

Der Angriff eisengesättigter Zinkschmelzen auf aluminiumhaltiges Eisen

Von Dietrich Horstmann in Düsseldorf

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Abhandlung 657

Bericht Nr. 20 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute und der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung

Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Angriffs eisengesättigter Zinkschmelzen auf Eisen mit Aluminiumgehalten bis 4,9 %. Gefügeaufbau und Wachstum der Eisen-Zink-Legierungsschichten.

Geringe Aluminiumgehalte in Feuerverzinkungsbädern verhindern für eine gewisse Zeit die Bildung von Eisen-Zink-Legierungsschichten auf der Eisenoberfläche und setzen damit den Angriff des Zinks auf Eisen¹⁾ herab. Diese Hemmwirkung soll nicht auftreten, wenn das Eisen selbst Aluminium enthält und die Zinkschmelze aluminiumfrei ist²⁾. Nähere Angaben über die Wirkung von Aluminium im Eisen auf die Größe und Art des Zinkangriffs liegen im Schrifttum bisher nicht vor. Daher erschien es wünschenswert, diesen Einfluß im Zusammenhang mit den eigenen Untersuchungen über den Einfluß von verschiedenen Eisenbegleitern auf den Zinkangriff^{3) bis 7)} einmal näher zu untersuchen.

Die Untersuchung wurde in der gleichen Art durchgeführt, wie sie bereits mehrfach eingehend beschrieben wurde^{3) bis 7)}. Die Zusammensetzung der für die Untersuchung verwendeten aluminiumhaltigen Stähle ist in *Tafel 1* wiedergegeben.

Der Angriff des schmelzflüssigen Zinks wird durch einen Aluminiumgehalt des Eisens grundsätzlich nicht verändert.

¹⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. demnächst. (Dort weiteres Schrifttum.)
²⁾ Bablik, H., F. Götzl u. R. Kukaczka: Korrosion u. Metallsch. 21 (1945) S. 1/9.
³⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 73 (1953) S. 659/65 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 573).
⁴⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 25 (1954) S. 527/33 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 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., Abh. 627, u. Gemeinsh.-Aussch. Verzinken 14).
⁶⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 26 (1955) S. 577/81 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 643, u. Gemeinsh.-Aussch. Verzinken 18).
⁷⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 85/93 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 655, u. Gemeinsh.-Aussch. Verzinken 19).

Ebenso wie bei technisch reinem Eisen beobachtet man auch bei aluminiumhaltigem Eisen zwei verschiedene Zeitgesetze, einen parabelförmig mit der Zeit abklingenden Angriff bei Temperaturen unterhalb etwa 495° und wieder oberhalb 515°

Tafel 1. Zusammensetzung der bei den Untersuchungen verwendeten Werkstoffe

Nr.	Gehalt in Gew.-%							
	C	Si	Mn	P	S	Al	N ₂	O ₂
1	0,02	0,04	<0,01	0,016	0,005	0,12	0,003	0,011
2	0,02	0,03	<0,01	0,017	0,005	0,42	0,003	0,010
3	0,02	0,04	<0,01	0,016	0,005	0,81	0,003	0,009
4	0,02	0,04	<0,01	0,017	0,004	4,90	0,003	0,001

sowie in dem dazwischenliegenden Temperaturgebiet einen verstärkten, geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriff. In den beiden Bereichen des Übergangs von der einen zur anderen Angriffsart beobachtet man ebenfalls einen verstärkten Zinkangriff, dessen Größe jedoch parabelförmig mit der Zeit abklingt. Das Temperaturgebiet des verstärkten Angriffs nach geradlinigem Zeitgesetz wird durch Aluminium etwas zu tieferen Temperaturen hin verbreitert (*Bild 1*). Das darunter anschließende Übergangsbereich mit verstärktem Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz verlagert sich dementsprechend.

Wie in den vorhergegangenen eigenen Arbeiten^{3) bis 7)} wurden auch hier Eisenverlustwerte zur von der Versuchszeit unabhängigen Kennzeichnung des Angriffs nach den Gleichungen $a = m^2/t$ für den Angriff nach parabelförmigem

- gemäßiger Angriff } nach parabelförmigem Zeitgesetz
- verstärkter Angriff }
- + verstärkter Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz

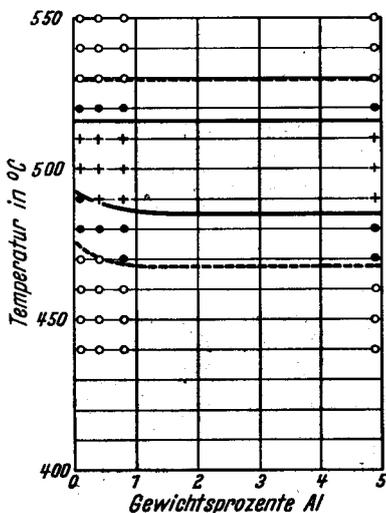


Bild 1. Temperaturgebiete der verschiedenen Angriffsarten in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt

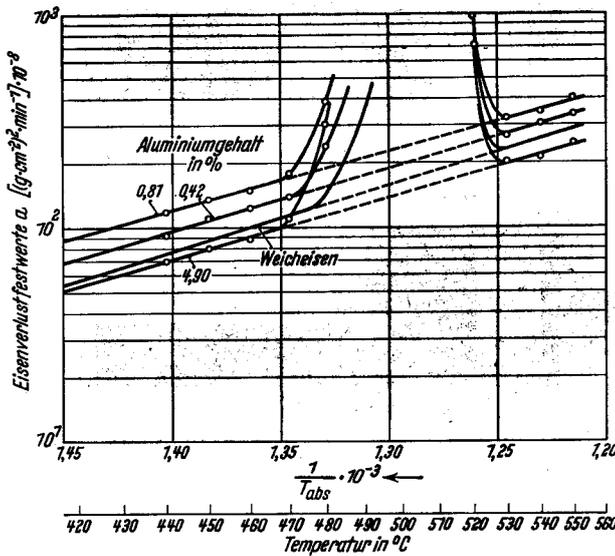


Bild 2. Eisenverlustfestwerte a für den Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Aluminiumgehalte im Eisen

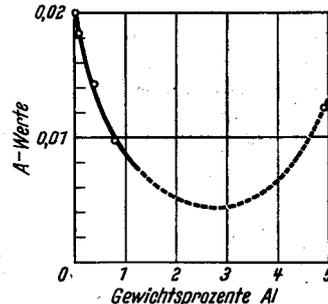


Bild 3. A-Werte in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt

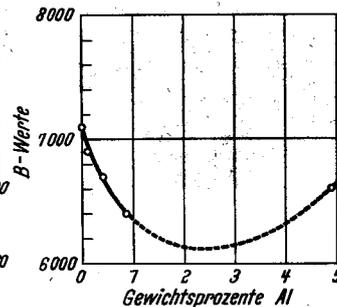


Bild 4. B-Werte in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt

Zeitgesetz und $b = m/t$ für den Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz berechnet. Für den Angriff nach parabolartigem Zeitgesetz sind diese in Bild 2 in einem logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur für verschiedene Aluminiumgehalte aufgetragen. Zum Vergleich sind die Verlustwerte für fast aluminium-freies Weicheisen miteingezeichnet. Die Eisenverlustwerte liegen in den beiden Temperaturgebieten oberhalb und unterhalb des verstärkten Angriffs auf einer durchgehenden Geraden, für die die Gleichung gilt:

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

Dabei bedeuten a den temperaturabhängigen Eisenverlustwert nach parabolartigem Zeitgesetz, T die absolute

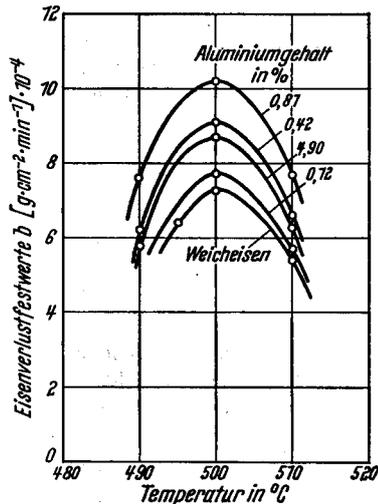


Bild 5. Eisenverlustfestwerte b für den Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Aluminiumgehalte im Eisen

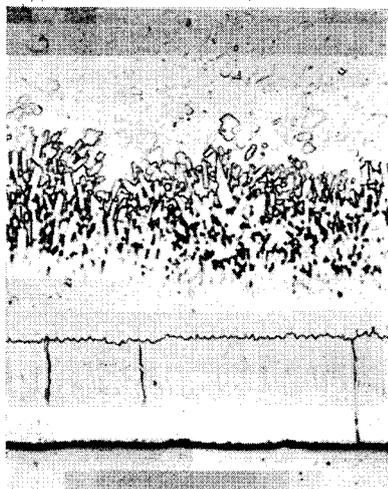
Temperatur und A und B zwei in diesem Fall vom Aluminiumgehalt des Eisens abhängende Festwerte. Der Festwert A bestimmt in dieser Gleichung die Lage der Geraden im Koordinatennetz und der Festwert B ihr Steigungsmaß. Aus dem Verlauf der logarithmischen Geraden lassen sich diese beiden Festwerte aus jeweils zwei Wertepaaren für die verschiedenen Aluminiumgehalte berechnen. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in den Bildern 3 und 4 wiedergegeben. Beide Festwerte durchlaufen danach, soweit diese Versuche eine solche Aussage zulassen, Mindestwerte bei etwa 2,5 % Al. Das bedeutet, daß bei etwa 2,5 % Al der Angriff am größten sein dürfte, was darauf hinausläuft, daß die Aktivierungsenergie des Angriffs, die sich durch Multiplikation des Festwertes B mit der Gaskonstanten R ergibt, hier am kleinsten ist.

Für den verstärkten Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz sind die Eisenverlustwerte b in Bild 5 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Ebenso

wie bei Weicheisen nehmen auch hier die Verlustwerte mit steigender Temperatur zunächst zu, durchlaufen einen Höchstwert und fallen dann wieder. Die Temperatur des Höchstwertes bei 500° wird durch einen Aluminiumgehalt nicht verschoben. Mit steigendem Aluminiumgehalt werden die Verlustwerte zunächst größer, fallen dann aber wieder, so daß sie bei 4,90 % Al nur wenig größer sind als bei Weicheisen.

Der Gefügebau der Eisen-Zink-Legierungsschichten zeigt bei den verschiedenen Angriffsarten die gleichen kennzeichnenden Unterschiede, wie sie bei Weicheisen auftreten. Als Beispiel sind in den Bildern 6a bis c die Gefüge von Legierungsschichten wiedergegeben, die auf Eisen mit 0,81 % Al bei verschiedenen Temperaturen gewachsen sind. Bei Temperaturen, die unter dem Gebiet des verstärkten, geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs liegen, zeigt sich das bekannte Dreischichtengefüge mit Γ -, δ_1 - und ζ -Schicht (Bild 6a). Im Temperaturgebiet des Angriffs nach geradlinigem Zeitgesetz sind die Legierungsschichten auseinandergerissen, und man beobachtet nur eine sehr dünne δ_1 -Schicht an der Eisenoberfläche, an die sich ein Gemenge von δ_1 -Kristallbruchstücken und einzelnen gut ausgebildeten ζ -Kristallen anschließt. Die Γ -Schicht fehlt in diesem Temperaturbereich (Bild 6b). Bei noch höheren Temperaturen, die oberhalb der des Umwandlungsgleichgewichtes $\delta_1 + \text{Schmelze} = \zeta$ bei 530° liegen, beobachtet man wieder dichte Legierungsschichten, bestehend aus der Γ - und der δ_1 -Schicht. Die ζ -Schicht fehlt hier, da diese Phase bei diesen Temperaturen nicht mehr beständig ist (Bild 6c).

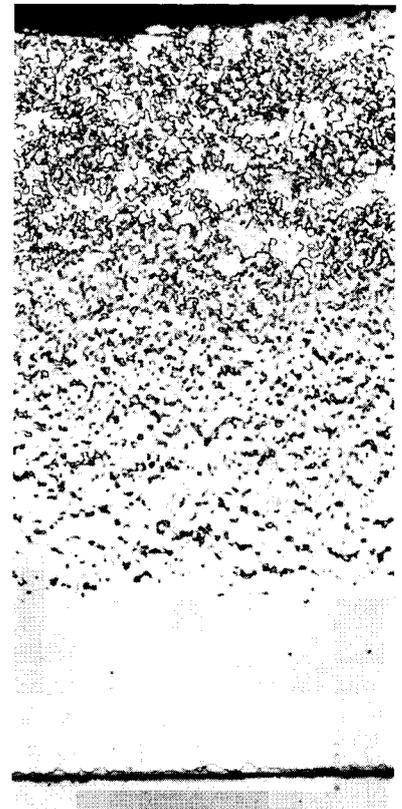
Der Eisenverlust setzt sich aus den Eisenmengen zusammen, die in den einzelnen Legierungsschichten enthalten sind. Hinzu kommt noch ein Anteil, der in den in das Zinkbad abschwimmenden Kristallen enthalten ist. Um einen näheren Einblick in den Angriffsablauf zu gewinnen, wurden auch in diesem Fall aus der Dicke der Eisen-Zink-Legierungsschichten den Eisenverlustwerten entsprechende Festwerte für die Eisengehalte der Γ - und δ_1 -Schicht berechnet. Da bei allen



0,81 % Al, 450° 1 h
Bild 6a



0,81 % Al, 500° 1 h
Bild 6b



0,81 % Al, 550° 1 h
Bild 6c

Bilder 6a bis c. Gefüge der Eisen-Zink-Legierungsschichten (200:1)

Temperaturen Teile der ζ -Schicht in das Zinkbad abschwimmen, konnte der Eisengehalt dieser Schicht nicht bestimmt werden. Als Beispiel sind in Bild 7 diese Festwerte des Eisengehaltes der Γ - und der δ_1 -Schicht für das Eisen mit 0,81 % Al in einem logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich sind jeweils die Festwerte des Eisenverlustes miteingezeichnet. Das Bild zeigt, daß die

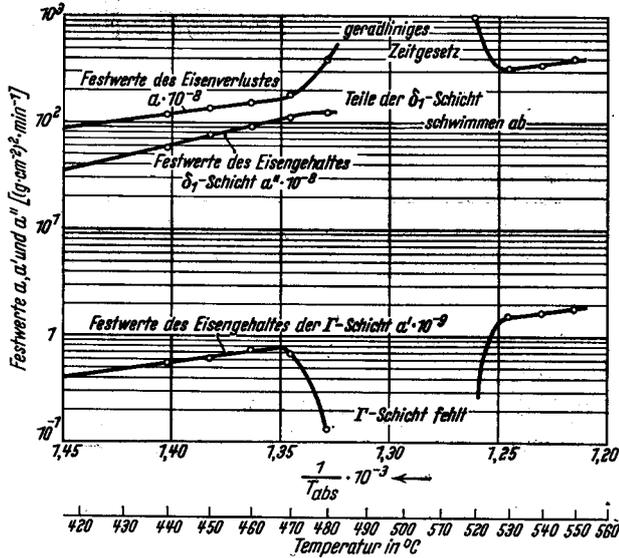


Bild 7. Festwerte des Eisenverlustes und der Eisengehalte der Γ - und δ_1 -Schicht bei einem Aluminiumgehalt von 0,81 %

logarithmische Gerade der Festwerte des Eisengehaltes der Γ -Schicht und die der Eisenverlustwerte zueinander parallel verlaufen, während die der δ_1 -Schicht stärker mit der Temperatur steigt. Das bedeutet, daß auch bei Anwesenheit von Aluminium im Eisen die Diffusion in der Γ -Schicht die Größe des Gesamtangriffs bestimmt.

Aus den logarithmischen Geraden lassen sich auch für den Eisengehalt der Schichten nach den Gleichungen $a' = A' \cdot e^{-\frac{B'}{T}}$ für die Γ -Schicht und $a'' = A'' \cdot e^{-\frac{B''}{T}}$ für die δ_1 -Schicht zwei nur vom Aluminiumgehalt des Eisens abhängende Festwerte A' , B' für die Γ -Schicht und A'' , B'' für die δ_1 -Schicht berechnen. Das Ergebnis dieser Berech-

nung ist in den Bildern 8 und 9 wiedergegeben und zeigt, daß diese Größen wie die entsprechenden des Eisenverlustes zunächst mit steigendem Aluminiumgehalt kleiner werden und bei weiter steigendem Aluminiumgehalt zunehmen (vgl. Bilder 3 und 4).

Für den Verzinkungsbetrieb lassen diese Ergebnisse erkennen, daß ein geringer Aluminiumgehalt im Eisen von einigen Hundertstel Prozent, wie er in technischen alumi-

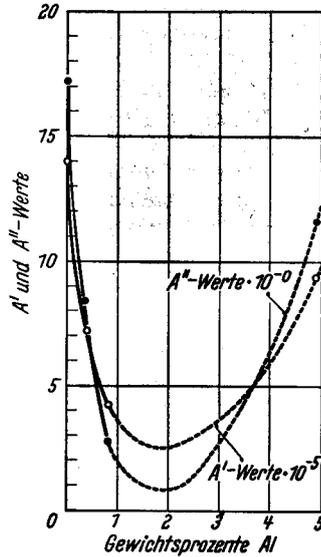


Bild 8. A' - und A'' -Werte in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt

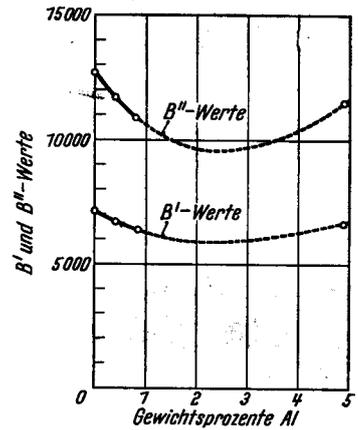


Bild 9. B' - und B'' -Werte in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt

niumberuhigten Stählen vorkommt, den Zinkangriff fast nicht beeinflußt. Der Zinkangriff wird durch höhere Aluminiumgehalte von etwa 5 % erniedrigt.

Zusammenfassung

Der Angriff eisengesättigter Zinkschmelzen wird durch geringere Aluminiumgehalte im Eisen bis zu etwa 1 % etwas verstärkt. Bei höheren Aluminiumgehalten von etwa 5 % ist der Angriff niedriger als bei aluminiumfreiem Weicheisen. Das Temperaturgebiet des geradlinig mit der Zeit fortschreitenden verstärkten Zinkangriffs wird durch Aluminiumgehalte im Eisen geringfügig nach tieferen Temperaturen erweitert.