

Der Angriff eisengesättigter Zinkschmelzen auf schwefel- und phosphorhaltiges Eisen

Von Dietrich Horstmann in Düsseldorf

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Abhandlung 643

Bericht Nr. 18 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute und der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung

Bestimmung des Eisenverlustes und des Wachstums der Eisen-Zink-Legierungsschichten, Temperatur- und Zeitabhängigkeit des Angriffs von Zinkschmelzen auf schwefel- und phosphorhaltiges Eisen.

Im allgemeinen sind die Schwefel- und Phosphorgehalte in den Stählen niedrig, die für Zinkkessel verwendet oder zu Verzinkungszwecken eingesetzt werden. Der Einfluß dieser Schwefel- und Phosphorgehalte auf die Größe und Art des Zinkangriffs ist daher im allgemeinen nur gering und bisher nur unvollständig untersucht worden. E. Scheil und H. Wurst¹⁾ stellten fest, daß sich die Größe des Zinkangriffs bei gleichzeitig höheren Schwefel- und Mangangehalten nur wenig von dem Angriff unterscheidet, der bei Stählen mit nur hohem Mangangehalt auftritt. W. Pünger, E. Scheil und R. Stenkhoff²⁾ beobachteten, daß ein steigender Phosphorgehalt den Angriff wesentlich verstärkt. Eine eingehende Untersuchung über die Wirkung von Schwefel und Phosphor schien bei dieser Sachlage im Rahmen der eigenen Untersuchungen^{3) bis 5)} über die Beeinflussung des Zinkangriffs durch Legierungselemente im Eisen angebracht.

Die Untersuchungen wurden in der gleichen Art ausgeführt, wie sie in den bereits erwähnten Arbeiten^{3) bis 5)} beschrieben wurden. Die Zusammensetzung der als 12-kg-Versuchsgüsse im Hochfrequenzofen erschmolzenen Stähle mit steigendem Schwefel- und Phosphorgehalt ist in *Tafel 1*

Tafel 1. Zusammensetzung der zur Untersuchung verwendeten Stähle mit steigendem Schwefel- und Phosphorgehalt

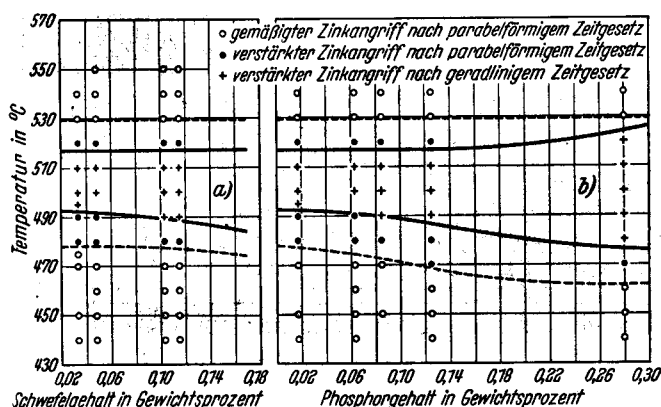
Nr.	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% N ₂	% O ₂
1	0,01	0,002	0,017	0,033	0,005	0,11	
2	0,019	< 0,01	< 0,01	0,020	0,048	0,003	0,107
3	0,018	< 0,01	< 0,01	0,020	0,103	0,002	0,087
4	0,012	< 0,01	< 0,01	0,021	0,115	0,002	0,079
5	0,020	0,03	< 0,01	0,063	0,006	0,002	0,102
6	0,018	< 0,01	< 0,01	0,085	0,006	0,002	0,091
7	0,017	< 0,01	< 0,01	0,125	0,005	0,002	0,078
8	0,017	0,04	< 0,01	0,280	0,004	0,002	0,089

wiedergegeben. Die Versuchsgüsse wurden zu 13-mm-Vierkantstangen ausgeschmiedet und daraus Proben von 50×10×10 mm hergestellt. Diese Proben wurden nach dem Feinschleifen 2 h bei 800° im Vakuum ausgeglüht, um die durch die Kaltbearbeitung entstandenen Oberflächenverformungen aufzuheben. Zur Bestimmung des zeitlichen Ablaufs des Angriffs wurden die Proben bei Temperaturen zwischen 440 und 550° verschiedene Zeiten, die zwischen 0,5 bis 5 h lagen, in das Zinkbad eingetaucht und der Eisenverlust als Gesamtmenge des mit Zink umgesetzten Eisens aus dem Gewichtsunterschied der Proben vor dem Eintauchen und nach dem Abbeizen der beim Versuch gebildeten Zink- und Hartzinkschichten bestimmt. Von einer Reihe gleichzeitig eingetauchter Parallelproben, die nach dem Versuch nicht abgebeizt wurden, wurden Schliffe hergestellt, von denen der

Gefügebau der gebildeten Eisen-Zink-Legierungsschichten untersucht wurde. Bei einigen Versuchsreihen wurde das Wachstum der einzelnen Eisen-Zink-Legierungsschichten durch Ausmessen ihrer Dicke in der Schliffprobe nach verschiedenen Tauchzeiten bestimmt.

Der Eisenverlust

Wie in den vorangegangenen Arbeiten^{3) bis 5)} wurde auch in diesem Falle als Maß für die Stärke des Angriffs der Eisenverlust gewählt, der unmittelbar die Menge des Eisens angibt, die sich bei der jeweiligen Versuchstemperatur und -dauer mit dem Zink umsetzt. Wie beim Angriff des Zinks auf technisches Weicheisen mit geringem Kohlenstoff-, Silizium- und Mangangehalt der in *Tafel 1*, Nr. 1, angegebenen Zusammensetzung beobachtet man, daß auch der Angriff auf schwefel- und phosphorhaltiges Eisen nach zwei verschiedenen Zeitgesetzen erfolgt³⁾. Er klingt bei höheren und tieferen Temperaturen parabelförmig mit der Zeit ab (parabelförmiges Zeitgesetz). In dem dazwischen liegenden Temperaturgebiet um 500° wird ein verstärkter Zinkangriff beobachtet, der geradlinig mit der Zeit fortschreitet (geradliniges Zeitgesetz). Im Bereich des Übergangs von der einen zur anderen Angriffsart findet man ebenfalls einen verstärkten Zinkangriff, der jedoch mit der Zeit parabelförmig abnimmt.



Bilder 1a und b. Temperaturgebiete der verschiedenen Arten des Zinkangriffs in Abhängigkeit vom Schwefel- und Phosphorgehalt

Durch einen steigenden Schwefelzusatz wird das Temperaturgebiet des verstärkten, geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs, das sich bei Weicheisen von 495 bis 515° erstreckt, in geringem Maße zu tieferen Temperaturen hin verbreitert (*Bild 1a*). Bei einem steigenden Phosphorgehalt beobachtet man, daß sich dieses Temperaturgebiet sowohl nach tieferen als auch nach höheren Temperaturen hin ausdehnt (*Bild 1b*). Die den Übergang von der einen zur anderen Angriffsart bildenden Gebiete mit einem verstärkten, parabelförmig mit der Zeit abklingenden Zinkangriff werden

¹⁾ Z. Metallkde. 29 (1937) S. 224/29; vgl. Stahl u. Eisen 57 (1937) S. 1082.

²⁾ Arch. Eisenhüttenwes. 9 (1935/36) S. 301/04.

³⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 73 (1953) S. 659/65 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch. 573).

⁴⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 25 (1954) S. 527/33 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch. 616 u. Gemeinsh.-Aussch. Verzinken 13).

⁵⁾ Wiester, H.-J., u. D. Horstmann: Arch. Eisenhüttenwes. 26 (1955) S. 199/204 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch. 627 u. Gemeinsh.-Aussch. Verzinken 14).

dementsprechend ebenfalls nach tieferen Temperaturen oder auf beide Seiten verschoben. Die obere Temperaturgrenze des verstärkten, parabelförmig mit der Zeit abklingenden Angriffs, die bei Weicheisen bei 530° liegt, wird durch einen Schwefel- und Phosphorgehalt nicht verschoben. Diese Grenze ergibt sich nach einer früheren Untersuchung⁶⁾ daraus, daß die ζ -Phase, deren verzögerte Keimbildung den verstärkten Zinkangriff bewirkt, oberhalb dieser Temperatur nicht mehr beständig ist.

Um zu einer von der Versuchszeit unabhängigen Kennzeichnung der Stärke des Angriffs zu gelangen, wurden wie in den vorangegangenen Arbeiten von der Zeit unabhängige, jedoch mit der Temperatur und der Zusammensetzung des Eisens mit der Zinkschmelze veränderliche Festwerte a und b (im folgenden kurz als Eisenverlustfestwerte bezeichnet) berechnet, die sich für den Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz aus der Gleichung

$$m^2 = a \cdot t$$

und für den Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz nach der Gleichung

$$m = b \cdot t$$

ergeben. Darin bedeutet m den gemessenen Eisenverlust, t die Zeit und a und b die beiden von der Temperatur und dem

zusammengestellt. Die Übersicht zeigt in Übereinstimmung mit den Bildern 1a und b, wie sich das Temperaturgebiet des verstärkten Angriffs mit zunehmendem Schwefel- und Phosphorgehalt verbreitert. Aus den Zahlenwerten ist darüber hinaus zu entnehmen, daß der Angriff mit steigendem Schwefelgehalt nur wenig zunimmt, während er mit zunehmendem Phosphorgehalt wesentlich stärker steigt.

Zur Kennzeichnung der Temperaturabhängigkeit des Angriffs nach dem parabelförmigen Zeitgesetz sind die Festwerte a in den Bildern 2a und b in einem logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur für verschiedene Schwefel- und Phosphorgehalte im Eisen aufgetragen. Zum Vergleich ist jeweils die bei früheren Untersuchungen³⁾ festgestellte Temperaturabhängigkeit des Angriffs auf Weicheisen in diesen Bildern miteingezeichnet. Die Bilder zeigen, daß die Meßwerte in beiden Temperaturgebieten unterhalb und oberhalb des verstärkten Angriffs ebenso wie beim Angriff auf Weicheisen auf einer durchgehenden Geraden liegen. Das bedeutet aber, daß in diesen beiden Temperaturgebieten das gleiche Temperaturgesetz gilt, das durch die Gleichung ausgedrückt wird:

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

Dabei bedeutet a den von der Temperatur abhängigen Festwert des Eisenverlustes für den Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz, T die absolute Temperatur, A und B sind zwei in diesem Falle nur vom Schwefel- und Phosphorgehalt des Eisens abhängige Festwerte. Der Festwert A bestimmt in dieser Gleichung die Lage der Geraden im Koordinatennetz und der Festwert B ihr Steigungsmaß. A und B lassen sich aus dem Verlauf der logarithmischen Geraden für verschiedene Schwefel- und Phosphorgehalte im Eisen aus

jeweils zwei Wertepaaren berechnen. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in den Bildern 3a und b sowie 4a und b wiedergegeben. Es zeigt sich, daß sie mit steigendem Schwefel- und

Tafel 2. Festwerte des Eisenverlustes bei verschiedenen Temperaturen und Schwefelgehalten
Eisenverlustwerte a [(g · cm⁻²) · min⁻¹] · 10⁻⁴ (parabelförmiges Zeitgesetz)
Eisenverlustwerte b [(g · cm⁻²) · min⁻¹] · 10⁻⁴ (geradliniges Zeitgesetz) (stark umrandeter Teil)

Gew.-% S	440	450	460	470	480	490	500	510	520	530	540	550
0,033	77,4	86,9	—	117,2	144,1	363,1	7,3	5,4	625,7	235,5	257,3	—
0,048	79,8	89,0	101,2	119,8	152,5	546,7	8,1	5,7	670,1	231,0	562,4	303,9
0,103	81,0	90,3	103,2	123,8	158,7	6,4	9,2	6,1	736,5	243,7	274,3	318,6
0,115	81,2	92,6	105,7	124,0	162,5	7,3	9,6	6,7	821,4	250,0	279,9	327,4

Tafel 3. Festwerte des Eisenverlustes bei verschiedenen Temperaturen und Phosphorgehalten
Eisenverlustfestwerte a [(g · cm⁻²) · min⁻¹] · 10⁻⁴ (parabelförmiges Zeitgesetz)
Eisenverlustfestwerte b [(g · cm⁻²) · min⁻¹] · 10⁻⁴ (geradliniges Zeitgesetz) (stark umrandeter Teil)

Gew.-% P	440	450	460	470	480	490	500	510	520	530	540	550
0,017	77,4	86,9	—	117,2	144,1	363,1	7,3	5,4	625,7	235,5	257,3	—
0,063	101,4	117,3	135,0	145,2	237,1	537,4	12,2	7,6	731,3	287,6	321,4	383,9
0,085	108,9	125,1	—	155,0	258,4	10,6	14,0	10,3	744,8	306,2	355,1	406,7
0,125	131,7	158,6	174,3	220,4	541,9	12,8	16,3	12,3	873,2	378,1	414,0	476,3
0,280	202,4	222,8	256,3	419,8	9,5	15,8	17,7	15,4	7,0	552,4	568,7	648,9

Schwefel- oder Phosphorgehalt abhängenden Festwerte. Entsprechend der Art der oben angeführten Gleichungen lassen sich die Zahlenwerte nur bei gleicher Angriffsart unmittelbar

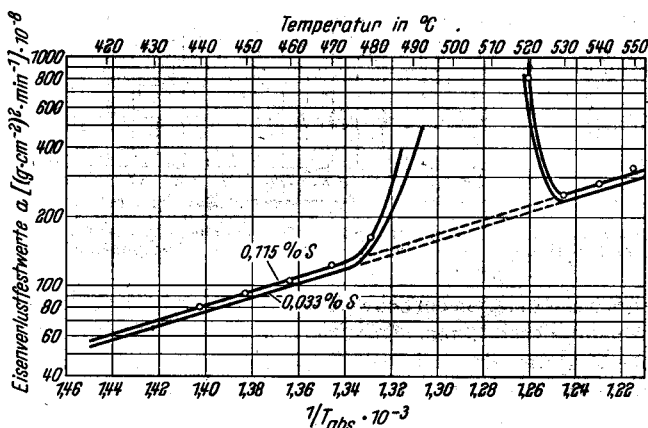


Bild 2a. Temperaturabhängigkeit der Festwerte a des Eisenverlustes bei niedrigem und hohem Schwefelgehalt

miteinander verglichen. Die für die verschiedenen Temperaturen gefundenen Festwerte sind in den Tafeln 2 und 3

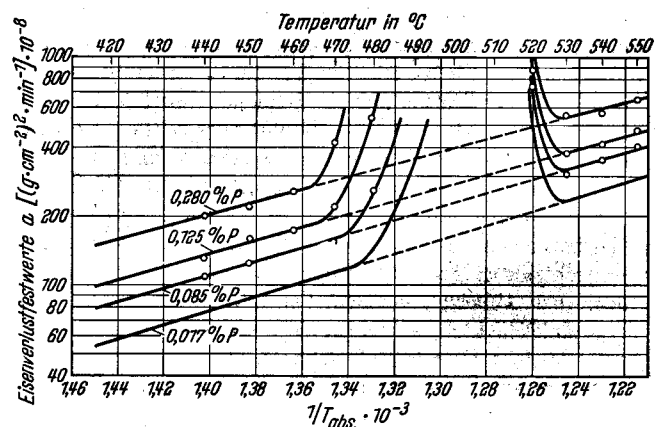


Bild 2b. Temperaturabhängigkeit der Festwerte a des Eisenverlustes bei verschiedenen Phosphorgehalten

Phosphorgehalt stetig abnehmen, und zwar mit steigendem Phosphorgehalt stärker als mit steigendem Schwefelgehalt.

Für den verstärkten Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz sind die Festwerte b in den Bildern 5a und b in Abhängigkeit

⁶⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 25 (1954) S. 215/19 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch. 595 u. Gemeinsch.-Aussch. Verzinken 9).

von der Temperatur aufgetragen. Der Angriff nimmt sowohl mit steigendem Schwefel- als auch mit steigendem Phosphorgehalt zu. Der Einfluß des Phosphors ist dabei wesentlich

Temperaturgebiet des geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs Schichten entstehen, die auseinanderreißen und als Bruchstücke in das Zinkbad abschwimmen. In den Bildern

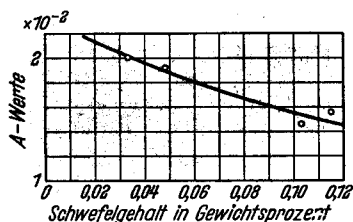


Bild 3a. A-Werte in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt

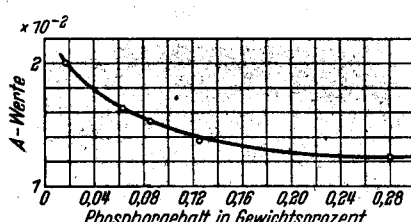


Bild 3b. A-Werte in Abhängigkeit vom Phosphorgehalt

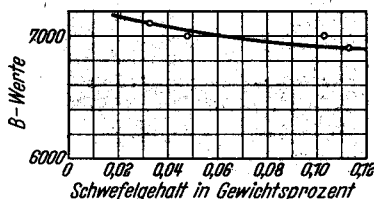


Bild 4a. B-Werte in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt

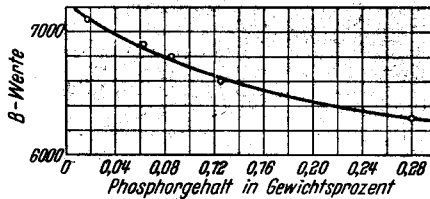


Bild 4b. B-Werte in Abhängigkeit vom Phosphorgehalt

stärker als der Phosphorgehalt. Die Temperatur des Höchstwertes des Angriffs, die bei Weicheisen bei 500° liegt, wird durch einen Schwefel- oder Phosphorgehalt nicht verschoben.

In den beiden Temperaturgebieten des Übergangs von der einen zur anderen Angriffsart, wo der Angriff noch nach einem parabelförmig mit der Zeit abklingenden Zeitgesetz erfolgt, beobachtet man entsprechend dem hier auftretenden verstärkten Angriff höhere Eisenverlustfestwerte, als sie der durchgehenden Geraden für den gemäßigten Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz entsprechen (Bilder 2a und b).

Legierungsschichten auseinandergerissen, die Eisenoberfläche wird nur durch eine dünne δ_1 -Schicht abgedeckt, weil die übrigen δ_1 -Kristalle in das Zinkbad abgeschwommen sind. Die Γ -Schicht fehlt in diesem Temperaturbereich (Bilder 6b und e).

Auf Grund der bekannten Dichten, 7,36 für die Γ -Phase und 4,62 für die δ_1 -Phase, und der mittleren Eisengehalte, 24,4 für die Γ - und 9,5 für die δ_1 -Phase, lassen sich aus der Dicke der Γ - und der δ_1 -Schicht den Eisenverlustfestwerten entsprechende, von der Temperatur abhängige Festwerte des Eisengehaltes dieser beiden Schichten berechnen. Für den jeweils höchsten Gehalt an diesen beiden Elementen sind diese Festwerte in den Bildern 7a und b in einem logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich sind jeweils die Festwerte des Eisenverlustes in diese Bilder mit eingezeichnet. In dem Temperaturbereich des gemäßigten parabelförmig mit der Zeit abklingenden Angriffs liegen diese Festwerte a' und a'' , der Eisengehalt der Γ - und der δ_1 -Schicht, ebenso wie die Eisenverlustwerte auf einer durchgehenden Geraden. Das bedeutet, daß das Wachstum dieser beiden Legierungsschichten in den beiden Gebieten des parabelförmig mit der Zeit abklingenden Zinkangriffs nach dem gleichen Temperaturgesetz erfolgt, für das die Gleichungen

$$a' = A' \cdot e^{-\frac{B'}{T}}$$

$$a'' = A'' \cdot e^{-\frac{B''}{T}}$$

Gefügeaufbau und Wachstum der Eisen-Zink-Legierungsschichten

Wie beim Angriff des Zinks auf Weicheisen beobachtet man auch bei höheren Schwefel- und Phosphorgehalten, daß sich in den Temperaturgebieten des parabelförmig mit der Zeit abklingenden Angriffs auf der Eisenoberfläche festhaftende Eisen-Zink-Legierungsschichten bilden, während im

für die Γ -Schicht und

für die δ_1 -Schicht gelten und aus denen sich für das Wachstum dieser Schichten nur vom Schwefel- und Phosphorgehalt abhängige Festwerte A' , A'' , B' , B'' berechnen lassen. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in den Bildern 8a und b

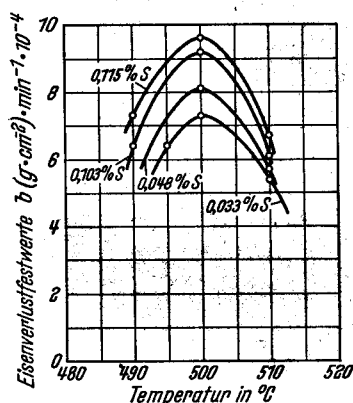


Bild 5a. Eisenverlustfestwerte b in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Schwefelgehalte

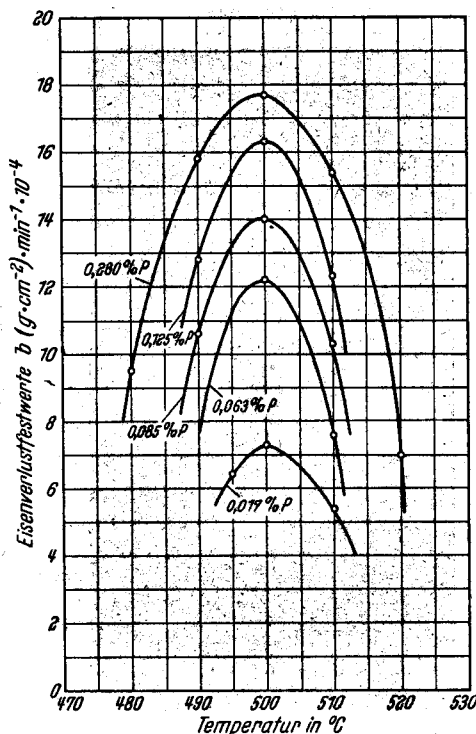


Bild 5b. Eisenverlustfestwerte b in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Phosphorgehalte

sowie 9a und b in Abhängigkeit vom Schwefel- und Phosphorgehalt aufgetragen. Wie die entsprechenden Festwerte für den Eisenverlust fallen diese Größen mit steigendem Schwefel- und Phosphorgehalt ebenfalls ab. Die Bilder 7a

Für den Verzinkungsbetrieb zeigen diese Ergebnisse, daß ein Schwefelgehalt des Eisens bis zu etwa 0,1 % nur von untergeordneter Bedeutung auf die Größe des Zinkangriffs und damit auf die Haltbarkeit von Zinkesseln ist, solange

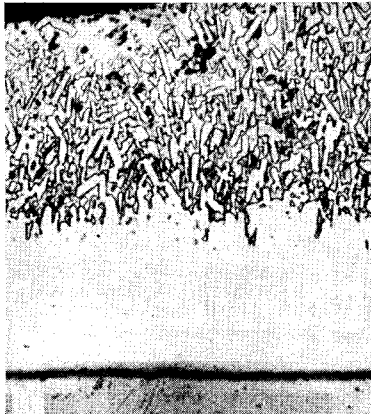


Bild 6a. 440°

Bilder 6a bis c. Gefüge der auf Eisen mit 0,115 % S bei verschiedenen Temperaturen in 1 h gebildeten Zinküberzüge (200 : 1)

und b zeigen ferner, daß die logarithmische Gerade der Festwerte des Eisengehaltes der Γ -Schicht und die der Eisenverlustfestwerte zueinander parallel verlaufen, während die der δ_1 -Schicht ein anderes Steigungsmaß hat. Dieser Befund, daß die Geraden des Eisenverlustes und der Eisengehalte der Γ -Schicht gleich stark mit der Temperatur steigen, zeigt, daß auch bei Anwesenheit von Schwefel und Phosphor im Eisen die Diffusion in der Γ -Schicht die Geschwindigkeit des gesamten Angriffs bestimmt. Dieser Zusammenhang wird außerdem noch dadurch belegt, daß in den Temperaturgebieten des verstärkten parabelförmig mit der Zeit abklingenden Angriffs entsprechend den höheren Eisenverlustfestwerten niedrigere Festwerte des Eisengehaltes der Γ -Schicht auftreten.

Bilder 6d bis f. Gefüge der auf Eisen mit 0,280 % P bei verschiedenen Temperaturen in 1 h gebildeten Zinküberzüge (200 : 1)

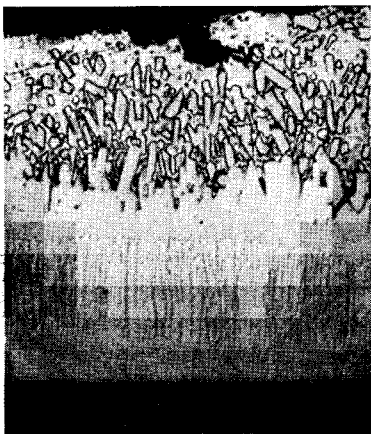


Bild 6d. 440°



Bild 6b. 500°

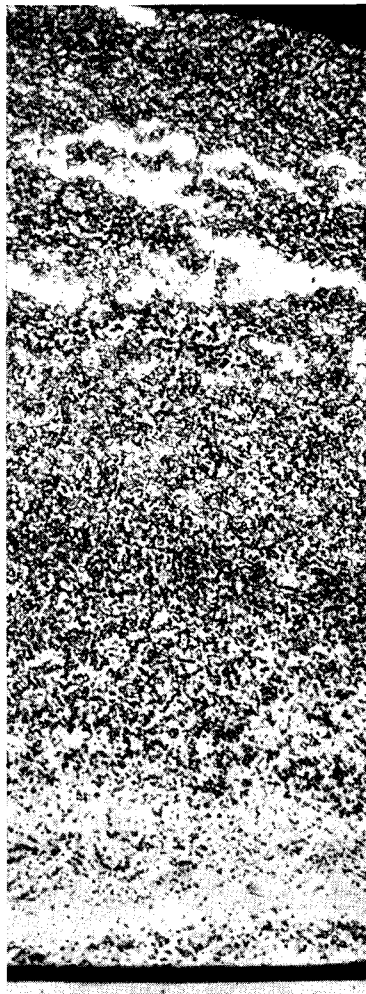


Bild 6e. 500°

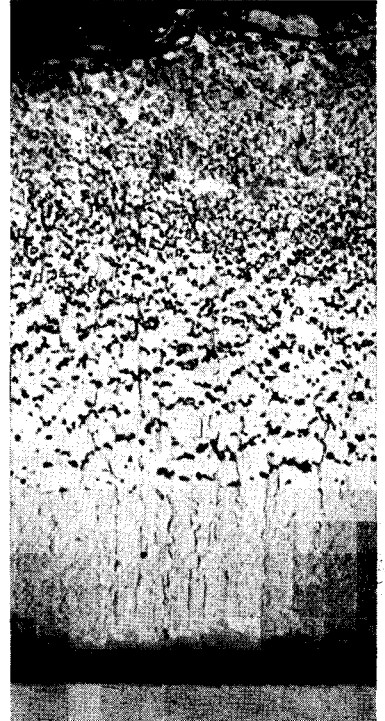


Bild 6c. 550°

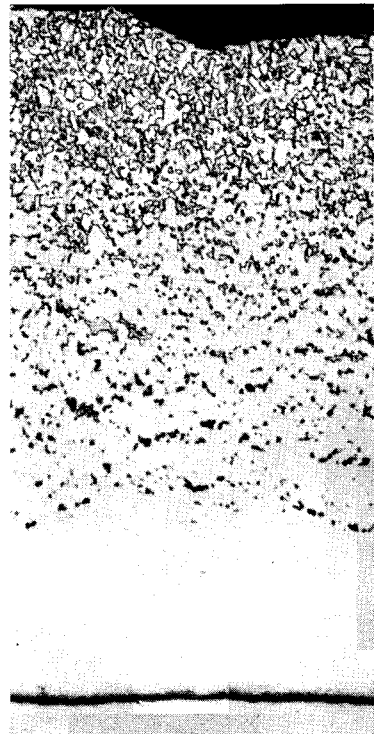


Bild 6f. 550°

die Temperatur des Zinkbades unterhalb des Temperaturgebietes des verstärkten Zinkangriffs, also unter 490° , liegt. Da im technischen Eisen, mit Ausnahme der Automaten-

stähle, der Schwefelgehalt unter $0,04\%$ liegt, braucht bei der Auswahl von Werkstoffen auf den Schwefelgehalt nicht geachtet zu werden. Bei Temperaturen zwischen 490 und

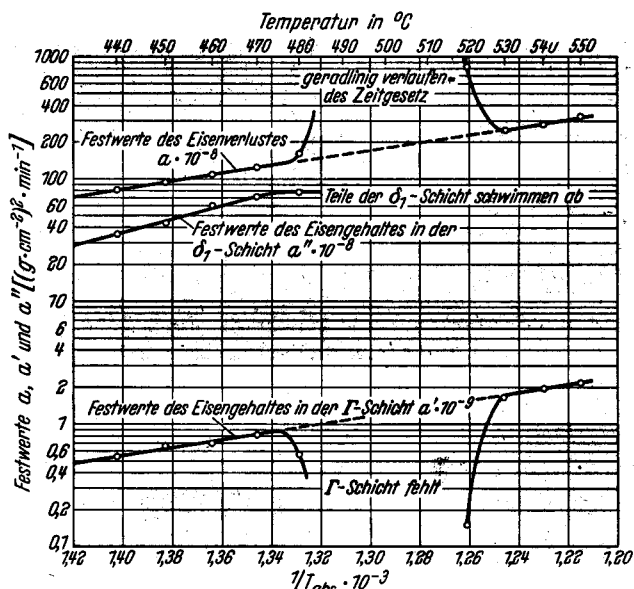


Bild 7a. Stahl mit $0,115\%$ S

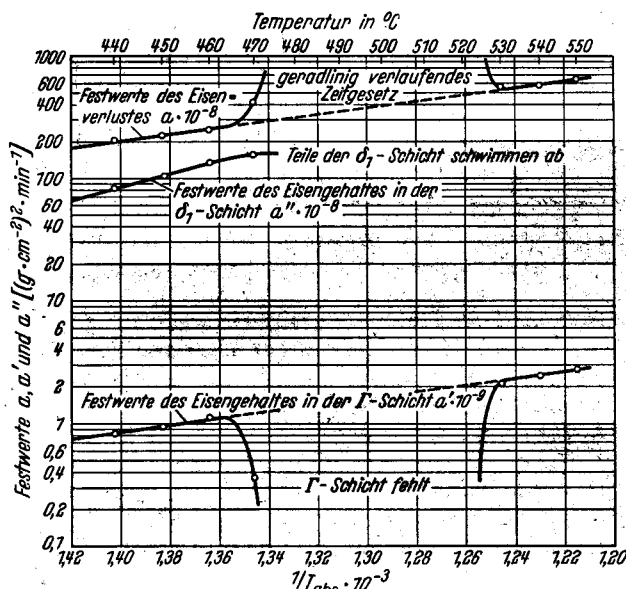
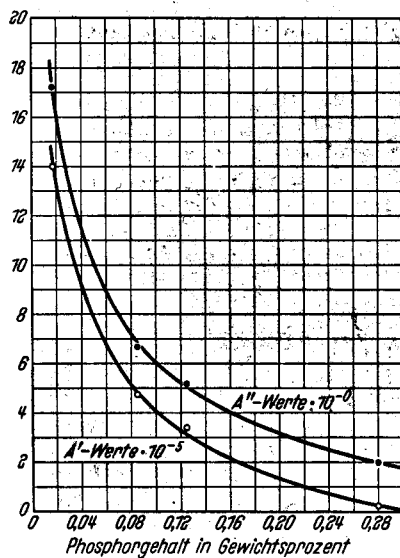
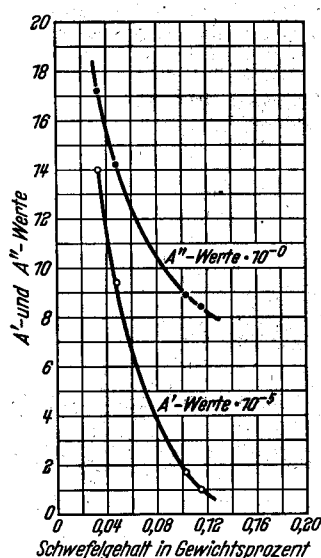


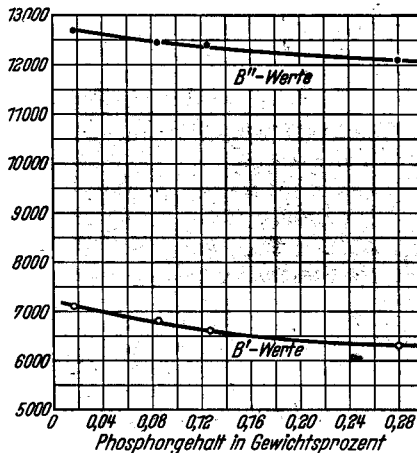
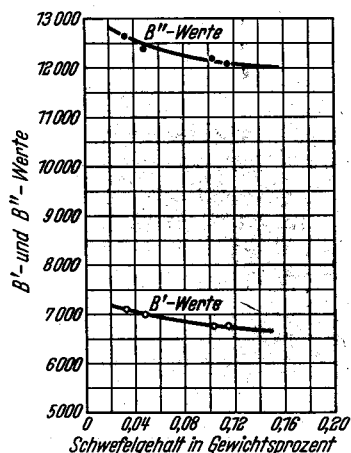
Bild 7b. Stahl mit $0,280\%$ P

Bilder 7a und b. Temperaturabhängigkeit der Festwerte des Eisenverlustes und der Eisengehalte der Γ - und δ_1 -Schicht



Bilder 8a und b

A' - und A'' -Werte in Abhängigkeit vom Schwefel- und Phosphorgehalt



Bilder 9a und b

B' - und B'' -Werte in Abhängigkeit vom Schwefel- und Phosphorgehalt

520° ist, da der Angriff bei diesen Temperaturen etwa 10% größer ist, jedoch eine schnellere Zerstörung der Kessel als bei schwefelfreiem Eisen zu erwarten. Ein Phosphorgehalt erhöht die Größe des Zinkangriffs bei allen Temperaturen verhältnismäßig stark. Ein Phosphorgehalt von $0,085\%$, wie er im technischen Thomaseisen sehr leicht vorkommen kann, erhöht den Angriff im Bereich der beiden Angriffe nach parabelförmigem Zeitgesetz um 30% , im Bereich des Angriffs nach geradlinigem Zeitgesetz um 70% . Aus diesem Grunde ist es ratsam, für Zinkkessel Werkstoffe mit höherem Phosphorgehalt nicht zu verwenden.

Zusammenfassung

Untersuchungen über den Angriff eisengesättigter Zinkschmelzen auf Eisen mit höheren Schwefel- und Phosphorgehalten zeigen, daß der Angriff durch einen Schwefelgehalt von $0,1\%$ nur sehr wenig, durch einen Phosphorgehalt der gleichen Größe dagegen um etwa 30% verstärkt wird. Das Temperaturgebiet des geradlinig mit der Zeit fortschreitenden verstärkten Angriffs, das bei technisch reinem Eisen zwischen 495 und 515° liegt, wird durch einen Schwefel- und Phosphorgehalt etwas verbreitert. Bei höheren Phosphorgehalten ist der Angriff in diesem Temperaturbereich besonders groß und beträgt bei einem Phosphorgehalt von $0,085\%$ bei 500° bereits $12,2 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ und bei $0,280\%$ Phosphor und 500° $17,7 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ gegenüber nur $7,3 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ bei einem Phosphorgehalt von $0,017\%$.