



*The article presents the results of investigation of structure, specific weight, electrical conduction and thermoelectromotive force of zinc strands manufactured by chill casting and by continuous casting, as well as by rolling of ingots and thin block castings. Solubility of zinc anodes produced in this way in electroplating baths is studied.*

А. Г. АНИСОВИЧ, И. Н. РУМЯНЦЕВА, ФТИ НАН Беларуси,  
Э. Ф. БАРАНОВСКИЙ, Г. П. КОРОТКИН, ИТМ НАН Беларуси

## ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ЛИТЬЯ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРИМЫХ ЦИНКОВЫХ АНОДОВ

УДК 669.5:621.74+621.771

Цинк является одним из важнейших промышленных металлов, который используется, в частности, для гальванических покрытий. Растворимые цинковые аноды, изготовленные по стандартной технологии из Ц0 (ГОСТ 1180—91), применяемые на Белорусском металлургическом заводе (БМЗ), вырабатываются в процессе цинкования на 80% и более. При переработке огарков этих анодов возникают некоторые проблемы.

Цель настоящей работы — создание технологии получения анодов с применением вторсырья (огарков анодов) при сохранении требований к чистоте материала анода, токовым параметрам анодного процесса и степени выработки анода.

Проведено исследование влияния способа получения анода на микро- и макроструктуру цинка Ц0, а также на величину электросопротивления, термоэлектродвижущей силы и плотности.

Металловедению чистого цинка посвящено небольшое количество исследований. В основном рассматривается получение цинковых слитков и их обработка давлением. Наиболее подробно эти вопросы изложены в [1—3]. В [1] приведены результаты исследований измельчения зерна. Изучено влияние охлаждения, кристаллизации, перемешивания расплава, вибрации кристаллизующегося металла, добавок и т. д.

Цинк в литом состоянии имеет ограниченную пластичность, плохо прокатывается, так как деформация происходит по базисной плоскости (001), т. е. параллельно направлению роста кристаллов. Наиболее благоприятными условиями для пластической деформации литого цинка является совпадение направления деформирующего усилия с осью столбчатых кристаллов. Поэтому при литье отдают предпочтение литью в горизонтальные изложницы. При литье в вертикальные изложницы или при использовании полунепрерывного литья ось столбчатых кристаллов образует с продольной осью слитка определенный угол. В силу этого направление деформирующего усилия не совпадает с осью столбчатых кристаллов, затрудняется скольжение вдоль плоскости базиса и происходит

растрескивание слитков по кромкам. Для отливки, изготовленной полунепрерывным способом, угол наклона столбчатых кристаллов к оси слитка составляет до 50°.

Для превращения литой структуры электролитического цинка высокой чистоты в деформированную с полной рекристаллизацией достаточно суммарного обжатия 30—50% в зависимости от температуры прокатки, причем превращение характерной крупнокристаллической столбчатой структуры литого цинка в деформированную мелкозернистую происходит быстрее с повышением температуры [2]. Максимальное значение относительного удлинения деформированного цинка достигается при 150°C, литого — при 200—300°C в зависимости от содержания примесей, для Ц0 — при 150—200°C.

Были исследованы следующие режимы получения цинковых анодов:

- литье в вертикальный кокиль;
- литье в вертикальный кокиль + прокатка при 190°C со степенью обжатия 30%;
- непрерывное литье в кристаллизатор, состоящий из алюминиевого колеса и водоохлаждаемой стальной ленты.

Для сравнения анализировался образец из Ц0 толщиной 10 мм, полученный горячей прокаткой из слитка.

Металлографический анализ проводили на металлографическом микроскопе "Neophot-21". Микроструктура анодов, полученных различными способами, существенных различий не имеет.

Макроструктура образцов цинка показана на рис. 1, 2. На рис. 1 представлены темплеты, вырезанные из отливки: торцовая поверхность — квадратные образцы и рабочая поверхность — прямоугольные образцы. Катаный образец (рис. 1, а) Ц0 имеет высокодисперсную структуру, в которой заметна направленность, обусловленная пластической деформацией на заключительной стадии обработки. Макроструктура образцов, полученных литьем в кокиль (рис. 1, б) и непрерывным литьем (рис. 1, в), резко отличается от проката. На

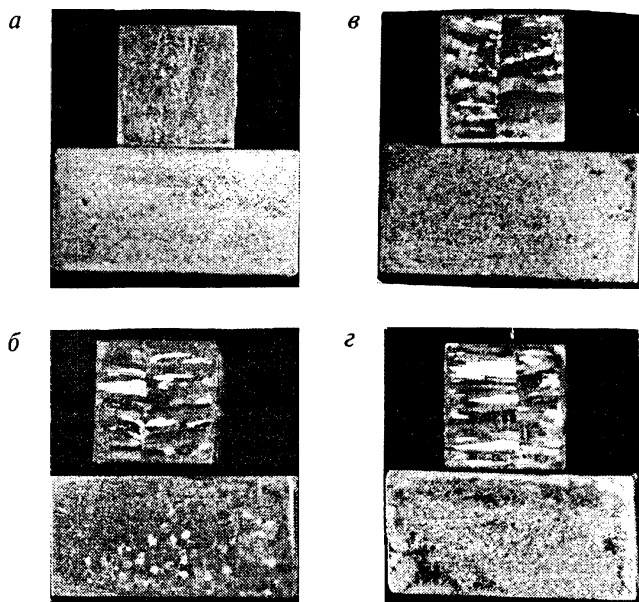


Рис. 1. Макроструктура темплетов поперечных сечений (квадратные образцы) и наружной поверхности (прямоугольные образцы) цинка ЦО: *а* — прокат из слитка; *б* — литье в кокиль; *в* — литье в кокиль + прокатка 30%; *г* — непрерывное литье.  $\times 1 \times 2,63$

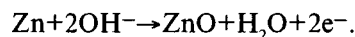
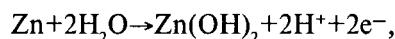


Рис. 2. Темплеты поперечных сечений анодов из ЦО. Обозначения те же, что и на рис. 1.  $\times 0,883 \times 1,53$

торцовом шлифе наблюдается грубая макроструктура, ориентированная от рабочей поверхности к центру отливки. Линия контакта фронтов кристаллизации смещена относительно центра образца; наибольшее смещение наблюдается для образца, полученного непрерывным литьем (рис 1, *г*). Наиболее протяженные кристаллы наблюдаются в макроструктуре после непрерывного литья. При литье в кокиль длина кристаллитов несколько меньше. Последующая прокатка (рис. 1, *в*) способствует некоторому измельчению кристаллитов. Тем не менее прокатки с обжатием 30% недостаточно для получения структуры, аналогичной прокату из слитка (рис. 1, *а*). Макроструктура рабочей поверхности всех образцов практически одинакова; исключение составляет образец после литья в кокиль, в котором макроструктура крупнее. Угол наклона кристаллитов к оси отливки составляет  $\sim 70^\circ$  для литья в кокиль и  $\sim 80^\circ$  для непрерывного литья, что существенно больше, чем для полунепрерывного литья по данным [1].

На рис. 2 представлены фотографии макроструктуры торцового среза заготовок анодов. Особенности, выявленные на темплатах, полностью подтверждаются на массивных образцах. На концах образцов, отлитых в кокиль (рис. 2, *б*) и непрерывным способом (рис. 2, *г*), наблюдается характерная "елка", обусловленная конкретными особенностями теплоотвода при затвердевании.

В зависимости от условий цинкования лимитирующей стадией анодного растворения цинка могут быть электрохимическая стадия ионизации цинка, отвод от поверхности анода продуктов его растворения и пассивация как отдельных участков анода, так и всей его поверхности [3]. Пассивная пленка образуется в результате формирования на поверхности анода смеси оксидных и солевых пленок. Первые обычно образуются по реакции:



Солевые пленки формируются при пересыщении электролита вблизи электрода в результате образования труднорастворимых соединений или при очень высоких плотностях анодного тока, когда благодаря большой скорости ионизации цинка в приэлектродном слое достигается концентрация ионов, соответствующая величине произведения растворимости даже хорошо растворимых его солей.

В связи с этим целесообразно было выяснить изменение электрических свойств цинка в зависимости от способа получения анода и их возможную связь со структурой. В случае наличия такой зависимости имелась бы возможность контроля качества анода по его электрическим свойствам.

Электросопротивление обусловлено рассеянием электронов на нарушениях периодичности (статических и динамических) решетки [4]. Любое воздействие на металл, приводящее к повышению концентрации дефектов кристаллического строения (нарушению периодичности решетки), приводит к увеличению электрического сопротивления. Наряду с деформацией такими воздействиями являются закалка от высоких температур, облучение частицами высоких энергий (порядка миллиона электрон-вольт) — нейтронами, электронами, ионами. Вклад разных дефектов кристаллического строения различен [4]. Как правило, максимальный вклад вносят точечные дефекты. Электрическое сопротивление чистых металлов с кубической решеткой не зависит от кристаллографического направления. Иначе обстоит дело в металлах с гексагональной решеткой (кобальт, цинк). Здесь приходится учитывать анизотропию электрических свойств в объектах с малым числом крупных кристаллов. Влияние анизотропии электрического сопротивления надо принимать во внимание при образовании текстуры, например, при

наклепе, рекристаллизации, электролитическом осаждении. В исследуемом случае разница в структуре литых анодов, получаемых различными способами, вполне может обеспечивать разницу в электросопротивлении образцов.

Электросопротивление определяли компенсационным методом по известным методикам [4]. Результаты измерения удельного электросопротивления приведены в таблице.

Как видно из таблицы, максимальное значение удельного электросопротивления  $\rho = 6,668$  мкОм·см наблюдается для прокатанных образцов. Значения электросопротивления такого материала существенно меньше. Учитывая результаты структурного анализа, следует сделать вывод о возможной связи  $\rho$  и макроструктуры цинка. Максимальное значение электросопротивления соответствует образцу с наиболее дисперсной структурой. Однозначно же связать электросопротивление и макроструктуру экспериментальных образцов не представляется возможным. Необходимо отметить значительный разброс в значениях  $\rho$  электросопротивления, что затрудняет анализ данных. Разброс может быть связан и с некоторым несоблюдением размеров при изготовлении образцов. Оказалось практически невозможным изготовление круглых образцов из литого цинка с грубой структурой с применением токарной обработки из-за разрушения в процессе изготовления. Поэтому использовали прямоугольные образцы, точность изготовления которых несколько ниже.

Определение плотности производили методом гидростатического взвешивания в воде. Результаты измерения плотности приведены в таблице. Величина плотности литого в кокиль металла несколько

ко меньше, чем остальных, так как обычное литье обеспечивает получение менее плотной структуры по сравнению с непрерывным литьем и, тем более, прокатом.

Плотность всех образцов меньше приводимой в справочной литературе для чистого цинка ( $7,1$  г/см<sup>3</sup>). Здесь, вероятно, сказывается различие в чистоте металла и способе его обработки.

Одним из свойств, в высокой степени чувствительных как к структуре металла, так и к малейшим изменениям в электронном энергетическом спектре, является термоэлектродвижущая сила. Термоэдс вызвана контактной разностью потенциалов и зависит от тепловых колебаний решетки (фононы) и диффузии электронов. Вследствие высокой чувствительности к деталям электронного энергетического строения, которое в реальных металлах зачастую отличается от простых моделей, термоэлектрические свойства даже для бездефектных металлов с трудом поддаются теоретической трактовке [5]. Чувствительность термоэдс к присутствию примесей и дефектов в металле очень высока. Так, добавление десятых долей ат.% примеси может привести к изменению термоэдс на сотни процентов или даже изменить знак эффекта. Различные дефекты вносят разный вклад в термоэдс не только по величине, но и по знаку в отличие от других свойств теплопереноса. Возможности метода термоэдс в настоящее время ограничены недостаточностью фундаментальных исследований влияния структурных изменений на термоэдс, а также отсутствием изучения влияния конструктивных особенностей измерительных приборов на получаемые результаты.

Физические свойства цинковых образцов

Способ получения анода	Степень выработки анода, %	$\rho$ , мкОм·см	$\rho$ , среднее	$\nu$ , г/см <sup>3</sup>	$\nu$ , среднее	$\alpha_{Zn}$ , мкВ/К
Прокат из слитка	75–80	6,749	6,668	6,5762	6,5799	2,25
		6,536		6,5863		2,67
		6,690		6,5772		2,31
		6,696				2,47
Литой в кокиль	48–60	6,470	6,582	6,5506	6,5592	1,42
		6,719		6,5562		2,56
		6,493		6,5707		2,79
		6,647				1,32
Непрерывнолитой	74	6,533	6,493	6,5668	6,5704	-0,20
		6,453		6,5747		1,16
				6,5698		
Литой в кокиль, прокатка 30%	79	6,299	6,5105	6,5687	6,5701	-0,73
		6,451		6,5707		0,25
		6,541		6,5708		2,12
		6,718				2,83
						2,56
		6,570				1,00
6,484		1,32				

Определение термоэдс производили относительно меди по известным методикам [4]. Результаты измерений термоэдс  $\alpha_{Zn}$  приведены в таблице. Способ изготовления материала образцов оказывает существенное влияние на термоэдс.

Образцы из проката имеют небольшой разброс значений  $\alpha_{Zn}$ , что позволяет вывести среднее значение, равное 2,43 мкВ/К. Значения  $\alpha_{Zn}$  для литых образцов имеют существенный разброс, значения группируются в среднем около 1,37 и 2,68 мкВ/К. Для непрерывнолитого и литого деформированного образцов разброс значений еще больше, в некоторых случаях наблюдается перемена знака. В связи с этим определение среднего значения термоэдс является некорректным.

Как видно из полученных данных, оказалось невозможным использовать данные измерения термоэдс для контроля качества цинковых анодов. Тем не менее следует отметить несомненную связь величины термоэдс и дисперсности структуры цинка. Наименьший разброс значений имеют образцы из стандартного проката, для которых характерна мелкодисперсная равноосная структура.

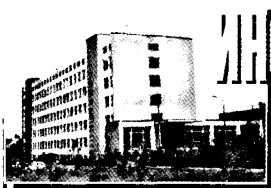
Следует отметить, что влияние дефектов, упругих напряжений и примесей на термоэдс еще

сравнительно мало изучено, что затрудняет трактовку получаемых результатов несмотря на большие потенциальные возможности метода. Тем не менее для благородных металлов и меди термоэдс уменьшалась с уменьшением размера зерен или, что то же самое, с ростом общей поверхности границ зерен, что говорит об отрицательном вкладе высокоугловых границ в термоэдс [5].

Испытания в заводских условиях показали, что по степени выработки наилучшим оказался анод, полученный литьем в кокиль с последующей прокаткой 30% (см. таблицу) — 79%. Анод, полученный непрерывным литьем, показал степень выработки 74%, что близко к требованиям стандартной технологии (75—80%).

### Литература

1. Тихонов Б. С. Прокатка цинка. М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1963.
2. Кечин В. А., Люблинский Е. Я. Цинковые сплавы. М.: Металлургия, 1986.
3. Мороз А. Т. Цинкование: Справ. М.: Металлургия, 1988.
4. Лившиц Б. Г., Крапошин В. С., Линецкий Я. Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980.
5. Лухвич А. А., Каролик А. С., Шарандо В. И. Структурная зависимость термоэлектрических свойств и неразрушающий контроль изделий. Мн.: Навука і тэхніка, 1990.



## ИНСТИТУТ ТЕХНОЛОГИИ МЕТАЛЛОВ НАН БЕЛАРУСИ

— ИЗГОТАВЛИВАЕТ: —

**оборудование и технологическую оснастку  
для литья свинцовых комплектующих  
и сборки стартерных аккумуляторных батарей  
емкостью 50—190 А·ч:**

- печи плавильно-раздаточные — емкость 300 кг свинца;
- кокили для литья межэлементных соединений;
- кокили для литья борнов;
- формы для литья аккумуляторных решеток;
- кокильные станки для литья аккумуляторных решеток;
- каретки для сборки полублоков аккумуляторных пластин.

212030, г. Могилев, ул. Бялыницкого-Бирули, 11.  
тел. (0222) 26-70-58, факс (0222) 32-65-93.