

Der Angriff eisengesättigter Zinkschmelzen auf kohlenstoffhaltiges Eisen

Von Dietrich Horstmann in Düsseldorf

[Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Abhandlung 655]

Bericht Nr. 19 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute und der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung

Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Angriffs eisengesättigter Zinkschmelzen auf Eisen mit verschiedenen Kohlenstoffgehalten bis zu 2,08 %. Einfluß der Gefügeausbildung.

Der Angriff von Zinkschmelzen auf Eisen mit höheren Kohlenstoffgehalten ist bereits mehrfach untersucht worden^{1) bis 6)}. Dabei konnte festgestellt werden, daß die Größe des Angriffs mit steigendem Kohlenstoffgehalt bis zu etwa 1 % sehr stark zunimmt. Bei sehr hohen Kohlenstoffgehalten von etwa 4 % findet man dagegen wieder einen geringeren Angriff, der in der gleichen Größe liegt wie bei kohlenstoffarmem Weicheisen. I. Musatti und A. La Falce¹⁾ sowie H. Bablik und Mitarbeiter⁶⁾ haben ferner festgestellt, daß die Größe des Zinkangriffs außer vom Kohlenstoffgehalt auch noch sehr stark von der Gefügeausbildung abhängt: Nach Bablik tritt bei einem Kohlenstoffgehalt von 0,76 % der größte Zinkangriff dann auf, wenn das Gefüge aus grobem lamellarem oder körnigem Perlit besteht; er ist nur wenig größer als bei kohlenstoffarmem Weicheisen, wenn das Gefüge aus Troostit, Sorbit oder aus Martensit besteht.

Die bisher vorliegenden Versuchsergebnisse sind lückenhaft. Daher erschien wünschenswert, in Zusammenhang mit den eigenen Untersuchungen über den Einfluß von Legierungselementen im Eisen auf Art und Größe des Zinkangriffs^{7) bis 10)} auch den Einfluß eines Kohlenstoffgehaltes noch einmal näher zu untersuchen und die Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Angriffs bei verschiedenen Kohlenstoffgehalten und unterschiedlicher Gefügeausbildung festzulegen.

Die Untersuchungen zur Bestimmung des zeitlichen Ablaufs des Zinkangriffs und seiner Temperaturabhängigkeit wurden in der gleichen Art durchgeführt, wie sie bereits mehrfach in den obengenannten Arbeiten beschrieben

Tafel 1. Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe

Nr.	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Al %	N ₂ %	O ₂ %
1	0,01	0,002	0,008	0,017	0,033	n. b.	0,005	0,11
2	0,04	< 0,01	0,19	0,016	0,010	0,032	0,002	0,014
3	0,11	< 0,01	0,19	0,021	0,010	0,052	0,002	0,017
4	0,22	< 0,01	0,16	0,024	0,011	0,016	0,001	0,017
5	0,47	< 0,01	0,18	0,019	0,010	0,042	0,002	0,006
6	0,88	< 0,01	0,16	0,015	0,007	0,038	0,003	0,005
7	0,96	0,02	0,19	0,019	0,008	0,041	0,004	0,005
8	1,38	0,03	0,18	0,016	0,008	0,049	0,005	0,008
9	2,08	0,04	0,20	0,015	0,008	0,050	0,002	0,006

ist^{7) bis 10)}. Die für die vorliegenden Untersuchungen verwendeten Eisen-Kohlenstoff-Legierungen, deren Zusammensetzung in *Tafel 1* wiedergegeben ist, wurden als 12-kg-Ver-

suchsgüsse im Hochfrequenzofen erschmolzen. Aus den zu 13-mm-Vierkantstangen ausgeschmiedeten Blöcken wurden Proben von 50×10×10 mm³ hergestellt, die nach dem Feinschleifen auf verschiedene Weise wärmebehandelt wurden, um einen unterschiedlichen Gefügestand zu erhalten. Ein Teil der Proben wurde im Vakuumofen normalgeglüht, ein anderer weichgeglüht und der Rest aus dem γ -Gebiet in Öl abgeschreckt. Die so erhaltenen Gefügestände sind in den *Bildern 1 bis 3* wiedergegeben.

Zur Bestimmung des zeitlichen Ablaufs des Zinkangriffs wurden die so vorbehandelten Proben nach dem Abbeizen der beim Glühen entstandenen Oxydschichten verschiedene Zeiten in das Zinkbad eingetaucht und der Gewichtsverlust nach dem Abbeizen der während des Versuches gebildeten Zink- und Eisen-Zink-Legierungsschichten bestimmt. Die Tauchzeiten lagen zwischen $\frac{1}{2}$ und 5 h, die Temperaturen zwischen 440 und 550°. Für die Gefügeuntersuchung wurden von Parallelproben Schlitze hergestellt. Bei einigen Versuchsreihen wurde das Wachstum der Legierungsschichten durch Ausmessen ihrer Dicke in den Schlitzenproben bestimmt.

Der Eisenverlust

Wie in den vorangegangenen Untersuchungen^{7) bis 10)} wurde auch hier der Gewichtsverlust als Maß für den Zinkangriff gewählt, da er unmittelbar die Menge des Grundmetalles angibt, die sich bei der jeweiligen Versuchstemperatur und -dauer mit der Zinkschmelze umgesetzt hat. Diese Größe wird im folgenden kurz als Eisenverlust bezeichnet.

Ebenso wie der Angriff des Zinks auf kohlenstoffarmes Weicheisen verläuft auch der Angriff auf Eisen mit höheren Kohlenstoffgehalten nach zwei verschiedenen Temperaturgesetzen. Er klingt bei Temperaturen unterhalb von 490° und ebenso wieder oberhalb von 520° parabelförmig mit der Zeit ab (parabelförmiges Zeitgesetz). In dem dazwischenliegenden Temperaturgebiet von 495 bis 515° verläuft er mit höherer Geschwindigkeit nach einem geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Zeitgesetz. Dazwischen liegen Übergangsbereiche, in denen ebenfalls ein verstärkter Angriff stattfindet, der jedoch parabelförmig mit der Zeit abklingt.

Die Ausdehnung der Temperaturgebiete der verschiedenen Angriffsarten wird durch den Kohlenstoffgehalt und die Ausbildung des Gefüges des Grundwerkstoffes verändert. In den *Bildern 4a bis c* sind diese Gebiete in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt für die verschiedenen Gefüge wiedergegeben. Bei Anwesenheit von lamellarem Perlit wird das Temperaturgebiet des Angriffs nach geradlinigem Zeitgesetz mit steigendem Kohlenstoffgehalt zunächst verbreitert, erreicht beim Perlitpunkt mit 0,88 % C von 480 bis 520° seine größte Ausdehnung und verengt sich bei weiter steigendem Kohlenstoffgehalt wieder (*Bild 4a*). Bei Stählen mit kugeligem Zementit wird dieses Temperaturgebiet ebenfalls

¹⁾ Musatti, I., u. A. La Falce: Metallurg. Ital. 28 (1936) S. 1/17.

²⁾ Bablik, H.: Das Feuerverzinken. Wien 1941.

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

⁴⁾ Scheil, E., u. H. Wurst: Z. Metallkde. 29 (1937) S. 224/29; vgl. Stahl u. Eisen 57 (1937) S. 1082.

⁵⁾ Pügel, W.: Stahl u. Eisen 64 (1944) S. 101/05 (Werkst.-Aussch. 639).

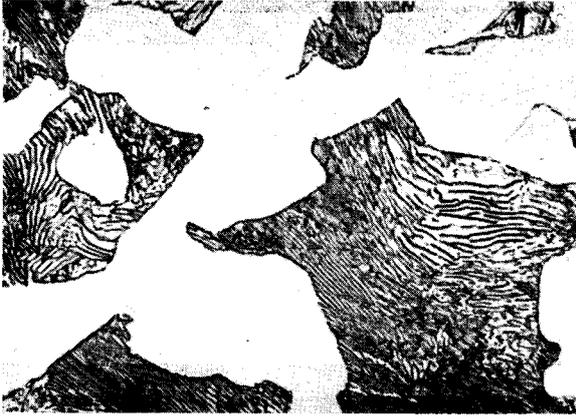
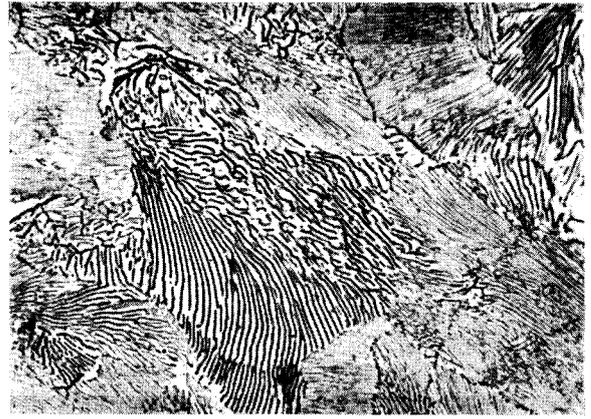
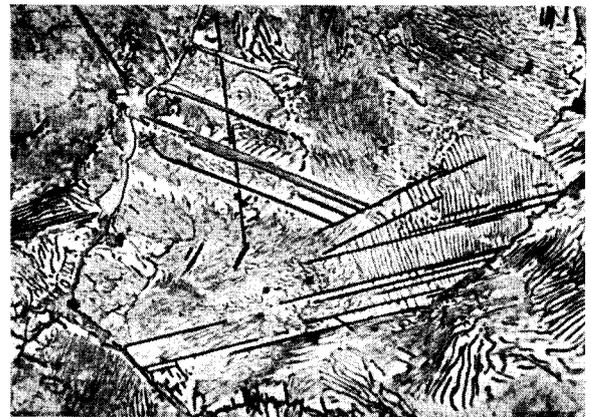
⁶⁾ Bablik, H., F. Gützl u. R. Kukaczka: Korrosion u. Metallsch. 21 (1945) S. 1/9.

⁷⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 73 (1953) S. 659/65 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 573, u. Gemeinsch.-Aussch. Verzinken 2).

⁸⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 25 (1954) S. 527/33 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 616, u. Gemeinsch.-Aussch. Verzinken 13).

⁹⁾ Wiester, H.-J., u. D. Horstmann: Arch. Eisenhüttenwes. 26 (1955), S. 199/204. (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 627, u. Gemeinsch.-Aussch. Verzinken 14).

¹⁰⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 26 (1955) S. 577/81 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 643, u. Gemeinsch.-Aussch. Verzinken 18).

Bild 1a. 0,47 % C, $\frac{1}{2}$ h 800°/OfenabkühlungBild 1b. 0,88 % C, $\frac{1}{2}$ h 750°/OfenabkühlungBild 1c. 1,38 % C, $\frac{1}{2}$ h 1050°/OfenabkühlungBild 1d. 2,08 % C, $\frac{1}{2}$ h 1100°/Ofenabkühlung

Bilder 1a bis d. Gefüge der Kohlenstoffstähle nach dem Normalglühen (500 : 1)

mit steigendem Kohlenstoffgehalt verbreitert. Es erstreckt sich hier von etwa 480 bis 520° (Bild 4b). Die bei den Stählen mit lamellarem Perlit gefundene Verengung dieses Gebietes bei den übereutektoiden Stählen ist hier bis zu 2,08 % C noch nicht zu beobachten. Im Gegensatz hierzu wird das Temperaturgebiet des gradlinig mit der Zeit fort-

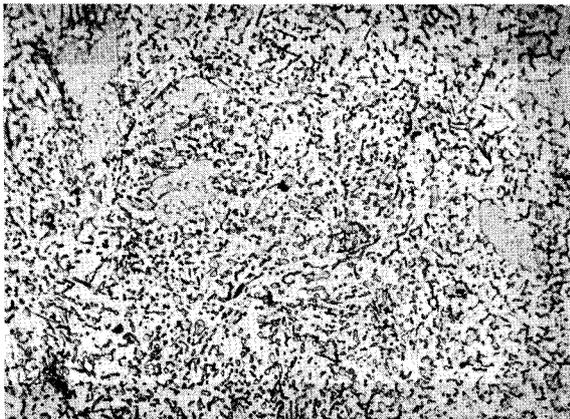


Bild 2. Gefüge des Stahles mit 1,38 % C nach dem Weichglühen (Pendeiglühung zwischen 850 und 700°) (500 : 1)

schreitenden Angriffs mit steigendem Kohlenstoffgehalt nicht aufgeweitet, wenn das Gefüge des Grundwerkstoffes troostitisch ist (Bild 4c). Bei 2,08 % C läßt sich eine unbedeutende Verengung dieses Temperaturgebietes erkennen.

Die Temperaturbereiche des Übergangs von der einen zur anderen Angriffsart mit einem verstärkten Zinkangriff nach parabelförmigem Zeitgesetz werden durch den Kohlenstoffgehalt entsprechend der Ausbreitung des gradlinig mit der Zeit verlaufenden Angriffs verschoben.

Für die von der Versuchszeit unabhängige Kennzeichnung der Stärke des Angriffs wurden wie bei den früheren Untersuchungen^{7) bis 10)} die beiden Festwerte a und b (Eisenverlustwerte) gewählt, die sich aus den Gleichungen $m^2 = a \cdot t$ für den Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz und

$m = b \cdot t$ für den Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz ergeben. Darin bedeutet m den nach einer bestimmten Zeit gefundenen Eisenverlust je cm^2 Oberfläche und t die Versuchszeit. Diese Festwerte sind in den Tafeln 2 bis 4 für verschiedene Kohlenstoffgehalte und verschiedene Temperaturen bei unterschiedlicher Gefügeausbildung zusammengestellt. Dabei ist auf die verschiedenen Dimensionen der Festwerte a und b hingewiesen, die sich aus den oben angeführten Gleichungen ergeben. Aus diesen Zahlenangaben ist zu ersehen, daß beim lamellaren Perlit die Stärke des Angriffs nach parabelförmigem Zeitgesetz bis zu einem Kohlenstoffgehalt von 0,88 %, d. h. bis zum Perlitpunkt, ganz außerordentlich zunimmt. Bei weiter steigendem Kohlenstoffgehalt beobachtet man wieder einen Abfall (Tafel 2). Bei Eisen mit kugeligem Perlit wird dieser Höchstwert erst bei etwa 1,38 % C erreicht (Tafel 3). Der Angriff auf Eisen mit troostitischem Gefüge nimmt bei tieferen Temperaturen nur wenig mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu, während man bei höheren Temperaturen einen etwas stärkeren Anstieg beobachtet (Tafel 4).

Zur Kennzeichnung der Temperaturabhängigkeit des Zinkangriffes sind die Eisenverlustwerte a für den Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz in den Bildern 5a bis d für verschiedene Kohlenstoffgehalte und Gefügestufen in einem logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen. Aus diesen Bildern ist zu ersehen, daß die gemessenen Werte in den beiden Tem-



Bild 3a. 0,47 % C, 1/4 h 800°/Öl



Bild 3b. 1,38 % C, 1/4 h 1050°/Öl

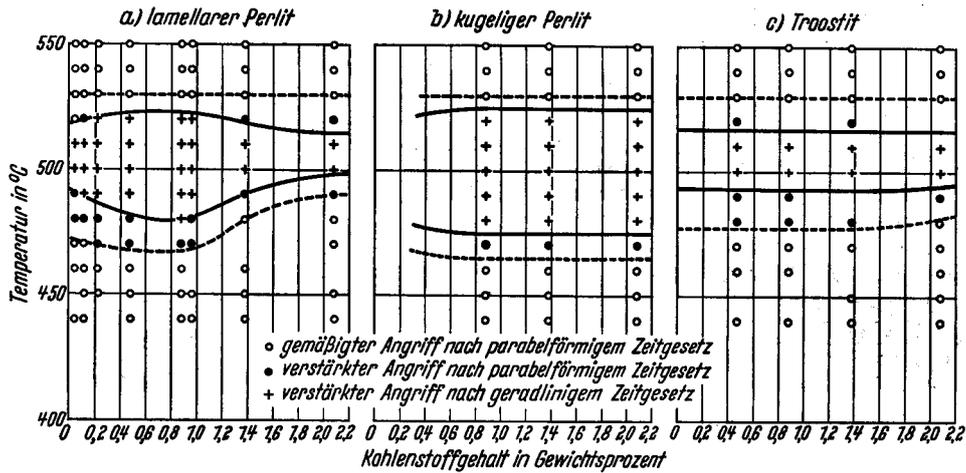


Bild 3c. 1,38 % C, 1/4 h 1050°/Öl, 10 min 440° im Zinkbad

Bilder 3a bis c. Gefüge der Kohlenstoffstähle nach dem Abschrecken in Öl und einer nachfolgenden Erhitzung im Zinkbad auf 440° (500 : 1)

peraturgebieten oberhalb und unterhalb des verstärkten Angriffs auf einer durchgehenden Geraden liegen. Das bedeutet, daß der Angriff bei diesen Temperaturen nach dem gleichen Temperaturgesetz verläuft. Bei Eisen mit lamel-

steigendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Steigung wieder zu, und die Lage der Geraden sinkt zu tieferen Werten (Bild 5b). Einen ähnlichen Verlauf zeigen auch die Geraden beim Angriff auf Eisen mit kugeligem Zementit, nur daß hier



Bilder 4a bis c. Temperaturgebiete der verschiedenen Arten des Zinkangriffs in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt bei verschiedener Gefügeausbildung

larem Perlit nimmt die Steigung dieser Geraden bis zu einem Kohlenstoffgehalt von 0,88 % ab, und die Geraden werden zu höheren Werten verschoben (Bild 5a). Bei weiter

Tafel 2. Festwerte des Eisenverlustes a und b¹⁾ in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Kohlenstoffgehalt bei lamellarem Perlit

Kohlenstoffgehalt in %	Temperatur ° C											
	440	450	460	470	480	490	500	510	520	530	540	550
0,01	77	87	—	117	144	363	7,3	5,4	626	236	257	324
0,04	84	—	116	126	187	618	7,3	5,5	884	263	286	345
0,11	120	147	164	185	322	6,9	7,6	5,9	1109	358	413	469
0,22	—	232	256	365	1452	7,2	8,2	6,3	5,4	588	624	700
0,47	464	495	576	950	3623	7,7	8,6	7,4	6,8	1064	1223	1212
0,88	2625	3058	3289	8600	7,2	8,1	10,4	9,8	8,4	5105	5928	6017
0,96	1395	1868	—	2586	8273	7,4	9,3	8,9	7,8	3751	4059	4458
1,38	427	509	596	—	880	1490	8,5	5,6	4755	1976	2504	2732
2,08	121	153	—	257	326	784	7,3	5,3	2432	1045	1170	1543

¹⁾ Eisenverlustwerte $a = (g \cdot \text{cm}^{-2})^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-8}$ (parabelförmiges Zeitgesetz), Eisenverlustwerte $b = g \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-4}$ (geradliniges Zeitgesetz = stark umrandeter Teil).

Tafel 3. Festwerte des Eisenverlustes a und b¹⁾ in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Kohlenstoffgehalt bei kugeligem Perlit

Kohlenstoffgehalt in %	Temperatur ° C											
	440	450	460	470	480	490	500	510	520	530	540	550
0,88	1336	1452	1510	3340	5,2	7,4	9,2	8,8	5,9	2584	2800	3046
1,38	2924	3215	3304	6800	6,7	8,9	10,3	9,8	7,2	5052	5375	5806
2,08	1742	1920	2209	4414	7,1	9,4	11,7	10,9	7,9	4614	5068	5418

¹⁾ Eisenverlustwert $a = (g \cdot \text{cm}^{-2})^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-8}$ (parabelförmiges Zeitgesetz), Eisenverlustwerte $b = g \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-4}$ (geradliniges Zeitgesetz = stark umrandeter Teil)

Tafel 4. Festwerte des Eisenverlustes a und b¹⁾ in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Kohlenstoffgehalt bei Troostit

Kohlenstoffgehalt in %	Temperatur ° C											
	440	450	460	470	480	490	500	510	520	530	540	550
0,47	79	—	112	125	175	543	9,4	7,3	928	276	323	369
0,88	85	—	125	150	221	978	11,7	8,8	—	374	417	498
1,38	97	114	—	169	248	—	12,6	9,7	1234	435	486	564
2,08	113	142	162	201	236	341	13,7	10,1	—	543	650	732

¹⁾ Eisenverlustwerte $a = (g \cdot \text{cm}^{-2})^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-8}$ (parabelförmiges Zeitgesetz), Eisenverlustwerte $b = g \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^{-4}$ (geradliniges Zeitgesetz = stark umrandeter Teil).

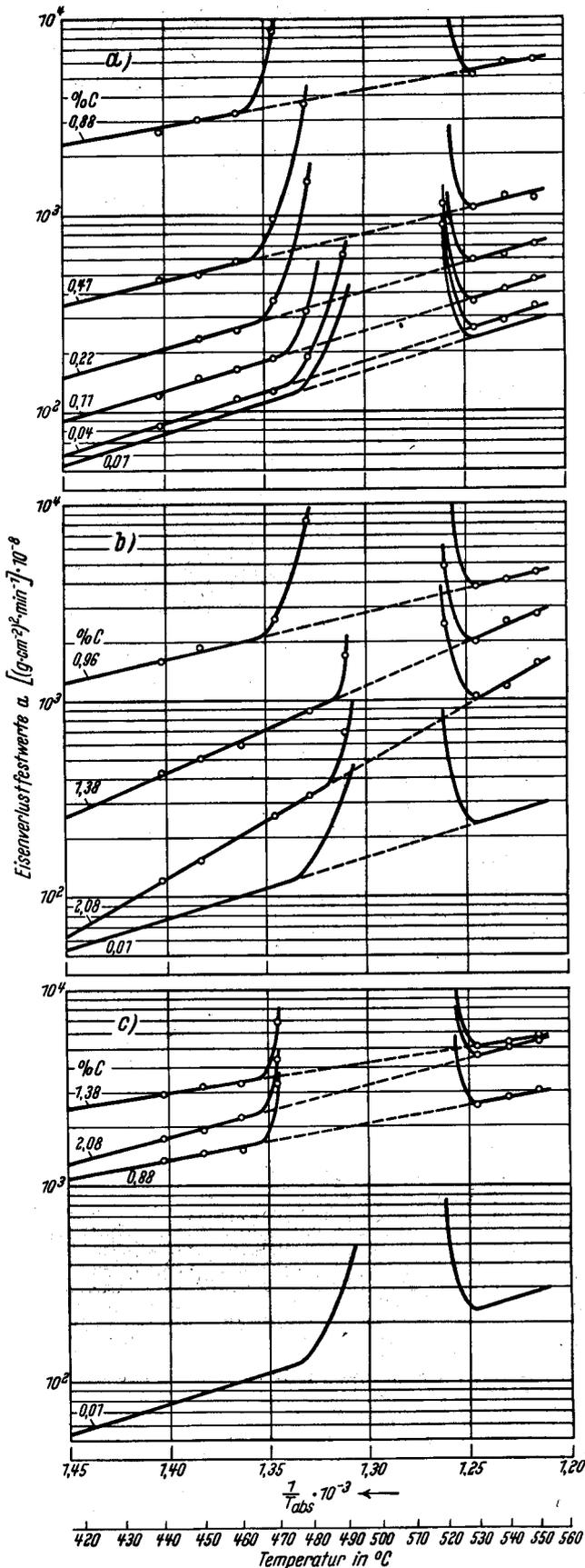
die geringste Steigung und die höchste Lage bei einem Kohlenstoffgehalt von etwa 1,38 % liegt (Bild 5c). Dagegen beobachtet man beim Angriff auf Eisen mit troostitischem

Gefüge, daß die Steigung mit wachsendem Kohlenstoffgehalt zunimmt, und die Geraden zu höheren Werten verschoben werden (Bild 5d).

Aus diesen Geraden läßt sich nach der Gleichung

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

die Temperaturabhängigkeit des Zinkangriffs berechnen. Darin bedeutet a den gefundenen Eisenverlustwert, T die



Bilder 5a bis c. Festwerte des Eisenverlustes bei parabelförmigem Zeitgesetz für verschiedene Kohlenstoffgehalte a) und b) bei lamellarem Perlit, c) bei kugeligem Perlit

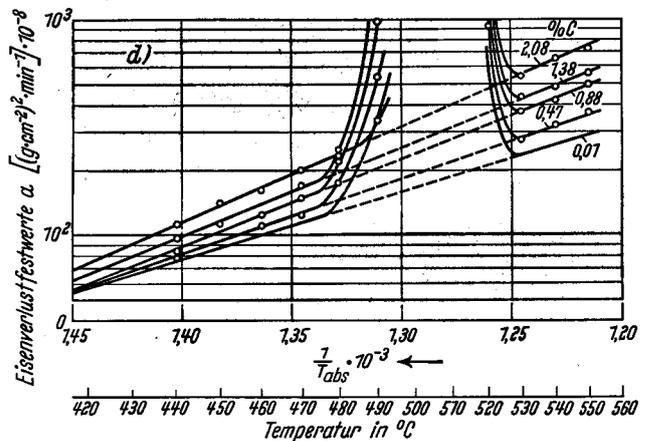


Bild 5d. Festwerte des Eisenverlustes bei parabelförmigem Zeitgesetz für verschiedene Kohlenstoffgehalte bei Troostit

absolute Temperatur und A und B zwei in diesem Fall nur vom Kohlenstoffgehalt und von der Gefügeausbildung abhängige Festwerte, die die Lage der Geraden vom Koordinatennetz und ihr Steigungsmaß bestimmen. Sie lassen sich aus dem Verlauf der Geraden aus jeweils zwei Wertepaaren berechnen. In den Bildern 6 und 7 sind diese Festwerte A und B in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt für die verschiedenen Gefügearten aufgetragen.

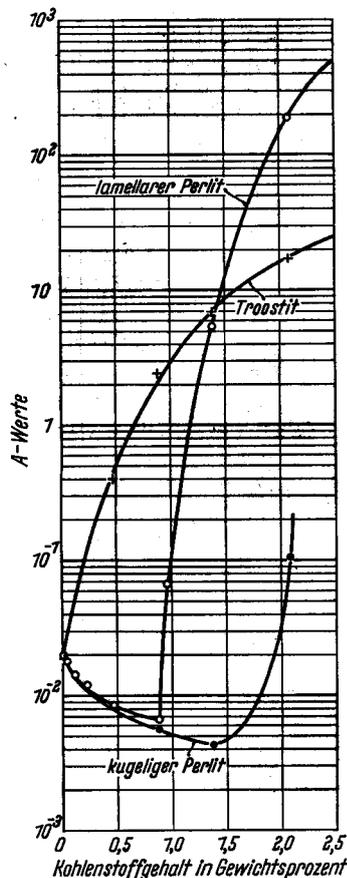


Bild 6. A-Werte in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt bei verschiedenem Gefüge

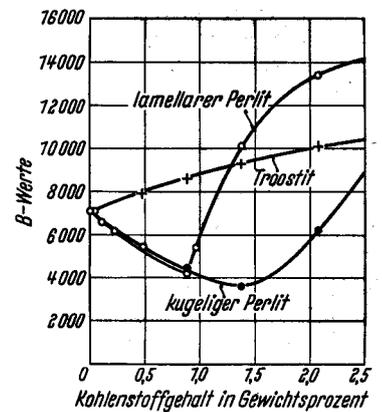
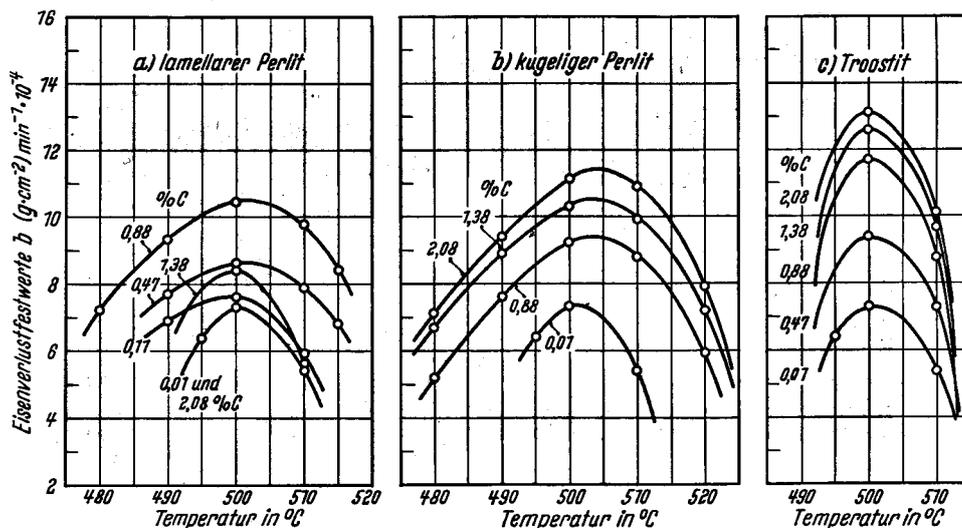


Bild 7. B-Werte in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt bei verschiedenem Gefüge

Es ist anzunehmen, daß das Vorhandensein von Korn-
grenzenzementit in den übereutektoiden Stählen diese
Richtungsänderung hervorruft. Bei Stählen mit kugeligem

gerissen und schwimmen in das Zinkbad ab. Dieser kenn-
zeichnende Unterschied findet sich sowohl bei niedrigen oder
hohen Kohlenstoffgehalten als auch bei lamellar oder kugelig



Bilder 8a bis c

Eisenverlustwerte des Angriffes nach geradlinigem Zeitgesetz in Abhängigkeit von verschiedenen Kohlenstoffgehalten und Gefügeausbildungen

Perlit fallen diese Festwerte A und B auch über den Perlit-
punkt hinaus bis zu etwa 1,38 % C weiter und steigen erst
dann wieder. Doch werden bis zu 2 % C nicht so hohe Werte
erreicht wie bei den Stählen mit lamellarem Perlit bei
gleichem Kohlenstoffgehalt. Dies entspricht dem Gefüge-
befund, daß in den Proben mit 2,08 % C noch größere An-
teile von Korngrenzenzementit vorhanden sind, die diesen
Anstieg bewirken. Im Gegensatz zu dem Verlauf dieser
beiden Kurven beobachtet man bei einem troostitischen Ge-
füge keinen Abfall der beiden Festwerte bei den untereutek-
toiden Stählen. Die Kurven steigen hier stetig mit dem
Kohlenstoffgehalt.

Die Eisenverlustwerte b für den Angriff nach dem gerad-
linigen Zeitgesetz sind in den *Bildern 8a bis c* in Abhängigkeit
von der Temperatur für verschiedene Kohlenstoffgehalte
und Gefügeausbildungen des Grundwerkstoffes aufgetragen.
Zum Vergleich sind jeweils die beim Angriff auf kohlenstoff-
armes Weicheisen gefundenen Festwerte miteingezeichnet.
Beim Angriff auf Eisen mit lamellarem Perlit nimmt der
Angriff nach diesem Zeitgesetz bis zu einem Kohlenstoff-
gehalt von 0,88 % zunächst zu; bei weiter steigendem
Kohlenstoffgehalt fällt er wieder. Bei dem Stahl mit
0,88 % C ist er fast doppelt so groß wie bei Weicheisen. Bei
einem Stahl mit 2,08 % C findet man fast die gleichen Werte
wie beim Angriff auf kohlenstoffarmes Weicheisen (*Bild 8a*).
Bei Anwesenheit von kugeligem Perlit nimmt der Angriff
auch bei den übereutektoiden Stählen mit zunehmendem
Kohlenstoffgehalt weiter zu (*Bild 8b*). Das gleiche Ergebnis
ist auch beim Angriff auf Stahl mit troostitischem Gefüge zu
beobachten. In diesem Zustand nehmen die Eisenverlust-
werte mit steigendem Kohlenstoffgehalt ganz besonders
stark zu (*Bild 8c*).

Gefügebau und Wachstum der Eisen-Zink-Legierungs- schichten

Beim Angriff auf kohlenstoffhaltiges Eisen werden in den
Temperaturgebieten des parabolformig mit der Zeit ab-
klingenden Angriffes ebenso wie bei kohlenstoffarmem Weich-
eisen Eisen-Zink-Legierungsschichten gebildet, die fest auf
der Eisenoberfläche haften. Im Temperaturgebiet des ver-
stärkten, geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffes
werden diese Schichten dagegen fast vollständig auseinander-

perlitischem oder troostitischem Gefüge des Grundwerk-
stoffes. Als Beispiel ist in den *Bildern 9a bis f* das Gefüge von
Legierungsschichten wiedergegeben, die auf Stählen mit ver-
schiedenem Kohlenstoffgehalt und Gefüge bei verschiedenen
Temperaturen gewachsen sind. Bei tieferen Temperaturen
mit parabolformig abklingendem Angriff beobachtet man
in allen Fällen das bekannte Dreischichtengefüge aus der am
Eisen anliegenden dünnen I' -Schicht, der sich daran
anschließenden dickeren δ_1 -Schicht, die von der ζ -Schicht
gegen die Zinkschmelze abgeschlossen wird (*Bilder 9a und d*).
Im unteren Bereich des Temperaturgebietes des geradlinig
mit der Zeit fortschreitenden Angriffes beobachtet man nur
noch eine äußerst dünne δ_1 -Schicht an der Eisenoberfläche,
an die sich ein Gemisch von einzelnen δ_1 -Kristallbruch-
stücken und gut gewachsenen ζ -Kristallen anschließt (*Bild*
9b). Im oberen Bereich dieses Temperaturgebietes fehlen
auch die ζ -Kristalle, und die am Eisen haftende δ_1 -Schicht
ist etwas dicker (*Bild 9e*). Der verstärkte, geradlinig mit der
Zeit fortschreitende Angriff ist somit darauf zurückzuführen,
daß sich das Eisen nur mit einer dünnen δ_1 -Legierungsschicht
bedeckt, die die Diffusion wenig behindert, während der
größte Teiler der gebildeten Legierungsschichten auseinander-
reißt und als Bruchstücke in das Zinkbad abschwimmt.
Dieses Auseinanderreißen der Legierungsschichten wird ver-
mutlich ebenso wie beim Angriff auf kohlenstoffarmes Weich-
eisen dadurch hervorgerufen, daß die Bildung der ζ -Phase
in diesem Temperaturgebiet sehr erschwert ist¹¹⁾. Im oberen
Temperaturgebiet des parabolformigen Zeitgesetzes beob-
achtet man wieder dickere, zusammenhängende Legierungs-
schichten mit der I' - und der δ_1 -Phase, die die Eisenober-
fläche bedecken. Die ζ -Schicht fehlt hier, da diese Phase bei
diesen Temperaturen, die über der des Umwandlungsleich-
gewichtes $\delta_1 + \text{Schmelze} = \zeta$ liegen, nicht mehr beständig
ist (*Bilder 9c und f*).

In den Eisen-Zink-Legierungsschichten, die auf Eisen mit
höheren Kohlenstoffgehalten gebildet werden, finden sich
Zementitteilchen. Diese Teilchen sind jedoch nur in der dem
Eisen anliegenden I' -Schicht und der dem Eisen zugekehrten
Seite der δ_1 -Schicht zu beobachten, während sie in der dem
Eisen abgewandten Seite der δ_1 -Schicht und in der ζ -Schicht

¹¹⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 25 (1954) S. 215/19 (Mitt. Max-
Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 595, u. Gemeinsch.-Aussh. Verzinken 9).



Bild 9a. 0,47 % C, lamellarer Perlit, 450° 1 h
200 : 1



Bild 9b. 0,47 % C, lamellarer Perlit, 500° 1 h
100 : 1

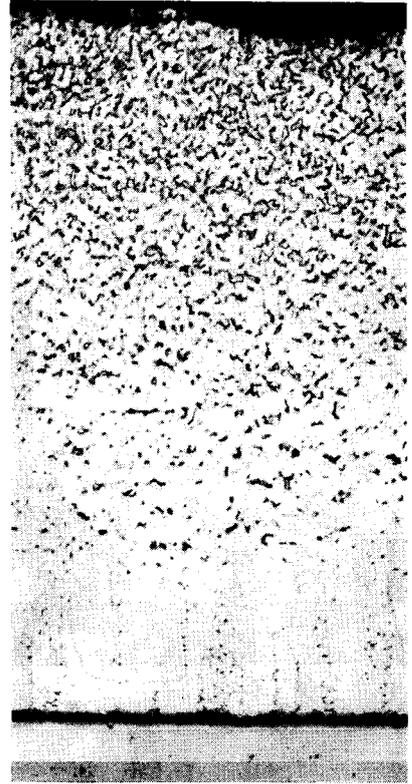


Bild 9c. 0,47 % C, lamellarer Perlit, 550° 1 h
200 : 1

Bilder 9a bis f
Gefüge der Eisen-Zink-Legierungsschichten

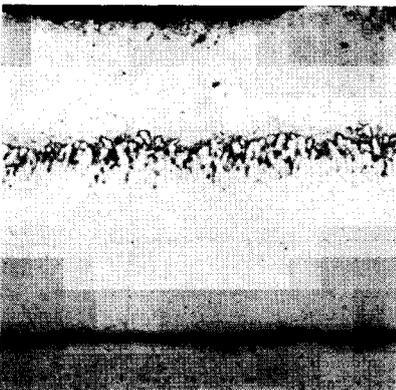


Bild 9d. 0,88 % C, Troostit, 450° 1 h
200 : 1



Bild 9e. 0,47 % C, Troostit, 500° 1 h
200 : 1

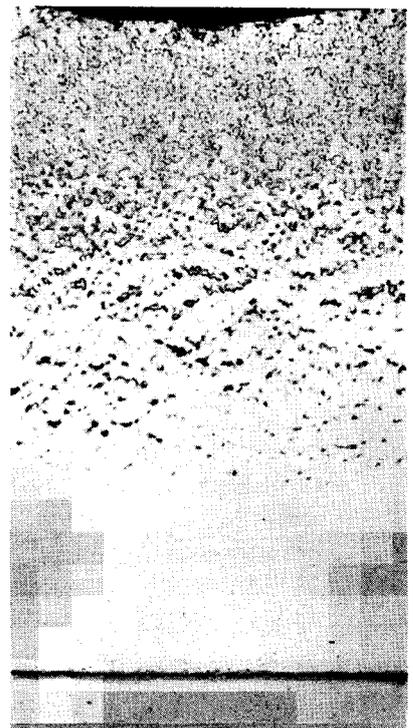


Bild 9f. 1,38 % C, Troostit, 550° 1 h
200 : 1

nicht mehr vorhanden sind (Bilder 10 a bis c). Bei den untereutektoiden Stählen mit lamellarem Perlit gehen diese Einschlüsse zeilenförmig von den Stellen der Eisenoberfläche aus, an denen Perlit an der Oberfläche vorhanden ist (Bild 10a).



Bild 10a. Abgelöste Zementitteile in der Hartzinkschicht bei einem untereutektoiden Stahl mit 0,47 % C (500 : 1)

An der geringen Einbuchtung der Eisenoberfläche ist zu erkennen, daß der Zinkangriff an diesen Stellen etwas schneller erfolgt. Der Korngrenzenzementit in den übereutektoiden Stählen ragt dagegen in die Legierungsschicht hinein (Bild 10b). Bei den in Öl abgeschreckten Stählen mit

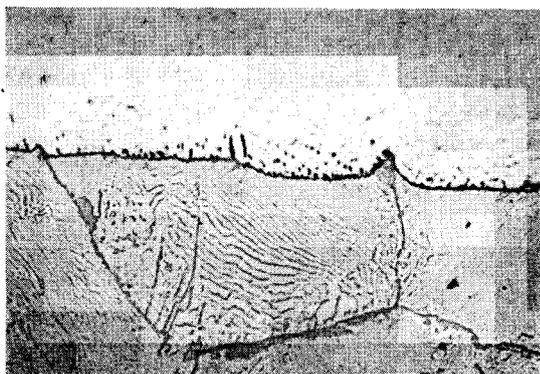


Bild 10b. In die Hartzinkschicht hineinragendes Korngrenzenzementit bei einem übereutektoiden Stahl mit 1,38 % C (500 : 1)

troostitischem Gefüge beobachtet man Einschlußzeilen von Zementit nur an wenigen Stellen (Bild 10c). Es ist anzunehmen, daß sich hier bei der Wärmebehandlung gröbere Zementitausscheidungen gebildet haben. Das Eisen ist an

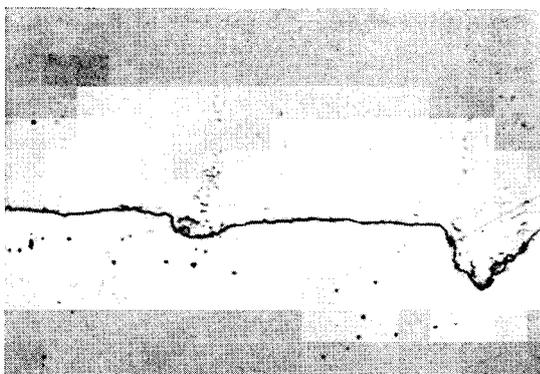


Bild 10c. Abgelöste Zementitteilchen bei einem in Öl abgeschreckten Stahl mit 0,96 % C (500 : 1)

diesen Stellen besonders stark angegriffen. Außerdem ist in Bild 10b zu erkennen, daß die Zementitlamellen des Perlits weiter in die Legierungsschicht hineinragen als die Ferritlamellen, siehe mittleres Korn rechte Seite. Der Zementit wird demnach vom Zink langsamer angegriffen als der Ferrit.

Bei lamellarem Perlit werden die Ferritlamellen wegen ihrer großen Oberfläche schnell angegriffen, wodurch ein sehr starker Angriff ausgelöst wird. Die Zementitlamellen werden, wenn auch langsamer, angegriffen und zerstört.

Über die Art der Zementitzersetzung und den Verbleib des Kohlenstoffs in den Eisen-Zink-Legierungsschichten kann vorläufig nichts Näheres ausgesagt werden.

Ein Vergleich des Eisengehaltes der einzelnen Eisen-Zink-Legierungsschichten mit den oben besprochenen Eisenverlustwerten gibt einen Einblick in den Ablauf des Gesamtangriffs. Der Eisengehalt der Γ - und δ_1 -Schicht läßt sich auf Grund der bekannten Dichten, 7,36 für die Γ -Phase und 7,24 für die δ_1 -Phase, und der mittleren Eisengehalte (24,4 % für die Γ -Phase und 9,5 % für die δ_1 -Phase) aus der Dicke der Γ - und δ_1 -Schicht berechnen. Da von der ζ -Schicht immer einige Kristalle in das Zinkbad abschweben, läßt sich der Eisengehalt dieser Schicht nicht genau feststellen. Unter Berücksichtigung eines parabelförmigen Zeitgesetzes lassen sich für den parabelförmig mit der Zeit abklingenden Angriff von der Temperatur abhängige Festwerte des Eisengehaltes dieser Schichten berechnen, die zu den Eisenverlustwerten in Beziehung gebracht werden können. Bei diesen Festwerten wird das Vorhandensein der Zementiteinschlüsse nicht berücksichtigt, so daß sie nur ein Maß für das an Zink gebundene Eisen darstellen. Als Beispiel sind von einigen Meßreihen diese Festwerte in den Bildern 11 a bis f für verschiedene Kohlenstoffgehalte und unterschiedliche Gefügeausbildung des Grundwerkstoffes in einem logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich sind die Festwerte des Eisenverlustes in diese Bilder miteingezeichnet. Dabei zeigt sich, daß in den Temperaturbereichen des gemäßigten parabelförmig mit der Zeit abklingenden Angriffs die Eisengehalte der Γ -Schicht und der δ_1 -Schicht ebenso wie die Eisenverlustwerte auf einer Geraden liegen. Ferner zeigt sich, daß die logarithmischen Geraden der Festwerte des Eisengehaltes der Γ -Schicht und die der Eisenverlustwerte zueinander parallel verlaufen, während die der δ_1 -Schicht mit der Temperatur stärker steigen. Daraus ist abzuleiten, daß auch bei Anwesenheit von Kohlenstoff die Diffusion in der Γ -Schicht die Geschwindigkeit des Gesamtangriffs bestimmt. Dieser Zusammenhang wird auch dadurch belegt, daß in den beiden Temperaturgebieten, in denen höhere Eisenverlustfestwerte festgestellt worden sind, niedrigere Festwerte des Eisengehaltes in der Γ -Schicht gefunden werden.

Für die logarithmischen Geraden der Eisengehalte in der Γ - und in der δ_1 -Schicht lassen sich wie für die der Eisenverlustwerte zwei ähnliche Gleichungen

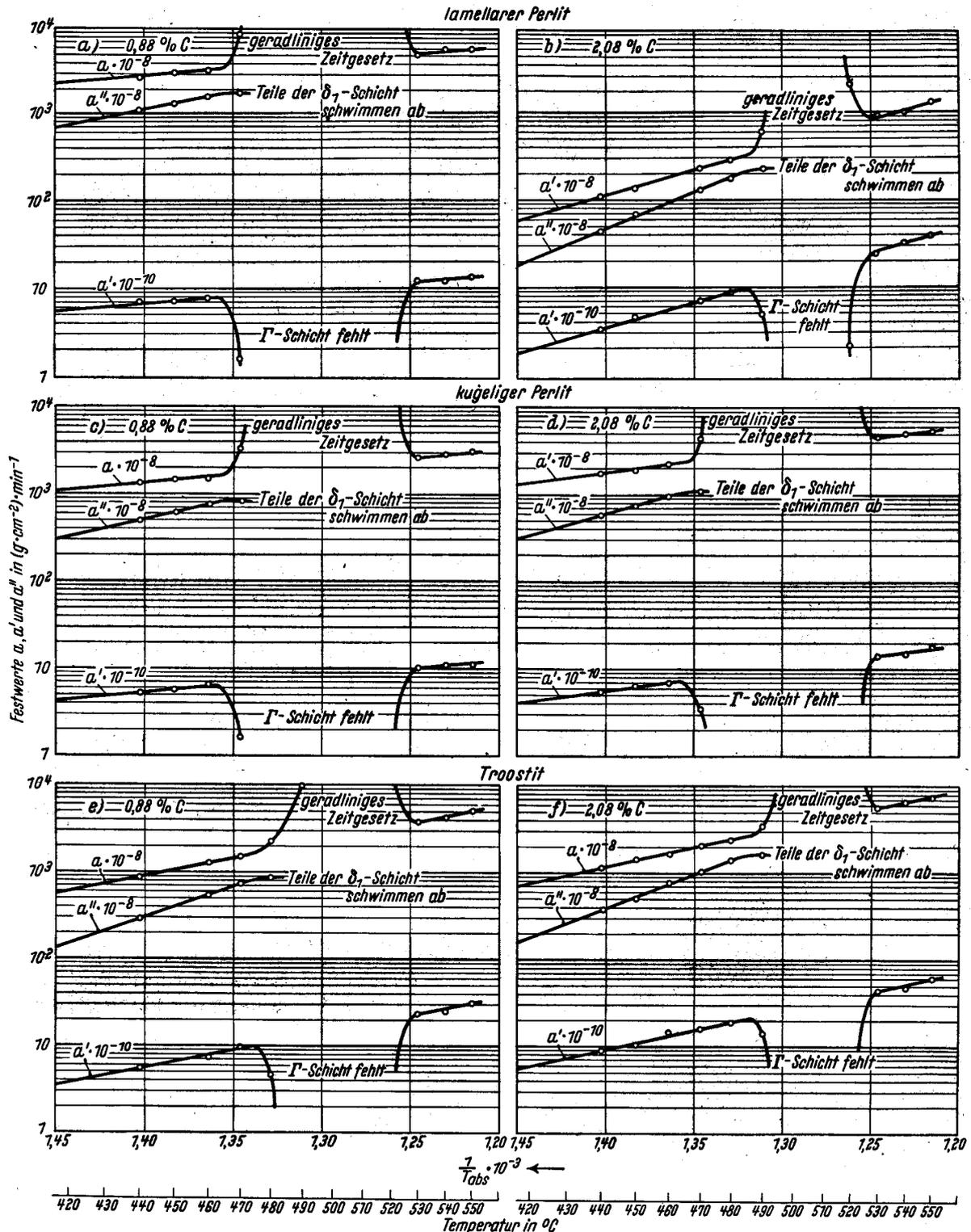
$$a' = A' \cdot e^{-\frac{B'}{T}} \text{ für die } \Gamma\text{-Schicht und}$$

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

aufstellen, aus denen sich zwei nur vom Kohlenstoffgehalt und der Gefügestärke abhängende Festwerte für den Eisengehalt dieser Schichten berechnen lassen. Darin bedeutet a' und a'' die gefundenen Eisengehalte dieser Schichten, A' , A'' , B' und B'' nur vom Kohlenstoffgehalt und der Gefügeausbildung abhängende Festwerte und T die absolute Temperatur. Diese Festwerte sind in den Bildern 12 a und b sowie 13 a und b für verschiedene Gefüge des Grundwerkstoffes in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt aufgetragen. Diese Kurven zeigen den gleichen Verlauf wie die der A - und B -Werte des Eisenverlustes (vgl. Bilder 6 und 7). Auch hier

fallen die Werte bei Vorhandensein von lamellarem Perlit zunächst mit steigendem Kohlenstoffgehalt und steigen wieder nach dem Überschreiten des Perlitpunktes. Bei Anwesenheit von kugeligem Perlit erfolgt dieser Anstieg erst

Angriff ist besonders groß, wenn das Eisen 0,88 % C enthält und der Grundwerkstoff ein Gefüge aus lamellarem Perlit zeigt. Stähle mit Kohlenstoffgehalten über 0,2 % sind daher für Kesselbaustoffe nicht geeignet. Auch Stähle, die durch

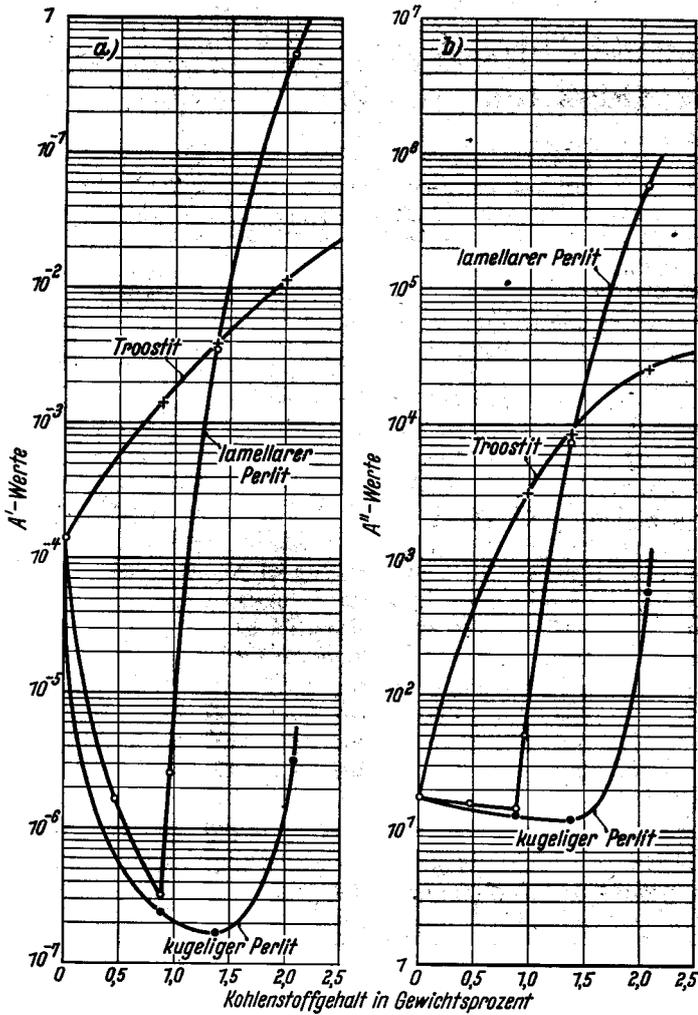


Bilder 11 a bis f. Festwerte des Eisenverlustes α , des Eisengehaltes der Γ -Schicht α' und der δ_1 -Schicht α'' bei einem Kohlenstoffgehalt von 0,88 % [Bilder a), c) und e)] und 2,08 % [Bilder b), d) und f)] und verschiedenem Gefüge

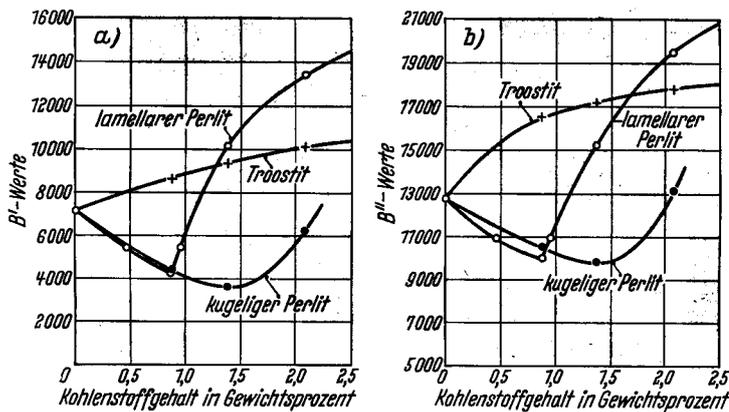
bei höherem Kohlenstoffgehalt, dagegen bei einem troostitischen Grundgefüge stetig mit der Temperatur.

Für den Verzinkungsbetrieb zeigen diese Ergebnisse, daß ein Kohlenstoffgehalt im Eisen den Zinkangriff erheblich verstärkt. Selbst bei geringen Gehalten von 0,2 % C ist eine deutliche Verstärkung des Zinkangriffs festzustellen. Der

eine Abschreckbehandlung in ein troostitisches Gefüge übergeführt worden sind, sollten nach Möglichkeit nicht als Kesselbaustoffe verwendet werden, da bei ihnen der Zinkangriff im Temperaturgebiet des verstärkten, geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs um 500° besonders groß ist.



Bilder 12a und b. Festwerte A' der Γ -Schicht (a) und Festwerte A'' der δ_1 -Schicht (b) in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt bei verschiedenem Gefüge



Bilder 13a und b. Festwerte B' der Γ -Schicht (a) und B'' der δ_1 -Schicht (b) in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt bei verschiedenem Gefüge

Zusammenfassung

Der Angriff des Zinks auf unlegierte Stähle erfolgt ebenso wie bei kohlenstoffarmem Weicheisen nach zwei verschie-

denen Zeitgesetzen. Bei hohen und tiefen Temperaturen klingt er parabelförmig mit der Zeit ab. In dem dazwischenliegenden Temperaturgebiet, das sich bei Weicheisen von 495 bis 515° erstreckt, schreitet er geradlinig mit der Zeit fort. Dieses Temperaturgebiet des verstärkten Angriffs nach geradlinigem Zeitgesetz wird bei Anwesenheit von lamellarem Perlit im Eisen bis zu einem Kohlenstoffgehalt von 0,88 % auf 480 bis 520° erweitert. Bei noch höheren Kohlenstoffgehalten tritt wieder eine Verengung ein. Bei Anwesenheit von kugeligem Zementit wird dieses Temperaturgebiet auch bei höheren Kohlenstoffgehalten von 2,08 % auf 480 bis 520° erweitert. Bei einem troostitischen Gefüge ist diese Erweiterung des Temperaturgebietes dagegen nicht festzustellen. Bei sehr hohen Kohlenstoffgehalten von 2,08 % tritt eine sehr schwache Verengung auf etwa 500 bis 515° ein.

Im Gefügestand des lamellaren Perlits nimmt der Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz bis zu einem Kohlenstoffgehalt von 0,88 % sehr stark zu. Er sinkt bei weiter steigendem Kohlenstoffgehalt wieder etwas. Bei einem Stahl mit 0,88 % C ist der Angriff etwa sechsmal so groß wie bei einem Stahl mit 0,02 % C.

Bei Anwesenheit von kugeligem Perlit nimmt der Zinkangriff ebenfalls mit dem Kohlenstoffgehalt zu. Er ist bei einem Stahl mit 0,88 % C etwas geringer als bei perlitischem Gefüge und beträgt nur das etwa Vierfache von dem auf Weicheisen mit 0,02 % C. Er nimmt mit weiter steigendem Kohlenstoffgehalt bis etwa 1,4 % C zu. Bei noch höheren Kohlenstoffgehalten ist der Angriff wieder kleiner.

Im Gefügestand des Martensits oder in den sich daraus beim Anlassen durch den Verzinkungsvorgang bildenden troostitischen Gefügen ist der Angriff des Zinks nur wenig größer als bei Weicheisen. Er nimmt auch hier mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu.

Der verstärkte Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz im Temperaturgebiet um 500° nimmt bei einem Gefüge aus lamellarem Perlit bis zu 0,88 % C ebenfalls zu, er ist bei diesem Kohlenstoffgehalt fast doppelt so groß wie bei Weicheisen. Bei weiter steigendem Kohlenstoffgehalt nimmt der Angriff wieder ab und ist bei 2,08 % C fast genauso groß wie bei Weicheisen. Bei Anwesenheit von kugeligem Perlit nimmt der Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu. Bei 2,08 % ist er fast doppelt so groß wie bei kohlenstoffarmem Weicheisen. Bei troostitischem Gefüge ist der Angriff nach dem

geradlinigen Zeitgesetz besonders groß. Er steigt ebenfalls mit dem Kohlenstoffgehalt und ist bei 2,08 % C über doppelt so groß wie bei Weicheisen.