

# Der Angriff eisengesättigter Zinkschmelzen auf titanhaltiges Eisen Nr. 454

Von Dietrich Horstmann in Düsseldorf

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung; Abhandlung 795

Bericht Nr. 32 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken\*)

*Untersuchung über die Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Zinkangriffs auf Eisen mit bis 5% Ti. Gefügeaufbau und Wachstum der Eisen-Zink-Legierungsschichten.*

Bei ihren Untersuchungen über den Einfluß von Titan in Stahl auf den Zinkangriff fanden H. Bablik und Mitarbeiter<sup>1) 2)</sup> nicht die von ihnen aus der Stellung des Titans im periodischen System erwartete siliziumähnliche Wirkung. Sie stellten vielmehr fest, daß der durch Silizium im Stahl hervorgerufene starke Angriff bei titanhaltigen Stählen nicht auftritt. Allerdings verwendeten sie für ihre Untersuchungen Stähle, bei denen das Titan zum großen Teil an Kohlenstoff und Stickstoff gebunden war. Bei

schien es angebracht, im Rahmen der eigenen Untersuchungen über die Wirkung von Eisenbegleitern auf die Art und Größe des Zinkangriffs<sup>3) bis 10)</sup> auch den Einfluß von nicht an Fremdelemente gebundenem Titan zu untersuchen.

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

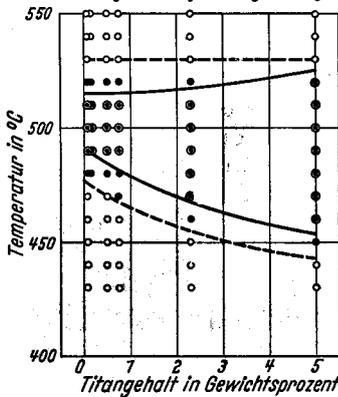


Bild 1. Temperaturgebiete der verschiedenen Angriffsarten in Abhängigkeit vom Titangehalt

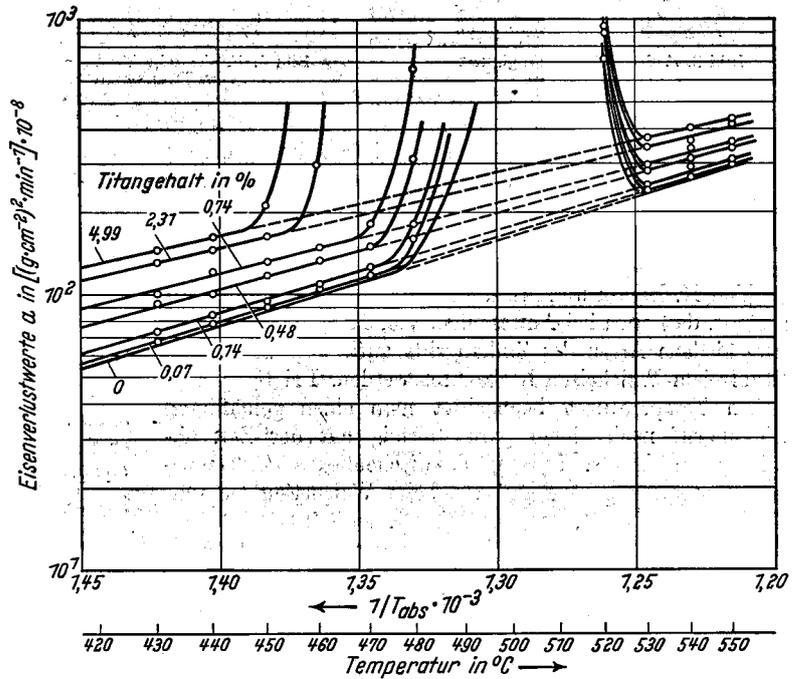


Bild 2. Eisenverlustwerte  $a$  für den Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur für verschiedene Titangehalte

einigen sollte nach den Angaben der chemischen Zusammensetzung das gesamte Titan als Titankarbid und -nitrid

Tafel 1. Chemische Zusammensetzung der für die Untersuchung verwendeten Stähle

Probe	C %	Si %	Mn %	P %	S %	N <sub>2</sub> %	O <sub>2</sub> %	Ti (ohne TiC und TiN) %
1	0,03	0,030	<0,01	0,020	0,007	0,001	0,009	0,07
2	0,03	0,062	0,01	0,022	0,011	0,001	0,008	0,14
3	0,03	0,16	0,02	0,028	0,027	0,001	0,008	0,48
4	0,03	0,14	0,04	0,022	0,009	0,002	0,005	0,74
5	0,02	0,26	0,04	0,024	0,015	0,002	0,006	2,31
6	0,03	0,23	0,16	0,028	0,039	0,001	0,007	4,99

vorliegen. Da weitere Untersuchungen über den Einfluß des Titans bis jetzt nicht veröffentlicht worden sind, er-

Für die Untersuchungen wurden Eisen-Titan-Legierungen im Hochfrequenzofen erschmolzen. Ihre Zusammensetzung ist in *Tafel 1* wiedergegeben. Dabei ist in der letzten Spalte der nicht an Kohlenstoff und Stickstoff gebundene Anteil des Titangehaltes angegeben. Die späteren Angaben des Titangehaltes beziehen sich auf diese

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

<sup>1)</sup> Bablik, H., F. Götzl u. R. Kukaczka: Z. Metallkde. 40 (1949) S. 176/79.  
<sup>2)</sup> Bablik, H., F. Götzl u. R. Kukaczka: Korrosion u. Metallsch. 21 (1945) S. 1/9.

<sup>3)</sup> Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 73 (1953) S. 659/65 (Mitt. Max-Planck-Inst Eisenforsch., Abh. 573).

<sup>4)</sup> Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 25 (1954) S. 527/33 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 616, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 13).

<sup>5)</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).

<sup>6)</sup> Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 26 (1955) S. 577/81 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 643, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 18).

<sup>7)</sup> Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 85/93 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 655, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 19).

<sup>8)</sup> Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 161/63 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 657, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 20).

<sup>9)</sup> Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 231/33 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 661, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 21).

<sup>10)</sup> Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 29 (1958) S. 397/400 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 770, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 28).

Werte. Die ersten vier Legierungen bis zu 0,74% Ti zeigten ein rein ferritisches Gefüge mit kleinen Einschlüssen von Titankarbid und -nitrid. In den übrigen beiden Legierungen waren Ausscheidungen der Eisen-Titan-Verbindung Fe<sub>2</sub>Ti vorhanden. Aus diesen Versuchsgüssen wurden Vier-

Angriffsart ist der Angriff ebenfalls schon stärker als in den beiden Temperaturgebieten des gemäßigten Angriffs, er verläuft aber nach einem parabelförmigen Zeitgesetz. Das Temperaturgebiet des verstärkten geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs wird durch einen steigenden Titan-

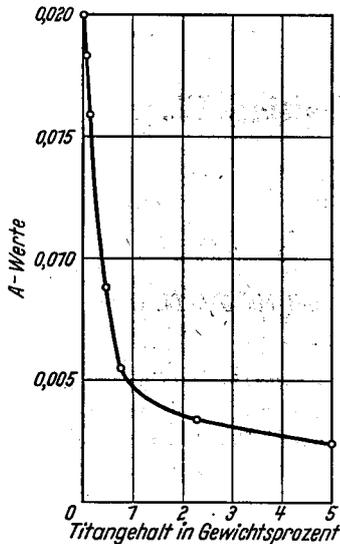


Bild 3. A-Werte in Abhängigkeit vom Titangehalt

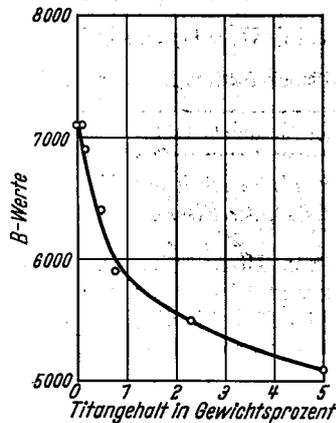


Bild 4. B-Werte in Abhängigkeit vom Titangehalt

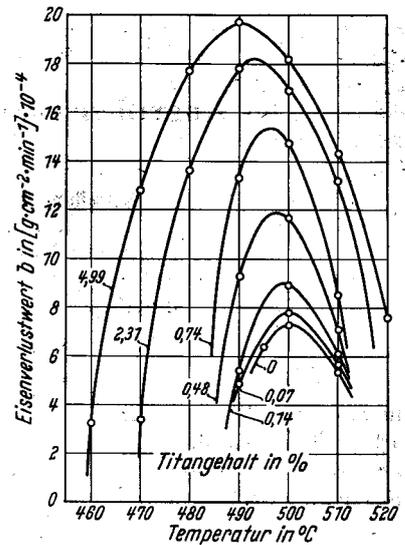


Bild 5. Eisenverlustwerte b für den Angriff nach geradlinigem Zeitgesetz in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Titangehalte

kantproben hergestellt, an denen der Einfluß des Titans auf die Größe und Art des Zinkangriffs in der üblichen, bereits mehrfach beschriebenen Weise<sup>3) bis 10)</sup> untersucht wurde.

### Der Eisenverlust

Von H. Bablik und Mitarbeitern<sup>1) 2)</sup> wurde bereits festgestellt, daß auch bei Anwesenheit von Titan im Eisen zwei verschiedene Arten des Zinkangriffs auftreten, wie sie bei titanfreiem Weicheisen beobachtet werden. Bei tiefen und hohen Temperaturen beobachtet man einen gemäßigten Zinkangriff nach einem parabelförmig mit der Zeit abklingenden Gesetz. In dem dazwischenliegenden Temperaturgebiet um 500° findet wie beim Weicheisen ein sehr starker Angriff statt, der geradlinig mit der Zeit fortschreitet. In den beiden Übergangsbereichen von der einen zur anderen

gehalt vor allem nach tieferen Temperaturen hin aufgeweitet (Bild 1). Allerdings geht diese Aufweitung nicht so weit wie bei siliziumhaltigem Eisen<sup>4)</sup>, sie hat vielmehr Ähnlichkeit mit der bei phosphorhaltigem Eisen beobachteten<sup>6)</sup>. An dieses Gebiet des verstärkten geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs schließen sich die beiden Übergangsbereiche mit dem verstärkten Angriff nach parabelförmigem Zeitgesetz entsprechend an.

Zur Kennzeichnung der Größe des Zinkangriffs wurde auch bei dieser Untersuchung der Eisenverlust gewählt, da er unmittelbar die Menge des mit dem Zink umgesetzten Grundmetalls angibt. Die nach den Zeiten *t* gemessenen Eisenverluste *m* wurden benutzt, um nach den Gleichungen

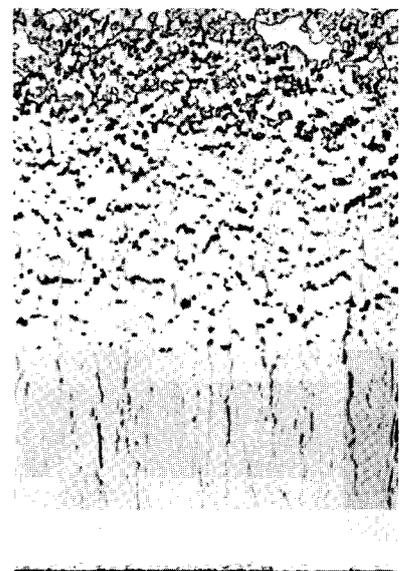
$$a = m^2/t \quad \text{und} \quad b = m/t$$



a) 450°, 1 h



b) 500°, 1 h



c) 550°, 1 h

Bilder 6a bis c. Gefüge der Eisen-Zink-Legierungsschichten bei einem Stahl mit 0,48 % Ti (200:1)

den Verlauf des Angriffs nach dem parabelförmigen und nach dem geradlinigen Zeitgesetz zu berechnen. Die Werte für  $a$  nach der ersten Gleichung sind in *Bild 2* in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur in einem logarithmischen Maßstab aufgetragen. Die Werte für titanfreies Weicheisen sind zum Vergleich mit eingezeichnet. Man sieht, daß die Werte in den Bereichen des gemäßigten Angriffs auch bei titanhaltigem Eisen bei dieser Art der Darstellung auf einer durchgehenden Geraden liegen. Mit steigendem Titangehalt werden die Geraden zu höheren Werten verschoben, und ihr Anstieg mit der Temperatur wird flacher, was einer stärkeren Zunahme des Zinkangriffs mit steigendem Titangehalt bei tieferen Temperaturen entspricht. Für die Geraden gilt die Gleichung

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

aus der sich die beiden in diesem Fall nur vom Titangehalt des Eisens abhängenden Festwerte  $A$  und  $B$  aus jeweils einem Wertepaar berechnen lassen. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in den *Bildern 3 und 4* wiedergegeben. Es zeigt sich, daß diese Werte auch durch Titan erniedrigt werden; und zwar fallen die  $A$ -Werte bei kleinen Titangehalten stärker ab als die  $B$ -Werte, während es bei höheren Titangehalten umgekehrt ist.

In *Bild 5* ist die Auswertung der zweiten Gleichung für den Angriff nach dem geradlinigen Zeitgesetz in Abhängig-

die bei Weicheisen bei  $500^\circ$  liegt, wird durch Titan zu etwas tieferen Temperaturen verschoben. Die Aufweitung dieses Temperaturgebietes mit steigendem Titan-gehalt ist aus dieser Darstellung noch einmal deutlich zu ersehen.

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

Auch bei titanhaltigem Eisen findet man bei den verschiedenen Angriffsarten den gleichen kennzeichnenden Gefügeaufbau der Eisen-Zink-Legierungsschichten wie beim Weicheisen. Legierungsschichten auf Eisen-Titan-Legierungen mit ferritischem Gefüge zeigen fast keinen Unterschied gegenüber solchen, die auf Weicheisen gewachsen sind. Als Beispiel ist in den *Bildern 6a bis c* das Gefüge von Legierungsschichten wiedergegeben, die sich auf Eisen mit  $0,48\%$  Ti bei verschiedenen Temperaturen gebildet haben. Im unteren Temperaturgebiet des gemäßigten parabelförmig mit der Zeit abklingenden Angriffs beobachtet man auch hier das bekannte Dreischichtengefüge, bestehend aus der  $\Gamma$ -,  $\delta_1$ - und  $\zeta$ -Schicht (*Bild 6a*). Im Temperaturgebiet des verstärkten Angriffs nach geradlinigem Zeitgesetz sind die Legierungsschichten weitgehend auseinandergerissen; man findet nur noch eine dünne fest am Untergrund haftende  $\delta_1$ -Schicht, an die sich ein Gemenge aus  $\delta_1$ -Kristallbruchstücken und gut ausgebildeten  $\zeta$ -Kristallen in einer Zinkgrundmasse anschließt (*Bild 6b*). Die  $\Gamma$ -Schicht fehlt hier. Im oberen Temperaturbereich des gemäßigten Angriffs nach



a)  $440^\circ, 1 \text{ h}$  200 : 1



b)  $500^\circ, 1 \text{ h}$  50 : 1



c)  $550^\circ, 1 \text{ h}$  200 : 1

Bilder 7a bis c. Gefüge der Eisen-Zink-Legierungsschichten bei einem Stahl mit  $4,99\%$  Ti

keit von der Temperatur aufgetragen. Die Kurven für den gleichen Titangehalt haben einen Höchstwert. Mit steigendem Titangehalt wird die Lage der Kurven zu höheren  $b$ -Werten verschoben. Die Temperatur des Höchstwertes,

parabelförmigem Zeitgesetz besteht die Legierungsschicht wieder aus einer dichten  $\Gamma$ - und  $\delta_1$ -Schicht (*Bild 6c*). Hier fehlt die  $\zeta$ -Schicht, da diese Phase bei diesen Temperaturen nicht mehr beständig ist. Bei Legierungen mit höherem

Titangehalt, in deren Gefüge  $Fe_2Ti$ -Ausscheidungen auftreten, werden diese kennzeichnenden Eisen-Zink-Legierungsschichten ebenfalls gebildet. Nur wird ihre Ausbildung



Bild 8. Grenzfläche zwischen Eisen und Legierungsschicht bei einem Stahl mit 4,99 % Ti

durch die Anwesenheit von  $Fe_2Ti$  gestört. So findet man nach einer Tauchzeit von einer Stunde bei  $440^\circ$  bei einer Legierung mit 4,99% Ti nur eine dickere  $\zeta$ -Schicht an der Oberfläche des Grundwerkstoffes (Bild 7a). Nach längeren Tauchzeiten bilden sich dann auch hier die  $\Gamma$ - und  $\delta_1$ -Schicht, so daß im unteren Temperaturbereich des gemäßigten parabelförmig mit der Zeit abklingenden Zinkangriffs das übliche Dreischichtengefüge,  $\Gamma$ -,  $\delta_1$ - und  $\zeta$ -Schicht, entsteht. Im Temperaturgebiet um  $500^\circ$  beobachtet man auch bei dieser Legierung auseinandergerissene Eisen-Zink-Legierungsschichten mit einer dünnen anhaftenden  $\delta_1$ -Schicht und dem sich anschließenden Gemenge von  $\delta_1$ -Bruchstücken und gut ausgebildeten  $\zeta$ -Kristallen in einer Zinkgrundmasse (Bild 7b). Bei noch höheren Temperaturen im oberen Gebiet des gemäßigten Angriffs nach parabelförmigem Zeitgesetz findet man dann wieder dichte Legierungsschichten, bestehend aus der  $\Gamma$ - und  $\delta_1$ -Schicht (Bild 7c). Als Besonderheit muß darauf hingewiesen werden, daß Teilchen von  $Fe_2Ti$  in den Eisen-Zink-Legierungsschichten vorhanden sind. Diese Verbindung wird offenbar vom Zink nicht oder nur sehr wenig angegriffen. Wie Bild 8 zeigt, geschieht der Angriff auf den Grundwerkstoff hier dadurch, daß die ferritische Grundmasse zwischen den  $Fe_2Ti$ -Anteilen von Zink herausgelöst wird. Die  $Fe_2Ti$ -Teilchen bleiben noch so lange mit dem Grundmetall verbunden, bis sie vollständig von den wachsenden Eisen-Zink-Legierungsschichten umgeben sind. Eine ähnliche Erscheinung tritt auch beim Angriff auf kohlenstoffhaltiges Eisen auf, wo die Zementitlamellen von Zink nur sehr langsam angegriffen werden<sup>7)</sup>.

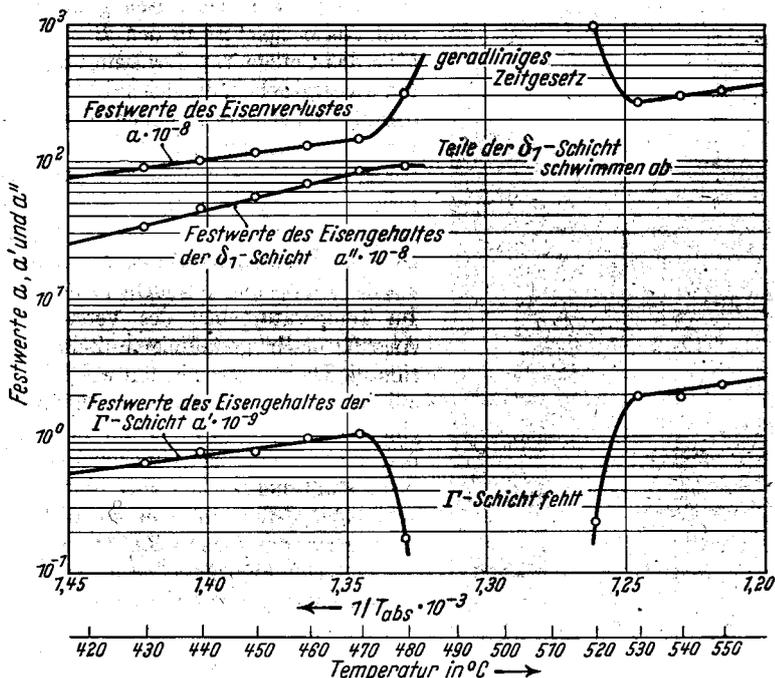


Bild 9a. Temperaturabhängigkeit der Festwerte des Eisenverlustes  $a$  und der Eisengehalte der  $\Gamma$ -Schicht  $a'$  und der  $\delta_1$ -Schicht  $a''$  bei einem Titangehalt von 0,48 %

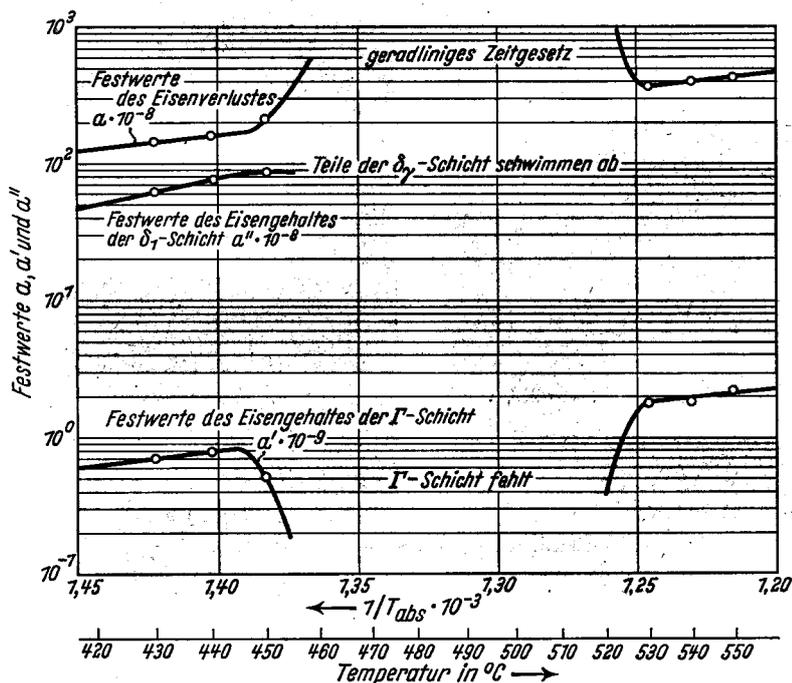


Bild 9b. Temperaturabhängigkeit der Festwerte des Eisenverlustes  $a$  und der Eisengehalte der  $\Gamma$ -Schicht  $a'$  und der  $\delta_1$ -Schicht  $a''$  bei einem Titangehalt von 4,99 %

Um einen weiteren Einblick in den Ablauf des Zinkangriffs zu erhalten, wurden auch bei dieser Untersuchung aus der Dicke der einzelnen Legierungsschichten, ihrem mittleren Eisengehalt und ihrer Dichte unter Berücksichtigung des gefundenen parabelförmigen Wachstumsgesetzes den Eisenverlustwerten entsprechende Festwerte für die Eisengehalte der  $\Gamma$ - und  $\delta_1$ -Schicht berechnet. Entsprechende Festwerte für die  $\zeta$ -Schicht konnten nicht ermittelt werden, da Teile dieser Schicht bei allen Temperaturen in das Zinkbad abschwimmen. Bei der  $\delta_1$ -Schicht mußte diese Berechnung auf die tieferen Temperaturen beschränkt werden, da bei höheren Temperaturen, wo sich die  $\zeta$ -Schicht nicht mehr bildet, auch ein Teil der  $\delta_1$ -Schicht in das Zinkbad abschwimmt. In den Bildern 9a und b sind als Beispiel diese Festwerte des Eisengehaltes  $a'$  und  $a''$  der  $\Gamma$ -Schicht und  $\delta_1$ -Schicht für Eisen mit 0,48 und 4,99% Ti in einem logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich sind die Eisenverlustwerte mit eingezeichnet. Die Bilder zeigen, daß auch diese Festwerte  $a'$  und  $a''$  auf durchgehenden Geraden liegen. Die Geraden der Eisenverlustwerte und der Festwerte  $a'$  des Eisengehaltes der  $\Gamma$ -Schicht verlaufen zueinander parallel. Die Geraden für die Festwerte  $a''$  der  $\delta_1$ -Schicht steigen dagegen stärker mit der Tem-

peratur an. Das bedeutet, daß auch bei Anwesenheit von Titan im Eisen die Größe des Gesamtangriffs in den beiden Bereichen des parabelförmigen Zeitgesetzes durch die Diffusion in der  $\Gamma$ -Schicht bestimmt wird. Dieser Schluß

Ebenso wie für die Eisenverlustwerte lassen sich auch aus den logarithmischen Geraden der Festwerte  $a'$  und  $a''$  nach den Gleichungen

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

zwei nur vom Titangehalt des Eisens abhängende temperaturunabhängige Festwerte  $A'$  und  $B'$  für die  $\Gamma$ -Schicht sowie  $A''$  und  $B''$  für die  $\delta_1$ -Schicht berechnen. Wie die Bilder 10 und 11 zeigen, fallen auch diese Werte mit steigendem Titangehalt ab. Auch hier beobachtet man bei geringen Titangehalten einen schnelleren Abfall der Festwerte  $A'$  und  $A''$ , während umgekehrt bei höheren Titangehalten  $B'$  und  $B''$  schneller abnehmen.

#### Zusammenfassung

Der Angriff eisengesättigter Zinkschmelzen auf Eisen wird durch einen Titangehalt im Eisen verstärkt. Ebenso wie beim Angriff auf Weicheisen erfolgt der Angriff auch bei titanhaltigem Eisen nach zwei verschiedenen Zeitgesetzen, einem parabelförmigen Zeitgesetz bei niedrigen und hohen Temperaturen sowie einem geradlinigen Zeitgesetz in dem dazwischenliegenden Temperaturgebiet um 500°. Dieses Temperaturgebiet wird durch Titan nach höheren und tieferen Temperaturen aufgeweitet. Die Größe des Angriffs wird in den Temperaturbereichen, wo das parabelförmige Zeitgesetz gilt, durch die Diffusion in der  $\Gamma$ -Schicht bestimmt.

\*

Diese Arbeit wurde mit Mitteln des Ministeriums für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen und aus dem Forschungsfonds des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

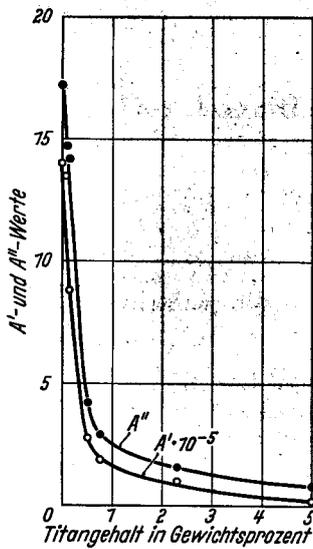


Bild 10.  $A'$ - und  $A''$ -Werte in Abhängigkeit vom Titangehalt

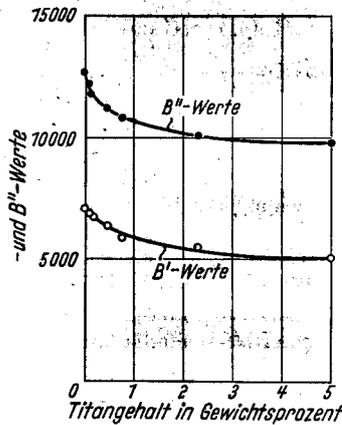


Bild 11.  $B'$ - und  $B''$ -Werte in Abhängigkeit vom Titangehalt

wird durch die Tatsache bestätigt, daß die  $\Gamma$ -Schicht in den beiden Übergangsbereichen von der einen zur anderen Angriffsart dünner ist.