

## Allgemeine Gesetzmäßigkeiten des Einflusses von Eisenbegleitern auf die Vorgänge beim Feuerverzinken

Von Dietrich Horstmann in Düsseldorf

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Abhandlung 867  
[Bericht Nr. 38 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken\*]]

*Zusammenfassende Darstellung des Einflusses verschiedener Begleitelemente im Eisen auf Art und Größe des Zinkangriffs auf Eisen. Gemeinsame Gesetzmäßigkeiten des Einflusses durch im  $\alpha$ -Eisen gelöste Elemente. Wirkung von heterogenen Ausscheidungen und von Phasenumwandlungen.*

In mehreren Veröffentlichungen<sup>1) bis 29)</sup> ist bereits der Einfluß der wichtigsten Eisenbegleiter auf Art und Größe des Zinkangriffs auf Stahl beschrieben worden. Durch diese weitgehenden Untersuchungen wurde es möglich, nunmehr allgemeingültige Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, die es gestatten, an Hand weniger Werkstoffkennzahlen die Größe des Zinkangriffs auf Stahl abzuschätzen.

### Angriff von Zink auf Reineisen

Der Angriff von Zinkschmelzen auf Reineisen ist dadurch gekennzeichnet, daß er bei verschiedenen Temperaturen nach unterschiedlichen Gesetzen abläuft<sup>1) bis 13)</sup>. Beobachtet man die Zunahme dieses Angriffs, die durch den Eisenverlust bestimmt werden kann, also aus dem Gewichtsunterschied von Proben vor dem Eintauchen in die Zinkschmelze und nach dem Ablösen der im Zinkbad auf der Eisenoberfläche gebildeten Eisen-Zink-Legierungsschichten, so findet man, daß im Temperaturgebiet vom Schmelzpunkt des Zinks bis 490 °C und bei Temperaturen über 520 °C ein parabelförmig mit der Zeit abklingendes Angriffsgesetz gilt. In dem dazwischen liegenden Temperaturbereich, also zwischen 490 und 520 °C, schreitet der Angriff dagegen geradlinig mit der Zeit fort (*Bild 1*). Der Wechsel von der einen zur anderen Angriffsart deutet sich dadurch an, daß in den beiden Übergangsgebieten ein stärkerer Angriff beobachtet wird, für den allerdings noch ein parabelförmig abklingendes Zeitgesetz gilt. Bei Reineisen erstrecken sich diese beiden Übergangsgebiete von 480 bis 490 °C und von 520 bis 530 °C. Das Temperaturgebiet des sehr starken, geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs ist in den Verzinkereien besonders gefürchtet, da dieser starke Angriff dazu führt, daß sich an der Oberfläche des zu verzinkenden Gutes sehr dicke, ungleichmäßige Eisen-Zink-Legierungsschichten bilden, die ein Abplatzen des Zinküberzuges vom Grundwerkstoff begünstigen. Auch werden dadurch eiserne Verzinkungswannen sehr schnell zerstört und große Mengen von sich am Boden der Wannen ansammelndem Hartzink gebildet.

Die Ursache für das Auftreten zweier Angriffsarten liegt in dem Gefügeaufbau der sich beim Einwirken von Zink auf Eisen an der Eisenoberfläche ausbildenden Eisen-Zink-Legierungsschichten begründet, der bei verschiedenen Temperaturen grundsätzlich unterschiedlich ist (*Bilder 2*

- \* Gebildet vom Verein Deutscher Eisenhüttenleute, der Fachvereinigung Draht e. V. und der Gesellschaft für Blechforschung e. V.
- <sup>1)</sup> Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 73 (1953) S. 659/65 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 573).
- <sup>2)</sup> Daniels, E. J.: J. Inst. Metals 46 (1931) S. 81/96.
- <sup>3)</sup> Grubitsch, H.: Angew. Chem. 48 (1935) S. 689/91.
- <sup>4)</sup> Pügel, W., E. Scheil u. R. Steinkhoff: Arch. Eisenhüttenwes. 9 (1935/36) S. 301/04.
- <sup>5)</sup> Scheil, E., u. H. Wurst: Z. Metallkde. 29 (1937) S. 224/29; 30 (1938) S. 47.
- <sup>6)</sup> Rutte, K.: Korrosion u. Metallschutz 20 (1944) S. 203/06.
- <sup>7)</sup> Bablik, H.: Das Feuerverzinken. Wien 1941.
- <sup>8)</sup> Bablik, H., F. Götzl u. R. Kukaczka: Korrosion u. Metallschutz 18 (1942) S. 222/26.
- <sup>9)</sup> Bablik, H., u. F. Götzl: Korrosion u. Metallschutz 17 (1941) S. 128/30.
- <sup>10)</sup> Bablik, H.: Korrosion u. Metallschutz 14 (1938) S. 168/72.
- <sup>11)</sup> Bablik, H., u. F. Götzl: Korrosion u. Metallschutz 14 (1938) S. 350/53.
- <sup>12)</sup> Grubitsch, H., u. F. Brückner: Korrosion u. Metallschutz 13 (1937) S. 254/60.
- <sup>13)</sup> Rowland, D. H.: Trans. Amer. Soc. Metals 40 (1948) S. 983/1011.
- <sup>14)</sup> Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 25 (1954) S. 215/19 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 595, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 9).
- <sup>15)</sup> Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 85/93 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 655, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 19).
- <sup>16)</sup> Musatti, I., u. A. La Falce: Metallurg. Ital. 28 (1936) S. 1/17.
- <sup>17)</sup> Bablik, H., F. Götzl u. R. Kukaczka: Korrosion u. Metallschutz 21 (1945) S. 1/9.
- <sup>18)</sup> Pügel, W.: Stahl u. Eisen 64 (1944) S. 101/05 (Werkstoffaussch. 639).
- <sup>19)</sup> Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 25 (1954) S. 527/33 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 616, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 13).
- <sup>20)</sup> Bablik, H., u. A. Merz: Metallwirtsch. 20 (1941) S. 1097/1100.
- <sup>21)</sup> Bablik, H., F. Götzl u. R. Kukaczka: Z. Metallkde. 40 (1949) S. 176/79.
- <sup>22)</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>23)</sup> Grubitsch, H.: DRP 617 765 vom 21. Jan. 1934; Österr. Pat. 142230.
- <sup>24)</sup> Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 26 (1955) S. 577/81 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 643, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 18).
- <sup>25)</sup> Derselbe: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 161/63 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 657, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 20).
- <sup>26)</sup> Derselbe: Arch. Eisenhüttenwes. 31 (1960) S. 405/10 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 853, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 36).
- <sup>27)</sup> Derselbe: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 231/33 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 661, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 21).
- <sup>28)</sup> Derselbe: Arch. Eisenhüttenwes. 29 (1958) S. 463/66 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 774, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 29).
- <sup>29)</sup> Derselbe: Arch. Eisenhüttenwes. 29 (1958) S. 731/35 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 795, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 32).

bis 4)<sup>1)</sup> 2) 4) 5) 7) 14). In den beiden Temperaturbereichen mit dem parabelförmigen Angriffsgesetz bilden sich fest am Eisenuntergrund haftende dichte Legierungsschichten, so daß der Angriff hier durch Diffusionsvorgänge bewirkt wird, die

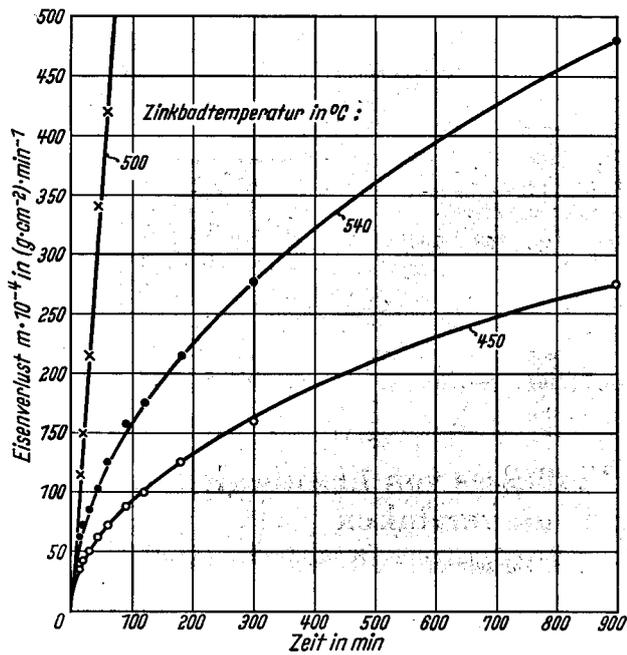


Bild 1  
Zeitabhängigkeit des Zinkangriffs bei verschiedenen Temperaturen

bis 490 °C, findet man am Eisen anliegend eine dünne Schicht der  $\Gamma$ -Phase, an die sich zur Zinkseite hin eine dickere  $\delta_1$ -Schicht anschließt, die nach innen keinen, nach außen einen palisadenartigen Kristallaufbau erkennen läßt. Den Abschluß der Legierungsschichten bildet bei diesen Temperaturen eine zusammenhängende  $\zeta$ -Schicht, aus der sich einzelne Kristalle lösen und in das Zinkbad abschwimmen (Bild 2). Im Temperaturbereich des geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs, also von 490 bis 520 °C, beobachtet man dagegen nur eine äußerst dünne, teilweise auch aufgerissene  $\delta_1$ -Schicht an der Eisenoberfläche, an die sich Schichten von mit Zink umgebenden  $\delta_1$ -Bruchstücken und gut ausgebildeten  $\zeta$ -Kristallen anschließen. Die  $\Gamma$ -Schicht fehlt in diesem Temperaturbereich (Bild 3). An der oberen Grenze dieses Gebietes fehlen häufig auch die gut ausgebildeten  $\zeta$ -Kristalle, und die Legierungsschicht besteht lediglich aus der  $\delta_1$ -Phase. Im oberen Temperaturgebiet mit dem parabelförmig mit der Zeit abklingenden Angriff, also bei Temperaturen über 520 °C, tritt dagegen wieder die am Eisen anliegende  $\Gamma$ -Schicht auf, an die sich die nach innen ungegliederte, nach außen palisadenartig aufgebaute  $\delta_1$ -Schicht anschließt, von der sich einzelne Kristalle lösen und abschwimmen. Die  $\zeta$ -Phase fehlt hier (Bild 4).

Die unterschiedliche Ausbildung der Eisen-Zink-Legierungsschichten bei verschiedenen Temperaturen ist durch eine bei 530 °C auftretende Phasenumwandlung zinkreicher Eisen-Zink-Legierungen und damit in Zusammenhang stehenden Vorgängen bei der Phasenneubildung bedingt<sup>14)</sup>.

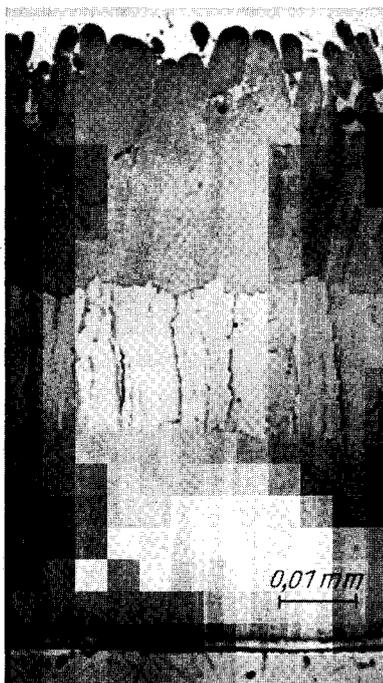


Bild 2  
Zinkbadtemperatur: 450 °C 1000 : 1



Bild 3  
500 °C 100 : 1

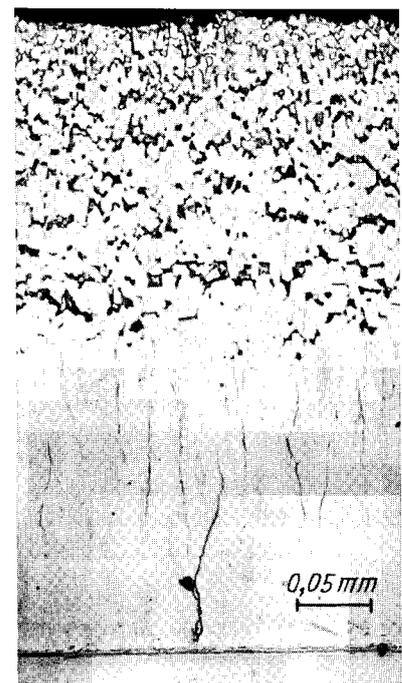


Bild 4  
540 °C 200 : 1

Bilder 2 bis 4. Gefüge der Eisen-Zink-Legierungsschichten bei verschiedenen Temperaturen; Tauchzeit 1 h

diese parabelförmige Zeitabhängigkeit bedingen (Bilder 2 und 4). Dagegen bilden sich in dem Temperaturgebiet des mit der Zeit geradlinig fortschreitenden Angriffs nur aufgelockerte, weitgehend von der Zinkschmelze durchsetzte Legierungsschichten, die nicht fest am Eisen haften. Dadurch tritt hier eine fast durch nichts gehemmte Auflösung des Eisens ein, die geradlinig mit der Zeit zunimmt (Bild 3). Weitere kennzeichnende Unterschiede des Gefüges der Legierungsschichten bestehen in ihrem Phasenaufbau. Im unteren Temperaturgebiet des Angriffs nach dem parabelförmigen Zeitgesetz, bei Reineisen vom Zinkschmelzpunkt

Kühlt man solche Legierungen von höheren Temperaturen ab, so bilden sich aus  $\delta_1$ -Kristallen und Zinkschmelze  $\zeta$ -Kristalle, die umgekehrt bei der Erwärmung beim Überschreiten von 530 °C in  $\delta_1$ -Kristalle und Schmelze zerfallen. Das Fehlen der  $\zeta$ -Kristalle in Zinküberzügen, die bei Temperaturen über 530 °C entstanden sind, erklärt sich daher zwangsläufig aus diesem Phasengleichgewicht bei 530 °C, da diese Kristalle bei höheren Temperaturen nicht mehr beständig sind. Aber auch bei tieferen Temperaturen erfolgt die Bildung der  $\zeta$ -Phase nur sehr langsam. Kühlt man eine zinkreiche Eisen-Zink-Legierung, die bei höheren Tem-

peraturen aus  $\delta_1$ -Kristallen und Schmelze besteht, auf 520 °C, also auf Temperaturen dicht unterhalb der Umsetzungstemperatur ab und hält sie dort 48 h, so haben sich nach dieser Haltezeit lediglich einige  $\zeta$ -Kristalle gebildet (Bild 5). Diese  $\zeta$ -Kristalle entstehen im Temperaturbereich von etwa 500 bis 530 °C unmittelbar aus der Schmelze und nicht, wie es die Umsetzung  $\delta_1$ -Kristalle + Schmelze =  $\zeta$ -Kristalle vorschreibt, in Berührung mit den  $\delta_1$ -Kri-

stallen, wodurch sich bei diesen Temperaturen keine zusammenhängenden Legierungsschichten ausbilden können.

Die gestatteten Gesetzmäßigkeiten bei beiden Angriffsarten gestatten die Größe des Angriffs in zeitunabhängigen, jedoch von der Temperatur und der Zusammensetzung des Stahles abhängenden Kennzahlen, den Eisenverlustwerten, darzustellen, die es ermöglichen, den nach einer beliebigen Zeit eintretenden Eisenverlust zu berechnen. Für diese Eisen-

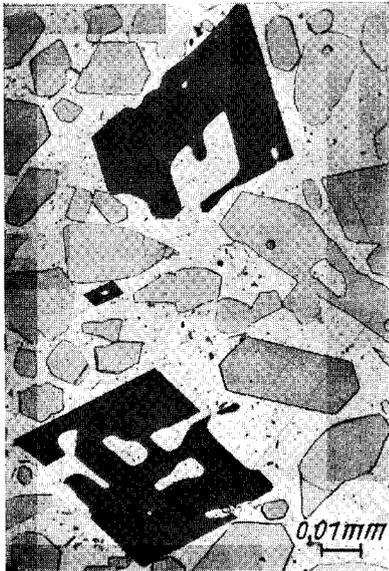


Bild 5. Umwandlung bei 520 °C  
 Haltezeit: 48 h



Bild 6. Umwandlung bei 480 °C  
 2 h

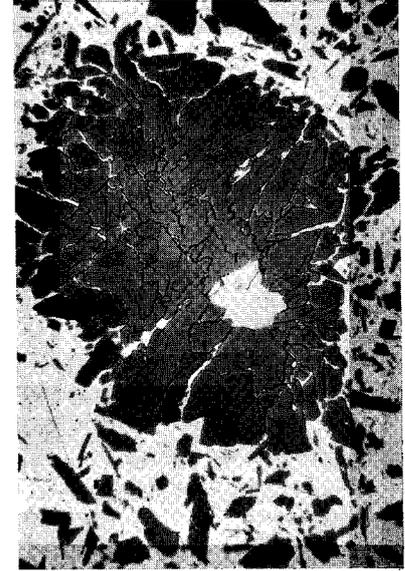


Bild 7. Umwandlung bei 470 °C  
 2 h

Bilder 5 bis 7. Umwandlung der  $\delta_1$ -Phase bei verschiedenen Unterkühlungen ( $\zeta$ -Kristalle dunkel,  $\delta_1$ -Kristalle mittelgrau, Zinkgrundmasse hell; 500:1)

stallen. Erst bei Temperaturen unter 500 °C erfolgt auch eine, zunächst langsame, mit steigender Unterkühlung zunehmende  $\zeta$ -Bildung am  $\delta_1$ -Kristall (Bilder 6 und 7). Das Fehlen der  $\zeta$ -Kristalle in Zinküberzügen, die bei Temperaturen zwischen 500 und 530 °C entstanden sind, und das Auftreten von nur wenigen  $\zeta$ -Kristallen in zwischen 490 und 500 °C entstandenen Zinküberzügen erklärt sich aus der erschwerten Bildung der  $\zeta$ -Phase bei diesen Temperaturen. Im Zinküberzug nimmt die Zahl der vorhandenen  $\zeta$ -Kristalle von 500 °C abwärts mit zunehmender Unterkühlung zunächst bis etwa 460 °C sehr schnell und dann nur noch wenig zu (Bild 8). Fehlt eine zusammenhängende  $\zeta$ -Schicht durch eine zu geringe Bildungsgeschwindigkeit, so entsteht aber bei Temperaturen zwischen 490 und 530 °C durch die unmittelbare Berührung von  $\delta_1$ -Kristallen mit der Zinkschmelze ein Ungleichgewicht, das dazu führt, daß die  $\delta_1$ -Schicht durch Anschmelzen weitgehend auseinanderreißt. Deshalb kann sich keine  $\Gamma$ -Schicht am Eisenuntergrund ausbilden, da hierfür eine bestimmte Dicke einer zusammenhängenden  $\delta_1$ -Schicht notwendig ist, die sie von der Schmelze trennt. Das Auftreten zweier Angriffsarten ist also letzten Endes auf die bei der Bildung der  $\zeta$ -Kristalle bei geringen Unterkühlungen auftretenden Verzögerungen zurückzu-

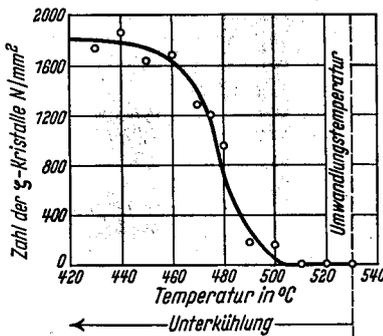


Bild 8. Zahl der im Zinküberzug bei verschiedenen Temperaturen vorhandenen  $\zeta$ -Kristalle (Meßstrecke 1 mm, Tauchzeit 1 h)

führung zunächst bis etwa 460 °C sehr schnell und dann nur noch wenig zu (Bild 8). Fehlt eine zusammenhängende  $\zeta$ -Schicht durch eine zu geringe Bildungsgeschwindigkeit, so entsteht aber bei Temperaturen zwischen 490 und 530 °C durch die unmittelbare Berührung von  $\delta_1$ -Kristallen mit der Zinkschmelze ein Ungleichgewicht, das dazu führt, daß die  $\delta_1$ -Schicht durch Anschmelzen weitgehend auseinanderreißt. Deshalb kann sich keine  $\Gamma$ -Schicht am Eisenuntergrund ausbilden, da hierfür eine bestimmte Dicke einer zusammenhängenden  $\delta_1$ -Schicht notwendig ist, die sie von der Schmelze trennt. Das Auftreten zweier Angriffsarten ist also letzten Endes auf die bei der Bildung der  $\zeta$ -Kristalle bei geringen Unterkühlungen auftretenden Verzögerungen zurückzu-

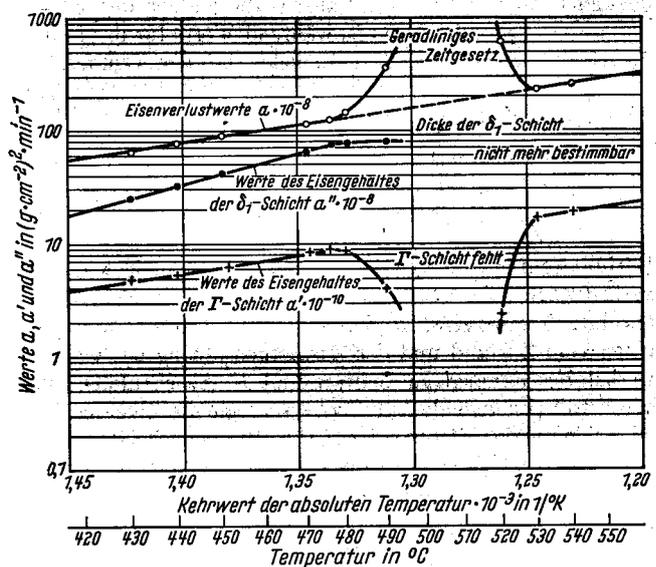


Bild 9. Temperaturabhängigkeit der Werte  $a$ ,  $a'$  und  $a''$  bei Reineisen

verlustwerte  $a$  für den Angriff nach dem parabelförmigen Zeitgesetz und  $b$  für den Angriff nach dem geradlinigen Zeitgesetz gelten in Anlehnung an die Diffusions- und Lösungsgesetze die Gleichungen

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

worin  $m$  den nach der Zeit  $t$  eintretenden Eisenverlust darstellt. Die Eisenverluste  $a$  werden, abgesehen von den Störungen in den beiden Übergangsbereichen, mit zunehmender Temperatur größer (Bild 9); die Eisenverlustwerte  $b$  durchlaufen dagegen einen Höchstwert, der bei Reineisen bei 500 °C liegt (Bild 10).

Da bei richtiger Temperaturführung von Verzinkungsbädern die Badtemperatur im unteren Bereich des parabelförmig mit der Zeit abklingenden Angriffs liegen sollte, ist für den Verzinkungsbetrieb eine auch von der Temperatur unabhängige Kennzeichnung des Angriffs in diesem Bereich besonders wichtig, um eine Berechnung des Angriffs bei verschiedenen Betriebstemperaturen zu ermöglichen. Eine solche von der Temperatur unabhängige Kennzeichnung des Angriffs nach dem parabelförmigen Zeitgesetz ist dadurch gegeben, daß die nur von der Zeit unabhängigen Eisenverlustwerte *a*, wie Bild 9 zeigt, auf einer Geraden liegen, wenn man sie in einem logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur

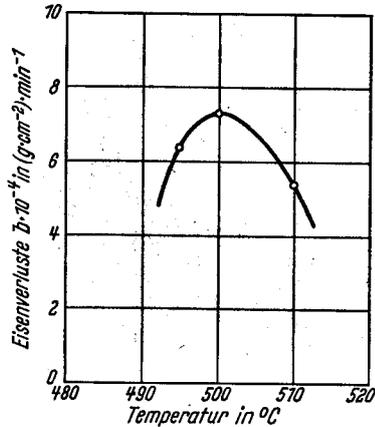


Bild 10. Temperaturabhängigkeit der Eisenverlustwerte *b* bei Reineisen

aufträgt. Diese Gesetzmäßigkeit gilt für beide Temperaturgebiete des parabelförmig mit der Zeit abklingenden Angriffs, was sich dadurch ausdrückt, daß die Eisenverlustwerte in beiden Gebieten auf der gleichen Geraden liegen. Dies kann dadurch erklärt werden, daß die  $\Gamma$ -Schicht den bei dem Angriff wirksamen Diffusionsablauf steuert, was dadurch belegt wird, daß ähnlich den Eisenverlustwerten berechnete Werte für die in der  $\Gamma$ -Schicht enthaltenen Eisenmengen ebenfalls auf einer Geraden liegen, die zu der der Eisenverlustwerte parallel verläuft, während Werte für das in der  $\delta_1$ -Schicht enthaltene Eisen schneller mit der Temperatur ansteigen (Bild 9). Für die logarithmische Gerade der Eisenverlustwerte gilt die Gleichung

$$a = a_0 \cdot e^{-\frac{U}{RT}}$$

Darin bedeuten *a* die von der Temperatur abhängigen Eisenverlustwerte, *e* die Basis der natürlichen Logarithmen, *T* die absolute Temperatur, *R* die allgemeine Gaskonstante, *a*<sub>0</sub> einen vom Zustand und der Zusammensetzung des Grundwerkstoffes abhängigen Beiwert und *U* die ebenfalls vom Werkstoff abhängende Aktivierungsenergie des Zinkangriffs. Die beiden werkstoffabhängigen Größen betragen bei Reineisen *a*<sub>0</sub> = 1,78 · 10<sup>-2</sup> (g · cm<sup>-2</sup>)<sup>2</sup> · min<sup>-1</sup> und *U* = 14250 cal/mol. Mit diesen Werten ergibt sich nach einer bestimmten Zeit *t*, gemessen in min, bei einer bestimmten Temperatur *T*, gemessen in °C, bei Reineisen ein Eisenverlust von

$$m = t \cdot \sqrt{1,78 \cdot 10^{-2} \cdot 2,718^{-\frac{14250}{1,986 \cdot (T + 273)}}} \text{ g/cm}^2.$$

Für den geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriff läßt sich eine solche allgemeine Gleichung leider nicht aufstellen. Hier wirkt ein das Auflösen bei Temperaturerhöhung beschleunigender Einfluß einem anderen entgegen, der durch die erschwerte  $\zeta$ -Kristallbildung und das damit verbundene Anschmelzen der  $\delta_1$ -Schicht bedingt ist. Die beiden Einflüsse führen zusammen zu einem in Bild 10 dargestellten Höchstwert des Angriffs bei einer bestimmten Temperatur.

### Veränderung des Zinkangriffs durch Eisenbegleiter

Durch Begleitelemente im Eisen und durch Legierungsstoffe in der Zinkschmelze, die hier jedoch nicht berücksichtigt werden sollen, wird die Art des Zinkangriffs grundsätzlich nicht verändert<sup>15)</sup> bis <sup>20)</sup>. Auch bei Anwesenheit von Eisenbegleitern treten die beim Reineisen beobachteten beiden Angriffsarten auf; der Angriff nach dem parabel-

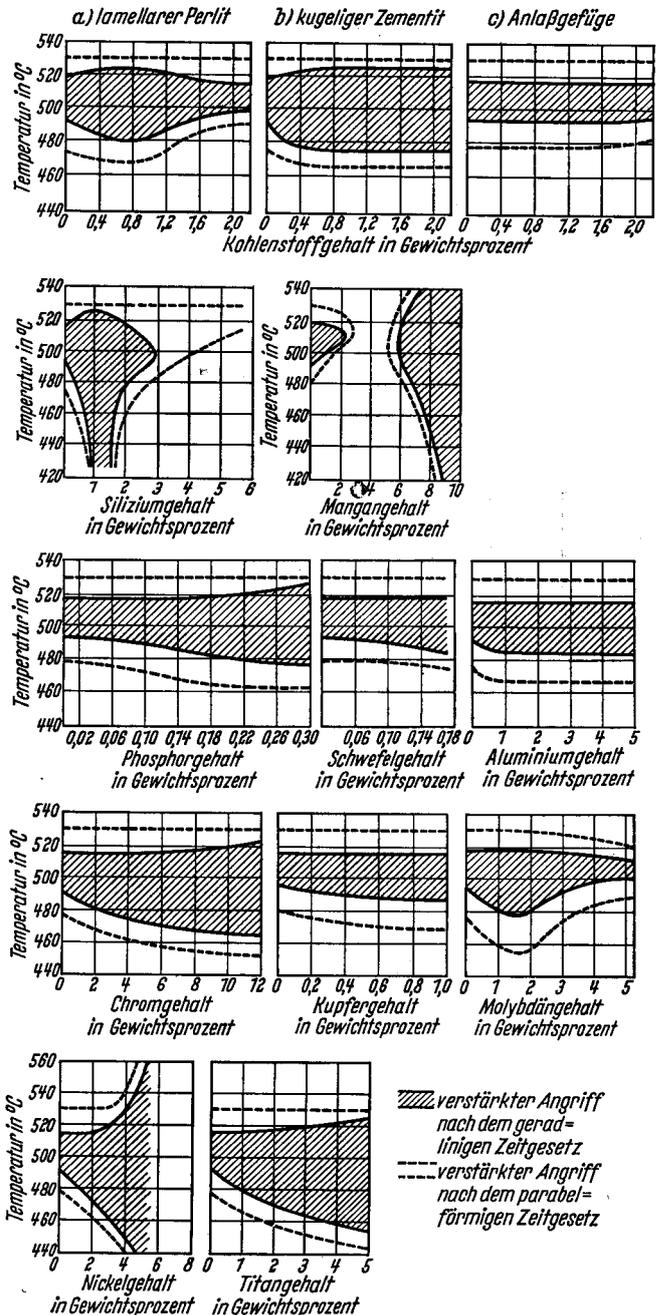


Bild 11. Veränderung der Temperaturgebiete der beiden Angriffsarten bei Anwesenheit von Legierungselementen

förmigen und der Angriff nach dem geradlinigen Zeitgesetz, wenn man davon absieht, daß durch ein Verschieben der Temperaturgrenzen dieser beiden Angriffsarten das Gebiet der einen Art so weit ausgedehnt werden kann, daß das der anderen dadurch verschwindet. Da das Temperaturgebiet des sehr starken, geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs beim Feuerverzinken besonders ungünstig in Erscheinung tritt, ist die Kenntnis seiner Grenzen bei Anwesenheit von Begleitelementen besonders wichtig. In Bild 11 ist die Verschiebung dieser Grenzen für die wichtigsten Stahlbegleiter in Abhängigkeit von ihrem Gehalt

wiedergegeben. Man sieht, daß, wenn diese Begleiter in Form heterogener Ausscheidungen vorhanden sind, wie zum Beispiel beim Kohlenstoff als Zementit, nicht nur der Gehalt, sondern auch die Ausscheidungsform einen Einfluß auf die Veränderung der Ausdehnung dieser Temperaturgebiete hat. Der sehr unterschiedliche Einfluß der Stahlbegleiter auf das Ausdehnen des Temperaturgebietes mit geradlinig mit der Zeit fortschreitendem Angriff dürfte darauf zurückzuführen sein, daß einerseits die Stärke des Angriffs verändert und andererseits auch die Bildungsmöglich-

keiten einer zusammenhängenden ζ-Schicht durch Begleitelemente beeinflusst wird.

Im einzelnen zeigt Bild 11, daß das Temperaturgebiet des Angriffs nach dem geradlinigen Zeitgesetz durch Kohlenstoff<sup>4) 5) 7) 15) 16) 17) 18)</sup>, dem wichtigsten Stahlbegleiter mit steigendem Gehalt, zunächst etwas ausgedehnt wird, so daß es bei etwa 0,8 bis 0,9% C von 480 bis 525°C reicht, wenn der Kohlenstoff in Form von lamellarem Perlit gebunden ist. Bei höheren Kohlenstoffgehalten tritt in diesem Falle wieder eine Verengung ein. Bei Anwesenheit von kugeligem Zementit

Tafel 1.

Eisenverluste  $a \cdot 10^{-4}$  in  $(g \cdot cm^{-2}) \cdot min^{-1}$  und  $b \cdot 10^{-4}$  in  $(g \cdot cm^{-2}) \cdot min^{-1}$  (Zahlenangaben in der Tafel in Kursiv) für verschiedene Gehalte an Begleitelementen bei verschiedenen Temperaturen

Elemente	Gehalt %	Temperatur °C													
		430	440	450	460	470	480	490	500	510	520	530	540	550	
Reineisen		64	77	87	—	117	144	363	7,3	5,4	626	236	257	—	
C <sup>1)</sup>	0,04	—	84	—	116	126	187	618	7,3	5,5	884	263	286	345	
	0,11	—	120	—	164	185	322	6,9	7,6	1109	358	413	469		
	0,22	—	—	—	232	256	365	7,2	6,3	5,4	588	624	700		
	0,47	—	464	495	576	950	3623	7,7	8,6	6,3	1064	1223	1212		
	0,88	—	2625	3058	3289	8600	7,2	8,1	10,4	9,8	8,4	5105	5928	6017	
	0,96	—	1395	1868	—	2586	8273	7,4	9,3	8,9	7,8	3751	4059	4458	
	1,36	—	427	509	596	—	880	1490	8,5	5,6	4755	1976	2504	2732	
2,08	—	121	153	—	257	326	784	7,3	5,3	2432	1045	1170	1543		
C <sup>2)</sup>	0,88	—	1336	1452	1510	3340	5,2	7,4	9,2	8,8	5,9	2584	2800	3046	
	1,38	—	2924	3215	3304	6800	6,7	8,9	10,3	9,8	7,2	5052	5375	5806	
	2,08	—	1742	1920	2200	4414	7,1	9,4	11,1	10,9	7,9	4614	5068	5418	
C <sup>3)</sup>	0,47	—	79	—	112	125	175	543	9,4	7,3	928	276	323	369	
	0,88	—	85	—	125	150	221	978	11,7	8,8	—	374	417	498	
	1,38	—	97	114	—	169	248	—	12,6	9,7	1234	435	486	564	
2,08	—	113	142	162	201	236	341	13,1	10,1	—	543	650	732		
Si	0,08	69	77	89	—	117	219	2,7	8,9	7,5	883	241	271	296	
	0,14	73	83	—	107	128	345	6,0	10,8	8,5	—	247	269	305	
	0,20	78	88	99	—	171	462	7,7	12,5	9,2	—	266	277	313	
	0,31	80	94	—	124	164	588	12,3	16,3	13,6	5,9	270	282	320	
	0,54	95	107	131	500	4,3	13,0	17,6	19,6	17,2	8,5	306	316	360	
	0,75	113	187	7,2	—	18,6	21,9	24,4	24,9	23,5	19,4	338	358	416	
	0,94	4,6	10,9	—	—	23,9	26,7	28,3	28,4	27,0	23,0	415	426	466	
	1,45	6,7	13,7	18,7	—	26,0	28,2	29,4	29,8	28,0	23,8	399	430	465	
	1,85	96	109	124	201	631	5,3	10,4	11,5	10,0	9,04	284	293	320	
	4,86	68	74	82	—	100	107	125	132	152	220	167	183	204	
	Mn	0,16	73	—	95	107	—	143	350	6,8	5,6	720	251	287	—
0,26		77	—	105	119	—	155	342	5,9	5,7	722	266	300	—	
0,55		100	—	134	138	—	185	261	5,4	6,1	847	325	351	—	
0,80		112	—	158	167	—	219	280	3,6	6,1	919	373	439	—	
1,36		160	—	199	226	—	288	302	413	6,4	890	475	493	—	
1,69		189	—	232	274	—	—	350	423	6,4	970	522	591	—	
4,09		144	—	178	192	—	—	280	299	319	361	378	445	—	
6,57		368	—	465	564	609	3554	4,5	8,2	8,6	7,6	2734	1285	—	
9,29		4,8	—	10,9	12,3	13,7	—	14,7	14,9	14,7	—	17,9	8,0	—	
P		0,046	—	101	117	135	145	237	537	12,2	7,6	731	288	321	384
	0,068	—	109	125	—	155	258	10,6	14,0	10,3	745	306	355	407	
	0,108	—	132	159	174	220	542	12,8	16,3	12,3	873	378	414	476	
	0,263	—	202	223	256	420	9,5	15,8	17,7	15,4	7,0	522	569	649	
S	0,048	—	80	89	101	120	152	547	8,1	5,7	670	231	262	304	
	0,103	—	81	90	103	124	159	6,4	9,2	6,1	737	244	274	319	
	0,115	—	81	93	106	124	163	7,3	9,6	6,7	821	250	280	327	
Al	0,12	—	81	93	106	110	162	510	7,7	5,7	671	248	273	305	
	0,42	—	92	112	124	138	240	6,2	9,1	6,6	720	267	305	336	
	0,81	—	118	136	150	179	391	7,6	10,2	7,7	980	324	347	402	
	4,90	—	69	80	88	111	304	5,8	8,7	6,3	584	203	212	247	
Cr	0,19	—	79	90	101	120	154	5,1	7,6	5,7	673	242	264	291	
	0,51	—	84	95	112	124	163	6,7	8,1	6,3	710	248	266	302	
	0,74	—	97	104	122	136	213	7,7	8,9	7,1	835	259	290	317	
	1,06	—	108	128	141	155	285	8,7	9,8	8,3	898	296	334	353	
	2,78	—	141	157	179	241	7,2	—	11,1	9,8	956	356	381	415	
	5,30	—	163	180	210	406	9,5	17,8	12,3	11,3	1024	385	419	460	
	11,60	—	182	196	321	7,6	11,3	12,7	13,1	12,4	9,9	424	454	496	
Cu	0,14	—	80	89	108	119	175	609	7,6	5,8	652	243	270	292	
	0,45	—	94	106	117	135	241	5,2	8,1	6,4	738	268	299	320	
	0,91	—	122	132	153	195	590	5,9	9,3	7,3	961	292	314	341	
Mo	0,43	69	78	93	105	123	433	5,1	7,7	5,7	720	243	268	300	
	0,73	76	91	102	116	144	760	6,3	8,4	6,1	936	252	280	316	
	1,64	84	96	109	130	262	4,2	9,6	11,1	6,5	1097	260	289	317	
	2,95	74	85	93	105	117	155	475	7,9	5,2	208	212	233	270	
	5,25	66	73	81	93	97	112	184	6,6	4,7	160	178	183	204	
Ni	0,30	—	98	108	120	137	221	5,3	7,6	6,1	821	281	321	334	
	0,61	—	122	135	163	179	339	6,4	7,9	6,7	983	348	365	408	
	1,19	—	242	276	309	517	4,7	7,3	8,7	7,4	1231	612	652	700	
	2,89	—	325	364	478	4,6	7,8	9,1	9,3	8,1	1560	739	794	891	
	5,11	—	4,1	6,2	8,5	9,9	11,2	11,6	11,4	10,7	9,6	7,8	5,9	—	
	10,50	—	5,2	8,3	10,5	11,8	12,9	13,3	13,0	12,4	11,0	9,6	7,7	—	
Ti	0,07	67	78	90	105	118	160	4,9	7,8	5,7	721	239	268	297	
	0,14	73	84	94	109	126	179	5,4	8,9	6,1	989	250	289	308	
	0,48	93	102	118	132	148	312	9,3	11,7	7,1	920	281	310	341	
	0,74	101	121	132	147	180	660	13,3	14,7	8,5	984	295	338	358	
	2,31	132	146	162	294	3,4	13,6	17,8	16,9	13,2	1098	343	361	417	
	4,99	145	162	210	3,2	12,8	17,7	19,7	18,2	14,3	7,6	368	401	430	

1) Lamellarer Perlit. — 2) Kugeliges Zementit. — 3) Anlaßgefüge.

wird dieses Temperaturgebiet ebenfalls um etwa den gleichen Betrag aufgeweitet, ohne daß jedoch bei sehr hohen Kohlenstoffgehalten wieder eine Verengung eintritt. Bei Anlaßgefügen findet man keine Aufweitung, bei sehr hohen Gehalten dagegen eine geringfügige Einschnürung. Silizium weitet das Temperaturgebiet mit geradlinig mit der Zeit ansteigendem Angriff sehr nach tieferen Temperaturen hin aus<sup>6) 17) 19) bis 21)</sup>. Zwischen 0,9 und 1,6% Si reicht es bis zum Zinkschmelzpunkt, doch tritt mit weiter ansteigendem Siliziumgehalt wieder eine Einengung und schließlich bei etwa 3% Si ein vollständiges Abschnüren dieser Angriffsart ein. Mangan bewirkt ebenfalls eine Abschnürung dieses Gebietes<sup>5) 22) 23)</sup>. Zwischen 2 und 6% Mn tritt ein Angriff nach dem geradlinigen Zeitgesetz nicht mehr auf. Bei höheren Mangangehalten beobachtet man wieder ein Auftreten dieser Angriffsart, die sich von etwa 8% Mn über das ganze untersuchte Temperaturgebiet erstreckt. Es ist anzunehmen, daß das erneute Auftreten der Angriffsform mit Umwandlungsvorgängen in Verbindung steht, die bei den betrachteten Mangangehalten in diesem Temperaturgebiet ablaufen. Phosphor, Schwefel, Aluminium, Chrom und Kupfer verursachen eine mehr oder weniger starke Aufweitung dieses Temperaturgebietes mit steigendem Gehalt<sup>4) 5) 17) 24) 25) 26) 27)</sup>. Durch Molybdänzusätze zum Eisen wird der Bereich mit dem geradlinig mit der Zeit ansteigenden Angriff ebenfalls zunächst aufgeweitet, so daß er sich bei etwa 1,5% Mo von 480 bis 520°C erstreckt, bei noch höheren Molybdängehalten tritt dann aber wieder eine Einengung ein, die dazu führt, daß bei Gehalten über 5% Mo dieser Angriff nur noch zwischen 500 und 510°C beobachtet wird<sup>4) 28)</sup>. Nickel führt zu einer sehr starken Aufweitung des Temperaturgebietes dieser Angriffsart, die bei Gehalten von über 5% in dem untersuchten Temperaturbereich nur noch auftritt<sup>26)</sup>. Auch hier ist, wie beim Mangan, anzunehmen, daß diese Erscheinung mit Umwandlungsvorgängen in Verbindung steht. Titan bewirkt eine Aufweitung bis auf einen Temperaturbereich von 460 bis 520°C bei einem Gehalt von 5%<sup>17) 29)</sup>.

Aber nicht nur die Ausdehnung der Temperaturgebiete der beiden Angriffsarten wird durch Begleitelemente verändert, sondern auch die Größe des Angriffs nach beiden Angriffsarten. In *Tafel 1* sind die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Eisenverlustwerte *a* für den Angriff nach dem parabelförmigen Zeitgesetz und *b* für den Angriff nach dem geradlinigen Zeitgesetz für die untersuchten Eisenlegierungen zusammengestellt. Man sieht an diesen Zahlenangaben, daß der Angriff nach beiden Gesetzen durch den Legierungszusatz zum Teil recht erheblich verstärkt wird. Bemerkenswert ist weiter, daß bei einigen Begleitelementen, so bei Kohlenstoff, Silizium, Mangan, Aluminium und Molybdän, zunächst der Angriff verstärkt, bei höheren Gehalten aber wieder die Angriffsgeschwindigkeit vermindert wird. Bei bestimmten Gehalten an Silizium, Aluminium und Molybdän ist diese Abnahme sogar so groß, daß die Eisenverlustwerte bis unter die Werte für Reineisen gedrückt werden, der Angriff auf diese Legierungen also geringer ist als der auf Reineisen. Diese Veränderung des Zinkangriffs durch Legierungselemente ist darauf zurückzuführen, daß sie, wenn sie mit dem  $\alpha$ -Eisen Mischkristalle bilden, die Bindungen des Eisengitters beeinflussen, oder, wenn sie in Form heterogener Ausscheidungen vorliegen, die Angriffsfläche durch Bildung neuer innerer Oberflächen vergrößern. Auch bei den Angriffstemperaturen mögliche Phasenumwandlungen können durch Einwirken auf die Diffusion des Eisens die Angriffsgeschwindigkeit ändern.

Wie beim Reineisen liegen die Eisenverlustwerte *a* für den Angriff nach dem parabelförmigen Zeitgesetz, abgesehen

von denen in den beiden Übergangsbereichen von der einen zur anderen Angriffsart, die größer sind, auf durchgehenden Geraden, wenn man sie in einem logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur aufträgt; denn auch bei Anwesenheit von Legierungselementen im Stahl wird die Angriffsgeschwindigkeit in diesen Temperaturbereichen von der Diffusion in der *F*-Schicht

Tafel 2. Angriffskennzahlen für den Angriff nach dem parabelförmigen Zeitgesetz bei verschiedenen Legierungsgehalten

Element	Gehalt in Gew.-%	Gehalt in Atom-%	Eisenverlustwert $a \cdot 10^{-3} (g \cdot cm^{-2}) \cdot min^{-1}$ bei 440°C	Eisenverlustwert $a \cdot 10^{-3} (g \cdot cm^{-2}) \cdot min^{-1}$ bei 540°C	Wert $b_a \cdot 10^{-3} (g \cdot cm^{-2}) \cdot min^{-1}$	Aktivierungsenergie <i>U</i> cal/mol	$\sqrt{t/a}$	$\Delta \sqrt{t/a} / c$	$\Delta U/c$
Reineisen			76	262	1,78	14250	7,49	—	—
C <sup>1)</sup>	0,04	—	84	285	1,73	14070	—	—	—
	0,11	—	125	402	1,67	13450	—	—	—
	0,22	—	198	599	1,60	12750	—	—	—
	0,47	—	464	1230	1,28	11220	—	—	—
	0,88	—	2800	5750	0,97	8290	—	—	—
	0,96	—	1400	4060	8,04	12260	—	—	—
C <sup>2)</sup>	1,38	—	423	2500	793,30	20460	—	—	—
	2,08	—	120	1175	136,44	26270	—	—	—
	0,88	—	1330	2800	0,56	8570	—	—	—
C <sup>3)</sup>	1,38	—	2920	5375	0,42	7030	—	—	—
	2,08	—	1740	5070	10,39	12310	—	—	—
	0,47	—	81	323	6,20	15930	—	—	—
Si	0,88	—	86	420	34,20	18260	—	—	—
	1,38	—	94	496	75,14	19150	—	—	—
	2,08	—	112	650	185,32	20250	—	—	—
	0,08	0,16	78	264	1,57	14040	7,97	2,98	1310
	0,14	0,28	82	273	1,45	13850	8,31	2,93	1430
	0,20	0,40	87	285	1,35	13660	8,62	2,81	1480
Mn	0,31	0,62	91	291	1,16	13390	9,29	2,90	1390
	0,54	1,07	107	324	0,87	12760	10,70	3,00	1390
	0,75	1,48	127	364	0,66	12120	12,28	3,23	1440
	0,94	1,85	154	430	0,65	11820	12,40	2,65	1310
	1,45	2,85	162	430	0,45	11240	14,86	2,58	1060
	1,85	3,62	112	292	0,27	11030	19,22	3,24	890
	4,86	9,23	74	182	0,11	10360	29,97	1,35	420
	0,16	0,16	83	277	1,49	13880	8,18	4,30	2310
	0,26	0,26	90	294	1,36	13630	8,57	4,14	2380
	0,55	0,56	114	350	1,04	12920	9,80	4,12	2380
P	0,80	0,81	145	420	0,83	12250	11,01	4,34	2470
	1,36	1,38	182	493	0,60	11470	12,90	3,92	2010
	1,69	1,72	223	583	0,55	11070	13,47	3,47	1850
	4,09	4,16	168	426	0,32	10710	17,57	2,46	870
	6,57	6,67	409	1285	4,51	13180	4,71	0,42	160
	0,046	0,083	96	321	1,76	13900	7,55	0,64	4220
S	0,068	0,123	107	353	1,75	13740	7,55	0,47	4150
	0,108	0,195	131	420	1,70	13420	7,67	0,88	4260
	0,263	0,473	196	595	1,63	12790	7,82	0,70	3090
Al	0,048	—	78	267	1,73	14170	—	—	—
	0,103	—	81	274	1,63	14030	—	—	—
	0,115	—	83	279	1,58	13960	—	—	—
	0,12	0,25	81	274	1,63	14030	7,84	1,39	880
Cr	0,42	0,86	94	303	1,28	13480	8,85	1,58	900
	0,81	1,66	118	356	0,94	12710	10,34	1,72	930
	4,90	9,64	68	220	0,95	13520	10,26	0,28	80
	0,19	0,20	79	264	1,44	13890	8,34	4,42	1800
Cu	0,51	0,55	85	269	0,99	13260	10,03	4,62	1800
	0,74	0,79	96	290	0,77	12730	11,41	4,95	1920
	1,06	1,14	113	325	0,61	12160	12,84	4,69	1830
	2,78	2,98	140	382	0,49	11560	14,29	2,28	900
	5,30	5,67	161	420	0,39	11040	15,99	1,50	570
	11,60	12,35	181	454	0,32	10590	17,69	0,83	300
Mo	0,14	—	81	272	1,53	13950	—	—	—
	0,45	—	94	298	1,11	13280	—	—	—
	0,91	—	110	314	0,56	12080	—	—	—
	0,43	0,25	82	266	1,17	13550	9,24	6,98	2800
	0,73	0,43	91	282	0,90	13020	10,56	7,14	2860
Ni	1,64	0,96	99	284	0,52	12130	13,86	6,63	2210
	2,95	1,74	87	235	0,28	11440	18,88	6,54	1610
	5,25	3,12	73	185	0,14	10230	26,71	6,16	1290
	0,30	0,29	98	317	1,37	13520	8,55	3,64	2520
Ti	0,61	0,58	121	368	1,02	12810	9,88	4,12	2480
	1,19	1,13	244	652	0,72	11320	11,78	3,79	2590
	2,89	2,75	321	798	0,53	10490	13,77	1,92	1370
	0,07	0,08	79	267	1,58	14020	7,97	5,93	2880
	0,14	0,16	83	275	1,41	13790	8,43	5,82	2880
Ti	0,48	0,56	106	317	0,78	12610	11,31	6,81	2930
	0,74	0,86	118	334	0,56	11980	13,40	6,87	2640
	2,31	2,68	145	375	0,33	10940	17,45	3,72	1240
	4,99	5,77	162	400	0,25	10410	19,93	2,16	670

<sup>1)</sup> Lamellarer Perlit. — <sup>2)</sup> Kugeliger Zementit. — <sup>3)</sup> Anlaßgefüge.

gesteuert. Für eine temperaturunabhängige Kennzeichnung des Angriffs kann also auch hier die Gleichung

$$a = a_0 \cdot e^{-\frac{U}{RT}}$$

angesetzt werden, die sich nur dadurch von der für das Reineisen unterscheidet, daß  $a_0$  und  $U$  für jeden Gehalt an einem Legierungselement andere Werte annehmen. Die

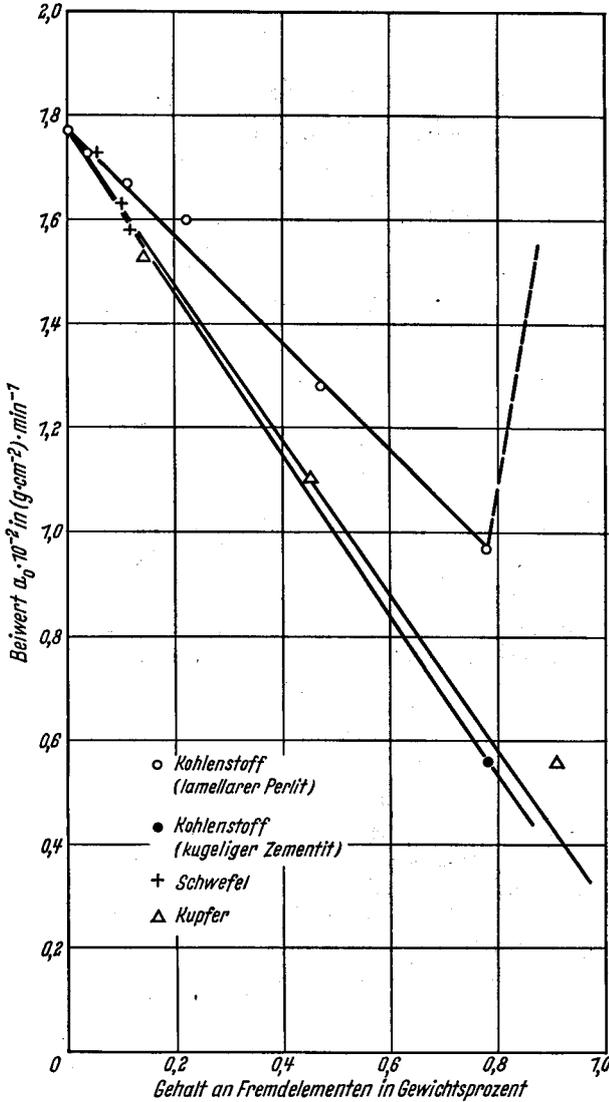


Bild 12. Abhängigkeit der  $a_0$ -Werte vom Legierungsgehalt des Stahles

sich aus dem verschiedenen Verlauf der logarithmischen Geraden für die verschiedenen Gehalte der untersuchten Legierungselemente ergebenden Werte für den Beiwert  $a_0$  und die Aktivierungsenergie  $U$  sind in *Tafel 2* zusammengestellt. Die der Berechnung zugrunde liegenden Werte für die Eisenverlustwerte  $a$  bei 440 und 540 °C sind in dieser *Tafel* mit angegeben. Man sieht, daß in fast allen Fällen sowohl der Beiwert  $a_0$  als auch die Aktivierungsenergie  $U$  mit steigendem Gehalt an einem Legierungselement abnehmen. Lediglich bei Kohlenstoff, wenn er in einem Anlaßgefüge gebunden ist, findet man einen Anstieg beider Werte. Bei Kohlenstoff in Form von lamellarem Perlit und bei kugeligem Zementit und auch bei Anwesenheit von Mangan und Aluminium im Stahl beobachtet man zunächst ein Absinken und bei höheren Gehalten wieder ein Ansteigen dieser Werte. Diese Erscheinungen dürften beim Kohlenstoff darauf zurückzuführen sein, daß beim Angriff des Zinks auf das im Stahl enthaltene Karbid besonders feste Bindungskräfte überwunden werden müssen. Auch bei Le-

gierungen mit höheren Aluminiumgehalten müssen festere Bindungskräfte gelöst werden, da in solchen Legierungen Überstrukturbildungen auftreten. Bei Manganlegierungen, die in der Nähe des zweiten Gebietes des verstärkten, geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs liegen, können bei Verzinkungstemperaturen Phasenumwandlungen auftreten, so daß anzunehmen ist, daß der bei diesen Legierungen beobachtete Anstieg der Werte für  $a_0$  und  $U$  damit in Verbindung steht. Bei Kenntnis der Abhängigkeit der Veränderung dieser beiden Werte mit dem Legierungsgehalt ist es daher möglich, die Größe des Eisenverlustes nach einer bestimmten Zeit bei einer gegebenen Temperatur aus den angegebenen Gleichungen für jede Zusammensetzung zu berechnen.

#### Allgemeine Gesetzmäßigkeiten bei der Veränderung des Zinkangriffs

Die Abhängigkeit des Beiwertes  $a_0$  und der Aktivierungsenergie  $U$  vom Legierungsgehalt ist unterschiedlich, je nachdem ob das Element mit dem  $\alpha$ -Eisen Mischkristalle bildet

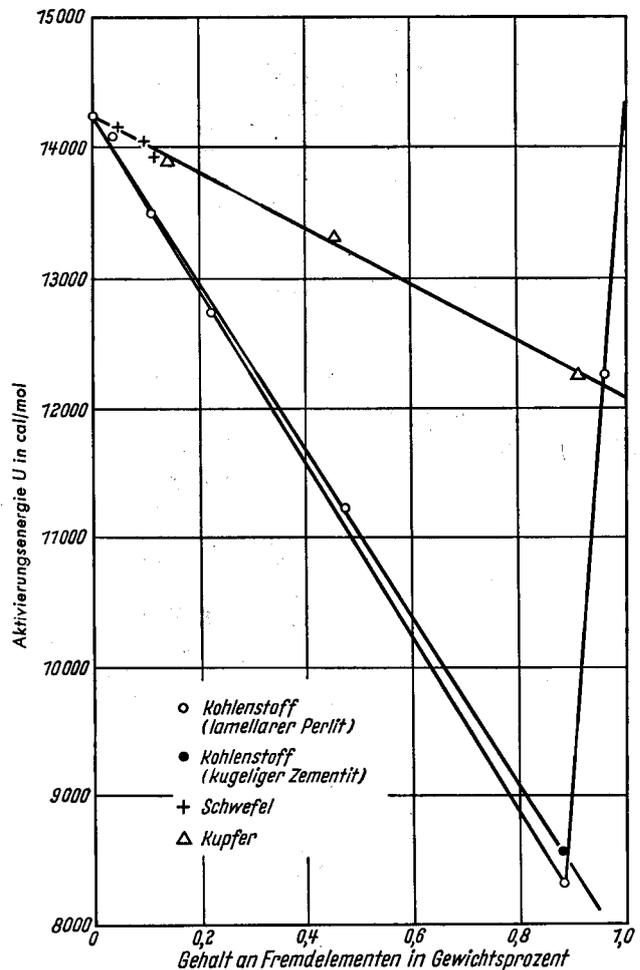


Bild 13. Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Legierungsgehalt des Stahles

oder als heterogene Ausscheidung in Form einer intermetallischen Verbindung vorhanden ist. Im letzteren Fall, der für die Elemente Kohlenstoff, Schwefel und Kupfer gilt, deren Gehalte im Stahl üblicherweise so groß sind, daß sie die Löslichkeitsgrenze überschreiten, nehmen beide Werte geradlinig mit dem Gehalt ab. Wie die *Bilder 12 und 13* zeigen, ist diese Abnahme bei den einzelnen Legierungselementen verschieden stark und hängt außerdem von der Ausscheidungsform ab, wie das Beispiel des Kohlenstoffs als lamellarer Perlit und kugeliger Zementit zeigt. Die geradlinige Abhängigkeit gilt jedoch nur für kleine Gehalte, wie

sie in den meisten Stahlsorten vorhanden sind. Höhere Gehalte bewirken im allgemeinen eine langsamere Abnahme als kleinere. Beim Kohlenstoff steigen, wie aus den Angaben in *Tafel 2* hervorgeht und wie es in den *Bildern 12 und 13* angedeutet ist, beim Überschreiten des Perlitpunktes beide

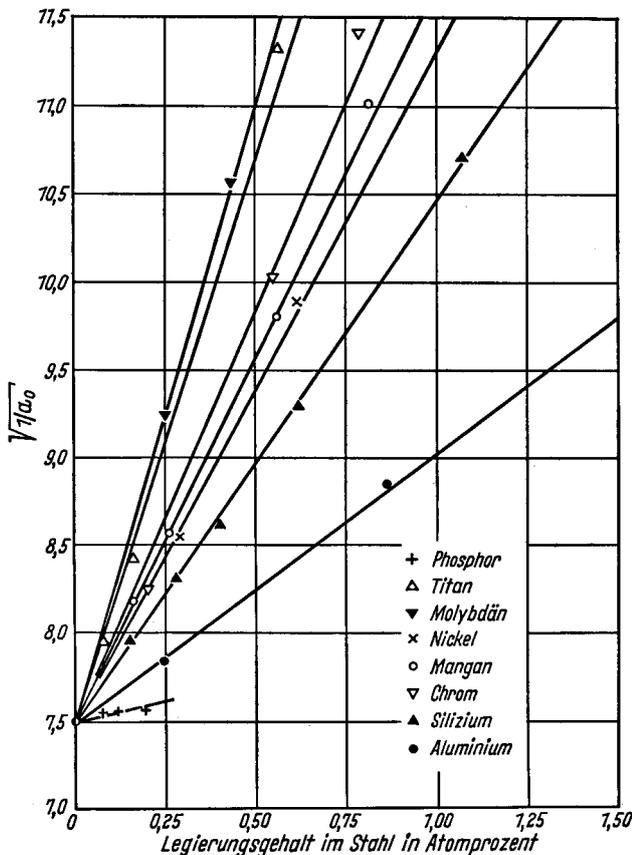


Bild 14. Abhängigkeit der Werte  $\sqrt{1/a_0}$  vom Legierungsgehalt des Stahles

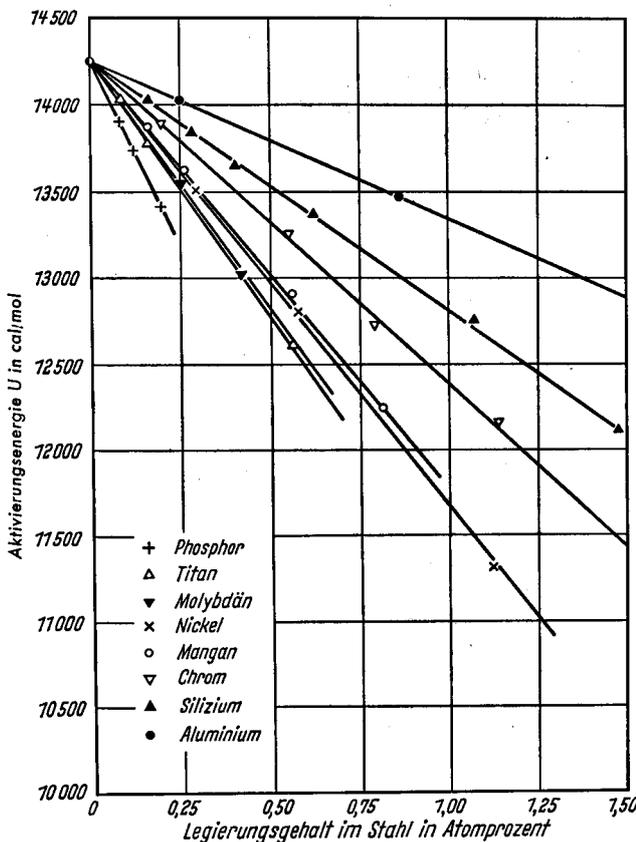


Bild 15. Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Legierungsgehalt des Stahles

Werte sehr stark an. Der Anstieg dürfte darauf zurückzuführen sein, daß in solchen Eisen-Kohlenstoff-Legierungen ein Zementitnetz auf den Korngrenzen vorhanden ist, das durch den Zinkangriff zerstört werden muß. Bei Anlaßgefügen besteht ebenfalls kein geradliniger Zusammenhang zwischen dem Kohlenstoffgehalt und der Abnahme von  $a_0$  und  $U$ , was mit noch vorhandenen Restspannungen in Zusammenhang zu bringen sein dürfte. Aus der geradlinigen Abnahme von  $a_0$  und  $U$  mit zunehmendem Legierungsgehalt lassen sich alle Zahlenwerte dieser beiden Größen nach den Beziehungen

$$a_{0c} = a_{0w} - k_1 \cdot c \text{ und } U_c = U_w - k_2 \cdot c$$

berechnen. In diesen Gleichungen bedeuten  $a_{0c}$  und  $U_c$  die gesuchten Beiwerte bei einem bestimmten Legierungsgehalt,  $a_{0w}$  und  $U_w$  die Beiwerte für Reineisen, also  $a_{0w} = 1,78 \cdot 10^{-2}$  ( $g \cdot cm^{-2}$ )  $\cdot min^{-1}$  und  $U_w = 14250$  cal/mol,  $k_1$  und  $k_2$  zwei vom jeweiligen Begleitelement abhängenden Festwerte und  $c$  den Legierungsgehalt in Gewichtsprozent. Die Festwerte  $k_1$  betragen bei Kohlenstoff in Form von lamellarem Perlit  $1,03 \cdot 10^{-2}$ , bei Kohlenstoff als kugeligem Zementit  $1,55 \cdot 10^{-2}$  und bei Schwefel und Kupfer  $1,50 \cdot 10^{-2}$  ( $g \cdot cm^{-2}$ )  $\cdot min^{-1} \cdot Gew.-%^{-1}$ . Die Festwerte  $k_2$  haben bei Kohlenstoff als lamellarer Perlit den Wert 6700, bei Kohlenstoff als kugeligem Zementit den Wert 6500 und bei Schwefel und Kupfer den Wert 2200 cal/mol  $\cdot Gew.-%$ . Durch Einsetzen dieser Werte in die beiden Gleichungen lassen sich die jeweiligen Beiwerte  $a_0$  und Aktivierungsenergien  $U$  und damit der Zinkangriff bei allen Gehalten an diesen Legierungselementen im Geltungsbereich dieser Gleichungen berechnen.

Für die anderen Eisenbegleiter, Phosphor, Titan, Molybdän, Nickel, Mangan, Chrom, Silizium und Aluminium, die mit dem  $\alpha$ -Eisen Mischkristalle bilden, ergeben sich ebenfalls zwei einfache Beziehungen von  $a_0$  und  $U$  mit dem Legierungsgehalt, wenn dieser klein ist und 10 bis 20% der bei Verzinkungstemperaturen größtmöglichen Löslichkeit des Elementes im  $\alpha$ -Eisen nicht überschreitet. Es zeigt sich, daß bei diesen Elementen der Wert  $\sqrt{1/a_0}$  geradlinig mit dem Gehalt zunimmt und die Aktivierungsenergie  $U$ , wie bei den anderen Elementen, die als heterogene Ausscheidungen im Eisen vorliegen, geradlinig mit dem Gehalt abnimmt, wenn man diesen in Atomprozenten ausdrückt (*Bilder 14 und 15*). Bei höheren Gehalten an den genannten Elementen verändern sich beide Größen nicht mehr so stark, wie es die Zahlenangaben in *Tafel 2* zeigen, in der neben anderen kennzeichnenden Angaben des Zinkangriffs die Atomprozent, die  $\sqrt{1/a_c}$ -Werte, ihre Veränderung mit dem Legierungsgehalt und die Veränderung der Aktivierungsenergie  $U$  angegeben sind. Die *Bilder 14 und 15* zeigen, daß die Zunahme von  $\sqrt{1/a_0}$  und die Abnahme von  $U$  bei den einzelnen Elementen sehr verschieden ist und daß beide Größen nicht gleichsinnig bei den gleichen Elementen abnehmen. So ist die Zunahme von  $\sqrt{1/a_0}$  bei Phosphor am kleinsten und bei Molybdän am größten, während  $U$  bei Phosphor am stärksten und bei Aluminium am wenigsten abfällt. Im einzelnen ergibt sich eine Zunahme von  $\sqrt{1/a_0}$  bei Phosphor von 0,67, bei Titan von 1,19, bei Molybdän von 7,06, bei Nickel von 3,85, bei Mangan von 4,22, bei Chrom von 4,67, bei Silizium von 2,93 und bei Aluminium von 1,56 für ein Atomprozent und eine Abnahme von  $U$  bei Phosphor von 4210, bei Titan von 2900, bei Molybdän von 2830, bei Nickel von 2530, bei Mangan von 2380, bei Chrom von 1840, bei Silizium von 1390 und bei Aluminium von 900 für einen Gehalt von einem Atomprozent. Diese Zahlenwerte können in zwei Gleichungen

$$\sqrt{1/a_{0c}} = \sqrt{1/a_{0w}} + K_1 \cdot c \text{ und } U = U_w - K_2 \cdot c$$

als Festwerte  $K_1$  und  $K_2$  eingesetzt werden, aus denen sich  $a_0$  und  $U$  für jeden Legierungsgehalt dieser Elemente in den angegebenen Grenzen, die für Gehalte in unlegierten oder niedrig legierten Stählen zutreffen, berechnen lassen.

In diesen Gleichungen bedeuten  $\sqrt{1/a_{0c}}$  und  $U_c$  die gesuchten Werte für den vorliegenden Gehalt an einem Legierungselement,  $\sqrt{1/a_{0w}}$  und  $U_w$  die betreffenden Werte für Reineisen, also  $\sqrt{1/a_w} = 7,49$  und  $U_w = 14250$ ,  $c$  den Legierungsgehalt in Atomprozent und  $K_1$  und  $K_2$  die oben angegebenen Zahlenwerte. Durch Einsetzen dieser berechneten Werte in die Gleichung für die Temperaturabhängigkeit des Zinkangriffs läßt sich dieser für alle Legierungsgehalte bei einer bestimmten Temperatur und nach einer gewissen Zeit berechnen.

Eine eingehende Untersuchung der Zunahme der Werte  $\sqrt{1/a_0/c}$  zeigt, daß diese Werte mit dem atomistischen Aufbau der Legierungselemente in Zusammenhang stehen. In Bild 16 sind die in Tafel 2 angegebenen Werte für  $\Delta \sqrt{1/a_0/c}$  in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Legierungselemente

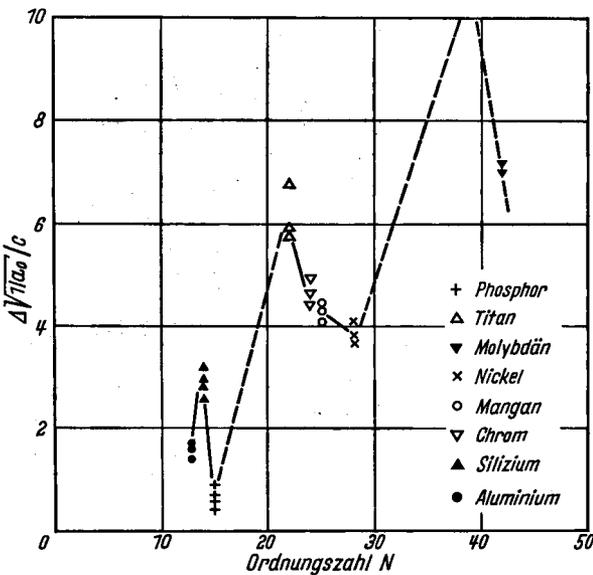


Bild 16

Abhängigkeit der Veränderung von  $\Delta \sqrt{1/a_0/c}$  von der Ordnungszahl

aufgetragen. Man sieht, daß hier offenbar ein ähnlicher Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen besteht, wie er auch bei den Atomvolumen und anderen atomistischen Größen auftritt, die bei bestimmten Gruppen des periodischen Systems der Elemente Höchstwerte, bei anderen Tiefstwerte zeigen. In diesem Fall liegen die Höchstwerte bei den Elementen der vierten Gruppe, also hier beim Silizium und Titan; die Tiefstwerte liegen bei den Elementen der achten Gruppe, hier beim Nickel. Die Werte  $\Delta \sqrt{1/a_0/c}$  steigen allerdings von Periode zu Periode sehr stark an. Worauf diese Gesetzmäßigkeit zurückzuführen ist, kann aus diesen Untersuchungen noch nicht gesagt werden, sie gestattet aber, auch Werte für nicht untersuchte Legierungselemente, die mit dem  $\alpha$ -Eisen Mischkristalle bilden, abzuschätzen.

Die Veränderung der Aktivierungsenergie  $U$  mit dem Legierungsgehalt bei verschiedenen Elementen steht, wie eine Untersuchung dieser Werte zeigt, in einem Zusammenhang mit dem Aufbau der Zweistofflegierungen des Eisens mit diesen Elementen, besonders mit ihrer größtmöglichen Löslichkeit im  $\alpha$ -Eisen. Es zeigt sich, daß der Einfluß der einzelnen Elemente auf die Veränderung der Aktivierungsenergie um so größer ist, je geringer ihre Löslichkeit im  $\alpha$ -Eisen bei Verzinkungstemperaturen ist. Trägt man diese in Tafel 2 angegebenen Veränderungen  $\Delta U/c$  gegen die

Löslichkeit auf, so ergibt sich eine mit steigender Löslichkeit abfallende Gerade, wenn man sie in einem logarithmischen Maßstab angibt (Bild 17). Dabei dürfen allerdings Überstrukturbildungen im  $\alpha$ -Mischkristall, wie sie bei Eisen-Silizium- und Eisen-Aluminium-Legierungen auftreten, bei der Bestimmung der Löslichkeitsgrenze nicht berücksichtigt werden, sondern als Löslichkeitsgrenze ist in diesen Fällen der höhere Wert einzusetzen, bei dem die Atomanordnung

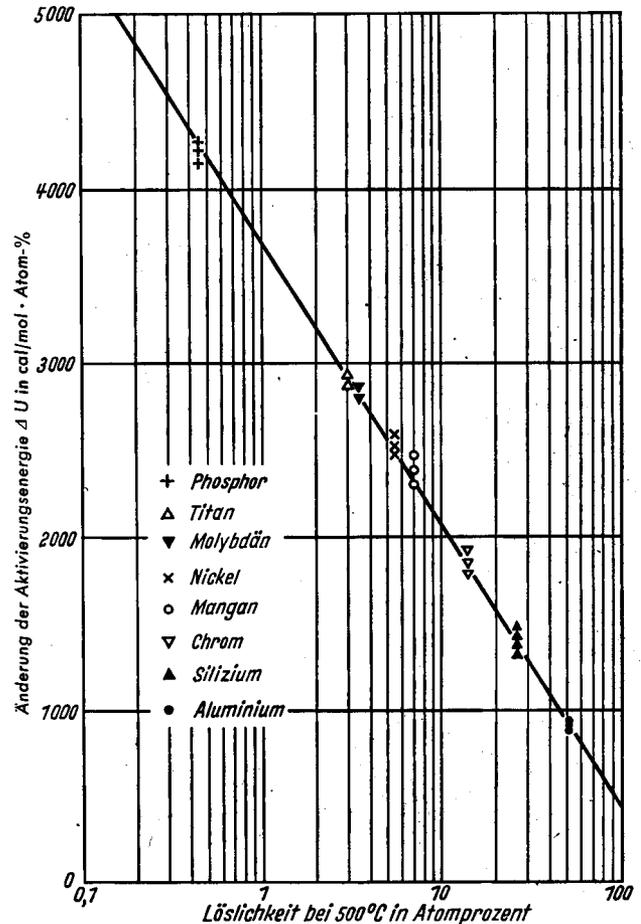


Bild 17. Veränderung der Aktivierungsenergie bei verschiedenen Legierungselementen im Stahl

des  $\alpha$ -Eisens nicht mehr beständig ist. Mit dieser Geraden dürfte es möglich sein, auch die Veränderung der Aktivierungsenergie anderer im  $\alpha$ -Eisen löslicher Elemente zu ermitteln, wenn ihre Löslichkeit bekannt ist.

Für den Angriff nach dem geradlinigen Zeitgesetz bestehen leider solche allgemeingültigen Abhängigkeiten nicht, die es bei dem Angriff nach dem parabelförmigen Zeitgesetz ermöglichen, die Größe des Zinkangriffs für jede Temperatur zu berechnen. Man ist hier auf die in Tafel 1 angegebenen Eisenverlustwerte  $b$  angewiesen, die es gestatten, die Größe des Angriffs abzuschätzen und durch Interpolation überschläglich zu berechnen.

Für den Verzinkungsbetrieb ergeben sich aus diesen Ausführungen folgende Erkenntnisse. Aus den in Tafel 1 angegebenen Eisenverlustwerten  $a$  und  $b$  läßt sich der Angriff des Zinks auf Stahl mit verschiedenen Legierungsgehalten berechnen. Diese Zahlen gestatten, die Dicke der Legierungsschichten auf dem zu verzinkenden Gut und die Geschwindigkeit, mit der eiserne Zinkwannen zerstört werden, abzuschätzen. Aus dem Verhältnis der für Stahl mit Begleitelementen geltenden Zahlen zu dem für Reineisen geltenden ergibt sich, daß bei 440°C zum Beispiel der Angriff und damit das Wachstum der Legierungsschichten und die Zerstörung der Zinkwannen 35mal so groß ist als

bei Reineisen, wenn der Stahl 0,9% C als lamellaren Perlit enthält. Bei kugeligem Zementit und 1,4% C ist der Angriff 37mal so groß. Bei Anlaßgefügen erreicht er bei 2% C nur den 1,5fachen Wert. Durch 0,5% Si wird der Angriff ebenfalls um den 1,5fachen Betrag bei 440 °C verstärkt. 1,7% Mn bewirken eine Steigerung um den 3fachen Betrag, der bei 4,9% Mn wieder auf den 2,5fachen Wert absinkt. Durch 0,3% P steigert sich der Zinkangriff bei 440 °C auf den 2,5fachen Betrag. 0,15% S bewirken keine nennenswerte Steigerung. Aluminiumzusätze von etwa 0,8% erhöhen den Angriff etwa 1,4mal. 5% Cr bewirken eine Verdopplung des Zinkangriffs. Auch bei 1% Cu ist der Angriff annähernd doppelt so groß. Durch Molybdängehalte von 1,6% wird er auf den 1,3fachen Wert erhöht und durch Gehalte von 3 bis 5% auf den 0,8fachen Wert erniedrigt. 3% Ni bewirken eine Zunahme auf etwa den vierfachen Betrag bei dieser Temperatur, und Titanzusätze von etwa 5% führen zu einer Steigerung des Zinkangriffs auf den zweieinhalbfachen Wert.

#### Zusammenfassung

Durch umfangreiche Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß der Angriff von Zinkschmelzen auf Eisen durch Legierungselemente im Eisen in entscheidender Weise beeinflußt werden kann. Für diese Beeinflussung ergeben sich

einfache allgemeingültige Gesetzmäßigkeiten für den Angriff nach dem parabelförmigen Zeitgesetz. Es zeigt sich, daß die die Temperaturabhängigkeit ausdrückenden Größen, der Beiwert  $a_0$  und die Aktivierungsenergie  $U$  sich kennzeichnend mit dem Legierungsgehalt ändern. Bei Elementen, die im Eisen als heterogene Ausscheidungen vorhanden sind, nehmen beide Größen mit zunehmendem Legierungsgehalt geradlinig ab. Bei Elementen, die mit dem  $\alpha$ -Eisen Mischkristalle bilden, nimmt der Wert  $\sqrt{1/a_0}$  bei kleinen Gehalten geradlinig mit dem Gehalt zu und die Aktivierungsenergie  $U$  geradlinig ab, wenn der Legierungsgehalt in Atomprozenten ausgedrückt wird. Für diese Zu- und Abnahmen bestehen bei den verschiedenen Elementen Zusammenhänge mit dem Atombau und der Löslichkeit im  $\alpha$ -Eisen. Die Untersuchungsergebnisse gestatten es, die Größe des Zinkangriffs nach einer bestimmten Zeit bei gegebener Temperatur für jeden Legierungsgehalt im Temperaturgebiet des parabelförmigen Zeitgesetzes zu berechnen. Im Bereich des Temperaturgebietes des sehr starken, geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs konnten dagegen keine solchen allgemeingültigen Gesetzmäßigkeiten gefunden werden, da sich hier die Einflüsse mehrerer Größen überlagern, die sich ebenfalls mit dem Legierungsgehalt ändern.