

Der Angriff kadmiumhaltiger Zinkschmelzen auf Eisen

Von Dietrich Horstmann in Düsseldorf

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Abhandlung 707

Bericht Nr. 26 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute und der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung

Bestimmung des Eisenverlustes und des Wachstums der Eisen-Zink-Legierungsschichten. Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Angriffs kadmiumhaltiger Zinkschmelzen auf Eisen. Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit des Angriffs und den Schmelzgleichgewichten der Zink-Kadmium-Legierungen.

Der Einfluß eines Kadmiumgehaltes in Zinkschmelzen auf Größe und Art des Angriffs auf Eisen ist bereits mehrfach untersucht worden¹⁾ bis⁷⁾. Danach erfolgt der Angriff auch

Die Untersuchung wurde in der gleichen Art durchgeführt, wie sie bereits in den früheren Arbeiten⁸⁾ bis¹⁶⁾ beschrieben wurde. Das für die Versuche verwendete Weich-

◊ gemäßiger Angriff } nach parabelförmigem
• verstärkter Angriff } Zeitgesetz
+ verstärkter Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz

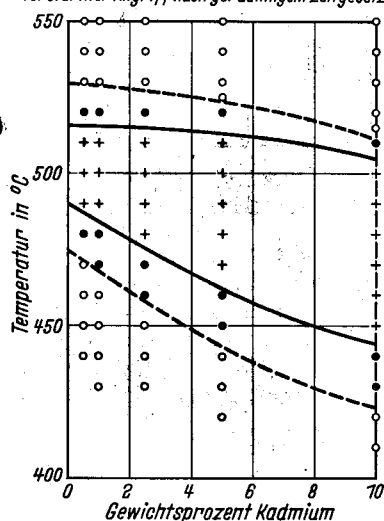


Bild 1. Temperaturgebiete der verschiedenen Arten des Zinkangriffs in Abhängigkeit vom Kadmiumgehalt

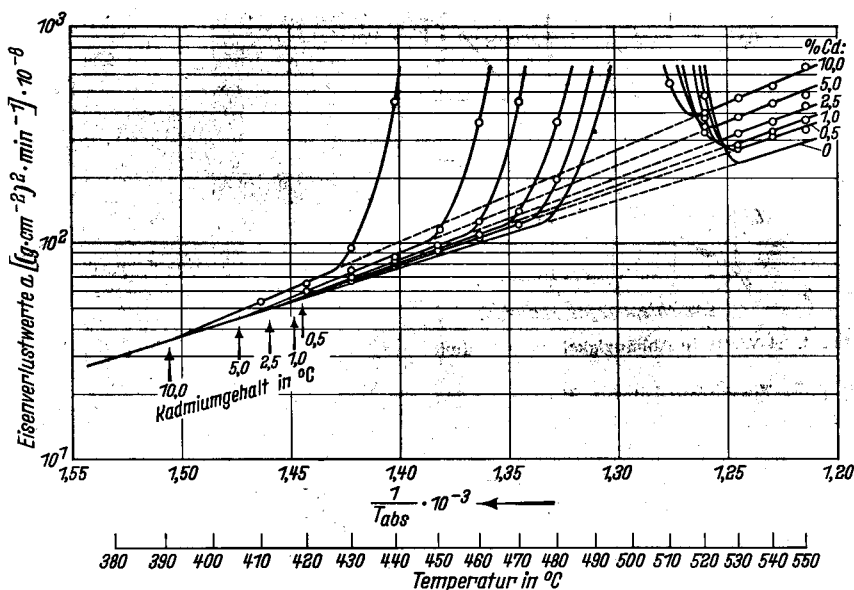


Bild 2. Eisenverlustwerte für den Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Kadmiumgehalte

bei Anwesenheit von Kadmium nach zwei verschiedenen Zeitgesetzen. Das Temperaturgebiet des verstärkten, geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs, das sich beim Angriff von reinen Zinkschmelzen von 495 bis 515° erstreckt, wird mit steigenden Kadmiumgehalten im Zinkbad zu tieferen Temperaturen hin verschoben. Der Angriff nach diesem Zeitgesetz wird durch Kadmium erheblich verstärkt. Bei tieferen und höheren Temperaturen, bei denen der Angriff parabelförmig mit der Zeit abklingt, ist der Einfluß des Kadmiums dagegen gering und der Angriff nur wenig größer als der in Reinzinkschmelzen. Da die bisher vorliegenden Ergebnisse aber noch lückenhaft sind, erschien es angebracht, im Rahmen der eigenen Untersuchungen über die Wirkung von Legierungsmetallen im Zinkbad auf den Zinkangriff⁸⁾ bis¹⁶⁾ auch den Einfluß von Kadmium näher zu untersuchen.

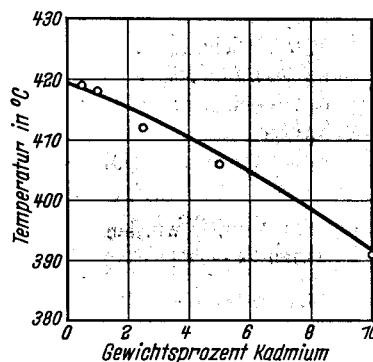


Bild 3. Primärabscheidungskurve der Zink-Kadmium-Legierungen und Temperaturen der Schnittpunkte der logarithmischen Geraden

eisen enthielt 0,01% C, 0,002% Si, 0,008% Mn, 0,017% P, 0,033% S, 0,005% N₂ und 0,11% O₂. Zur Herstellung kadmiumhaltiger Zinkschmelzen wurde Feinzink 99,995 mit

¹⁾ Daniels, E. J.: J. Inst. Metals 46 (1931) S. 81/96.

²⁾ Daniels, E. J.: J. Inst. Metals 49 (1932) S. 169/85.

³⁾ Bablik, H.: Metal Ind. 37 (1930) II, S. 411/13.

⁴⁾ Bablik, H., u. A. Merz: Metallwirtsch. 20 (1941) S. 1097/100; vgl. Stahl u. Eisen 62 (1942) S. 374/76.

⁵⁾ Bablik, H., F. Götzl u. R. Kukačka: Korrosion u. Metallsch. 19 (1943) S. 53/56.

⁶⁾ Bablik, H.: Das Feuernverzinken. Wien 1941.

⁷⁾ Scheil, E., u. H. Wurst: Z. Metallkde. 29 (1937) S. 224/29; vgl. Stahl u. Eisen 57 (1937) S. 1082.

⁸⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 73 (1953) S. 659/65 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 573).

⁹⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 25 (1954) S. 207/13 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 594 u. Gemeinsh.-Aussch. Verzinken 8).

¹⁰⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 297/302 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 664 u. Gemeinsh.-Aussch. Verzinken 22).

¹¹⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 25 (1954) S. 527/33 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 616 u. Gemeinsh.-Aussch. Verzinken 13).

¹²⁾ 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).

¹³⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 26 (1955) S. 577/81 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 643 u. Gemeinsh.-Aussch. Verzinken 18).

¹⁴⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 85/93 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 655 u. Gemeinsh.-Aussch. Verzinken 19).

¹⁵⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 161/63 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 657 u. Gemeinsh.-Aussch. Verzinken 20).

¹⁶⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 231/33 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 661 u. Gemeinsh.-Aussch. Verzinken 21).

der gewünschten Menge Reinstkadmium legiert. Die Kadmiumgehalte betrugen 0,5, 1,0, 2,5, 5 und 10%. Die Schmelzen wurden häufig erneuert, da mit einer Veränderung des Kadmiumgehaltes der Schmelze gerechnet werden mußte, die dadurch eintreten kann, daß sich während des Angriffs kadmiumreichere oder -ärmere Eisen-Zink-Verbindungen bilden¹⁷⁾. Schöpfproben, die während der Versuche dem Zinkbad entnommen wurden, zeigten jedoch bei der chemischen und metallographischen Untersuchung hinsichtlich des Kadmiumgehaltes keine Unterschiede.

Der Eisenverlust

Wie in den vorangegangenen eigenen Arbeiten⁸⁾ bis ¹⁶⁾ wurde auch hier als Maß für die Größe des Angriffs der Eisenverlust gewählt, da er unmittelbar die Gesamtmenge

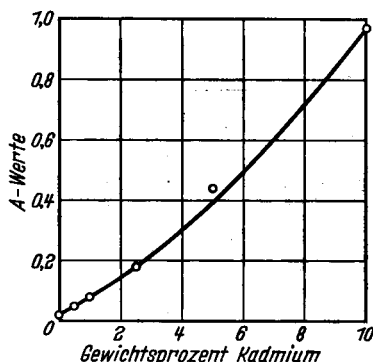


Bild 4. A-Werte in Abhängigkeit vom Kadmiumgehalt

des mit dem Zink umgesetzten Eisens angibt. Es konnte bestätigt werden, daß der Angriff wie beim Angriff von reinen Zinkschmelzen auf Eisen nach zwei verschiedenen Zeitgesetzen verläuft. Bei niedrigen und hohen Temperaturen beobachtet man einen Angriff nach einem parabelförmigen Zeitgesetz und in dem dazwischen liegenden Temperaturgebiet um 500° einen verstärkten Angriff nach einem geradlinigen Zeitgesetz. Durch die Anwesenheit von Kadmium in der Zinkschmelze wird das Temperaturgebiet des verstärkten geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs mit steigendem Kadmiumgehalt nach tieferen Temperaturen verschoben. Gleichzeitig wird dieses Temperaturgebiet aufgeweitet (Bild 1). Die beiden Temperaturgebiete des Übergangs von der einen zur anderen Angriffsart, wo ebenfalls ein verstärkter Angriff, aber nach parabelförmigem Zeitgesetz, beobachtet wird, schließen sich nach beiden Seiten an das erste an.

Zur Kennzeichnung des Angriffs wurden auch in dieser Arbeit nach den Gleichungen

$$a = m^2/t \quad \text{und} \quad b = m/t$$

für den Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz Eisenverlustwerte a und für den Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz Eisenverlustwerte b berechnet. In Bild 2 sind diese Eisenverlustwerte a für den Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz in einem logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich sind die entsprechenden Festwerte für den Angriff von reinen Zinkschmelzen miteingezeichnet. Es zeigt sich, daß der Angriff kadmiumhaltiger Zinkschmelzen in den beiden Temperaturgebieten des gemäßigten Angriffs nach dem gleichen Temperaturgesetz verläuft, was sich dadurch ausdrückt, daß die Meßpunkte auf durchgehenden Geraden liegen.

¹⁷⁾ Horstmann, D., u. H. Malissa: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 423/28 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 670, u. Gemeinsch.-Aussch. Verzin-ken 23).

In Bild 2 sind diese logarithmischen Geraden der kadmiumhaltigen Zinkschmelzen nach tieferen Temperaturen hin so weit verlängert, bis sie sich mit der des Angriffs der kadmiumfreien Zinkschmelze schneiden. Die Temperaturen dieser Schnittpunkte stimmen mit den Temperaturen der beginnenden Erstarrung, wie sie aus dem Zustandsschaubild Zink-Kadmium¹⁸⁾ entnommen werden können, sehr gut

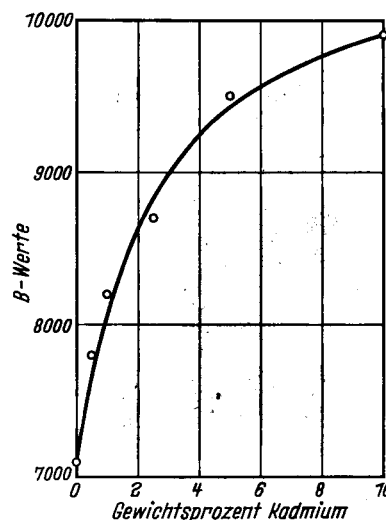


Bild 5. B-Werte in Abhängigkeit vom Kadmiumgehalt

überein (Bild 3). Die Temperatur der beginnenden Erstarrung muß danach in einem engen Zusammenhang mit dem Angriff stehen. Der gleiche Befund wurde in einer früheren Untersuchung auch beim Angriff antimonhaltiger Zinkschmelzen festgestellt⁹⁾.

Für die logarithmischen Geraden gilt die Gleichung

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

Darin bedeuten a den gefundenen Eisenverlustwert, T die absolute Temperatur und A und B zwei in diesem Fall

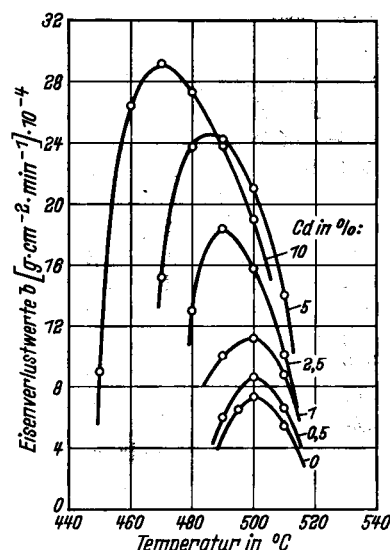


Bild 6. Eisenverlustwerte b für den Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Kadmiumgehalte

vom Kadmiumgehalt der Zinkschmelze abhängende Festwerte. Aus dem sich mit dem Kadmiumgehalt verändernden Verlauf dieser logarithmischen Geraden lassen sich diese beiden Festwerte für die verschiedenen Kadmiumgehalte aus jeweils zwei Wertepaaren berechnen. Das Ergebnis

¹⁸⁾ Hansen, M.: Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin 1936.



450° 1 h

a

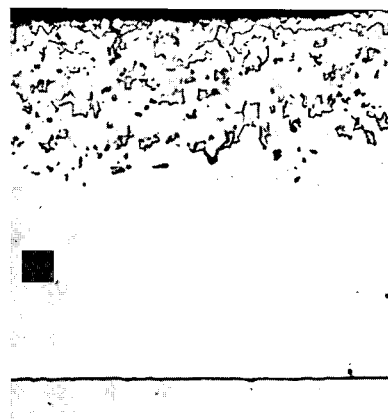
200 : 1



500° 1 h

b

100 : 1



550° 1 h

c

200 : 1

Bilder 7a bis c. Gefüge der Eisen-Zink-Legierungsschicht bei einem Kadmiumgehalt von 1 %

dieser Berechnung ist in den *Bildern 4 und 5* in Abhängigkeit vom Kadmiumgehalt wiedergegeben. Beide Festwerte steigen mit zunehmendem Kadmiumgehalt, die *A*-Werte bei geringeren Kadmiumgehalten weniger stark als die *B*-Werte; bei höheren Kadmiumgehalten steigen dagegen die *A*-Werte stärker als die *B*-Werte.

Für den Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz sind in *Bild 6* die Eisenverlustwerte *b* in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Man ersieht aus dieser Darstellung, daß die Größe des Angriffs nach diesem Zeitgesetz mit steigendem Kadmiumgehalt außerordentlich zunimmt. Das Temperaturgebiet dieses Angriffs verschiebt sich mit steigendem Kadmiumgehalt zu tieferen Temperaturen und weitet sich gleichzeitig auf. Der Höchstwert des Angriffs, der bei reinen Zinkschmelzen bei 500° liegt, wird mit steigendem Kadmiumgehalt zu tieferen Temperaturen verschoben und liegt bei einem Kadmiumgehalt von 10% bei 470°. Dieser Befund zeigt sehr deutlich, daß die Gefahr einer schnellen

Zerstörung eiserner Zinkessel durch den verstärkten, geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriff durch einen Kadmiumgehalt der Zinkschmelze erhöht wird.

Gefügebau und Wachstum der Eisen-Zink-Legierungsschichten

In den *Bildern 7a bis f* ist als Beispiel das Gefüge von Eisen-Zink-Legierungsschichten wiedergegeben, die sich in Zinkbädern mit 1 und 5% Cd auf der Eisenoberfläche gebildet haben. Demnach bilden sich auch bei Anwesenheit von Kadmium in der Zinkschmelze die gleichen kennzeichnenden Eisen-Zink-Legierungsschichten, wie sie in Reinzinkschmelzen entstehen. Sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Kadmiumgehalten bildet sich im unteren Temperaturbereich des parabelförmig mit der Zeit abklingenden Zinkangriffs das bekannte Dreischichtengefüge mit der am Eisen anliegenden Γ -Schicht, der sich daran anschließenden δ_1 -Schicht und der darüberliegenden ζ -Schicht (*Bilder 7a*



430° 1 h

d



500° 1 h

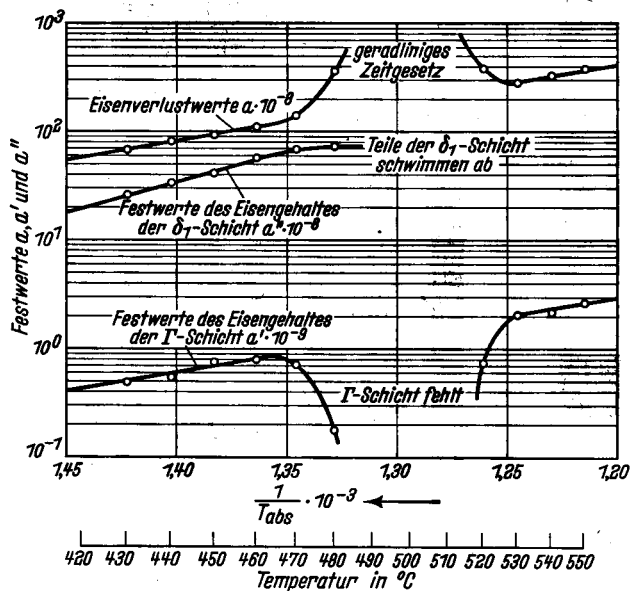
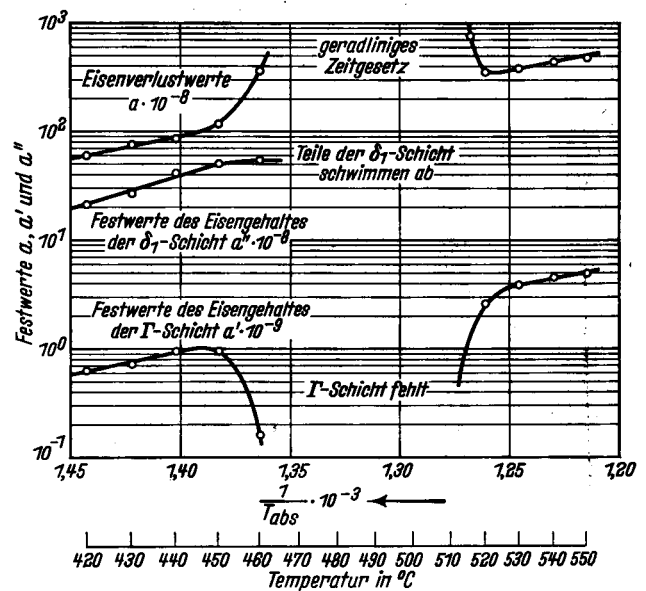
e



550° 1 h

f

Bilder 7d bis f. Gefüge der Eisen-Zink-Legierungsschicht bei einem Kadmiumgehalt von 5%

Bild 8a. Festwerte des Eisenverlustes a und der Eisengehalte der Γ - und δ_1 -Schicht, a' und a'' bei einem Kadmiumgehalt von 1%Bild 8b. Festwerte des Eisenverlustes a und der Eisengehalte der Γ - und δ_1 -Schicht a' und a'' bei einem Kadmiumgehalt von 5%

und d). Im Temperaturgebiet des verstärkten Angriffs nach geradlinigem Zeitgesetz sind die Legierungsschichten auseinandergerissen, und man beobachtet nur noch eine sehr dünne δ_1 -Schicht an der Eisenoberfläche, an die sich ein Gemenge von δ_1 -Kristallbruchstücken und ζ -Kristallen in einer kadmiumhaltigen Zinkgrundmasse anschließt. Die Γ -Schicht fehlt in diesem Temperaturgebiet (Bilder 7b und e). Bei höheren Temperaturen oberhalb des Gebietes des verstärkten, geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs beobachtet man wieder dichte, fest am Eisen-

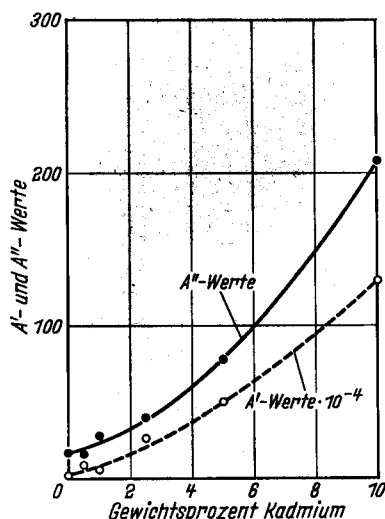


Bild 9. A' -Werte der Γ -Schicht und A'' -Werte der δ_1 -Schicht in Abhängigkeit vom Kadmiumgehalt

untergrund haftende Γ - und δ_1 -Legierungsschichten (Bilder 7c und f); die ζ -Schicht fehlt hier. Diese Phase bildet sich im oberen Übergangsgebiet vom verstärkten, geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriff zum gemäßigten Angriff nur sehr langsam und ist oberhalb 530° , der Umwandlungstemperatur $\zeta \rightleftharpoons \delta_1 + \text{Schmelze}$, nicht mehr beständig.

Der Eisenverlust setzt sich aus den Eisenmengen zusammen, die in den verschiedenen Eisen-Zink-Legierungsschichten enthalten sind; es ist daher im Hinblick auf den Angriffsablauf wünschenswert, die Eisengehalte in den einzelnen Schichten zu verfolgen. Dazu wurden auch in diesem Falle aus der Dicke der einzelnen Legierungsschichten, ihrem mittleren Eisengehalt und ihrer Dichte unter Berücksichtigung eines aus den Dickenmessungen abgeleiteten parabelförmigen Wachstumsgesetzes den Eisenverlustwerten a entsprechende Festwerte des Eisengehaltes dieser Schichten berechnet. Die entsprechenden Festwerte für die ζ -Schicht wurden dabei nicht bestimmt; da bei allen Temperaturen Teile dieser Schicht in das Zinkbad abschwimmen und somit eine Bestimmung der Gesamtdicke dieser Schicht unmöglich ist. In den Bildern 8a und b sind als Beispiel diese Festwerte

a' des Eisengehaltes der Γ -Schicht und a'' des Eisengehaltes der δ_1 -Schicht für Kadmiumgehalte von 1 und 5% in einem logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich sind die Eisenverlustwerte miteingezeichnet. Die Bilder zeigen, daß die logarithmischen Geraden der Festwerte des Eisengehaltes der Γ -Schicht und die der Eisenverlustwerte zueinander parallel verlaufen, während die logarithmischen Geraden der Festwerte der Eisengehalte der δ_1 -Schicht stärker mit der Temperatur steigen. Dieser Befund zeigt, daß auch bei Anwesenheit von Kadmium im Zinkbad die Diffusion in der Γ -Schicht die Größe des Gesamtangriffs bestimmt. Dieser Schluß wird dadurch bestätigt, daß in den beiden Übergangsgebieten, wo höhere Eisenverlustwerte beobachtet werden, die Festwerte des Eisengehaltes kleiner

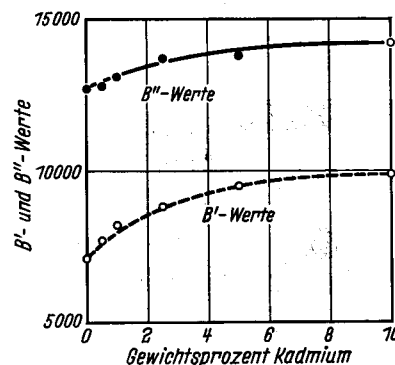


Bild 10. B' -Werte der Γ -Schicht und B'' -Werte der δ_1 -Schicht in Abhängigkeit vom Kadmiumgehalt

sind. Wie für die Eisenverlustwerte lassen sich auch aus diesen logarithmischen Geraden für den Eisengehalt dieser Schichten nach den Gleichungen

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

für die Γ -Schicht und δ_1 -Schicht zwei in diesem Fall vom Kadmiumgehalt der Schmelze abhängende Festwerte A' und B' für die Γ -Schicht und A'' und B'' für die δ_1 -Schicht berechnen (Bilder 9 und 10). Es zeigt sich, daß auch diese Werte entsprechend den Werten für den Eisenverlust mit steigendem Kadmiumgehalt größer werden.

Zusammenfassung

Der Angriff von Zinkschmelzen auf Eisen wird durch Kadmiumsätze verstärkt. Das Temperaturgebiet des verstärkten, geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs wird mit steigendem Kadmiumgehalt verbreitert und zu tieferen Temperaturen hin verschoben; hier ist der Angriff besonders groß. Auch bei Anwesenheit von Kadmium bestimmt die Diffusion in der Γ -Schicht die Größe des Gesamtangriffs.