

锌浴的化学成分对铁锌反应的影响

热浸镀锌浴中除锌外，还含有各种合金元素。这些元素有的来自镀件和锌锅材料（铁、硅等），有的是为改善镀层和镀浴的性能而特地添加的（如铅、铝、锰、镁、镍等），有的来自锌锭（镉、锑等）。锌液中的合金元素通过影响锌浴的熔点、黏度和表面张力而改变锌浴的物理行为，以及影响金属间化合物的生长行为，从而改变最终得到的镀层的厚度、结构和性质。

1.铁

在 450°C（常规热浸镀锌温度）时，铁在锌液中的最大溶解度 w_{Fe} 约为 0.035%。随着热浸镀锌过程的进行，钢铁工件和铁制锌锅中的铁会不断溶入锌浴中。当铁含量继续增加时，锌浴中过饱和的铁便与锌结合生成密度较大的铁锌金属间化合物（即锌渣），并逐渐沉于锌锅底部。锌渣的形成增加了锌的消耗。锌浴中的铁含量增加使锌液黏度增加，浸润钢基体的能力下降；铁含量的增加还使镀层明显增厚，其延展性和外观质量变坏。

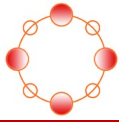
2.铝

锌浴中添加铝的作用是改善热浸镀锌层的光泽，减少锌浴表面的氧化，抑制铁锌金属间化合物层的过量生长，增加镀层的延展性和耐蚀性。

试验结果表明，锌浴中加入铝的含量 w_{Al} 为 0.01%~0.12%时，可使镀层光泽明显提高。这是由于铝和氧亲和力比锌大，所以在锌液表面生成一层 Al_2O_3 的保护膜，减少了锌的氧化。当锌浴中铝含量 w_{Al} 达 0.1%~0.15%时，铝对铁锌金属间化合物层的生长有抑制作用。短时间浸镀时镀层中不出现铁锌金属间化合物层，一般认为是铝的抑制作用，在铁表面生成了 Fe_2Al_5 阻挡层，该阻挡层阻碍了铁与锌的反应，因而延缓了铁锌金属间化合物层的生长。当浸镀时间较长时， Fe_2Al_5 层受到破坏，将发生铁锌扩散反应，并形成 Γ 、 δ 、 ζ 相层，但其厚度要比不加铝时小。锌浴中铝含量 w_{Al} 达 0.3%时，镀层的耐蚀性显著提高。

当锌浴中加入铝的含量 w_{Al} 大于 0.15%后，可以抑制脆性铁锌合金相的形成，并获得厚度适宜黏附性良好的镀层。这是由于在铁基体上首先形成一层连续的 Fe_2Al_5 相层，抑制了铁锌反应。但该抑制层往往在几秒内即会发生迸裂，而失去对铁锌反应的抑制作用；同时，在该含量范围内，锌浴表面会产生大量浮渣且容易造成常规助镀剂失效。因此，钢铁工件热浸镀锌时，一般将铝含量 w_{Al} 控制在 0.005%~0.02%，用于改善镀层的光泽。铝对铁锌合金相的抑制作用广泛应用于带钢连续热浸镀锌上，但在钢铁工件的批量热浸镀锌中较少采用。

3.铅



热浸镀锌浴中的铅一方面是由锌锭带人的，锌锭中的铅含量 w_{pb} 一般为 0.003%~1.75%。450°C时，铅在锌浴中的溶解度约为 1.2%，多余的铅会沉入锅底。锌浴中的铅对铁锌金属间化合物层的形成无影响，但可使锌浴熔点降低，延长锌浴的凝固时间，也可使锌浴的黏度和表面张力降低，因而增加了锌浴对钢铁表面的润湿性，减少裸露点出现。锌浴中加入铅还有助于在热浸镀锌层表面形成锌花。

Harvey 等的研究认为锌浴中含铅会更有利于沉渣、捞渣。铅在固态锌中呈弥散球状颗粒形式存在，并易在铁锌合金相层的边缘析出。铅对镀层的厚度、质量、延展性及耐蚀性几乎没有影响。因此，他们认为由于锌锭中含铅，特意添加铅是没有必要的。但 Krepski 研究发现，随着锌浴中的铅含量增加直至饱和，锌浴的表面张力会持续下降。锌浴中表面张力过大，会影响镀层表面平滑度，容易在镀件底部出现滴瘤、凸起、毛刺等缺陷；当锌浴中铅含量 w_{pb} 为 0.5%时，锌浴的流动性最差。锌浴流动性差会使镀件上的锌液回流不畅而产生流痕。试验证明，锌浴中含饱和铅时可提高锌浴流动性，减少流痕，降低锌耗；可降低操作温度，降低能耗；可提高钢铁在锌浴中的浸润性和提高钢铁工件缝隙间镀上锌的能力，避免出现漏镀。

另一方面，也有特意往锌浴中加入铅的。当铅在液锌中的溶解度超过其饱和溶解度时，铅会沉积到锌锅底部，可防止锌锅底部受锌的侵蚀。此外，由于铅的密度比锌渣大，不断产生的锌渣沉积在铅层上面，有助于去除锌渣。锌浴中高的铅含量虽然对合金组织生长影响不大，但由于锌浴流动性好，自由锌层减薄，使合金层更容易出现在镀层表面而产生灰暗镀。

4. 铈和锡

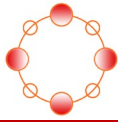
锌浴中含铈可提高锌浴流动性，以及降低液态锌在钢基体上的表面张力，使镀层更均匀平滑。不过，铈在镀层中的偏析会影响镀层活性，而使镀层放置一定时间后产生局部变黑的缺陷。

当锌浴中同时含铅和锡或同时含铈和锡时，会在镀层表面出现锌花，锌花是锌凝固时生成枝晶而形成的。对于钢铁工件热浸镀锌，锌花的产生不利于镀层的耐蚀性。

当锌浴中仅含锡时，镀层不会出现锌花。少量锡 ($w_{Sn}<1\%$) 对镀层的形貌及厚度均无影响；当锡含量 w_{Sn} 达到 5%时，能抑制活性钢镀层的超厚生长。

5. 铜

当锌浴中铜含量 w_{Cu} 低于 0.05%时，所获镀层基本无变化；当铜含量 w_{Cu} 增至 0.6%时，对镀层组织结构没有影响，但厚度略增厚；当铜含量 w_{Cu} 增至 0.8%~1.0%时，镀层厚度增加，并且结构发生明显变化， δ 层增厚， ζ 相层逐渐消失并转变为 δ 相晶粒碎片，有一些 ζ 相小晶粒混合弥散于 η 自由锌层中；当锌浴中铜含量 w_{Cu} 为 1%~3%时， ζ 相完全消失，紧靠铁基体



处形成很薄且不含铜的 Γ 相，最外层为布满小颗粒的 η 相，两相层间为带有细小微裂纹的 Fe-Zn-Cu 三元 δ 相层，而弥散在 η 相层中的小颗粒即为 δ 相。随铜含量的进一步增加，镀层厚度将急剧增加，这主要是外层 (η +弥散 δ) 相剧烈生长的缘故。

锌浴中铜含量的增加会增加锌渣的形成。当锌浴中同时含铜和铝时，两者会互相抵消对方所起的作用。

6. 镉

锌浴中镉的存在，可促进钢基体与锌浴的反应。当镉含量 w_{Cd} 为 0.1%~0.5% 时，能促进锌花的形成与长大。锌浴中的镉会增加铁锌金属间化合物层的厚度，从而增加镀层的脆性。锌浴中镉含量的增加也相应地会增加铁的溶解速率。镉可改善镀层的抗大气腐蚀性能。

锌浴中一定含量的镉将显著促进镀层 ζ 相的生长，同时抑制 δ 相的生长。当锌浴中的镉含量 w_{Cd} 低于 0.6% 时，对镀层结构无影响，但厚度略有增加；当镉含量 w_{Cd} 为 0.8%~1.0% 时，合金层生长变得不规则， ζ 相和 δ 相厚度波动很大，且 δ/ζ 相界面不平坦， η 相内及 ζ 相晶粒间有少量镉的析出物。当镉含量 w_{Cd} 增至 1.3%~2% 时，合金层的结构变化很大， ζ 相厚度明显增大且呈柱状， δ/ζ 相界面呈明显“锯齿”状。当 w_{Cd} 超过 2% 时， δ 相完全消失，镀层厚度剧增，主要是由于外层相 (η +弥散 δ) 增厚所造成的。

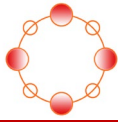
7. 锆

锆是通过某些含锆矿物冶炼锌时存留于锌锭中的。锌浴中含有微量锆会加快铁锌之间的互扩散速度和热浸锌镀层总的生长速度，增加 ζ/η 界面的不稳定性，使锌浴非常容易穿透到 ζ 相层中，因此增强了含硅钢中本来就存在的活性。研究发现，无论活性钢或非活性钢，当锌浴中锆含量 w_{Zr} 超过 0.08% 时，会促进铁锌互扩散及整个镀层的生长速率。但锌浴中同时还含有铝时，当非活性钢浸入此锌浴，锆仍将促进整个镀层的生长，同时会抑制 δ 相的生长；而当活性钢浸入此锌浴，锆的存在有利于增强铝对铁锌反应的抑制作用。

8. 镍

研究表面，在热浸镀锌浴中加入镍的含量 w_{Ni} 为 0.04%~0.12%，能起到减缓或消除含硅活性钢的圣德林效应的作用，降低铁锌反应速率，消除活性钢镀锌时 ζ 相的异常生长，使镀层黏附性提高、镀层表面形成连续的 η 相自由锌层，从而使其外观保持光亮。研究发现，在 η 相与 ζ 相界面间有富镍层存在，且随浸镀时间的延长，镍含量增加。显然，在 η/ζ 界面处的富镍层阻滞了铁、锌原子经 ζ 层的互扩散，导致铁锌合金层生长减慢。但对于高硅钢（硅含量 w_{Si} 大于 0.25%），锌浴中镍的加入对抑制 ζ 相异常生长的效果不大。

锌浴中加镍还可以提高镀液的流动性，使镀件提出锌浴时表面锌可更快流回锌浴，从而降低锌耗，减少镀层表面滴瘤及流痕等缺陷的出现，使镀层更平滑均匀。但是，锌浴中镍含



量 w_{Ni} 超过 0.06% 后, 会产生 Fe-Zn-Ni 三元 Γ_2 相锌渣, 使锌渣量增多, 并可能附着于镀层表面而出现颗粒。

9. 镁

在含硅活性钢热浸镀锌时, 锌浴中加镁是基于下列原因: 镁与硅能生成稳定的镁硅化合物, 加入少量的镁即可降低锌合金熔点。镁的这些特性可通过形成镁硅化合物, 以取代铁硅化合物的形成而直接抑制铁锌反应, 或通过降低合金熔点起到间接抑制作用。

M. Memmi 等采用 w_{Mg} 为 0.1%~0.2% 的锌浴对 w_{Si} 为 0.18%~0.25% 的低碳钢热浸镀锌的结果表明, 加镁后可控制镀层的生长, 增加锌浴的流动性, 允许降低热浸镀锌温度且不降低生产率。

早期的研究认为, 锌浴中 w_{Mg} 为 0.6% 会使镀层增厚, 但镁量进一步增加可使镀层厚度减小; 低碳钢在 w_{Mg} 为 0.3% 的锌浴中热浸镀锌时, 会使活性大大增加, 因而得到较差的镀层外观。为此, J. Mackowiak 等认为, 加镁有助于改善镀层性能, 但由于镀层外观质量不仅与锌浴中镁含量有关, 也与镀锌钢材的成分有关, 因此, 必须仔细控制镁的添加量, 才能达到效果。

10. 锰

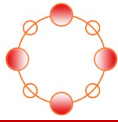
锌浴中 w_{Mn} 为 0.5% 时, 锰元素进入整个金属间化合物层, 特别是 ζ 相中, 影响 δ/ζ 界面的扩散, 促进均匀致密的 δ 相和 ζ 相的生长。当锰含量 w_{Mn} 为 1.5%~5% 时, 能提高镀层耐蚀性、黏附性和成形加工性能

试验结果表明, 含硅活性钢在 w_{Mn} 约为 0.5% 的锌浴中热浸镀, 金属间化合物层厚度增长速度比在常规热浸镀锌中小得多。含硅活性钢在 450°C、 w_{Mn} 为 1% 的锌浴中热浸镀 9min, 其镀层显微组织与非活性钢镀层组织相类似。从热力学角度分析, 由于铁硅化合物和锰硅化合物的吉布斯形成自由能不同, 锰与硅的结合力大于铁与硅的结合力, 所以, 锰硅化合物易于沉淀析出。对于含硅活性钢, 在开始热浸镀时, 钢中的硅与锌浴中的锰结合并不会导致钢基体表面附近硅饱和层的出现。因此, 当含硅活性钢热浸镀时, 铁锌金属间化合物层能在钢基体上以非活性方式生长, 从而消除钢中硅含量对镀层超厚生长的影响。

11. 铋

在常规热浸镀锌中, 通常在锌浴中加入一定量的铅, 以增加锌液的流动性, 减少当镀件从锌浴中提出后在镀件表面的锌黏附量。由于铅对环境的污染性, 已被逐渐限制使用, 因此, 提出了在锌浴中加铋以取代铅的热浸镀锌铋合金技术。

S. K. Kim 等研究了在锌浴中加入铋和铝 (w_{Bi} 为 0.1, w_{Al} 为 0.025%~0.05%) 的热浸镀锌过程, 发现明显改善了锌浴的流动性, 减少了锌渣和锌灰, 降低了锌耗, 得到了光亮的镀



层。R. Fratesi 等则研究了热浸镀锌铋合金，发现对于硅含量 w_{Si} 大于 0.05% 的低碳钢，能有效控制铁锌反应活性，对于硅含量 w_{Si} 小于 0.05% 的钢，可得到组织更密实的镀层。不过，J. Perderson 的研究得到了不同的结论：在不同镍含量的锌浴中添加铋，对镀层厚度和组织无明显影响。

现有研究工作表明，除了肯定铋能增加锌液的流动性外，对于铋在镀层金属间化合物中的分布、作用方式、对镀层生长规律的影响仍未明了，尚需做进一步的研究。

12. 钛

钛是一种高钝态性金属，并具有强的钝态稳定性，当其暴露在大气或水溶液中时，可形成一层稳定性好、结合力强、保护性优良的 TiO_2 氧化膜，使镀层处于钝化状态。这层膜还具有很好的自愈性，当受到腐蚀破坏后，钝化膜可以很快自行修复。

研究表明，在热浸镀纯锌浴中加入一定量的钛 ($w_{Ti} \leq 0.1\%$)，能不同程度地抑制含硅钢 (w_{Si} 为 0.04%~0.18%) 热浸镀锌的反应活性，使 ζ 相变得稳定，同时促进连续致密的 δ 相增厚；随着锌浴中钛含量的增加，合金相层逐渐减薄。当锌浴中钛的添加量 w_{Ti} 为 0.03%~0.05% 时，能完全抑制 w_{Si} 为 0.09% 钢在常规热浸镀锌时的圣德林效应。但对于 w_{Si} 为 0.36% 的钢，钛的作用不明显。当锌浴中钛的添加量 $w_{Ti} \geq 0.05\%$ 时， w_{Si} 为 0.04%~0.36% 的含硅钢的热浸镀层在 η 相层中都出现 Γ_2 粒子， Γ_2 相粒子晶核通过吸收 η 相中的钛原子和 ζ 相前沿溶解出来的铁原子而长大，并随锌浴中钛含量和浸镀时间的增加而增加和长大。

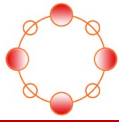
腐蚀试验结果表明，热浸镀锌钛合金镀层的腐蚀速率小于纯锌镀层，其极化电阻和交流阻抗增大，腐蚀电流密度减小，耐蚀性提高。

13. 稀土

稀土 (RE) 具有很高的化学活性和较大的原子半径，常用于热浸镀锌的稀土元素有铈、镧等。

稀土元素加入锌浴中后，其中部分稀土将与氧化锌发生氧化还原反应，置换出锌而形成稀土氧化物悬浮于锌浴的表面，这层悬浮物阻碍了锌液与空气之间的接触，进而保护锌不被氧化，减少了锌的氧化损失。稀土能够降低液浴的表面张力、减小润湿角、降低锌浴的黏度、提高锌浴的流动性。镀浴表面张力的降低，使形成晶核的临界尺寸降低，形核核心增加，为合金结晶提供异质晶核；而那些未成为异质晶核的稀土，富集在合金结晶前沿，抑制凝固过程中的晶粒生长，从而细化热浸镀锌层组织。

稀土能提高热浸镀锌层的耐蚀性。有研究认为，稀土的加入使镀层腐蚀电位正移，腐蚀电流减小，从而提高其耐电化学腐蚀性能。纯锌镀层腐蚀产物以 ZnO 为主，其膜层疏松，且导电性较好，不能有效地抑制腐蚀的进行，而添加稀土后的镀层腐蚀产物为 $ZnCl \cdot Zn$



(OH)₂，膜层较致密，导电性较差，故能有效地抑制腐蚀反应的进行。稀土金属是表面活性元素，有富集表面的倾向并且形成致密而均匀的氧化层。这些氧化层可以作为扩散的屏障进而延缓镀层的氧化与腐蚀过程。

稀土的添加量并非越多越好，必须控制在一定范围内。有研究者研究了在锌浴中添加不同含量稀土对热浸镀锌层耐蚀性的影响。结果表明，当锌浴中稀土含量 w_{RE} 为 0.1% 时，可获得最佳的镀层耐蚀性和外观质量；当稀土含量 w_{RE} 大于 0.2% 时，则可能使大量稀土复合相偏聚于晶界，降低镀层耐蚀性和加速对锌锅的侵蚀。

14.其他

锌浴中含银会促进镀层生长，从而获得较厚的镀层，并具有较好的耐蚀性。锌浴中含铬、钒或锆，均可抑制铁锌反应。它们会在 ζ 相顶端或 ζ /液相锌界面形成三元化合物，阻碍 ζ 相生长，使 ζ 相减薄，并使 ζ /液态锌界面更平滑。