

Der Einfluß eines Antimongehalts in eisengesättigten Zinkschmelzen auf ihren Angriff auf Eisen

Von Dietrich Horstmann in Düsseldorf

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung; Abhandlung 594

Bericht Nr. 8 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute und der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung

Temperatur- und Zeitabhängigkeit des Angriffs antimonhaltiger Zinkschmelzen auf Eisen. Bestimmung des Eisenverlustes und des Wachstums der verschiedenen Eisen-Zink-Legierungsschichten. Zusammenhänge der Temperaturabhängigkeit des Angriffs mit den Schmelzgleichgewichten der Zink-Antimon-Legierungen.

In einer vorangegangenen Arbeit¹⁾ wurde der Angriff eisengesättigter Zinkschmelzen auf Eisen behandelt. Darin wurde bereits darauf hingewiesen, daß der Angriff nicht nur von der Temperatur und der Zeit abhängig ist, sondern daß auch Legierungsbestandteile sowohl im Zink als auch im Eisen hierauf von wesentlichem Einfluß sein können.

Im folgenden soll der Einfluß eines Antimongehalts im Zinkbad auf dessen Angriff auf Eisen näher betrachtet werden. Antimon ist gelegentlich als Verunreinigung im Zink enthalten, in Amerika wird es mitunter auch absichtlich den Feuerverzinkungsbädern zugesetzt.

Der Einfluß eines Antimongehaltes im Zinkbad ist bereits von E. J. Daniels²⁾ sowie von H. Bablik und Mitarbeitern^{3) 4)} untersucht worden. Nach diesen Untersuchungen, die sich auf einen Antimongehalt von 1 % beschränken, sind bis zu etwa 480° nur geringe Abweichungen im Angriff auf das Eisen gegenüber einer antimonfreien Zinkschmelze festzustellen, wogegen bei höheren Temperaturen das Eisen von dem antimonhaltigen Zink sehr viel stärker angegriffen wird. Über die Wirkung niedrigerer und höherer Antimongehalte werden keine Angaben gemacht. Außerdem wurde auch die Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Angriffs nicht in vollem Umfang untersucht. Im Hinblick auf die Bedeutung, die eine durch den Antimongehalt der Zinkschmelze bedingte Verstärkung des Angriffs auf die Lebensdauer des Verzinkungskessels haben kann, erschien eine eingehendere Untersuchung dieser Zusammenhänge angebracht.

Versuchsdurchführung

Die Untersuchung wurde in der gleichen Art ausgeführt, wie sie bereits früher beschrieben wurde¹⁾. Die verwendeten Proben enthielten 0,01 % C, 0,002 % Si, 0,008 % Mn, 0,017 % P, 0,033 % S, 0,005 % N₂, 0,11 % O₂. Die Proben wurden nach dem Feinschleifen bei 700° im Vakuum gegläht, um die durch die Kaltbearbeitung entstandene Oberflächenverformung aufzuheben. Zur Herstellung der antimonhaltigen Zinkschmelzen wurde Feinzink 99,995 mit der ge-

wünschten Menge Reinstantimon von Merck legiert. Die Antimongehalte betragen 0,1, 0,5, 1,0, 1,5, 2,5, 3,5 und 5 %. Jeweils etwa 3 kg dieser Legierungen wurden in einem Tiegel aus Sintertonerde geschmolzen und auf die gewünschte Versuchstemperatur gebracht. Vor Beginn einer jeden Versuchsreihe und bei jedem neuen Ansatz wurde die Schmelze durch Einhängen mehrerer Eisenproben mit Eisen gesättigt. Die Schmelze wurde häufig gewechselt, da mit der Möglichkeit einer Veränderung des Antimongehaltes durch die Reaktion mit dem Eisen zu rechnen war. Ob eine solche Veränderung bei längerer Versuchsdauer tatsächlich eintritt und wie groß sie ist, wurde nicht nachgeprüft. Ein Vergleich des Gefüges von Schöpfproben, die vor und nach dem Versuch dem Bad entnommen wurden, zeigte keinen Unterschied. Die Tauchtemperaturen lagen zwischen 420 und 550°. Zur Bestimmung des zeitlichen Ablaufs des Angriffs der Zinkschmelze auf die Eisenprobe wurden bei jeder Temperatur vier bis sechs Versuche mit verschiedenen Tauchzeiten zwischen 1/2 und 5 h durchgeführt. Aus dem Gewichtsunterschied der Proben vor dem Eintauchen und nach dem Abbeizen der bei dem Versuch gebildeten Zink- und Hartzinkschichten ergab sich der Eisenverlust als Gesamtmenge des mit dem Zink um-

- gemäßigter Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz
- verstärkter Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz
- + verstärkter Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz

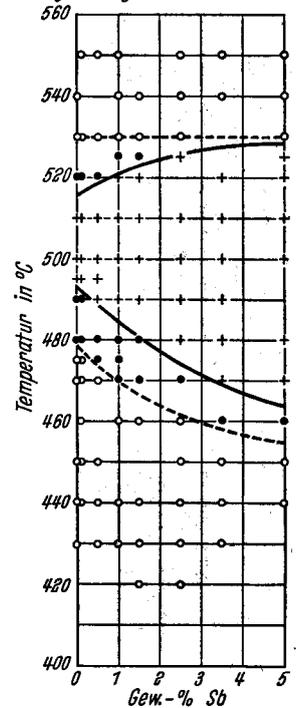


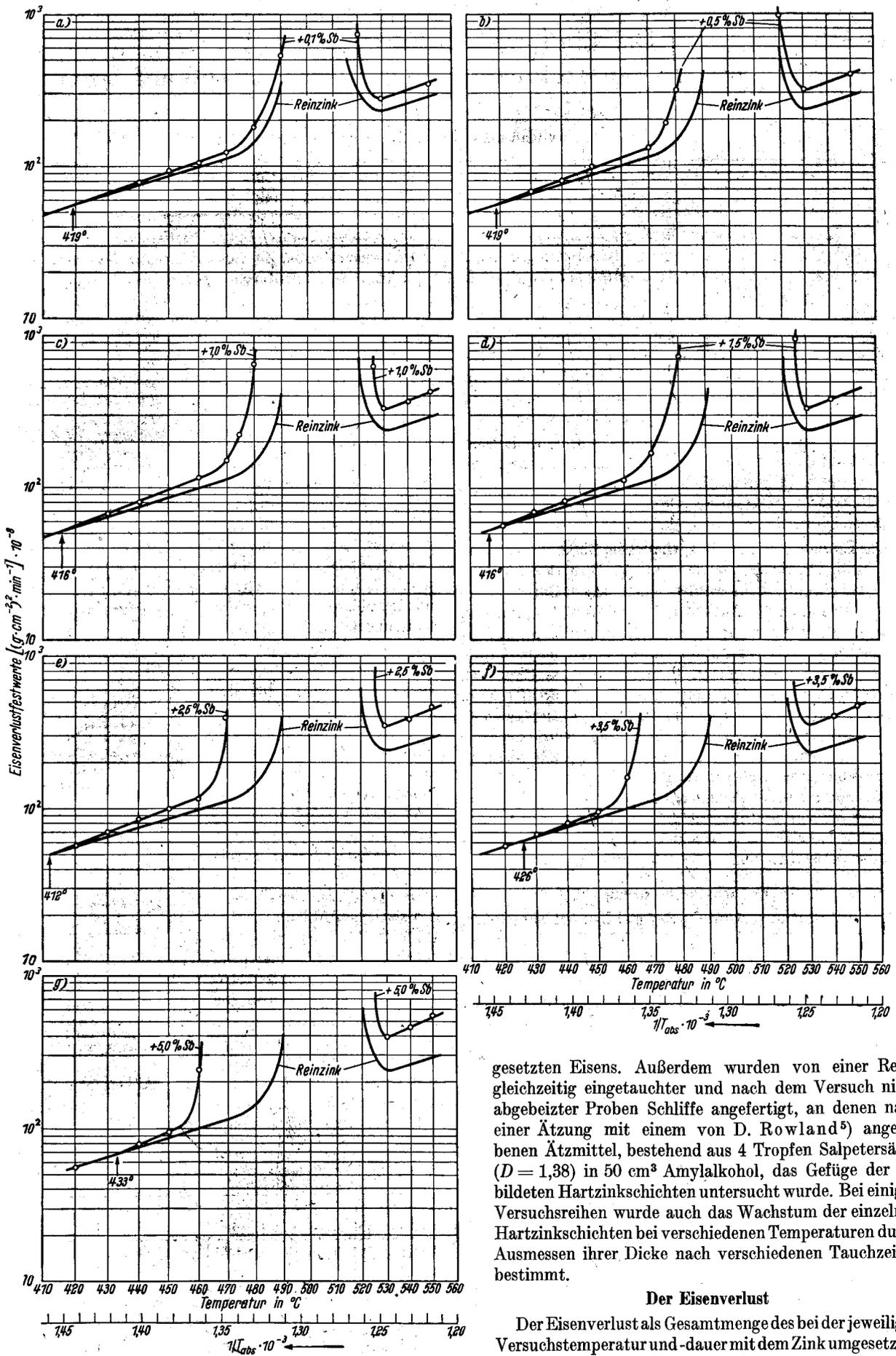
Bild 1
Abhängigkeit der verschiedenen Angriffsarten des Zinkangriffs vom Antimongehalt

¹⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 73 (1953) S. 659/65.
²⁾ J. Inst. Metals 46 (1931) S. 81/96.
³⁾ Bablik, H.: Korrosion u. Metallseh. 16 (1940) S. 203/06.
⁴⁾ Bablik, H., u. F. Götzl: Korrosion u. Metallseh. 17 (1941) S. 812/30.

Tafel 1. Festwerte des Eisenverlustes in Abhängigkeit von Temperatur und Antimongehalt
Eisenverlust-Festwerte $a = (g \cdot cm^{-2})^2 \cdot min^{-1} \cdot 10^{-8}$ (parabelförmiges Zeitgesetz)
Eisenverlust-Festwerte $b = (g \cdot cm^{-2}) \cdot min^{-1} \cdot 10^{-4}$ (geradliniges Zeitgesetz)

Gew.-% Sb	Temperatur °C																
	420	430	440	450	460	470	475	480	490	495	500	510	520	525	530	540	550
0,0	—	66,0	77,2	86,9	—	117,2	122,7	144,1	363,1	6,4	7,3	5,4	625,7	—	235,2	257,3	—
0,1	—	—	78,8	93,5	106,3	123,8	—	181,6	534,2	7,2	8,0	6,3	738,3	—	279,0	—	348,7
0,5	—	67,4	79,3	98,6	—	131,2	189,3	311,5	6,7	8,9	10,4	9,7	970,3	—	314,8	—	394,5
1,0	—	68,2	80,9	—	116,8	148,7	219,2	638,4	9,6	—	13,6	13,8	117,7	624,3	330,0	365,3	424,9
1,5	56,8	69,7	83,1	—	113,5	170,2	—	728,9	11,9	—	14,6	15,3	13,4	954,0	336,8	384,5	—
2,5	57,6	70,4	85,0	100,3	116,9	390,5	—	7,9	14,0	—	17,3	18,8	—	15,9	344,6	386,7	462,3
3,5	—	67,8	80,7	95,2	159,3	—	3,7	—	11,1	—	18,1	21,4	—	—	—	418,8	476,3
5,0	—	—	78,5	96,3	242,5	—	8,2	—	15,4	—	23,1	25,2	25,0	23,3	388,2	456,0	541,6

Sonderdrucke dieses Berichts sind vom Verlag Stahl Eisen m. b. H., Düsseldorf, Postschließfach 2590, zu beziehen.



Bilder 2a bis g
Eisenverlustfestwerte bei parabelförmigem Zeitgesetz ohne Antimonzusatz und mit 0,1, 0,5, 1,0, 1,5, 2,5, 3,5 und 5,0% Antimonzusatz

gesetzten Eisens. Außerdem wurden von einer Reihe gleichzeitig eingetauchter und nach dem Versuch nicht abgebeizter Proben Schriffe angefertigt, an denen nach einer Ätzung mit einem von D. Rowland⁵⁾ angegebenen Ätzmittel, bestehend aus 4 Tropfen Salpetersäure ($D = 1,38$) in 50 cm³ Amylalkohol, das Gefüge der gebildeten Hartzinkschichten untersucht wurde. Bei einigen Versuchsreihen wurde auch das Wachstum der einzelnen Hartzinkschichten bei verschiedenen Temperaturen durch Ausmessen ihrer Dicke nach verschiedenen Tauchzeiten bestimmt.

Der Eisenverlust

Der Eisenverlust als Gesamtmenge des bei der jeweiligen Versuchstemperatur und -dauer mit dem Zink umgesetzten Eisens ergibt unmittelbar ein Maß für die Stärke des An-

⁵⁾ Amer. Soc. Met. 40 (1948) S. 983/1011.

griffs. Wie bereits gezeigt wurde¹⁾, verläuft der Angriff von reinem Zink auf Eisen bei verschiedenen Temperaturen nach unterschiedlichen Zeitgesetzen. Während der Angriff bei Temperaturen unter 490 und über 520° parabolförmig mit der Zeit abklingt, schreitet er in dem dazwischenliegenden Temperaturgebiet gradlinig mit der Zeit fort. Im Bereich des Übergangs von einer Angriffsart zur anderen tritt ein verstärkter, aber noch parabolförmig mit der Zeit abklingender Angriff auf.

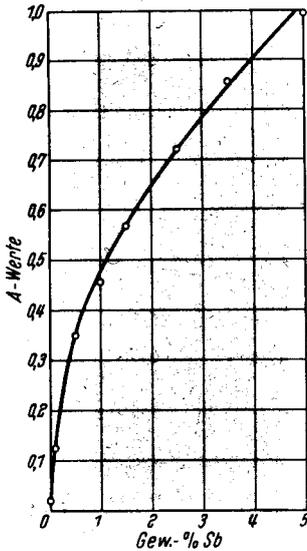


Bild 3. A-Werte in Abhängigkeit vom Antimongehalt

Die Auswertung der vorliegenden Versuche mit antimonhaltigen Zinkschmelzen ergab, daß auch hier die beiden, durch den gleichen Unterschied im Zeitgesetz gekennzeichneten Angriffsarten zu beobachten sind, und daß der Übergang von einer Angriffsart zu anderen sich ebenfalls durch einen verstärkten, aber noch parabolförmig mit der Zeit abklingenden Angriff vollzieht. Die Verschiebung der Temperaturgrenzen für die verschiedenen Angriffsarten mit zunehmendem Antimongehalt im Zinkbad ist in Bild 1 wiedergegeben. Danach verbreitert sich das Temperaturgebiet des verstärkten gradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs beträchtlich mit steigendem Antimongehalt. Die Verbreiterung des Temperaturgebietes dieser Angriffsart ist im wesentlichen bedingt durch ein starkes Absinken der unteren Temperaturgrenze mit steigendem Antimongehalt, während die obere Temperaturgrenze nur verhältnismäßig wenig an-

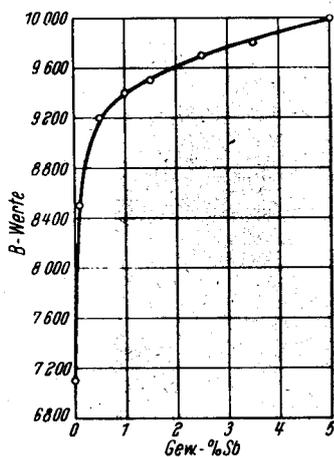


Bild 4. B-Werte in Abhängigkeit vom Antimongehalt

steigt. Das Übergangsbereich des verstärkten Angriffs nach parabolförmigem Zeitgesetz wird zu tieferen Temperaturen hin durch den Antimongehalt nur wenig verengt, während es zu höheren Temperaturen hin dadurch stark eingengt wird, daß die obere Temperaturgrenze für diese Angriffsart, die für Reinzinkschmelzen zu 530° gefunden wurde, sich mit steigendem Antimongehalt nicht verändert.

Um zu einer von der Versuchszeit unabhängigen Kennzeichnung der Stärke des Angriffs zu gelangen, wurden wie früher¹⁾ aus den Gleichungen $m^2 = a t$ für den Angriff nach

parabelförmigem Zeitgesetz und $m = b t$ für den Angriff nach linearem Zeitgesetz (worin m den gemessenen Eisenverlust, t die Zeit, a und b die Festwerte darstellen) die Eisenverlust-Festwerte a und b berechnet. Diese Eisenverlust-Festwerte (a = Eisenverlust-Festwert des Angriffs nach parabolförmigem Zeitgesetz, b = Eisenverlust-Festwert des Angriffs nach linearem Zeitgesetz) sind von der Zeit unabhängig, verändern sich aber mit der Temperatur und mit dem Antimongehalt des Zinkbades. Sie geben bei gleicher Angriffsart und dementsprechend gleichem Zeitgesetz unmittelbar ein Maß für die Stärke des in einer bestimmten Zeit eintretenden Angriffs. Bei unterschiedlicher Angriffsart ist ein Vergleich nur unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Zeitgesetze möglich.

In Tafel 1 sind die ermittelten Eisenverlust-Festwerte in Abhängigkeit von Temperatur und Antimongehalt der Zinkschmelze zusammengestellt. Dabei ist auf die verschiedene Dimension der Festwerte hinzuweisen, die sich aus dem Charakter der angegebenen Gleichungen ergibt. Die Übersicht zeigt in Übereinstimmung mit Bild 1, wie sich das Temperaturgebiet des verstärkten Angriffs mit zunehmendem Antimongehalt verbreitert. Aus den Zahlenwerten ist darüber hinaus zu entnehmen, daß in diesem Temperaturgebiet der Angriff mit zunehmendem Antimongehalt der Zinkschmelze wesentlich stärker zunimmt als in den darunter- und darüberliegenden Temperaturbereichen. Bei Temperaturen unter 460° zeigt sich nur noch ein geringer Einfluß des Antimongehaltes. Der Angriff erreicht hier bei 2,5% Antimon im Zinkbad seine höchsten Werte und fällt zu höheren Antimongehalten wieder etwas ab. Dieses nur schwach ausgeprägte Maximum des Angriffs bei 2,5% Antimon tritt bei

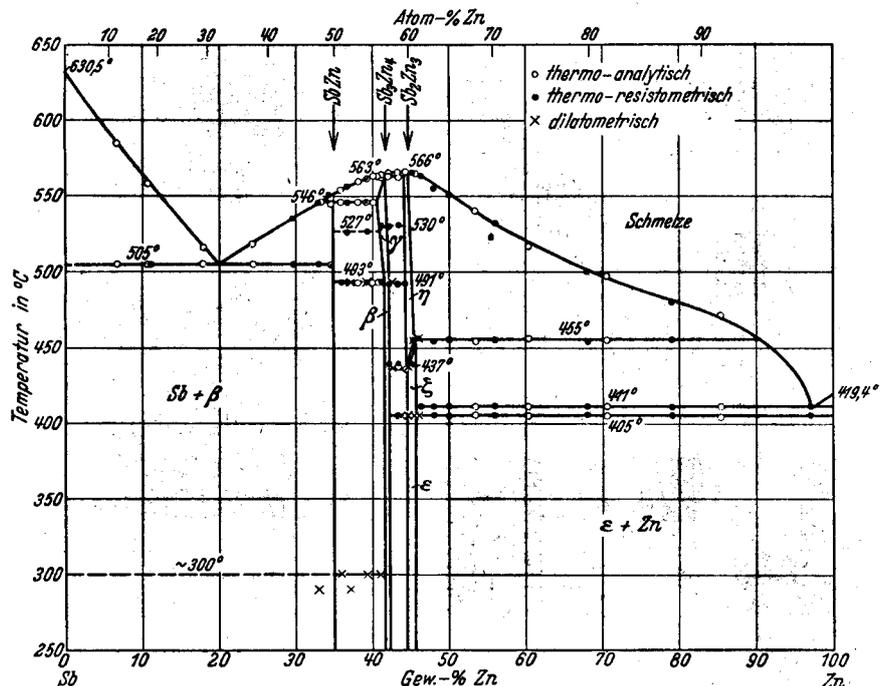


Bild 5. Zustandsschaubild Antimon-Zink nach M. Hansen

höheren Temperaturen nicht mehr auf; die Größe des Zinkangriffs wächst hier mit steigendem Antimongehalt stetig an. Die von E. J. Daniels²⁾ und H. Bablik und Mitarbeiter³⁾ 4) mitgeteilten Versuchsergebnisse stehen mit den hier wiedergegebenen in guter Übereinstimmung.

In den Bildern 2a bis g sind die Eisenverlust-Festwerte für den Angriff nach parabolförmigem Zeitgesetz im logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit von dem Kehrwert der absoluten Temperatur für verschiedene Antimongehalte aufgetragen. Die früher festgestellte Temperaturabhängigkeit

des Angriffs von Reinzinkschmelzen ist in diesen Bildern zum Vergleich jeweils mit eingezeichnet. Wie aus diesen Bildern zu entnehmen ist, erfolgt der Angriff von antimonhaltigen Zinkschmelzen auf Eisen genau so wie bei antimonfreien in den beiden Temperaturgebieten unterhalb und oberhalb des Bereiches verstärkten Angriffs nach dem gleichen Temperatursgesetz, was dadurch belegt wird, daß die gemessenen Werte jeweils auf einer durchgehenden Geraden liegen.

Für diese Geraden gilt wie beim Angriff antimonfreier Zinkschmelzen die Gleichung:

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

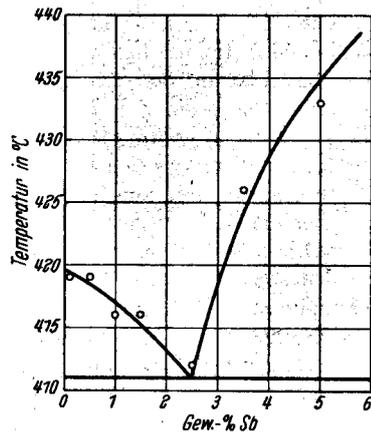


Bild 6. Primärabscheidungstemperaturen der Zink-Antimon-Legierungen und Temperaturen der Schnittpunkte der logarithmischen Geraden

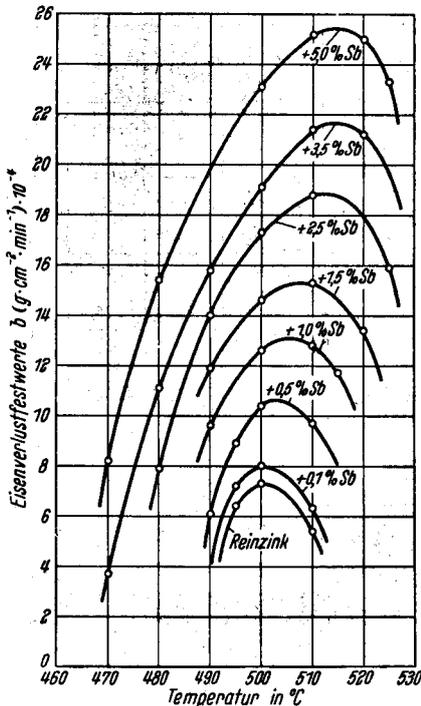
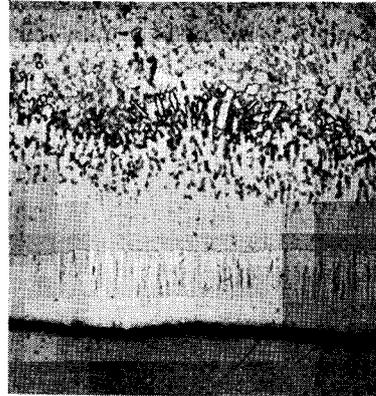


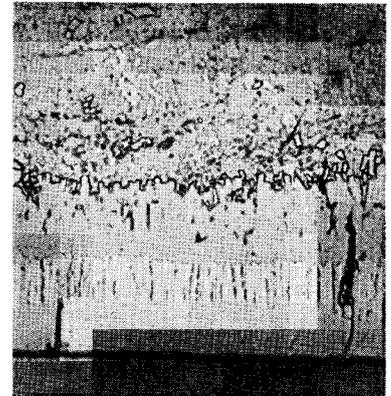
Bild 7. Temperaturabhängigkeit der Eisenverlustfestwerte bei geradlinigem Zeitgesetz

wobei a den Eisenverlust-Festwert für den Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz, T die absolute Temperatur und A und B zwei Festwerte darstellen. Aus dem mit dem Antimongehalt der Zinkschmelze sich verändernden Verlauf der logarithmischen Geraden lassen sich diese Festwerte für verschiedene Antimonhalte der Zinkschmelze aus jeweils zwei Wertepaaren berechnen. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in den Bildern 3 und 4 in Abhängigkeit vom Antimongehalt

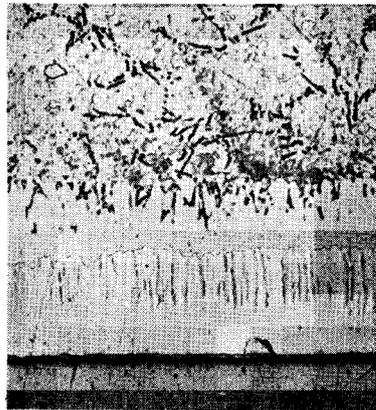
der Zinkschmelze aufgetragen. Beide Festwerte steigen mit zunehmendem Antimongehalt an. Die A -Werte steigen jedoch bei geringeren Antimongehalten weniger steil an als die B -Werte, bei höheren Antimongehalten dagegen zeigen sie einen stärkeren Anstieg als diese. Auf diese unterschiedliche Abhängigkeit der A - und B -Werte vom Antimongehalt ist die zunächst etwas eigentümlich erscheinende Beobachtung zurückzuführen, daß der Angriff bei tieferen Tempera-



a) Reinzink



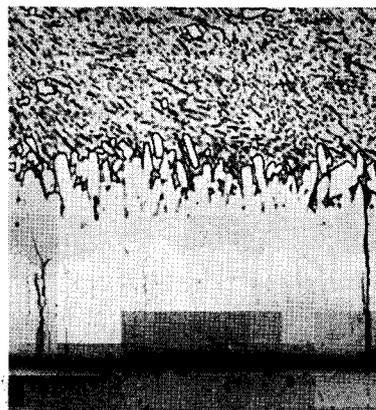
b) Reinzink + 0,1% Sb



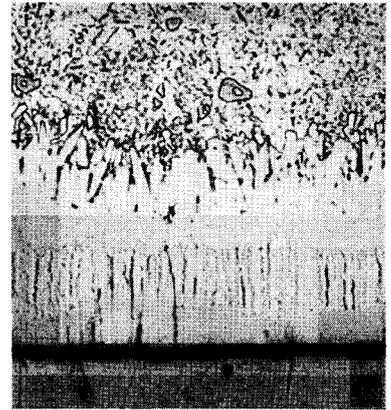
c) Reinzink + 0,5% Sb



d) Reinzink + 1,0% Sb



e) Reinzink + 2,5% Sb



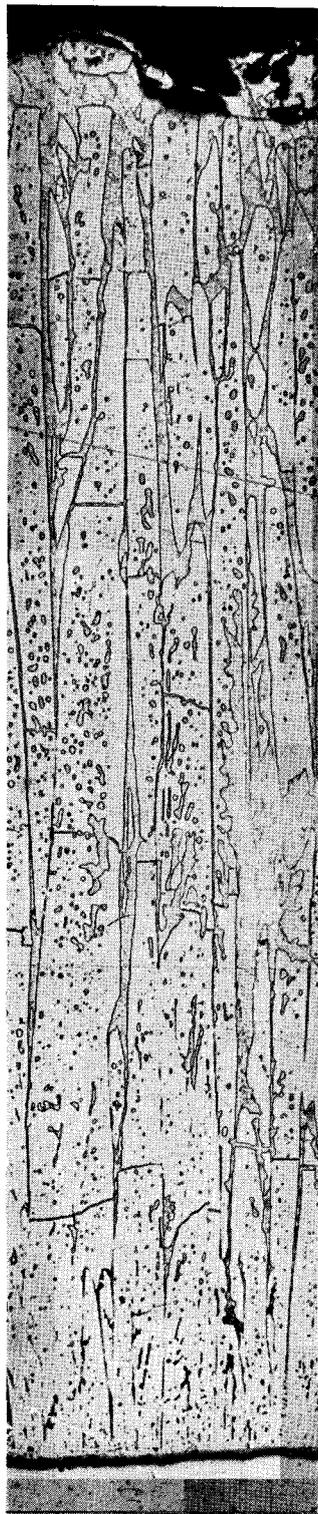
f) Reinzink + 5% Sb

Bilder 8a bis f. Gefügeaufbau der Eisen-Zink-Legierungsschichten im unteren Temperaturgebiet des normalen parabelförmig mit der Zeit abklingenden Zinkangriffs bei verschiedenen Antimongehalten in der Zinkschmelze. Badtemperatur 440°. Tauchdauer 1 h

turen einen schwach ausgeprägten Höchstwert bei 2,5% Sb aufweist, während er bei höheren Temperaturen mit dem Antimongehalt stetig ansteigt.

In den Bildern 2a bis g sind die logarithmischen Geraden für den Angriff von Reinzinkschmelzen und den der antimonhaltigen Zinkschmelzen jeweils bis zum Schnittpunkt verlängert. Trägt man die Temperaturen der so erhaltenen Schnittpunkte in Abhängigkeit vom Antimongehalt der Zink-

schmelzen auf im Vergleich mit den aus dem Zustandsschaubild Zink—Antimon (*Bild 5*) zu entnehmenden Linien der beginnenden Erstarrung, so findet man eine überraschend gute Übereinstimmung (*Bild 6*). Man kann daraus ableiten, daß die Temperatur der beginnenden



480°

Bild 9a



510°

Bild 9b

Bilder 9a und b. Gefügeaufbau von Zinküberzügen im Temperaturgebiet des geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Zinkangriffs

Erstarrung offenbar in Zusammenhang steht mit der Temperaturabhängigkeit des Angriffs einer derartigen Legierung auf das Eisen, der auf Diffusionsvorgängen beruht. Ähnliche Zusammenhänge zwischen der Schmelztemperatur von reinen Metallen und ihrer gegenseitigen Diffusion sind bereits von W. Seith⁶⁾ beobachtet worden.

Der Befund ergibt zugleich auch eine Erklärung dafür, daß die für die Legierungen mit 3,5 und 5 % Sb für eine Versuchstemperatur von 420° ermittelten Werte von der logarithmischen Geraden dieser Legierungen abweichen und praktisch auf der der Reinzink-Schmelzen liegen (*Bilder 2f und 2g*). Bei dieser Temperatur, die unterhalb des Erstarrungsbe-

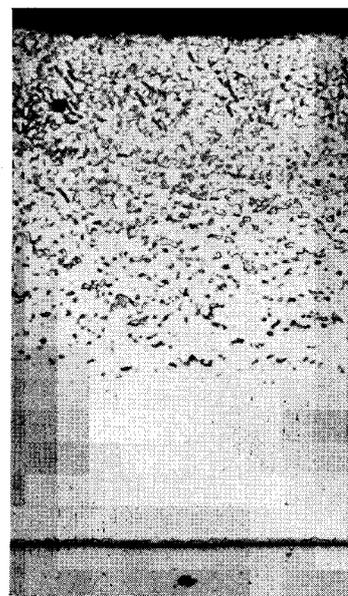
dieser Temperatur mit der der Reinzink-Schmelze zusammen trifft (*siehe Bild 2e*). Bei Legierungen, die bis zu 2,5 % Antimon enthalten, wo sich bei Temperaturen, die tiefer als die der Soliduskurve liegen, Zink ausscheidet und die Restschmelze sich an Antimon anreichert, ergibt sich für die entsprechenden Abweichungen die gleiche Erklärung.

Für den verstärkten Angriff nach dem geradlinigen Zeitgesetz sind die Festwerte in *Bild 7* in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Man ersieht aus dieser Darstellung, wie groß die Verstärkung des Zinkangriffs durch Antimonzusätze gerade in diesem Temperaturgebiet ist. Der Höchstwert des Angriffs, der bei antimonfreien Zinkschmelzen bei 500° liegt, wird durch Antimonzusätze zu etwas höheren Temperaturen verschoben. Diese Tatsache ist bereits von H. Bablik²⁾ festgestellt worden. Außerdem zeigt *Bild 7*, wie sich das Temperaturgebiet des geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs mit zunehmendem Antimongehalt vor allem zu tieferen Temperaturen hin verbreitert. Durch Antimonzusätze zum Zink wird demnach die Gefahr eines verstärkten Angriffs der Zinkschmelze auf die eisernen Zinkkesselwände erhöht und auf niedrigere Temperaturen ausgedehnt.

Gefügeaufbau und Wachstum der Eisen-Zink-Legierungsschichten

Der Angriff des Zinks auf Eisen, der sich in seiner Gesamtgröße durch den Eisenverlust ausdrückt, kommt dadurch zustande, daß sich auf der Eisenoberfläche teils festhaftende, teils ins Zinkbad abschwimmende Eisen-Zink-Legierungsschichten bilden, die im Verlauf des Angriffs durch Diffusion von Eisen- und Zinkatomen anwachsen. In den *Bildern 8a bis f* ist das Gefüge solcher Legierungsschichten wiedergegeben, die sich in einem Reinzinkbad und in verschiedenen hochlegierten antimonhaltigen Bädern bei 440° in einer Stunde gebildet haben. Wie aus diesen Bildern zu ersehen ist, zeigt sich in allen Zinküberzügen der gleiche charakteristische Aufbau der Eisen-Zink-Legierungsschichten. Genau so wie bei den

Legierungsschichten, die in Reinzink bei dieser Temperatur gewachsen sind, beobachtet man in den in antimonhaltigen Bädern entstandenen am Eisen anhaftend eine dünne Γ -Schicht, an die sich eine dickere δ_1 -Schicht anschließt, die zur Zinkseite hin aus großen Stengelkristallen aufgebaut ist. Den Abschluß der Legierungsschichten zur Zinkschmelze bildet dann die ζ -Schicht, aus der sich einzelne Kristalle lösen und ins Zinkbad abschwimmen. Beim



540°

Bild 10

Gefügeaufbau von Zinküberzügen bei normalem parabelförmig mit der Zeit abklingendem Zinkangriff über 530°

Ausziehen der Proben aus dem Zinkbad legt sich dann über diese Eisen-Zink-Legierungsschichten eine Schicht der jeweiligen Zink-Antimon-Legierung. Diese ist jedoch nach ihrem Antimongehalt aus Zinkkristallen und dem Eutektikum aus Zink und der Zink-Antimon-Verbindung Sb_2Zn_3

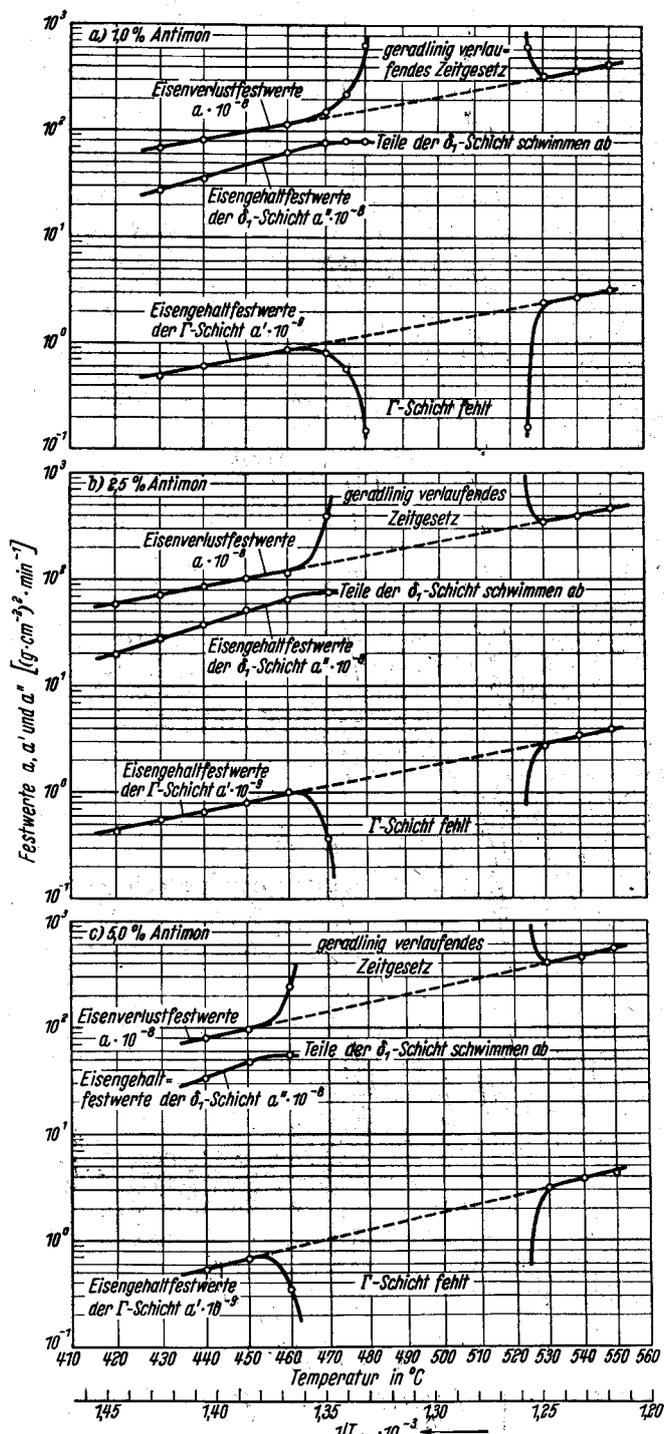
⁶⁾ Diffusion in Metallen. Berlin 1939.

(Bild 8b bis d) oder ausschließlich aus diesem Eutektikum (Bild 8e) oder aus Sb_2Zn_3 -Kristallen und diesem Eutektikum (Bild 8f) aufgebaut.

In den Überzügen, die im Temperaturgebiet des geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Zinkangriffs entstanden sind, beobachtet man genau so wie bei den in Reinzink-Schmelzen

Festwerte des Angriffs nach geradlinigem Zeitgesetz wieder abfallen, findet man keine ζ -Kristalle im Zinküberzug. Die Legierungsschicht besteht hier ausschließlich aus vielen kleinen in der Zink-Antimon-Legierung eingebetteten δ_1 -Kristallbruchstücken und einer nur dünnen, am Eisen haftenden dichten δ_1 -Schicht (Bild 9b). In dem im oberen Temperaturgebiet des parabelförmig verlaufenden Angriffs entstandenen Überzügen beobachtet man genau so wie bei den in diesem Temperaturgebiet in Reinzinkschmelzen entstandenen Zinküberzügen eine dünne Γ -Schicht mit der darüberliegenden δ_1 -Schicht, von der sich an der Zinkseite einzelne Kristalle lösen und ins Zinkbad abschwimmen. Eine ζ -Schicht fehlt in solchen Überzügen, da diese Verbindung über 530° nicht mehr beständig ist (Bild 10).

Aus dem Wachstum der einzelnen Eisen-Zink-Legierungsschichten bei verschiedenen Temperaturen läßt sich auf den Vorgang schließen, der für die Umsetzung zwischen Eisen und Zink geschwindigkeitsbestimmend ist. Unter Berücksichtigung dieses parabelförmigen Wachstumsgesetzes und



Bilder 11a bis c. Festwerte des Eisenverlustes und der Eisengehalte der Γ - und δ_1 -Schicht bei parabelförmigem Zeitgesetz bei 1,0, 2,5 und 5,0% Antimonzusatz

entstandenen Zinküberzügen, daß die Γ -Schicht fehlt und die Legierungsschichten vollkommen auseinandergerissen sind. Bei Temperaturen, wo die Eisenverlust-Festwerte des Angriffs nach geradlinigem Zeitgesetz ansteigen, beobachtet man große gut ausgebildete ζ -Kristalle und Bruchstücke von δ_1 -Kristallen, die in der Zink-Antimon-Legierung eingebettet sind (Bild 9a). Im Temperaturgebiet, wo die Eisenverlust-

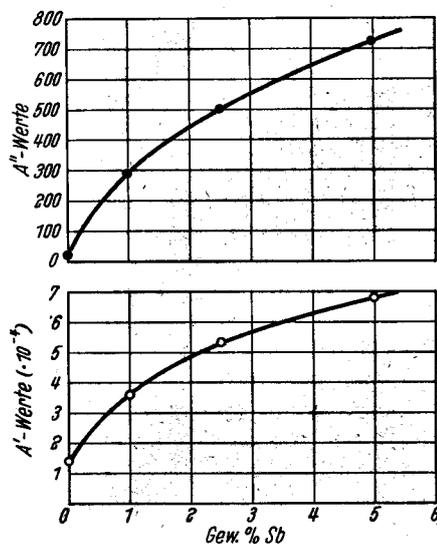


Bild 12. A' - und A'' -Werte in Abhängigkeit vom Antimongehalt

der bekannten Wichten (7,36 für die Γ -Phase und 7,24 für die δ_1 -Phase) und mittleren Eisengehalten (24,4% für die Γ -Phase und 9,5% für die δ_1 -Phase) dieser beiden Eisen-Zink-Verbindungen lassen sich, wie schon früher¹⁾ gezeigt wurde, aus der Dicke dieser Schichten von der Temperatur abhängige Festwerte des Eisengehaltes dieser Schichten berechnen, die sich mit den Eisenverlust-Festwerten des nach dem parabelförmigen Zeitgesetz verlaufenden Angriffs in Beziehung bringen lassen. In Tafel 2 und 3 sind diese Festwerte des Eisengehaltes der Γ - und der δ_1 -Schicht in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Antimongehalt in der Zinkschmelze zusammengestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Festwerte des Eisengehaltes der Γ - und der

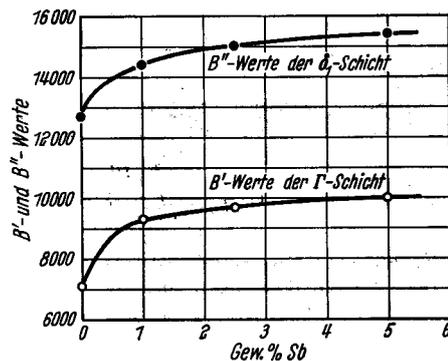


Bild 13. B' - und B'' -Werte in Abhängigkeit vom Antimongehalt

δ_1 -Schicht geht aus den Bildern 11 a bis c hervor. Hier sind die Festwerte wie die des Eisenverlustes in den Bildern 2 a bis g in einem logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich sind die Festwerte des Eisenverlustes in diese Bilder

Zinkschmelze die Geschwindigkeit des Gesamtangriffs bestimmt. In den beiden Übergangsgebieten vom parabel förmigen zum geradlinigen Angriff ist die Schichtdicke der Γ -Schicht geringer, wie die Bilder 11 a bis c zeigen, und daher der Gesamtangriff größer, eine Beobachtung, die die Folge

Tafel 2
Festwerte des Eisengehaltes der Γ -Schicht a' ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$) $\cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-10}$ in Abhängigkeit von Temperatur und Antimongehalt

Gew.-% Sb	Temperatur °C														
	420	430	440	450	460	470	475	480	490		520	525	530	540	550
0,0	—	4,8	5,3	6,2	—	8,5	8,9	8,8	4,0		2,4	—	16,9	19,2	—
1,0	—	4,8	5,9	—	8,6	7,8	5,7	1,5				1,6	22,0	26,4	31,7
2,5	4,2	5,5	6,4	7,8	9,7	3,6	In diesem Temperaturgebiet wird die Γ -Schicht nicht beobachtet					26,5	33,2	38,0	
5,0	—	—	5,3	6,7	3,5						31,0	37,3	42,6		

Tafel 3. Festwerte des Eisengehaltes der δ_1 -Schicht a'' ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$) $\cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-8}$ in Abhängigkeit von Temperatur und Antimongehalt

Gew.-% Sb	Temperatur °C								
	420	430	440	450	460	470	475	480	490
0,0	—	24,9	32,1	41,5	—	64,8	74,1	77,5	79,1
1,0	—	26,4	34,6	—	62,3	76,6	78,9	79,3	
2,5	19,4	27,3	37,0	52,1	64,3	Bei höheren Temperaturen schwimmen Teile der δ_1 -Schicht ins Zinkbad ab			
5,0	—	33,4	46,8	55,0					

mit eingetragen. Aus den logarithmischen Geraden lassen sich für die Γ - und die δ_1 -Schicht zwei dem Eisenverlust sinngemäße Gleichungen aufstellen:

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

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

Die nach diesen Gleichungen berechneten Festwerte A' und B' sowie A'' und B'' sind in den Bildern 12 und 13 in Abhängigkeit vom Antimongehalt aufgetragen. Diese Festwerte, die nur vom Antimongehalt abhängen, gestatten, die Schichtdicke der einzelnen Schichten für verschiedene Temperaturen, bei denen diese Gesetzmäßigkeit gilt, zu berechnen. Die Bilder 11 a bis c zeigen, daß die logarithmischen Geraden der Festwerte des Eisenverlustes und der Eisengehalte der Γ -Schicht zueinander parallel verlaufen, während die logarithmische Gerade der Festwerte des Eisengehaltes der δ_1 -Schicht ein anderes Steigungsmaß hat, genau so, wie es beim Angriff antimonfreier Zinkschmelzen auf Eisen der Fall ist¹⁾.

Aus diesem Befund ergibt sich, daß die Diffusion in der Γ -Schicht auch bei der Anwesenheit von Antimon in der

rung bestätigt, daß die Diffusion in der Γ -Schicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Im Temperaturgebiet des geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs ist das Konzentrationsgefälle in der am Eisen haftenden sehr dünnen δ_1 -Schicht so groß, daß sich die Γ -Schicht nicht mehr ausbilden kann.

Für die Anwendung von Antimonzusätzen zum Zinkbad im Betrieb ergibt sich aus den vorangegangenen Ausführungen die Erkenntnis, daß diese in bezug auf ihre verstärkende Wirkung auf den Angriff der Kesselwände gesehen nicht wünschenswert sind. Vor allem der wesentlich verstärkte Angriff im Temperaturgebiet des geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Zinkangriffs, das durch Antimonzusätze verbreitert wird, lassen es nicht ratsam erscheinen, dem Zinkbad größere Mengen Antimon zuzusetzen.

Zusammenfassung

Durch Versuche wird festgestellt, daß die für den Angriff von Reinzink-Schmelzen auf Eisen gültigen Gesetze auch für den Angriff von antimonhaltigen Zinkschmelzen gelten. Bei tieferen und höheren Temperaturen erfolgt der Angriff des antimonhaltigen Zinks ebenfalls nach einem parabelförmig mit der Zeit abklingenden Zeitgesetz. Das dazwischenliegende Temperaturgebiet des geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Zinkangriffs, das sich bei Reinzink-Schmelzen von 495 bis 515° erstreckt, wird durch Antimonzusätze verbreitert. In beiden Temperaturgebieten des parabelförmigen Angriffs bestimmt die Diffusion in der Γ -Schicht die Geschwindigkeit des Gesamtangriffs. Im Temperaturgebiet des geradlinig fortschreitenden Angriffs reißen die Legierungsschichten weitgehend auseinander und schwimmen als Bruchstücke ins Zinkbad ab.