

热浸镀锌反应

1.1 铁锌相图及铁锌金属间化合物相

热浸镀锌过程是铁锌反应的过程，因此遵循铁锌相图的规律。图 2-2 所示为经多次修订，目前普遍采用的铁锌相图。图 2-3 所示为该相图的富锌端。

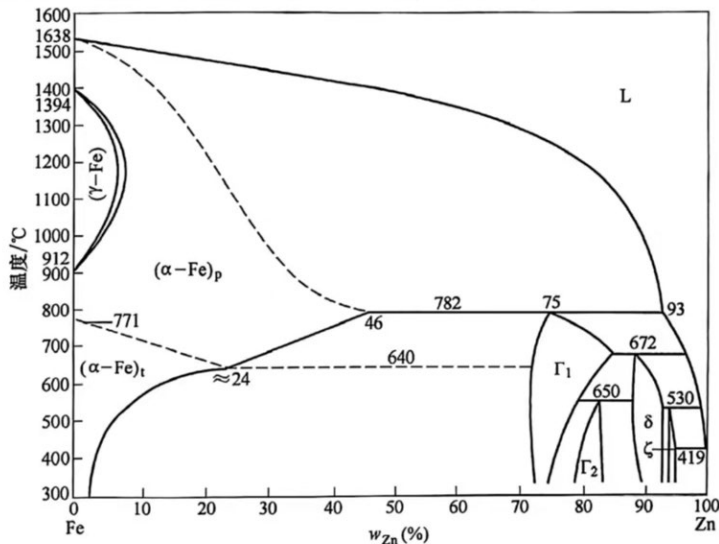


图 2-2 铁锌相图

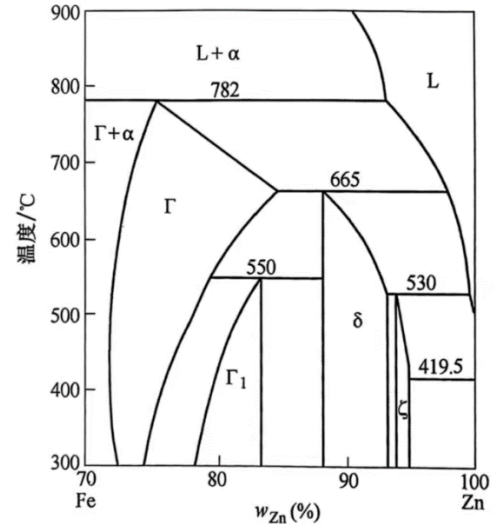


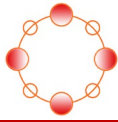
图 2-3 铁锌相图的富锌端

在铁锌相图中，存在着 α 、 γ 、 Γ 、 Γ_1 、 δ 、 ζ 等金属间化合物相和 η 相。在热浸镀锌温度（450~460°C）下，镀层中形成的组织由钢基起依次为 Γ 相、 Γ_1 相、 δ 相、 ζ 相及表层 η 相，其成分和结构参数如下：

(1) Γ 相 ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$) 在 782°C 由 α -Fe 和液态锌的包晶反应生成，直接附在钢基体上，具有体心立方晶格，晶格常数为 0.897nm。在常规热浸镀锌温度 450°C 下铁含量 w_{Fe} 为 23.5%~28.0%。

(2) Γ_1 相 ($\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$) 在 550°C 由 Γ 相和 δ 相的包析反应生成，具有面心立方晶格，晶格常数为 1.796nm。450°C 下铁含量 w_{Fe} 为 17%~19.5%，是铁锌合金相中最硬和最脆的相。 Γ_1 相通常在低温长时间加热条件下于 Γ 相和 δ 相之间出现。在常规热浸镀锌温度（450°C）和时间（数分钟）条件下， Γ 和 Γ_1 相极薄，且难于分辨，一般用 ($\Gamma+\Gamma_1$) 表示，其最大厚度只能达到 1 μm 左右。

(3) δ 相 (FeZn_7) 在 665°C 由 Γ 相和液态锌的包晶反应生成，具有六方晶格，晶格常数为： $a=1.28\text{nm}$ ， $c=5.77\text{nm}$ 。450°C 时铁含量 w_{Fe} 为 7.0%~11.5%。在较长的浸锌时间（4h）和较高的浸镀温度（553°C）下， δ 相出现两种不同的形貌，与 ζ 相相邻的富锌部分（ δ_k 相层）呈疏松的栅状结构，与 Γ_1 相相邻的富铁部分（ δ_p 相层）呈密实状。 δ_k 和 δ_p 相层均具有相同的晶体结构，故统称为 δ 相。短时间的浸镀，仅形成单一的 δ 相。



(4) ζ 相 (FeZn_{13}) 在 530°C 由 δ 相和液态锌的包晶反应生成，是在铁含量 w_{Fe} 为 $5\%\sim 6\%$ 范围内形成的脆相，为单斜晶格，晶格常数为： $a=1.3424\text{nm}$ ， $b=0.7608\text{nm}$ ， $c=0.5061\text{nm}$ ， $\beta=127^\circ 18'$ 。

(5) η 相，锌液在镀层表面凝固形成的自由锌层，铁含量 w_{Fe} 小于 0.035% ，其晶体结构和晶格常数与锌相同，有较好的塑性。

表 2-6 为热浸镀锌镀层中各相层的性质及有关数据。

表 2-6 热浸镀锌镀层中各相层的性质及有关数据

相层	硬度 $\text{HV}_{0.025}$	抗拉强度 R_m/MPa	化学式	铁含量 w_{Fe} (%)	密度/ (g/cm^3)	晶格类型
$\alpha\text{-Fe}$	104	—	Fe	100	7.6	体心立方
Γ	326	—	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	23.5~28.0	—	体心立方
Γ_1	505	—	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	17.0~19.5	7.36	面心立方
δ	358	19.6~49.0	FeZn_7	7.0 -11.5	7.25	六方
ζ	208	—	FeZn_{13}	5 ~6	7.18	单斜
η	52	49.0~68.6	Zn	<0.035	7.14	密排六方

1.2 铁锌金属间化合物相层的形成过程

热浸镀锌时，铁锌金属间化合物相层 (Fe-Zn intermetallic compound layer，通常称为合金层) 的形成由下列基本过程组成：①固态铁溶解在液态锌中；②铁和锌形成铁锌金属间化合物；③铁锌金属间化合物相层表面生成自由锌层。

20 世纪 70 年代，D. Horstmann 在讨论铁锌反应时认为，在铁锌相的形成过程中，达到平衡有三条可能的途径 (见图 2-4)。途径 1 为铁锌的直接平衡，这只有在将铁粉加入液态锌中，并加于强烈搅拌以保证成分均匀的情况下才可能实现；途径 2 为各相层依次形成，最后达到平衡的过程；途径 3 则为铁从 δ 相溶解至饱和锌液 (Zn_{Fe}) 中， ζ 相再从过饱和锌液中析出。其中，途径 2 最可能是热浸镀锌各相层形成的途径。为此，D. Horstmann 提出了热浸镀锌层中各相形成步骤的模型，即：

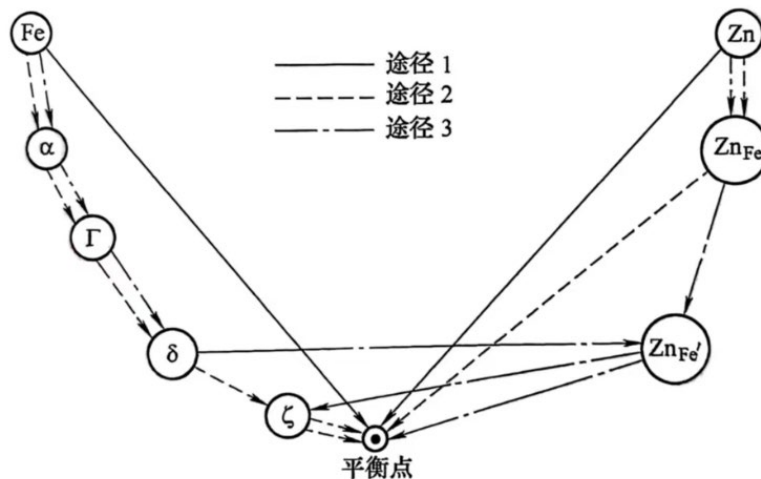
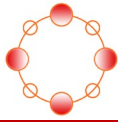


图 2-4 铁锌平衡的途径



开始: $Fe \neq Zn$

步骤 1: $Fe = Fe_{Zn} (\alpha) \neq Zn$

步骤 2: $Fe = Fe_{Zn} (\alpha) = \Gamma \neq Zn$

步骤 3: $Fe = Fe_{Zn} (\alpha) = \Gamma = \delta \neq Zn$

步骤 4: $Fe = Fe_{Zn} (\alpha) = \Gamma = \delta = \zeta \neq Zn$

步骤 5: $Fe = Fe_{Zn} (\alpha) = \Gamma = \delta = \zeta = Zn_{Fe} (\eta) \neq Zn$

步骤 6: $Fe = Fe_{Zn} (\alpha) = \Gamma = \delta = \zeta = Zn_{Fe} (\eta) = Zn$

其中, =表示平衡过程, \neq 表示不平衡过程。

上述模型指出了从 Fe 端开始经一系列平衡达到最终平衡的过程, 通过六个步骤依次形成被 Zn 饱和的 α 固溶体、 Γ 相、 δ 相、 ζ 相和被 Fe 饱和的 Zn 层 (η 相)。

早期对于热浸镀锌镀层的形成, 有几种不同的解释。

1) 热浸镀锌时最初形成锌在 α -Fe 中的固溶体, 当锌在固溶体中达到饱和后, 由于锌、铁元素的扩散, 形成含铁较少的金属间化合物 Γ 相。因铁继续向表面扩散, 便出现铁含量更低的 δ 相, 最后出现 ζ 和 η 相。

2) 高熔点金属固体和低熔点金属液体接触时, 与它们的互溶性无关, 它们能在相界发生化学反应, 并形成金属间化合物。一种金属原子与另一种金属原子反应的起始过程是化学吸附。

3) 在铁与锌液接触的界面, 往往形成生成热最高的相。

4) 热浸镀锌时铁锌金属间化合物相的形成有两个过程: ①在界面上发生化合反应; ②铁和锌越过已经形成的金属间化合物相彼此扩散。通常, 界面上的反应比扩散快得多。热浸镀锌时镀层生长的总速度, 决定于铁原子从基体以及锌原子从锌液通过 ζ 和 Γ 相的扩散速度。因为锌原子在各相中的扩散速度不同, 所以镀层中的各相具有不同的厚度。

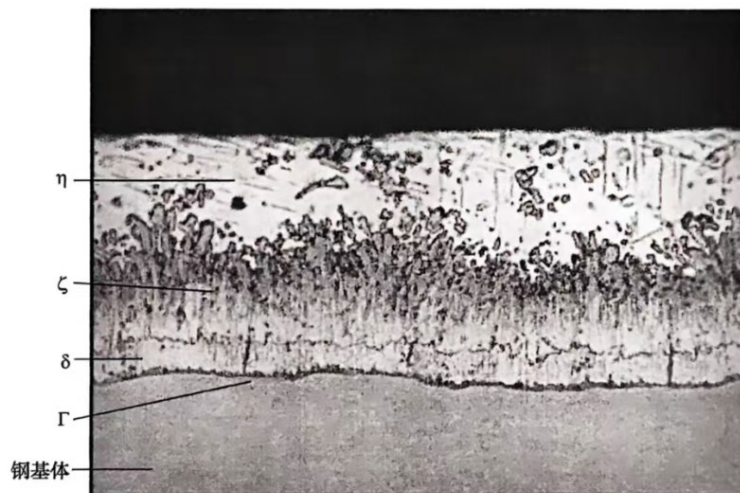


图 2-5 热浸镀锌层显微组织照片

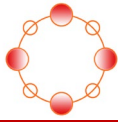


图 2-5 所示为典型的热浸镀锌层显微组织照片。通过 EPMA 对各相层铁含量的成分分析可证实各相层的存在。 $(\Gamma+\Gamma_1)$ 相是一个薄相层，它出现在铁基体和 δ 相层之间的平坦界面处。 δ 相呈柱状形态，这是垂直于界面并沿着六方结构的 (0001) 基面方向优先生长的结果。 ζ 相层的生长取决于铁在熔融锌液中的过饱和度，在锌液中铁含量过饱和的情况下，与 δ 相层邻接的 ζ 相生长成紧密的柱状结构。但是，如果在锌液中铁过饱和并且有足够的新晶核形成，大量细小的 ζ 晶体就能在锌液中形成，凝固后被 η 相分隔开来。

图 2-6 所示为低碳钢热浸镀锌时各铁锌金属间化合物相层的形成过程， t 表示热浸镀时刻， $t_0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_4$ 。当铁基体与液态锌接触时， ζ 相首先在铁基上形核 (t_1)；随后 δ 相在 α -Fe/ ζ 相界面生成 (t_2)，经短时间浸镀后， ζ 、 δ 相均形成连续的镀层；经一定时间的孕育期后，在 α -Fe/ δ 界面开始生成 Γ 相 (t_3)；在继续热浸镀过程中，随着铁原子向液态锌的扩散，在紧密连续的 ζ 相前沿继续长出疏松的 ζ 相组织。

早期对于热浸镀锌层中各铁锌金属间化合物相层形成过程的研究，主要根据金相显微形貌观察，结合铁锌相图进行分析与推测。随着现代测试技术的发展，电子显微镜、能谱分析技术以及更加精确的相图等，给铁锌相形成过程的研究提供了有力的帮助。图 2-6 较好地表达了目前对于热浸镀锌层中铁锌相形成过程的研究结果。

1.3 热浸镀锌层生长动力学

1. 热浸镀锌温度与时间对镀层生长动力学的影响

热浸镀锌层的厚度和性能主要取决于浸锌时间、锌浴成分以及操作工艺。短的浸锌时间（不到 1s 或数秒）主要用于连续热浸镀锌（如热浸镀锌带钢、钢丝等）工艺过程；稍长的浸锌时间（数分钟）一般用于批量热浸镀锌工艺；而长的浸锌时间则主要用于镀层中相层生长、钢在锌浴中的溶解腐蚀、锌锅寿命等方面的研究。

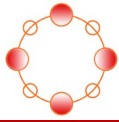
当锌液中不存在抑制金属间化合物生长的元素时，相层的厚度取决于锌液温度和热浸镀锌时间，而表层自由锌层（ η 相）的厚度则取决于工件从锌液中移出的速度和锌液的流动性。

图 2-7 所示为热浸镀锌时间对铁锌反应速率的影响。根据工业纯铁与被铁饱和的锌液间的反应，在不同温度下铁损随浸镀时间的变化关系可划分为以下三种类型：

(1) 低温抛物线规律 ($430\sim 490^\circ\text{C}$) 在 $430\sim 490^\circ\text{C}$ 范围内，生成连续且致密的金属间化合物层。

(2) 直线规律 ($490\sim 530^\circ\text{C}$) 在 $490\sim 530^\circ\text{C}$ 范围内，铁锌间的扩散速度加快，导致金属间化合物层迅速增长。

(3) 高温抛物线规律 ($>530^\circ\text{C}$) 在 530°C 以上，金属间化合物层中已有部分发生破裂。锌液温度对铁锌反应速率的影响（见图 2-8），表现在铁锌反应随锌液温度升高而加剧，在温



度达到 480°C时，将引起金属间化合物层的快速生长，使镀层的厚度和脆性增加。在 480~530°C区间出现峰值，峰的最高处对应温度约 490°C， ζ 相在该温度下变得不连续，高于 500°C时 ζ 相消失，而按铁锌相图， ζ 相应稳定到 530°C。正是由于 490~530°C稳定区间 ζ 相的不连续或消失，造成铁、锌剧烈反应和铁迅速溶解于液态锌中。

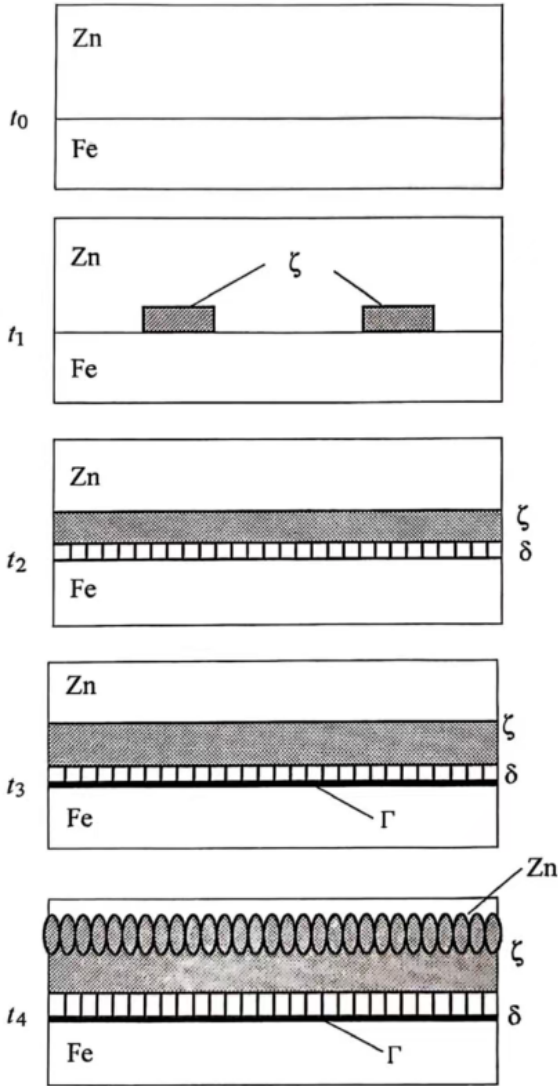


图 2-6 低碳钢热浸镀锌时各铁锌金属间化合物相层的形成过程

C.E.Jordan 在研究 w_C 为 0.003%、 w_{Si} 为 0.003%、 w_{Mn} 为 0.258%的钢与液态锌的铁锌反应时发现，随着温度的不同，热浸镀锌层的每一相层会表现出不同的生长动力学特点，影响总的相变动力学。其中， ζ 相层初始生长很快，随后减缓；而 δ 相层初始生产缓慢，经过一段时间后生长变快； $(\Gamma+\Gamma_1)$ 相层则是经过较长一段时间后才开始生长，最大厚度仅 1 μ m 左右。进一步研究发现， $(\Gamma+\Gamma_1)$ 相层的生长方向向铁基内部发展， ζ 相层向锌液方向生长， δ 相层则向铁基及锌液两边生长，主要还是向锌液方向生长。 $(\Gamma+\Gamma_1)$ 相向铁基内部生长，实际上是消耗了向铁基内部生长的 δ 相，同时， δ 相向锌液方向生长时也消耗了 ζ 相。

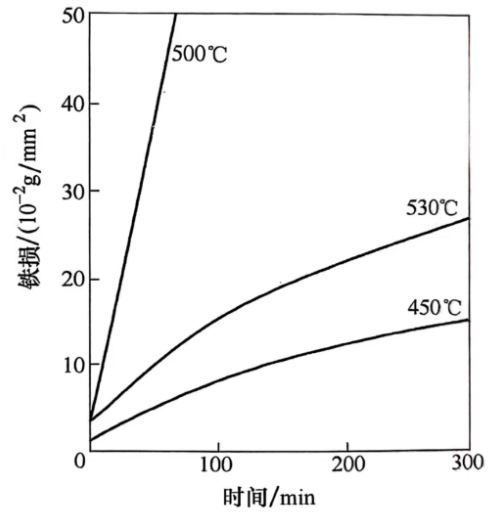


图 2-7 热浸镀锌时间对铁锌反应速率的影响

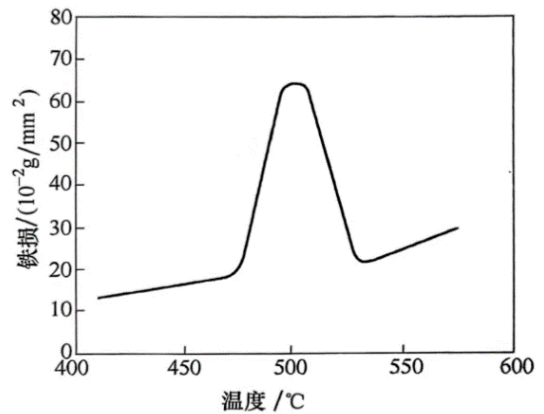
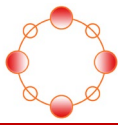


图 2-8 低碳钢热浸镀锌温度对铁锌反应速率的影响 (24h)



2. 镀层生长动力学模型

固态铁浸入温度为 t 的液态锌中后，假定在 α -Fe 表面首先形成 ζ 相，随后形成 δ 、 Γ 相。图 2-9 所示为铁锌反应时 ζ 相生长的物理模型。当反应开始后，铁锌原子相向进行互扩散，形成新相 ζ 相层。在 ζ 相层紧靠液锌的一侧， ζ 相中的铁将溶解于液锌中。因此，在紧邻 ζ 相的一层很薄的液锌界面层内铁的浓度为 $C_{L\zeta}$ ，而在铁基体表面，由于锌原子的扩散进入，在表面形成一层 α 相层，该 α 相层与 ζ 相层界面处的浓度为 $C_{\alpha\zeta}$ 。

此时，两个相界面处的浓度 $C_{L\zeta}$ 、 $C_{\alpha\zeta}$ 实际上代表了铁锌相图中液相线和 α 固溶线处的平衡浓度。而新相 ζ 相两端的浓度差为 $\Delta C = C_{\zeta\alpha} - C_{\zeta L}$ 。

在图 2-9 的物理模型中，假定新相层两边界的浓度差 ΔC 在一定温度下不随时间而改变，其浓度梯度呈直线分布，则

$$J = \frac{dm}{Adt} = -D \frac{C_{\zeta\alpha} - C_{\zeta L}}{Y} \quad (2-12)$$

即

$$dm = -DA \frac{C_{\zeta\alpha} - C_{\zeta L}}{Y} dt \quad (2-13)$$

式中， dm 是在 dt 时间内扩散通过截面面积 A 的物质质量； $\frac{C_{\zeta\alpha} - C_{\zeta L}}{Y}$ 为沿新相厚度 Y 方向的浓度变化率； D 为扩散系数。

另一方面，如果相层界面处浓度不变，该相层厚度的增加与扩散物质质量成正比，即

$$dm = aAdY \quad (2-14)$$

式中， a 为比例系数，其量纲相当于物质浓度， dY 为相层厚度的增量。

综合式 (2-13)、式 (2-14)，得

$$-DA \frac{C_{\zeta\alpha} - C_{\zeta L}}{Y} dt = aAdY$$

即

$$\frac{dY}{dt} = -D \frac{C_{\zeta\alpha} - C_{\zeta L}}{aY}$$

分离变量后解出： $Y^2 = -2D \frac{C_{\zeta\alpha} - C_{\zeta L}}{a} t$ ，令 $K' = -2D \frac{C_{\zeta\alpha} - C_{\zeta L}}{a}$ ，得到

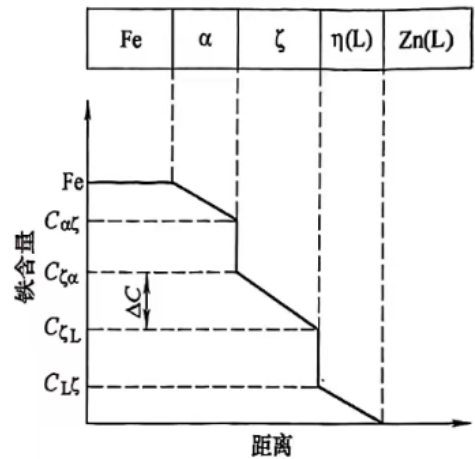
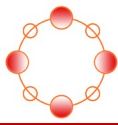


图 2-9 铁锌反应时 ζ 相生长的物理模型



$$Y = Kt^{\frac{1}{2}} \quad (2-15)$$

式 (2-15) 即为受扩散控制的相层生长动力学方程。

当新相形成受界面化学反应速度控制时, 可得

$$\frac{dY}{dt} = \frac{k}{bC_{\text{in}}} \quad (2-16)$$

式中, k 为平衡常数; b 为比例系数; C_{in} 为新相在界面处形成时的浓度。

解方程 (2-16), 并令 $K_1 = \frac{k}{bC_{\text{in}}}$, 可得

$$Y = K_1 t \quad (2-17)$$

式 (2-17) 即为受界面反应控制的相层生长动力学方程。

对于固态铁与液态锌反应的研究, 通常采用下式作为固-液反应金属间化合物相层生长的动力学方程:

$$Y = Kt^n \quad (2-18)$$

式中, Y 为生长层厚度, K 为生长速率常数, t 为反应时间, n 为生长速率时间指数。

生长速率时间指数 n 可显示所研究生长层的生长动力学控制类型。当 n 为 0.5 时, 生长速度主要受扩散速度控制, 而且生长层的前沿浓度是固定不变的, 呈抛物线规律生长; 当 n 为 1.0 时, 表示扩散过程中界面反应速度为控制因素, 生长层厚度与时间为直线关系。

在固态铁与液态锌的反应过程中, 新相层一边生长一边又在液锌中溶解, 使新相层界面上的浓度发生变化。另一方面, 其他新相层的出现及生长过程也互相影响着铁锌原子的扩散速度, 这些因素都会影响相层生长动力学偏离抛物线规律。因此, 动力学方程 $Y=Kt^n$ 中的生长速率时间指数 n 能较好地反映相层的生长动力学特点。

3. 生长速率时间指数 n 值

表 2-7 为不同研究者对热浸镀锌层中各相层生长速率时间指数 n 值的测定结果。从表 2-7 中可以看出, 各相层的 n 值都显示合金相的生长基本处于抛物线性 (或更低) 范围。表 2-7 中数据表明, 当热浸镀锌时间 $>1\text{h}$ 时, 整个镀层的生长速率时间指数 n 值与 δ 相层的 n 值接近; 而热浸镀锌时间 $<300\text{s}$ 时, 镀层总的 n 值却与 ζ 相层的 n 值接近。这说明镀层总的生长速率主要取决于镀层中占主导地位的合金相层的生长情况。热浸锌时间较短时, ζ 相层的生长占主导; 而长时间浸锌时, 则 δ 相层的生长占主导。

表 2-7 热浸镀锌层各相生长速率时间指数 n 值

镀锌时间	Γ 相层	δ 相层	ζ 相层	总镀锌层
$>1\text{h}$	0.25	0.65	0.35	0.55
$>1\text{h}$	0.23	0.49	0.36	0.43
$<300\text{s}$	0.24	0.51	0.32	0.35