

Der Angriff zinnhaltiger Zinkschmelzen auf Eisen

Von Dietrich Horstmann in Düsseldorf

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Abhandlung 770

Bericht Nr. 28 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken*)

Bestimmung des Eisenverlustes und des Wachstums der Eisen-Zinn-Legierungsschichten. Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Angriffs zinnhaltiger Zinkschmelzen mit bis zu 10% Sn auf Eisen. Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit des Angriffs und den Schmelzgleichgewichten der Zinn-Zinn-Legierungen.

Der Einfluß eines Zinngehaltes in Zinkschmelzen auf Größe und Art ihres Angriffs auf Eisen ist bereits mehrfach untersucht worden. Alle Versuchsergebnisse stimmen darin überein, daß der Angriff auch bei Anwesenheit von Zinn nach zwei verschiedenen Zeitgesetzen erfolgt. Während man bei hohen und tiefen Temperaturen ein Abklingen des Angriffs nach einem parabelförmigen Zeitgesetz beobachtet, schreitet er in dem dazwischenliegenden Temperaturgebiet um 500° geradlinig mit der Zeit fort. Weiterhin stellten E. J. Daniels¹⁾ und H. Bablik und Mitarbeiter^{2) 3) 4)} fest, daß die Größe des Zinnangriffs durch Zinnzusätze etwas verstärkt wird. Dagegen fanden E. Scheil und H. Wurst⁵⁾, daß der Angriff durch Zinn bei 500° herabgesetzt wird. Allerdings verwendeten diese für ihre Untersuchungen einen siliziumhaltigen Stahl.

Die bisher vorliegenden Ergebnisse sind noch lückenhaft, daher erschien es angebracht, im Rahmen der eigenen Untersuchungen über die Wirkung von Legierungsmetallen im

Die Untersuchung wurde in der gleichen Art durchgeführt, wie sie bereits in den früheren Arbeiten^{6) bis 9)} beschrieben wurde. Das für die Versuche verwendete Weich 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 zinnhaltiger Zinkschmelzen wurde Feinzink 99,995 mit den gewünschten Mengen Reinzinn legiert. Die Zinngehalte betrugen 0,5, 1,0, 2,5, 5 und 10%. Die Schmelzen wurden häufig neu angesetzt. Die während der Versuche entnommenen Schöpfproben zeigten bei der chemischen und metallographischen Untersuchung keine Unterschiede im Zinngehalt der jeweiligen Schmelze.

Der Eisenverlust

Auch bei dieser Untersuchung wurde als Maß für die Größe des Angriffs der Eisenverlust gewählt, da er unmittelbar die Gesamtmenge des mit dem Zinn umgesetzten Eisens angibt. Wie beim Angriff von reinen Zinkschmelzen auf

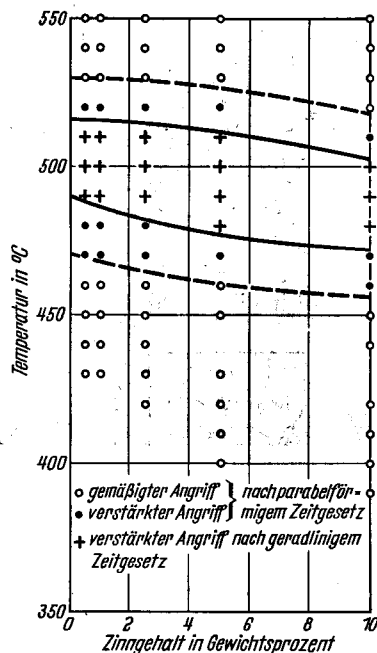


Bild 1. Temperaturgebiete der verschiedenen Angriffsarten in Abhängigkeit vom Zinngehalt

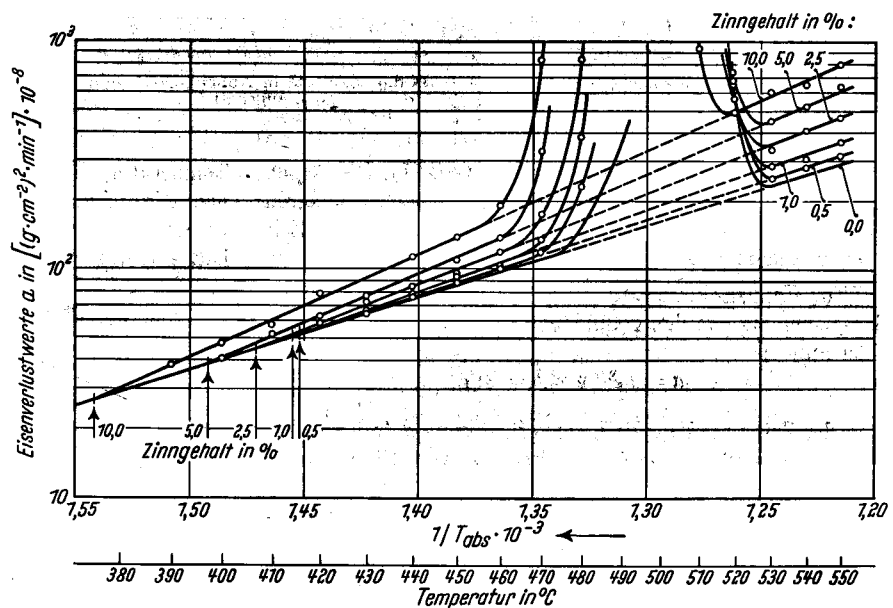


Bild 2. Eisenverlustwerte a für den Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur für verschiedene Zinngehalte

Zinnbad auf den Zinnangriff^{6) bis 9)} auch den Einfluß von Zinn eingehender zu untersuchen.

*) Gemeinschaftsausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung e. V. und der Fachvereinigung Draht e. V.
1) J. Inst. Metals 46 (1931) S. 81/96.
2) Bablik, H.: Das Feuerverzinken. Wien 1941.
3) Bablik, H.: Korrosion u. Metallschutz 16 (1940) S. 203/06.
4) Bablik, H., u. F. Götzl: Korrosion u. Metallschutz 17 (1941) S. 128/30.
5) Z. Metallkde. 29 (1937) S. 224/29; vgl. Stahl u. Eisen 57 (1937) S. 1082.
6) Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 73 (1953) S. 659/65 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 573).
7) Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 25 (1954) S. 207/13 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 594, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 8).

Eisen verläuft auch der Angriff zinnhaltiger Zinkschmelzen nach zwei verschiedenen Zeitgesetzen. Bei niedrigen und hohen Temperaturen beobachtet man einen Angriff nach einem parabelförmig mit der Zeit abklingenden Gesetz und in dem dazwischenliegenden Temperaturgebiet um 500° einen verstärkten Angriff nach einem geradlinigen Zeitgesetz.

8) Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 297/302 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 664, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 22).
9) Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 28 (1957) S. 195/99 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 707, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 26).

In den beiden Übergangsgebieten von der einen zur anderen Angriffsart beobachtet man ebenfalls einen stärkeren Angriff, der parabelförmig mit der Zeit abklingt. Durch die Anwesenheit von Zinn in der Zinkschmelze wird das Temperaturgebiet des verstärkten geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs mit steigendem Zinngehalt nach tieferen Temperaturen

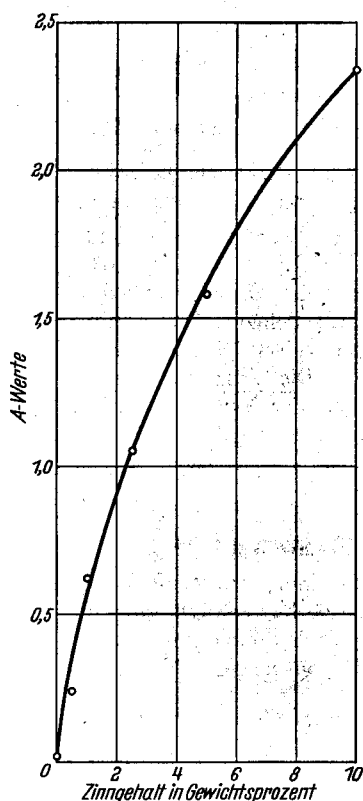


Bild 3. A-Werte in Abhängigkeit vom Zinngehalt

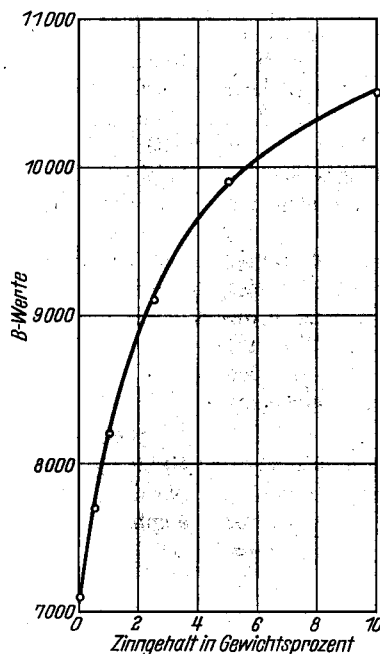


Bild 4. B-Werte in Abhängigkeit vom Zinngehalt

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

Für die Temperaturabhängigkeit des Zinkangriffs lassen sich nach der Gleichung

aus diesen logarithmischen Geraden zwei in diesem Fall nur vom Zinngehalt der Zinkschmelze abhängende Festwerte A und B berechnen. Darin bedeuten a die gefundenen zeitunabhängigen Eisenverlustwerte, e die Basis der natürlichen Logarithmen und T die absolute Temperatur. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in den Bildern 3 und 4 in Abhängigkeit vom Zinngehalt wiedergegeben. Beide Festwerte steigen mit zunehmendem Zinngehalt an, die A -Werte bei geringeren Zinngehalten weniger stark als die B -Werte; bei höheren Zinngehalten steigen dagegen die A -Werte stärker als die B -Werte.

In Bild 2 sind die logarithmischen Geraden der Eisenverlustwerte a für die zinnhaltigen Zinkschmelzen nach tieferen

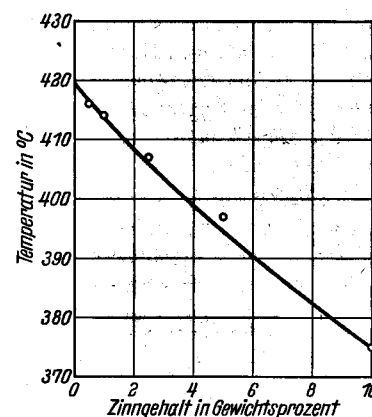


Bild 5. Zusammenhang zwischen den Temperaturen der beginnenden Erstarrung und denen der Schnittpunkte der logarithmischen Geraden

hin verschoben und etwas aufgeweitet (Bild 1). Die beiden Temperaturgebiete des Übergangs von der einen zur anderen Angriffsart mit verstärktem, parabelförmig mit der Zeit abnehmendem Angriff schließen sich an beiden Seiten an.

Zur Kennzeichnung des Angriffs wurden auch bei dieser Untersuchung aus den gefundenen Eisenverlusten nach den Gleichungen

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

von der Zeit unabhängige Eisenverlustwerte a für den Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz und Eisenverlustwerte b für den Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz berechnet; m ist der nach einer bestimmten Zeit t in min gemessene Eisenverlust.

In Bild 2 sind die Eisenverluste a für den Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz in einem logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur für die verschiedenen Zinngehalte in der Zinkschmelze aufgetragen. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für den Angriff von reinen Zinkschmelzen eingezeichnet. Der Angriff zinnhaltiger Zinkschmelzen verläuft in den beiden Temperaturgebieten des gemäßigten Angriffs nach dem gleichen Temperaturgesetz, was sich daraus ergibt, daß die Meßpunkte auf einer durchgehenden Geraden liegen. Aus dem Bild ist ferner zu entnehmen, daß der Zinkangriff nach diesem Zeitgesetz mit steigendem Zinngehalt der Schmelze größer wird. Die Zunahme des Zinkangriffs mit steigendem Zinngehalt ist bei tiefen Temperaturen nur gering und wird mit ansteigender Temperatur größer.

Temperaturen so weit verlängert, bis sie sich mit der der reinen Zinkschmelzen schneiden. Die Temperaturen dieser Schnittpunkte sind in Bild 5 in Abhängigkeit vom Zinngehalt aufgetragen. Gleichzeitig ist in dieses Bild die Linie der

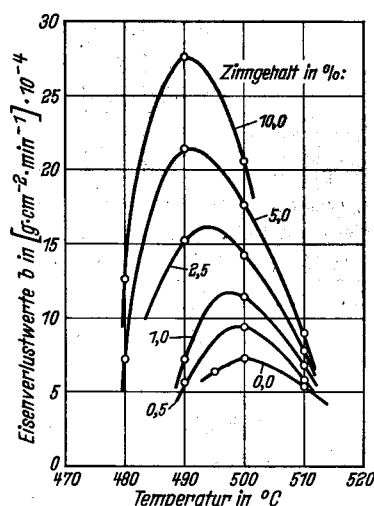


Bild 6. Eisenverlustwerte b für den Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Zinngehalte

beginnenden Erstarrung, wie sie aus dem Zustandsschaubild der Zink-Zinn-Legierungen¹⁰⁾ entnommen werden kann, eingezeichnet. Man sieht, daß die Temperaturen der Schnitt-

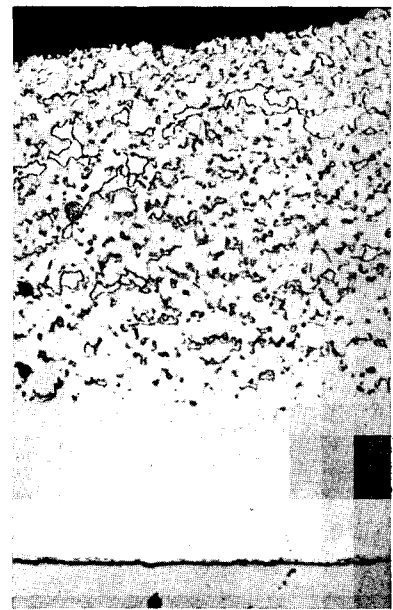
¹⁰⁾ Hansen, M.: Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin 1936.



a) 5% Sn, 420°, 1 h



b) 1% Sn, 500°, 1 h



c) 10% Sn, 550°, 1 h

Bilder 7a bis c. Gefüge der Zinküberzüge (200:1)

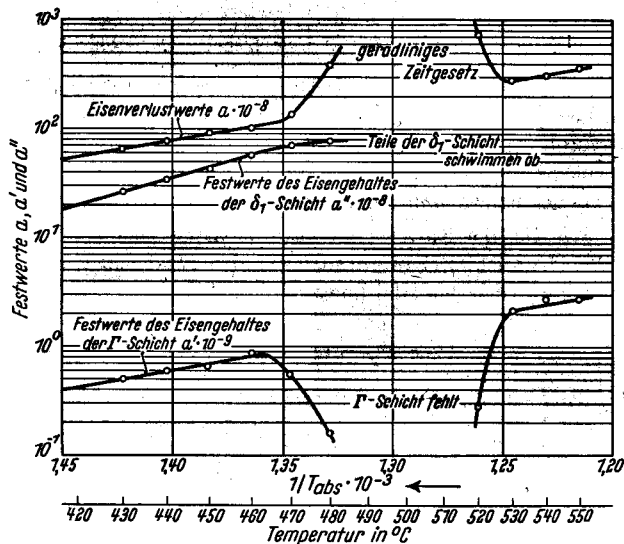


Bild 8a. Festwerte des Eisenverlustes a und der Eisengehalte der Γ - und δ_1 -Schicht a' und a'' bei einem Zinngehalt von 1%

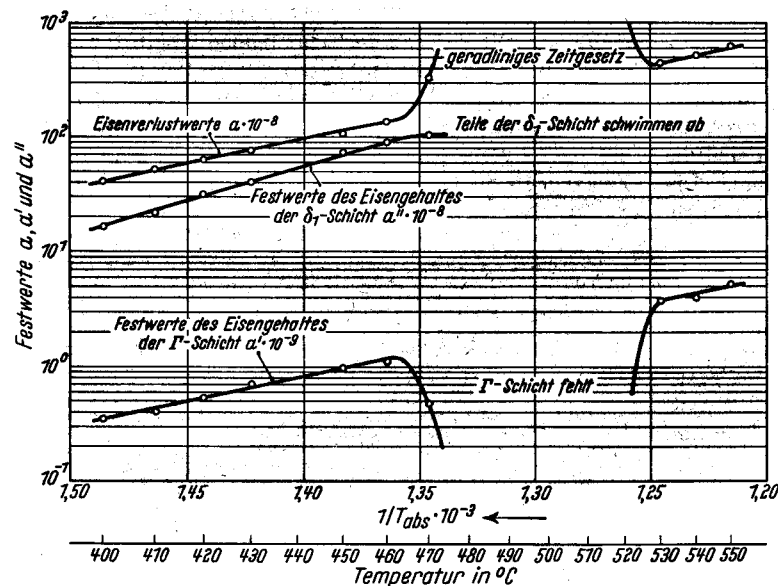


Bild 8b. Festwerte des Eisenverlustes a und der Eisengehalte der Γ - und δ_1 -Schicht a' und a'' bei einem Zinngehalt von 5%

punkte sehr gut mit dem Verlauf dieser Linie übereinstimmen. Die Temperatur der beginnenden Erstarrung muß danach in einem engen Zusammenhang mit dem Angriff stehen. Ähnliche Befunde ergaben auch die früheren Untersuchungen über den Angriff antimon- und kadmiumhaltiger Zinkschmelzen^{7) 9)}.

Für den Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz sind in Bild 6 die Eisenverlustwerte b in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die Größe des Angriffs nach diesem Zeitgesetz nimmt danach mit steigendem Zinngehalt stark zu. Der Höchstwert des Angriffs, der bei reinen Zinkschmelzen bei 500° liegt, wird mit steigendem Zinngehalt etwas zu tieferen Temperaturen verschoben und liegt bei 10% Sn bei 490°. Das Temperaturgebiet des Angriffs nach geradlinigem Zeitgesetz wird bei steigendem Zinngehalt etwas verbreitert.

Gefügebau und Wachstum der Eisen-Zink-Legierungsschichten

Als Beispiel sind in den Bildern 7a bis c Gefüge von Eisen-Zink-Legierungsschichten wiedergegeben, die unabhängig vom Zinngehalt der Zinkschmelze kennzeichnend für die verschiedenen Angriffsarten sind. Bei Temperaturen unterhalb des Gebietes des verstärkten, geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs beobachtet man bei niedrigen und höheren Zinngehalten wie beim Angriff reiner Zinkschmelzen auf Eisen das bekannte Dreischichtengefüge mit der am Eisen anliegenden Γ -Schicht, der sich daran anschließenden δ_1 -Schicht, der darüberliegenden ζ -Schicht und der sich beim Ausziehen der Probe aus dem Zinkbad darüberlegenden, in diesem Falle zinnhaltigen Zinkschicht mit Zinneinschlüssen auf den Zinkkorngrenzen (Bild 7a). Im Temperaturgebiet des verstärkten Angriffs nach geradlinigem Zeitgesetz ist die Legierungsschicht auseinandergerissen. Wie beim Angriff reiner Zinkschmelzen beobachtet man auch hier nur eine sehr dünne, an der Eisenoberfläche haftende δ_1 -Schicht, an die sich ein Gemenge von δ_1 -Kristallbruchstücken in einer zinnhaltigen Zinkgrundmasse anschließt (Bild 7b). Die

Γ -Schicht fehlt in diesem Temperaturgebiet. Bei Temperaturen oberhalb des Gebietes des verstärkten Angriffs findet man wieder dichte, fest am Eisen haftende Legierungsschichten aus der Γ - und der δ_1 -Phase (Bild 7c). Die ζ -Schicht fehlt hier, da diese Phase sich im oberen Übergangsgebiet nur außerordentlich langsam bildet und oberhalb 530° , der Umwandlungstemperatur $\delta_1 + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \zeta$, nicht mehr beständig ist.

Zur weiteren Erklärung des Angriffsablaufs ist es wünschenswert, die Eisengehalte in den einzelnen Eisen-Zink-Legierungsschichten zu bestimmen, da sich der Eisenverlust aus den Eisenmengen zusammensetzt, die in den verschiedenen Schichten enthalten sind. Dazu wurde die Dicke der einzelnen Legierungsschichten ausgemessen und daraus unter

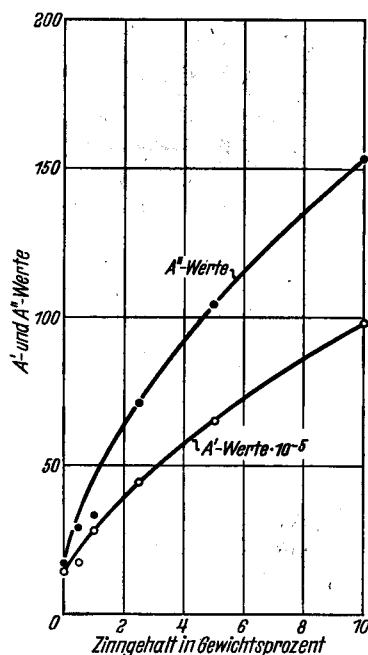


Bild 9. A' - und A'' -Werte in Abhängigkeit vom Zinngehalt

Berücksichtigung eines sich aus den Messungen ergebenden parabelähnlichen Wachstumsgesetzes die Festwerte des Eisengehaltes dieser Schichten berechnet, die den oben besprochenen Eisenverlustwerten a entsprechen. Für die ζ -Schicht konnten diese Werte nicht bestimmt werden, da bei allen Temperaturen Teile dieser Schicht in das Zinkbad abschwimmen, so daß eine Bestimmung der Gesamtdicke dieser Schicht nicht möglich ist. Als Beispiele sind in den Bildern 8a und b diese Festwerte a' des Eisengehaltes der Γ -Schicht und a'' der δ_1 -Schicht für Zinngehalte von 1 und 5% in einem logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich sind die entsprechenden Eisenverlustwerte a eingezeichnet. Die

logarithmischen Geraden der Festwerte des Eisengehaltes der Γ -Schicht a' und die der Eisenverlustwerte a verlaufen parallel zueinander, während die Geraden der Festwerte für die Eisengehalte der δ_1 -Schicht a'' stärker mit der Temperatur ansteigen. Dieser Befund zeigt, daß auch bei Anwesen-

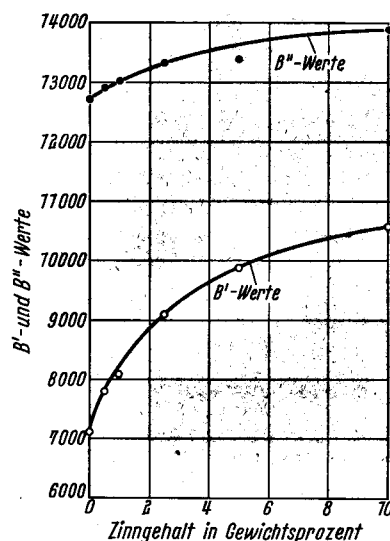


Bild 10. B' - und B'' -Werte in Abhängigkeit vom Eisengehalt

heit von Zinn 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 der Γ -Schicht sehr viel kleiner sind.

Wie für die Eisenverlustwerte a 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 - und δ_1 -Schicht zwei in diesem Fall nur vom Zinngehalt der Zinkschmelze abhängende Festwerte A' und B' für die Γ -Schicht und A'' und B'' für die δ_1 -Schicht berechnen (Bilder 9 und 10). Auch diese Werte werden mit steigendem Zinngehalt größer.

Zusammenfassung

Der Angriff von Zinkschmelzen auf Eisen wird durch Zinnzusätze erhöht. Das Temperaturgebiet des verstärkten, geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs wird mit steigendem Zinngehalt verbreitert und zu tieferen Temperaturen verschoben. Auch bei Anwesenheit von Zinn bestimmt die Diffusion in der Γ -Schicht in den Temperaturgebieten des gemäßigten, parabelähnlich mit der Zeit abklingenden Zinkangriffs die Größe des Gesamtangriffs.