

Der verstärkte Angriff des Zinks auf Eisen im Temperaturgebiet um 500°

Von Dietrich Horstmann in Düsseldorf

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung; Abhandlung 595

Bericht Nr. 9 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken beim Verein Deutscher Eisenhüttenleute und der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung*)

Deutung für die Ursachen des verstärkten Zinkangriffs auf Eisen im Temperaturgebiet um 500° auf Grund von Gefügeuntersuchungen der Eisen-Zink-Legierungsschichten und durch Untersuchungen über die Umwandlungen in Eisen-Zink-Legierungen.

In einer früheren Veröffentlichung¹⁾ ist die Temperatur- und Zeitabhängigkeit des Angriffs von Zink auf Eisen eingehend untersucht worden. In Übereinstimmung mit älteren Angaben im Schrifttum^{2) bis 5)} und mit der praktischen Erfahrung wurde darin festgestellt, daß flüssiges Zink das Eisen im Temperaturgebiet um 500° ungewöhnlich stark angreift. Dieser verstärkte Zinkangriff führt sehr leicht zu erheblichen Betriebsstörungen durch vorzeitige Kesselbrüche und größeren Hartzinkanfall, wenn nicht die Temperaturüberwachung und -regelung von Verzinkungsbädern so sorgfältig durchgeführt wird, daß ein Temperaturanstieg des Zinkbades bis in dieses gefährliche Gebiet mit Sicherheit vermieden wird. Außerdem ergibt er eine geringere Güte des Fertigzeugnisses.

Durch Gefügeuntersuchungen konnte in Übereinstimmung mit H. Bablik²⁾ sowie E. Scheil und Mitarbeitern^{3) 4)} festgestellt werden, daß der verstärkte Angriff des Zinks im Temperaturgebiet von 500° auf ein Auseinanderreißen der Eisen-Zink-Legierungsschichten aus bisher unbekannten Gründen zurückzuführen ist, so daß sich keine fest zusammenhängende Legierungsschicht auf der Eisenoberfläche ausbilden kann, die das Eisen vor dem unmittelbaren Zinkangriff schützt. Dabei ist bemerkenswert, daß auch dichte Eisen-Zink-Legierungsschichten, die bei tieferen Temperaturen entstanden sind, auseinanderreißen, wenn sie nachträglich in ein Zinkbad getaucht werden, dessen Temperatur im Gebiet des verstärkten Angriffs liegt. Die Ursache für dieses Auseinanderreißen der Legierungsschichten und damit die eigentliche Ursache des verstärkten Angriffs konnte auch in dieser Untersuchung¹⁾ nicht aufgeklärt werden.

Nun ist zu vermuten, daß das Aufreißen der Legierungsschichten mit der von J. Schramm⁶⁾ bei 530° gefundenen Phasenumwandlung $\delta_1 + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \zeta$ in Zusammenhang steht. Durch Untersuchungen über den Ablauf dieser Phasenumwandlung bei verschiedenen Temperaturen sollte daher versucht werden, von dieser Seite her zu einer Deutung der Besonderheiten im Gefügebau der im Temperaturgebiet um 500° entstehenden Zinküberzüge und des hierdurch bedingten verstärkten Angriffs von Zink auf Eisen zu gelangen.

Für diese Untersuchungen wurden durch Zugabe von Weicheisenspänen zu reinen Zinkschmelzen bei 650° an Eisen übersättigte Zinkschmelzen mit etwa 2 bis 3 % Fe hergestellt, die auf 550° abgekühlt und zur Einstellung des

Sättigungsgleichgewichtes 48 h bei dieser Temperatur gehalten wurden. Von einer dieser Schmelzen wurde vom Bodenteil, in dem sich die ausgeschiedenen Hartzinkkristalle ansammeln, eine Schöpfprobe entnommen, die an Luft abgekühlt wurde. Die übrigen entsprechend vorbehandelten Schmelzen wurden jeweils auf 520, 500, 480 und 470° abgekühlt und bei der angegebenen Temperatur etwa 48 h gehalten, worauf abermals vom Bodenteil Schöpfproben entnommen wurden. Von diesen Schöpfproben wurden nach der Abkühlung an Luft Schiffe hergestellt und in einer von D. Rowland⁷⁾ angegebenen Lösung von 0,068 g Pikrinsäure in 50 cm³ Wasser und 20 cm³ Alkohol geätzt.

Das Gefüge der Probe aus der bei 550°, also oberhalb der Temperatur des Dreiphasengleichgewichtes $\delta_1 + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \zeta$ gehaltenen Schmelze ist in *Bild 1* wiedergegeben. Es zeigt nur δ_1 -Kristalle in einer Grundmasse von Zink. Die peritektische Umwandlung $\delta_1 + \text{Schmelze} \rightarrow \zeta$, die nach dem Zustandsschaubild bei 530° eintreten sollte, ist bei der Luftabkühlung also vollkommen ausgeblieben. Selbst nach sehr langsamer Abkühlung einer entsprechenden Probe (Ofenabkühlung in etwa 10 h bis auf Raumtemperatur) wurde der gleiche Gefügebau festgestellt. Die peritektische Umwandlung kann also beim Abkühlen leicht unterdrückt werden. In der Probe aus der bei 520°, d. h. 10° unter der Gleichgewichtstemperatur, 48 h gehaltenen Schmelze beobachtet man neben δ_1 -Kristallen einzelne gut ausgebildete große ζ -Kristalle (*Bild 2*). Die ζ -Kristalle liegen völlig frei neben den δ_1 -Kristallen in der Zinkgrundmasse. Die sonst für peritektische Umwandlungen kennzeichnende Umhüllung der primär ausgeschiedenen Kristalle durch die bei der Umsetzung neu gebildete Phase tritt hier nicht auf. Die ζ -Kristalle haben sich offenbar unmittelbar in der Zinkschmelze gebildet. Bei 500° hat die Menge der aus der Schmelze ausgeschiedenen ζ -Kristalle und ihre Größe zugenommen. Einzelne ζ -Kristalle sind hier mit δ_1 -Kristallen verwachsen (*Bild 3*). Die δ_1 -Kristalle sind aber auch bei dieser Temperatur nicht von der ζ -Phase umhüllt. Nach Abkühlung auf 480° findet man im Gefüge nur ζ -Kristalle und Zink (*Bild 4*). Die Umwandlung ist hier also vollständig abgelaufen. Verkürzt man die Haltezeit bei 480° von 48 h auf 2 h, so findet man im Gegensatz zu den bei höherer Temperatur gehaltenen Proben, daß die Bildung der ζ -Kristalle auch an einzelnen Stellen der Oberfläche der δ_1 -Kristalle eintritt und von hier aus in das Innere der Kristalle fortschreitet, ohne daß es schon zu einer vollständigen Umhüllung der δ_1 -Kristalle kommt (*Bild 5*). Nach Abkühlen auf 470° ist schon nach zweistündiger Haltezeit die Umwandlung bereits weitgehend abgelaufen, und man findet nur noch Reste von δ_1 -Kristallen,

*) Vorgetragen in der Sitzung am 7. Mai 1954.

¹⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 73 (1953) S. 659/65.

²⁾ Das Feuerverzinken. Wien 1941.

³⁾ Füngel, W., E. Scheil u. R. Stenkhoff: Arch. Eisenhüttenw. 9 (1935/36) S. 301/04.

⁴⁾ Scheil, E., u. A. Wurst: Z. Metallkde. 29 (1937) S. 224/29; 30 (1938) S. 4/7.

⁵⁾ Daniels, E. J.: J. Inst. Metals 46 (1931) S. 81/96.

⁶⁾ Z. Metallkde. 29 (1937) S. 222/24; 30 (1938) S. 131/35.

⁷⁾ Amer. Soc. Met. 40 (1948) S. 983/1011.

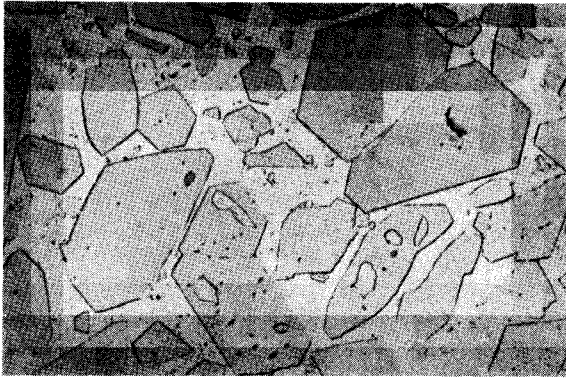


Bild 1. 48 h bei 550° gehalten und an der Luft abgekühlt

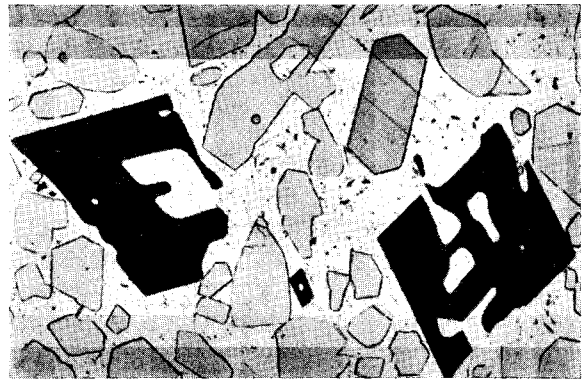


Bild 2. Von 550° auf 520° abgekühlt und 48 h gehalten

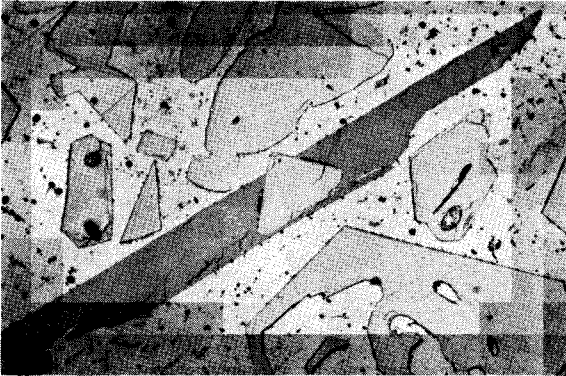


Bild 3. Von 550° auf 500° abgekühlt und 48 h gehalten

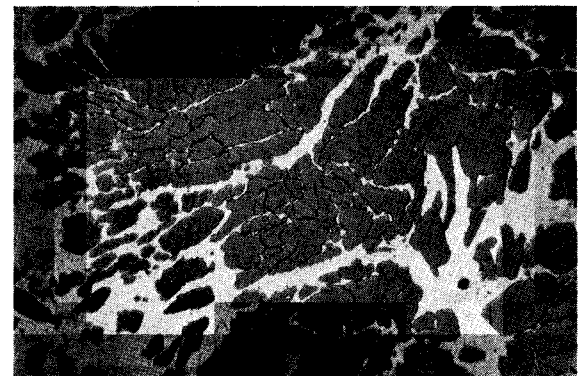


Bild 4. Von 550° auf 480° abgekühlt und 48 h gehalten

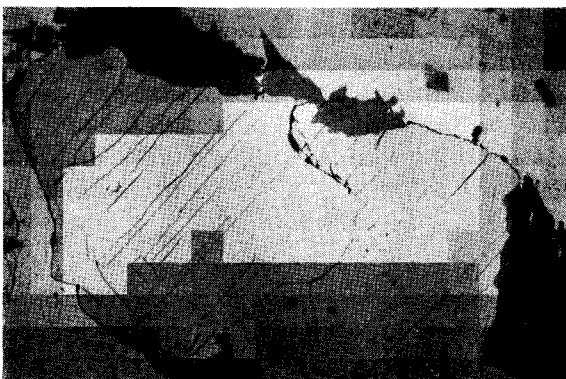


Bild 5. Von 550° auf 480° abgekühlt und 2 h gehalten

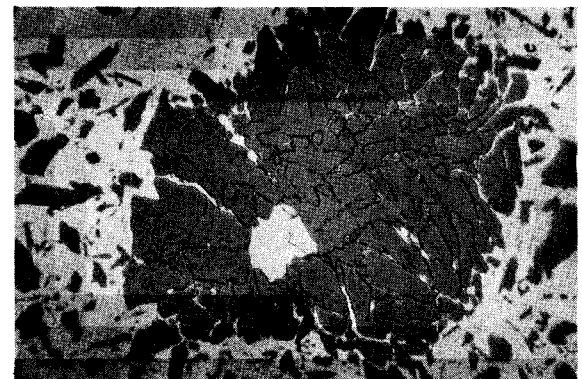


Bild 6. Von 550° auf 470° abgekühlt und 2 h gehalten



Bild 7. Von 480° auf 525° erhitzt und 48 h gehalten



Bild 8. Von 480° auf 535° erhitzt und 2 h gehalten

Bilder 1 bis 8. Umwandlungsgefüge von Hartzink bei verschiedenen Temperaturen (50:1)

die jetzt ganz von ζ umhüllt sind (Bild 6). Nach etwas längerer Haltezeit ist die Umwandlung vollständig abgelaufen, und man beobachtet nur noch ζ -Kristalle neben Zink in der Probe. Erhitzt man eine solche völlig umgewandelte Probe anschließend wieder auf 525°, also einer Temperatur dicht oberhalb des peritektischen Gleich-

gewichtes, und hält sie 48 h bei dieser Temperatur, so findet man in Übereinstimmung mit dem Zustandsschaubild auch hier nur ζ -Kristalle in einer Zinkgrundmasse (Bild 7). Im Gegensatz zu der sehr langsam verlaufenden Umwandlung von δ_1 zu ζ wandeln sich beim Überschreiten der peritektischen Gleichgewichtstemperatur die ζ -Kristalle schnell in

δ_1 -Kristalle um. Eine bei 535° 2 h gehaltene Probe zeigt neben Zink nur noch δ_1 -Kristalle (Bild 8).

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß sich die peritektische Umwandlung $\delta_1 + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \zeta$ leicht unterkühlen läßt und daß sie bei Temperaturen dicht unterhalb der Gleichgewichtstemperatur nur sehr langsam abläuft. Das mag darauf zurückzuführen sein, daß sich Keime der ζ -Phase bei diesen Temperaturen nur sehr schwer bilden und nur langsam wachsen. Dabei ist bemerkenswert, daß sich bei geringer Unterkühlung die ζ -Kristalle in der Schmelze und nicht an der Oberfläche der δ_1 -Kristalle bilden. Die Bildung von ζ -Kristallen aus der Schmelze ist bei geringer Unterkühlung offenbar leichter möglich als die durch Umsetzung der δ_1 -Kristalle mit der Schmelze, die für ihr Fortschreiten eine Diffusion im festen Zustand erfordert und bei der die frei werdende Wärme durch den Kristall abgeführt werden muß. Eine ζ -Bildung in der eisenhaltigen Zinkschmelze wird (Bild 9) dadurch möglich, daß eine mit δ_1 -Kristallen im instabilen Gleichgewicht stehende unterkühlte Schmelze (gestrichelte Kurve) mehr Eisen enthält als eine mit ζ -Kristallen im stabilen Gleichgewicht stehende (ausgezogene Kurve)⁸⁾. Die Ausscheidung des Eisens aus

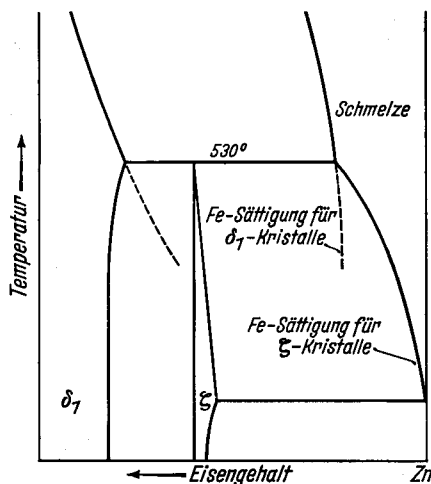


Bild 9. Unterschiede der Löslichkeit von Eisen in Zinkschmelzen bei Anwesenheit von δ_1 - oder ζ -Kristallen

der übersättigten Schmelze erfolgt dann entsprechend den Gleichgewichtsbedingungen in Form von ζ -Kristallen. Eine solche Ausscheidung beseitigt die Übersättigung und macht es damit möglich, daß sich Teile der δ_1 -Kristalle auflösen, die jetzt mit einer für sie ungesättigten Schmelze in Berührung stehen. Dadurch wird laufend weiteres Eisen für die Bildung und das Wachstum der ζ -Kristalle nachgeliefert. Bei stärkerer Unterkühlung werden die Löslichkeitsunterschiede des Eisens in der Zinkschmelze größer, so daß Keimbildung und Wachstum der ζ -Kristalle leichter und schneller möglich werden. Außerdem nimmt das zur Abführung der dabei frei werdenden Wärme nötige Temperaturgefälle zu, so daß ζ -Keime, die sich an der Oberfläche der δ_1 -Kristalle bilden, auch in das Innere der δ_1 -Kristalle hinein weiterwachsen können.

Aus diesen Beobachtungen läßt sich nun auch die Ursache für den verstärkten Angriff des Zinks auf Eisen im Temperaturgebiet um 500° erkennen. In Bild 10 sind die Eisenverluste nach 1 h Tauchzeit in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen⁹⁾ und die bei diesen Temperaturen gültigen Zeitgesetze des Zinkangriffes angegeben. Zugleich sind die aus den vorstehend beschriebenen Versuchen sich ergebenden Bedingungen der Bildung der ζ -Phase in dieses

Bild eingezeichnet. Diese Zusammenstellung zeigt deutlich, daß der verstärkte Zinkangriff nur bei den Temperaturen auftritt, bei denen die Bildung der ζ -Phase erschwert ist. Im einzelnen ergibt sich aus dieser Zusammenstellung folgendes Bild:

1. Im Temperaturbereich unterhalb 480°, in dem die ζ -Bildung schnell erfolgt, entsteht über der Γ - und der δ_1 -Schicht eine dichte ζ -Schicht (Bild 11). Aus dem parabelförmigen Zeitgesetz des Angriffs ist zu entnehmen, daß der Zinkangriff bei diesen Temperaturen ausschließlich durch Diffusion von Eisen und Zinkatomen durch diese

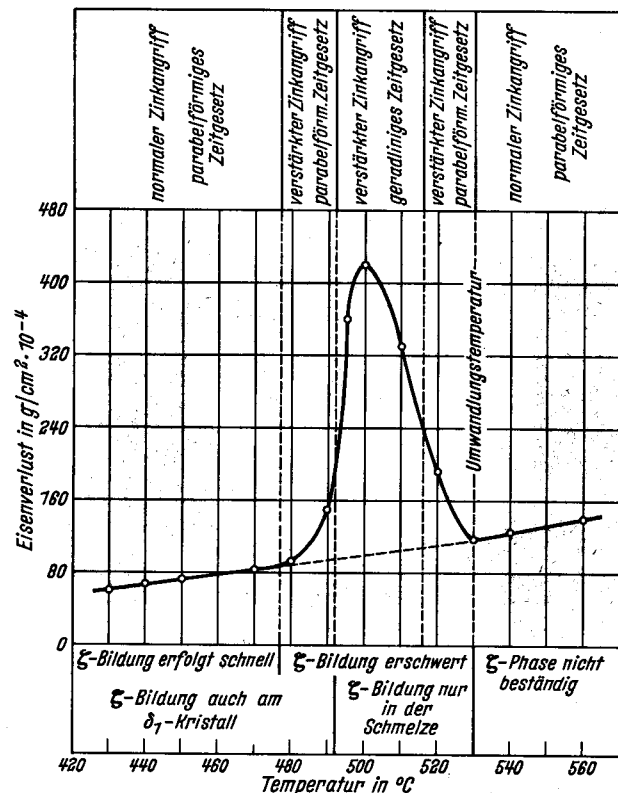


Bild 10. Eisenverlust nach einer Tauchzeit von 1 h und Temperaturen der erschwerten ζ -Bildung

festen Legierungsschichten erfolgt, wobei die Diffusion in der Γ -Schicht die Größe des Gesamtangriffs bestimmt^{1) 4)}. Das durch diese Schichten diffundierende Eisen setzt sich an der Phasengrenze ζ /Schmelze mit der Zinkschmelze zu weiterem ζ um. Dabei können sowohl die bereits vorhandenen ζ -Kristalle weiterhin wachsen als auch in der Schmelze neue ζ -Kristalle entstehen. Eine solche ζ -Bildung in der Schmelze setzt besonders leicht zwischen zwei vorwachsenden ζ -Kristallen ein, da die Eisenkonzentration an den seitlichen Grenzflächen der vorwachsenden ζ -Kristalle infolge des Konzentrationsgefälles zur Spitze hin etwas größer ist, als der Gleichgewichtskonzentration entspricht. Die dadurch bedingte geringe Übersättigung der angrenzenden Schmelze führt zur Bildung von ζ -Kristallen, die wegen der hohen Wachstumsgeschwindigkeit der ζ -Phase bei diesen Temperaturen schnell mit der festen ζ -Schicht verwachsen. Nur einzelne dieser ζ -Kristalle schwimmen in das Zinkbad ab, doch ist ihre Menge sehr gering gegenüber der der festhaftenden Kristalle, so daß sie beim Zinkangriff nicht ins Gewicht fällt.

2. Bei Temperaturen zwischen 480 und 490° ist die Bildung der ζ -Kristalle schon erschwert. Beim Wachstum der Eisen-Zink-Legierungsschichten bildet sich zwar noch eine zusammenhängende ζ -Schicht, doch ist die Menge der in das Zinkbad abschwimmenden ζ -Kristalle wesentlich

⁸⁾ Vgl. Vogel, R.: Die heterogenen Gleichgewichte. Leipzig 1937.

⁹⁾ Die Meßwerte sind der unter 1) genannten eigenen Arbeit entnommen.

größer, da die in der Schmelze gebildeten Kristalle nicht schnell genug zu einer zusammenhängenden ζ -Schicht zusammenwachsen (Bild 12). Der geschwindigkeitsbestim-

verstärkte Diffusion und damit einen verstärkten Zinkangriff, da die fest am Eisen haftenden Legierungsschichten durch das verstärkte Abschwimmen geschwächt werden und damit das Konzentrationsgefälle steiler wird.

3. Zwischen 495 und 515°, wo die ζ -Bildung schon sehr erschwert und nur noch in der Schmelze möglich ist, schreitet der Zinkangriff geradlinig mit der Zeit fort, da die Legierungsschichten bei diesen Temperaturen weitgehend auseinanderreißen. Unterhalb 500° beobachtet man neben δ_1 -Kristallbruchstücken zur Zinkseite hin große gut ausgebildete ζ -Kristalle, die aus der Schmelze gewachsen sind (Bild 13). Bei höherer Vergrößerung erkennt man, daß die Kanten der δ_1 -Bruchstücke abgerundet sind (Bild 14). Daraus ist zu schließen, daß infolge des Fehlens einer geschlossenen ζ -Schicht die δ_1 -Kristalle von der für sie ungesättigten Zinkschmelze zugunsten der ζ -Bildung angegriffen und durch die entlang den Korngrenzen eindringende Schmelze durch Auflösen auseinandergerissen werden. Bei Temperaturen über 500°, wo die Größe des Zinkangriffs mit steigender Temperatur wieder abnimmt, ist die ζ -Bildung schon so erschwert, daß man im Zinküberzug keine ζ -Kristalle beobachtet. Die Legierungsschicht besteht hier nur noch aus δ_1 -Bruchstücken (Bild 15), die, wie bei stärkerer Vergrößerung zu sehen ist, ebenfalls abgerundete Formen zeigen (Bild 16), weil sie von der für sie ungesättigten Schmelze angegriffen und aufgelöst werden, während die Bildung der ζ -Kristalle erst nach längeren Zeiten im Zinkbad erfolgt.

4. Im Temperaturgebiet zwischen 520 und 530° führen die äußerst geringe ζ -Bildung und die Verringerung des Unterschiedes in der Sättigungskonzentration der Zinkschmelze gegenüber der δ_1 - und ζ -Phase (vgl. Bild 9) dazu, daß der Angriff der Schmelze auf die δ_1 -Kristalle geringer wird, so daß sich wieder eine dickere festhaftende δ_1 -Schicht und darunter auch wieder eine Γ -Schicht bilden kann (Bild 17). Auf der Zinkseite wird zwar die δ_1 -Schicht noch von der Zinkschmelze angegriffen, was aus den abgerundeten Formen der abschwimmenden δ_1 -Kristalle zu ersehen ist (Bild 18). Da aber die fest am Eisen haftenden Legierungsschichten mit der Zeit anwachsen, ist bei diesen

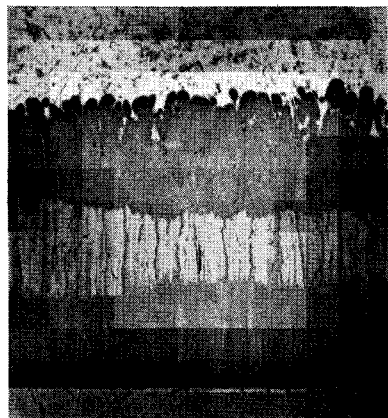


Bild 11. 1 h bei 440° getaucht (500 : 1)

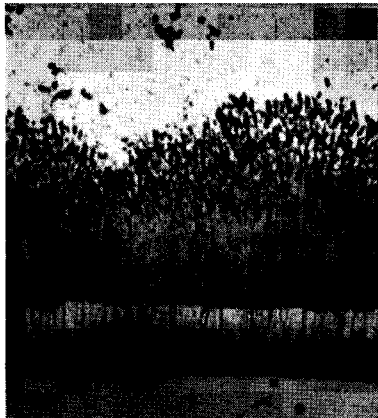


Bild 12. 1 h bei 480° getaucht (200 : 1)

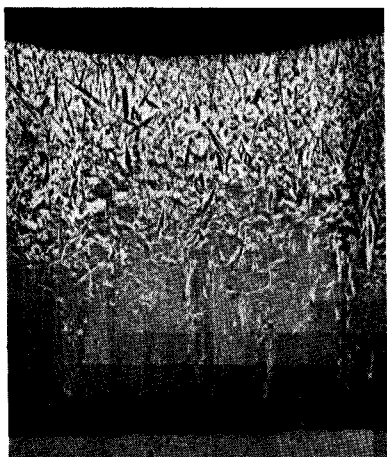


Bild 13. 1 h bei 495° getaucht (100 : 1)

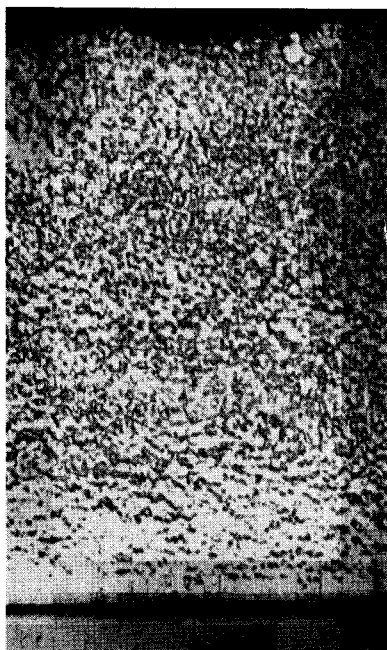
Bild 14
Abschwimmende Kristalle bei 495° (500 : 1)

Bild 15. 1 h bei 500° getaucht (200 : 1)

Bild 16
Abschwimmende Kristalle bei 500° (500 : 1)

mende Vorgang ist aber auch hier die Diffusion, da der Zinkangriff noch immer parabolförmig mit der Zeit abklingt. Das verstärkte Abschwimmen von ζ -Kristallen bewirkt aber, wie in der vorangegangenen Arbeit¹⁾ gezeigt wurde, eine

sen Temperaturen die Diffusion für den Zinkangriff geschwindigkeitsbestimmend, und es gilt wieder das parabolische Zeitgesetz. Der Angriff erfolgt allerdings schneller, da das verstärkte Abschwimmen von δ_1 -Kristallen eine Schwächung

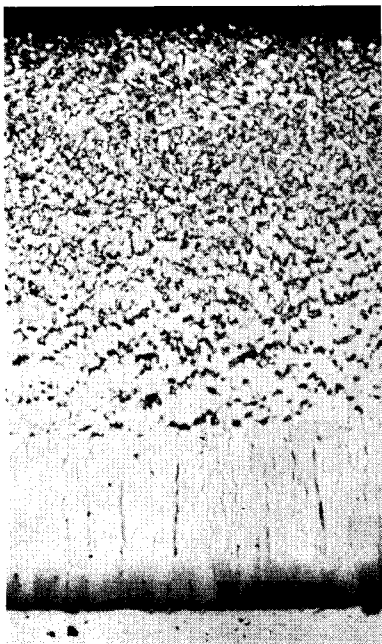


Bild 17. 1 h bei 520° getaucht (200 : 1)

der dichten δ_1 -Schicht und damit auch der Γ -Schicht

über 530° einzelne δ_1 -Kristalle in das Zinkbad ab. Auch hier kann man annehmen, daß die δ_1 -Bildung nicht nur durch Anwachsen der festen Kristalle, sondern auch aus der zwischen den Spitzen der vorwachsenden Kristalle gelegenen Schmelze erfolgt. Da bei diesen Temperaturen kein teilweises Auflösen der δ_1 -Schicht infolge ζ -Bildung eintreten kann, ist die Menge der abschwimmenden δ_1 -Kristalle gering. Diese zeigen wegen des fehlenden Angriffs durch die Schmelze scharfkantige Formen (Bild 20). Der Angriff des Zinks auf das Eisen erfolgt hier ausschließlich durch Diffusion durch die jetzt sehr dicken Eisen-Zink-Legierungsschichten und wird bei parabolischem Zeitgesetz durch die Dicke der Γ -Schicht gesteuert.

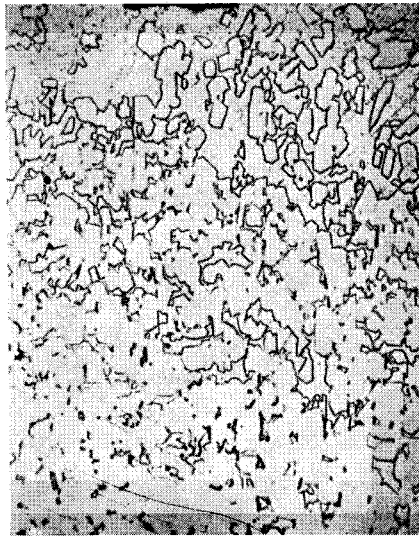


Bild 18
Abschwimmende Kristalle bei 520° (500 : 1)

bedingt, wodurch eine Verstärkung des Konzentrationsgefälles eintritt.

5. Oberhalb 530° ist die ζ -Phase nicht mehr beständig und kann sich daher nicht mehr bilden. Auf der Eisenoberfläche bilden sich bei diesen Temperaturen nur noch eine Γ - und δ_1 -Schicht (Bild 19). In der gleichen Weise, wie man es unter 480° bei den ζ -Kristallen beobachtet, schwimmen

eine erschwerte Bildung der ζ -Phase in diesem Temperaturbereich verursacht wird. Legierungselemente im Zink oder im Eisen, die die ζ -Bildung beschleunigen, sollten daher den verstärkten Zinkangriff zurückdrängen. Dagegen sollten Legierungsbestandteile, die die ζ -Bildung noch mehr erschweren, einen noch stärkeren Zinkangriff zur Folge haben und das Temperaturgebiet des verstärkten Zinkangriffs verbreitern. Hierauf dürfte z. B. die Verstärkung des Zinkangriffs durch Antimon¹⁰⁾ und Kadmium¹¹⁾ im Zinkbad begründet sein.

Zusammenfassung

Durch Untersuchungen über die δ_1 - ζ -Umwandlung im System Eisen-Zink konnte festgestellt werden, daß die ζ -Bildung leicht unterdrückt werden kann und nur bei stärkerer Unterkühlung mit größerer Geschwindigkeit abläuft. Die geringere Geschwindigkeit der ζ -Bildung bei geringer Unterkühlung führt dazu, daß sich im Temperaturgebiet um 500° keine dichte ζ -Schicht bilden kann. Zugleich wird die δ_1 -Schicht von der für sie ungesättigten Zinkschmelze angegriffen. Die Folge davon ist, daß die Legierungsschichten weitgehend auseinanderreißen, so daß die Zinkschmelze näher an die Eisenoberfläche heran vordringen kann, was einen verstärkten Zinkangriff bedingt.



Bild 19. 1 h bei 540° getaucht (200 : 1)

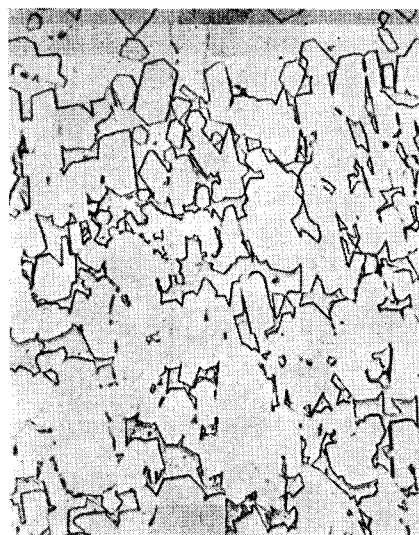


Bild 20
Abschwimmende Kristalle bei 540° (500 : 1)

¹⁰⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenw. 25 (1954) S. 209/15.

¹¹⁾ Bablik, H., F. Götzl u. R. Kucakzka: Korros. u. Metallschutz 19 (1943) S. 53/56.