

文章编号: 1004-0609(2006)02-0268-05

固相 Ni 在液相 Zn 中的溶解机制^①

孔 纲, 卢锦堂, 许乔瑜

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘 要: 通过研究固相 Ni 在静止的液相 Zn 中的溶解行为, 建立了自然对流下的溶解速率模型, 确定了不同温度下 Ni 在液相 Zn 中的溶解控制步骤。结果表明: 450 °C 时固相 Ni 在液相 Zn 中的溶解由界面反应及溶质原子在合金相层中的扩散等因素控制; 550 °C 和 650 °C 时, 溶质 Ni 原子通过液相 Zn 中浓度边界层的扩散为溶解的主要控制机制; 650 °C 时, γ 相从合金层中剥离加速了 Ni 在液相 Zn 中的溶解。

关键词: 固相 Ni; 液相 Zn; 溶解; 扩散

中图分类号: T 174.4

文献标识码: A

Dissolution mechanism of solid nickel in liquid zinc

KONG Gang, LU Jin-tang, XU Qiao-yu

(School of Materials Science and Engineering,

South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The dissolution behavior of solid nickel in static liquid zinc was studied and a natural convection model considering intermetallic compound layers formation was established to determine the rate-determining step of dissolution rate of solid nickel in liquid zinc. The results show that the dissolution process is governed by a mixed control mechanism involving diffusion of nickel atom in Ni-Zn alloy layers and the chemical reaction between solid nickel and liquid zinc at 450 °C. At above 550 °C, the dissolution rates are controlled by diffusion of nickel atom across a concentration boundary layer in liquid zinc, and the dissolution process seems to be accelerated as γ phase peeled off at 650 °C.

Key words: solid nickel; liquid zinc; dissolution; diffusion

金属与液相 Zn 的反应在材料表面处理及冶金过程经常遇到, 如钢铁热浸镀锌、熔锌槽材料的选择、含高熔点金属的锌基合金熔炼等。对于固态金属在液相 Zn 中的反应、溶解动力学等方面, 已有不少的研究报道, 如 Fe 在液相 Zn 中的溶解扩散^[1]、Co 与 Zn 中的反应动力学^[2]以及液相 Zn 中 Cu 的溶解^[3]等, 这些研究的基本结论均为: 固相金属在液相中的溶解速率主要由液相中溶质的扩散所控制。对于 Ni-Zn 系, Dybkov 等^[4]对固态扩散下 Ni/Zn 界面上 γ 和 δ 相层的生长进行了研究。对于固相 Ni 在液相 Zn 中的溶解方面的研究尚未见报道。

近年来, Zn-Ni 合金作为实施 Technigalva 技

术的关键合金材料, 在批量热镀锌中已取得了广泛应用^[5]。另外, Zn-Ni 合金作为阳极材料在 Zn-Ni 合金电沉积技术^[6]的应用, 均涉及到固相 Ni 在液相 Zn 中溶解的问题。本文作者对自然对流条件下固相 Ni 在液相 Zn 中的溶解过程进行研究, 建立带有金属间化合物层生长的固相 Ni 在液相 Zn 中的溶解模型, 并探讨其溶解机制。

1 实验

实验材料采用含 99.5% Ni(质量分数)的圆柱形镍丝试样, 原始直径为 1.000 mm; 纯锌采用

① 收稿日期: 2005-06-20; 修订日期: 2005-11-14

作者简介: 孔 纲(1971-), 男, 讲师, 博士

通讯作者: 孔 纲, 电话: 020-85511540; E-mail: konggang@scut.edu.cn

99.995% 锌锭。两组实验在 SG2-1.5-6 型坩埚电阻炉中分别进行, 将 100 g 纯 Zn 置于 30 mL 刚玉坩埚中, 加热并将熔体温度分别恒定在 450、550 和 650 ℃。取 50 mm 长镍丝试样, 经表面脱脂后浸入 80 ℃ 溶剂 (ZnCl₂+NH₄Cl) 中, 取出烘干后立即插入并固定于已恒温熔体中, 插入深度为 30 mm。一定时间后, 其中一组实验是将浸 Zn 后的镍丝取出并迅速水冷。用读数显微镜测量附有镀锌层的镍丝试样中部及下部(距镍丝底部 20 mm 和 10 mm 处)的直径变化; 另一组实验则是将坩埚连同镍丝试样及熔体一起淬水冷却, 在距小锭底部 15 mm 处的横截面上取金相试样、镍丝位于试样中心。用带刻度目镜的金相显微镜及 SEM 观察合金相层生长情况, 用 EDS 分析相层分析, 并根据 δ 相、γ 相层(包括 γ 及 γ₁) 和 β 相的成分范围(质量分数) 分别为 10%~11%、14%~25% (其中 γ 为 14%~20%, γ₁ 为 20%~25%) 和 45%~52%^[4, 10], 来确定合金层的相组成。

2 结果与讨论

2.1 Ni 试样在液相 Zn 中的直径变化

本研究涉及的有关物理量数据见表 1。图 1 所示为不同温度下浸 Zn 一定时间后 Ni 试样中部及下部直径的变化。由图可见, 浸入 450 ℃ 锌浴中的 Ni 试样直径随时间增加先增加而后减小; 而浸入 550 和 650 ℃ 锌浴中的 Ni 直径随时间增加而逐渐减小。这表明 Ni 试样浸入 450 ℃ 锌浴初期时表面形成的金属间化合物层厚度会大于被溶解的金属间化合物层与 Zn/Ni 反应消耗的镍层厚度之和, 故带有镀锌层的 Ni 试样直径会大于原始试样。从图 1 中还可看到, Ni 浸入 450~650 ℃ 液相 Zn 时, 试样中部直径减小得比下端更快。表明浸入锌浴中的 Ni 试样中部的溶解速率比下端大。这种

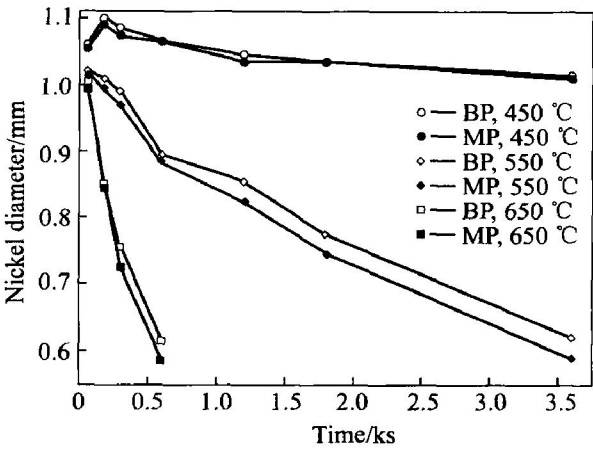


图 1 不同温度液相锌中 Ni 试样不同部位直径随时间的变化

Fig. 1 Variation of reacted nickel diameter as function of reaction time in liquid zinc under different temperatures (BP—Bottom part; MP—Middle part)

现象正是由于液固界面液相区域存在密度梯度而引起的自然对流造成的^[15]。自然对流的程度可由浮力系数 Δρ 来表达, 浮力系数 Δρ 越大, 则自然对流越强烈。定义浮力系数 Δρ 为^[12]

$$\Delta\rho=\frac{\rho_s-\rho}{\rho} \tag{1}$$

由表 1 中有关的密度数据求得不同温度下 Ni 浸入液相 Zn 中的浮力系数 Δρ, 见表 2。由表 2 可见, 温度越高, Δρ 越大, 则自然对流越强烈。故在本实验条件下考虑 Ni 在液相 Zn 中的溶解机制, 实际上是自然对流条件下的溶解机制。

2.2 自然对流条件下质量传输准数方程

根据相似性原理, 自然对流条件下圆柱体模型质量传输的准数方程可由自然对流换热的准数方程^[8] 类比获得, 与直接实验获得的准数方程^[12] 基

表 1 有关物理量数据

Table 1 Values of physical properties

Temperature/ ℃	Saturated concentration of Ni in melt, w _s / %	Density of Ni, ρ _s / (kg·m ⁻³)	Density of δ phase, ρ _δ / (kg·m ⁻³)	Density of γ phase, ρ _γ / (kg·m ⁻³)	Density in melt, ρ _l / (kg·m ⁻³)	Density in melt saturated nickel, ρ _s / (kg·m ⁻³)	Viscosity of liquid zinc, μ/ (N·s·m ⁻²)	Diffusion coefficient of nickel in melt, D/ (m ² ·s ⁻¹)
450	0.32	8 900	7 060	7 800	6 522	6 528	3.42×10 ⁻³	1.82×10 ⁻⁹
550	1.49	8 900	7 060	7 800	6 428	6 455	2.64×10 ⁻³	2.90×10 ⁻⁹
650	3.83	8 900	7 060	7 800	6 333	6 404	2.16×10 ⁻³	3.86×10 ⁻⁹
Reference	[7]	[8]	[9]	[10]	[7, 11]	[7, 12]	[13]	[14]

表 2 不同温度下 Ni 在锌浴溶解时的浮力系数

Table 2 Buoyancy coefficient ($\Delta\rho$) for dissolution of Ni in liquid Zn

Temperature/ °C	$\Delta\rho$
450	9.20×10^4
550	4.20×10^3
650	1.12×10^2

本一致, 可表示为

$$S_h = 0.13(G_{r_m} \cdot S_c)^{1/3} \quad (2)$$

式中 S_h 、 G_{r_m} 和 S_c 分别对应于质量传输的 Sherwood 数、Grashof 数和 Schmit 数。

由式(2)可推得质量传输系数 k_m 为

$$k_m = D\left(\frac{S_h}{l}\right) = 0.13(gD^2 \frac{\rho_s - \rho}{\mu})^{1/3} \quad (3)$$

式中 k_m 为质量传输系数, m/s, 即自然对流条件下固液界面上单位浓度差时固相溶质的质量通量; l 为浸入液相中的试样高度, m; g 为重力加速度, m/s^2 。显然, 此式的建立在自然对流下溶解由质量传输控制的条件下, 质量传输系数 k_m 仅由液相 Zn 的有关物理量所决定, 并不考虑固相金属表面生成的金属间化合物层的影响。

2.3 固相 Ni 在液相 Zn 中的溶解速率方程

SEM 观察及 EDS 分析结果表明, Ni 浸入 450 °C 液相 Zn 中会形成 δ 相和 γ 相层(见图 2(a)); 浸入 550 °C 和 650 °C 液相 Zn 时, 仅形成 γ 相, 但此时 γ 相表现为两种形貌, 本文标示为 γ 和 γ_1 层, 由于液相 Zn 温度高, 在固液界面附近存在的富 Ni 液相层在冷却过程中析出 δ 相粒子(见图 2(b)、(c)), 且温度越高, 该富 Ni 液相层中的 Ni 浓度越高, δ 相析出的量越多。

固相金属在液相金属中溶解时, 根据质量守恒定律, 可推出其的溶解速率方程为^[12]

$$\frac{dw}{dt} = k_d \frac{S}{V} \left(\frac{\rho_s}{\rho} w_s - w \right) \quad (4)$$

式中 S 为固/液界面面积; V 为熔体体积; $\frac{dw}{dt}$ 为熔体内溶质质量分数 w 随时间变化速率, 即对应于固相 Ni 在液相锌中的溶解速率; k_d 为溶解速率常数, 当溶解由固相金属在液相中的质量传输所控制时, k_d 即为 k_m ^[12]。

由图 2 可见, Ni 在液相 Zn 中的溶解过程中, 固/液界面会形成金属间化合物层。由 Ni 试样直径减少的 Ni 消耗的一部分作为固相金属溶质进入液

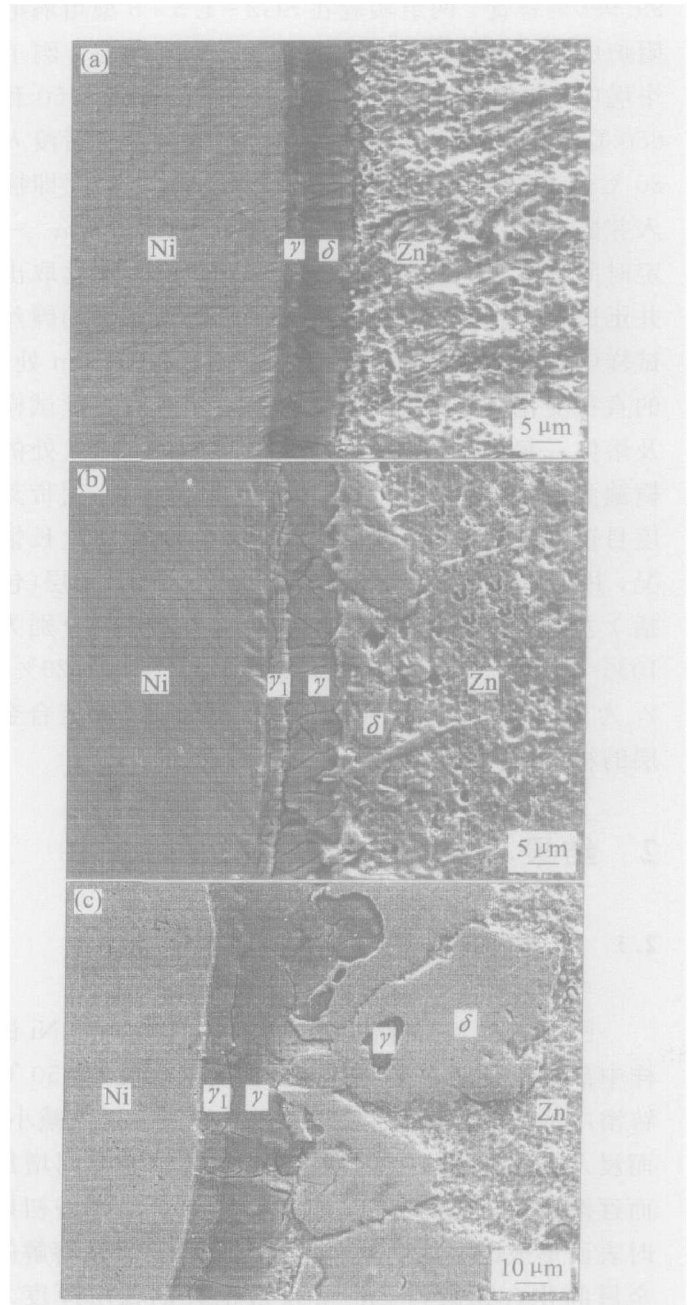


图 2 Ni 浸入不同温度下 Zn 浴中 300 s 形成 Ni-Zn 合金层的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photos of Ni-Zn phase layers in liquid zinc at different temperatures for 300 s

(a) -450 °C; (b) -550 °C; (c) -650 °C

相, 另一部分留在金属间化合物层中, 其溶解示意图见图 3。由图可见, Ni 试样的消耗总量 m_s 为

$$m_s = \rho_s \pi h (r_0^2 - r^2) \quad (5)$$

式中 h 为浸入液相 Zn 中的试样高度, m; r_0 和 r 分别为 Ni 试样的原始半径和当前半径值, m。

由于 δ 相和 γ 相层中平均 Ni 含量约为 10% 和 20%^[4, 10]。 δ 相、 γ 相层中含 Ni 量 m_δ 、 m_γ 分别为

$$m_\delta = 0.1 \rho_s \pi h x (2r + 2y + x) \quad (6)$$

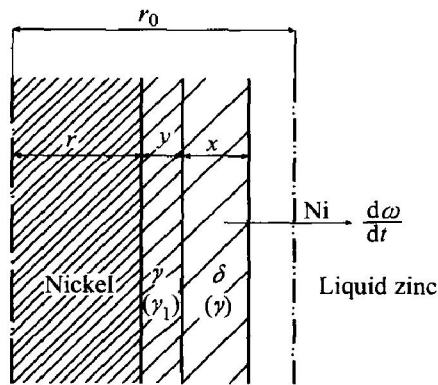


图 3 Ni 在液相 Zn 中溶解示意图

Fig. 3 Schematic illustration of nickel

$$m_{\gamma}=0.2\rho_{\gamma}h\gamma(2r+\gamma) \tag{7}$$

式中 m_{δ} 和 m_{γ} 分别为 δ 相和 γ 相层含 Ni 量, kg;
 x 和 y 分别为 δ 相和 γ 相层的厚度, m。

将式(5)减去式(6)和(7), 即可得到进入液相 Zn 的 Ni 量 $m(\text{Ni})$:

$$m(\text{Ni})=\pi h[\rho_{\text{s}}(r_0^2-r^2)-0.1\rho_{\text{x}}(2r+2\gamma+x)-0.2\rho_{\text{y}}(2r+\gamma)] \tag{8}$$

故液相中 Ni 的质量分数 w 为

$$w=\frac{100m(\text{Ni})}{m_0+m(\text{Ni})} \tag{9}$$

式中 m_0 为锌熔体原有质量, kg。
由于 r 、 x 、 y 均为时间 t 的函数, 则

$$\frac{dw}{dt}=\frac{\partial m(\text{Ni})}{\partial r}\cdot\frac{dr}{dt}+\frac{\partial m(\text{Ni})}{\partial x}\cdot\frac{dx}{dt}+\frac{\partial m(\text{Ni})}{\partial y}\cdot\frac{dy}{dt} \tag{10}$$

通过数学求导可得:

$$\frac{\partial w}{\partial r}=\frac{-200\pi h m_0 R}{[m_0+m(\text{Ni})]^2} \tag{11}$$

式中 $R=\rho_{\text{s}}r+0.1\rho_{\text{x}}x+0.2\rho_{\text{y}}y$

$$\frac{\partial w}{\partial x}=\frac{-200\pi h m_0 X}{[m_0+m(\text{Ni})]^2} \tag{12}$$

式中 $X=0.1\rho_{\text{s}}(r+x+y)$

$$\frac{\partial w}{\partial y}=\frac{-200\pi h m_0 Y}{[m_0+m(\text{Ni})]^2} \tag{13}$$

式中 $Y=0.1\rho_{\text{x}}x+0.2\rho_{\text{y}}(x+y)$

将固/液界面表面积 $S=2\pi rh$, 液相 Zn 的体积 $V=\frac{m_0+m(\text{Ni})}{\rho}$, 连同式(9)~(13)代入式(4)并整理后得溶解速率常数 k_d 的表达式为

$$k_d=\frac{-100m_0\left[R\cdot\frac{dr}{dt}+X\cdot\frac{dx}{dt}+Y\cdot\frac{dy}{dt}\right]}{r\left\{\rho_{\text{s}}w_{\text{s}}[m_0+m(\text{Ni})]-100\rho m(\text{Ni})\right\}} \tag{14}$$

式中 液相 Zn 质量 m_0 为 0.1 kg; Ni 试样浸入高度 h 为 0.03 m, r 、 x 、 y 数据由实验测出; (dr/dt) 、 (dx/dt) 和 (dy/dt) 可经曲线拟合求得, 其它物理量见表 1。550 ℃和 650 ℃下 δ 相不出现, 则对式(14)进行了必要修正, 将式中所涉及的 δ 相用 γ 相代替、 γ 相用 γ_1 相代替, γ 相和 γ_1 相层中平均含 Ni 含量分别为 17% 和 22%^[4, 10]。将有关数据分别代入式(3)和式(14), 即可求出 450~650 ℃下 k_d 与 k_m , 结果见表 3。

表 3 不同温度下固相 Ni 在液相 Zn 中的溶解速率常数与质量传输指数

Table 3 Dissolution rate contant(k_d) and mass transfer coefficient(k_m) of solid nickel into liquid zinc at different temperatures

$\theta/\text{℃}$	t/s	$r/\mu\text{m}$	$x/\mu\text{m}$	$y/\mu\text{m}$	$-(dr/dt)/(\text{nm}\cdot\text{s}^{-1})$	$(dx/dt)/(\text{nm}\cdot\text{s}^{-1})$	$(dy/dt)/(\text{nm}\cdot\text{s}^{-1})$	$k_d/(\text{nm}\cdot\text{s}^{-1})$	$k_m/(\text{nm}\cdot\text{s}^{-1})$
450	180	0.495	5	2	5.85	10.10	4.31	2 150	5 700
	300	0.492	6	3		7.75	3.03	2 230	
	600	0.488	6	4		5.44	1.88	2 310	
	1 200	0.479	11	6		3.82	1.16	2 370	
	1 800	0.466	14	6		3.11	0.88	2 400	
	3 600	0.447	24	8		2.18	0.55	2 440	
550	180	0.477	4	2	133.0	2.90	5.96	12 100	12 300
	300	0.468	5	3		0.70	4.62	12 100	
	600	0.409	8	4		8.27	3.27	12 200	
	1 200	0.343	15	6		5.51	1.89	12 300	
	1 800	0.258	25	10		4.26	1.33	12 500	
650	60	0.467	7	3	829.0	7.20	23.80	38 200	20 200
	180	0.385	9	5		42.10	14.40	38 500	
	300	0.328	14	6		36.40	11.40	38 700	
	600	0.252	27	10		30.00	8.26	39 200	

2.4 溶解速率控制步骤的分析

能与液相金属反应形成合金相层的固相金属在液相金属中的溶解,通常包含以下步骤:1)在固相金属与合金相层界面上的反应;2)合金相层中的扩散及生长;3)合金相层与液相金属间的界面反应;4)固相金属原子通过固液界面附近的浓度边界层的质量传输。通常溶解速率可能由上述一个或几个步骤控制。对溶解速率常数 k_d 与质量传输系数 k_m 进行比较,当 k_d 非常接近或等于 k_m 时,则第4步为溶解速率的控制步骤;若 k_d 小于 k_m 时,则第1~3步中的一个或几个可能起主要作用。

由表3结果可见,在450℃时, k_d 小于 k_m ,表明此温度下的溶解机制是由界面反应和合金相层中的扩散为主要控制机制。

在550℃时, k_d 等于 k_m ,表明Ni在液相Zn中的溶解速率主要由Ni原子通过液相Zn中浓度边界层的扩散所决定,金属间化合物层的形成及生长并不会阻碍溶解。

在650℃时, k_d 大于 k_m 。表明此温度下溶解速率的控制步骤也是由溶质Ni原子通过液相Zn中浓度边界层的质量传输决定。出现 k_d 比理论计算值 k_m 大的原因可能是由于在高温下合金相层产生剥离从而加速了Ni原子在液相Zn中的扩散。由图2(c)可见,在650℃高温下, γ 相界面极不平整,凸缘部分溶解过程容易脱落, γ 相层附近除了冷却过程中析出的 δ 相粒子外,还存在 γ 粒子,这种粒子应该是浸锌时从 γ 相层上剥离出来的,这种剥离将加速Ni在液相Zn中的溶解,这是溶解模型中未能考虑到的因素。

REFERENCES

- [1] Giorgi M L, Durighello P, Nicolle R, et al. Dissolution kinetics of iron in liquid zinc[J]. J Materials Science, 2004, 39(18): 5803 - 5808.
- [2] Duchenko O V, Vereshchaka V M, Dybkov V I. Phase formation and reaction kinetics in Co-Zn diffusion couples[J]. Journal of Alloy Compounds, 1999, 288: 164 - 169.
- [3] Sørensen O B, Maahn E. The reaction between copper and liquid zinc[J]. Metal Science, 1976, 11: 23 - 26.
- [4] Dybkov V I, Duchenko O V. The homogeneity ranges of δ and γ phase of Ni-Zn system grown by the reaction couple method[J]. Journal of Phase Equilibria, 1998, 19(5): 434 - 440.
- [5] 卢锦堂, 陈锦虹, 许乔瑜, 等. 锌浴加镍对热镀锌层组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(4): 87 - 100.
- LU Jin-tang, CHEN Jin-hong, XU Qiao-yu, et al. Influence of adding Ni in zinc bath on the microstructure of hot dip galvanized coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(4): 87 - 100.
- [6] 郭领军, 李贺军, 李克智, 等. 电镀用锌镍合金阳极的研制及应用[J]. 铸造, 2002, 51(9): 554 - 556.
- GUO Ling-jun, LI He-jun, LI Ke-zhi, et al. Research and practice on Zn-Ni alloy anode used in electroplating[J]. Foundry, 2002, 51(9): 554 - 556.
- [7] Nash P, Pan Y Y. The Ni-Zn system[J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1987, 8(5): 422 - 429.
- [8] 沈颐身, 李保卫, 吴懋林. 冶金传输原理基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 292.
- SHENG Yi-shen, LI Bao-wei, WU Mao-ling. Basic Theory of Metallurgical Transfer[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2000. 292.
- [9] Critchley J K, Denton S. The crystal structure of δ -Ni-Zn[J]. Journal of Institute Metals, 1971, 99: 26 - 99.
- [10] Vassilev G P, Acebo T G, Tedenac J C. Thermodynamic optimization of the Ni-Zn system[J]. J Phase Equilibria, 2000, 21(3): 287 - 300.
- [11] Crawley A F. Densities and viscosities of some liquid alloys of zinc and cadmium[J]. International Metal Review, 1974, 19: 32 - 48.
- [12] Ishida T. Rate of dissolution of solid nickel in liquid Tin under static conditions[J]. Metallurgy Transactions, 1986, 17B(2): 281 - 289.
- [13] Dell S ó, Chales J, Vlot M, et al. Modelling of iron dissolution during hot dip galvanizing of strip steel[J]. Materials Science and Technology, 2004, 20(2): 251 - 256.
- [14] Roy A K, Chhabra R P. Prediction of solute diffusion coefficients in liquid metals[J]. Metallurgy Transactions A, 1988, 19A(2): 273 - 279.
- [15] Shiah S W, Yang B C, Cheung F B, et al. Natural convection mass transfer along a dissolution boundary layer in an isothermal binary metallic system[J]. Inter Journal of Heat and Mass Transfer, 1998, 41(23): 3759 - 3769.

(编辑 陈爱华)