

Der Angriff eisengesättigter Zinkschmelzen auf kupferhaltiges Eisen

Von Dietrich Horstmann in Düsseldorf

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Abhandlung 661

Bericht Nr. 21 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute und der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung

Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Zinkangriffs auf Eisen mit Kupfergehalten bis 0,91 %. Gefügeaufbau und Wachstum der Eisen-Zink-Legierungsschichten.

Untersuchungen über den Einfluß eines Kupfergehaltes im Eisen auf Größe und Art des Zinkangriffs auf Eisen liegen bisher nicht vor. Daher erschien es wünschenswert, diesen Einfluß im Zusammenhang mit den eigenen Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Eisenbegleiter auf den Zinkangriff^{1) bis 6)} näher zu untersuchen. Die Untersuchung wurde in der gleichen Art ausgeführt, wie sie bereits in den genannten Arbeiten eingehend beschrieben wurde^{1) bis 5)}.

Tafel 1. Zusammensetzung der für die Untersuchung verwendeten Werkstoffe

Nr.	Gehalt in Gew.-%						
	C	Si	Mn	P	S	Cu	N ₂
1	0,015	<0,01	<0,01	0,020	0,006	0,14	0,003
2	0,018	0,02	<0,01	0,017	0,006	0,45	0,002
3	0,023	0,02	<0,01	0,019	0,006	0,91	0,002

Die Zusammensetzung der verwendeten kupferhaltigen Stähle ist in Tafel 1 wiedergegeben.

Durch einen geringen Kupfergehalt des Eisens wird der Angriff des schmelzflüssigen Zinks grundsätzlich nicht verändert. Ebenso wie bei technisch reinem Eisen beobachtet

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

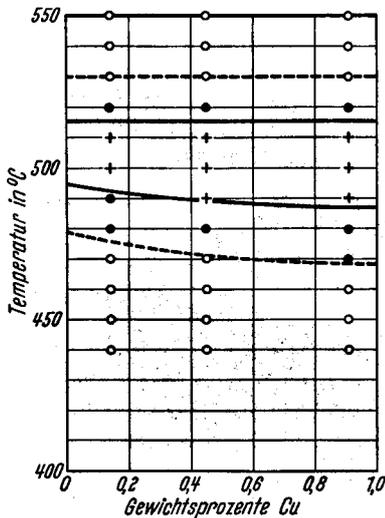


Bild 1. Temperaturgebiete der verschiedenen Arten des Zinkangriffs in Abhängigkeit vom Kupfergehalt

man auch bei kupferhaltigem Eisen, daß der Angriff nach zwei verschiedenen Zeitgesetzen abläuft: einen parabelförmig mit der Zeit abklingenden Angriff bei Temperaturen unter etwa 490 und über 515° und 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, geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriff, dessen Größe jedoch parabelförmig mit der Zeit abklingt. Das Temperaturgebiet des verstärkten Angriffs nach geradlinigem Zeitgesetz wird durch Kupfer etwas zu tieferen Temperaturen hin verbreitert. Das untere Temperaturgebiet des Übergangs mit dem verstärkten,

parabelförmig mit der Zeit abklingenden Angriff wird dementsprechend nach tieferen Temperaturen verschoben (Bild 1).

Zur zeitunabhängigen Kennzeichnung des Angriffs wurden auch bei der vorliegenden Untersuchung Eisenverlustwerte nach den Gleichungen

$$a = \frac{m^2}{t}$$

für den Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz und

$$b = \frac{m}{t}$$

für den Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz berechnet. Dabei bedeuten a und b die beiden Eisenverlustwerte, m den nach einer bestimmten Zeit gemessenen Eisenverlust je cm² Oberfläche und t die Zeit in Minuten. In Bild 2 sind diese

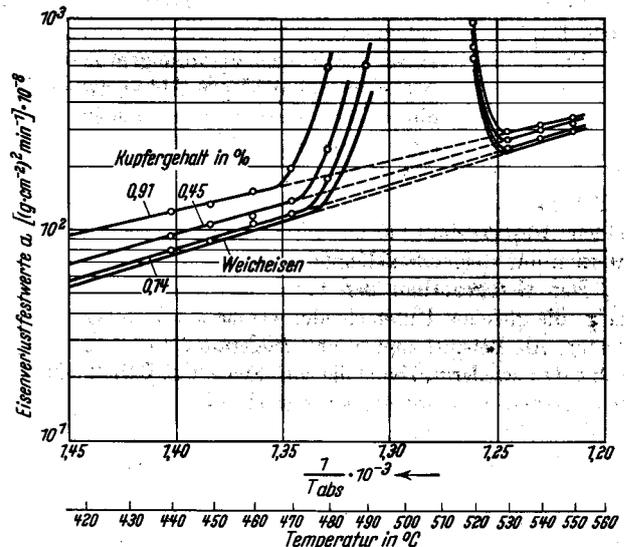


Bild 2. Eisenverlustwerte a in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Kupfergehalten

Eisenverlustwerte für den Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz in einem logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur für verschiedene Kupfergehalte aufgetragen. Zum Vergleich sind die Verlustwerte für kupferfreies Weicheisen mit eingezeichnet. Ebenso wie bei Weicheisen liegen diese Eisenverlustwerte auch bei kupferhaltigem Eisen in den beiden Temperaturgebieten oberhalb und unterhalb des verstärkten Angriffs auf einer durchgehenden Geraden, für das die Gleichung gilt:

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

Dabei bedeuten a den temperaturabhängigen Eisenverlustwert, T die absolute Temperatur, A und B zwei in diesem Fall vom Kupfergehalt des Eisens abhängige Festwerte. Der Festwert A bestimmt in dieser Gleichung die

1) D. Horstmann: Stahl u. Eisen 73 (1953) S. 659/65.
 2) D. Horstmann: Arch. Eisenhüttenwes. 25 (1954) S. 527/33.
 3) H.-J. Wiester und D. Horstmann: Arch. Eisenhüttenwes. 26 (1955) S. 199 bis 204.
 4) D. Horstmann: Arch. Eisenhüttenwes. 26 (1955) S. 577/81.
 5) D. Horstmann: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 85/93.
 6) D. Horstmann: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 161/63.

Lage der Geraden im Koordinatennetz und der Festwert B ihr Steigungsmaß. Aus jeweils zwei Wertepaaren lassen sich diese beiden Festwerte für verschiedene Kupfergehalte berechnen. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in den Bildern 3 und 4 wiedergegeben. Danach fallen beide Festwerte mit steigendem Kupfergehalt ab. Aus dem Abfall des Festwertes B läßt sich entnehmen, daß die Aktivie-

eine sehr dünne δ_1 -Schicht an der Eisenoberfläche, an die sich eine Schicht von δ_1 -Kristallbruchstücken in einer Zinkgrundmasse anschließt. Die Γ -Schicht fehlt in diesem Temperaturbereich (Bild 6b). Bei noch höheren Temperaturen oberhalb der des Umwandlungsgleichgewichtes $\delta_1 + \text{Schmelze} = \zeta$, also über 530° , beobachtet man wieder dichte Legierungsschichten, bestehend aus der Γ - und δ_1 -Schicht. Die ζ -Schicht fehlt hier, da diese Phase bei diesen Temperaturen nicht mehr beständig ist (Bild 6c).

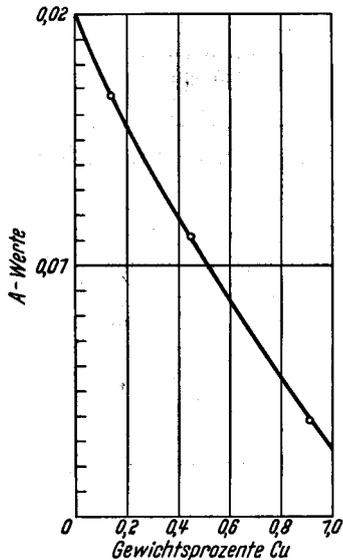


Bild 3
A-Werte in Abhängigkeit vom Kupfergehalt

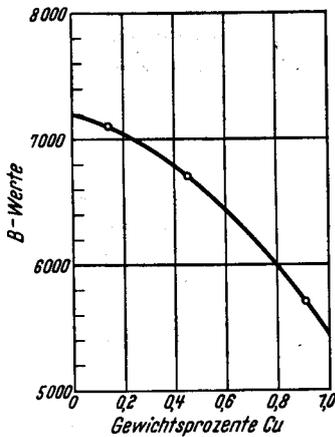


Bild 4
B-Werte in Abhängigkeit vom Kupfergehalt

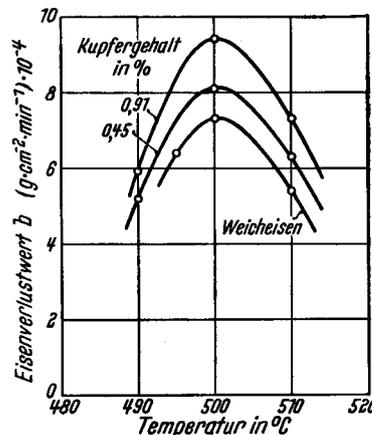


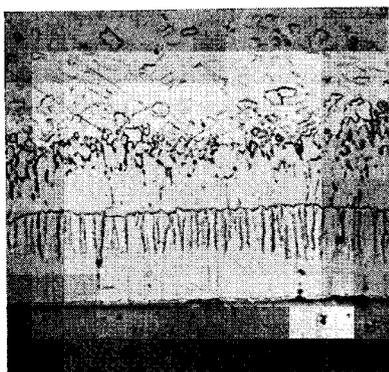
Bild 5. Eisenverlustwerte b in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Kupfergehalten

rungsenergie des Angriffs, die sich durch Multiplikation des Festwertes B mit der Gaskonstante R ergibt, mit steigendem Kupfergehalt kleiner wird.

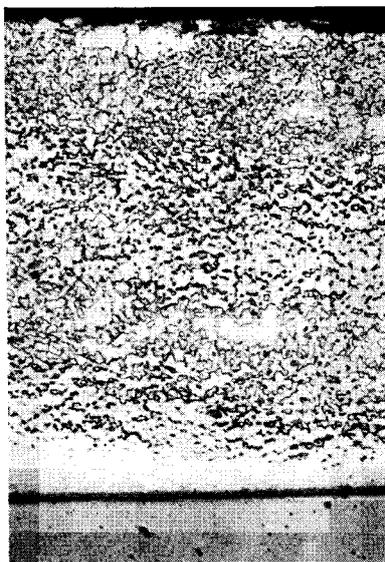
Für den verstärkten Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz sind die Eisenverlustwerte b in Bild 5 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Diese Festwerte nehmen zunächst mit steigender Temperatur zu, durchlaufen einen Höchstwert und fallen dann wieder ab. Die Temperatur des Höchstwertes, die bei Weicheisen 500° beträgt, wird durch einen Kupfergehalt nicht verschoben. Die Verlustwerte werden mit steigendem Kupfergehalt größer.

Der Gefügebau der Eisen-Zink-Legierungsschichten zeigt die gleichen Unterschiede, wie sie bei Weicheisen auftreten. Als Beispiel sind in den Bildern 6a bis c Legierungsschichten wiedergegeben, die auf Eisen mit $0,91\%$ Cu bei verschiedenen Temperaturen gewachsen sind. Bei tiefen Temperaturen zeigt sich auch hier das bekannte Dreischichtengefüge mit der Γ -, δ_1 - und ζ -Schicht (Bild 6a). Im Temperaturgebiet des Angriffs nach geradlinigem Zeitgesetz sind die Legierungsschichten auseinandergerissen, und man beobachtet nur noch

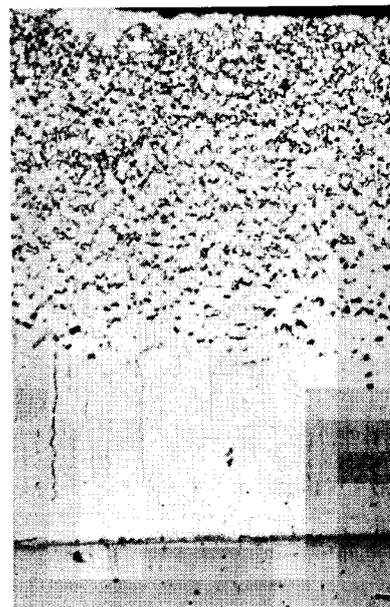
Der Eisenverlust setzt sich aus den Eisenmengen zusammen, die in den einzelnen Legierungsschichten enthalten sind. Hinzu kommt noch ein Anteil, der in den in das Zinkbad abschwimmenden Kristallen vorhanden ist. Auch in diesem Fall wurden aus der Dicke der einzelnen Eisen-Zink-Legierungsschichten und ihrem mittleren Eisengehalt und ihrer Dichte den Eisenverlustwerten entsprechende Festwerte für die Eisengehalte der Γ - und δ_1 -Schicht berechnet, um einen näheren Einblick in den Angriffsablauf zu gewinnen. Der Eisengehalt der ζ -Schicht konnte nicht bestimmt werden, da bei allen Temperaturen Teile dieser Schicht in das Zinkbad abschwimmen. In Bild 7 sind als Beispiel die Festwerte des Eisengehaltes der Γ - und δ_1 -Schicht auf das Eisen mit $0,91\%$ Cu in logarithmischem Maßstab in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten



a) 450°



b) 500°



c) 550°

Bilder 6a bis c. Gefüge der Eisen-Zink-Legierungsschichten bei einem Kupfergehalt von $0,91\%$ (200:1)

Temperatur aufgetragen. Die Eisenverlustwerte sind zum Vergleich mit eingezeichnet. Das Bild zeigt, daß die logarithmische Gerade der Festwerte des Eisengehaltes der Γ -

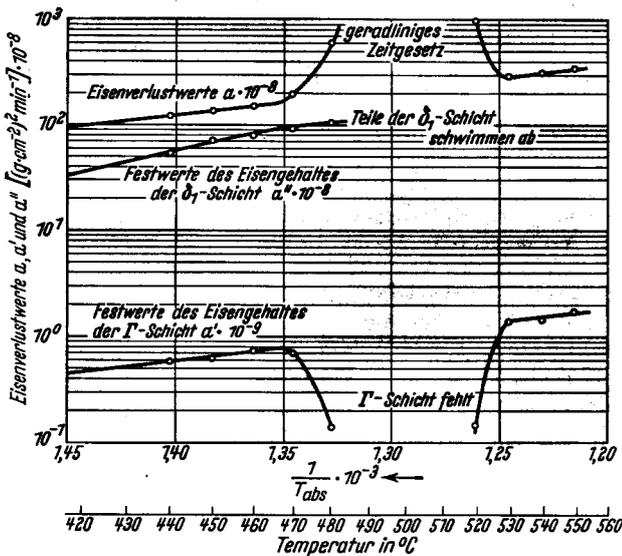


Bild 7. Festwerte des Eisenverlustes und der Eisengehalte der δ_1 - und Γ -Schicht für Eisen mit 0,91 % Kupfer

Schicht und die der Eisenverlustwerte zueinander parallel verlaufen, während die Gerade der Festwerte der Eisengehalte der δ_1 -Schicht stärker mit der Temperatur steigt. Das bedeutet, daß auch bei Anwesenheit von Kupfer im Stahl die Größe des gesamten Angriffs durch die Diffusion in der Γ -Schicht bestimmt wird. Dieser Schluß wird dadurch bestätigt, daß in den beiden Übergangsbereichen, wo höhere Eisenverlustwerte beobachtet werden, die Γ -Schicht dünner ist. Aus den logarithmischen Geraden lassen sich wie für die Eisenverlustwerte auch für den Eisengehalt dieser Schichten nach den Gleichungen

$$\alpha' = A' \cdot e^{-\frac{B'}{T}} \quad \text{und} \quad \alpha'' = A'' \cdot e^{-\frac{B''}{T}}$$

für die Γ - und δ_1 -Schicht zwei nur vom Kupfergehalt des Eisens abhängende Festwerte A' und B' für die

Γ -Schicht und A'' und B'' für die δ_1 -Schicht berechnen. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in den Bildern 8 und 9 wiedergegeben. Es zeigt für diese großen Werte,

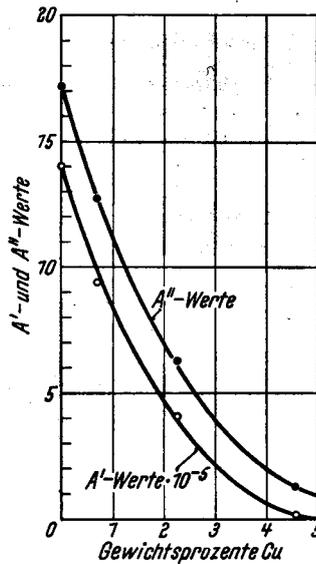


Bild 8. A' - und A'' -Werte in Abhängigkeit vom Kupfergehalt

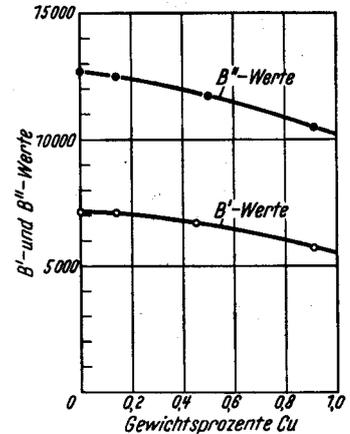


Bild 9. B' - und B'' -Werte in Abhängigkeit vom Kupfergehalt

daß die entsprechenden Werte der Eisenverluste mit steigendem Kupfergehalt kleiner werden.

Für den Verzinkungsbetrieb zeigen diese Ergebnisse, daß ein geringer Kupfergehalt von etwa 0,5 %, wie er in technischen Stählen vorkommt, den Zinkangriff kaum beeinflusst.

Zusammenfassung

Der Angriff eisengesättigter Zinkschmelzen wird durch die in technischen Stählen vorkommenden Kupfergehalte ~~eben~~ merklich verstärkt. Das Temperaturgebiet des geradlinig mit der Zeit fortschreitenden verstärkten Zinkangriffs wird durch einen Kupfergehalt im Stahl geringfügig nach tieferen Temperaturen hin erweitert. Die im Stahl vorkommenden Kupfergehalte haben kaum Einfluß auf den Verzinkungsvorgang.