

## Der Angriff eisengesättigter Zinkschmelzen auf molybdänhaltiges Eisen

Von Dietrich Horstmann in Düsseldorf

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Abhandlung 774

Bericht Nr. 29 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken\*)

*Bestimmung des Eisenverlustes und des Wachstums der Eisen-Zink-Legierungsschichten beim Angriff von Zinkschmelzen auf molybdänhaltiges Eisen mit bis zu 5,25% Mo. Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Angriffs.*

W. Püngel, E. Scheil und R. Stenkhoff<sup>1)</sup> stellten bei ihren Untersuchungen über den Zinkangriff auf Stahl fest, daß ein Molybdängehalt den Angriff herabsetzt. Nähere Angaben über den Einfluß von Molybdän liegen bisher nicht vor. Es erschien angebracht, im Rahmen der eigenen Untersuchungen über die Beeinflussung des Zinkangriffs durch Eisenbegleiter<sup>2) 3)</sup> auch die Wirkung von Molybdän auf die Größe und Art des Zinkangriffs zu untersuchen.

Die Untersuchungen wurden in der gleichen Art durchgeführt, wie sie bereits in den erwähnten Arbeiten<sup>2) 3)</sup> beschrieben wurden. Die Zusammensetzung der als 12-kg-Versuchsschmelzen im Hochfrequenzofen erschmolzenen Eisen-Molybdän-Legierungen ist in *Tafel 1* wiedergegeben.

Tafel 1. Chemische Zusammensetzung der für die Untersuchung verwendeten Werkstoffe

Schmelze	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Mo	% N <sub>2</sub>	% O <sub>2</sub>
1	0,04	0,008	< 0,01	0,039	0,008	0,43	0,002	0,058
2	0,03	0,009	< 0,01	0,023	0,012	0,73	0,002	0,064
3	0,02	0,010	< 0,01	0,034	0,018	1,64	0,002	0,114
4	0,02	0,013	< 0,01	0,026	0,027	2,95	0,001	0,15
5	0,02	0,018	< 0,01	0,028	0,046	5,25	0,001	0,20

### Der Eisenverlust

Durch Molybdängehalte des Eisens bis zu 5,25% wird die Art des Zinkangriffs grundsätzlich nicht verändert. Ebenso wie bei technisch reinem Eisen beobachtet man auch bei molybdänhaltigem Eisen, daß der Angriff nach zwei verschiedenen Zeitgesetzen abläuft: einem parabelförmig mit der Zeit abklingenden Angriff bei niedrigen und höheren Temperaturen und einem verstärkten Angriff nach einem geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Zeitgesetz in dem dazwischenliegenden Temperaturgebiet um 500°. Wie beim Angriff auf Weicheisen beobachtet man auch beim molybdänhaltigen Eisen in den beiden Übergangsgebieten von der einen zur anderen Angriffsart einen verstärkten Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz. Das Temperaturgebiet des

verstärkten, geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs wird durch einen Molybdängehalt des Eisens zu etwas tieferen Temperaturen verschoben. Außerdem bewirken kleinere Molybdängehalte eine Verbreiterung dieses Temperaturgebietes nach tieferen Temperaturen hin (*Bild 1*). Bei Molybdängehalten über etwa 1,5 bis 2% beobachtet man dann wieder eine Verengung mit steigendem Molybdängehalt. Die beiden Übergangsgebiete mit dem verstärkten, parabelförmig mit der Zeit abklingenden Angriff schließen sich entsprechend an dieses erstgenannte an.

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

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

Eisenverlustwerte  $a$  für den Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz und  $b$  für den Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz aus den nach der Zeit  $t$  gemessenen Eisenverlusten  $m$  berech-

- Gemäßigter Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz
- Verstärkter Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz
- ◐ Verstärkter Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz

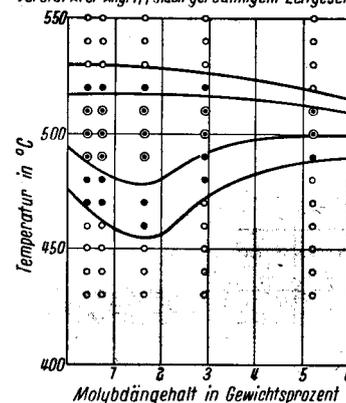


Bild 1. Temperaturgebiete der verschiedenen Angriffsarten in Abhängigkeit vom Molybdängehalt

net. In den *Bildern 2a und b* sind diese Eisenverlustwerte  $a$  für den Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz in einem logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich ist die Linie der Eisenverlustwerte von Weicheisen mit eingezeichnet. Ebenso wie beim Angriff auf Weicheisen liegen diese Eisenverlustwerte auch beim molybdänhaltigen Eisen in den Temperaturgebieten des gemäßigten Angriffs auf einer durchgehenden Geraden, was bedeutet, daß in diesen beiden

\*) Gemeinschaftsausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung e. V. und der Fachvereinigung Draht e. V.

<sup>1)</sup> Arch. Eisenhüttenwes. 9 (1935/36) S. 301/04.  
<sup>2)</sup> Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 73 (1953) S. 659/65 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 573, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 2). — Derselbe: Arch. Eisenhüttenwes. 25 (1954) S. 527/33 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 616, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 13). — Derselbe: Arch. Eisenhüttenwes. 26 (1955) S. 577/81 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 643, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 18). — Derselbe: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 85/93 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 655, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 19). — Derselbe: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 161/63 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 657, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 20). — Derselbe: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 231/33 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 661, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 21).  
<sup>3)</sup> Wiester, H.-J., u. D. Horstmann: Arch. Eisenhüttenwes. 26 (1955) S. 199/204 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 627, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 14).

Gebieten die gleichen Gesetzmäßigkeiten für die Temperaturabhängigkeit gelten. Weiter zeigt sich, daß der Zinkangriff mit steigendem Molybdängehalt zunächst zunimmt, und zwar bei tieferen Temperaturen stärker als bei hohen (Bild 2a).

Für die logarithmischen Geraden gilt die Gleichung

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

Dabei bedeuten  $a$  den temperaturabhängigen Eisenverlust-

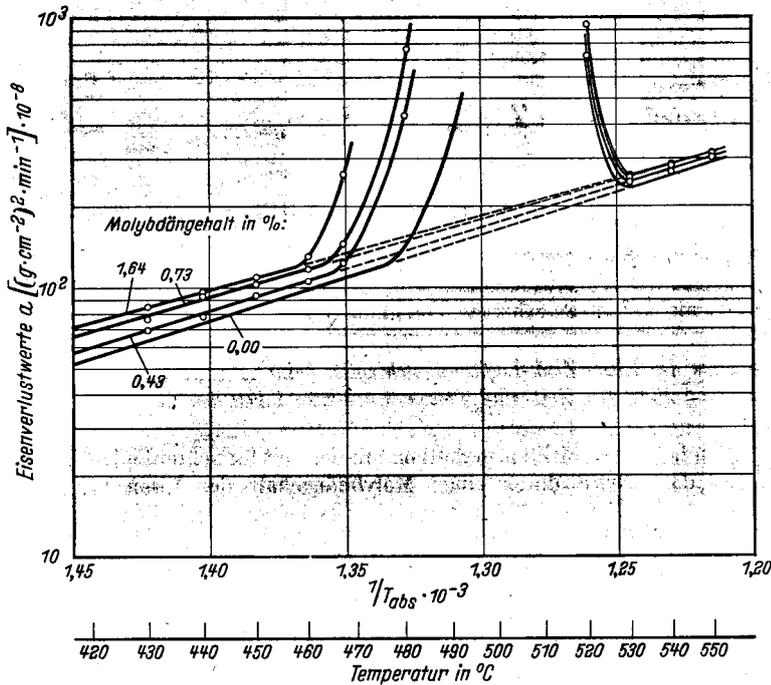


Bild 2a. Eisenverlustwerte  $a$  für den Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur für Eisen mit Molybdängehalten bis 1,64 %

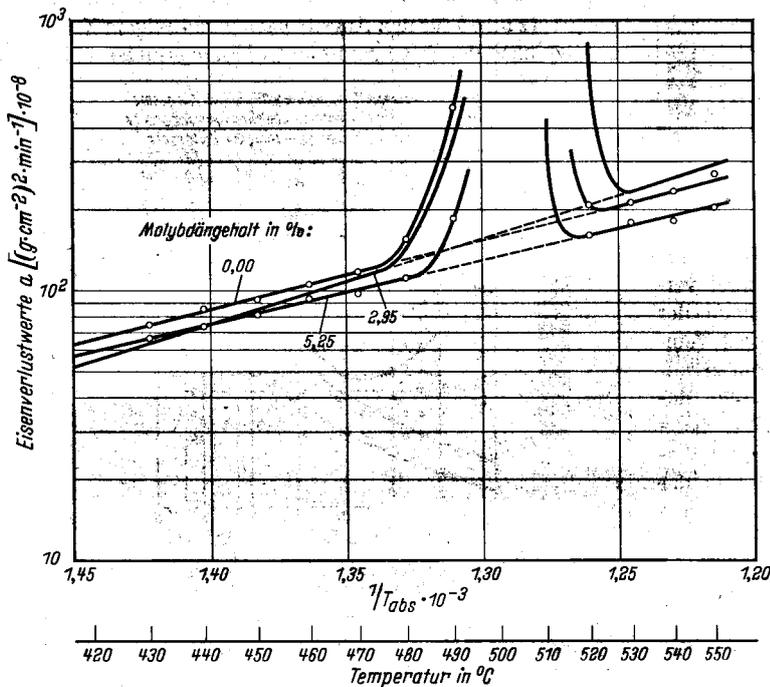


Bild 2b. Eisenverlustwerte  $a$  für den Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur für Eisen mit Molybdängehalten von 2,95 und 5,25 %

Bei Molybdängehalten über etwa 2% nimmt die Größe des Angriffs wieder ab und ist dann bei höheren Temperaturen sogar niedriger als bei Weicheisen (Bild 2b).

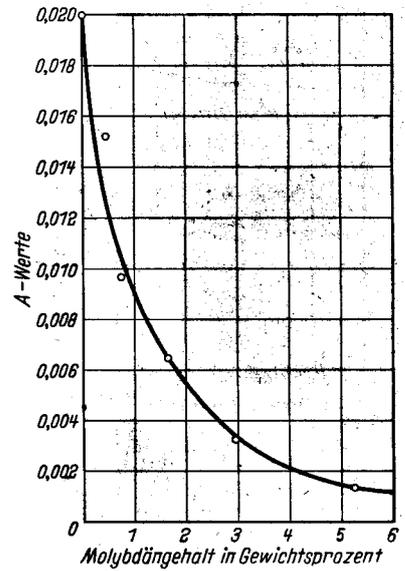


Bild 3. A-Werte in Abhängigkeit vom Molybdängehalt

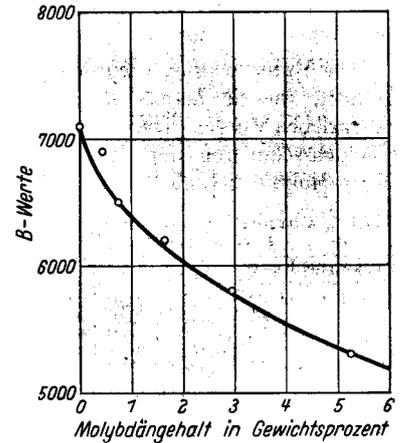


Bild 4. B-Werte in Abhängigkeit vom Molybdängehalt

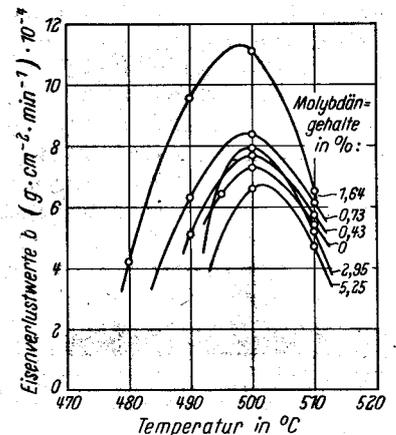


Bild 5. Eisenverlustwerte  $b$  für den Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Molybdängehalte

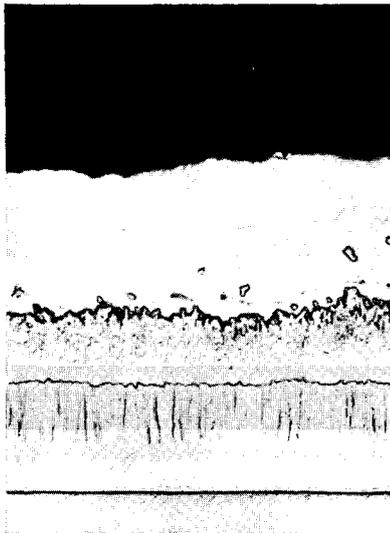
wert,  $T$  die absolute Temperatur und  $A$  und  $B$  zwei in diesem Fall nur vom Molybdängehalt des Eisens abhängende Festwerte. Der Festwert  $A$  bestimmt in dieser Gleichung die Lage

der Geraden im Koordinatennetz und der Festwert  $B$  ihr Steigungsmaß. Aus jeweils zwei Wertepaaren lassen sich diese beiden Festwerte für verschiedene Molybdängehalte berechnen. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in den Bildern 3 und 4 wiedergegeben. Danach fallen beide Festwerte mit steigendem Molybdängehalt ab, und zwar fällt der Festwert  $B$  bei geringeren Molybdängehalten schneller ab als die entsprechenden  $A$ -Werte, während bei höherem Molybdängehalt die Werte für  $A$  schneller abnehmen als die  $B$ -Werte.

Für den verstärkten Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz sind die Eisenverlustwerte  $b$  in Bild 5 in Abhängigkeit von

stücken und größeren  $\zeta$ -Kristallen in einer Zinkgrundmasse an. Die  $\Gamma$ -Schicht fehlt in diesem Temperaturgebiet (Bild 6b). Bei noch höheren Temperaturen, im oberen Bereich des parabelförmig mit der Zeit abklingenden Zinkangriffs, beobachtet man wieder dichte, fest an Eisen haftende Legierungsschichten, bestehend aus der  $\Gamma$ - und  $\delta_1$ -Schicht (Bild 6c). Die  $\zeta$ -Schicht fehlt hier, da sich diese Phase in diesem Temperaturbereich nur äußerst langsam bildet und oberhalb  $530^\circ$ , der Umwandelungstemperatur  $\delta_1 + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \zeta$ , nicht mehr beständig ist.

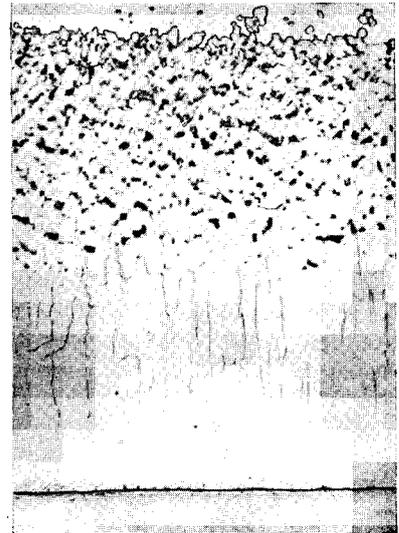
Der Eisenverlust setzt sich aus den Eisenmengen zusammen, die in den einzelnen Legierungsschichten enthalten sind.



a) 0,73% Mo, 450°, 1 h



b) 2,95% Mo, 500°, 1 h



c) 5,25% Mo, 550°, 1 h

Bilder 6a bis c. Gefüge der Zinküberzüge (200:1)

der Temperatur aufgetragen. Diese Festwerte, die ebenso wie beim Angriff auf Weicheisen mit steigender Temperatur zunächst zunehmen, einen Höchstwert erreichen und dann wieder abfallen, werden durch den Molybdänzusatz zunächst erhöht und bei weiter ansteigendem Molybdängehalt wieder erniedrigt. Bei einem Molybdängehalt von 5,25% sind sie dann niedriger als die des Angriffs auf Weicheisen. Die Temperatur des Höchstwertes wird durch Molybdän nur unwesentlich nach tieferen Temperaturen verschoben. Die Verbreiterung dieses Temperaturgebietes des verstärkten, geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs durch kleinere und die Verengung durch höhere Molybdängehalte ist an dieser Darstellung besonders deutlich zu erkennen.

#### Gefügebau und Wachstum der Eisen-Zink-Legierungsschichten

Der Gefügebau der Eisen-Zink-Legierungsschichten zeigt die gleichen Unterschiede, wie sie bei Weicheisen auftreten, je nachdem in welchem Temperaturgebiet sie sich gebildet haben. Als Beispiel sind in den Bildern 6a bis c Legierungsschichten wiedergegeben, die auf molybdänhaltigem Eisen in den drei Temperaturgebieten verschiedener Angriffsarten gewachsen sind. Bei tiefen Temperaturen, wo der Angriff nach dem parabelförmigen Zeitgesetz erfolgt, zeigt sich auch hier das bekannte Dreischichtengefüge mit der  $\Gamma$ -,  $\delta_1$ - und  $\zeta$ -Schicht, (Bild 6a). Im Temperaturgebiet des Angriffs nach geradlinigem Zeitgesetz ist die Legierungsschicht weitgehend auseinandergerissen, und man beobachtet nur noch eine sehr dünne  $\delta_1$ -Schicht, die fest an der Eisenoberfläche haftet. Daran schließt sich ein Gemenge von  $\delta_1$ -Kristall-Bruch-

Dazu kommt noch ein Anteil, der in den in das Zinkbad abschwimmenden Kristallen vorhanden ist. Um einen näheren Einblick in den Ablauf des Angriffs zu bekommen, wurden

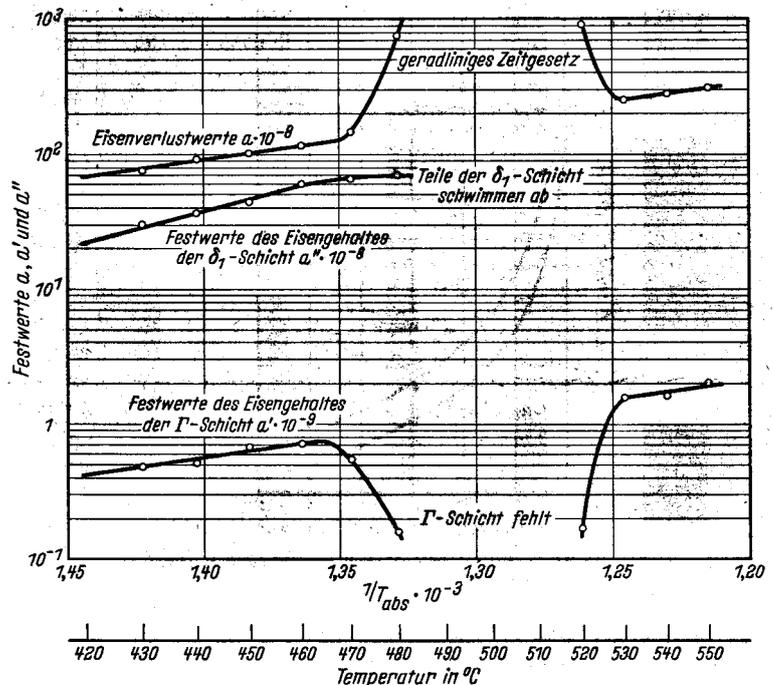


Bild 7a. Festwerte des Eisenverlustes  $a$  und der Eisengehalte der  $\Gamma$ -Schicht  $a'$  und der  $\delta_1$ -Schicht  $a''$  bei einem Molybdängehalt von 0,73%

daher auch bei dieser Untersuchung aus der Dicke der einzelnen Legierungsschichten, ihrem mittleren Eisengehalt und ihrer Dichte unter Berücksichtigung eines beobachteten parabelförmigen Wachstumsgesetzes den Eisenverlustwerten

entsprechende Festwerte für die Eisengehalte der  $\Gamma$ - und  $\delta_1$ -Schicht berechnet. Der Eisengehalt der  $\zeta$ -Schicht konnte nicht bestimmt werden, da bei allen Temperaturen Teile dieser Schicht in das Zinkbad abschwimmen. Bei höheren

werte sind zum Vergleich eingezeichnet. Die Bilder zeigen, daß die logarithmischen Geraden der Festwerte  $a'$  des Eisengehaltes der  $\Gamma$ -Schicht und die der Eisenverlustwerte  $a$  zueinander parallel verlaufen, während die Geraden für die

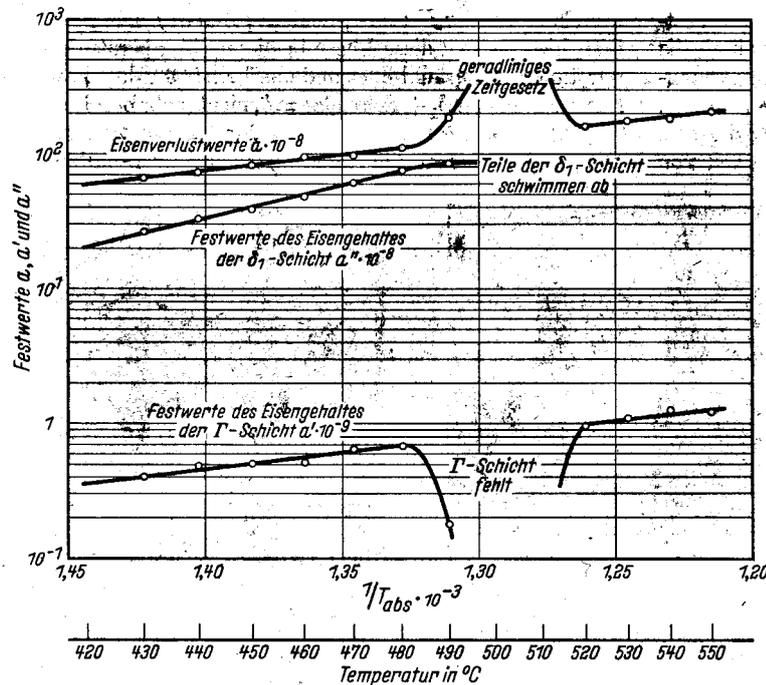


Bild 7b. Festwerte des Eisenverlustes  $a$  und der Eisengehalte der  $\Gamma$ -Schicht  $a'$  und der  $\delta_1$ -Schicht  $a''$  bei einem Molybdängehalt von 5,25 %

Temperaturen, wo sich die  $\zeta$ -Schicht nicht mehr bildet, konnten auch für die  $\delta_1$ -Schicht diese Festwerte nicht berechnet werden, da hier  $\delta_1$ -Kristalle in das Zinkbad abschwimmen. In den Bildern 7a und b sind als Beispiel die Festwerte des

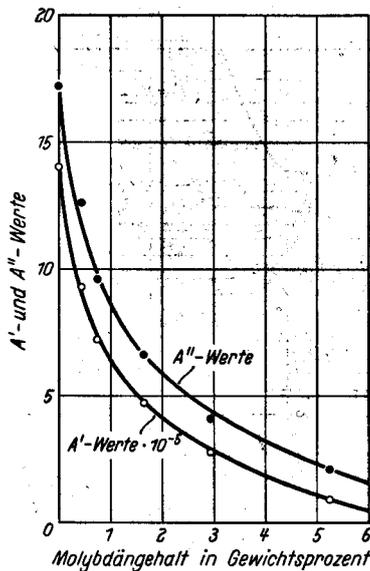


Bild 8.  $A'$ - und  $A''$ -Werte in Abhängigkeit vom Molybdängehalt

Eisengehaltes der  $\Gamma$ -Schicht  $a'$  und der  $\delta_1$ -Schicht  $a''$  für Eisen mit 0,73 und 5,25 % Mo in logarithmischem Maßstab in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen. Die entsprechenden Eisenverlust-

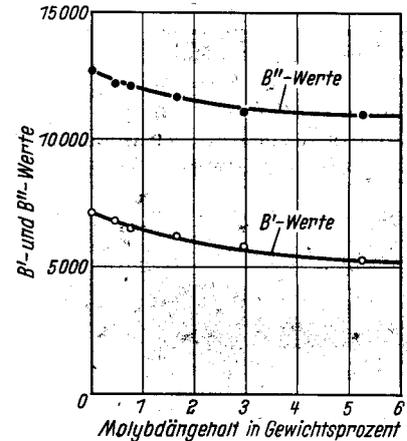


Bild 9.  $B'$ - und  $B''$ -Werte in Abhängigkeit vom Molybdängehalt

Festwerte  $a''$  der  $\delta_1$ -Schicht stärker mit der Temperatur ansteigen. Das bedeutet, daß auch bei Anwesenheit von Molybdän im Eisen die Größe des Gesamtangriffs durch die Diffusion in der  $\Gamma$ -Schicht bestimmt wird. Dieser Schluß wird dadurch erhärtet, daß in den beiden Übergangsbereichen von der einen zur anderen Angriffsart, wo höhere Eisenverlustwerte beobachtet werden, die  $\Gamma$ -Schicht dünner ist.

Aus den logarithmischen Geraden der Festwerte  $a'$  und  $a''$  lassen sich wie für die Eisenverlustwerte auch für den Eisengehalt der  $\Gamma$ - und  $\delta_1$ -Schicht nach den Gleichungen

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

zwei nur vom Molybdängehalt des Eisens abhängende Festwerte  $A'$  und  $B'$  für die  $\Gamma$ -Schicht und  $A''$  und  $B''$  für die  $\delta_1$ -Schicht berechnen. Ebenso wie die entsprechenden Werte  $A$  und  $B$  für den Eisenverlust fallen auch diese Werte  $A', B'$  und  $A'', B''$  mit steigendem Molybdängehalt ab (Bilder 8 und 9). Auch hier fallen die Festwerte  $B'$  und  $B''$  bei geringen Molybdängehalten schneller als die  $A'$  und  $A''$ -Werte, während umgekehrt bei höheren Molybdängehalten  $A'$  und  $A''$  schneller abnehmen.

**Zusammenfassung**

Der Angriff eisengesättigter Zinkschmelzen wird durch Molybdängehalte im Eisen zunächst etwas verstärkt. Bei höheren Molybdängehalten wird der Angriff dann wieder geringer, so daß er bei einem Molybdängehalt von etwa 5 % geringer ist als bei molybdänfreiem Weicheisen. Ebenso wie beim Angriff auf Weicheisen beobachtet man auch bei molybdänhaltigem Eisen einen Angriff nach zwei verschiedenen Zeitgesetzen: einem parabelförmigen Zeitgesetz bei niedrigen und hohen Temperaturen und einem geradlinigen Zeitgesetz in dem dazwischenliegenden Temperaturgebiet um 500°. Dieses Temperaturgebiet wird durch Molybdän zunächst etwas aufgeweitet. Bei höheren Molybdängehalten tritt dann wieder eine Verengung ein. Die Größe des Angriffs wird auch hier durch die Diffusion in der  $\Gamma$ -Schicht bestimmt.