

Die Hemmwirkung von Aluminium in Feuerverzinkungsbädern auf die Bildung der Eisen-Zink-Legierungsschichten

Von Dietrich Horstmann in Düsseldorf

[Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Abhandlung 664]

Bericht Nr. 22 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute
und der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung*)

Untersuchungen über die Abhängigkeit der Hemmwirkung von Aluminium auf die Bildung der Eisen-Zink-Legierungsschichten von der Temperatur und dem Aluminiumgehalt der Zinkschmelze sowie den nach einiger Zeit einsetzenden verstärkten Zinkangriff. Deutung für diese Erscheinungen.

Die Bildung und das Wachstum der beim Verzinken auf der Eisenoberfläche entstehenden Eisen-Zink-Legierungsschichten wird durch Zusatz von Fremdmetallen zu Feuerverzinkungsbädern mehr oder weniger stark beeinflusst. Besonders tiefgehende Veränderungen bewirkt ein geringer Aluminiumgehalt von etwa 0,1 bis 0,2%. In zahlreichen Veröffentlichungen^{1) bis 20)} ist dieser Einfluß bereits beschrieben worden. Alle diese Untersuchungen haben gezeigt, daß die Bildung der Eisen-Zink-Legierungsschichten und damit auch der Zinkangriff durch einen Aluminiumzusatz zur Zinkschmelze für eine gewisse Zeit gehemmt wird, daß jedoch nach längeren Zeiten, an einzelnen Stellen der Eisenoberfläche beginnend, ein sehr starker Zinkangriff stattfindet, der sich mit zunehmender Zeit über die gesamte Eisenoberfläche ausdehnt. Nach sehr langen Zeiten klingt dieser verstärkte Angriff dann wieder langsam ab.

Die Zeitdauer, in der das Aluminium den Zinkangriff hemmt, hängt sehr stark vom Aluminiumgehalt, dem Gehalt an anderen Fremdmetallen und von der Temperatur des Zinkbades und auch von der Zusammensetzung des Eisens ab. Während ein höherer Aluminiumgehalt im Zinkbad die Hemmdauer verlängert, wird sie durch eine Temperaturerhöhung verkürzt. Ein Siliziumgehalt im Eisen bewirkt ebenfalls eine sehr starke Verlängerung der Hemmzeit⁸⁾, während andererseits ein Eisengehalt im Zinkbad diese verkürzt¹⁷⁾. Bemerkenswert ist außerdem noch, daß ein Aluminiumgehalt im Eisen nicht hemmend auf die Bildung der Eisen-Zink-Legierungsschichten wirkt, solange die Zinkschmelze selbst kein Aluminium enthält⁸⁾ ²¹⁾.

Die hemmende Wirkung des Aluminiumgehaltes hat zur Folge, daß sich die spröden Eisen-Zink-Legierungsschichten nur sehr viel langsamer ausbilden und so die Verformungsfähigkeit der Zinküberzüge wesentlich verbessert wird.

Während Zinküberzüge mit dickeren Legierungsschichten bei einer Verformung leicht abplatzen, bleiben Zinküberzüge, die nur eine dünne Legierungsschicht enthalten, fest am Eisen haften. Für die Erzeugung verformungsfähiger Zinküberzüge ist daher ein geringer Aluminiumgehalt im Zinkbad unerlässlich.

Die bisher vorliegenden Angaben über die Zeiten, in denen das Wachstum der Eisen-Zink-Legierungsschichten gehemmt wird, schwanken in weiten Grenzen. Es erschien daher angebracht, diese Zeiten noch einmal in ihrer Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt und von der Temperatur in einem eisengesättigten Zinkbad festzulegen. Gleichzeitig sollte versucht werden, eine Deutung für diese Erscheinung zu finden.

Für die Untersuchungen wurden Blechproben 50 mm × 50 mm × 0,5 mm aus Weicheisen mit 0,01% C, 0,002% Si, 0,008% Mn, 0,017% P, 0,033% S, 0,005% N₂ und 0,11% O₂ sowie Reinzink 99,995 und Reinaluminium 99,995 verwendet. Einige Vergleichsversuche wurden außerdem mit Blechproben aus Armco-Eisen mit 0,01% C, 0,005% Si, 0,28% Mn, 0,023% P, 0,032% S, 0,006% N₂ und 0,068% O₂ durchgeführt, da der Sauerstoffgehalt des Weicheisens verhältnismäßig hoch war. Alle Proben wurden kalt gewalzten Blechabschnitten entnommen und zwei Stunden im Vakuum bei 800° weichgeglüht. Sie wurden nach dem Beizen mit verdünnter Salzsäure im Wasser abgespült und in eine wäßrige Flußmittellösung von Flux 11 eingetaucht. Das Flußmittel wurde anschließend bei etwa 120° an der Luft aufgetrocknet. Die so vorbehandelten Proben wurden dann verschiedene Zeiten in Zinkbäder mit 0,1, 0,2, 0,3 und 0,5% Al eingetaucht und der Eisenverlust aus dem Gewichtsunterschied vor dem Verzinken und nach dem Abbeizen der beim Verzinken gebildeten Zinküberzüge bestimmt. Das Abbeizen erfolgte mit verdünnter Salzsäure mit Antimontrioxyd als Sparbeizzusatz. Die Zinkbadtemperatur betrug bei diesen Versuchen 440, 450, 470, 480 und 500°. Die Tauchzeiten lagen zwischen 20 s und 5 h. Es wurden jeweils fünf Parallelversuche ausgeführt, aus denen der Mittelwert des Eisenverlustes berechnet wurde. Die Zinkschmelze wurde häufig gewechselt, um einer Verarmung des Aluminiumgehaltes vorzubeugen, die durch eine bevorzugte Oxydation des Aluminiums an der Blechoberfläche, einen verstärkten Umsatz mit dem Flußmittel und durch Bildung von festen Eisen-Aluminium-Verbindungen oder höher aluminiumhaltigen Eisen-Zink-Verbindungen bewirkt wird²²⁾.

Bei diesen Versuchen stellte sich heraus, daß eine Bewegung der Probe im Zinkbad während des Versuches Größe und Art des Zinkangriffs beeinflusst. Daher wurde bei einer besonderen Versuchsreihe die Zinkschmelze mit der ein-

*) Vorgetragen vor der Vollversammlung des Gemeinschaftsausschusses am 6. Mai 1955 in Düsseldorf.

¹⁾ Scheil, E., u. H. Wurst: Z. Metallkde. 29 (1937) S. 224/29; vgl. Stahl u. Eisen 57 (1937) S. 1082.

²⁾ Bablik, H., u. F. Götzl: Korrosion u. Metallsch. 14 (1938) S. 350/53.

³⁾ Bablik, H.: Korrosion u. Metallsch. 16 (1940) S. 203/06.

⁴⁾ Bablik, H., u. F. Götzl: Korrosion u. Metallsch. 17 (1941) S. 128/30.

⁵⁾ Bablik, H.: Das Feuerverzinken, Wien 1941.

⁶⁾ Bablik, H., F. Götzl u. R. Kukaczka: Korrosion u. Metallsch. 18 (1942) S. 222/26.

⁷⁾ Ruttewitt, K.: Korrosion u. Metallsch. 20 (1944) S. 203/06.

⁸⁾ Bablik, H., F. Götzl u. R. Kukaczka: Korrosion u. Metallsch. 21 (1945) S. 1/9.

⁹⁾ Bablik, H.: Metal Ind. 68 (1946) S. 487/89.

¹⁰⁾ Bablik, H.: Metallurgie 79 (1947) S. 23/25.

¹¹⁾ Bablik, H.: Metal Treatm. 14 (1947) S. 29/35.

¹²⁾ Hall, W. L., u. L. Kenworthy: Metal Ind. 24 (1947) S. 741/52 u. 758.

¹³⁾ Rowland, D. H.: Trans. Amer. Soc. Met. 40 (1948) S. 983/1011.

¹⁴⁾ Hughes, M. L.: J. Iron Steel Inst. 166 (1950) S. 77/84.

¹⁵⁾ Hughes, M. L.: Intern. Conf. on Hot Dip Galvanizing at Copenhagen, Oxford 1951.

¹⁶⁾ Bablik, H., F. Götzl u. R. Kukaczka: Werkst. u. Korrosion (1951) S. 163/65.

¹⁷⁾ Houghton, M. A.: II. Intern. Conf. on Hot Dip Galvanizing at Düsseldorf, Oxford 1953.

¹⁸⁾ Gebhardt, E., u. J. Schmidt: Z. Metallkde. 39 (1948) S. 321/25.

¹⁹⁾ Burkhardt, A.: Technologie der Zinklegierungen, Berlin 1940.

²⁰⁾ Gebhardt, E., u. W. Obrowski: Z. Metallkde. 44 (1953) S. 154/60.

²¹⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 231/33 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 661, u. Gemeinsh.-Aussch. Verzinken 22).

²²⁾ Rutherford, N. B.: Metal Treatm. Drop Forg. 21 (1954) S. 261/87.

getauchten Probe jeweils nach 5 min Tauchzeit durchgerührt. Die Zinkschmelze enthielt bei diesen Versuchen 0,5% Al, die Temperatur des Zinkbades betrug 440°.

Von einer Parallelreihe wurden Schliffe hergestellt, an denen der Gefügebau der Zinküberzüge untersucht wurde. Zur Sichtbarmachung des Gefüges wurden die Schliffe in einer Lösung von vier Tropfen konzentrierter Salpetersäure in 50 cm³ Amylalkohol geätzt¹³⁾.

Bei der Gefügeuntersuchung stellte sich heraus, daß auf der Eisenoberfläche eine dünne Schicht einer Eisen-

Aluminium-Verbindung vorhanden ist, solange der Angriff der Zinkschmelze durch den Aluminiumzusatz gehemmt wird. Diese Beobachtung stimmt mit neueren Schriftumsangaben^{5) 6) 8) 13) bis 17)} überein. Weiter wurde festgestellt, daß während des Zusammenbrechens der Hemmwirkung neue, unbekannte Kristallarten auftreten, die im Schrifttum als $Al_3Fe^{14) 15)}$, $Al_5Fe_2^{17)}$, $AlFe_3^{16)}$ und als ternäre Eisen-Aluminium-Zink-Verbindungen^{14) 15)} gedeutet werden. Von einigen Blechproben, bei denen diese unbekannten Legierungsschichten und Kristallarten bei der Gefügeunter-

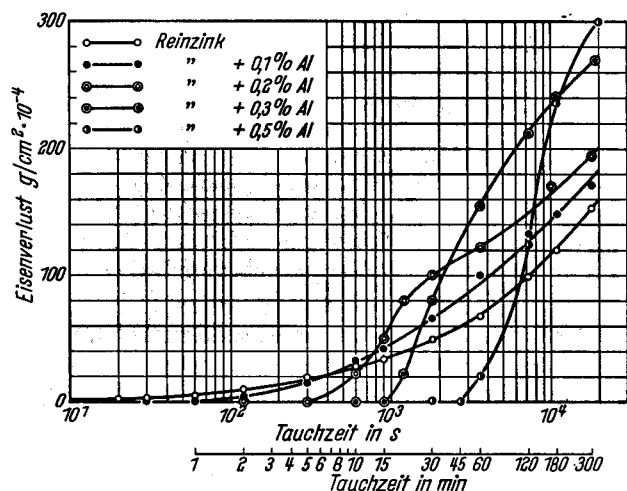


Bild 1a. Eisenverlust in Abhängigkeit von der Tauchzeit bei 440° (Proben nicht bewegt)

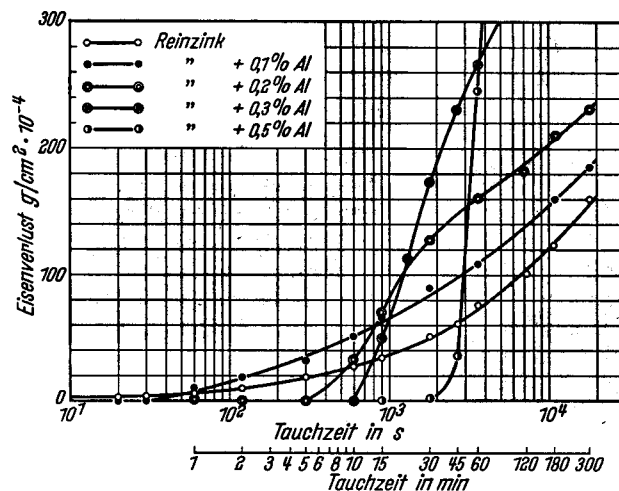


Bild 1b. Eisenverlust in Abhängigkeit von der Tauchzeit bei 450° (Proben nicht bewegt)

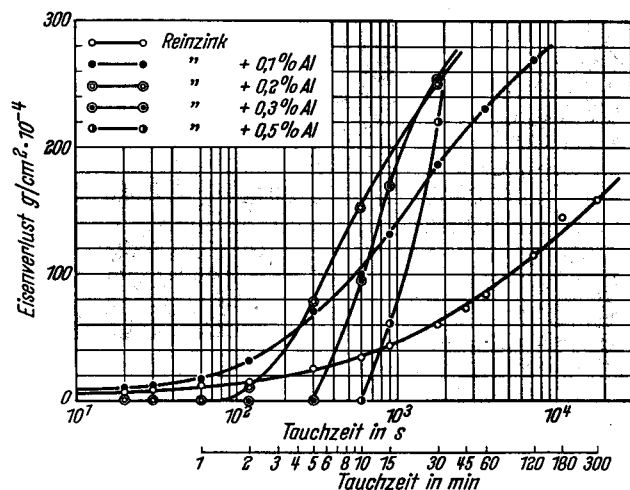


Bild 1c. Eisenverlust in Abhängigkeit von der Tauchzeit bei 470° (Proben nicht bewegt)

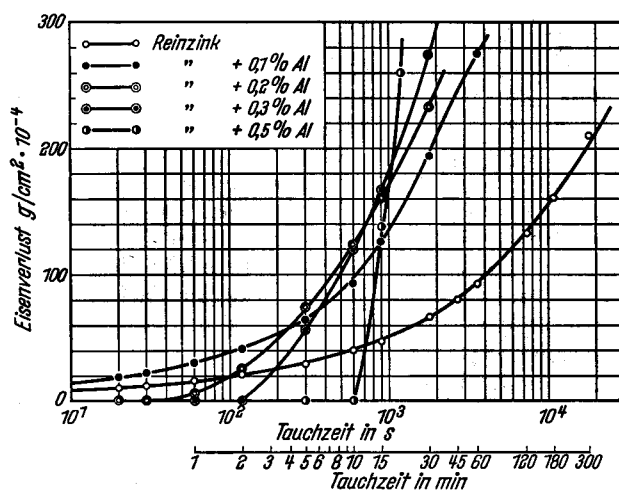


Bild 1d. Eisenverlust in Abhängigkeit von der Tauchzeit bei 480° (Proben nicht bewegt)

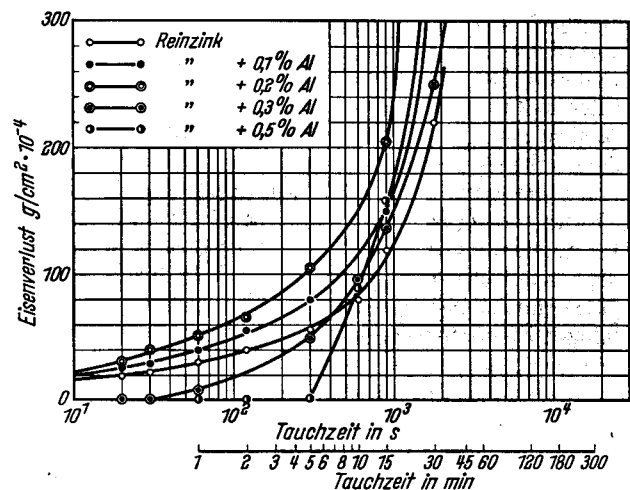


Bild 1e. Eisenverlust in Abhängigkeit von der Tauchzeit bei 500° (Proben nicht bewegt)

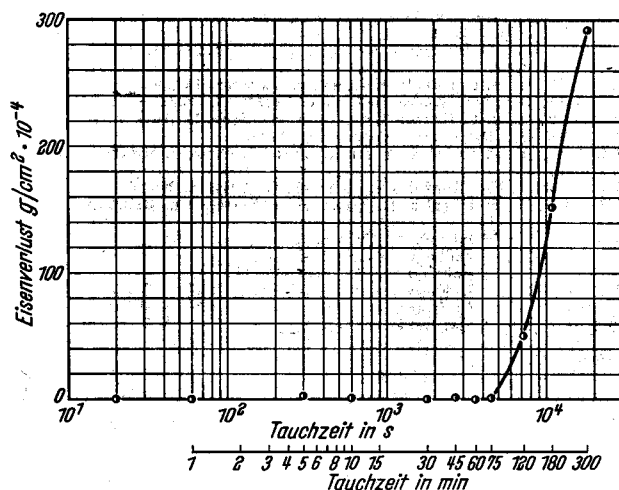


Bild 1f. Eisenverlust in Abhängigkeit von der Tauchzeit bei 0,5% Al und 440° (Proben jeweils nach 5 min im Zinkbad bewegt)

suchung zu beobachten waren, wurde die Reinzinkschicht mit verdünnter Salzsäure vorsichtig abgebeizt, so daß die darunterliegenden Schichten erhalten blieben, die röntgenographisch untersucht wurden. Die Röntgenuntersuchung wurde mit Kobaltstrahlung durchgeführt und die Lage der Linien mit dem Zählrohrgoniometer bestimmt.

Der Eisenverlust

Zur Kennzeichnung des Angriffs aluminiumhaltiger Zinkschmelzen auf Eisen ist der Eisenverlust, wie er bei den oben beschriebenen Versuchen gefunden wurde, in den Bildern 1a bis f in Abhängigkeit von der Tauchdauer für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Der so bestimmte Eisenverlust gibt unmittelbar die Gesamtmenge des mit dem Zink umgesetzten Eisens an. Die sich zu Beginn des Versuches auf der Eisenoberfläche ausbildende Eisen-Aluminium-Legierungsschicht wird hierbei nicht erfaßt, da diese Schicht so dünn ist, daß sie bei der angewandten Versuchsgenauigkeit gewichtsmäßig nicht mehr festgestellt werden kann. Der Eisenverlust ist bei dem zur Untersuchung verwendeten Weicheisen und Armeiseisen innerhalb der Versuchsgenauigkeit gleich groß, so daß die Ergebnisse in den Bildern zusammengefaßt wiedergegeben sind. Zum Vergleich ist jeweils der Eisenverlust in aluminiumfreien Zinkbädern mit eingezeichnet. Die Ergebnisse zeigen, daß in aluminiumhaltigen Zinkbädern zunächst kein Eisenverlust zu beobachten ist, der Angriff des Zinks auf das Eisen also zunächst durch den Aluminiumzusatz verhindert wird. In ruhenden Zinkbädern nimmt die Zeitdauer dieser hemmenden Wirkung mit dem Aluminiumgehalt zu und mit steigender Temperatur ab (Bilder 1 und 2). Durch diesen Befund

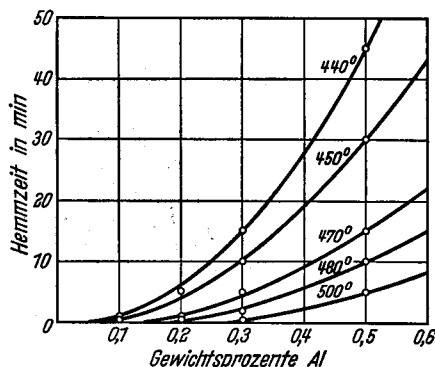


Bild 2. Abhängigkeit der Hemmzeit vom Aluminiumgehalt des Zinkbades bei verschiedenen Temperaturen

werden die vorliegenden Schrifttumsangaben^{1) bis 20)} bestätigt. Eine Bewegung der Probe im Zinkbad führt darüber hinaus zu einer zusätzlichen Verlängerung dieser Hemmzeit (Bild 1f). Nach dem Überschreiten der Hemmzeiten steigt der Eisenverlust in den aluminiumhaltigen Zinkbädern zunächst schneller und ist schon nach kurzer Zeit größer als in aluminiumfreien Zinkbädern. Nach längeren Tauchzeiten klingt der zunächst sehr starke Angriff langsam wieder ab, was sich in den Kurven dadurch ausdrückt, daß sich der Verlauf der Kurven für die aluminiumhaltigen Bäder dem der Kurve für das aluminiumfreie Bad annähert.

Die Zeitdauer der hemmenden Wirkung des Aluminiums auf den Zinkangriff nimmt bei gleicher Temperatur parabol-förmig mit dem Aluminiumgehalt zu (Bild 2). Mit steigender Temperatur werden die Parabeln flacher. Der Ursprung der Parabeln fällt nicht mit dem Koordinatennullpunkt, d. h. mit dem Aluminiumgehalt Null, zusammen, sondern liegt bei Aluminiumgehalten, die mit steigender Temperatur größer werden. Das bedeutet, daß zur Erzielung einer Hemmwirkung ein bestimmter Mindestgehalt an Aluminium nötig ist, dessen Größe mit der Temperatur zunimmt. Für die

Parabeln, die die Abhängigkeit der Hemmzeit vom Aluminiumgehalt festlegen, gilt die Gleichung

$$t = \frac{c^2 - c_0^2}{a},$$

wobei t die Hemmzeit in Minuten, c den Aluminiumgehalt der Schmelze, c_0 den zur Hemmwirkung benötigten temperaturabhängigen Mindestaluminiumgehalt und a einen von der Temperatur abhängigen Festwert bedeuten. Diese Gleichung gilt jedoch nur dann, wenn die Probe im Zinkbad nicht bewegt wird. Bei bewegten Proben ist die Hemmzeit t größer (vgl. Bilder 1a und f).

Zur Berechnung der Hemmzeit nach dieser Gleichung ist die Kenntnis der Werte c_0 und a für verschiedene Temperaturen erforderlich. Die nach den vorliegenden Versuchsergebnissen aus diesen Parabeln berechneten Werte der für die Hemmwirkung benötigten Mindestaluminiumgehalte c_0 sind in Bild 3 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Diese Darstellung zeigt den starken Anstieg dieser Gehalte mit steigender Temperatur besonders deutlich. Die aus den Parabeln ebenfalls berechneten Festwerte a sind in Bild 4

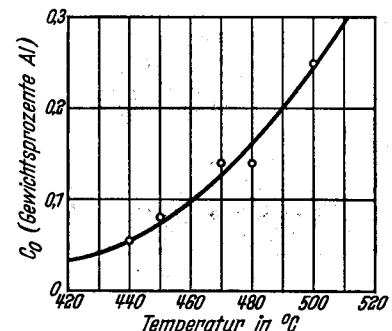


Bild 3. Für eine Hemmwirkung benötigte Aluminiumgehalte in Abhängigkeit von der Temperatur

in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur in einem logarithmischen Maßstab aufgetragen. Zum Anhalt ist außerdem ein Temperaturmaßstab angegeben.

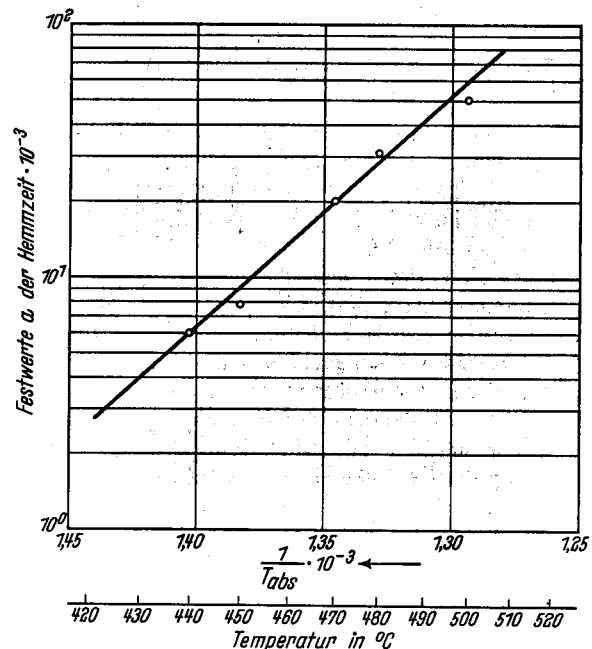


Bild 4. Festwerte a der Hemmzeit in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei dieser Art der Darstellung liegen die Werte auf einer Geraden, für die die Gleichung gilt

$$a = 10,7 \cdot e^{\frac{-21200}{T}}.$$

Der Gefügebau der Zinküberzüge

Der Gefügebau der in aluminiumhaltigen Zinkschmelzen entstandenen Überzüge zeigt entsprechend dem Verlauf des Eisenverlustes mit zunehmender Tauchzeit

grundsätzlich verschiedene Ausbildungsformen^{5) 6) 8) 13) bis 17)}. In dem Bereich, wo der Angriff des Zinks auf das Eisen durch den Aluminiumzusatz gehemmt wird, findet man im Gefüge an Stelle der sich in Reinzinkschmelzen auf der Eisenoberfläche bildenden Eisen-Zink-Legierungsschichten eine Zwischenschicht aus einer Eisen-Aluminium-Verbindung, an die sich nach außen die aluminiumhaltige Zinkschicht anschließt

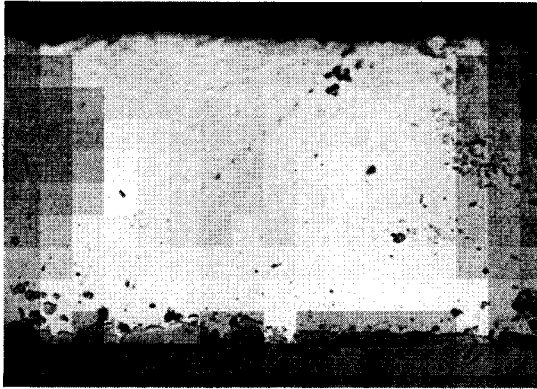


Bild 5a. 0,5 % Al, 440°, 30 min, Probe im Zinkbad nicht bewegt

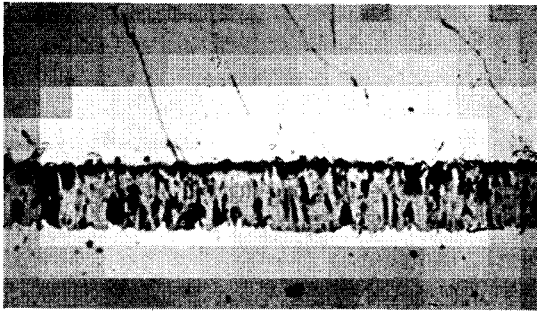


Bild 5b. 0,5 % Al, 440°, 60 min, Probe im Zinkbad jeweils nach 5 min bewegt

Bilder 5a und b. Gefüge des Zinküberzuges während der Hemmwirkung; 200 : 1

(Bild 5a). Gelegentlich lösen sich einzelne Kristalle der Eisen-Aluminium-Verbindung und schwimmen in das Zinkbad ab. Die Eisen-Aluminium-Schicht selbst ist ungleichmäßig ausgebildet. In Zinküberzügen, die in Bädern mit sehr geringen Aluminiumgehalten von 0,1 bis 0,2% Al entstanden sind, findet man diese Zwischenschicht nicht. Die aluminiumhaltige Zinkschicht reicht hier unmittelbar bis an die Eisenoberfläche heran, jedoch ist anzunehmen, daß auch hier eine, wenn auch nur äußerst dünne Zwischenschicht an der Eisenoberfläche vorhanden ist, die sich wegen ihrer geringen Ausdehnung der Beobachtung entzieht. Bei Proben, die im Zinkbad während des Versuches bewegt wurden, ist die Zwischenschicht wesentlich dicker als bei nicht bewegten Proben (Bild 5b). Hier erkennt man, daß die Zwischenschicht aus einzelnen Stengelkristallen aufgebaut ist, von denen einige bei der Schliffherstellung herausgebrochen sind. Durch röntgenographische Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß diese Zwischenschicht aus der Eisen-Aluminium-Verbindung Al_5Fe_2 besteht.

Wird die Zeit überschritten, in der ein Aluminiumzusatz den Angriff des Zinks auf das Eisen hemmt, so findet man in den Zinküberzügen, die sich in einem Zinkbad mit niedrigem Aluminiumgehalt gebildet haben, einzelne Kristalle, die aus der Eisenoberfläche herausgewachsen sind (Bild 6a). Ob es sich bei diesen Kristallen um eine aluminiumhaltige Eisen-Zink-Verbindung oder um eine ternäre Eisen-Aluminium-Verbindung handelt, kann nicht entschieden werden. Die in höher aluminiumhaltigen Zinkbädern entstandenen Überzüge zeigen dagegen kurz nach dem

Zeitpunkt des Zusammenbrechens der Hemmwirkung nur an einzelnen Stellen Inseln von Kristallen, die aus der Eisenoberfläche herausgewachsen sind, während die übrige Eisenoberfläche noch von einer Zwischenschicht einer Eisen-Aluminium-Verbindung bedeckt ist. Diese dunkel getönte Zwischenschicht ist in Bild 6b zwischen den örtlichen Anfressungen deutlich zu erkennen. Dieser örtlich begrenzte



Bild 6a. 0,2 % Al, 440°, 5 min, Probe im Zinkbad nicht bewegt 1000 : 1

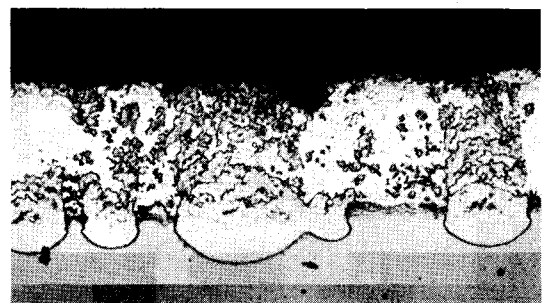


Bild 6b. 0,5 % Al, 470°, 10 min, Probe im Zinkbad nicht bewegt 200 : 1



Bild 6c. 0,5 % Al, 440°, 75 min, Probe im Zinkbad jeweils nach 5 min bewegt 500 : 1

Bilder 6a bis c. Gefüge des Zinküberzuges während des Zusammenbrechens der Hemmwirkung

Angriff der Schmelze führt zu einem Lochfraß in der Eisenoberfläche, wobei die in der Nachbarschaft noch vorhandene Al_5Fe_2 -Schicht gelegentlich unterhöhlt wird (siehe z. B. rechte Seite der mittleren Anfressung in Bild 6b). Bei den Proben, die im Zinkbad bewegt werden, findet man während des Zusammenbrechens der Hemmwirkung an einzelnen Stellen der Eisenoberfläche unter der Zwischenschicht der Eisen-Aluminium-Verbindung Al_5Fe_2 eine hellere Kristallart, die die Zwischenschicht auseinanderreißt (Bild 6c). Aus den röntgenographischen Befunden ergibt sich, daß es sich hierbei möglicherweise um eine ternäre Eisen-Aluminium-Zink-Verbindung handelt.

Während des verstärkten Zinkangriffs nach dem Zusammenbrechen der Hemmwirkung findet man im Zinküberzug viele einzelne Kristalle von intermetallischen Verbindungen, die nicht fest am Eisen haften, sondern in das

Zinkbad abschwimmen (Bild 7a). Die in Zinkbädern mit höheren Aluminiumgehalten gebildeten Zinküberzüge zeigen außer einer hellen Kristallart noch zwei weitere dunkler getönte (Bild 7b). Diese Kristallarten sind teils mitein-

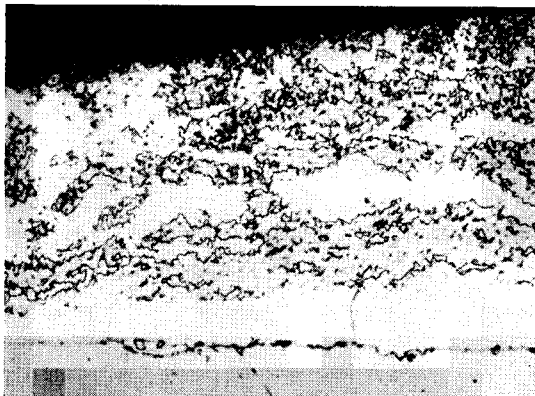


Bild 7a. 0,2% Al, 470°, 2 min (200 : 1)

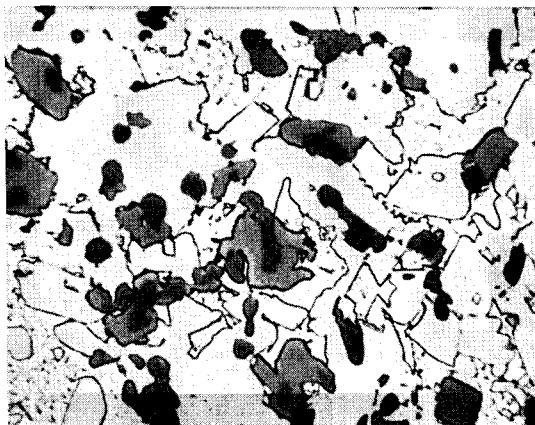
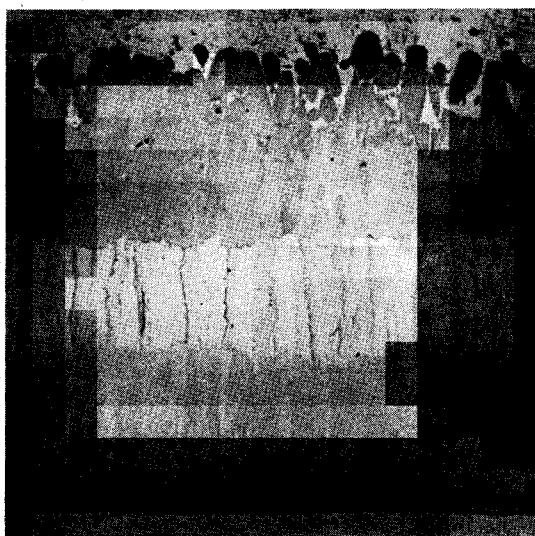


Bild 7b. 0,5% Al, 480°, 15 min (1000 : 1)

Bilder 7a und b. Gefüge des Zinküberzuges während des verstärkten Angriffs

ander verwachsen, teils umhüllen sie einander, teils liegen sie auch frei in der Zinkgrundmasse. Es ist anzunehmen, daß es sich bei den beiden dunkel getönten Kristallarten um

Bild 8. Gefüge des Zinküberzuges bei gemäßigttem Zinkangriff
0,2% Al, 440°, 2 h (500 : 1)

die Eisen-Aluminium-Verbindungen Al_5Fe_2 und AlFe handelt. Bei der hellen Kristallart handelt es sich möglicherweise um eine ternäre Eisen-Aluminium-Zink-Verbindung.

Nach längeren Tauchzeiten und bei tiefen Temperaturen von 440 bis 480°, wenn die Größe des Zinkangriffs wieder mit der Zeit abklingt, beobachtet man im Schliffbild auf der Eisenoberfläche festhaftende Eisen-Zink-Legierungsschichten, wie sie auch in Zinküberzügen aus aluminiumfreien Bädern zu finden sind (Bild 8). Von der Eisenoberfläche ausgehend sieht man hier die Γ -, δ_1 - und ζ -Schicht. Aus der ζ -Schicht lösen sich dabei einzelne Kristalle und schwimmen in das Zinkbad ab.

Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung

Die Ergebnisse der Röntgenuntersuchung von zwei Proben, die im Bereich der Hemmwirkung und kurz nach dem Zusammenbrechen der Hemmwirkung dem Zinkbad entnommen wurden, sind in den *Tafeln 1 und 2* bei Glanz-

Tafel 1. Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung einer Probe im Bereich der Hemmwirkung (0,5% Al, 440°, 75 min, Probe im Zinkbad bewegt)

Gefundene Linien		Linien des Fe		Linien des Zn		Linien des Al_5Fe_2		Ungedeutete Linien	
d in Å	Intensität	d in Å	Indizes	d in Å	Indizes	d in Å	Intensität	d in Å	Intensität
7,12	1							7,12	1
4,91	0,5								
3,81	4								
3,53	1							3,53	1
3,20	8								
2,75	7							2,75	7
2,47	2								
2,45	1,5			2,46(002)	25			2,45	1,5
2,41	1,5							2,41	0,5
2,39	0,5								
2,33	6							2,33	6
2,31	2,5			2,30(100)	20				
2,28	1,5							2,28	1,5
2,24	1							2,24	1
2,23	2							2,23	2
2,11	30							2,11	20
2,09	9			2,08(101)	100				
2,06	10							2,05	110
2,03	4	2,03(110)	100						
1,94	13							1,94	10
1,90	1							1,90	8

Tafel 2. Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung einer Probe beim Zusammenbrechen der Hemmwirkung (0,5% Al, 480°, 15 min)

Gefundene Linien		Linien des Zn		Linien des Al_5Fe_2		Linien des FeAl		Ungedeutete Linien	
d in Å	Intensität	d in Å	Indizes	d in Å	Indizes	d in Å	Indizes	d in Å	Intensität
3,79	5			3,20	40			3,79	5
3,21	3,5								
2,91	5,5					2,89(100)	12		
2,58	0,5							2,58	0,5
2,36	1,5			2,39	10				
2,35	1,5							2,35	1,5
2,29	0,5	2,30(100)	20					2,29	
2,26	2,5							2,26	2,5
2,18	2							2,18	2
2,166	2							2,166	2
2,148	1,5							2,148	1,5
2,122	8							2,122	8
2,110	5			2,11	100				
2,075	8	2,08(101)	100					2,075	
2,055	36			2,05	100	2,04(110)	100		
1,938	1,5			1,94	10				
1,895	2,5			1,90	8				

winkeln zwischen 5 und 30° wiedergegeben. Es ergibt sich, daß im Bereich der Hemmwirkung neben den Linien der noch auf der Probenoberfläche anhaftenden Zinkreste und dem unter der Zwischenschicht liegenden Eisen Linien der Eisen-Aluminium-Verbindung Al_5Fe_2 vorhanden sind (Tafel 1, Spalte 1 bis 4). Die graue Zwischenschicht an der Eisenoberfläche besteht danach aus der Verbindung Al_5Fe_2 . Neben diesen gedeuteten Linien läßt sich eine größere Anzahl Linien nicht deuten (Tafel 1, Spalte 5). Sie sind vermutlich der im Schliffbild (vgl. Bild 6c) in und unter der Al_5Fe_2 -Schicht erkennbaren hellen Kristallart zuzuordnen. Ein Vergleich mit dem im Schrifttum angegebenen Linien der Eisen-Zink-Verbindungen²³⁾ ergibt keine Überein-

²³⁾ Schramm, J.: Z. Metallkde. 30 (1938) S. 122.

stimmung. Daher muß vermutet werden, daß es sich bei dieser Kristallart um eine ternäre Eisen-Aluminium-Zink-Verbindung handelt.

Auch bei der Probe, die nach dem Zusammenbrechen der Hemmwirkung dem Zinkbad entnommen wurde, lassen sich nicht alle Linien deuten (Tafel 2, Spalte 5). Bei dieser Probe waren im Schliffbild neben einer hellen zwei dunkler gefärbte Kristallarten vorhanden (s. Bild 7b). Im Röntgenbild findet man neben den Linien der Zinkreste noch Linien der beiden Eisen-Aluminium-Verbindungen Al_5Fe_2 und AlFe (Tafel 2, Spalte 2 bis 4). Daraus ist zu schließen, daß es sich bei den beiden dunklen Kristallarten um diese beiden Verbindungen handelt. Weiter ist anzunehmen, daß die ungedeuteten Linien der hellen Kristallart zuzuordnen sind. Auch in diesem Fall ergibt sich keine Übereinstimmung mit den Linien von bekannten Eisen-Zink-Verbindungen, so daß auch hier vermutet werden muß, daß es sich bei der hellen Kristallart ebenfalls um eine ternäre Eisen-Aluminium-Zink-Verbindung handelt. Ein Vergleich der ungedeuteten Linien dieser beiden Proben untereinander ergibt keine Übereinstimmung, so daß angenommen werden muß, daß hier zwei verschiedene Eisen-Aluminium-Zink-Verbindungen auftreten.

Die Hemmwirkung von Aluminiumzusätzen zur Zinkschmelze auf die Bildung und das Wachstum der Eisen-Zink-Verbindungen beruht demnach darauf, daß sich auf der Eisenoberfläche eine dünne Al_5Fe_2 -Schicht bildet, die der Zinkschmelze den Zutritt zum Eisen verwehrt. Diese Al_5Fe_2 -Schicht löst sich nach einer bestimmten Zeit, die vom Aluminiumgehalt und der Temperatur der Zinkschmelze abhängt, wieder auf, in dem sie sich in andere Eisen-Aluminium- und Eisen-Aluminium-Zink-Verbindungen umwandelt. Dabei wird die Eisenoberfläche wieder teilweise frei, so daß die Zinkschmelze bis zu ihr vordringen kann. Bei diesen Umwandlungen bilden sich unter Mitwirkung der aluminiumhaltigen Zinkschmelze Umhüllungen aus. Erst nach längeren Zeiten, wenn der Angriff mit der Zeit wieder abklingt, bilden sich auf der Eisenoberfläche erneut festhaftende aluminiumhaltige Eisen-Zink-Legierungsschichten aus. Der Aluminiumgehalt dieser Schichten muß höher sein als in der Zinkschmelze, da Untersuchungen von N. B. Rutherford²²⁾ ergeben haben, daß Kesselhartzink, das aus diesen in das Zinkbad abgeschwommenen Kristallen besteht, wesentlich mehr Aluminium enthält als die Zinkschmelze.

Deutung für die Hemmwirkung von Aluminiumzusätzen in Zinkbädern

Schon mehrfach ist versucht worden, die Wirkung von Aluminiumzusätzen in Zinkbädern auf den Zinkangriff zu

erklären^{8) 9) 11) bis 17)}. Die Vermutung von D. H. Rowland¹³⁾, daß sich aus einem an der Eisenoberfläche vorhandenen Eisenoxidydfilm eine Aluminiumoxydhaut bildet, die die Eisenoberfläche abdeckt und eine Diffusion von Eisen und Zink verhindert, konnte durch Versuche von M. L. Hughes^{14) 15)} widerlegt werden. Ebenso konnte M. L. Hughes^{14) 15)} die Vermutung von W. L. Hall und L. Kenworthy¹²⁾ widerlegen, daß sich bei Anwesenheit von Aluminium zwar Eisen-Zink-Legierungsschichten bilden, daß diese aber nicht am Eisen haften bleiben, sondern in das Zinkbad abschwimmen und daher im Schliffbild nicht gefunden werden.

Dagegen ist die zuerst von H. Bablik und Mitarbeitern^{8) 11) 16)} ausgesprochene Deutung, daß sich wegen der größeren Affinität des Aluminiums zum Eisen eine Schutzschicht einer Eisen-Aluminium-Verbindung auf der Eisenoberfläche bildet, durch Gefügeuntersuchungen^{8) 11) 16)} und röntgenographische Befunde^{14) 15) 17)} belegt. Die vorher beschriebenen Untersuchungen bestätigen diese Annahme. Die von H. Bablik und Mitarbeitern¹⁶⁾ ausgesprochene Vermutung, daß sich die auf der Eisenoberfläche gebildete Eisen-Aluminium-Verbindung, die als Fe_3Al angesehen wird, in eine andere Eisen-Aluminium-Verbindung AlFe oder in eine Überstruktur umlagert, wodurch die Hemmwirkung zusammenbrechen und ein verstärkter Zinkangriff ausgelöst werden soll, konnte ebenfalls zum Teil durch die vorliegenden Untersuchungen bestätigt werden. Nach dem Röntgenbefund besteht die zuerst gebildete Legierungsschicht nicht aus AlFe_3 , sondern aus Al_5Fe_2 . Diese reißt nach einiger Zeit unter Bildung von AlFe und von ternären Eisen-Aluminium-Zink-Verbindungen wieder auseinander. Diese Umwandlung tritt erst nach einer bestimmten Zeit ein, deren Dauer vom Aluminiumgehalt der Zinkschmelze und von ihrer Temperatur abhängt. Diese Umwandlungsvorgänge werden durch Diffusionsvorgänge bestimmt, die im einzelnen noch nicht aufgeklärt sind.

Zusammenfassung

Beim Angriff aluminiumhaltiger Zinkschmelzen auf Eisen bildet sich auf der Eisenoberfläche zunächst eine Schicht der Eisen-Aluminium-Verbindung Al_5Fe_2 , die eine starke Hemmwirkung ausübt. Diese Hemmwirkung bricht nach einer bestimmten Zeit zusammen, deren Dauer vom Aluminiumgehalt und von der Temperatur des Zinkbades abhängt. Danach findet ein zunächst sehr starker Zinkangriff statt, der nach längeren Tauchzeiten wieder langsam geringer wird.