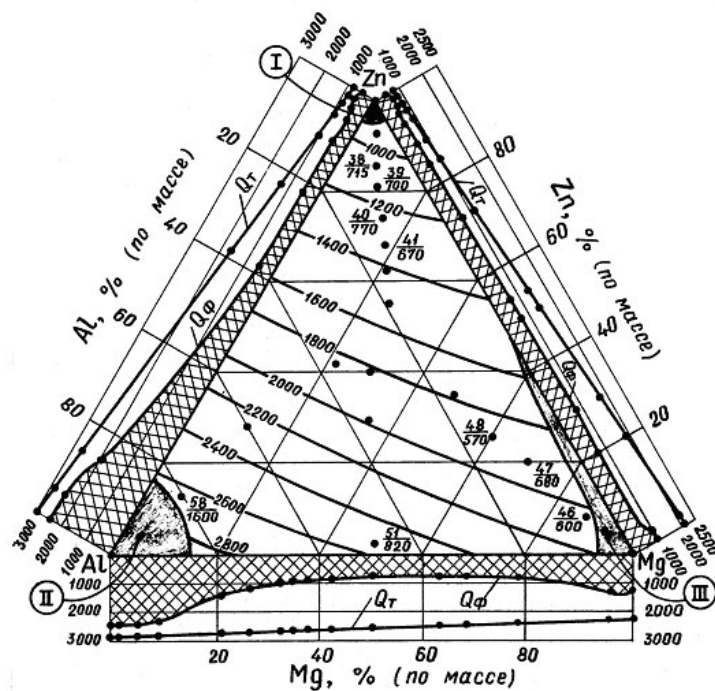


Рис.3.11а. Теоретическая (Q_T) и фактическая (Q_{Φ}) токоотдача сплавов системы Al – Zn – Mg. $\Delta Q_I = 40-80 \text{ A} \cdot \text{ч/кг}$, $\Delta Q_{II} = 750-900 \text{ A} \cdot \text{ч/кг}$, $\Delta Q_{III} = 1100-1500 \text{ A} \cdot \text{ч/кг}$

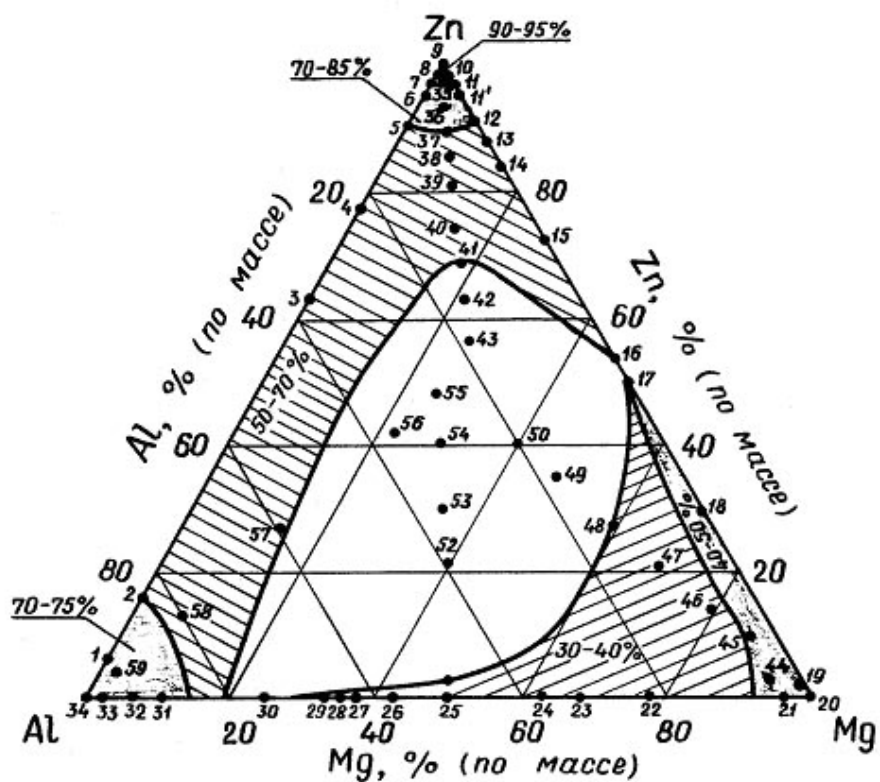


Рис.3.116. Значение КПИ сплавов системы Al – Zn – Mg

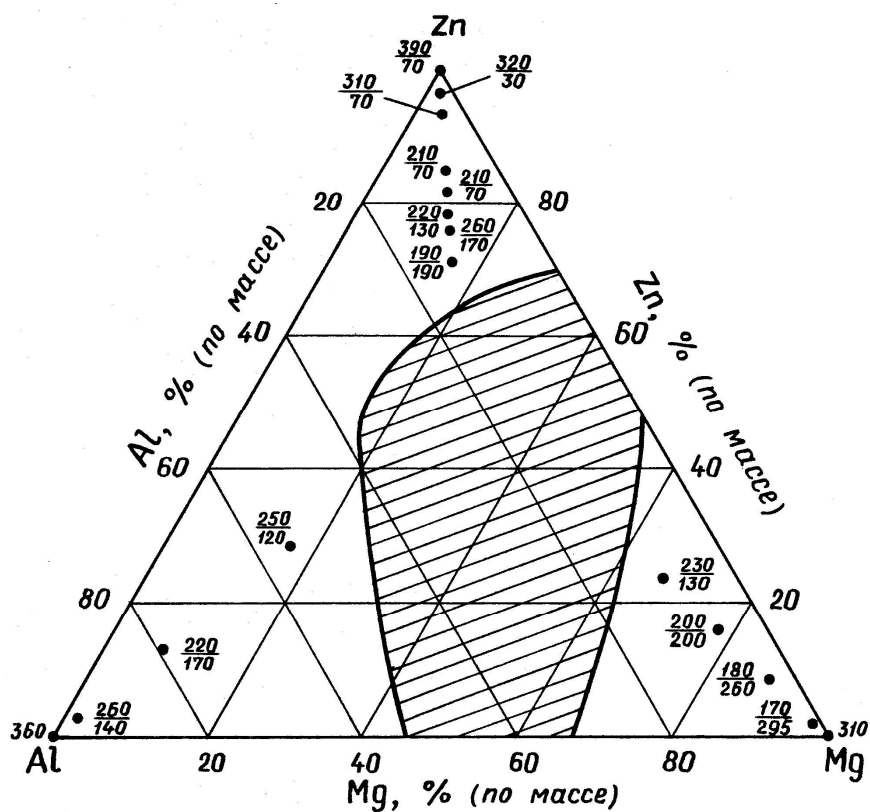


Рис.3.12. Значение жидкотекучести (в числителе) сплавов системы Al – Zn – Mg в зависимости от интервала (в знаменателе)

Алюминиево-цинковые сплавы с небольшим содержанием магния, а также сплавы, богатые алюминием (58,59) и цинком (35-39), имеют минимальную и практически одинаковую скорость коррозии ($\cong 0,1$ мм/г.). Отрицательный стационарный потенциал сплавов тройной системы изменяется от 540-600 мВ (алюминиевый угол) до 1350 - 1450 мВ (магний-угол). При легировании алюминия цинком и магнием (58, 59) φ_c возрастает с -540... -680 до -620... -750 мВ. Введение в магний цинка и алюминия (44-47) приводит к понижению φ_c с -1350... -1450 до -1100... -1200 мВ. При легировании цинка магнием и алюминием (35-37) φ_c практически не изменяется и составляет -800... -850 мВ. Очевидно, в зависимости от требований к сплавам по значениям отрицательных стационарных потенциалов в морской воде можно выбрать соответствующие составы сплавов в широком диапазоне концентраций компонентов. На рис. 3.8, 3.9 выделены характерные области, имеющие близкие значения K и φ_c .

На рис. 3.10 показаны данные об изменении отрицательного потенциала сплавов в зависимости от их состава при поляризации образцов током ($i = 5$ А/м²) в морской воде. Видно, что при введении в алюминий цинка и магния (58,59) происходит увеличение φ_p с -470... -550 до -700... -720 мВ, а при введении в магний алюминия и цинка (44-48) φ_p падает с -1100... -1240 до -900... -1000 мВ. Цинк (9) и сплавы на его основе (35-39) имеют близкие значения φ_p , равные -680... -710 мВ. На рис. 3.9 в зависимости от состава сплавов выделены характерные области, имеющие близкие значения φ_p .

На рис. 3.12 представлены данные об изменении токоотдачи (а) и КПИ (б) сплавов системы *Al-Zn-Mg* в зависимости от их состава. Значение токоотдачи приведено для сплавов двойных и тройной систем. Анализ показывает, что фактическая токоотдача наиболее близка к теоретической для цинка (9) и цинковых сплавов систем: *Zn-Al* (7,8); *Zn-Mg* (10-11) и *Zn-Al-Mg* (35). Для этих составов сплавов $\Delta Q_I = Q_T - Q_\Phi = 40-80$ А·ч/кг, а КПИ достигает максимальных значений (90-95%). Наибольшую разницу в значении теоретической и фактической токоотдачи имеют магний (20) и магниевые сплавы систем *Mg-Zn* (17-19), *Mg-Al* (21-29) и *Mg-Al-Zn* (44-48).

Для этой группы сплавов $\Delta Q_{III} = 1100 - 1500 \text{ А}\cdot\text{ч/кг}$, а КПИ = 30-50 %. Падение КПИ проявляется в большей степени при легировании магния алюминием, чем цинком. Для алюминия (34) и алюминиевых сплавов систем *Al-Zn* (1,2), *Al-Mg* (31-33) и *Al-Zn-Mg* (59) $\Delta Q_{II} = 750 - 900 \text{ (А}\cdot\text{ч)/кг}$, а КПИ = 70 – 75 %. При повышении содержания в алюминиевых сплавах цинка и магния (3,4,58 и особенно 28-30) КПИ падает до 30-50 %. По-видимому при высоком содержании легирующих компонентов в сплавах любой основы в большей мере проявляется гетерогенность структуры, приводящая к снижению токоотдачи и КПИ.

Данные по жидкотекучести (λ) сплавов системы *Al-Zn-Mg* представлены на рис. 3.11. В заштрихованной области находятся сплавы с высокой хрупкостью и малой пластичностью. Для сплавов на основе алюминия (58,59) и магния (44-49) с уменьшением интервала кристаллизации жидкотекучесть увеличивается: для алюминиевых сплавов с 210 до 360 мм, для магниевых - с 180 до 310 мм. Для сплавов на основе цинка (35-39) зависимость жидкотекучести от состава и интервала кристаллизации не обнаружена. Анализ основных электрохимических свойств сплавов системы *Al-Zn-Mg* показывает, что по сочетанию коррозионных и протекторных свойств наилучшими следует считать малолегированные сплавы, отвечающие условию образования однофазных структур. В зависимости от требований, предъявляемых к протекторным сплавам с учетом условий их эксплуатации, приведенные материалы позволяют обоснованно выбирать состав сплава в системе *Al-Zn-Mg*.

3.2. ВЫБОР СОСТАВА И СВОЙСТВА ПРОТЕКТОРНЫХ СПЛАВОВ

На основании обоснованно установленных требований и ограничений в качестве основных легирующих элементов выбраны: для алюминия - *Mg, Zn, Mn, Si* ; для магния – *Al, Zn, Mn, Si*; для цинка – *Mg, Al, Mn, Si*. Для выбора состава протекторных сплавов следует установить допустимые пределы варьирования концентрации входящих в них компонентов из группы легирующих элементов, а также предельное содержание вредных катодных примесей, особенно железа. Решение задачи выполнено с использованием метода планирования экспериментов, позволяющего по-

строить математические модели рациональных составов сплавов для различных металлов - основ протекторных сплавов относительно выбранного параметра оптимизации [204-206]. Поскольку, как показали исследования электрохимических свойств сплавов двойных и тройной системы *Al-Zn-Mg*, химический состав сплавов наиболее сильно изменяет КПИ, то при выборе оптимальных составов сплавов в качестве параметра оптимизации и было принято это важнейшее протекторное свойство. КПИ определяет срок службы и увеличение его существенно повысит технико-экономические показатели протекторной защиты в условиях эксплуатации.

В настоящее время насчитывается большое количество планов-экспериментов как первого, так и второго порядка [207, 208]. Решение задач повышения размерности ($K \geq 5$) с привлечением квадратичных моделей уже на первом поисковом этапе исследований становится все более актуальным, поскольку анализ априорной технико-экономической информации показывает, что большинство однофакторных зависимостей $Y=f(X_i)$ не может быть описано линейно даже на малых участках факторного пространства. В связи с этим большой интерес представляют насыщенные квадратичные планы ($N=L$), в частности планы Рехштафнера [209, 210], представляющие собой подмножество ПФЭ^K, имеющие хорошие сравнительные статистические характеристики и малую корреляцию между оценками коэффициентов регрессии при постоянстве дисперсий этих оценок. $S^2\{b_{ii}\}=\text{const}$, $S^2\{b_i\}=S^2\{b_{ii}\}=\text{const}$. Планы Рехштафнера несимметричны и для расчета коэффициентов регрессии используется пятифакторная матрица. Среди других условий к числу критериев, облегчающих процедуру эксперимента и построения математической модели по плану Рехштафнера (при $K = 5$), следует отнести: минимальность числа опытов, т.е. близость числа опытов N к числу оцениваемых параметров модели L ; минимальность расхода материалов и времени; простота вычислений коэффициентов регрессии модели; композиционность плана; для пяти переменных этот план является d -оптимальным.

По плану Рехштафнера при пяти переменных при выборе оптимального состава сплава проведен 21 опыт плюс 3 опыта на основном уровне. В каждой точке плана проведено по два параллельных опыта, рандомизиро-

ванных во времени. Результат каждого опыта является средним из результатов трех измерений, т.е. исходной информацией служат среднеарифметические значения $\bar{Y}_{i,i}$ ($i=1,2 \dots 24$). Технология приготовления сплавов на основе Al, Mg, и Zn и условия отливки образцов, а также методика проведения электрохимических испытаний изложены в работах [36, 76, 204-206].

3.2.1. Состав и свойства алюминиевых протекторных сплавов

При выборе основного уровня и интервалов варьирования элементов из легирующего комплекса (*Mg, Mn, Zn, Si*) и группы вредных примесей (*Fe*) учитывали не только характер взаимодействия элементов между собой (и с алюминием) и тип диаграмм состояния, но и известные экспериментальные данные по технологическим и эксплуатационным свойствам литейных сплавов на основе алюминия. Для магния и цинка заданный интервал варьирования выбран исходя из экспериментальных данных по взаимодействию металлов - основ протекторных сплавов; для марганца и железа выбранный интервал варьирования обеспечивал содержание этих элементов на уровнях, встречающихся в литейной практике алюминиевых сплавов; уровни варьирования для кремния выбраны исходя из заданных содержаний магния и его отношения к кремнию (2:1). В табл. 3.2 приведены исходные данные для матрицы планирования экспериментов в кодовом и натуральном выражениях.

Таблица 3.2.

Исходные данные для составления матрицы
планирования экспериментов ($K=5$)

Натуральное обозначение	Г g	<i>Mn</i>	<i>Zn</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	КПИ, %
Кодовое обозначение	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	Y
Основной уровень (0), %	1,0	0,1	2,5	0,5	0,1	-
Интервал варьирования, %	0,8	0,1	2,0	0,44	0,09	-
Верхний уровень (+), %	1,8	0,2	4,5	0,94	0,19	-
Нижний уровень (-), %	0,2	0	0,5	0,06	0,01	-

В табл. 3.3 представлена матрица планирования экспериментов и усредненные для каждого опыта результаты. Математическая обработка экспериментальных данных (алгоритм расчета коэффициентов регрессии взят по работе [219] с учетом отсеивания незначимых коэффициентов при X_4^2 , X_5^2 ; X_1 , X_2 , X_1 , X_5 , X_3 , X_5) позволила получить следующее уравнение регрессии в кодовом масштабе:

$$Y=71,52-0,50X_1-0,38X_2+0,99X_3-2,27X_4-3,38X_5-2,97X_1^2-1,09X_2^2+0,53X_3^2-0,50X_1X_3+0,25X_1X_4+0,63X_2X_3+0,38X_2X_4-0,25X_2X_5+0,25X_3X_4+0,38X_4X_5.$$

Уравнение регрессии в натуральном виде имеет следующее выражение:
КПИ=76,81+8,79 *Mg* +5,21 *Mn*-0,42 *Zn*-7,28 *Si*-38,83 *Fe*-4,63 *Mg*²-109,0 *Mn*²+0,13 *Zn*²-0,31 *MgZn*+0,63 *MgSi*+3,13 *MnZn*+7,50 *MnSi* -25,0 *MnFe*+0,25 *ZnSi*+7,50 *SiFe*.

Проверка по *F*-критерию подтвердила адекватность уравнения, так как $F^{расч}=127,1 >> F^{табл}(22-1) табл.; (22-16) = 3,88$ для $\alpha=0,05$.

Таблица 3.3

Матрица планирования и усредненные результаты экспериментов
при выборе оптимального протекторного сплава на основе алюминия

Номер опыта	Натуральный масштаб, %					
	ГЛА g	<i>Mn</i>	<i>Zn</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	КПИ
1	0,2	0	0,5	0,5	0,01	75,2
2	0,2	0,2	4,5	1,5	0,2	65,3
3	1,8	0	4,5	1,5	0,2	62,8
4	1,8	0,2	0,5	1,5	0,2	61,1
5	1,8	0,2	4,5	0,5	0,2	65,8
6	1,8	0,2	4,5	1,5	0,01	69,9
7	1,8	0,2	0,5	0,5	0,01	71,8
8	1,8	0	4,5	0,5	0,01	72,9
9	1,8	0	0,5	1,5	0,01	68,1
10	1,8	0	0,5	0,5	0,2	66,9
11	0,2	0,2	4,5	0,5	0,01	76,1
12	0,2	0,2	0,5	0,5	0,01	67,2
13	0,2	0,2	0,5	0,5	0,2	63,9
14	0,2	0	4,5	1,5	0,01	70,2
15	0,2	0	4,5	0,5	0,2	68,8
16	0,2	0	0,5	1,5	0,2	61,7
17	1,8	0,1	2,5	1,0	0,1	68,0

18	1,0	0,2	2,5	1,0	0,1	70,1
19	1,0	0,1	4,5	1,0	0,1	73,4
20	1,0	0,1	2,5	1,5	0,1	69,2
21	1,0	0,1	2,5	1,0	0,2	67,7
22	1,0	0,1	2,5	1,0	0,1	72,1
23	1,0	0,1	2,5	1,0	0,1	72,1
24	1,0	0,1	2,5	1,0	0,1	72,1

Максимальное значение КПИ (75,78 %) алюминиевого сплава в заданных интервалах варьирования имеет место при следующих значениях независимых переменных: $Mg=0,83 \%$; $Mn=0,11 \%$; $Zn=4,50 \%$; $Si=0,06 \%$; $Fe=0,010 \%$. При этом состав оптимального алюминиевого сплава будет следующим: $Al + 4,5\% Zn + 0,83\% Mg + 0,11\% Mn$. Содержание Si и Fe в сплаве ограничено 0,06 и 0,01 % соответственно. Допуски на содержание легирующих компонентов (Δ) определены из следующего выражения: $\Delta = (0,25-0,65)\sqrt{C}$, где C – концентрация элемента в сплаве [40]. С учетом этого интервал концентрации составляет в % для цинка: 3,6-5,4; для магния 0,55-1,05; для марганца 0-0,3. Кремний и железо служат основными примесями в первичном алюминии. Для практического применения экономически целесообразнее использовать в качестве основы протекторных сплавов алюминий марки А85.

Таким образом, оптимальный состав алюминиевого протекторного сплава, обеспечивающий максимальное значение КПИ (78,58 %) в условиях принятых ограничений, будет следующим: $Al(\text{марки А85}) + (3,6 - 5,4)\% Zn + (0,55 - 1,05)\% Mg + (0 - 0,3)\% Mn$. Сплав имеет следующие электрохимические свойства: $\varphi_c = -690 \dots -710 \text{ мВ}$; $\varphi_n = -570 \dots -600 \text{ мВ}$; КПИ=72-78%; $Q_\Phi = 2150 - 2350 \text{ А} \cdot \text{ч/кг}$; $K = 0,08 - 0,11 \text{ мм/год}$.

Следует подчеркнуть, что в ГОСТ 26251-84 на протекторные сплавы вышло четыре марки сплавов (АП1, АП2, АП3, АП4) на основе алюминия А85, в которых основным легирующим компонентом служит цинк (4,0 - 6,0 %). В сплав АП4 введен магний (0,5 - 1,0 %).

3.2.2. Состав и свойства цинковых протекторных сплавов

Уровни варьирования всех элементов из легирующего комплекса (Al , Mg , Mn , Si) были выбраны, исходя из металлургических и экономических соображений, а также с учетом известных экспериментальных данных по технологическим и эксплуатационным свойствам сплавов на основе цинка.

Для алюминия и магния заданный интервал выбран по данным экспериментальных исследований взаимодействия металлов - основ протекторных сплавов; для марганца - с учетом характера взаимодействия с цинком и железом; для кремния и железа - с учетом обеспечения их отношения 10:1. Имелось в виду, что содержание железа в первичном цинке различных марок колеблется от 0,001 (ЦВО) до 0,010 % (Ц1). В табл. 3.4 приведены исходные данные для матрицы планирования экспериментов в кодовом и натуральном выражениях.

Таблица 3.4

Исходные данные для составления матрицы
планирования экспериментов (K=5)

Натуральное обозначение	<i>Al</i>	<i>Mg</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	КПИ, %
Кодовое обозначение	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Y
Основной уровень (0), %	0,40	0,15	0,15	0,05	0,004	-
Интервал варьирования, %	0,30	0,15	0,15	0,05	0,003	-
Верхний уровень (+), %	0,70	0,30	0,30	0,10	0,007	-
Нижний уровень (-), %	0,10	0	0	0	0,001	-

В табл. 3.5 представлена матрица планирования экспериментов и усредненные для каждого опыта результаты.

Математическая обработка экспериментальных данных с учетом отсеивания незначимого коэффициента (при X₂, X₃) позволила получить следующее уравнение регрессии в кодовом масштабе:

$$Y = 93,81 - 0,13 X_1 - 0,13 X_2 - 0,50 X_3 + 0,87 X_4 - 4,50 X_5 + 0,36 X_1^2 - 3,64 X_2^2 - 2,26 X_3^2 + 0,36 X_4^2 - 0,26 X_5^2 - 0,88 X_1 X_2 + 0,63 X_1 X_4 - 0,25 X_1 X_5 + 0,38 X_2 X_4 - 0,25 X_2 X_5 + 1,25 X_3 X_4 - 0,38 X_3 X_5 + 2,5 X_4 X_5.$$

Уравнение регрессии в натуральном виде имеет следующее выражение: КПИ = 98,06 - 2,53 *Al* + 55,16 *Mg* + 19,60 *Mn* - 112,87 *Si* - 1780,95 *Fe* + 4,20 *Al*² - 161,70 *Mg*² - 100,59 *Mn*² + 144,74 *Si*² - 29,4 *Fe*² - 19,44 *AlMg* + 5,56 *AlMn* + 41,67 *AlSi* - 277,78 *AlFe* + 50,0 *MgSi* - 555,56 *MgFe* + 166,67 *MnSi* - 833,33 *MnFe* + 16666 *SiFe*.

Проверка по *F* - критерию подтвердила адекватность уравнения, так как $F^{\text{расч.}} = 1321,2 \gg F^{\text{табл.}} (22-1)(22-20) = 19,45$ для $\alpha = 0,05$.

Максимальное значение КПИ (98,49 %) цинкового сплава в заданных интервалах варьирования имеет место при следующих значениях независимых переменных: *Al* = 0,30 %; *Mg* = 0,15 %; *Mn* = 0,10 %; *Si* = 0,0 %;

$Fe = 0,001 \%$. Состав оптимального цинкового сплава будет следующим:
 $Zn + 0,30 \% Al + 0,15 \% Mg + 0,10 \% Mn$.

Содержание железа в сплаве ограничено (0,001%). Учитывая масштабы производства цинковых протекторов, при приготовлении сплавов в качестве основы экономически выгодно использовать первичный цинк ЦВ или ЦО. Экспериментально установлено, что содержание железа в пределах до 0,004% не вызывает пассивацию цинковых протекторных сплавов, обеспечивая КПИ в пределах 93-95% [36]. С учетом допусков на содержание легирующих компонентов и практической целесообразности состав рационального цинкового протекторного сплава будет следующим:
 Zn (марки ЦО или ЦВ) + (0,15 – 0,45)% Al + (0,10 – 0,35)% Mg + (0,05 – 0,25)% Mn .

Таблица 3.5

Матрица планирования и усредненные результаты экспериментов
 при выборе оптимального протекторного сплава на основе цинка

Номер опыта	Натуральный масштаб, %					
	Al	Mg	Mn	Si	Fe	КПИ

1	0,1	0	0	0	0,001	95,7
2	0,1	0,3	0,3	0,1	0,007	88,2
3	0,7	0	0,3	0,1	0,007	88,9
4	0,7	0,3	0	0,1	0,007	86,1
5	0,7	0,3	0,3	0	0,007	76,3
6	0,7	0,3	0,3	0,1	0,001	93,1
7	0,7	0,3	0	0	0,001	94,0
8	0,7	0	0,3	0	0,001	93,9
9	0,7	0	0	0,1	0,001	91,2
10	0,7	0	0	0	0,007	83,0
11	0,1	0,3	0,3	0	0,001	93,8
12	0,1	0,3	0	0,1	0,001	91,2
13	0,1	0,3	0	0	0,007	83,7
14	0,1	0	0,3	0,1	0,001	90,2
15	0,1	0	0,3	0	0,007	78,5
16	0,1	0	0	0,1	0,007	85,7
17	0,7	0,15	0,15	0,05	0,004	93,9
18	0,4	0,30	0,15	0,15	0,004	90,1
19	0,4	0,15	0,3	0,05	0,004	91,0
20	0,4	0,15	0,15	0,1	0,004	94,8
21	0,4	0,15	0,15	0,05	0,007	88,9
22	0,4	0,15	0,15	0,05	0,004	93,8
23	0,4	0,15	0,15	0,05	0,004	93,8
24	0,4	0,15	0,15	0,05	0,004	93,8

Сплав имеет следующие электрохимические свойства: $\varphi_c = -800 \dots -830$ мВ; $\varphi_n = -690 \dots -720$ мВ; КПИ = 93 - 96 %; $Q_\Phi = 740 - 780$ А·ч/кг; $K = 0,05 - 0,08$ мм/год. Дополнительное легирование *Zn - Al* сплава марганцем, магнием и другими элементами стабилизирует заданные протекторные свойства при более высоком содержании примесей, вследствие чего создаются условия не только для использования в шихте первичного цинка технической чистоты, но и для возможности использования возвратных отходов производства, бракованных и бывших в употреблении протекторов [211]. В качестве вспомогательных легирующих компонентов для *Zn - Al* сплавов, на основании предварительно выполненного поиска, выбраны активно взаимодействующие с железом и свинцом *La, Si, Zr, S, B, C, Ti* [36, 127-129, 212-216]. Эти элементы не взаимодействуют с цинком или имеют очень малую (менее $4,10^{-4}$ ат. %) растворимость в нем, но образуют с железом и свинцом химические соединения и твердые растворы. Ряд элементов (*Al, Mg, Mn, Tl* и др.) также допускается в качестве рафинирующих

присадок и служит положительными легирующими компонентами в сплавах на основе цинка. Наибольший интерес из перспективного ряда вспомогательных легирующих элементов представляют кремний и таллий. Кремний, не давая твердых растворов с цинком в твердом состоянии, обладает способностью к формированию тугоплавких фаз с железом (Fe_3Si , Fe_2Si_5). Кроме этого, кремний образует со свинцом ограниченные твердые растворы низкой концентрации. Таллий с цинком при 417°C имеет монотектическое превращение, простирающееся от 2,5 до 95 % Tl . В твердом состоянии растворимость таллия в цинке незначительна. Со свинцом он образует широкую область твердых растворов на основе свинца и химические соединения Tl_7Pb , Tl_3Pb . Таким образом, таллий, практически не растворяясь в цинке, образует со свинцом химические соединения и ограниченные твердые растворы сравнительно низкой концентрации по свинцу. Ниже приведены состав и свойства цинк-алюминиевого сплава, легированного одновременно кремнием и таллием (табл. 3.6). Содержание легирующих компонентов в сплаве выбрано, исходя из соображений технологичности и экономической эффективности. Так, заданные содержания алюминия и кремния в сплаве дают возможность для их введения из чушкового силумина марки СИЛО (11% Si). Содержания кремния и таллия выбраны с целью использования в шихте цинка, загрязненного железом и свинцом, а также предотвращения загрязнения цинковых расплавов примесями по ходу выплавки сплавов. Выбранные концентрации легирующих компонентов обеспечивали связывание железа и свинца в тугоплавкие фазы (Tl_7Pb , Tl_3Pb , Fe_2Si_5 , Fe_3Si и др.).

Таблица 3.6

Химический состав (%) и усредненные свойства сплава ЦПЗ

l	i	l	e	b	u
,2-0,6	,005-0,1	,005-0,1	,004	,0054	,001

φ_c , мВ	φ_n , мВ	ПИ, %
20	30	5

В ГОСТ 26251-84 на протекторные сплавы вошло три марки сплавов

ЦП1, ЦП2 (авт. свид. № 394446), ЦП3 (авт. свид. № 163764) на основе цинка марок ЦВО, ЦВ1, ЦВ, ЦО, в которых в качестве основного легирующего компонента присутствует алюминий (0,2 – 0,7%). Кроме этого, в сплав ЦП2 введено по 0,1 – 0,3 *Mg* и *Mn*, а в сплав ЦП3 до 0,01 % *Si* и *Tl*.

3.2.3. Состав и свойства магниевых протекторных сплавов

При выборе основного уровня и интервалов варьирования для всех элементов из легирующего комплекса (*Al*, *Zn*, *Mn*, *Si*) учитывали металловедческие, экономические и технологические аспекты. Для алюминия и цинка заданный интервал варьирования выбран, исходя из экспериментальных данных по взаимодействию металлов-основ протекторных сплавов; для марганца и железа интервал варьирования обеспечивал содержание их на уровнях, встречающихся в литейной практике магниевых сплавов; уровни варьирования для кремния выбраны с учетом приближения содержания кремния (нижний уровень варьирования) предельно допустимым концентрациям кремния в первичном магнии МГ90. В табл. 3.7 приведены исходные данные для матрицы планирования экспериментов в кодовом и натуральном выражениях.

Таблица 3.7

Исходные данные для составления матрицы планирования экспериментов (K=5)

Натуральное обозначение	<i>Al</i>	<i>Zn</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	КПИ, %
Кодовое обозначение	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Y
Основной уровень (0),%	3,0	2,0	0,25	0,30	0,005	-
Интервал варьирования	2,95	1,95	0,23	0,24	0,004	-
Верхний уровень (+),%	5,95	3,95	0,48	0,54	0,009	-
Нижний уровень (-),%	0,05	0,05	0,02	0,06	0,001	-

В табл. 3.8 представлены матрица планирования экспериментов и усредненные для каждого опыта результаты.

Таблица 3.8

- 3.1 Матрица планирования и усредненные результаты экспериментов
- 3.2 при выборе оптимального протекторного сплава на основе магния

Номер	Натуральный масштаб, %					
	<i>Al</i>	<i>Zn</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	КПИ
1	0,05	0,05	0,02	0,01	0,001	48,1
2	0,05	3,95	0,48	0,54	0,009	38,7
3	5,95	0,05	0,48	0,54	0,009	43,1
4	5,95	3,95	0,02	0,54	0,009	40,8
5	5,95	3,95	0,48	0,01	0,009	48,1
6	5,95	3,95	0,48	0,54	0,001	55,1
7	5,95	3,95	0,002	0,01	0,001	57,3
8	5,95	0,05	0,48	0,01	0,001	58,01
9	5,95	0,05	0,02	0,54	0,001	51,7
10	5,95	0,05	0,02	0,01	0,009	44,0
11	0,05	3,95	0,48	0,01	0,001	58,3
12	0,05	3,95	0,02	0,54	0,001	52,3
13	0,05	3,95	0,02	0,01	0,009	41,8
14	0,05	0,05	0,48	0,54	0,001	54,2
15	0,05	0,05	0,48	0,01	0,009	48,9
16	0,05	0,05	0,02	0,54	0,009	39,9
17	5,95	2,0	0,25	0,30	0,005	47,1
18	3,0	3,95	0,25	0,30	0,005	44,0
19	3,0	2,0	0,48	0,30	0,005	46,2
20	3,0	2,0	0,25	0,54	0,005	50,3
21	3,0	2,0	0,25	0,30	0,009	41,6
22	3,0	2,0	0,25	0,30	0,005	46,8
23	3,0	2,0	0,25	0,30	0,005	46,8
24	3,0	2,0	0,25	0,30	0,005	46,8

Математическая обработка экспериментальных данных с учетом отсеивания незначимого коэффициента при X_1^2 позволила получить следующее уравнение регрессии в кодовом масштабе: $Y = 46,34 + 0,98 X_1 + 0,24 X_2 + 1,74 X_3 - 1,76 X_4 - 5,51 X_5 - 2,46 X_2^2 - 1,96 X_3^2 + 5,54 X_4^2 + 1,30 X_5^2 + 0,25 X_1 X_2 - 0,50 X_1 X_3 - 0,25 X_1 X_4 - 0,25 X_1 X_5 - 0,75 X_2 X_3 - 0,50 X_2 X_4 - 1,00 X_2 X_5 - 1,00 X_3 X_4 - 0,25 X_3 X_5 - 0,75 X_4 X_5$.

Уравнение регрессии в натуральном виде имеет следующее выражение:

$$\begin{aligned} \text{КПИ} = & 51,48 + 0,64 \text{ Al} + 3,96 \text{ Zn} + 38,46 \text{ Mn} - 53,39 \text{ Si} - \\ & 1560,5 \text{ Fe} - 0,65 \text{ Zn}^2 - 37,06 \text{ Mn}^2 + 96,17 \text{ Si}^2 + 80593 \text{ Fe}^2 + 0,04 \text{ AlZn} - 0,74 \\ & \text{AlMn} - 0,35 \text{ AlSi} - 21,19 \text{ AlFe} - 1,67 \text{ ZnMn} - 1,07 \text{ ZnSi} - 128,21 \text{ ZnFe} - \\ & 18,17 \text{ MnFe} - 271,74 \text{ MnSi} - 781,25 \text{ SiFe}. \end{aligned}$$

Проверка по F -критерию подтвердила адекватность уравнения, так

как $F^{\text{расч.}} = 126,19 \gg F^{\text{табл.}} (22-1); (22-20) = 19,45$ для $\alpha=0,05$.

Максимальное значение КПИ (63,57%) магниевого сплава в условиях принятых ограничений имеет место при следующих значениях независимых переменных: $Al = 2,32\%$; $Zn = 2,54\%$; $Mn = 0,40\%$; $Si = 0,01\%$; $Fe = 0,001\%$. При этом состав оптимального магниевого сплава будет следующим: $Mg + 2,32\%Al + 2,54\%Zn + 0,40\%Mn$. Содержание Si и Fe ограничено (0,01 и 0,001% соответственно). Учитывая масштабы и опыт производства первичного магния и магниевых сплавов высокой чистоты, для приготовления протекторных сплавов наиболее целесообразно использовать в качестве основы магний МГ95, МГ96. Содержание кремния и железа в этом случае не будет превышать 0,004%. С учетом допусков на содержание легирующих компонентов и практической целесообразности состав оптимального магниевого протекторного сплава будет следующим: Mg (марки МГ95, МГ96) + $(2,0 - 3,0)\%Al + (2,0 - 3,0)\%Zn + (0,15 - 0,50)\%Mn$. Сплав имеет следующие электрохимические свойства:

$\varphi_c = -1350 \dots -1450$ мВ; $\varphi_n = -1150 \dots -1240$ мВ; КПИ = 58 – 64%; $Q_\phi = 1280 - 400$ А·ч/кг; $K = 0,45 - 0,55$ мм/год.

В ГОСТ 26251-84 на протекторные сплавы вошла одна марка магниевого сплава МП1 (авт. свид. № 428029, патент Норвегии № 7812518-4, 1983 г.) на основе первичного магния высокой чистоты марок МГ95, МГ96, в котором основными легирующими компонентами служат Al (5,0 – 7,0%), Zn (2,0 – 4,0%) и Mn (0,02 - 0,5%). Повышенное содержание алюминия в сплаве МП1 против рекомендуемого принято в связи с тем, что оно гарантирует предельно низкое содержание железа. А расширение нижнего предела для марганца вызвано тем, что в случае использования титана для очистки расплава от вредных примесей, марганец можно вообще не вводить в сплав. Отличительная особенность сплавов этой системы - предельно низкое содержание вредных катодных примесей, особенно железа. Поскольку насыщение магниевых расплавов элементами – присадками является технологической неизбежностью, предложен для исследования свойств и последующего внедрения ряд магниевых сплавов, содержащих дополнительно к алюминию и цинку другие элементы из группы рафинирующих присадок [200, 217-221]. Ниже рассмотрены состав и свойства магниевых сплавов высокой чистоты системы $Mg - Al - Zn$, дополни-

тельно содержащих *Mn*, *Ti*, *Zn*, *Be*, РМЗ (табл. 3.9). Указанные элементы используются для очистки магниевых расплавов от примесей. Бериллий, кроме этого, способствует понижению окисляемости магниевых расплавов. Различные композиции сплавов на основе системы *Mg – Al – Zn* практически не влияют на изменение отрицательного потенциала при поляризации током плотностью 5 А/м², КПИ и токоотдачу. Исключением служат сплавы (1,3) с повышенным содержанием железа. Для них КПИ и токоотдача падают до 44 - 46% и 970-1010 А·ч/кг. Анализ данных свидетельствует о возможности исключения из состава сплавов марганца без ущерба для качества протекторных сплавов при условии введения в магниевые сплавы титана, циркония и других элементов. Поскольку титан вводится в магниевые расплавы в процессе выплавки, то наиболее оправданными и экономически целесообразными для применения будут сплавы (5,6,7), содержащие титан. Сплав 5 включен в ГОСТ 26251-84 под маркой МП1 [222]. Состав его защищен авторским свидетельством [217]; на этот сплав получен патент Норвегии [223]. Перспективным является сплав 6, в котором для снижения окисляемости магния при приготовлении сплава введен бериллий [218]; сплав имеет стабильные протекторные свойства.

Таблица 3.9

Состав (%) и усредненные свойства магний-алюминий-цинковых сплавов

Сплав	<i>Al</i>	<i>Zn</i>	<i>Mn</i>	<i>Ti</i>	<i>Be</i>	<i>Zr</i>
1	5-10	2-3	0,15-0,5	-	-	-
2	5-10	2-4	0,15-0,5	-	-	-
3	5-7	2-4	0,15-0,5	-	-	-
4	5-7	2-4	0,15-0,5	-	-	-
5	5-7	2-4	0,02-0,5	0,001-0,04	-	-
6	5-7	0,1-1,0	0,15-0,5	0,001-0,005	0,0005-0,002	-
7	4-10	0,5-3,0	0,001-0,005	0,001-0,005	-	-
8	5-10	2-4	0,15-0,5	-	-	0,005-0,2
9	5-10	2-4	0,15-0,5	-	-	-

Окончание табл. 3.9

Сплав	РЗМ	<i>Fe</i> (примесь)	– φ_n , мВ	КПИ, %	Q_{Φ} , А·ч/кг
1	-	0,01	1220	46	1010
2	-	0,004	1220	61	1340
3	-	0,01	1220	44	970

4	-	0,004	1220	61	1340
5	-	0,003	1220	65	1400
6	-	0,002	1220	65	1400
7	-	0,003	1220	65	1400
8	-	0,003	1220	62	1380
9	0,05-0,02	0,005-0,2	1220	62	1380

ГЛАВА IV

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛИТЫХ ПРОТЕКТОРОВ

Одной из основных причин возникновения электрохимической гетерогенности в системе металл – электролит, определяющей протекторные свойства сплавов, являются внутренние факторы, связанные с природой металла, его составом, структурой и др. В связи с этим, исходя из первоначального опыта производства и эксплуатации литых протекторов, основное внимание при разработке промышленной технологии их изготовления было направлено на обеспечение не только заданного химического состава сплава, но и химической и структурной однородности металла.

4.1. ФАКТОРЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КАЧЕСТВО СПЛАВОВ И ЛИТЫХ ПРОТЕКТОРОВ

Любые отклонения технологических параметров в процессе плавки и литья, встречающиеся в различных сочетаниях в условиях производства, оказывают влияние как на изменение состава сплава, так и на степень развития химической и структурной однородности литых протекторов. Видимо, этим можно объяснить дестабилизацию и снижение электрохимических свойств протекторов, встречающиеся на ранних стадиях применения протекторной защиты, а также противоречивые данные об эффективности работы отдельных протекторов из одной марки сплава и даже одной плавки [36, 135]. Другими словами, степень электрохимической гетерогенности протекторов, зависящая от химического состава и структуры литого металла, изменяется в процессе плавки и литья в результате первичных (изменение химического состава сплава) и вторичных (изменение технологических параметров при плавке и литье) металлургическо-литейных факторов.

Классификация металлургическо-литейных факторов. При оценке качества протекторных сплавов и отлитых из них протекторов установле-

ны факторы, от которых в значительной степени зависят их свойства. Все разнообразие факторов разделено на три группы, отличающиеся совокупностью технологических приемов, обеспечивающих в получаемом сплаве заданный химический состав, требуемые геометрические параметры и структуру протектора (табл.4.1).

Таблица 4.1

Основные группы факторов, влияющих на качество
литых протекторов в условиях производства

Группа факторов	Определяющий фактор	Обозначение фактора
Металлургические, определяющие качество сплава	– заданный химический состав: состав и состояние футеровки печи или материала тигля	1
	– состав и качество шихты, порядок загрузки компонентов	2
	– температурно-временной режим плавки	3
	– проведение процесса рафинирования	4
Литейные, определяющие качество протекторов	–геометрические параметры и качество поверхности отливок: форма и размеры протектора	5
	– природа сплава	6
	– способ подвода металла к форме	7
Металлургическо-литейные, определяющие структуру литых протекторов	структура:	
	– проведение операций модифицирования – условия и интенсивность теплоотвода	8 9

Металлургические факторы обеспечивают получение заданного химического состава сплава при минимальном загрязнении расплава газами и неметаллическими включениями. Качество сплава в значительной степени определяется состоянием футеровки печи или внутренней поверхности тигля. Немаловажное значение имеет правильный расчет шихты и последовательность загрузки компонентов в печь (тигель) при соблюдении оптимальных условий температурно-временного режима плавки. Правильный выбор огнеупорных материалов обеспечит их устойчивость и исключит взаимодействие с расплавом. В зависимости от состава и качества футеровки печи или материала тигля (X_1) возможны изменения химического состава сплава, связанные с потерей легирующих компонентов и насыще-

нием расплава газами и неметаллическими включениями. Важное значение при получении качественных сплавов имеют состав и состояние шихты, а также порядок загрузки компонентов (X_2). Учитывая, что протекторные сплавы высокой чистоты должны иметь весьма ограниченное содержание вредных катодных примесей, следует контролировать качество шихтовых материалов. Необходимо иметь в виду, что состояние шихты способно изменять некоторые свойства протекторных сплавов. По данным наших работ [138, 224-227], использование в шихте различного количества возврата и предварительно деформированной шихты привело к изменению КПИ и фактической токоотдачи литых протекторов из высокочистых сплавов на основе магния и цинка. Таким образом, в зависимости от состояния шихты и порядка загрузки компонентов (X_2) могут быть отклонения химического состава сплава от заданного по содержанию легирующих элементов, вредных примесей и по характеру распределения структурных составляющих в литом металле. Оптимальный температурно-временной режим плавки (X_3) – немаловажный фактор, связанный с отклонением химического состава сплава от заданного. Известно, что перегрев шихты приводит к угару ее компонентов, особенно легкоплавких, и, как следствие, к изменению химического состава; недостаточный нагрев – к сегрегации отдельных компонентов шихты, особенно тугоплавких и труднорасплавляемых с основой сплава. В работах [224, 225] показано, что температура выплавки цинковых сплавов приводит к изменению КПИ, который падает с 93,4 до 81,9 % при повышении температуры с 460 до 600 °С. Большая продолжительность плавки, длительное перемешивание расплава помимо угара приводят к окислению и загрязнению расплава газами и оксидными включениями. Во всех случаях необходимо стремиться к форсированному режиму плавки. Перед рафинированием поверхность расплава следует очистить от оксидов и шлака во избежание загрязнения ими расплава (X_4); вводить рафинирующие присадки или флюсы необходимо в строгом соответствии с технологией проведения операции. Расход рафинирующих реагентов зависит от исходной чистоты и природы сплава, а также от природы реагента.

Литейные факторы обеспечивают получение литого протектора с заданной структурой и геометрическими размерами. Относительно простая форма отливок, к которым относятся конструкции протекторов, имеет

склонность к проявлению свободной усадки. Численное значение свободной усадки в основном зависит от природы сплава. Этот фактор (X_5) необходимо учитывать при разработке оснастки для отливки протекторов различных типоразмеров, поскольку масса и геометрические размеры протекторов должны соответствовать требованиям стандартов. Другим фактором, оказывающим влияние на стабильность свойств литых протекторов, является природа сплава (X_6). Узко - (ЦП1, ЦП2, АП1) и широкоинтервальные (МП1, АП4, АП5) протекторные сплавы имеют различную склонность к образованию газоусадочных дефектов. Это тоже оказывает влияние на параметры и качество протекторов. Способ подвода металла к форме также влияет на качество протектора (X_7). В литейной практике получения литых протекторов, учитывая их простую форму, нашел применение способ заливки металла сверху с различной скоростью и короткими перерывами, 3/4 объема расплава заливают ускоренно; затем на короткое время заливка прекращается и 1/4 объема расплава заливается медленно. Такой режим улучшает питание отливки металлом и обеспечивает получение ровной и гладкой поверхности литниковой части.

Металлургическо-литейные факторы обеспечивают возможность получения однородной кристаллической структуры. Применяя при выплавке протекторных сплавов модифицирование (X_8), можно измельчить структуру литого металла. Измельчение зерна особенно необходимо для многофазных сплавов, когда желательно иметь в структуре сплава мелкие, равномерно распределенные структурные составляющие. Измельчение внутреннего строения зерна литого металла достигается повышением температуры литья и увеличением интенсивности охлаждения (X_9). Высокая интенсивность теплоотвода приводит к получению мелкозернистой структуры литого металла, а направленность теплоотвода обеспечивает при этих условиях высокую степень однородности литой структуры [36, 76, 225].

Виды дефектов протекторных сплавов и способы их устранения. Несоблюдение металлургическо-литейных факторов (X_1 - X_9) приводит к возникновению различных дефектов в сплавах и литых протекторах. В табл. 4.2 приведены основные виды дефектов протекторных сплавов и причины их образования, а также способы их обнаружения и устранения.

Классификация металлургическо-литейных факторов, оказывающих влияние на качество литых протекторов и степень развития различных видов дефектов, свидетельствует о том, что важнейшими показателями являются температура литья, условия и интенсивность охлаждения, а также режимы термической обработки.

4.2. ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ И ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛИТЫХ ПРОТЕКТОРОВ

Ведущую роль в формировании большинства свойств отливок во время затвердевания расплава в форме играют тепловые процессы. Поэтому, изучение условий затвердевания расплава в форме является важнейшей задачей тепловой теории формирования отливки. Актуальность данного вопроса диктуется еще и тем, что при литье протекторов наблюдаются значительные колебания температуры металлических форм. Так, непрерывным контролем температуры на одной из серийных чугунных форм при отливке цинковых протекторов П-КОЦ-18 было замечено, что начальная температура формы изменяется в течение смены с 80 до 260 °С (рис. 4.1). При изменении начальной температуры формы с 20 до 300 °С КПИ сплава ЦП1 падает с 96 до 80 % [224, 225]. Очевидно, бесконтрольность за температурой форм перед заливкой сплава приводит к разбросу протекторных свойств и особенно КПИ. При рассмотрении макроструктуры протекторов П-КОЦ-18 из сплава ЦП1, залитого в металлические формы с различной начальной температурой, выделяются три характерные зоны: корковая, столбчатых и неориентированных кристаллов (рис. 4.2). Наиболее однородная мелкозернистая структура получена в формах с начальной температурой 20 (а) и 160 (б) °С. При литье сплава в форму с начальной температурой 310 °С (в) четко обозначена зональность в кристаллическом строении протектора. Очевидно, указанный выше разброс КПИ определяется прежде всего кристаллическим строением протекторов, зависящим, в основном, от характера затвердевания металла. Ниже, на примере протектора П-КОЦ-18 из сплава ЦП1, приведены результаты экспериментальных исследований характера затвердевания металла в чугунной форме.

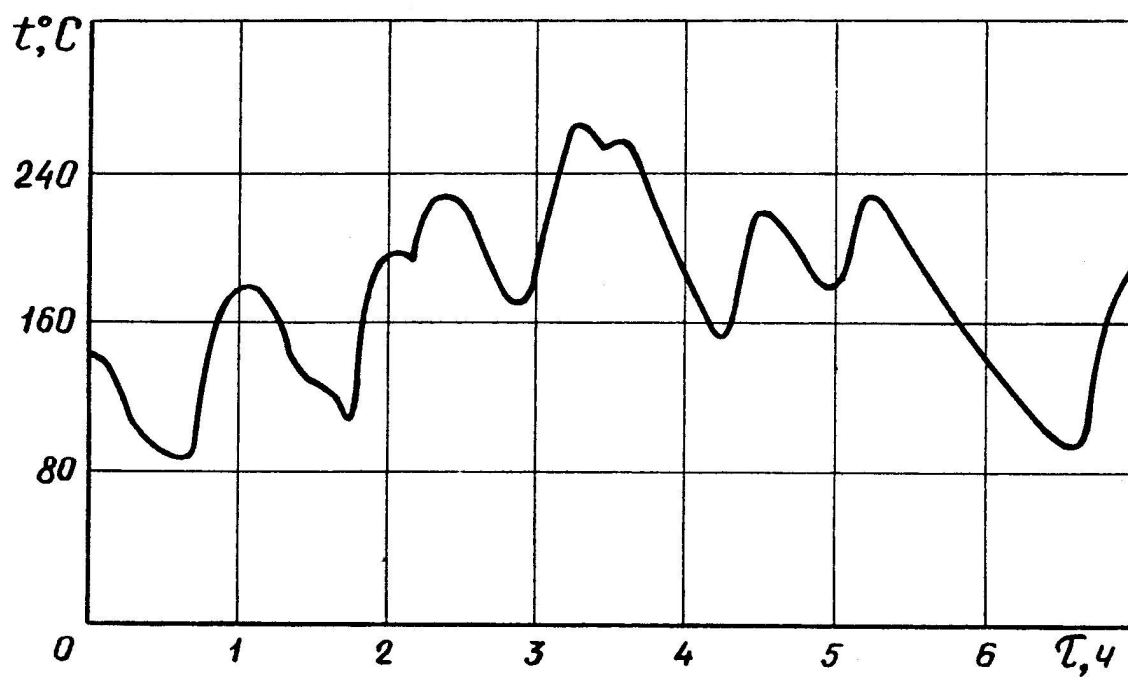


Рис.4.1. Изменение температуры формы в течение смены при отливке протекторов П-КОЦ-18

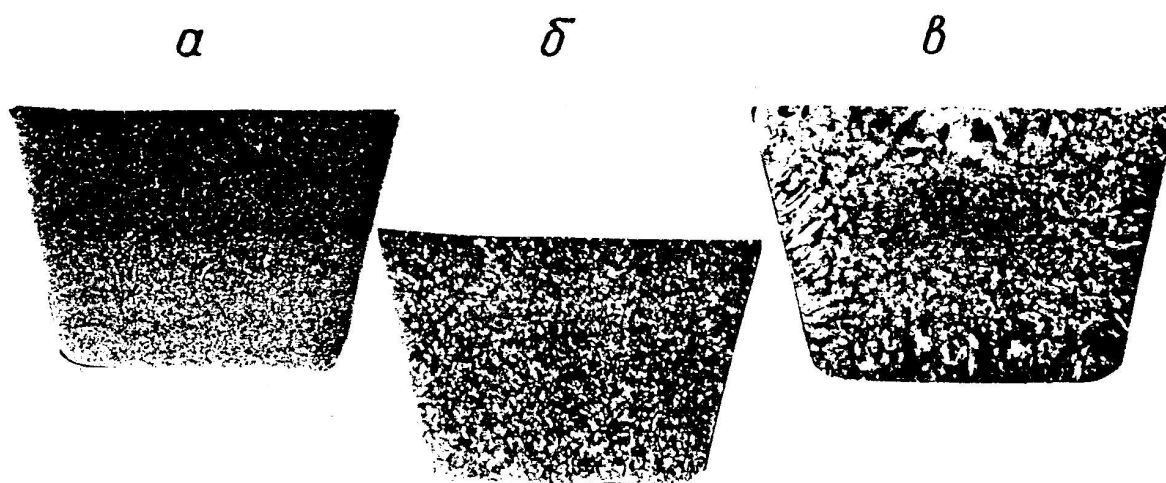


Рис. 4.2. Макроструктура протекторов П-КОЦ-18

Таблица 4.2

Основные виды дефектов в протекторных сплавах, способы их обнаружения и устранения

№ п/п	Вид	Причина образования	Способ устранения	Способ обнаружения
1	2	3	4	5
1	Отклонение химического состава по содержанию: ГЛАВА III. легирующих элементов ГЛАВА IV. примесей	Нарушение температурно-временных параметров приготовления сплавов и уровень подготовки шихты Ошибка в расчете состава; несоблюдение порядка загрузки легирующих компонентов; перегрев расплава, недостаточное его перемешивание Качество шихтовых материалов ниже требований технологических инструкций; плохая окраска (обмазка) тигля и разливочного инструмента; перегрев расплава и большая продолжительность приготовления сплавов Низкое качество рафинирования; недостаточное время отстаивания расплава после рафинирования; высокая температура расплава	Корректировка сплава по содержанию легирующих компонентов Очистка расплавов специальными присадками, либо расшихтовка Повторное рафинирование и увеличение продолжительности отстаивания расплава	Экспрессный спектральный анализ содержания легирующих компонентов и регламентируемых примесей в сплавах Контроль газосодержания по технологической или вакуумной пробе; контроль содержания неметаллических оксидных включений – по излому и специальной технологической пробе

	Нерегламентируемых примесей (растворенный водород, оксидные включения)			
--	--	--	--	--

Продолжение табл. 4.2

1	2	3	4	5
2	Газовые раковины и пористость	Повышенное газосодержание расплава, недостаточный прогрев закладной детали и рабочей поверхности формы; несоблюдение условий заливки и затвердевания	Неустранимый дефект	Контроль плотности и пористости литого сплава по технологической пробе. Физические методы контроля
3	Оксидные пленки и включения	Попадание оксидной пленки и включений в форму, в том числе при резком падении металла в полость формы при заливке	Неустранимый дефект	На изломах проб, на специально приготовленных шлифах. Физические методы контроля
4	Усадочная раковина, рыхлота и микрорыхлота	Повышенная температура литья, недостаточное питание отливки в процессе кристаллизации при отсутствии условий для направленной кристаллизации; высокая температура формы и ненаправленный теплоотвод	Удаление или гильмирование литниковой части протектора, содержащей наружные усадочные раковины. Внутренние раковины, рыхлота и микрорыхлота – неустранимые дефекты	Внешние усадочные раковины при визуальном осмотре, внутренне – по цветным изломам проб. При оценке плотности и пористости проб, при рентгенопросвечивании и металлографическом исследовании шлифов
5	Ликвация дендритная	Неравновесные условия кристаллизации сплавов, компоненты которых имеют коэффициенты распределения с основой сплава, отличающиеся от единицы	Проведение отжига литых протекторов	Микроструктурный метод; рентгено- и гамма-просвечивание

Продолжение табл. 4.2

1	2	3	4	5
6	Ликвация зональная	Перемещение жидкого маточного раствора, обогащенного легкоплавкими компонентами, в скелет кристаллизующегося в широком интервале температур сплава	Неустранимый дефект	Химический анализ; твердость; рентгено- и гамма-просвечивание
7	Неодородность (зональность) кристаллической структуры	Отклонение температуры литья сплава от заданной; нарушение принципа направленного затвердевания; изменение градиента температур и темпа кристаллизации сплава при затвердевании; низкое качество модифицирования	Неустранимый дефект	Металлографический по травленым макрошлифам
8	Неслитины	Пониженная температура литья, медленное, иногда с перерывами, заполнение формы; заливка двумя или несколькими потоками; высокая скорость теплоотвода от кристаллизующегося металла	Неустранимый дефект	Визуальный
9	Трещины	Затрудненная усадка отдельных участков литого протектора, соприкасающихся с закладной деталью (вследствие малой податливости закладной детали); повышенная температура удаляемой отливки из формы, когда термическое напряжение в отливке превосходит предел прочности сплава; неравномерное охлаждение отдельных частей отливки в сочетании с неподатливостью отдельных частей формы	Неустранимый дефект, если по условиям последующей обработки дефектная зона не удаляется	Визуальный осмотр или рентгеновский контроль

Окончание табл. 4.2

1	2	3	4	5
10	Отклонение от заданных геометрических размеров	Неправильный выбор усадки сплава при изготовлении формы, зависящей от природы сплава, конфигурации отливки и материала формы; недолив или перелив металла в форму	В случае завышенных размеров протекторов применить механическую обработку; в других случаях дефект не устраним	Внешний осмотр протектора и замер его размеров

Температуру плавки и литья во всех экспериментах поддерживали постоянной (480 °С). Начальная температура формы 20; 160 и 310 °С. Характер затвердевания протекторов П-КОЦ-18 изучали методами термометрии и выливки. Методом термометрии исследовали температурные поля протектора и формы, построенным по кривым охлаждения затвердевающего в форме расплава и кривым, характеризующим изменение температуры в форме. Схема расположения термопар для снятия температурных полей в литом протекторе и форме показана на рис. 4.3.

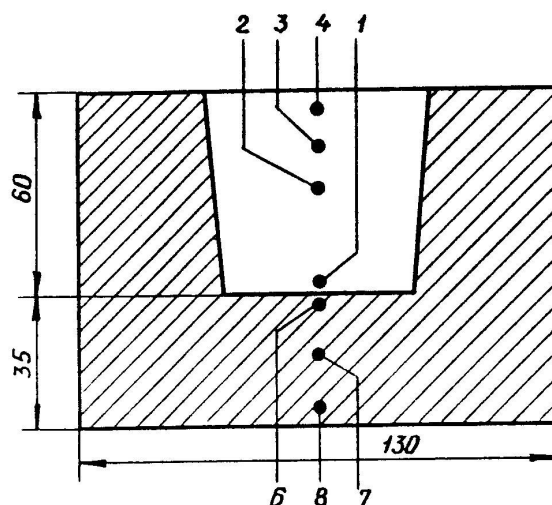


Рис. 4.3. Схема установки термопар для снятия температурных полей протектора П-КОЦ-18 (1-4) и формы (6-8)

Данные записывались на диаграммах автоматического двенадцатиточечного потенциометра КСП-4. На рис. 4.4 представлены результаты исследования затвердевания протектора П-КОЦ-18 из сплава ЦП1, содержащего 0,53 % Al , в форме, начальная температура которой была 20 °С. Анализ температурных полей в литом протекторе и металлической форме, построенных по кривым, характеризующим изменение температуры в затвердевающем металле и в форме, дает представление о характере затвердевания и состояния формы в период охлаждения. Отвод тепла от затвердевающего металла происходит за счет аккумуляции тепла металлической формой, температура которой поднимается с 20 до 180 °С, а также некоторого теплоизлучения через открытую литниковую часть протектора. Повышенная по сравнению с другими зонами температура в центре отливки (термопара 3) объясняется наибольшей отдаленностью этой зоны от теплоотводящих поверхностей. Аналогичные сведения были получены при затвердевании протекторов П-КОЦ-18 в формах с начальной температурой 160 °С (рис. 4.5) и 310 °С (рис. 4.6). Причем, если при затвердевании сплава в форме с температурой 160 °С отвод тепла от литого протектора осуществляется в результате аккумуляции тепла формой, температура которой возросла с 160 до 240 °С,

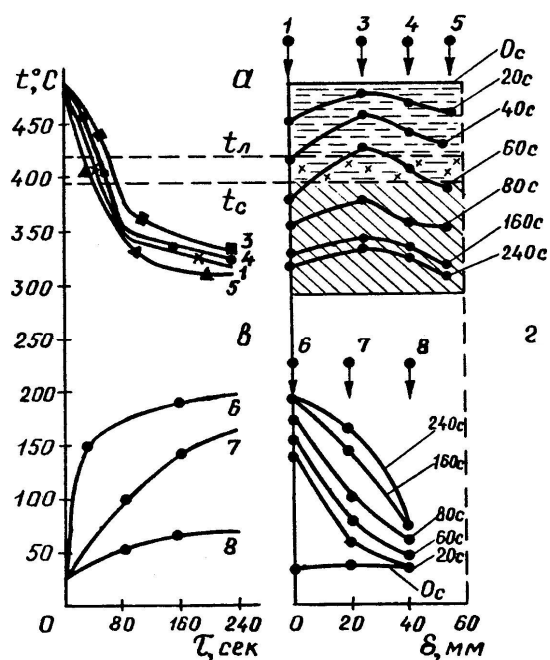


Рис. 4.4. Изменение температуры в литом протекторе и формы по их высоте (температура формы 20 °С). а,в – кривые охлаждения и нагрева формы соответственно; б,г – температурные поля в литом протекторе и форме соответственно

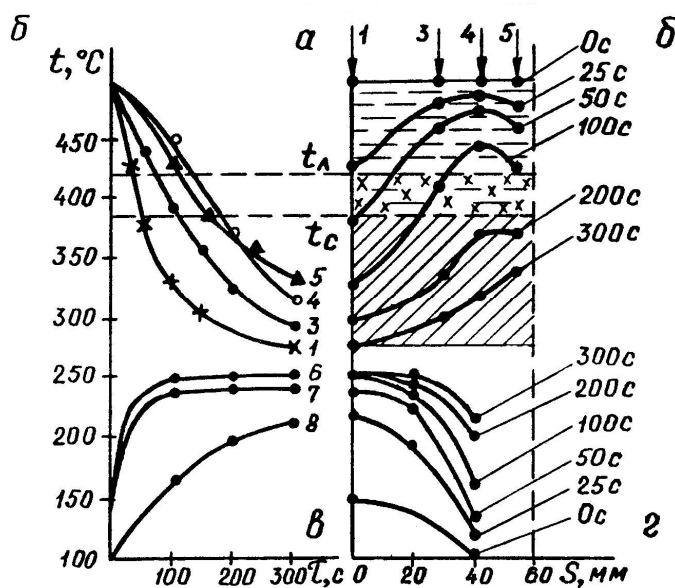


Рис. 4.5. Изменение температуры в литом протекторе и формы по их высоте (температура формы 160 °С). а,в – кривые охлаждения и нагрева формы соответственно; б,г – температурные поля в литом протекторе и форме соответственно

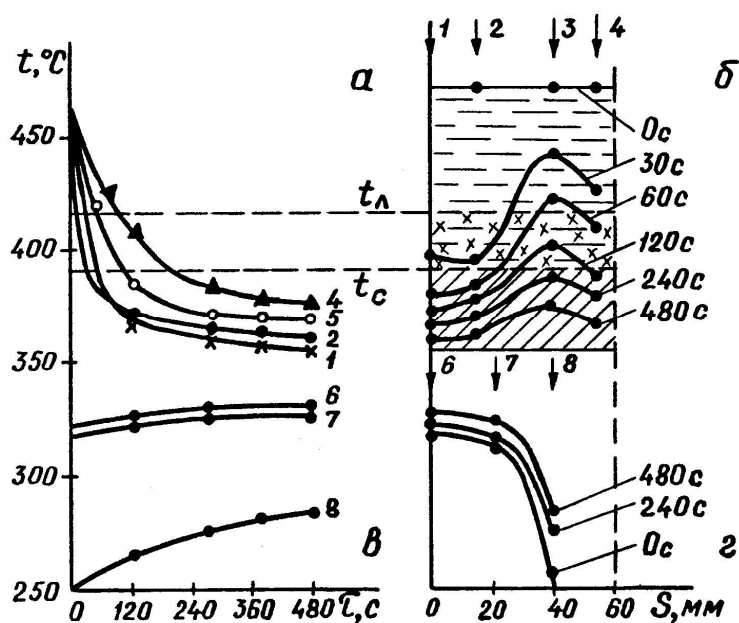


Рис. 4.6. Изменение температуры в литом протекторе и формы по их высоте (температура формы 310 °С). а,в – кривые охлаждения и нагрева формы соответственно; б,г – температурные поля в литом протекторе и форме соответственно

а также некоторого теплоизлучения через открытую литниковую поверхность, то при затвердевании сплава в форме с температурой 310 °С отвод

тепла осуществляется в основном за счет теплопроводности (температура формы практически не изменяется и составляет 310-330 °С) и частично теплоизлучения через открытую литниковую поверхность протектора. Различный теплоотвод от отливки приводит к различному температурному перепаду по сечению литого протектора, изменяя тем самым характер затвердевания. Наилучшие условия направленного затвердевания обеспечиваются при более высоком температурном перепаде (затвердевание сплава в форме с температурой до 160 °С). Для определения характера затвердевания методом выливки, залитый в форму сплав, через определенные промежутки времени выливали путем опрокидывания формы. После вытекания жидкого и твердо-жидкого остатков в форме оставалась твердая корка-оболочка. По толщине твердых корочек δ_k (мм) и их массе m_k (кг) оценивали характер затвердевания сплава в зависимости от начальной температуры формы (рис. 4.7).

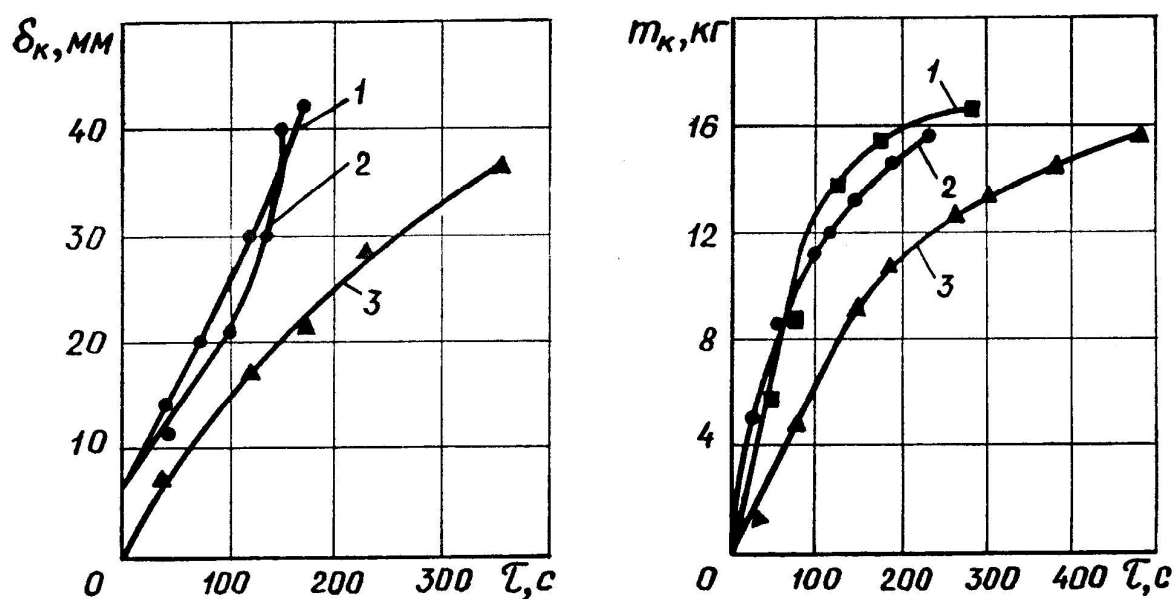


Рис. 4.7. Изменение толщины δ , мм, и массы m , кг, металла при различных условиях охлаждения. 1,2,3 – исходная температура формы, равная 20, 160 и 310 °С

Данные по изменению толщины и массы корочек через определенные промежутки времени табл. 4.3 свидетельствуют о влиянии интенсивности теплоотвода на характер и скорость затвердевания сплава ЦП1.

Таблица 4.3

3.3 Данные по затвердеванию сплава ЦП1 при различных условиях

3.4 и продолжительности охлаждения

Продолжи- тельность охл.,с	Начальная температура формы, °С								
	20			160			310		
	m_k , кг	δ , мм	Изображе- ние	m_k , кг	δ , мм	Изображение	m_k , кг	δ , мм	Изображение
20	4,6	9		5,2	8		1,8	6	
40	6,9	13		6,4	13		3,4	6,5	
60	9,4	20		7,6	15		4,9	7	
100	11,2	25		11,8	20		7,6	14	
120	11,8	27		1,5	25		9,2	16	
140	13,0	32		14,0	27		9,7	18	
180	15,2	41		15,5	40		11,0	22	
215	16,0	60		16,1	46		12,3	25	
240	-	-		16,3	54		13,0	27	
255	-	-		16,4	60		13,3	28	
300	-	-		-	-		13,8	31	
360	-	-	-	-	-	-	14,8	37	
440	-	-	-	-	-	-	16,1	60	

Время полного затвердевания протектора П-КОЦ-18 в металлической форме с начальной температурой 20; 160 и 310 °С различно и составляет соответственно 215; 255 и 440 с. Вид образующихся корочек в процессе затвердевания сплава в формах с различной начальной температурой в сопоставлении с данными по изменению их толщины и массы через определенные промежутки времени подтвердил влияние условий теплоотвода на характер затвердевания. Таким образом, различные условия охлаждения приводят к изменению температурного перепада по сечению литого протектора, изменяя тем самым его кристаллическую структуру и свойства. Сравнительная оценка основных электрохимических свойств протекторов П-КОЦ-18 из сплава ЦП1, полученных при разных начальных температурах формы (табл. 4.4), показывает, что если величина стационарного потенциала и потенциала при поляризации плотностью тока $i = 3 \text{ А/м}^2$ не зависят от условий и характера затвердевания, то КПИ изменяется

от 80-85 % до 91-95 %. Поскольку металлическая форма применяется для отливки протекторов многократно в течение смены, то важной задачей управления процессом литья для получения литых протекторов со стабильной однородной структурой и свойствами является поддержание на одном уровне температуры формы перед началом очередной заливки.

Таблица 4.4

3.5 Основные протекторные свойства сплава

ЦП1

3.6 при различных начальных температурах формы

$t_{\phi}, ^\circ\text{C}$	$-\varphi_c, \text{мВ}$	$-\varphi_n, \text{мВ}$	КПИ, %
20	820	690	92-96
160	815	690	90-93
320	820	680	80-87

При установившемся процессе литья начальная температура формы должна быть постоянной при заданной продолжительности литейного

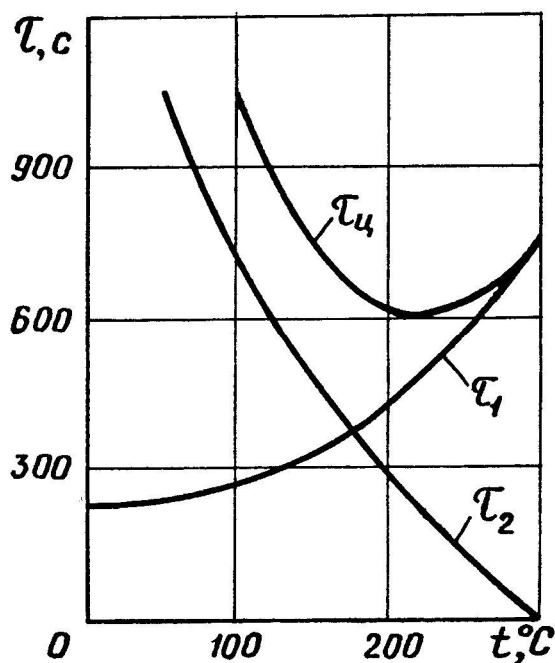


Рис. 4.8. Зависимость продолжительности охлаждения отливки в форме τ_1 , охлаждения формы до заданной температуры τ_2 и полного литейного цикла $\tau_{\text{ц}}$ от начальной температуры формы

цикла ($\tau_{\text{ц}}$), которая складывается из продолжительности затвердевания и охлаждения протектора в форме (τ_1) и охлаждения формы до заданной начальной температуры (τ_2). Известно (рис.4.8), что изменение продолжительности затвердевания и охлаждения протектора П-КОЦ-18 в металлической форме (τ_1) и продолжительности ее охлаждения до заданной температуры (τ_2) зависит от принятого значения начальной температуры формы. Видно (рис. 4.8), что для различных заданных температур формы время литейного цикла одно и то же. Поэтому для выбора продолжительности цикла

следует учитывать условия охлаждения, определяемые начальной температурой формы, при которых обеспечиваются однородность структуры и стабильные свойства сплава. Так, для отливки протектора П-КОЦ-18 температура формы перед литьем должна составлять 120 - 160 °С. В этих условиях достигается хорошее качество протекторов при продолжительности литейного цикла 10 - 14 мин. В табл. 4.5 приведены основные параметры процесса отливки цинковых протекторов других типоразмеров с 460 - 480 °С при условии поддержания начальной температуры формы в пределах 120 - 160 °С [36, 135].

Таблица 4.5

Основные параметры отливки цинковых протекторов

Тип протектора	Продолжительность			
	заливки сплава, с	выдержки сплава в форме, мин	охлаждения формы до заданной температуры, мин	полного литейного цикла, мин
П-КОЦ-10	7	2 – 3	5 – 8	7 – 11
П-КОЦ-25	14	5 – 6	6 – 10	11 – 16
П-КОЦ-18	15	4,5 – 5,0	5,5 – 9,0	10 – 14
П-КОЦ-20	20	5 – 6	6 – 10	11 – 16
П-КОЦ-30	22	6 – 7	8 – 11	14 – 18
П-КОЦ-36	19	6 – 7	7 – 11	13 – 18
П-КОЦ-50	25	8 – 9	12 – 16	20 – 25

В ходе разработки и освоения технологии изготовления цинковых протекторов различных типоразмеров использовали вытряхные открытые чугунные формы (рис. 4.9). Это резко сократило трудоемкость литья по сравнению с литьем в разъемные вертикальные кокили, значительно повысило качество и исключило возвратные отходы. Если на первом этапе в условиях опытно-промышленного производства разливку цинковых сплавов осуществляли в формы с помощью специального разливочного ковша, перемещающегося по монорельсу над стационарно установленными формами, то впоследствии применили ленточный конвейер с установленными на нем формами для отливки различных типоразмеров протекторов. Во всех случаях перед заливкой металла в предварительно прогретую до 120 - 160 °С форму устанавливают прогретую до 100 - 110 °С стальную закладную арматуру. Технологический процесс литья протекторов включает следующие

операции: подготовка формы к заливке (установка арматуры, первоначальный прогрев формы до заданной температуры), заливка расплава в форму при 460 - 480 °С, охлаждение и удаление протекторов из формы. В ходе подготовки к внедрению производства цинковых протекторов по новому ГОСТ (с 1.01.1986 г.) взамен технических условий и отраслевых стандартов были решены вопросы механизации разлива протекторов П-КОЦ-10, П-КОЦ-18, на долю которых приходится до 90 % всего объема выпускаемых цинковых протекторов. В период разработки, освоения и подготовки к промышленному внедрению технологии производства литых цинковых протекторов по ГОСТ 26251-84 были изготовлены в опытно-промышленных условиях (завод "Электроцинк", цинковый завод ЛПМК) и отгружены потребителям сотни тысяч протекторов общей массой более 4 тыс. т.

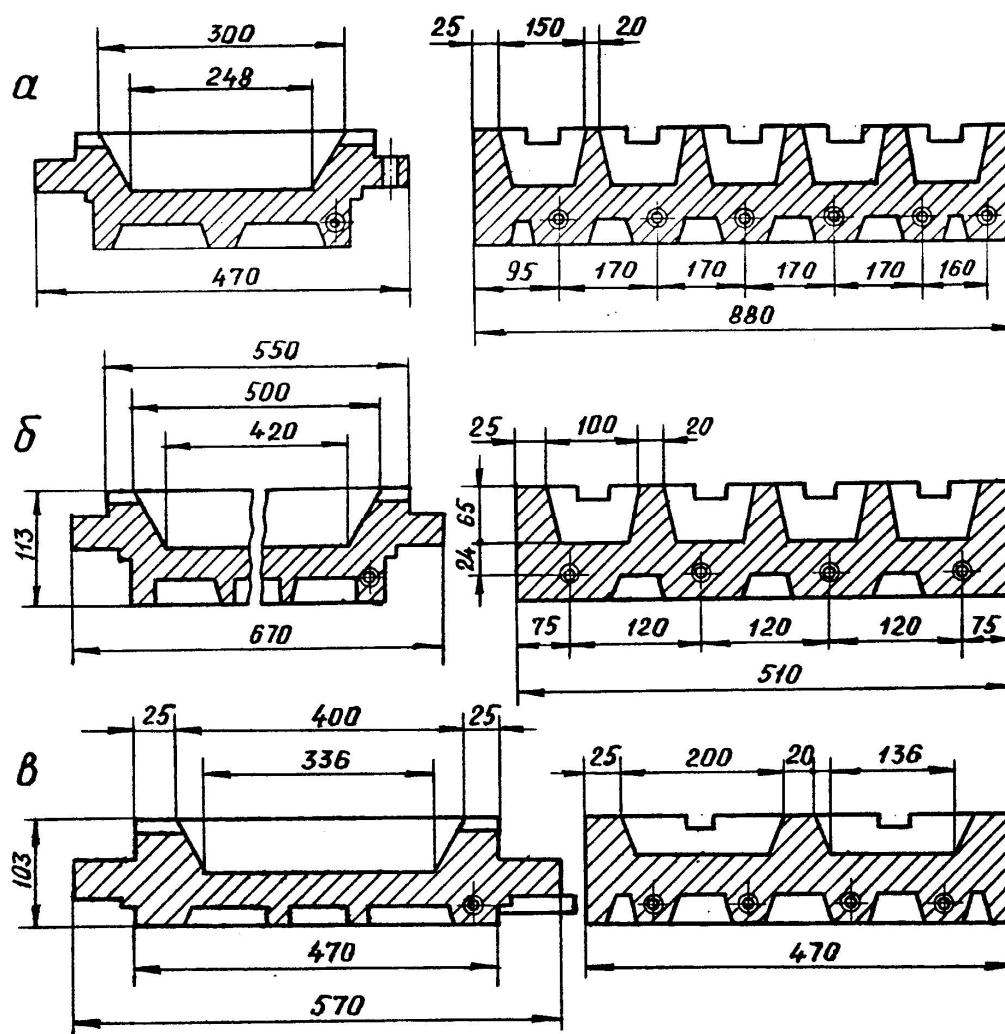


Рис. 4.9. Общий вид форм для отливки цинковых протекторов

П-КОЦ-10 (а), П-КОЦ-18 (б), П-КОЦ-25 (в)

Учитывая положительный опыт литья цинковых слитков в водоохлаждаемые формы [238], обеспечивающие направленное затвердевание слитков и их получение с более ровной и гладкой литниковой поверхностью, были проведены исследования по усовершенствованию конструкции формы (рис. 4.10) для получения литых цинковых протекторов [36]. Боковые стенки формы 1 выполнены тонкостенными с кожухом 2; между стенками и кожухом – теплоизоляционный зазор 3. Основание формы снабжено водоохлаждаемым поддоном 5. На верхней части формы с помощью опорных пластин 6 установлен теплоизоляционный экран 7. Эксплуатация формы для получения отливок осуществляется следующим образом. Перед заливкой металла снимают теплоизоляционный экран 7, который опирается на боковые стенки кожуха 2 опорными пластинами 6. Для охлаждения основания 4 в период всего цикла работы через поддон пропускают охлаждаемую воду.

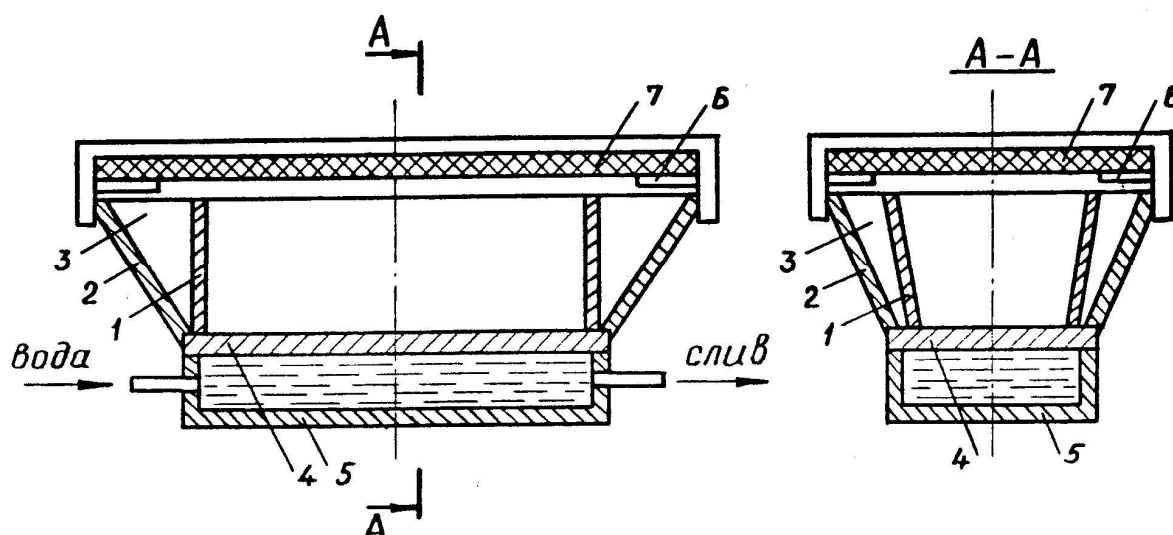


Рис.4.10. Конструкция формы для получения цинковых протекторов

Организация регулируемого и направленного теплоотвода (снизу вверх) с помощью водяного охлаждения нижней части формы, создание теплоизолирующего зазора на ее боковых стенках и при исключении тепловых потерь с верхней литниковой части отливки путем применения теплоизолирующего экрана позволяют обеспечить наилучшие условия для направленного затвердевания металла и получения однородной кристаллической структуры отливок. Вследствие того, что регулируемый теплоотвод обес-

печивает направленное продвижение фронта кристаллизации, создаются условия для получения ровной литниковой поверхности отливки. С помощью изменяющегося по высоте боковых стенок формы зазора сохраняется заданный темп кристаллизации по всему сечению отливки. Теплоизоляционный зазор δ может быть заполнен воздухом, асбестом или другим теплоизоляционным материалом. Оценка качества цинковых протекторов П-КОЦ-18 из сплава ЦП1, отлитых в формы усовершенствованной конструкции показала, что водоохлаждение только нижней части формы (при исключении теплопотерь излучением с верхней части формы (при исключении теплопотерь излучением с верхней части отливки) в сочетании с теплоизоляцией боковых стенок формы с помощью зазора позволяет получать протекторы с высокой степенью однородности кристаллической структуры и ровной, без усадочных раковин, поверхностью. КПИ литых цинковых протекторов достигает 96 - 98 %, а коэффициент использования заготовки – 1,0, так как исключается необходимость механической обработки верхней литниковой части протектора.

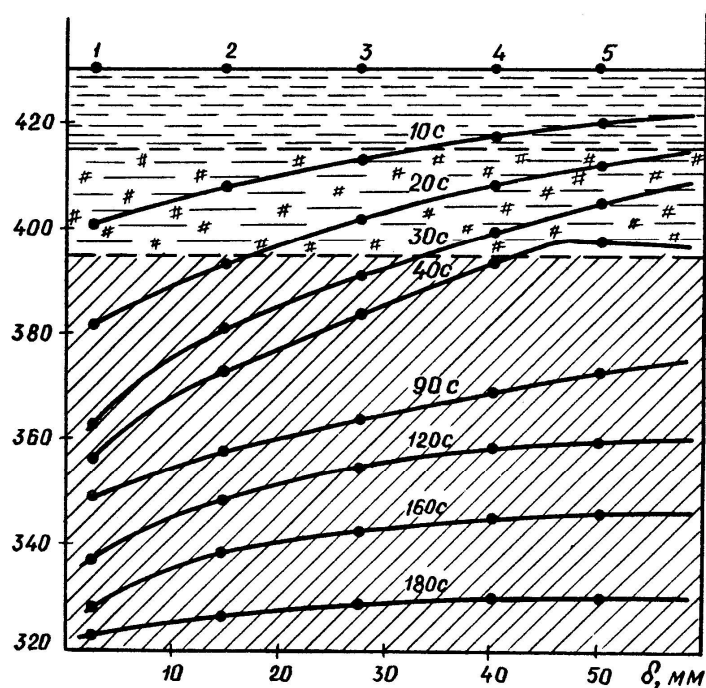


Рис.4.11.Изменение температуры литого протектора П-КОЦ-18 при литье в форму с водоохлаждением

Продолжительность цикла при литье в водоохлаждаемые формы в сравнении с литьем в чугунные сокращается (полный литейный цикл при отливке протектора П-КОЦ-18 в водоохлаждаемую форму 2-3 мин (рис. 4.11), а в чугунную – 10-14 мин). Очевидно, переход на отливку цинковых протекторов в водоохлаждаемые формы обеспечит высокие технико-экономические показатели как при производстве, так и при использовании литых протекторов.

Исследование теплового взаимодействия цинковых протекторов П-КОЦ-18 с формой (песчано-глинистой, чугуновой и водоохлаждаемой) с использованием численных методов моделирования [239, 240] подтвердило выводы, сделанные по результатам экспериментов, о целесообразности литья протекторов в водоохлаждаемые формы, обеспечивающие наиболее благоприятные условия теплоотвода и получение однородной структуры литого металла.

Анализ теплового взаимодействия отливки с формой при разработке технологических параметров литья магниевых протекторов типа ПМ-10 позволил, на основании теплового баланса и кривых охлаждения расплава в форме, а также изменения температурного поля в чугуновой форме, рекомендовать следующий технологический режим разлива сплава Мл4вч (широкоинтервальный сплав: $t_d = 610$ °С, $t_c = 400$ °С) на конвейере [241]. Температура литья 700 °С, температура чугуновой формы перед заливкой расплава и после удаления протектора 150 - 160 и 280 - 320 °С соответственно; продолжительность нахождения протектора в форме 8 - 9 мин; продолжительность полного литейного цикла 18 - 20 мин.

В связи с большим разнообразием конструкций и типоразмеров магниевых протекторов, а также учитывая их достаточную геометрическую простоту в ходе разработки технологии изготовления литых протекторов из магниевых сплавов для отдельных типоразмеров были рекомендованы литые чугуновые и водоохлаждаемые тонкостенные металлические формы взамен сложных по конструкции разъемных кокилей [76]. В табл. 4.6 приведены технологические параметры литья основных типов протекторов из сплава Мл4вч.

Таблица 4.6

Основные параметры отливки магниевых протекторов

Параметр	Тип протектора		
	ПМ-10	П-НЛМ-14	П-НЛМ-63
3.7 Температура литья, °С	690-700	690-700	690-700
Расход воды, л/ мин	20-30	30-40	60-90
Температура воды на входе в форму, °С	30-35	30-35	30-35
Температура на выходе из формы, °С	80-85	80-85	80-85

Продолжительность нахождения протектора в форме, мин	3-4	4-5	6-8
---	-----	-----	-----

Применение водоохлаждаемых форм снижает время литейного цикла отливки протекторов (к примеру, если полный литейный цикл при отливке протектора ПМ-10 в водоохлаждаемую форму 3 - 4 мин., то при литье в чугунную форму – 18 - 20 мин) и стабильно обеспечивает заданную начальную температуру формы в течение смены. Однако в ряде случаев, особенно при отливке протекторов массой до 10 кг целесообразнее использовать литые чугунные формы. При разработке литейной оснастки были учтены следующие требования: конструкция формы должна обеспечивать спокойное и плавное поступление расплава в полость формы, создавать направленное затвердевание металла, препятствовать попаданию в отливку оксидных и флюсовых включений, исключить образование термических напряжений. Применительно к конструкции вытряхного кокиля была разработана и внедрена вертикально- щелевая литниковая система, наиболее полно отвечающая этим требованиям. Выполненный комплекс технологических и опытно-конструкторских исследований позволил разработать и внедрить механизированный способ отливки протекторов всех типов и размеров [76, 165, 241, 242]. Для отливки протекторов была внедрена технологическая схема СМТ – КЭН – КМ (СМТ – тигельная электропечь сопротивления, КЭН – кондукционный электромагнитный насос, КМ – карусельная машина). Подготовка форм, заливка, охлаждение и удаление протекторов осуществляется на определенных позициях. На карусельной машине можно одновременно устанавливать вытряхные водоохлаждаемые формы для получения протекторов различных типоразмеров рис. 4.12, предназначенных для защиты металлоконструкций в морской воде. При отливке протекторов для защиты нефтегазопромысловых сооружений была внедрена схема СМТ – ЛК (ЛК – ленточный конвейер).

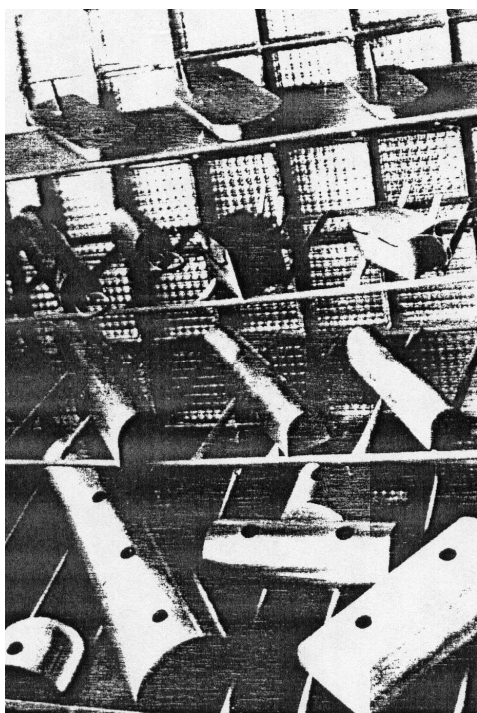
В данной схеме сплав готовят в выемных тиглях в печах типа СМТ; затем с готовым сплавом устанавливает в поворотную обогреваемую шахту ленточного конвейера и ведут разливку расплава в вытряхные чугунные формы, установленные на ленте конвейера. Схема позволила механизировать операции транспортировки расплава к конвейеру и заливки форм, а также удаление протекторов. В период освоения изменена конструкция протектора ПМ-10 [15], а также уточнены технологические параметры

процесса литья: температура литья 690 - 700 °С, продолжительность разливки 1 т. сплава 30 - 35 мин., температура удаляемого протектора 320-360 °С [76, 165, 231, 233].

а)



б)



в)



Рис.4.12. Общий вид карусельной машины (а) для отливки магниевых протекторов (б) используемых в системах электрохимической защиты морских судов от коррозии (в)

В период разработки, освоения и подготовки к внедрению промышленной технологии производства магниевых протекторов по новому ГОСТ 26251-84 было изготовлено и отгружено потребителям сотни тысяч протекторов двадцати типов общей массой более 15 тыс. т.

3.8 4.3. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПРОТЕКТОРНЫХ СПЛАВОВ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ В ЗАВИСИМОСТИ

3.9 ОТ УСЛОВИЙ ЛИТЬЯ И ОХЛАЖДЕНИЯ

Опыт эксплуатации литых протекторов из магниевых и цинковых сплавов высокой чистоты показал, что при прочих равных условиях протекторы из одной марки сплава (даже одной плавки) нередко имеют различный срок службы. Одним из направлений работ с целью выявления причин нестабильности электрохимических характеристик протекторов является исследование влияния температуры и скорости охлаждения на основные протекторные свойства стандартных сплавов.

Магниевые протекторные сплавы высокой чистоты. Из известных марок магниевых протекторных сплавов наиболее широко используется сплав МП1 (типа МЛ4вч). Одним из основных показателей эффективности использования магниевых протекторов является КПИ, определяющий срок службы протекторной защиты в условиях эксплуатации. Ниже рассмотрены структура и свойства сплава МЛ4вч в зависимости от температуры литья и скорости охлаждения [165, 171, 193, 234]. Лабораторные образцы диаметром 20 и длиной 200 мм из сплава МЛ4вч с содержанием примесей: 0,003 % *Fe*, 0,001 % *Ni*, 0,003 % *Cu*, 0,005 % *Si* отливали с 700 и 750 °С в чугунную форму, температуру которой перед заливкой расплава изменяли от 20 до 500 °С. Скорость охлаждения определяли из отношения разности температур литья сплава и температуры солидус к продолжительности охлаждения сплава до этой температуры. Сравнительные электрохимические характеристики определяли при анодной поляризации образцов в морской воде, грунте и растворе активаторов (табл. 4.7) по методике, изложенной в

работе [234]. Результаты исследований показали, что независимо от температуры литья и скорости охлаждения в принятых электролитах все образцы имели высокое значение электроотрицательных потенциалов – стационарных (1260 – 1290 мВ) и при анодной поляризации (1200 – 1250 мВ) относительно нормального водородного электрода сравнения. Однако для этих же образцов КПИ изменяется от 58,9 до 63,0 % в зависимости от температуры литья, скорости охлаждения и от состава электролита. В морской воде и в растворе активатора КПИ растет с повышением скорости охлаждения (рис. 4.13).

Таблица 4.7

Состав электролита и режим испытаний

Электролит	Анодная плотность тока, А/м ²	Длительность испытаний, сутки	Температура, °С
Синтетическая морская вода среднего океанского состава, соленостью 35 %	5	20	18-20
Грунт: 70 % песка и 30 % глины с 10 % влажностью	1	15	18-20
Раствор активатора (г/л): $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 54,6; $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – 3,1; $NaHCO_3$ – 0,15; $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ – 0,11; Na_2SO_4 – 21,0	1	15	18-20

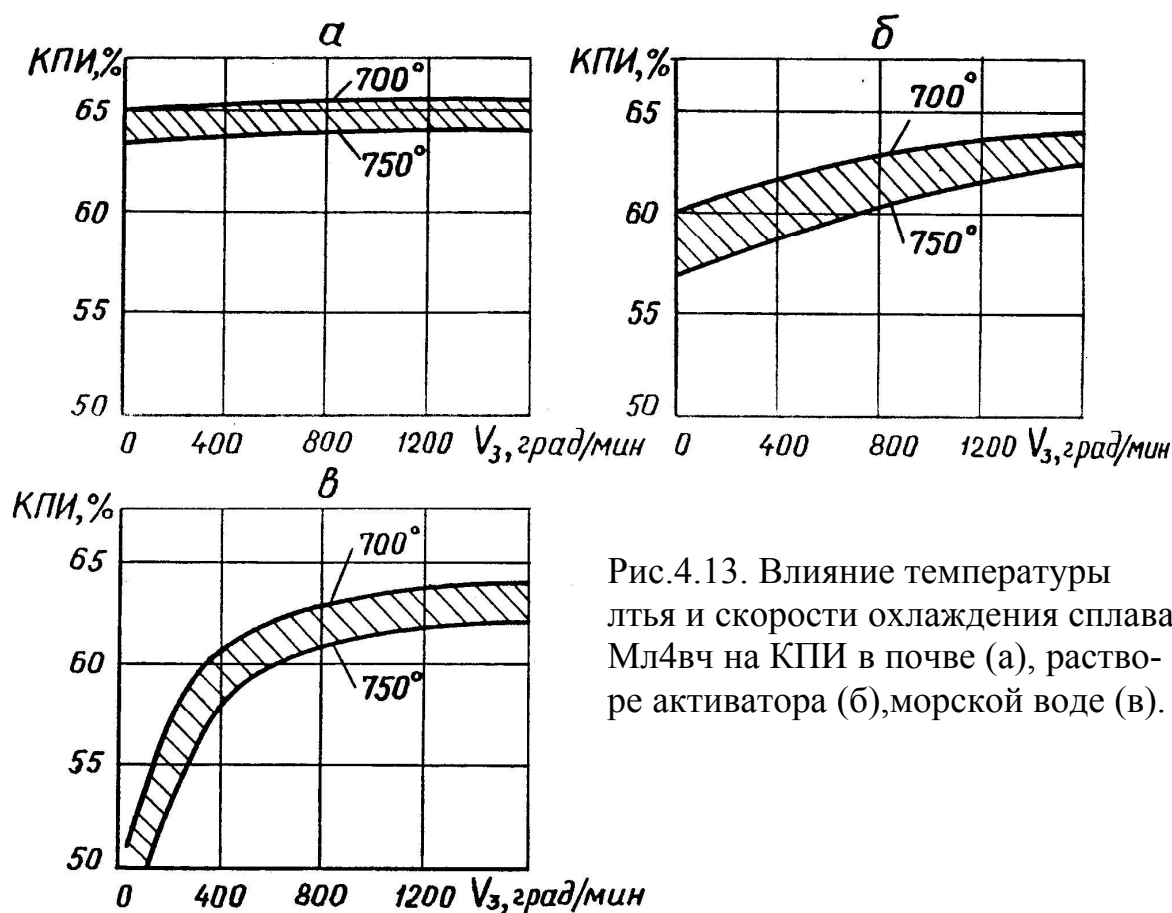


Рис.4.13. Влияние температуры литья и скорости охлаждения сплава Мл4вч на КПИ в почве (а), растворе активатора (б), морской воде (в). 9

Наибольший рост КПИ наблюдается при скорости охлаждения до 500 град./мин. Дальнейшее увеличение скорости охлаждения незначительно изменяет КПИ сплава МЛ4вч. КПИ образцов, испытанных в грунте, незначительно изменяется с увеличением скорости охлаждения. Следует отметить, что разброс данных по КПИ для жидких электролитов при скорости охлаждения до 500 град./мин. составляет $\pm 5\%$. Для малозасоленной почвы разброс данных по КПИ невелик и составляет около 2 %.

Повышение температуры литья с 700 до 750 °С при одинаковой скорости охлаждения наиболее сильно понижает КПИ сплава МЛ4вч в жидких электролитах. Так, для скорости охлаждения 500 – 800 град./мин. КПИ с повышением температуры падает с 58 - 65 до 53 - 61 %. Для малозасоленной почвы повышение температуры литья, также, правда в меньшей степени, понижает КПИ сплава МЛ4вч.

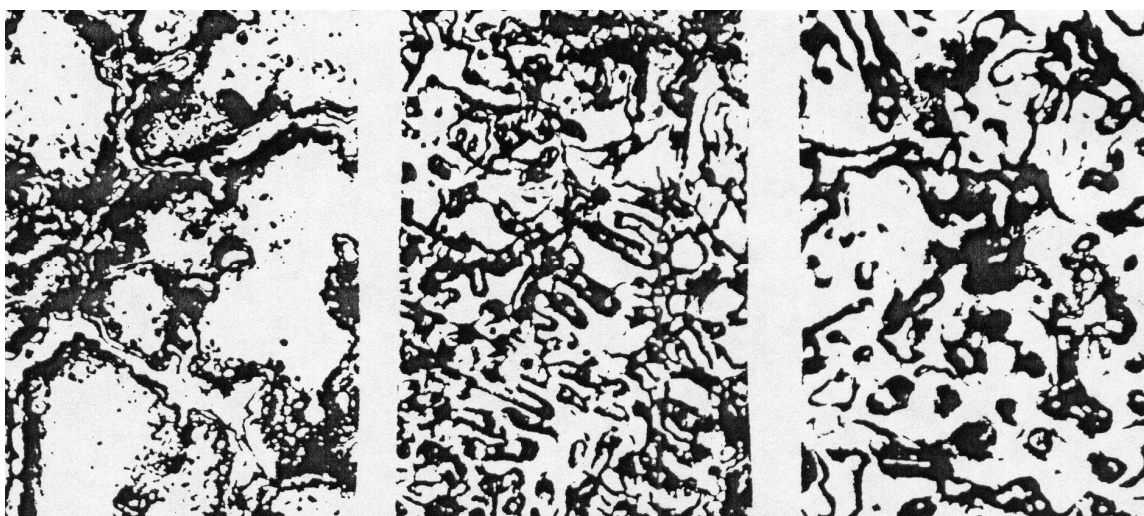


Рис.4.14. Микроструктура сплава Мл4вч при температуре литья 700 °С (а, б) и 750 °С (в) и температуре формы 500 °С (а) и 100°С (б, в). $\times 200$

Исследование микроструктуры сплавов (рис. 4.14) показало, что увеличение скорости охлаждения приводит к измельчению микроструктуры сплава и более равномерному распределению по границам зерен и в междендритных пространствах вторичных интерметаллических фаз. Сопоставимый анализ результатов исследований показывает, что увеличение КПИ сплава в морской воде и растворе активатора является следствием измель-

чения структуры и более равномерного распределения вторичных интерметаллических фаз, что понижает скорость саморастворения твердого раствора за счет уменьшения и выравнивания локальных микропар. Аналогично можно объяснить некоторое увеличение КПИ с уменьшением температуры литья с 750 до 700 °С. В результате математической обработки зависимости КПИ сплава МЛ4вч в морской воде от температуры литья (t_l) и скорости охлаждения ($V_{охл}$) получены следующие уравнения регрессии: $KPI = f(t_l)$; $n = 3$ (700; 750; 800 °С); $V_{охл} = const = 500$ град./мин; $KPI = 93,17 - 0,05 t_l$. Уравнение адекватно для заданных температур литья, так как для линейной модели соблюдается условие $\tau_{\alpha \text{ расч}} > \tau_{\alpha \text{ крит}}$ ($\tau_{\text{расч}} = 0,933$; $\tau_{\text{крит}} = 0,988$ для $\alpha = 0,1$). $KPI = f(V_{охл})$; $n = 8$ (100; 200; 400; ... 1600 град./мин); $t_l = const = 700$ °С; $KPI = 52,69 + 2,10 \cdot 10^{-2} V_{охл} - 2,39 \cdot 10^{-5} V_{охл}^2 + 8,75 \cdot 10^{-9} V_{охл}^3$. Для заданных скоростей охлаждения уравнение адекватно, так как для нелинейных моделей соблюдается условие $f_{\text{расч}} = 10,79 > f_{\text{табл}}$ (8-4); (8-1) = 6,09 для $\alpha = 0,05$

Представленные уравнения регрессии показывают, что значение КПИ сплава МЛ4вч будет наибольшим при температуре литья 700 °С; увеличение скорости охлаждения также способствует повышению КПИ сплава. Это подтверждается и результатами натурных исследований по защите корпуса одного из морских судов с помощью короткозамкнутой протекторной защиты [193]. Протекторы типа П-НЛМ-14 и П-НКМ-б отливали при 700 °С в металлические формы с различной начальной температурой. Низкие скорости охлаждения получали нагревом формы до 350 °С, что приблизительно соответствовало литью в песчаную форму, а высокие – постоянным пропусканием через внутреннюю полость формы охлаждающей воды (10 °С). После 7 месяцев эксплуатации судна в Черном и Средиземном морях и Южной Атлантике установлено, что протекторы, отлитые при высоких скоростях охлаждения, имели степень износа на 5 – 8 % меньшую, чем отлитые при малых скоростях охлаждения (при расчете на год разница в степени износа составляла 8 – 14 %)

Цинковые протекторные сплавы высокой чистоты. Одним из показателей работы протекторов, определяющим срок службы протекторной защиты, является КПИ. Ниже рассмотрены структура и свойства цинковых сплавов ЦП1, ЦП2 в зависимости от температуры литья и условий охлаж-

дения [36, 226, 235]. Образцы для исследований заливали при 450 и 500 °С в чугунную и шамотную формы. Для установления сравнительных данных, раскрывающих роль технологических факторов в анодном процессе растворения протекторных сплавов, определяли их основные свойства: - φ_c , - φ_n и КПИ. Образцы испытывали в искусственной морской воде в течение 10 суток. Результаты экспериментов показывают, что протекторные свойства сплавов зависят от температурных режимов литья и материала формы. Так, с увеличением температуры литья с 450 до 550 °С (рис. 4.15) при отливке образцов в неметаллическую (шамотную) форму КПИ уменьшается для сплава ЦП1 с 93 до 85 %; для сплава ЦП2 – с 94 до 86 %. Эти сплавы, отлитые в металлическую (чугунную) форму с 450; 500 к 550 °С, изменяют КПИ для сплава ЦП1 с 94 до 89 %; для сплава ЦП2 – с 94 до 91 %.

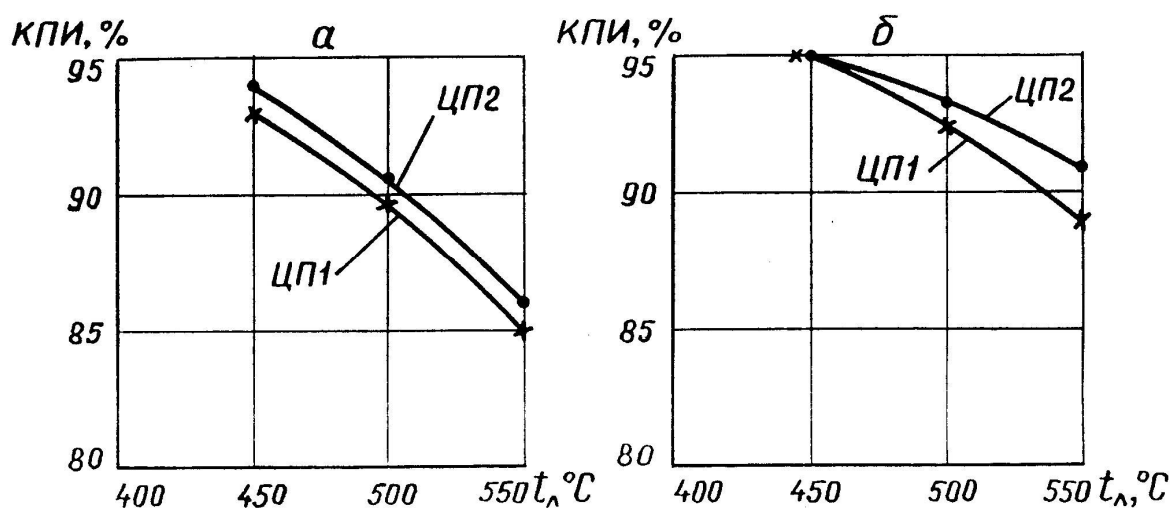


Рис.4.15. Влияние температуры литья ($t_{\text{л}}$) на изменение КПИ цинковых сплавов при литье в неметаллическую (а) и металлическую формы (б)

Стационарные потенциалы и потенциалы при поляризации сплавов с повышением температуры литья при отливке образцов в неметаллические и металлические формы изменяются незначительно. Так, для сплавов ЦП1, ЦП2 – φ_c изменяется в пределах 800 – 830 мВ; а φ_n имеет несколько меньшие значения (730-760 мВ). Значительное влияние на КПИ сплавов оказывает и материал формы, т.е. интенсивность охлаждения. Так, для однозначных температур литья КПИ при литье в металлическую форму для сплавов ЦП1 и ЦП2 имеет несколько большее значение, особенно при отливке образцов с 500 и 550 °С. Сравнительный анализ данных по измене-

нию КПИ сплавов ЦП1 и ЦП2 с их микроструктурой (рис. 4.16), полученной при различной температуре литья, показывает, что повышение температуры приводит к огрублению микроструктуры с увеличением размеров второй фазы, вследствие чего наблюдается падение КПИ. При литье сплава ЦП2 в металлическую форму отливка имеет мелкозернистую структуру.

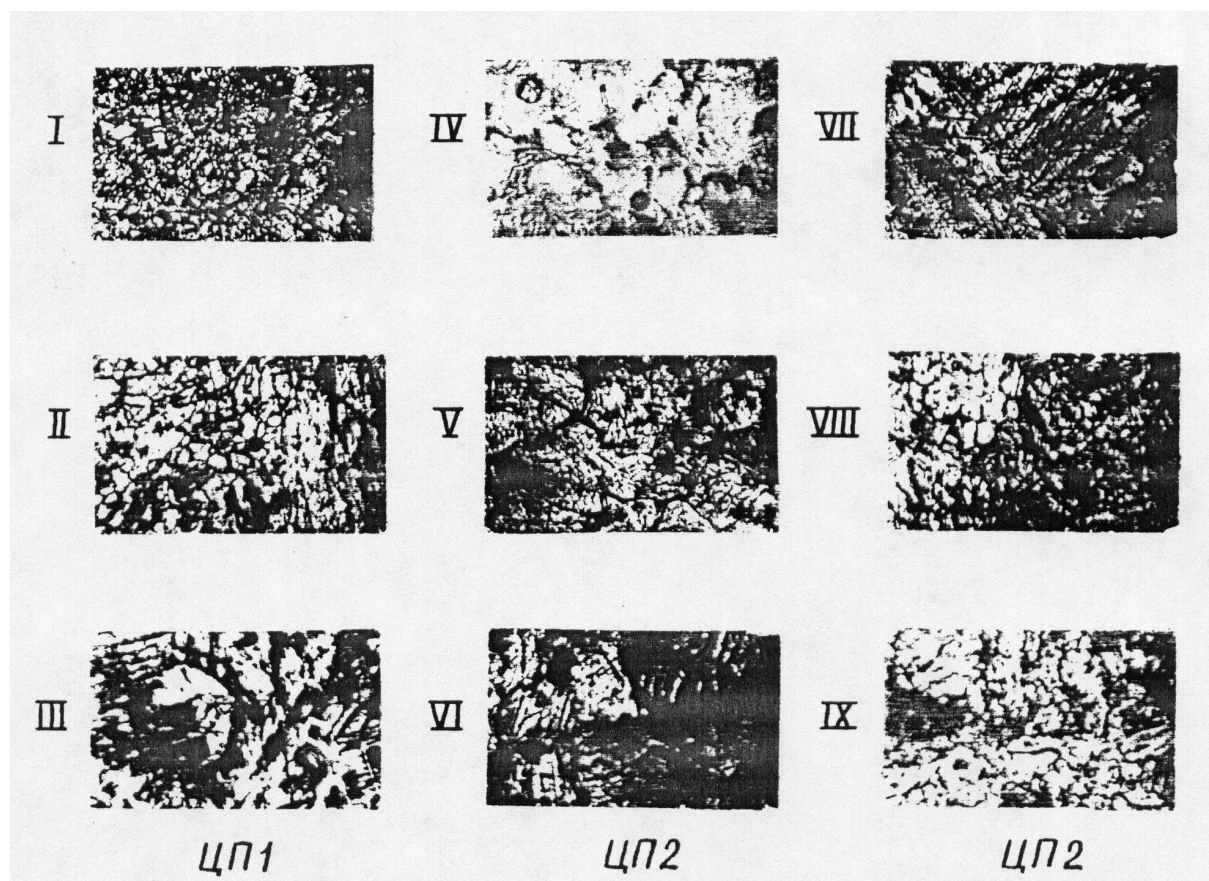


Рис.4.16. Микроструктура сплавов ЦП1 (I, II, III), ЦП2 (IV, V, VI) при литье в неметаллическую и металлическую (VII, VIII, IX) формы при следующих температурах литья: I, IV, VII – 450°C; II, V, VIII – 500°C; III, VI, IX – 550°C ($\times 100$)

Сопоставление указанных структур с КПИ сплава ЦП2 показывает, что вследствие незначительных изменений в характере микроструктуры КПИ падает всего на 3-5 %. При литье в металлическую форму КПИ всегда выше, чем при литье в неметаллическую форму. Разница в значении КПИ увеличивается при повышенной температуре литья (500 и особенно 550 °C). Очевидно, более высокие и стабильные протекторные свойства сплавов ЦП1 и ЦП2 достигаются при измельчении структуры, вследствие более равномерного распределения структурных составляющих, что по-

нижает скорость саморастворения твердых растворов за счет уменьшения и выравнивая локальных микропар. В результате математической обработки зависимости КПИ сплава ЦП1 в морской воде от температуры литья ($t_{\text{л}}$) получено следующее уравнение регрессии:

$$\text{КПИ} = f(t_{\text{л}}); n = 4 (450; 500; 550 \text{ и } 600 \text{ }^{\circ}\text{C}); V_{\text{охл}} = \text{const} = 150 \text{ град/мин};$$

$$\text{КПИ} = 127 - 0,072 t_{\text{л}}.$$

Уравнение адекватно для заданных температур литья, так как для линейной модели соблюдается условие:

$$\tau_{\text{л расч}} > \tau_{\text{л крит}} (\tau_{\text{расч}} = 0,998; \tau_{\text{крит}} = 0,878 \text{ для } \alpha = 0,05).$$

На примере сплавов ЦП1 и ЦП2 изучено изменение основных протекторных свойств в зависимости от скорости затвердевания (V_3) при постоянной температуре литья $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Для исследования влияния скорости затвердевания на свойства сплавов образцы отливали в чугунные и шамотные формы с исходной температурой 20 и $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Скорость затвердевания сплавов изменяли в пределах $20 - 284$ град/мин, в т.ч. для ЦП1 – $25; 103; 235$ и 284 град/мин; для ЦП2 – $20; 61; 228$ и 253 град/мин. Во всех экспериментах независимо от скорости затвердевания стационарные потенциалы и потенциалы при поляризации изменяются незначительно. Так, для сплавов ЦП1 и ЦП2 $-\phi_{\text{с}}$ изменяется в пределах $800 - 830$ мВ; а $-\phi_{\text{п}}$ – в интервале $730 - 760$ мВ. Значения КПИ сплавов возрастает с повышением скорости затвердевания (рис. 4.17). Зависимость КПИ сплава ЦП1 в морской воде от скорости охлаждения при затвердевании (V_3) выражается следующим уравнением регрессии:

$$\text{КПИ} = f(V_3); n = 4 (25, 105, 230, 280 \text{ }^{\circ}\text{C}); t_{\text{л}} = \text{const} = 450 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\text{КПИ} = 84,21 + 0,035 V_{\text{охл}}.$$

Уравнение адекватно для заданных скоростей охлаждения, так как для линейной модели соблюдается условие:

$$\tau_{\alpha}^{\text{расч}} > \tau_{\alpha}^{\text{крит}} (\tau^{\text{расч}} = 0,9993; \tau^{\text{крит}} = 0,95 \text{ для } \alpha = 0,05).$$

Причем для сплавов ЦП1 и ЦП2 при скорости затвердевания $20 - 25$ град/мин разброс значений КПИ будет значительно большим, чем при скорости затвердевания $220 - 280$ град/мин. Данные по изменению КПИ и микроструктуры сплавов ЦП1 и ЦП2 в зависимости от скорости затвердевания хорошо согласуются со сделанными выше выводами.

Таким образом, для стандартных протекторных сплавов высокой чистоты (МЛ4вч, ЦП1, ЦП2) оптимальные и стабильные свойства достигаются при образовании однородной мелкозернистой структуры с равномерным распределением структурных составляющих. Наилучшие условия для получения такой структуры обеспечиваются при температуре литья, превышающей температуру ликвидус сплава на 10 – 15 %, а также при литье сплавов в металлические водоохлаждаемые формы.

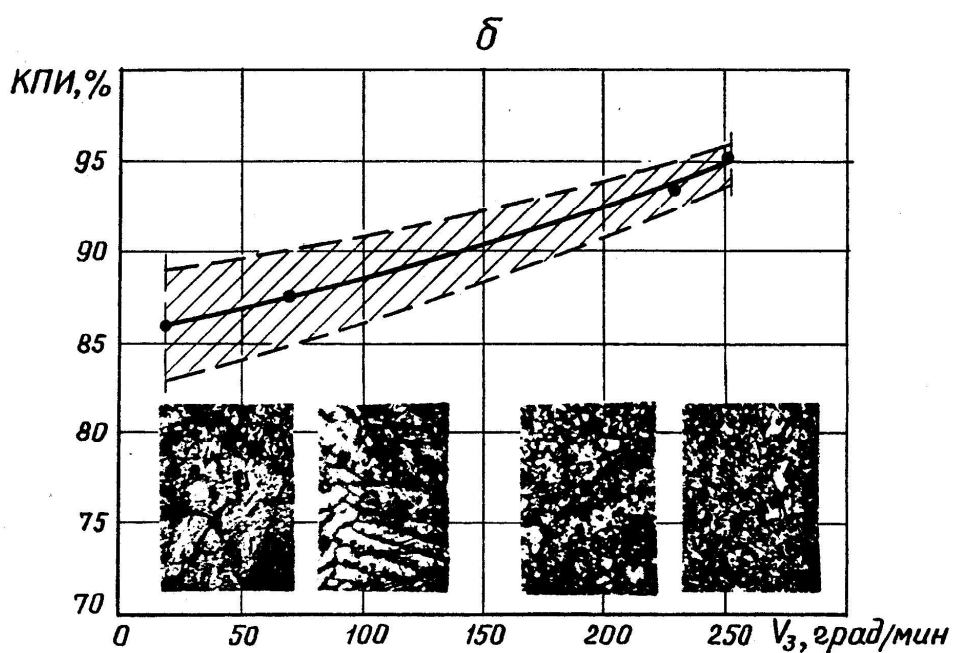
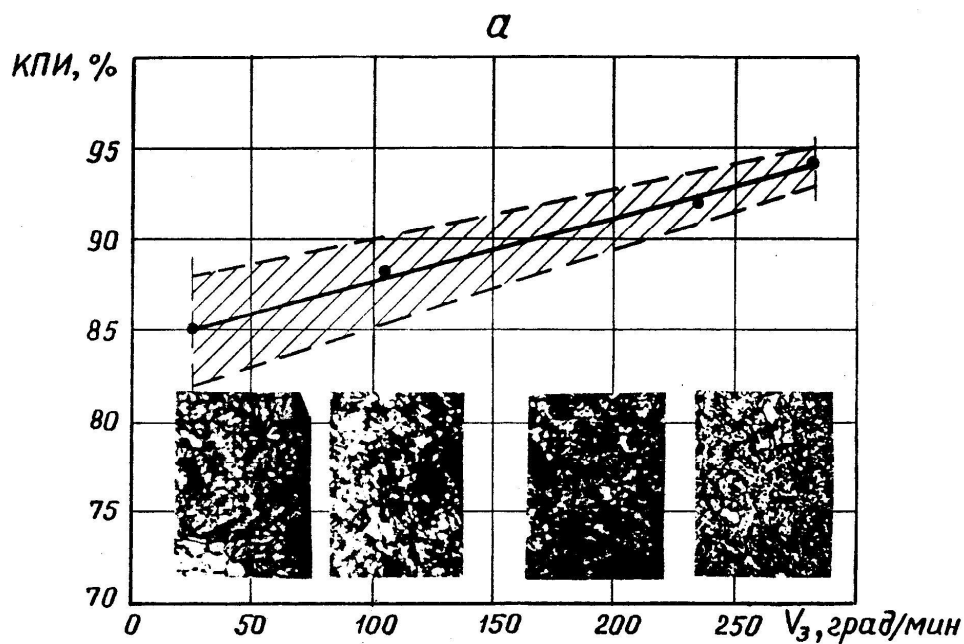


Рис.4.17. Изменение КПИ и микроструктуры сплавов ЦП1 (а) и ЦП2 (б) в зависимости от скорости затвердевания

4.4. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПРОТЕКТОРНЫХ СПЛАВОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

В связи с тем, что химическая и структурная однородность литых протекторов служит одним из основных требований к протекторным материалам, любые термические воздействия на литые сплавы, устраняющие или понижающие эту неоднородность, представляют значительный интерес. Однако внимание к этому важному резерву повышения эффективности литых протекторных материалов крайне ограничено. Так, в специальной литературе не найдено сведений о влиянии термообработки на протекторные свойства магниевых и цинковых сплавов. Относительно алюминия в работе [236] показано влияние термообработки на анодное поведение алюминиевых протекторных сплавов. Причем приводятся данные о влиянии отжига на протекторные свойства прессованных прутков. Ниже представлены данные экспериментальных исследований по влиянию термической обработки на структуру и основные протекторные свойства стандартных протекторных сплавов МП1, ЦП1 и АП1. Влияние термической обработки изучали на образцах диаметром 20 и длиной 100 мм. Образцы отливали в металлическую и шамотную формы, предварительно прогретые до 150°C. В каждом опыте отливали по 6 параллельных образцов. Термическую обработку образцов проводили в муфельной печи с автоматическим регулированием температуры. Перед загрузкой в печь магниевые образцы запаивали в ампулы из термостойкого стекла "пирекс", из которых предварительно откачивали воздух до остаточного давления $1 \cdot 10^{-2}$ мм. рт. ст. Цинковые и алюминиевые образцы закладывали в кварцевый песок, прогретый с печью до заданной температуры выдержки. Методика металлографических и электрохимических испытаний образцов изложена в работах [36, 237-239].

Магниевый сплав МП1. Влияние термической обработки на структуру и основные протекторные свойства металла изучали на образцах, отлитых из сплава МЛ4вч (МП1). Выдержка магниевых образцов при повышенной температуре в течение 8 ч. с последующим охлаждением на воздухе приводит к изменению характера микроструктуры (рис. 4.18). Гетеро-

генная структура (на фоне α – раствора сложного состава видны выделения фаз γ (Mg_4Al_3) и Γ ($Mg_3Al_2Zn_2$), характерная для литого состояния (а), в зависимости от температуры и продолжительности выдержки переходит в почти гомогенную структуру (на фоне пересыщенного α – раствора видны остатки нерастворившихся включений). Причем, чем выше температура и продолжительность выдержки образцов, тем сильнее меняется характер микроструктуры.

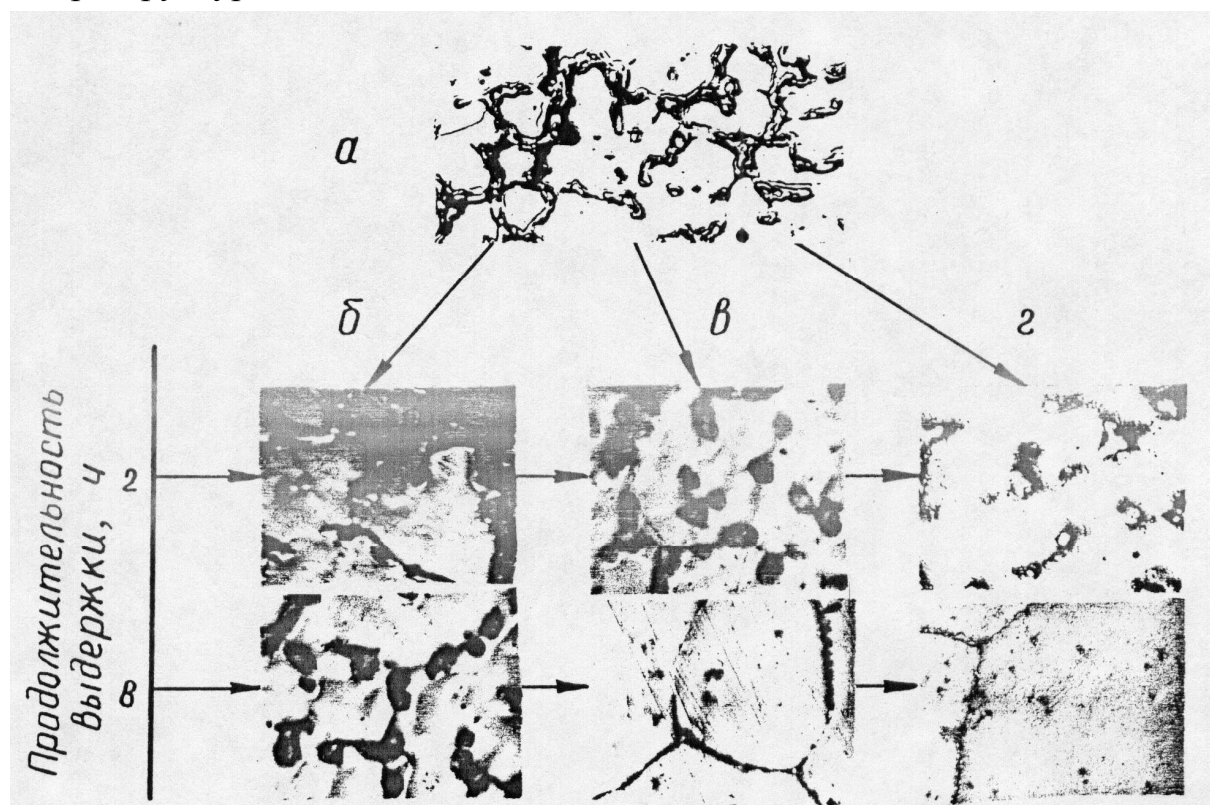


Рис. 4.18. Микроструктура сплава МП1 в зависимости от режима термической обработки ($\times 100$). Состояние сплава: литое (а); термообработанное выдержкой в течение 1-8 ч. при 150 (б), 300(в) и 500 °С (г)

Несмотря на некоторое различие в характере микроструктуры сплава МЛ4вч его токоотдача и КПП в морской воде изменяются незначительно в зависимости от режимов термической обработки (рис. 4.19). Однако разброс протекторных свойств сплава с повышением температуры и времени выдержки снижается. Так, если для литого состояния КПИ изменяется в пределах 58 – 63 %, то после 8-часовой выдержки при 500 °С – в пределах 63 – 65 %. Незначительный эффект в изменении токоотдачи и КПИ при различных режимах термической обработки можно объяснить, видимо, двумя

противодействующими процессами: первый обуславливает возможное повышение токоотдачи и КПИ за счет образования однофазной гомогенной структуры, второй – возможное снижение токоотдачи и КПИ за счет огрубления структуры металла. В результате при анодном растворении наблюдаемое изменение токоотдачи и КПИ становится незначительным.

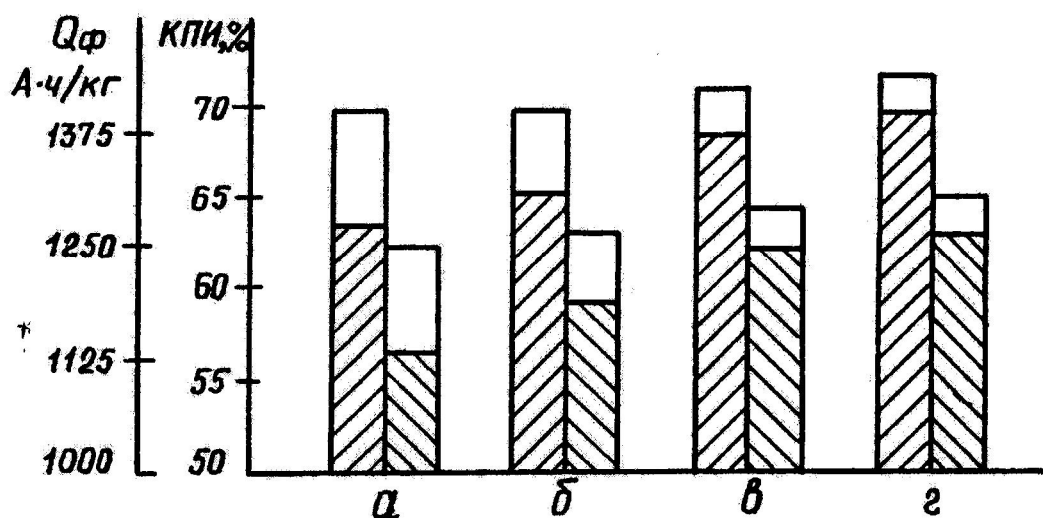


Рис. 4.19. Изменение токоотдачи и КПИ сплава МП1 в морской воде в зависимости от режима термической обработки. Состояние сплава: литое (а); термообработанное выдержкой в течение 8 ч. при 150 (б), 300(в) и 500°C (г)

Влияние термической обработки по стандартным режимам на структуру и основные протекторные свойства сплава МЛ4вч изучали на образцах, отлитых с различной скоростью охлаждения [249]. Видно, что если отжиг (Т2) практически не изменяет характер микроструктуры (рис. 4.20), то закалка (Т4) приводит к растворению интерметаллических соединений (Mg_4Al_3 , $Mg_4Al_3Zn_3$) и образованию гомогенных однофазных растворов. Термическая обработка по режиму Т6 вызывает обратное выделение вторых фаз, являющихся продуктами распада перенасыщенного метастабильного твердого раствора. Анализируя КПИ магниевых образцов, обработанных по различным режимам (рис. 4.21), с учетом их структуры можно сделать вывод, аналогичный вышесказанному. Следует отметить, что КПИ сплава МЛ4вч при испытании в почве в среднем на 3-5 % выше, чем в морской воде. Причем в почве наблюдались более стабильные значения КПИ и рав-

номерный характер растворения образцов. Это обусловлено пониженной электропроводностью почвы, в которой активность работы микропар низкая. Кроме этого, для всех образцов, особенно при испытании в морской воде, наблюдается увеличение КПИ с повышением скорости охлаждения с 34 до 500 °С/мин. Выше этой скорости сплавы имеют практически мало изменяющийся КПИ.

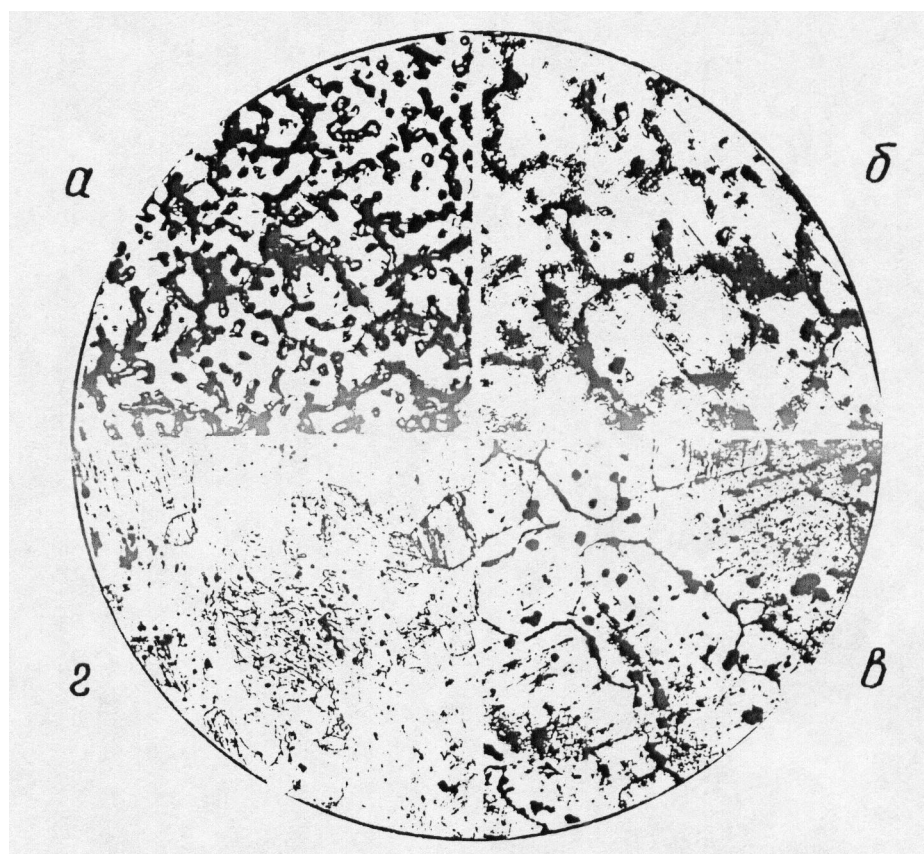


Рис. 4.20. Микроструктура сплава МП2 в зависимости от режима термической обработки ($\times 100$). Состояние сплава: литое (а); термообработанное по режимам Т2 (б), Т4(в) и Т6(г)

Влияние термической обработки и скорости охлаждения наиболее наглядно проявляется на характере анодного растворения сплавов и стабильности значений КПИ. Результаты экспериментов показывают, что при скорости охлаждения 34-500 °С/мин. образцы, обработанные по всем трем режимам (Т2; Т4;Т6) имеют значительный разброс КПИ. При больших скоростях и тех же режимах образцы имеют равномерный характер растворения и меньший разброс значений КПИ. Термическая обработка спла-

ва по заданным режимам, в том числе и по режимам Т2; Т4; Т6 не оказала существенного влияния на его стационарный потенциал и потенциал при поляризации ($-\varphi_c = 1250 - 1300$ мВ, $-\varphi_n + 1200 - 1250$ мВ). Таким образом, термическая обработка сплава МЛ4вч, существенно изменяя характер микроструктуры, приводит к некоторому повышению и стабилизации его токоотдачи и КПИ при практической неизменности потенциалов.

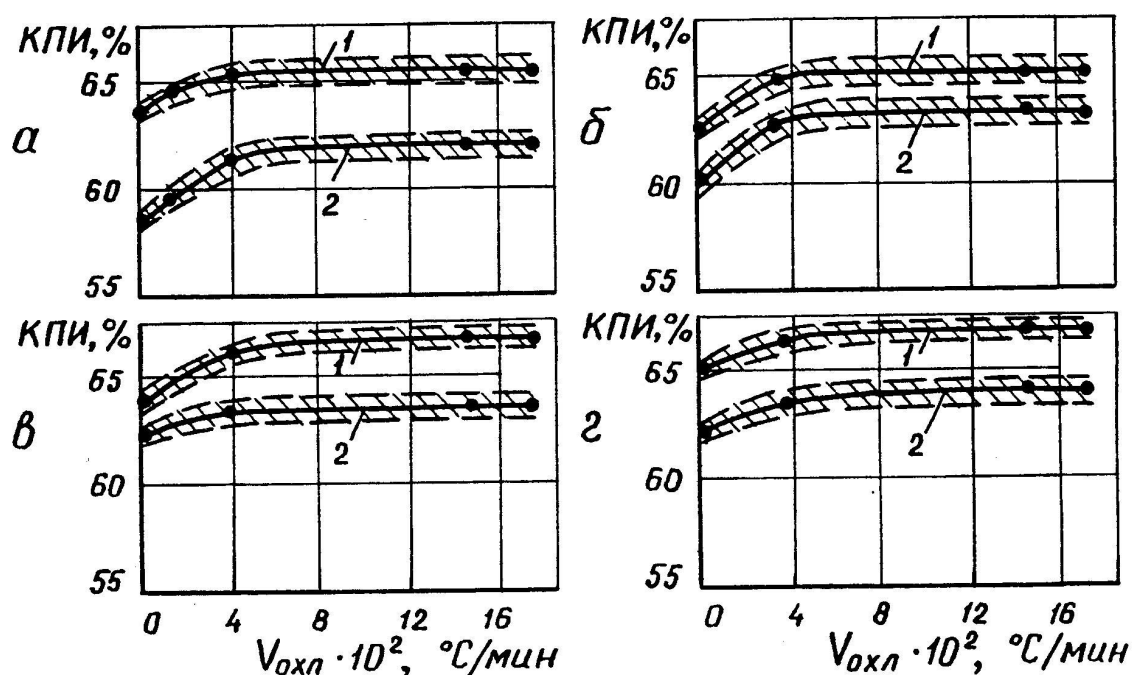


Рис.4.21. Влияние режима термической обработки и скорости охлаждения сплава МЛ4вч на КПИ в почве (1) и в морской воде (2). Состояние сплава: литое (а); термообработанное по режимам Т2 (б), Т4(в) и Т6(г)

Цинковый сплав ЦП1. Данные о роли термической обработки в формировании свойств протекторных цинк – алюминиевых сплавов представляют определенный интерес, так как алюминий имеет переменную растворимость в твердом сплаве в зависимости от температуры (при эвтектической температуре растворяется 1,02 % Al ; при комнатной 0,05 % Al). При комнатной температуре цинк-алюминиевые сплавы имеют гетерогенную структуру, представленную α - и β - фазами, соотношение которых зависит от содержания алюминия в цинке. Результаты исследований химического и фазового состава, а также данные по изменению основных электрохимических свойств цинк-алюминиевых сплавов в зависимости от содержания в них алюминия показывают, что токоотдача, КПИ и потенциал повышаются не столько с

увеличением содержания алюминия в сплаве сколько с его увеличением в α -растворе [36]. С появлением и увеличением второй фазы (β -фаза) электрохимические характеристики начинают уменьшаться. Наилучшие протекторные свойства достигаются при полном насыщении алюминием α -раствора, т.е. при содержании алюминия в сплаве не более 1,02 %. При содержании алюминия выше 1,02 %, т.е. выше предела растворимости, термическая обработка не оказывает существенного влияния на свойства сплавов. Ниже приведены экспериментальные данные по влиянию режима термической обработки (табл.4.8) на структуру (рис.4.22) и свойства (рис.4.23) сплава ЦП1 (химический состав сплава отвечал требованиям стандарта; в сплаве 0,54 % Al).

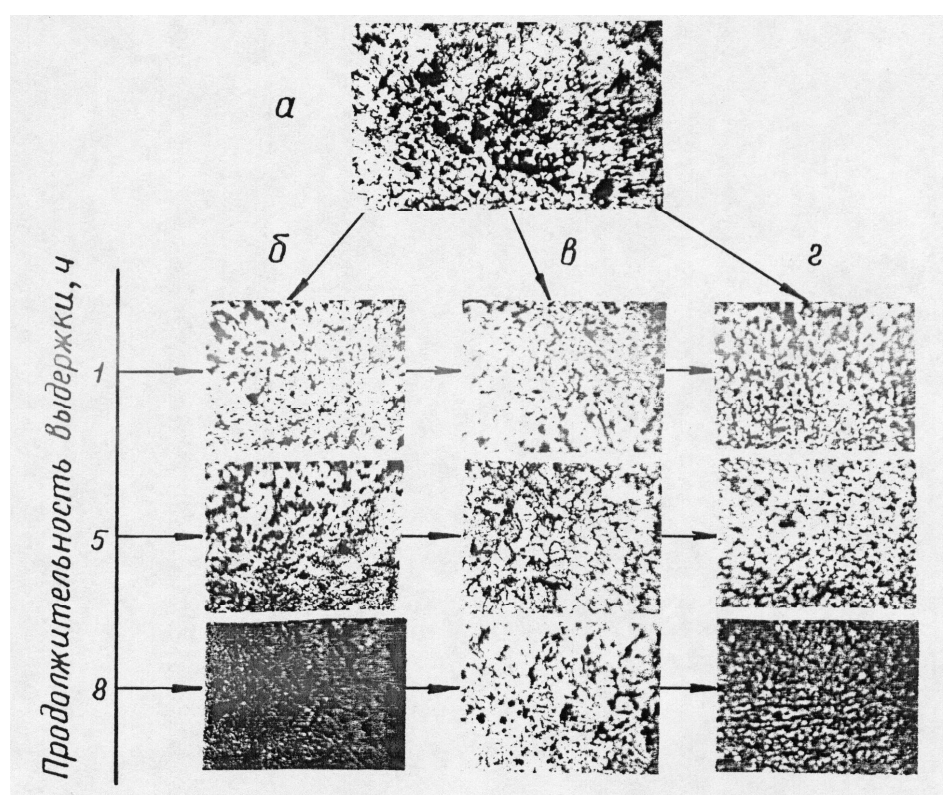


Рис.4.22. Микроструктура сплава ЦП1 в зависимости от режима термической обработки ($\times 170$). Состояние сплава: литое (а); термообработанное выдержкой в течение 1-8 ч. при 200 (б) и 280°C (в) с охлаждением на воздухе; при 360°C (г) с закалкой в воде

Таблица 4.8.

Режим термической обработки сплава ЦП1

Вид термообработки	Температура выдержки, °C	Охлаждающая среда
T2	200 ± 5	воздух

T2	280 ± 5	воздух
T4	360 ± 5	вода

Выдержка образцов сплава ЦП1 при повышенной температуре в течение 1 - 8 ч. с последующим охлаждением на воздухе или воде приводит к изменению характера микроструктуры. Гетерогенная структура (на поле α -раствора видны темные грубые и мелкие включения β -фазы), характерная

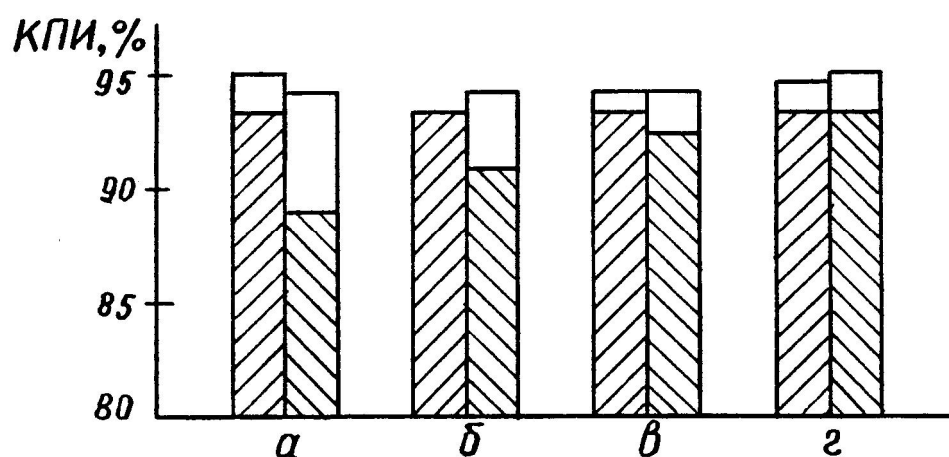


Рис. 4.23. Изменение КПИ сплава ЦП1 в морской воде в зависимости от режима термической обработки. Состояние сплава: литое в металлическую  и шамотную  формы (а); термообработанное выдержкой в течение 8 ч. при 200 (б) и 280 °С (в) с охлаждением на воздухе; при 360 °С (г) с закалкой в воде

для литого состояния, в зависимости от температуры и времени выдержки переходит в почти гомогенную структуру (на фоне перенасыщенного α -раствора видны остатки нерастворившейся β -фазы, либо дисперсные выделения α -фазы, равномерно распределенной по всему полю α -раствора). Несмотря на некоторое различие в характере микроструктур сплава ЦП1 его КПИ в морской воде изменяется незначительно в зависимости от режима обработки. Очевидно, для малолегированных цинк – алюминиевых сплавов нет возможности значительного насыщения α -раствора алюминием, от степени которого зависит в основном КПИ и др. свойства сплавов. Практически малоразличимое значение КПИ для сплава ЦП1 с различным характером микроструктуры видимо можно объяснить тем, что и здесь имеют место два противодействующих процесса: первый обуславливает возможное повышение КПИ за счет образования однофазной гомогенной

структуры, второй – возможное снижение КПИ за счет резкого огрубления структуры металла. В результате при анодном растворении наблюдаемое изменение КПИ становится незначительным. Однако во всех случаях разброс значений КПИ сокращается с повышением температуры и продолжительности выдержки. Так, если для литого состояния КПИ изменяется от 89 до 95 %, то после 8-часовой выдержки этих же образцов при 360 °С он равен 93 - 95 %. Термическая обработка сплава ЦП1 по различным режимам не оказала существенного влияния на его стационарный потенциал и потенциал при поляризации ($-\varphi_{\text{с}} = 780 - 820$ мВ, $-\varphi_{\text{п}} = 740 - 770$ мВ). Таким образом, термическая обработка сплава ЦП1, существенно изменяя характер микроструктуры, приводит только к стабилизации его КПИ при практической неизменности потенциалов.

Алюминиевый сплав АП1. В неравновесных условиях кристаллизации цинк-алюминиевых сплавов возможно образование наряду с α -фазой и β -фазы. Литые сплавы с содержанием до 2 % *Zn* однофазны и имеют крупнозернистую структуру; при содержании 4-6 % *Zn* (сплав АП1) в структуре появляется в незначительном количестве вторая фаза. Установлено, что повышение содержания цинка в алюминии увеличивает степень гетерогенности литой структуры, вследствие чего КПИ снижается на 3 - 5 % [246]. Применение отжига при изготовлении образцов горячим прессованием позволило несколько повысить КПИ сплава в сравнении с литыми образцами. Это объясняется тем, что отжиг полностью обеспечил однофазную структуру сплава. Ниже представлены экспериментальные данные по влиянию различных режимов отжига (Т2) и закалки (Т4) на структуру и протекторные свойства сплава АП1 (табл.4.9).

По составу сплав АП1 отвечал требованиям стандарта; в сплаве 5,3 % *Zn*. Выдержка образцов при повышенной температуре в течение 1-8 ч. с последующим охлаждением на воздухе или в воде приводит к незначительному изменению характера микроструктуры (рис.4.24.). В отличие от образцов в литом состоянии, имеющих крупнозернистую гетерогенную структуру (по границам α -раствора располагается фаза $\alpha+\beta$), образцы в термообработанном состоянии имеют преимущественно гомогенную структуру. Причем, во всех случаях в зависимости от условий обработки образцов наследственный характер структуры сохраняется. При незначи-

тельном изменении в характере микроструктуры в результате термических воздействий на сплав АП1 значение КПИ остается практически неизменным (рис. 4.25.), хотя разброс значений сократился. Стационарный потенциал и потенциал при поляризации сплавов в литом и термообработанном состоянии имел близкие значения ($-\varphi_{\text{с}} = 760 - 810 \text{ мВ}$, $-\varphi_{\text{п}} = 690 - 720 \text{ мВ}$).

Таблица 4.9

Режим термической обработки сплава АП1.

Вид термообработки	Температура нагрева, °С	Охлаждающая среда
T2	80 ± 5	воздух
T2	300 ± 5	воздух
T4	450 ± 5	вода
T4	560 ± 5	вода

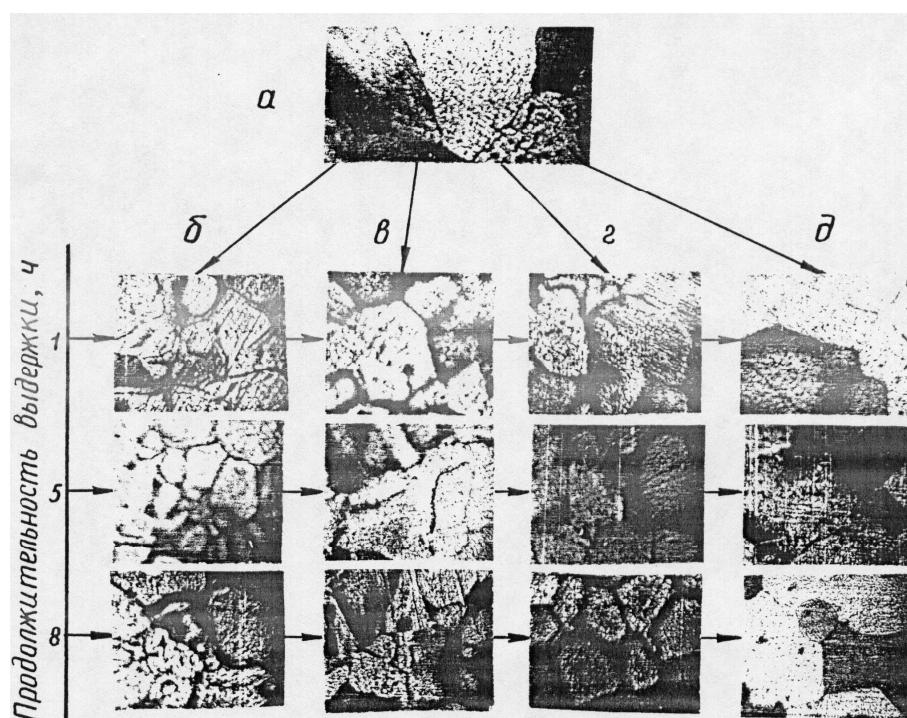


Рис.4.24. Микроструктура сплава АП1 в зависимости от режима термической обработки ($\times 150$). Состояние сплава: литое (а); термообработанное выдержкой в течение 1-8 ч. при 80 (б) и 300°С (в) с охлаждением на воздухе; при 450 (г) и 560°С (д) с закалкой в воде

Термическая обработка сплава АП1 приводит только к стабилизации КПИ при практической неизменности потенциалов. Очевидно, для малолегированного сплава АП1 применение термической обработки вряд ли будет оправданным.

Таким образом, исследование влияния различных режимов термической обработки сплавов МП1, ЦП1, АП1 показало на возможность стабилизации основных протекторных свойств сплавов, за счет повышения степени их структурной и химической однородности. Во всех случаях термического воздействия на сплавы при незначительном повышении КПИ наблюдается уменьшение разброса его значений. Стационарный потенциал и потенциал при поляризации термообработанных образцов практически остается на уровне значений, отвечающих литому состоянию сплавов. Целесообразность проведения термической обработки сплавов при изготовлении протекторов следует рассматривать с учетом полученных результатов, а также условий их эксплуатации.

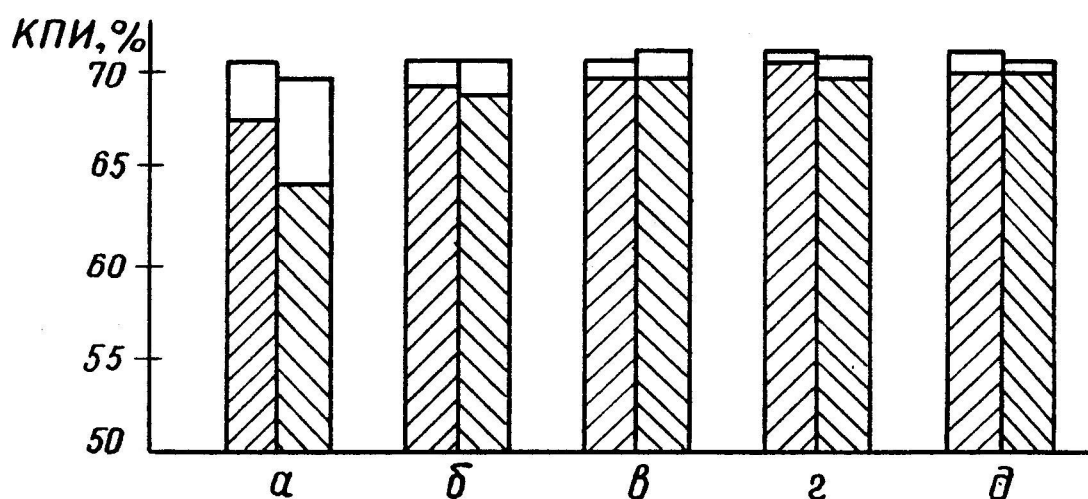


Рис.4.25. Изменение КПИ сплава АП1 в морской воде в зависимости от режима термической обработки. Состояние сплава: литое в металлическую  и шамотную  формы (а); термообработанное выдержкой в течение 1-8 ч. при 80 (б) и 300 °С (в) с охлаждением на воздухе; при 450 (г) и 560 °С (д) с закалкой в воде

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Люблинский Е.Я. Протекторная защита морских судов и сооружений от коррозии. Л.: Судостроение, 1979. – 288 с.
2. Маняхина Т.И., Ефимова А.М., Люблинский Е.Я. Современное состояние защиты нефтерезервуаров от коррозии. Обзорная информация. - М.: ВНИИЦОЭНГ, 1986. – 47 с.
3. Негреев В.Ф., Хандарова А.Т., Гаджиева Р.Т. Защита от коррозии морских нефтепромысловых сооружений. - М.: Недра, 1964. – 198 с.
4. Защита от коррозии протяженных металлических сооружений. Справочник / Глазов В.И., Зиневич А.М., Котик В.Г. и др. - М.: Недра, 1969. – 324 с.
5. Михайловский Ю.Н., Никитенко Е.А., Санько В.А. Защита газо-нефтепроводных сооружений поляризованными протекторами. - М.: Недра, 1971. – 167 с.
6. Бибииков Н.Н., Люблинский Е.Я., Поварова Л.В. Электрохимическая защита морских судов от коррозии. - Л.: Судостроение, 1971. -264 с.
7. Коррозия и защита морских судов./ Богорад И.Я., Искра Е.В., Климова В.А. и др. - Л.: Судостроение, 1973. -214 с.
8. Зиневич А.М., Глазков В.М., Котик В.Г. Защита трубопроводов и резервуаров от коррозии. - М.: Недра, 1975. -288 с.
9. Кирина Л.Ф., Котик В.Г., Люблинский Е.Я. Протекторы для защиты нефтепромысловых сооружений и трубопроводов от коррозии. – М.: ВНИИЦОЭНГ, 1975. -48 с.
10. Бибииков Н.Н., Люблинский З.Я. Защита от коррозии танков и балластируемых цистерн нефтеналивных судов. - Л. ЦНИИ Румб, -1977. - 129 с.
11. Глазков В.И., Котик В.Г., Глазов Н.П. Расчет электрозащиты магистральных трубопроводов от подземной коррозии, М.: ВНИИЦОЭНГ, 1968. -134 с.
12. Material Protection , 1967. V6, No 1, p.30-39
13. PiPe Line Industry, 1973, 38, No 3, p. 52-53
14. Material Protection , 1967. V6, No 8

15. Протекторы из магниевых сплавов для защиты металлических сооружений от коррозии/ Котик В.Г., Люблинский Е.Я., Кечин В.А. и др. - М.: Экспресс-информация. ВНИИСТ, 1970. -9 с.
16. Патент ПНР, кл 48 , 13/00, и 64077, 1971.
17. Oil and cas Jornal, 1966, 28/11, 64, No 9, p.74-80
18. Naheny R.B., Verink E.D., Brown R.H. Galvanic Aluminium Anodes for Cathodic Protection, Corrosion, 1974, №3, p.263
19. Герасимов В.В., Розенфельд И.Л.//Известия АН СССР. Отделение хим. наук, 1956, № 9. -С, 1050-1052.
20. Кошелев Г.Г.//Труды Всесоюзного совещания по борьбе с морской коррозией металлов. Баку, Азнефть центр, 1958. С. 406-424.
21. Сейфер А.Л.// Труды Всесоюзного совещания по борьбе с морской коррозией металлов. Баку, Азнефть центр, 1958. С. 446-461.
22. Францевич И.И., Жураховский А.Ф., Печентковский Е.Л. // Защита морских судов от коррозии. Сборник. - М.: Морской транспорт, 1958. С. 110-116
23. Reding I.T. and Newport I.I., Influence of Alloying elements on Aluminium Anodes in Sea water. - Materials Protection, 1966,V5,N 12, p.15-18
24. Протекторы для защиты морских судов от коррозии. ОСТ 5.3072-75. Срок введения 1.07.1976.
25. Люблинский Е.Я. //Электрохимия. 1976.-т. УП, вып.4.- С.79-81.
26. Протекторы для защиты морских судов коррозии. ОСТ 5.3005-70. Срок введения 1.07.1971.
27. Mears R.B., Brown C.D., Corrosion, 1945, V1, №3
28. Гвоздев С.Т., Ильченко Т.И., Степанов Т.В. //Судостроение. 1960. - №7. С.41-45.
29. Robinson H.H."Catodic Protection @Symposium", 1949
30. Томашов Н.Д. Защита металлических конструкций и сооружений от коррозии протекторами. Л.-М.: Оборонгиз, 1940.
31. Anderson E.A."Catodic Protection @Symposium", 1949, p. 97
32. Eberius E. "Siff und Hafen", 1961 Bd.13, №2, S 157-162
33. ScottK.P. "Tanker Times", 1964, V11, №7, p. 192-193

34. Shigeno H., Ioshino H. "Repts Govt Csemistry Industry Res. Inst." Tokyo, 1961, V56, №8, p.327-342; №9, p.p.389-406; №10, p.407-415, №11, p.461-474.
35. Carson I.A. Phiillips W.I.M, Wellington I.R.A. Laboratory Enalyation of Zinc Anodes in Sea Water.- Corrosion, 1960, №16
36. Кечин В.А., Люблинский Е.Я. Цинковые сплавы. - М.: Metallurgiya, 1986.-246 с.
37. Bickers A.G. "European Shipbuilding"1962, V11, №5, p.109-117
38. Dempster N.S. "Australasion Corrosion Engineering",1964,
39. Doremus G.L., Davis I.G. "Matirials Protection", 1967, V6, №4
40. Гуляев Б. Б. Физико-химические основы синтеза сплавов - Л.: Изд. ЛГУ, 1980. -192 с.
41. Гуляев Б.Б. Синтез сплавов. – М.: Metallurgiya, 1984.-160 с.
42. Захаров М.В. Кратчайшие пути разработки полупроводниковых жаропрочных медных сплавов. //Проблемы металловедения цветных сплавов. Сборник. - М., 1978. С.30-37.
43. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. - М.: Metallurgiya, 1975. - 223 с.
44. Люблинский Е.Я., Кечин В.А., Демидо Н.М. Теоретические изыскания новых композиций протекторных сплавов на основе цинка для систем электрохимической защиты морских судов. //Вопросы судостроения. Сборник. - Л., 1979, вып.2. - С. 75-83.
45. Люблинский Е.Я., Кечин В.А., Демидо Н.М. О создании новых композиций алюминиевых протекторных сплавов. //Вопросы судостроения. Сборник. - Л., 1980, вып. 26. -С. 41-49.
46. Кечин В.А. Выбор элементов для легирования магниевых сплавов. //Вопросы судостроения. Сборник. - Л., 1986, вып. 46. -С. 71-76.
47. Получение чистого алюминия./ Беляев А.И., Вольфсон Т.Е.,Лазарев Г.И. и др. - М.: Metallurgiya, 1967. -259 с.
48. Вигдорович В.Н. Очистка металлов и полупроводников кристаллизацией, - М.: Metallurgiya, 1969. -296 с.
49. Пфанц В.Д. Зонная плавка. - М.: Metallurgiya, 1970. -366 с.
50. Нашельский А.Я., Черномордин И.Ф. Современная теория и практика зонной плавки. - М.: Цветметинформация, 1966, -88 с.

51. Березик А.Б., Степанов Ю.П. Получение алюминия высокой чистоты методом зонной плавки. - М.: АН СССР, 1959. -37 с.
52. Сплитек Р. Зонная очистка алюминия //ВАМИ, пер. № 1399, № 7. -С. 495-503 с чешек. (Всесоюзная торговая палата. Ленинградское отделение. Вюро патентов)
53. Технология вторичных металлов. /Под ред. Худякова И.Ф. - М.: Металлургия, 1981. -280 с.
54. Ларионов Г.В. Вторичный алюминий. - М.: Металлургия, 1967. - 271 с.
55. Кечин В.А., Вяткин И.П. Очистка магния от марганца. Цветная металлургия. //Цветметинформация. -1971.- № I. -С. 40-41
56. Кечин В.А., Вяткин И.П. Рафинирование магния от железа цирконием. //Цветная металлургия. Цветметинформация. -1972. -№ 14.-С.33-35.
57. А.с. СССР, № 415324. Способ очистки сплавов магний-марганец от железа/ Кечин В.А., Вяткин И.П., Мушков С.В. и др. 1974, Б.И., 1974.№ 6.
58. А.с. СССР, № 382729. Способ получения сплавов магния сцирконием //Сандлер Р.А., Гулякин А.С., Кечин В.А. и др. Б.И.,-1973.-№12
59. Казаков П.П., Беляев А.И., Вигдарович В.Н. //Металлы. Серия Изв. АН СССР.1965, 1965.-№4.-С.135-139.
60. Clark I.A., Traus I.A.M.E. 1959, №212, №6, p.881
61. Спивак М.М. В сб. //Вакуумные процессы в цветной металлургии: Сборник –Алма-Ата, 1971, -С. 141.
62. Спивак М.М., Исакова Р.А., Понамарев ВЛ. //Тр. института металлургии и обогащения АН Каз. ССР, -1968, -№ 31. -С. 3942.
63. Гуськов В.М., Беляев А.П.// Легкие металлы. Сборник. –М.; - 1967. -С. 95-99.
64. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах/ Добаткин В.И., Габидулин Р.М., Колачев Б.А. и др. М.: Металлургия, 1976. -264 с.
65. Рафинирование алюминиевых сплавов в вакууме/ Альтман М.Б., Глотов Е.Б., Рябина Р.М. и др. -М.: Металлургия, 1970. -158 с.

66. Альтман М.Б., Лебедев А.А., Чухров М.В. Плавки и литье легких сплавов. -М.: Металлургия, 1959. -680 с.
67. Сокольская Л.И. Газы в металлах. -М.: Металлургия, 1969. -115 с.
68. Плавка и литье цветных металлов и сплавов /Под ред .Дж. Мерфи. -М.: Металлургиздат, 1969. -625 с.
69. Коротков В.Г. Рафинирование литейных алюминиевых сплавов. - М.: Свердловск:, Машгиз, 1963.-127 с.
70. Курдюмов А.В., Пикунов М.В., Бахтиаров Р.А. Плавка и затвердевание сплавов цветных металлов. -М.: Металлургия, 1968.-219 с.
71. Стрельцов Ф.Н., Лейбов Ю.А.//Цветные металлы.-1973,№ 9,-С. 45-48.
72. Радин А.Я., Сорокин В.В. Производство отливок из легких сплавов //Тр. МАТИ, вып, 63. -М.:Машиноотроение, 1965-. С. 23-45.
73. Альтман М.Б. Металлургия литейных алюминиевых сплавов. - М.: Металлургия, 1972.-114 с.
74. Лебедев О.А., Мужжавлев К.Д.//Цветная металлургия. Изв.вузов 1960. № 6.-С. 93-97.
75. Лебедев О.А., Мужжавлев К.Д.//Цветная металлургия. Изв.вузов.1962, -№ 2,-С. 139-141.
76. Вяткин И.П., Кечин В.А., Мушков С.В. Рафинирование и литье первичного магния.-М.: Металлургия, 1974,-191 с.
77. Патент США, № 2304092, 1941.
78. Патент Великобритании, № 336498, 1928
79. Патент Франции, № 998396, 1952.
80. Центер Я.Я., Андреев А.Е.//Цветная металлургия. - Цветметинформация.-1962,-№ 7.-С. 39-43.
81. Астаулов В.С., Жеглова Е.Я.//Цветные металлы.-1956.-№ 7.-С. 71-73
82. Патент США № 2373515, 1942.
83. Патент Франции № 83532, 1964
84. Патент Франции № 135011, 1964
85. Итикаева, Кейкиндзоку, 1967,17,№ 25, с. 65.
86. Борин Ф.А., Салдертинокая Е.С. // Металловедение и термическая обработка металлов. -1956. -№ 2. - С 8 - 10.

87. Патент США № 2779672, 1957
88. Патент Японии № 3953, 1957
89. Патент Японии № 3207. 1960
90. Кечин В.А. Разработка и исследование технологии получения первичного магния высокой чистоты//Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. -М.: ВИАМ, 1973.
91. Беляев А.П.//Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. -Л.: ВАМИ, 1950.
92. Бек. Магний и его сплавы. -М.: Оборониздат, 1940.
93. G.Siebel , Z. Metallkunde, 1948, №39.1, №1 с.22
94. Фокс. The Jornal of the Inst. Of metals. 1946.,V.13
95. Гуськов В.М./ Американская техника и промышленность. 1944. - №7.
96. Центер Л.А., Локшин Э.П.//Тр. ВАМИ.-1962. - №49.-С 157-160.
97. Рябичева Л.М., Таранов А.В., Шнайдер И.Ф.//Цветные металлы.-1980.-№3.-С. 28-30.
98. Вихарев А.Ф., Родянин В. В//Металлургия и химия титана, Сборник т.2, -М,: Металлургия, 1968.-С. 63-66.
99. Лебедев А.А., Аникина А.Д.//Исследование сплавов цветных металлов. Сборник -М., АН СССР, 1962.-С. 181-183.
100. Чухров М.В., Аникина А.Д.//Металлургические основы литья легких сплавов. Сборник -М.: Обсронгиз. 1957. -443 с.
101. Астаулов В.С., Степанов В.В., Крымов В.В. А.с. и 142772 СССР,-1960.
102. Бабкин В.М.//Металловедение и термическая обработка металлов.-1968.-С. 61-62.
103. Вихарев А.Ф., Шаповалова О.М., Родякин В.В. Цветная металлургия.- Изв. вузов.-1967. №5-С. 80-82.
104. А.с. # 193073 СССР//Вихарев А.Ф., Родякин В.В. Баранник И.В. и др.-1966.
105. Вихарев А.Ф., Родякин В.В.//Цветная металлургия. Цветметинформация.-1968.-№16.-С. 32-34.
106. Вихарев А.Ф., Андреев А.Е., Родякин В.В.//Цветные металлы.-1966.-С. 78-79.

107. Диков В.В., Сергеев В.В. Производство магния и титана. //Тр. ВАМИ, вып.79. -М.-Л.: Металлургия, 1971.-С 100-106.
108. Сергеев В.В., Диков В.В.//Цветная металлургия.-1967, -№15.-С, 45-49.
109. Сергеев В.В., Диков В.В.//Легкие металлы. Сборник, Цветмет информация, вып. У, 1965.-С. 80-83.
110. Диков В.В., Сергеев В.В. Производство магния и титана. //Тр. ВАМИ, вып.72, М.: Металлургия, 1970.-С. 150-154.
111. Шаров М.В., Никитина М.Ф.,//Обработка цветных металлов и сплавов. Сборник-М.: Металлургиздат, 1953.-С, 138-141.
112. L. Jakoby. Aluminium, 1951,V.11, №7.c.145
113. Альтман М.Б., Лебедев А.А., Чухров М.В. Плавка и литье сплавов цветных металлов. -М.: Металлургиздат, 1963.-539 с.
114. Шаров М.В. и др.//Вопросы технологии литейного производства//Тр. МАТИ, вып. 49, -М.: Оборонгиз, 1961.
115. V.Kurfman, Modern Castings, 1964,45., №2, s9
116. G.Grossel, GiessereiBd, 1965,11., №2.s58
117. Родянин В.В., Андреев А.Е., Ткалич В.С.//Металлы. Изв. АН СССР.-1967. № 3.-С 63-65.
118. Ткалич В.С.//Металлургия и химия титана. Сборник. Т.2.-М.: Металлургия, 1968.
119. Бибииков Е.А.//Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. -М.: МАТИ, 1959.
120. Лакерник М.М., Пахомова Г.Н. Металлургия цинка и кадмия. - М.: Металлургия, 1969.-488 с.
121. Ликвационное и химическое рафинирование электротермического цинка/ Копылов А.И., Сычев А.П., Михайлова Г.М. и др.-М.: Цветмет информация, 1976.-28 с.
122. Сычев А.П., Копылов Н.И., Михайлова Г.М.//Цветные металлы.- 1972. -№ 4.-С 19-20.
123. Александров Б.Н.//Физика металлов и металловедение.-1961. Т.П,88. -С. 633-634.
124. Григорьев В.Д., Ярославцев А.С.//Металлы. Изв» АН СССР.- 1975.-№4.-С. 47-49.

125. Шиврин Г.Н. Металлургия свинца и цинка. -М.: Металлургия, 1982. -352 с.
126. Ультразвуковая технология/ Под ред. Аграната Б.А. -М.: Металлургия, 1974.-С 429-446.
127. Кечин В.А., Люблинский Е.Я., Демидо Н.М. Пути повышения качества цинковых протекторных сплавов.//Вопросы судостроения. Сборник, вып. 27, 1980.-С. 79-84.
128. А.с. № 844633 СССР. Способ очистки цинка и цинковых сплавов. Кечин В.А., Крымов В.М., Люблинский Е.Я. и др. Б.И. -1981.-№ 25.
129. А.с. № 648632 СССР. Кечин В.А., Люблинский Е.Я., Демидо Н.М. Способ очистки цинка и цинковых сплавов. - 1979.-№12.
130. Емелевский Я. Литье цветных металлов. Пер. с польск./ Под ред. Курдюмова А.В., Выгодского Е.В. - М.: Высшая школа, 1977 –540 с.
131. Москоленко А.М.//Автомобильная промышленность. - 1981.-№3.-С. 30-32.
132. Цыганов В.Н. Плавка цветных металлов в индукционных печах, -М.: Металлургия, 1974. -248 с.
133. Курдюмов А.В., Емельянов Е.С.//Литейное производство.-1983. -№3.-С. 11-13.
134. Хан О.А., Фультман Н.И. Новое в электроосаждении цинка.-М.: Металлургия, 1979.-78 с.
135. Кечин В.А., Люблинский Е.Я., Крымов В.М. Оценка качества протекторов из цинковых сплавов на основе анализа современного состояния их производства.//Технология судостроения.-1978. -№ 1,-С. 41-46.
136. Возможности повышения КПИ магниевых сплавов. Кирина Л.Ф., Люблинский Е.Я., Кечин В.А. и др.//Строительство трубопроводов.-1973, -№2. -С. 12-14.
137. Технические условия на протекторы, литые из магниевых сплавов МЛ16, МЛ16пч, МЛ16вч, ЦМТУ 05-124-69, -М.: 1969
138. Производство упакованных протекторов из магниевых сплавов./ Вяткин И.П., Кечин В.А., Котик В.Г. и др.//Цветная металлургия. Цветметинформация.-1970.-№ 8.-С. 40-42.

139. Вяткин И.П., Кечин В.А.//Влияние состояния первичного магния на свойства изделий из магниевых сплавов. Сборник. -М.: Наука, 1978.-С. 188-189.

140. Кечин В.А. Основные принципы создания протекторных сплавов.//Цветная металлургия. -Известия вузов.-1986,-№5.-С 97-101.

141. Кечин В.А. Физико-химические основы создания литейных протекторных сплавов./ Сев.-Осет. гос.ун-т. Сев.-Кавк. Горно-металлург. Ин-т.-Орджоникидзе, 1985, -63 с. -Деп. в ЦНИИЭтцветмет 14.08.85, №1317.

142. Кечин В.А. Выбор и обоснование новых композиций цветно-литейных сплавов для защиты металлических сооружений от коррозии //Тез. докл. конф. "Совершенствование технологии производства в целях повышения эффективности, качества и снижения веса отливки - Красноярск, 1980. -С.57.

143. Кечин В.А. Основные принципы выбора элементов для легирования протекторных материалов//Тез. докл. III Межотраслевой конф. "Защита судов от коррозии и обрастания."-Л. НПО Ритм, 1986.- С.146-147.

144. Кечин В.А. Основы прогнозирования составов литейных протекторных сплавов// Тез. докл. конф. "Повышение эффективности литейного производства и качества литья". - Орджоникидзе, 1985.-С.3.

145. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. -М.: Металлургия, 1976. -472 с.

146. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургиздат. 1962. Т I, II

147. Металлохимические свойства элементов Периодической системы. Корнилов И.Л., Матвеева Н.М., Пряхина Л.И. и др. М.: Наука, 1966. - 351 с.

148. Кечин В.А., Демидо Н.М., Люблинский Е.Я. Примеси в первичном алюминии протекторных сплавов на его основе./Сев.-Осет. гос. Ун-т. Сев.-Кавк. Горно-металлург. Ин-т. -Орджоникидзе, 1983. -8 с.

Деп. в ЦНИИЭИцветмет 06.II.83, № 371.

149. Газы в легких металлах. -М.: Металлургия.//Тр. МАТИ, вып.71

150. Лебедев И.П., Максимов В.Д., Райнис Л.С.//Литейное производство. --1966,-№ 2.-С. 42-43.

151. Кулагина К.Н.//Цветное литье. Сборник. -М.: Машгиз, 1954.-С 21-34.
152. Спасский А.Г., Клягина Н.С.//Литейное производство.-1959.-№ 7. -С 30-32.
153. Газы в цветных металлах и сплавах/ Чернега Д.Ф., Бялик О.М., Ремизов Г.А. и др. -М.: Металлургия, 1982. -176 с.
154. Габидуллин Р.М., Швецов И.В., Колачев Б.А. //Строение, свойства и применение металлов. Сборник. -М.: Наука, 1974. -С, 188-190.
155. Альтман М.Б. Неметаллические включения в алюминиевых сплавах. -М.: Металлургия, 1965. -126 с.
156. Байда Н.Я.//Аннотации научно-исследовательских работ Волгоградского алюминиевого завода. Сборник. -М.: Цветметинформация, 1968. -С, 49-50.
157. Байда Н.Я.//Аннотации научно-исследовательских работ Волгоградского алюминиевого завода. Сборник. - М.: Цветметинформация, 1968. -С. 51-53.
158. Байда Н.Я.//Аннотации научно-исследовательских работ Волгоградского алюминиевого завода. Сборник. – М.: Цветметинформация, 1968. -С 53-66.
159. Новиков И.И. Горячеломкость цветных металлов и сплавов. - М.: Наука, 1966. -299 с.
160. Кечин В.А., Богатиков В.Ю. Исследование влияния газосодержания на электрохимические свойства протекторных сплавов на основе алюминия и цинка. Сев.-Осет. гос. Ун-т. Сев.-Кавк. Горно-металлург, ин-т. -Орджоникидзе, 1986. -10 с. Деп. в ЦНИИЭИцветмет 17.07.86, № 1427.
161. Кечин В.А., Богатиков В.Ю. Исследование электрохимических характеристик сплавов с различным газооодержанием// Тез. док; IV Республ. конф. "Неметаллические включения и газы в литейных сплавах". Запорожье, 1985. -С. 240.
162. Стоклицкий Л.Ф., Литовченко Н.Ф. -М.: Оборонгиз// Тр. МАТИ - 1954. -№ 23. -С.122-126.
163. Беляев А.П, Гольштейн Р.М. -Л.://Тр. ВАМИ -1957.-№ 40.
164. Тимонова М.А. Защита магниевых сплавов от коррозии, - М.:МДНТП, 1958. -97 с,

165. Совершенствование технологии производства и применения протекторов из магниевых сплавов для электрохимической защиты/ Вяткин И.П., Кечин В.А., Кирина Л.Ф. и др.//Магниевые сплавы. Сборник. М.: Наука, -1978. -С. 196-202.
166. О свойствах магния и магниевых сплавов технической и высокой чистоты/ Липчин Т.Н., Кечин В.А., Вяткин И.П. и др.//Цветные металлы. -1973.-№ 12. -С. 59-60.
167. Свойства магния и магниевых сплавов технической и высокой чистоты/ Липчин Т.Н., Кечин В.А., Вяткин И.П. и др.//Тр. ВАМИ.-1972. - № 87, -С. 112-114.
168. Цветное литье. Инженерная монография /Под ред. Колобнева, - М.: Машиностроение, 1966. -391 с.
169. Магниевые сплавы. Справочник, ч.1. Металловедение магния и его сплавов. Области применения. -М.: Metallurgy, 1978. -232 с.
170. Влияние неметаллических примесей на анодное поведение магниевых протекторных сплавов./ Люблинский Е.Я., Котик В.Г., Кечин В.А. и др.//Технология судостроения, -1973, -№ 3. -С 137-140
171. Возможности повышения КПИ магниевых протекторов/ Кирина Л.Ф., Люблинский Е.Я., Кечин В.А. и др.//Строительство трубопроводов, - 1973.-№2. –С. 12-14.
172. Иванов А.И., Ляндрес М.Б., Прокофьев О.В. Производство магния. -М.: Metallurgy, 1979. -С 247-258.
173. Родякин В.В., Гегер В.Э., Скрыпнюк В.М. Магниетермическое производство губчатого титана. -М.: Metallurgy, 1971. -С. 49-54.
174. Беляев А.И. Metallurgy легких металлов. -М.: Metallurgy, 1970. -С 311-316.
175. Франтасьев Н.А.//Цветные металлы. -1965.-№ 2. -С 64-65.
176. Франтасьев Н. А. //Цветные металлы. -1964.-.№ 5. -С 49-50
177. Мужжвлев И.Д., Лебедев О.А.//Цветная metallurgy. Изв. вузов - 1969. -№ 5. -С 89-90.
178. Франтасьев Н.А.//Цветная metallurgy. Изв. вузов//-1965. -№6, - С. 69-71.
179. Галактионова Н.А. Водород в металлах. - М.: Metallurgy,- 1967. -303 с.

180. Газовая пористость в отливках из магниевых сплавов. -М.: Оборонгиз, 1953.
181. Живописцев В.П., Селезнева Е.А, Аналитическая химия цинка, - М.: Наука, 1975. -200 с.
182. Коррозионная стойкость цинка. С. Дж. Слендер, У.К.Бойд.: Пер, с англ. -М.: Metallurgia, 1976. -200 с.
183. Емелевский Я. Литье цветных металлов. М.: Высшая школа, 1977. 540 с.
184. Pourbaix M. Atlas dequilibres electrochimiques a 25°C, 1965
185. Teel R.B., Anderson D.B.-"Corrosion", 1956, V.12, №7, p.343-349.
186. Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов. -Л.: Машиностроение, 1977. -96 с.
187. Орловцев О.А.//Цветная металлургия. Изв. вузов. -1962. -№1, -С 133-134.
188. Маккей И. Водородные соединения металлов. Пер. с англ. -М.: Мир, 1983. -273 с.
189. Свойства элементов. Справочник в 2-х т/ под ред. Самсонова Г.В., -М.: Metallurgia, 1976. Т.І. -599 с., Т.ІІ. 383 с.
- 190 Курдюмов А.В., Пикунов М.В., Чурсин В.М. Литейное производство цветных и редких металлов, -М.: Metallurgia, 1982. -352 с.
191. Тихонов Б.С. Прокатка цинка. -М.: Metallurgizdat, 1963. -200 с.
192. Кечин В.А., Люблинский Е.Я. Особенности взаимодействия металлов-основ протекторных материалов//Тез. докл. III межотраслевой конф. "Защита судов от коррозии и обрастания". -Л. -Калининград. НПО Ритм, 1986. -С. 133-134.
193. Кечин В.А., Люблинский Е.Я., Вяткин И.П. Влияние скорости охлаждения на электрохимические свойства сплава МЛвч.//Защита металлов, 1972. -№ 3, -С,332-333.
194. Михеева В.И. Магниевые сплавы с алюминием и цинком. -М.: АН СССР, 1946. -180 с.
195. Вальков В.Д. Структура, механические и коррозионные свойства сплавов системы $Al - Zn - Mg$. Обзор отечественной и зарубежной литературы (1961-1969 гг.). -М.: 1971. -68 с.

196. Алюминиевые сплавы/ Под ред. Фриндландера Н.И. Сборник. - М.: Металлургия, 1969. -397 с.
207. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. -М.: Металлургия, 1964. -С. 143, 186-188.
198. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния. Справочник, -М.: Наука, 1977. -177 с.
199. Мальцев М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. -М.: Металлургия, 1970. -364 с.
200. А.с. № 402577, СССР. Протекторный сплав на основе магния/ Люблинский Е.Я., Котик В.Г., Кечин В.А. и др., Б.И., 1973.-№42.
201. Clark I.B. "Transaction of American Society of Metals", 1967, V.53, p.295-297
202. Захаров М.В.//Цветная металлургия. Изв. вузов.-1965,-№ 6, -С. 106; -1970. -№2.-С 111.
203. Гуляев Б.Б. Теория литейных процессов. -Л.: Машиностроение, 1976. -216 с.
204. Кечин В.А., Суладзе Г.В. Состав и свойства протекторных сплавов// Тез. докл. конф. "Унерго и ресурсосберегающие технологические процессы в литейном производстве", -Красноярск, 1986. -С.74.
205. Кечин В.А., Суладзе Г.В., Алкацева В.М. Состав и свойства цинковых протекторных сплавов.//Тез. докл. зональной научно-технич. конф. "Применение ЭВМ для разработки технологических процессов литья, проектирования оснастки и анализа качества отливок".-Андропов, 1987.
206. Кечин В.А., Алкацев М.И. Выбор оптимальных составов протекторных сплавов.//Тез. докл. зональной научно-технич. конф. "Применение ЭВМ для разработки технологических прсцессов литья, протектирования оснастки и анализа качества отливок". -Андропов, 1987.
207. Налимов В.В., Голикова Т.И. Логические основания планирования эксперимента. -М.: Металлургия, 1976. -286 с.
208. Голикова Т.И., Панченко Л.А., Фриндман М.Э. Некоторые выводы по каталогу плана второго порядка. -М.:, 1973, ч.I.
209. Вознесенский В.А. Статистические методы планирования экспериментов в технико-экономических исследованиях. -М.: Финансы и статистика, 1981, -343 с.

210. Налимов В.В., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. -М.: Металлургия, 1965. -340 с.
211. Кечин В.А., Люблинский Е.Я. Особенности технологии приготовления сплава ЦП2.//Технология судостроения. -1980. -№5. - С. 67-71.
212. А.с. № 676017, СССР. Протекторный сплав на основе цинка./Люблинский Е.Я., Кечин В.А. Б.И. -1977.
213. А.с. № 666832, СССР. Протекторный сплав на основе цинка./Люблинский Е.Я., Кечин В.А. Б.И. -1977.
214. А.с. № 634580, СССР. Протекторный сплав на основе цинка./Люблинский Е.Я., Кечин В.А. Б.И. -1977.
215. А.с. № 666893, СССР. Протекторный сплав на основе цинка./Люблинский Е.Я., Кечин В.А. Б.И. -1977.
216. Кечин В.А. Пути повышения качества протекторных сплавов // Тез. докл. межреспубл. науч. семинара "Современные технологические процессы получения отливок". -Чебоксары, 1987. -С.162.
217. А.с. № 428029, СССР. Сплав на основе магния/ Люблинский Е.Я., Котик В.Г., Кечин В.А. и др. Б.И. -1974. -№18.
218. А.с. № 60449, СССР. Сплав на основе магния/ Вяткин И.П., Кечин В.А., Столбова А.Д. и др. Б.И. -1977 .
219. А.с. № 557116, СССР. Сплав на основе магния/ Вяткин И.П., Кечин В.А., Люблинский Е.Я. и др. Б.И. -1977. -№ 17.
220. А.с. № 361215, СССР. Протекторный сплав на основе магния /Люблинский Е.Я., Котик В.Г., Кечин В.А. и др. Б.И.-1973.-№ 1.
221. Современное состояние и развитие производства и применения литых протекторов/ Кечин В.А., Степанов Ю.И., Тарандо Г.В.//Тез. докл. III межотрасл. конф. "Защита судов от коррозии и обрастания". -Л.-Калининград, 1987.-С. 151-152.
222. ГОСТ 26251-84. (ст. СЭВ 4046-83). Протекторы для защиты от коррозии.
223. Патент № 7812518-4, Норвегия. Магниевый сплав/Люблинский Е.Я., Вяткин И.П., Кечин В.А. и др. -1982.
224. Кечин В.А., Люблинский Е.Я. Влияние вторичных технологических факторов на электрохимические свойства цинковых протекторных сплавов// Технология судостроения. -1980.-№ 6. -С. 74-81.

225 . Кечин В.А. Литейно-металлургические аспекты повышения качества протекторных сплавов для защиты морских судов от коррозии. //Коррозия и защита морских судов. Сборник, вып. 350, -Л.: Судостроение. -1981. -С. 21-30.

226. Влияние качества шихты на свойства изделий из магния. /Кечин В.А., Никитин В.И., Вяткин И.П. и др.// Цветная металлургия. Цветметинформация. -1975.-№ 20, - С.39-41.

227. Кечин В.А. О роли шихтовых материалов в изменении свойств протекторных сплавов.// Матер. III науч.технич. семинара "Наследственность в литых сплавах". -Куйбышев, 1987.

228. Кук Е.В., Игнатьева В.А.//Цветные металлы, -1978, -№ 2. -С. 68-69.

229. Епутаев Г.А., Кечин В.А. Применение теории теплотехнических четырехполюсников для исследования теплового взаимодействия в системе отливка-форма. БУ ВИНТИ. Деп. науч. работы, 1983, №12 (146), с.139-140./ Сев.-Осет. гос. Ун-т. Сев.-Кавк.горно-металлург, ин-т. -Орджоникидзе, 1983 - 11 с. Деп. в ЦНИИЭИцветмет, 17.02.84. -№ 1054.

230. Кечин В.А., Севостьянов Г.М. Исследование тепловых процессов при получении отливок// Тез. докл. 17 краевой науч.техн.конф. "Энерго и ресурсоооберегающие процессы в литейном производстве". -Красноярск, 1986. -С.93.

231 Особенности конвейерной разливки протекторов из магниевых сплавов./ Вяткин И.П., Кечин В.А., Мушков С.В. и др.//Цветные металлы. -1970.-№ 8. -С.70-71.

232 Механизация литья магниевых протекторов./Щелконогов А.А., Вяткин И.П., Кечин В.А. и др.// Развитие прогрессивных процессов литья. Сборник, вып № 9. Пермь, 1974. -С.17-18,

233. Разработка и промышленное освоение магниевых протекторных сплавов и литье из них протекторов для защиты морских судов и сооружений от коррозии/ Тайц А.Ю., Вяткин И.П., Кечин В.А.и др. В сб.//Материалы научи.техн. сессии ВАМИ. Сборник, -Л.,1972, т.2.-С.84-85.

234. Влияние некоторых технологических факторов на протекторные свойства магниевого протекторного сплава МЛ4вч./Люблинский Е.Я., Ко-

тик В.Г., Кечин В.А. и др.// Технология судостроения. -1971. -№ 8. -С. 128-130.

235. Кечин В.А., Люблинский Е.Я., Панкратов С.Н. Структура и свойства протекторных сплавов в зависимости от температуры литья и скорости охлаждения// Технология судостроения. -1985.-№ 4. -С. 85-88.

236. Люблинский Е.Я.//Технология судостроения. -1971, -№8. -С. 120-123.

237. Мальцев М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. -М.: Металлургия, 1970. -364 с.

238. Баранова Л.В., Демина Л.Э. Металлография и травление металлов и сплавов. Справочник, -М,: Металлургия, 1986. -255 с.

239. Роль термической обработки в анодном поведении магниевого протекторного сплава/ Люблинский Е.Я., Кечин В.А., Кирина и др.//Тр. ЦНИИТС.-Л.: Судостроение, -1973, вып. 134. -С.27-32.