

# Der Angriff von eisengesättigten Zinkschmelzen auf Eisen

Gruppe c

Von Dietrich Horstmann in Düsseldorf

Nr. 291

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung; Abhandlung 573

Bericht Nr. 2 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute und der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung\*)

*Temperatur- und Zeitabhängigkeit des Zinkangriffs auf Eisen durch Bestimmung des Eisenverlustes und des Wachstums der verschiedenen Eisen-Zink-Legierungsschichten beim Eintauchen von Eisen in flüssiges Zink.*

Der Angriff von flüssigem Zink auf Eisen ist schon oft Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Trotz der vielen Arbeiten auf diesem Gebiet ist es aber bis jetzt noch nicht gelungen, die hier auftretenden Erscheinungen vollkommen aufzuklären. Nur so viel kann heute als gesichert angesehen werden, daß beim Angriff von flüssigem Zink auf Eisen die Temperatur und die Zeit die weitaus größte Rolle spielen, daneben aber, abgesehen von Legierungsbestandteilen im Eisen und im Zink, sicher noch Korngröße, Oberflächenbeschaffenheit, Spannungszustand und äußere Form des Eisens von Bedeutung sind. Die Temperatur- und Zeitabhängigkeit des Angriffs von flüssigem Zink auf Eisen ist eingehend von E. J. Daniels<sup>1)</sup>, H. Grubitsch<sup>2)</sup>, W. Püngel, E. Scheil und R. Stenkhoff<sup>3)</sup>, E. Scheil und H. Wurst<sup>4)</sup>, K. Rutewit<sup>5)</sup> sowie H. Bablik<sup>6)</sup> untersucht worden. Übereinstimmend haben alle diese Arbeiten einen ausgeprägten Höchstwert des Angriffs zwischen etwa 480 und 530° ergeben. Unterhalb 480 und oberhalb 530° gilt danach ein parabolisches Zeitgesetz für den Zinkangriff, das in beiden Temperaturbereichen dieselbe Temperaturabhängigkeit zeigt. Im Gebiet des größten Angriffs, um 500°, erfolgt der Angriff nach einem geradlinig verlaufenden Zeitgesetz. Der Übergang dieser beiden Angriffsarten, nach Scheil und Wurst<sup>4)</sup> als Angriffsart I und II bezeichnet, erfolgt nach den genannten Arbeiten stetig über eine gewisse Temperaturspanne hinweg.

An Deutungsversuchen für dieses unterschiedliche Verhalten des flüssigen Zinks gegenüber dem Eisen hat es bisher nicht gefehlt, doch widersprechen sich die verschiedenen Anschauungen hierüber teilweise sehr stark. Eingehende Gefügeuntersuchungen von Zinküberzügen, besonders von H. Bablik und Mitarbeitern<sup>7)</sup> bis <sup>10)</sup> sowie von H. Grubitsch und F. Brückner<sup>11)</sup> und E. Scheil und H. Wurst<sup>4)</sup>, haben bisher ebenfalls keine eindeutige Erklärung geben können.

## Versuchsdurchführung

Zur Untersuchung des Angriffs von flüssigem Zink auf Eisen wurde Weicheisen mit 0,01 % C, 0,002 % Si, 0,008 % Mn, 0,017 % P, 0,033 % S, 0,005 % N<sub>2</sub>, 0,11 % O<sub>2</sub> und Feinzink 99,995 verwendet. Wegen einer gleichmäßig ebenen und glatten Oberfläche wurden die Eisenproben von 10×10×50 mm<sup>3</sup> geschliffen und anschließend, um die Wirkung der durch die Kaltbearbeitung entstandenen Oberflächenverformung wieder aufzuheben, im luftleeren Raum

bei 700° geglüht. Ein geringer Zunderanlauf auf der Eisenoberfläche nach dem Glühen konnte durch kurzzeitiges Abbeizen in 10prozentiger Salzsäure mit Antimontrioxyd als Sparbeizzusatz kurz vor dem Versuch leicht entfernt werden. Auf diese Weise wurde der Einfluß von unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit und von Eigenspannungen weitgehend ausgeschaltet.

Zur Aufnahme der Zinkschmelze diente ein Sintertonerde-Tiegel mit einem Fassungsvermögen von etwa 3 kg, der in einen elektrisch beheizten Tiegelofen eingesetzt wurde. Die Temperatur der Zinkschmelze konnte über längere Zeiten auf Versuchstemperatur mit  $\pm 3^\circ$  gleichgehalten werden. Allgemein waren die auftretenden Temperaturschwankungen jedoch geringer. Eine Flußmitteldecke wurde nicht aufgebracht, doch wurde vor jedem Eintauchen einer neuen Eisenprobe etwas Ammoniumchlorid auf die Zinkbadoberfläche geworfen. Dadurch konnte einerseits eine Oxydation des Zinks an der Oberfläche weitgehend vermieden werden, zum anderen schlug sich ein Teil des sich verflüchtigenden Ammoniumchlorids auf der Oberfläche der zum Vorwärmen über der Zinkschmelze in den Ofen eingehängten Eisenproben nieder und wirkte beim späteren Eintauchen als Flußmittel. Somit wurde in jedem Falle eine metallisch reine Eisenoberfläche mit dem flüssigen Zink in Berührung gebracht. Die dabei gebildeten Zinkammoniumchlorid-Schlacken wurden von Zeit zu Zeit entfernt. Bei jeder Versuchstemperatur wurde die Zinkschmelze vor Beginn des Versuches durch längeres Eintauchen mehrerer Eisenproben mit Eisen gesättigt, und zwar wurden die Proben so lange eingetaucht, bis sich die ersten Hartzinkkristalle am Boden des Tiegels ansammelten. Dadurch konnte verhindert werden, daß sich der Eisengehalt der Zinkschmelze während einer längeren Versuchsreihe veränderte. Die Umsetzungen spielten sich also in allen Fällen zwischen klar gekennzeichneten Grenzphasen ab. Daß die Zinkschmelze an Eisen gesättigt war, entspricht den beim betrieblichen Verzinkungsvorgang herrschenden Verhältnissen.

Die Versuchsanordnung ist in Bild 1 wiedergegeben. Jeweils zwei Proben wurden gleichzeitig bei Versuchstemperaturen von 430, 440, 450, 470, 475, 480, 490, 495, 500, 510, 520, 530, 540 und 560° verzinkt, wobei die Tauchzeiten jeweils 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 300 und 900 min betrugen. Je eine der beiden Proben diente zur Bestimmung des Eisenverlustes, die andere zur metallographischen Untersuchung des Gefüges der Überzüge.

Die Bestimmung des Eisenverlustes gibt unmittelbar die Gesamtmenge des mit dem Zink umgesetzten Eisens an und stellt somit ein besonders einfaches Untersuchungsverfahren zur Bestimmung der Größe des Zinkangriffs dar. Hierfür wurden die Proben zur Entfernung der Eisen-Zink-Legierungsschichten und der darüberliegenden Reinzinkschicht in 10prozentiger Salzsäure abgebeizt und dann zurückgewogen. Ein Sparbeizzusatz zur Salzsäure erübrigte sich, wenn die Proben nicht allzu lange nach dem vollständigen Abbeizen des Zinküberzuges der Säure ausgesetzt waren.

Zur Gefügeuntersuchung wurden von den zweiten gleichzeitig verzinkten Proben Schiffe hergestellt, die in einer

\*) Vortrag in der Hauptversammlung des Gemeinschaftsausschusses Verzinken des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute und der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung am 26. September 1952 in Bad Homburg v. d. Höhe.

<sup>1)</sup> J. Inst. Metals 46 (1931) S. 81/96.

<sup>2)</sup> Angew. Chem. 49 (1935) S. 689/91.

<sup>3)</sup> Arch. Eisenhüttenw. 9 (1935/36) S. 301/04; vgl. Stahl u. Eisen 55 (1935) S. 1544.

<sup>4)</sup> Z. Metallkde. 29 (1937) S. 224/29; vgl. Stahl u. Eisen 57 (1937) S. 1082. — Z. Metallkde. 30 (1938) S. 4/7.

<sup>5)</sup> Korrosion u. Metallsch. 20 (1944) S. 203/06.

<sup>6)</sup> Bablik, H.: Das Feuerverzinken. Wien 1941.

<sup>7)</sup> Bablik, H., F. Götzl und R. Kukačka: Korrosion u. Metallsch. 18 (1942) S. 222/26.

<sup>8)</sup> Bablik, H., und F. Götzl: Korrosion u. Metallsch. 17 (1941) S. 128/30.

<sup>9)</sup> Bablik, H., F. Götzl und R. Kukačka: Korrosion u. Metallsch. 14 (1938) S. 168/72.

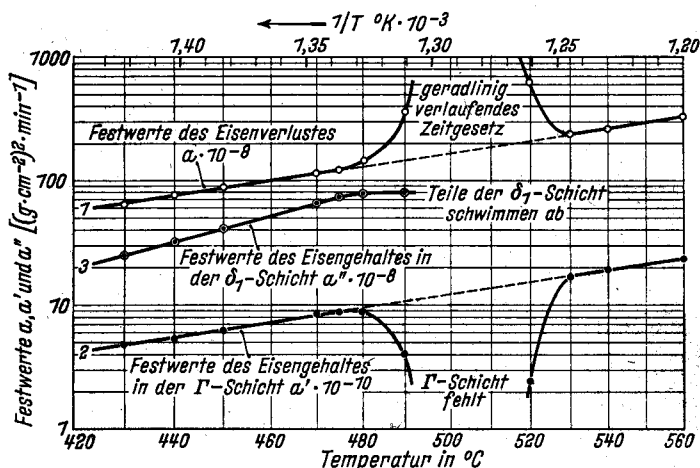
<sup>10)</sup> Bablik, H., F. Götzl und R. Kukačka: Korrosion u. Metallsch. 14 (1938) S. 350/52.

<sup>11)</sup> Korrosion u. Metallsch. 13 (1937) S. 254/60.



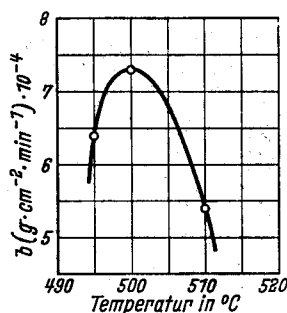
angaben zeigt sich, daß die Linienzüge für 450 und 530° einen parabelförmigen Verlauf aufweisen. Für das in den Temperaturgebieten unterhalb 490 und oberhalb 520° maß-

liegen die Werte bei dieser Darstellung in den Temperaturgebieten unterhalb 475 und oberhalb 530° auf einer durchgehenden Geraden. Das bedeutet, daß in diesen beiden



**Bild 3. Temperaturabhängigkeit der parabelförmig verlaufenden Festwerte des Eisenverlustes und der Eisengehalte in der  $\Gamma$ - und  $\delta_1$ -Schicht**

gebende parabolische Zeitgesetz gilt in Anlehnung an die Diffusionsgesetze die Gleichung  $m^2 = a \cdot t$ , wobei  $m$  den Eisenverlust,  $t$  die Zeit und  $a$  ein temperaturabhängiger Festwert (parabolischer Eisenverlust-Festwert) darstellt. Die aus



**Bild 4. Temperaturabhängigkeit der Eisenverlust-Festwerte  $b$  des geradlinig verlaufenden Zeitgesetzes**

linig verlaufender Eisenverlust-Festwert). Die nach dieser Gleichung berechneten geradlinig verlaufenden Eisenverlust-Festwerte  $b$  sind ebenfalls in *Tafel 1* wiedergegeben.

Die in *Tafel 1* für die Festwerte  $a$  und  $b$  angegebenen Zahlen sind in beiden Fällen temperaturabhängig. Trägt



440°      Bild 5 a      Bild 5 b  
Zinküberzüge in Abhängigkeit von der Temperatur  
Tauchzeit: 1 h (200 : 1)

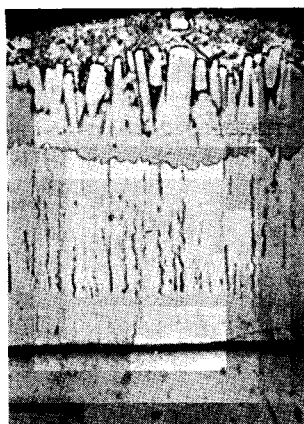


Bild 5 b 480°

man die parabolischen Eisenverlust-Festwerte  $a$  in einem logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit vom Kehrwert der Temperatur auf, so erhält man den in *Bild 3* (Linienzug 1) wiedergegebenen Verlauf. Wie das Bild zeigt,

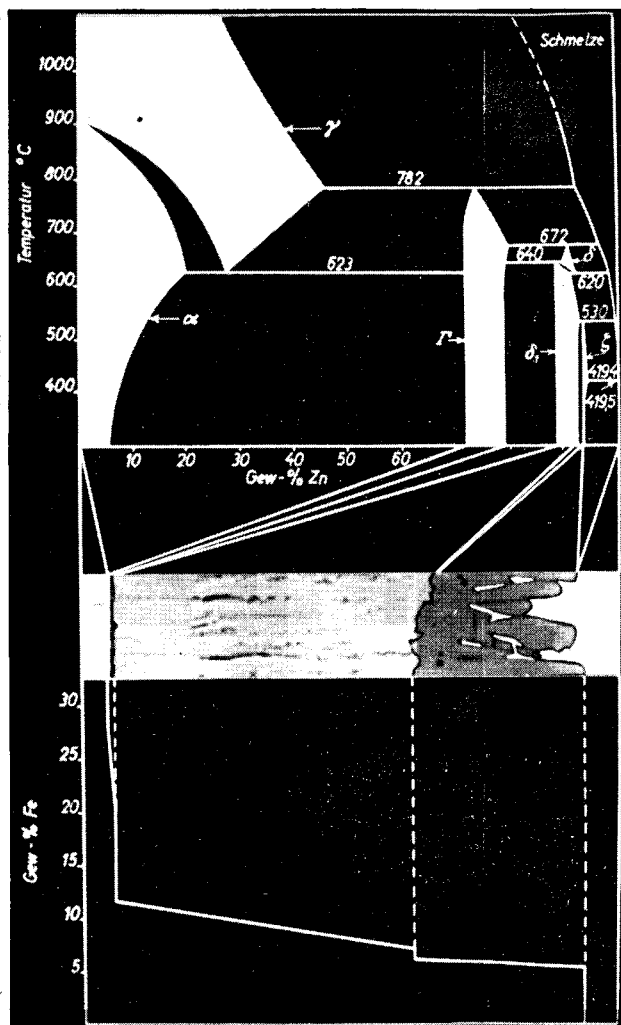


Bild 6. Zustandsschaubild Eisen—Zink, Zinküberzug und die in ihm auftretenden Konzentrationsverhältnisse (rd. 350 : 1)

Temperaturgebieten das gleiche Temperatugesetz gilt. Dasselbe Ergebnis wurde bereits von E. J. Daniels<sup>1)</sup> gefunden, während H. Grubitsch<sup>2)</sup> eine Temperaturabhängigkeit findet, bei der der Angriff mit der Temperatur verhältnismäßig zunimmt. Die bei den vorliegenden Versuchen, gefundene logarithmische Gerade läßt sich durch die Gleichung

$$a = A \cdot e^{-\frac{B}{T}}$$

wiedergeben. Hierin bedeuten  $\alpha$  den parabolischen Eisenverlust-Festwert,  $T$  die absolute Temperatur und  $A$  und  $B$  zwei von dem verwendeten Werkstoff abhängige Festwerte. Die nach dieser Gleichung berechneten Festwerte  $A$  und  $B$  ergeben sich zu  $A = 0,02$  und  $B = 7100$ . In den beiden Temperaturgebieten von 480 bis 490° und von 520 bis 530° macht sich der Übergang zum geradlinig verlaufenden linearen Zeitgesetz des Zinkangriffs in einer Abweichung der parabolischen Eisenverlust-Festwerte von diesem Temperaturgesetz bemerkbar. Die gefundenen Zahlen für die parabolischen Eisenverlust-Festwerte sind hier größer als die nach der Gleichung berechneten. Die parabolische Zeitabhängigkeit des Zinkangriffs bleibt aber in diesen beiden Temperaturgebieten erhalten.

Die Temperaturabhängigkeit der geradlinig verlaufenden Eisenverlust-Festwerte ist in *Bild 4* wiedergegeben. Auf-

fallenderweise zeigen die Zahlen dieser Festwerte bei etwa 500° einen Höchstwert.

Über die Ursachen der größeren parabolischen Eisenverlust-Festwerte bei Temperaturen zwischen 480 und 490° sowie zwischen 520 und 530° und für das Auftreten einer geradlinig verlaufenden Zeitabhängigkeit des Zinkangriffs soll später im Zusammenhang berichtet werden. Diese Erscheinungen lassen sich aus dem Gefügebau und dem Wachstum der sich während des Angriffs bildenden Eisen-Zink-Legierungsschichten erklären.

#### Der Gefügebau und das Wachstum der Eisen-Zink-Legierungsschichten

In den Bildern 5a und 5b sind die Gefüge von Zinküberzügen wiedergegeben, die durch einstündiges Tauchen bei 440 und bei 480° erhalten wurden. Dieser Aufbau der Eisen-Zink-Legierungsschichten ist kennzeichnend für Überzüge, die bei Verzinkungstemperaturen unterhalb 490° entstanden sind. In Bild 6 ist ein solches Gefüge mit den im Zustandsschaubild Eisen-Zink auftretenden Eisen-Zink-Verbindungen in Zusammenhang gebracht. Zugleich ist der Eisengehalt der Legierungsschicht in Abhängigkeit von der Entfernung von der Eisenoberfläche angegeben. In diesem Fall bestehen die Eisen-Zink-Legierungsschichten aus den Phasen  $\zeta$ ,  $\delta_1$  und  $\Gamma$ . Eine Schicht, die einem zinkgesättigten  $\alpha$ -Eisenmischkristall zugeordnet werden müßte, konnte bisher bei keiner Untersuchung, auch bei der vorliegenden nicht, festgestellt werden. Wenn also eine Schicht eines zinkgesättigten  $\alpha$ -Eisenmischkristalls überhaupt auftritt, ist sie sicherlich so dünn, daß sie sich der Beobachtung entzieht.

Bei den Temperaturen über 530° kann sich von den genannten drei Eisen-Zink-Legierungsschichten die  $\zeta$ -Schicht nicht mehr bilden, da diese Verbindung, wie sich aus dem Zustandsschaubild ergibt, bei diesen Temperaturen nicht mehr beständig ist. Die Eisen-Zink-Legierungsschichten bestehen hier, wie die Bilder 7a und 7b zeigen, nur aus den Verbindungen  $\Gamma$  und  $\delta_1$ . In den beiden Temperaturgebieten unterhalb 490 und oberhalb 520° bilden sich dickere, vollständig dichte Eisen-Zink-Legierungsschichten. Dagegen tritt bei Temperaturen von 495 bis 515° nur eine verhältnismäßig dünne, aber immer noch dichte Schicht auf, an die sich, wie die Bilder 7c und 7d zeigen, zur Zinkseite hin viele kleine, in Zink eingebettete Einzelkristalle der  $\delta_1$ -Phase anschließen. Während in dem bei 495° entstandenen Zinküberzug noch einzelne gut ausgebildete Kristalle der  $\zeta$ -Phase vorhanden sind (Bild 7c, oben), fehlen diese in Zinküberzügen, die sich oberhalb dieser Temperatur gebildet haben. Bemerkenswert ist ferner, daß in diesem Temperaturbereich von 495 bis 515° die  $\Gamma$ -Schicht nicht auftritt, obwohl diese Verbindungen bei diesen Temperaturen beständig sind.

Diese Beobachtung steht in Einklang mit Untersuchungen von E. Scheil und H. Wurst<sup>4)</sup> und H. Grubitsch<sup>2)</sup>, jedoch im Gegensatz zu H. Bablik und F. Götzl<sup>8)</sup>, die auch in diesem Temperaturbereich eine  $\Gamma$ -Schicht festgestellt haben wollen.

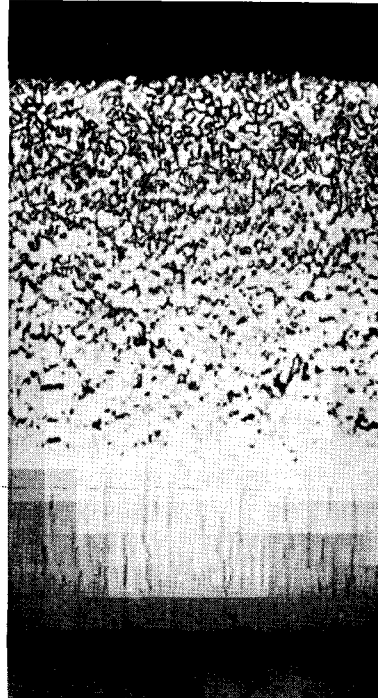


Bild 7a 520°

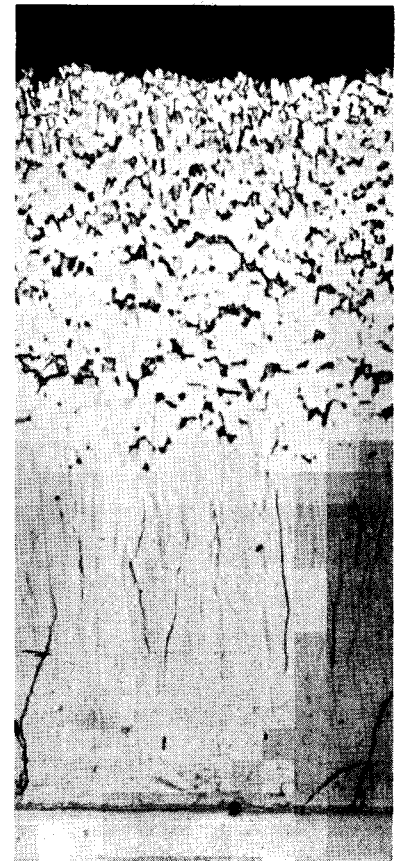


Bild 7b 560°

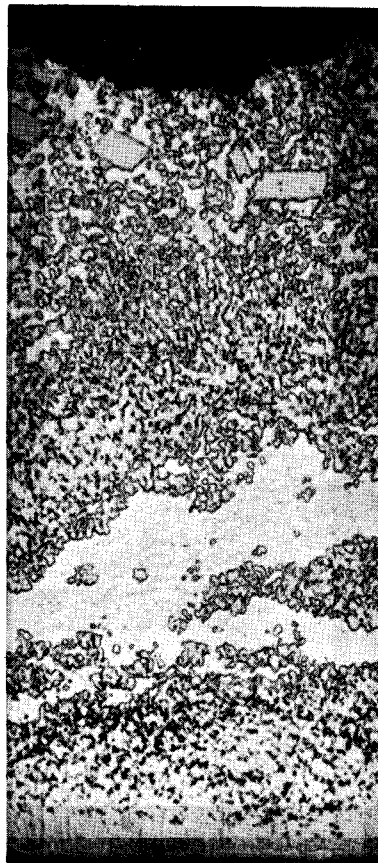


Bild 7c 495°

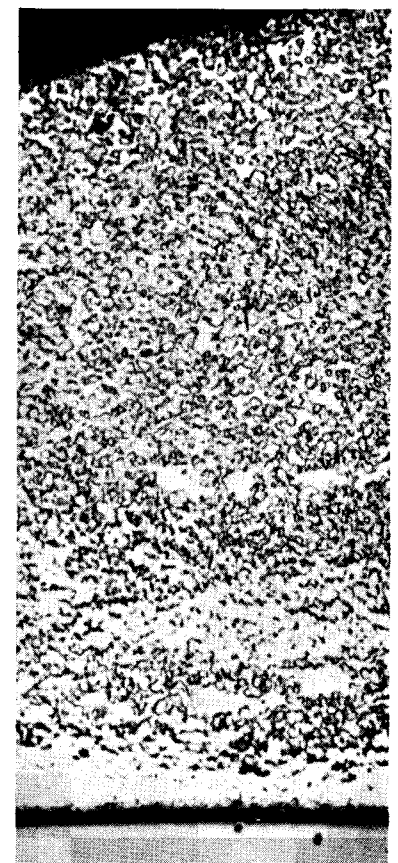


Bild 7d 500°

Bilder 7a bis 7d (200:1)  
Zinküberzüge in Abhängigkeit von der Temperatur. Tauchzeit: 1 h

Das Dickenverhältnis der drei Eisen-Zink-Legierungsschichten ist abhängig von den Diffusionsgeschwindigkeiten von Eisen und Zink in den einzelnen Legierungsschichten. Durch eine Untersuchung dieses Dickenverhältnisses bei verschiedenen Temperaturen ist es möglich, einen Einblick in den Ablauf des Eisenangriffs durch flüssiges Zink zu bekommen und die besprochenen Unregelmäßigkeiten zu erklären. Die in einer Schicht enthaltene Eisenmenge ergibt sich aus der Schichtdicke, ihrer Wichte und ihrem mittleren Eisengehalt, den man abschätzen kann, wenn man ein

geradlinig verlaufendes Konzentrationsgefälle in der Verbindung voraussetzt nach der Gleichung

$$m = \frac{x \cdot s \cdot \% \text{ Fe}}{100}$$

wobei  $m$  die in der Schicht enthaltene Eisenmenge,  $x$  die Schichtdicke und  $s$  die Wichte bedeuten. Da im unteren Temperaturgebiet ein Teil der  $\zeta$ -Kristalle und im oberen Temperaturgebiet, wo die  $\zeta$ -Schicht nicht auftritt, ein Teil der  $\delta_1$ -Kristalle ins Zinkbad abschwimmt und nicht fest am Eisen haften bleibt, kann die Schichtdicke in diesen beiden Fällen nicht einwandfrei bestimmt werden.

In *Tafel 2 und 3* sind die gemessenen Schichtdicken der  $\Gamma$ - und der  $\delta_1$ -Schicht zusammengestellt. Wie aus der parabolischen Zeitabhängigkeit des Eisenverlustes in diesen Temperaturgebieten zu erwarten war, erfolgt das Wachstum dieser beiden Schichten ebenfalls nach einem parabolischen Zeitgesetz. Ein solches parabolisches Wachstum der  $\delta_1$ -Schicht ist bereits von H. Bablik<sup>6)</sup> und D. Rowland<sup>12)</sup> festgestellt worden, während die Feststellung, daß auch die Dicke der  $\Gamma$ -Schicht nach einem parabolischen Gesetz anwächst, im Gegensatz zu den Untersuchungen von Rowland

Tafel 2. Schichtdicken und Eisengehalts-Festwerte  $\alpha'$  der  $\Gamma$ -Schicht

Temperatur (°C)	Tauchdauer (min)	430		440		450		470		475		480		490		495—510		520		530		540		560	
		Schichtdicke $\text{cm} \cdot 10^{-4}$	Parabelförmig verlaufender Eisengehalts-Festwert $\alpha'$ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-10}$	Schichtdicke $\text{cm} \cdot 10^{-4}$	Parabelförmig verlaufender Eisengehalts-Festwert $\alpha'$ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-10}$	Schichtdicke $\text{cm} \cdot 10^{-4}$	Parabelförmig verlaufender Eisengehalts-Festwert $\alpha'$ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-10}$	Schichtdicke $\text{cm} \cdot 10^{-4}$	Parabelförmig verlaufender Eisengehalts-Festwert $\alpha'$ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-10}$	Schichtdicke $\text{cm} \cdot 10^{-4}$	Parabelförmig verlaufender Eisengehalts-Festwert $\alpha'$ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-10}$	Schichtdicke $\text{cm} \cdot 10^{-4}$	Parabelförmig verlaufender Eisengehalts-Festwert $\alpha'$ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-10}$	Schichtdicke $\text{cm} \cdot 10^{-4}$	Parabelförmig verlaufender Eisengehalts-Festwert $\alpha'$ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-10}$	$\Gamma$ -Schicht wird nicht beobachtet		Schichtdicke $\text{cm} \cdot 10^{-4}$	Parabelförmig verlaufender Eisengehalts-Festwert $\alpha'$ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-10}$	Schichtdicke $\text{cm} \cdot 10^{-4}$	Parabelförmig verlaufender Eisengehalts-Festwert $\alpha'$ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-10}$	Schichtdicke $\text{cm} \cdot 10^{-4}$	Parabelförmig verlaufender Eisengehalts-Festwert $\alpha'$ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-10}$	Schichtdicke $\text{cm} \cdot 10^{-4}$	Parabelförmig verlaufender Eisengehalts-Festwert $\alpha'$ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-10}$
15		0,45	4,5	0,49	5,1	0,52	5,9	0,62	8,2	0,64	8,9	0,65	9,0	0,40	3,5	$\Gamma$ -Schicht wird nicht beobachtet		0,35	2,6	0,90	17,3	0,95	19,5	1,05	23,5
20		0,54	4,7	0,59	5,7	0,64	6,5	0,73	8,5	0,76	9,3	0,77	9,3	0,49	3,9			0,37	2,2	1,02	16,8	1,08	18,8	1,20	23,1
30		0,72	5,3	0,70	6,2	0,76	6,2	0,90	8,7	0,89	8,5	0,88	8,5	0,65	4,6			0,47	2,4	1,24	16,5	1,33	19,0	1,46	22,8
45		0,82	4,8	0,85	5,2	0,94	6,3	1,12	8,9	1,11	8,8	1,08	8,4	0,76	4,1			0,54	2,1	1,54	17,0	1,64	19,2	1,78	22,7
60		0,95	4,8	1,00	5,5	1,07	6,1	1,26	8,5	1,30	9,1	1,28	8,8	0,89	4,3			0,73	2,9	1,77	16,9	1,88	18,9	2,07	23,0
90		1,13	4,6	1,19	5,1	1,30	6,0	1,52	8,3	1,56	8,7	1,56	8,7	1,04	4,1			0,82	2,4	2,17	16,8	2,32	19,3	2,55	23,2
120		1,35	4,9	1,39	5,2	1,52	6,2	1,78	8,5	1,81	8,9	1,79	8,9	1,24	4,1			0,97	2,5	2,54	17,3	2,69	19,4	2,95	23,4
180		1,53	4,2	1,72	5,3	1,82	5,9	2,13	8,1	2,29	9,0	2,31	9,0	1,50	4,0			1,13	2,3	3,08	17,0	3,30	19,5	3,58	23,0
300		2,14	4,9	—	—	2,44	6,4	—	—	2,81	8,5	2,86	8,8	1,88	3,8			1,40	2,4	3,97	16,9	—	—	4,62	22,9
900		3,70	4,9	—	—	4,16	6,2	—	—	5,16	9,1	—	—	3,38	4,1			—	—	6,85	16,8	—	—	8,03	23,1
Mittlerer Festwert			4,8		5,3		6,2		8,5		8,9		8,8		4,0				2,4		16,9		19,2		23,1

Tafel 3. Schichtdicken und Eisengehalts-Festwerte der  $\delta_1$ -Schicht

Temperatur (°C)	Tauchdauer (min)	430		440		450		470		475		480		490		495—560	
		Schichtdicke $\text{cm} \cdot 10^{-4}$	Parabelförmig verlaufender Eisengehalts-Festwert $\alpha'$ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-10}$	Schichtdicke $\text{cm} \cdot 10^{-4}$	Parabelförmig verlaufender Eisengehalts-Festwert $\alpha'$ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-10}$	Schichtdicke $\text{cm} \cdot 10^{-4}$	Parabelförmig verlaufender Eisengehalts-Festwert $\alpha'$ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-10}$	Schichtdicke $\text{cm} \cdot 10^{-4}$	Parabelförmig verlaufender Eisengehalts-Festwert $\alpha'$ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-10}$	Schichtdicke $\text{cm} \cdot 10^{-4}$	Parabelförmig verlaufender Eisengehalts-Festwert $\alpha'$ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-10}$	Schichtdicke $\text{cm} \cdot 10^{-4}$	Parabelförmig verlaufender Eisengehalts-Festwert $\alpha'$ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-10}$	Schichtdicke $\text{cm} \cdot 10^{-4}$	Parabelförmig verlaufender Eisengehalts-Festwert $\alpha'$ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-10}$	Telle der $\delta_1$ -Schicht schwimmen ab, daher Bestimmung der Schichtdicke nicht möglich	
15		28,1	24,9	31,9	32,1	36,2	41,4	45,0	63,9	48,3	73,5	49,6	77,5	49,2	76,3	Telle der $\delta_1$ -Schicht schwimmen ab, daher Bestimmung der Schichtdicke nicht möglich	
20		31,9	24,1	37,5	33,3	41,3	40,3	52,5	65,2	54,3	69,8	56,0	74,3	58,7	81,4		
30		41,3	26,9	45,0	31,9	50,3	39,9	63,8	65,2	69,6	76,3	70,7	78,9	71,2	80,0		
45		48,5	24,7	53,6	30,2	64,8	44,2	78,8	66,3	84,8	75,6	85,7	77,2	86,4	78,5		
60		56,3	25,0	65,2	33,5	72,6	41,5	90,0	63,9	96,9	74,1	96,2	73,0	100,2	79,1		
90		71,3	26,7	78,8	32,6	88,2	40,9	112,5	66,1	119,3	74,8	121,9	78,1	122,8	79,3		
120		80,6	25,6	90,0	31,9	103,6	42,3	127,5	64,1	137,9	75,0	144,5	79,3	141,5	78,9		
180		97,5	25,0	112,5	33,3	126,1	41,8	157,5	65,2	167,1	73,4	171,4	77,2	172,7	78,4		
300		127,5	25,6	142,5	32,0	162,6	41,7	—	—	216,3	73,8	222,4	78,0	224,5	79,5		
900		219,4	25,3	—	—	352,5	41,2	—	—	376,0	74,3	—	—	389,1	79,6		
Mittel			24,9		32,1		41,5		64,8		74,1		77,5		79,1		



steht, der für diese Schicht bei kurzer Tauchzeit zunächst ein starkes Anwachsen und bei längeren Zeiten kein Weiterwachsen fand. Der Grund für diese gegenteilige Meinung liegt vielleicht darin, daß sich die Meßfehler bei einer Bestimmung der mittleren Schichtdicke wegen der geringen Ausdehnung der  $\Gamma$ -Schicht besonders stark bemerkbar machen.

Unter Berücksichtigung des gefundenen parabolischen Wachstums lassen sich aus den gemessenen Schichtdicken und den entsprechenden Zeiten nach der oben angegebenen Gleichung parabolische Eisengehalts-Festwerte für diese beiden Schichten berechnen. Zur Berechnung des Festwertes  $a'$  der  $\Gamma$ -Schicht wurde eine Wichte von 7,36 und ein mittlerer Eisengehalt von 24,4 %, für die Berechnung des Festwertes  $a''$  der  $\delta_1$ -Schicht eine Wichte von 7,24 und ein mittlerer Eisengehalt von 9,5 % zugrunde gelegt. In den *Tafeln 2 und 3* sind die Werte dieser temperaturabhängigen parabolischen Eisengehalts-Festwerte angegeben.

Die Temperaturabhängigkeit der beiden parabolischen Eisengehalts-Festwerte  $a'$  und  $a''$  geht aus *Bild 3* hervor. Hier sind die Festwerte wiederum in einem logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit von dem Kehrwert der Temperatur aufgetragen. Aus den logarithmischen Geraden ergeben sich für die  $\Gamma$ -Schicht unterhalb 475° und oberhalb 530° und für die  $\delta_1$ -Schicht unterhalb 475° zwei der Temperaturabhängigkeit der parabolischen Eisenverlust-Festwerte sinngemäße Gleichungen

$$a' = A' \cdot e^{-\frac{B'}{T}} \text{ für die } \Gamma\text{-Schicht und}$$

$$a'' = A'' \cdot e^{-\frac{B''}{T}} \text{ für die } \delta_1\text{-Schicht}$$

Hierin bedeuten  $a'$  oder  $a''$  die jeweiligen temperaturabhängigen parabolischen Eisengehalts-Festwerte,  $A'$  und  $B'$  oder  $A''$  und  $B''$  zwei von den in der betreffenden Schicht außer Eisen- und Zinkatomen noch vorhandenen Fremdatomen abhängende Festwerte und  $T$  die absolute Temperatur. Die beiden Festwerte  $A'$  und  $B'$  oder  $A''$  und  $B''$  hängen also letzten Endes von den verwendeten Werkstoffen ab, da durch diese der Gehalt und die Art der vorhandenen Fremdatome bestimmt wird. Im vorliegenden Fall ergeben sich die beiden Festwerte der  $\Gamma$ -Schicht zu  $A' = 0,0014$  und  $B' = 7100$ , die beiden Festwerte der  $\delta_1$ -Schicht zu  $A'' = 17,18$  und  $B'' = 12\,700$ .

#### Erklärung des Zinkangriffs auf Eisen aus dem Gefügeaufbau und dem Wachstum der Eisen-Zink-Legierungsschichten

Die Gefügebilder zeigen, daß die Eisen-Zink-Legierungsschichten die Eisenoberfläche vollständig abdecken. Der Angriff des Zinks auf das Eisen, der auf einem Anwachsen dieser Legierungsschichten beruht, geschieht daher ausschließlich durch Diffusion von Eisen- und Zinkatomen durch feste Legierungsschichten. Dies gilt auch für den Temperaturbereich, in dem die Legierungsschicht auseinanderreißt und in Form von kleinen Bruchstücken ins Zinkbad abschwimmt, denn auch hier besteht an der Eisenoberfläche immer noch eine, wenn auch nur dünne, aber dichte Legierungsschicht. Die Schicht, in der die Diffusion am langsamsten erfolgt, bestimmt daher die Geschwindigkeit des Gesamtangriffs.

Nach *Bild 3* verlaufen die logarithmischen Geraden, die die Temperaturabhängigkeit des Eisenverlustes und des Eisengehaltes der  $\Gamma$ -Schicht wiedergeben, parallel. Dagegen hat die logarithmische Gerade der Temperaturabhängigkeit des Eisengehaltes der  $\delta_1$ -Schicht ein anderes Steigungsmaß. Die Temperaturabhängigkeit ist also in den ersten beiden Fällen gleich. Daraus ist zu schließen, daß die Diffusion in

der  $\Gamma$ -Schicht die Geschwindigkeit des Gesamtangriffs bestimmt. Damit steht in Übereinstimmung, daß in den beiden Temperaturbereichen von 480 bis 490° und von 520 bis 530°, in denen die  $\Gamma$ -Schicht dünner, als nach dem Temperaturverlauf unterhalb und oberhalb dieser Temperaturgebiete zu erwarten ist, gemessen wurde und die Diffusion dementsprechend schneller erfolgen kann, der Eisenverlust zu größeren Werten von der logarithmischen Geraden abweicht. Damit wird die von E. Scheil und H. Wurst<sup>4)</sup> bereits ausgesprochene Vermutung, daß die  $\Gamma$ -Schicht geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtangriff ist, bestätigt.

Die Dicke der  $\Gamma$ -Schicht hängt ihrerseits von der Schichtdicke der darüberliegenden  $\delta_1$ - und  $\zeta$ -Verbindung ab. Durch das in diesen beiden Schichten herrschende Konzentrationsgefälle wird die Geschwindigkeit des Umsatzes von  $\Gamma$  zu  $\delta_1$  an der Grenzfläche  $\Gamma$ - $\delta_1$  bestimmt. Die Wachstumsgeschwindigkeit der  $\Gamma$ -Schicht ergibt sich aber aus dem Unterschied der Geschwindigkeit ihres Weiterwachsens in

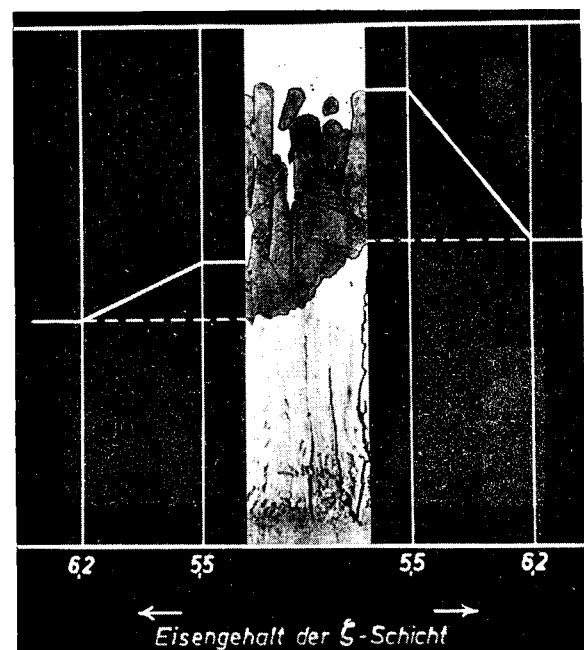


Bild 8. Schwächung der  $\delta_1$ -Schicht durch unterschiedlichen Eisenabfall in der  $\zeta$ -Schicht infolge von Zinkeinschlüssen (rd. 350 : 1).

Richtung Eisen und der Geschwindigkeit ihres Abbaues an der Grenzfläche  $\Gamma$ - $\delta_1$ . Daraus läßt sich die geringe Dicke der  $\Gamma$ -Schicht bei Temperaturen zwischen 480 und 490° und zwischen 520 und 530° folgendermaßen erklären: Die  $\zeta$ -Schicht enthält von etwa 480° an sehr viele Zinkeinschlüsse. Durch diese Zinkeinschlüsse wird der Diffusionsweg der Eisen- und Zinkatome in der  $\zeta$ -Schicht wesentlich verkürzt. Als Folge davon stellt sich an diesen Stellen ein größerer Abfall des Eisengehaltes in der  $\zeta$ -Schicht ein. Da die Diffusionsgeschwindigkeit dem Konzentrationsgefälle verhältnismäßig ist, kommt es hier infolge stärkerer Diffusion in der  $\zeta$ -Schicht zu einem größeren Umsatz von der  $\delta_1$ -Phase zur  $\zeta$ -Phase, die  $\delta_1$ -Schicht wird also an diesen Stellen geschwächt (*Bild 8*). Eine Verringerung der Dicke der  $\delta_1$ -Schicht ruft wiederum auch in dieser Schicht ein größeres Konzentrationsgefälle und damit eine Schwächung der  $\Gamma$ -Schicht hervor. Wenn die  $\delta_1$ -Schicht so dünn wird, wie es im Bereich des geradlinig verlaufenden Angriffsgesetzes zwischen 495 und 515° der Fall ist, wird der Abfall des Eisengehaltes so groß, daß sich die  $\Gamma$ -Schicht überhaupt nicht ausbilden kann.

Wie Bild 9 zeigt, können an den Probenecken und an sonstigen hervorstehenden Stellen der Eisenoberfläche auch schon bei Temperaturen unterhalb 480° größere Zinkeinschlüsse in der auf dem Eisenuntergrund senkrecht aufwachsenden Legierungsschicht auftreten. An diesen Stellen tritt dadurch ein verstärkter Angriff und damit eine Einbnung der Eisenoberfläche ein.

Das für den Zinkangriff zwischen 495 und 515° gültige geradlinig verlaufende Zeitgesetz ergibt sich daraus, daß die



Bild 9. Zinküberzug an einer Ecke (rd. 100 : 1)

dichte  $\delta_1$ -Schicht hier mit der Zeit nicht mehr anwächst, da die Menge der ins Zinkbad abschwimmenden kleinen  $\delta_1$ -Bruchstücke genau so groß ist wie die Menge der sich an der Eisenoberfläche neu bildenden  $\delta_1$ -Kristalle. Unter der Voraussetzung, daß die Schichtdicke während des Angriffs nicht zunimmt, ergibt sich, wie E. Scheil<sup>13)</sup> gezeigt hat,

<sup>13)</sup> Z. Metallkde. 29 (1937) S. 209/14.

aus den Diffusionsgesetzen ein geradlinig verlaufendes Zeitgesetz.

Für die Temperaturführung eines Zinkbades im Betrieb ergibt sich aus den vorangegangenen Ausführungen folgende wichtige Erkenntnis: Unter allen Umständen muß vermieden werden, daß die Temperatur des Zinkbades im Temperaturbereich des verstärkten Zinkangriffs, von etwa 490 bis 530°, liegt. Denn in diesem Temperaturbereich werden, wie die Untersuchungen zeigen, die Kesselwände sehr stark vom Zink angegriffen und schnell zerstört. Eine ständige, genaue Temperaturüberwachung ist daher unbedingt erforderlich. Heizungsausführung mit schlechter Regelbarkeit sind grundsätzlich abzulehnen, da hierbei infolge schlechter Temperaturführung immer die Gefahr einer schnellen Zerstörung des Kessels gegeben ist.

#### Zusammenfassung

Durch Versuche wird bestätigt, daß der Angriff von flüssigem Zink auf Eisen bei Temperaturen bis zu 490° und oberhalb 520° nach einem parabolischen Zeitgesetz erfolgt, während in dem dazwischenliegenden Temperaturbereich ein geradlinig verlaufendes Zeitgesetz gilt. Die Eisen-Zink-Legierungsschichten wachsen unterhalb 490° und oberhalb 520° parabolisch mit der Zeit an. Die  $\Gamma$ -Schicht bestimmt die Geschwindigkeit des Gesamtangriffs in diesen beiden Temperaturbereichen. Die bei Temperaturen zwischen 480 und 490° und zwischen 520 und 530° gefundenen höheren Eisenverluste lassen sich damit erklären, daß sich in diesen Temperaturgebieten dünnere Eisen-Zink-Legierungsschichten bilden, die durch Zinkeinschlüsse in der  $\zeta$ -Schicht hervorgerufen werden. Im Temperaturgebiet von 495 bis 515° schwimmt eine gleich große Menge von  $\delta_1$ -Bruchstücken ins Zinkbad ab, wie sie an der Eisenoberfläche neu gebildet wird. Daraus erklärt sich die geradlinig verlaufende Zeitabhängigkeit des Zinkangriffs bei diesen Temperaturen.