

Peter Reutner, Duisburg, und Hans-Jürgen Engell, Düsseldorf

Elektrochemische Untersuchungen über die Thermodynamik der intermetallischen Phasen des Systems Eisen-Zink

Professor Dr. Willy Oelsen, gestorben am 25. Juli 1970, zu seinem 75. Geburtstag am 11. September 1980 gewidmet

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Abhandlung 1408

Bericht Nr. 84 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e.V.*)

Bestimmung der thermodynamischen Kennwerte der Eisen-Zink-Legierungen durch elektrochemische Abscheidung des Zinks auf Eisen aus einer Salzsäure bei Temperaturen zwischen 370 und 570°C. Zuordnung des Phasenbestandes in den Schichten durch mikroskopische, röntgenographische, Auger- und Mikrosonde-Untersuchungen. Vorschläge für das Zustandsschaubild Eisen-Zink.

Electrochemical investigations of the thermodynamics of the intermetallic phases of the iron-zinc system

Determination of the thermodynamic constants of the iron-zinc alloy phases by electrochemical deposition of zinc on iron from a salt bath at temperatures between 370 and 570°C. Characterization of the intermetallic phases in the layers by microscopic, X-ray, Auger- and microprobe investigations. Modifications of the phase-diagram iron-zinc.

Etudes électrochimiques de la thermodynamique des phases intermétalliques du système fer-zinc

Détermination des paramètres thermodynamiques des alliages de fer-zinc par précipitation électrochimique du zinc sur le fer à partir d'un bain de sel à températures comprises entre 370 et 570°C. Association des phases dans les couches par examens microscopiques, aux rayons X, aux électrons Auger et à la microsonde. Propositions pour le diagramme d'équilibre fer-zinc.

Bei dem gebräuchlichsten Verzinkungsverfahren – dem Feuerverzinken – bilden sich bei der Reaktion von reinem Eisen mit Zinkschmelze bei Temperaturen bis zu etwa 490°C und über 530°C gemäß dem Zustandsschaubild dichte Schichten aus Eisen-Zink-Legierungen der Γ -, δ_1 und ζ -Phase. Zwischen 495 und 515°C dagegen reißen die Legierungsschichten weitgehend auseinander.

Da bis heute nur die Gleichgewichtszustände im Temperaturdiagramm Eisen-Zink als einigermaßen gesichert angesehen werden können (Bild 1) und die thermodynamischen Kennzahlen im System Eisen-Zink im Einzelnen nur wenig bekannt sind, wurde ein Verfahren entwickelt, das den Vorteil bietet, daß die intermetallischen Phasen des Systems Eisen-Zink ohne Kontakt mit einem Zinkbad bei Temperaturen von 370 bis 570°C abgeschie-

den und einzeln untersucht werden konnten. Dazu wurde Zink auf Eisen elektrochemisch bei definierten Elektrodenpotentialen mit einer Aktivität < 1 aus einer Salzsäure abgeschieden. Als Elektrolyt wurde das eutektische Gemisch LiCl, NaCl und KCl mit Zusätzen von ZnCl_2 verwendet. Im Anschluß an die Abscheidung wurden die zugehörigen Gleichgewichtspotentiale bestimmt, aus denen die Bildungsenthalpie und die Aktivität des Zinks in den Eisen-Zink-Verbindungen berechnet werden konnten. Die Daten sind alle bezogen auf reines festes Eisen und – je nach Temperatur – reines festes oder flüssiges Zink.

Versuchsaufbau

Bild 2 zeigt schematisch den Versuchsaufbau mit der Meßzelle aus Pyrex. Diese besteht aus einem Zylinder, welcher oben mit einem Deckel abschließt. Beide Teile werden durch einen Teflonring und eine Kunststoffschelle dicht miteinander verbunden. In dem Deckel befinden sich ein Schauglas und sechs dichte Sovirel-Durchführungen für das Schutzrohr des Thermoelements, zwei Kapillarrohre für die Stromzuführungen der Vergleichs- und der Gegenelektrode, zwei Rohre für den Gasaus- und -eintritt und ein dickeres Rohr zu einer Schleuse, durch die die Elektroden ein- und ausgeführt werden können. Als Material für die Stromzuführung wird Wolframdraht benutzt, da dieser bis etwa 600°C keine Reaktion mit der Salzsäure zeigt¹⁾.

In der Meßzelle steht ein Pyrex-Tiegel. Eine Zwischenwand teilt den Zinkbodenkörper in eine Vergleichs- und eine Gegenelektrode. Über dem Zink befindet sich die Salzsäure. In diese taucht im oberen Drittel die Arbeitselektrode und mit ihr niveaugleich ein Ni-Cr-Ni-Thermoelement in einem Pyrex-Schutzrohr. Zur Beheizung dient ein Vertikalofen, dessen Temperatur mittels einer Regelanlage konstant gehalten wird.

Der Elektrolyt besteht aus einem eutektischen Gemisch von 47,63% Kaliumchlorid, 41,62% Lithiumchlorid, 10,76% Natriumchlorid und Zusätzen von Zinkchlorid zwischen 0,01 und 3,0% (Massenanteile). Für die Gleichgewichtsuntersuchungen wurde der ZnCl_2 -Gehalt der Schmelze auf 3% festgelegt. Die Substanzen wurden sorgfältig gereinigt und getrocknet, unter Schutzgas mittels einer Schleuse in die Meßzelle eingebracht, eingeschmolzen und nachgereinigt. Als Schutzgas wurde Argon reinst eingesetzt, welches ebenfalls sorgfältig getrocknet und von Sauer-

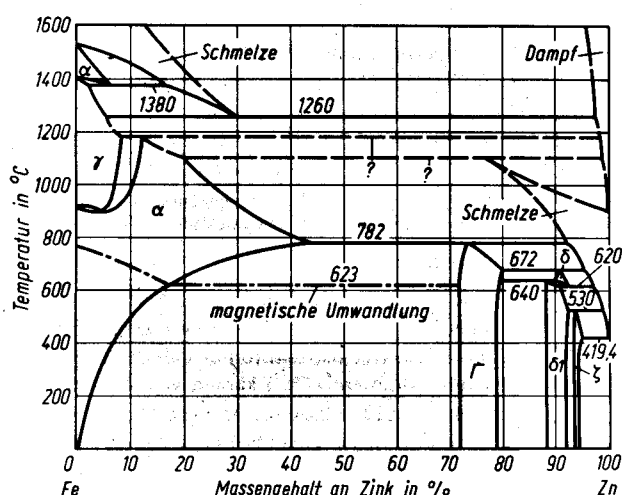


Bild 1. Zustandsdiagramm Eisen-Zink nach D. Horstmann^{23,29)}

Figure 1. Phase diagram of iron-zinc according to D. Horstmann^{23,29)}

*) Träger des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e.V.: Deutsche Forschungsgesellschaft für Blechverarbeitung und Oberflächenbehandlung e.V. (DFBO), Düsseldorf; Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh), Düsseldorf; Bundesverband Draht e.V., Düsseldorf; Verband Deutscher Feuerverzinker, Hagen; Preußag AG Metall, Goslar; Metallgesellschaft AG, Frankfurt; Stahlrohrverband e.V., Düsseldorf. – Auszug aus der von der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen der Technischen Universität Clausthal genehmigten Dr.-Ing.-Diss. von P. Reutner. Clausthal 1980.

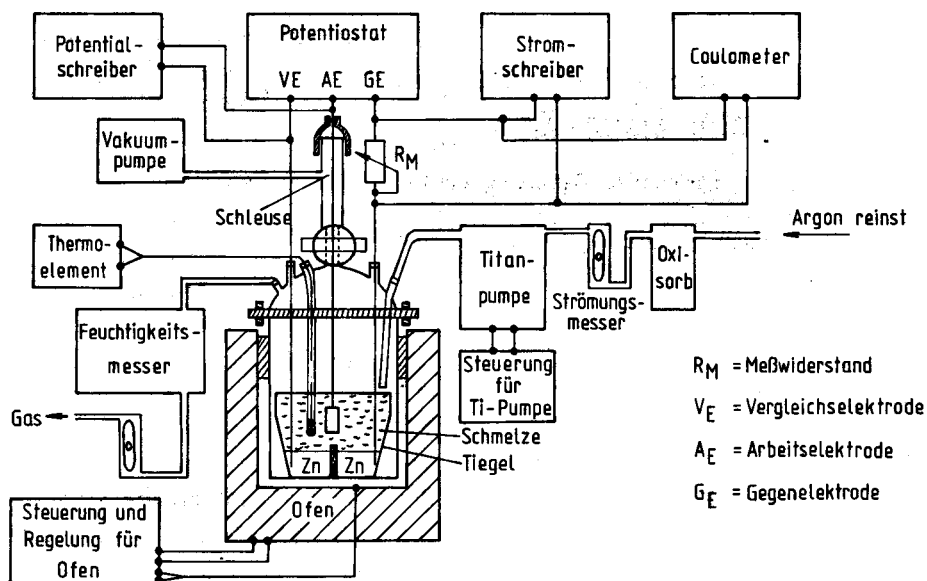


Bild 2. Schematische Gesamtübersicht des Versuchsaufbaus mit Meßzelle

Figure 2. Schematic survey of the experimental arrangement with the measuring cell

stoff befreit wurde. Der hohe Aufwand für die Reinigung des Gases und die sorgfältige Trocknung der Salzschnmelze sind unumgänglich, da die Elektroden mit gelösten Sauerstoff- und Feuchtigkeitsanteilen in der Schmelze reagieren und Zinkoxid und Zink-Eisen-Mischoxide entstehen, wodurch die Potentialmessungen an den Eisen-Zink-Phasen gestört wurden²⁾.

Die ternäre eutektische Alkalichloridschmelze besitzt einen niedrigen Dampfdruck. Sie stellt nicht nur ein gutes Lösungsmittel für das Zinkchlorid dar, sondern auch ein System ohne Entmischungerscheinungen in den benötigten Temperaturbereichen. Der niedrige Schmelzpunkt von etwa 360°C erlaubt ferner Messungen unter dem Schmelzpunkt des Zinks. Ferner enthält die Schmelze neben dem Zinkchlorid nur Metallionen, welche ein wesentlich höheres absolutes Entladungspotential haben als das abzuschheidende Zink.

Elektroden

Für den Zinkbodenkörper wurden Stäbe aus arsenfreiem Reinzink eingeschmolzen. Die Arbeitselektroden waren Quader aus Reinzink oder Reineisen (Tafel 1). Diese Quader dienten auch als Matrix für die Herstellung der Vergleichselektroden. Diese Vergleichselektroden wurden durch galvanische Verzinkung von Eiselektroden und nachfolgendes Glühen bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Zeiten hergestellt. Der Phasenbestand nach dem Glühen, besonders die an der Oberfläche liegende Eisen-Zink-Phase, wurde anschließend durch die später beschriebenen Methoden ermittelt. Mit diesen Vergleichselektroden wurden die gemessenen Gleichgewichtspotentiale der δ_k -Phase überprüft. Die Herstellung der intermetallischen Phasen durch Reaktionsintern von entsprechenden Mengen von Zink- und Eisenpulver gelang nicht, da bei den notwendigen Reaktionstemperaturen ein Teil des Zinks verdampfte. Andere Autoren³⁾ lösten diese Schwierigkeit durch Anwendung sehr hoher Temperaturen und Drücke.

Tafel 1. Zusammensetzung des Reineisens (Massengehalte in Prozent)

Table 1. Composition of the pure iron in wt.-%

C	Si	Mn	P	S	Al	N	O
0,002	0,004	<0,001	0,003	0,006	<0,001	0,009	0,004

Elektrochemische Messungen

Es wurde mittels coulometrischer Messungen festgestellt, daß der Stromfluß zwischen Arbeitselektrode und Schmelze nur durch den Ladungstransport des zweiwertigen Zinkions erfolgt.

Im Schmelztiegel wurde ein geringer Temperaturgradient zwischen der Arbeits- und Vergleichselektrode festgestellt. Daher wurden die Thermospannungen in Abhängigkeit von der Ver-

suchstemperatur gemessen. Sie lagen innerhalb des Meßfehlers der Gleichgewichtspotentiale und brauchten daher bei der Auswertung nicht berücksichtigt zu werden. Zur Herstellung der jeweils gewünschten Phase an der Elektrodenoberfläche wurden Eisenproben in der Salzschnmelze bei vorgegebenen Potentialen über längere Zeiten gehalten. Der zeitliche Verlauf der Stromdichte bei der Ausbildung der jeweiligen Phasen wurde registriert, um daraus Aussagen über die Bildungskinetik zu gewinnen⁴⁾. Anschließend wurden einige Proben ausgeschleust und mit Wasser abgeschreckt, um den Aufbau der gebildeten Schichten zu bestimmen. An anderen Proben wurden nach Abschalten des Außenstromes die Potentiale zwischen der Eisen-Zink-Elektrode und der Reinzink-Vergleichselektrode als Funktion der Zeit stromlos aufgenommen. Es wurden nur solche Messungen ausgewertet, bei denen das Potential nach einer Einstellzeit über mehrere Stunden innerhalb ± 1 mV konstant blieb. Bild 3 zeigt den Potentialverlauf nach Abschalten des Stromes bei t_1 ; ferner zeigt dieses Bild schematisch den Potentialverlauf bei Änderung der Versuchstemperatur zur Zeit t_2 . Mit diesem Vorgehen konnte an einer Probe das Gleichgewichtspotential in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden. Die Meßergebnisse sind in Bild 6 wiedergegeben.

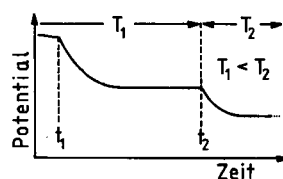


Bild 3. Schematischer Verlauf der Potential-Zeit-Kurve

Figure 3. Potential-time-curve (schematically)

Analytische Meßmethoden

Der Phasenbestand in den Schichten wurde durch Mikroskopische, röntgenographische, Auger- und Mikrosonde-Untersuchungen ermittelt. Die Röntgenstrukturuntersuchungen mit einer modifizierten Guinier-Kamera⁵⁾ bis 7) kamen vor allem bei der Identifizierung der Γ_1 - und Γ_2 -Phase zur Anwendung, da bei ihrer Herstellung oft so dünne Schichten entstanden, daß sie wegen zu geringer lateraler Auflösungen der Mikrosonde am Schliff nicht nachgewiesen werden konnten.

Neben dem durch Zink aufgeweiteten Eisengitter α -(Fe, Zn) wurden die Eisen-Zink-Phasen Γ_1 und Γ_2 eindeutig bestimmt. Diese intermetallischen Eisen-Zink-Phasen wurden verschiedentlich röntgenographisch untersucht^{6,8)} bis 21), weshalb kennzeichnende Daten zur Verfügung standen. Mittels einer Vergleichsprobe und geeigneter elektrochemischer Versuchsbedingungen konnte ebenfalls δ_1 identifiziert werden. Eine Aufteilung in δ_k und δ_p als zwei verschiedene Phasen war röntgenographisch nicht möglich, wenn auch geringfügige Unterschiede in den δ_k - und δ_p -Diagram-

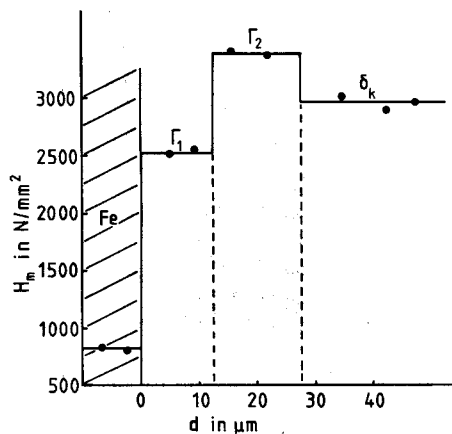


Bild 8. Mikrohärtigkeit als Funktion des Abstands d zur Eisenoberfläche (Belastung 7,4 g)

Figure 8. Micro-hardness as a function of the distance d normal to the iron surface (weight 7,4 g)

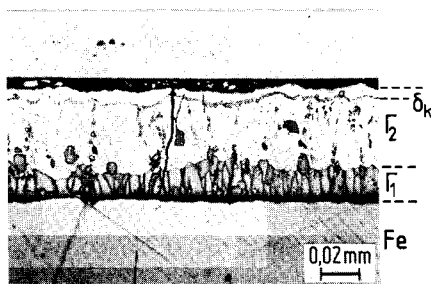


Bild 9. Schichtaufbau der intermetallischen Phasen

Figure 9. The layers of the intermetallic phases

- Beide Phasen konnten anhand röntgenographischer Untersuchungen einwandfrei identifiziert werden.
- Beide Phasen besitzen eine klare Phasengrenze und werden unterschiedlich angeätzt (Bild 9).
- Γ_1 und Γ_2 haben nach Aussage der Messungen mit der Mikrosonde unterschiedliche Homogenitätsbereiche. Die Konzentrationsaufspaltung wurde auch von anderen Verfassern bereits festgestellt²⁷⁾²⁸⁾. Der Homogenitätsbereich von Γ_2 nimmt im

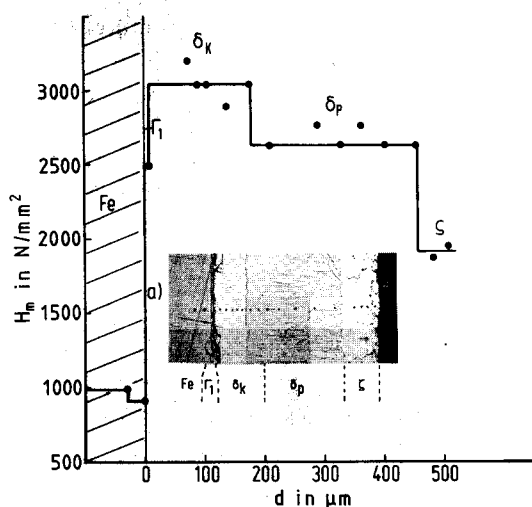


Bild 10. Mikrohärtigkeit als Funktion des Abstands d zur Eisenoberfläche (Belastung 7,4 g); a) Aufbau der intermetallischen Phasen des Systems Eisen-Zink

Figure 10. Micro-hardness as a function of the distance d normal to the iron surface (weight 7,4 g); a) layers of the iron-zinc intermetallic phases

Gegensatz zu dem von Γ_1 mit zunehmender Temperatur ab, was mit Schrifttumsangaben⁹⁾ übereinstimmt.

- Mit 782 °C für Γ_1 ²⁹⁾ und 570 °C für Γ_2 nach eigenen Messungen bzw. 500 bis 600 °C nach G. F. Bastin⁹⁾ haben ihre Stabilitätsbereiche unterschiedliche obere Grenztemperaturen.

Auch die Frage nach einer Aufteilung der δ_1 -Phase in δ_k und δ_p hat schon mehrere Verfasser^{27)30) bis 39)} beschäftigt. In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Ergebnisse gefunden:

- Im Gleichgewichts-Temperatur-Diagramm (Bild 6) ergeben sich für diese beiden Phasen unterschiedliche Beständigkeitsbereiche.
- δ_k und δ_p werden lichtoptisch an ihrer unterschiedlichen Struktur erkannt (Bild 10a), besitzen jedoch keine scharfe Phasengrenze δ_k/δ_p .
- Mikrohärtmessungen (Bild 10) zeigen an dem Übergang δ_k/δ_p ein Anzeichen einer Unstetigkeit, wobei die niedrigen Werte für δ_p nicht durch Risse vorgetäuscht sein können, da diese sehr kompakt und dicht ist, was mit anderen Verfassern übereinstimmt^{30) bis 38)}.
- Mikrosondemessungen ergaben eine Unstetigkeit im Konzentrationsverlauf des Eisens (Bild 11).
- δ_k ist nach Bild 6 und in Übereinstimmung mit anderen Verfassern²⁹⁾³³⁾ bis 670 °C stabil.
- δ_p ist bis 615 °C stabil; davon abweichend wurden von anderen Verfassern Temperaturen von 530³³⁾³⁹⁾ und 620 °C²⁹⁾ gefunden.
- δ_k hat einen Homogenitätsbereich von 9,5 bis 13 % und δ_p von 7,6 bis 8,4 % Fe bei 430 °C. Der heterogene Bereich wurde von anderen Verfassern³⁹⁾⁴⁰⁾ zwischen 9,5 und 10,5 % bzw. 10 bis 12,9 %³³⁾ gefunden (Massengehalte).

Diese Ergebnisse sprechen für eine Aufteilung der δ_1 -Phase in die eigenständigen Phasen δ_k und δ_p , wenn diese Unterteilung auch nicht völlig gesichert ist, da zum Beispiel keine spezifischen Unterschiede in Röntgenogrammen gefunden wurden³³⁾³⁷⁾. Röntgenstrukturanalysen haben vielmehr gezeigt, daß die Gitterkonstanten über den gesamten Homogenitätsbereich stetig mit steigendem Eisengehalt abnehmen³⁸⁾. Die Diagramme der eigenen Guinier-Aufnahmen wiesen innerhalb des δ_1 -Bereiches ebenso nur geringfügige Intensitätsunterschiede auf, die mit einer Texturbildung der δ_p -Phase gedeutet werden können.

Damit würden sich die gefundenen Unterschiede auch als durch die Textur hervorgerufene Anisotropie erklären lassen. Die Angaben über den Konzentrationsverlauf im Bereich δ_1 sind nicht einheitlich. J. Schramm⁴¹⁾ fand einen kontinuierlichen Anstieg der Konzentrationen, was durch die Mikrosonde-Untersuchungen (Bild 11) nicht bestätigt wird.

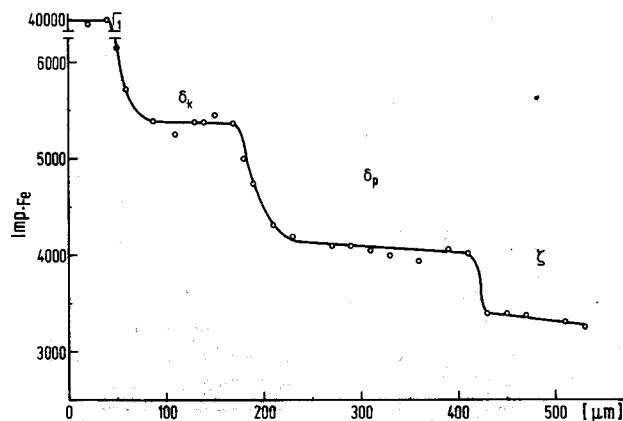


Bild 11. Konzentrationsverlauf des Eisens innerhalb der intermetallischen Phasen des Systems Eisen-Zink (Mikrosonde)

Figure 11. Concentration gradient of iron within the intermetallic phases of the system iron-zinc (microprobe)

Das Dreiphasengleichgewicht $\delta_p + S \rightleftharpoons \zeta$ wurde nach Bild 6 bei 530°C gefunden. Einige Verfasser geben die Gleichgewichtstemperatur mit 490°C³⁷⁾⁴²⁾⁴³⁾, andere³⁾²⁸⁾³⁷⁾³⁸⁾⁴⁴⁾⁴⁵⁾ zwischen 490 und 505°C an. J. Schramm¹⁰⁾¹¹⁾⁴¹⁾⁴⁶⁾ und D. Horstmann²⁹⁾ fanden die Temperatur des Dreiphasengleichgewichtes bei 530°C, J. Mackowiak und M. R. Short²⁴⁾ wiederum bei 520°C.

ζ und Zink bilden sich bei der elektrochemischen Zinkabscheidung nur bei hohen Überspannungen. Die ζ -Phase bildet sich auch beim Feuerverzinken nur mit Schwierigkeiten²⁹⁾. In der vorliegenden Untersuchung wurden keine Hinweise auf die von J. Schramm¹¹⁾⁴¹⁾⁴⁶⁾ beschriebene Hochtemperaturphase δ gefunden, was wiederum mit den Ergebnissen anderer Verfasser übereinstimmt³³⁾.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse wird ein modifiziertes Zustandsdiagramm für das System Eisen-Zink mit der Aufteilung von Γ in Γ_1 und Γ_2 und δ_k und δ_p vorgeschlagen (Bild 12), wobei die Hochtemperaturphase nicht berücksichtigt wurde. Von den gefundenen Phasen sind die bekannten oder abgeschätzten oberen Grenztemperaturen und die mit der Mikrosonde gefundenen Zusammensetzungen in Massengehalten bis maximal 550°C eingezeichnet. Der gestrichelte Verlauf oberhalb der äußersten Versuchstemperatur von 550°C ist in Anlehnung an das bekannte Diagramm von D. Horstmann²⁹⁾ wiedergegeben.

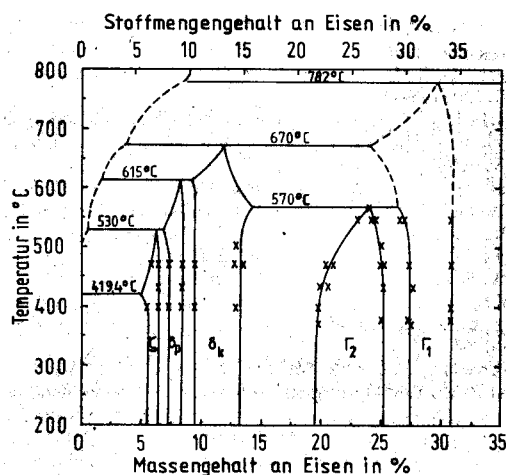
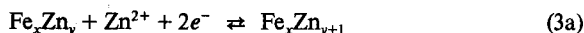


Bild 12. Zustandsdiagramm Eisen-Zink nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit (ausgezogene Linien) und nach D. Horstmann²⁹⁾ (gestrichelte Linien)

Figure 12. Phase diagram of iron-zinc according to the results of the present paper (continuous lines) and according to D. Horstmann²⁹⁾ (dotted lines)

Thermodynamische Kennwerte

Bei Stromfluß wird aus dem Elektrolyten in die äußerste der intermetallischen Phasen $\text{Fe}_x\text{Zn}_{y+1}$ auf der Eisen-Zink-Elektrode Zink eingebaut. Nach Abschalten des Stromflusses und nach Abbau des Konzentrationsgradienten in dieser äußersten Phase stellt sich an der Phasengrenze Metall/Salzschmelze das elektrochemische Gleichgewicht



ein, wobei Fe_xZn_y die von der Phasengrenze aus gesehene zweite Phase in der Fe-Zn-Schicht ist (Bild 5). Wird mit E_{Zn}^0 die Spannung zwischen der Eisen-Zink-Elektrode und der in derselben Salzschmelze sich befindenden Reinzink-Vergleichselektrode bezeichnet, so gilt für Gleichung (3a) bei eingestelltem elektrochemischem Gleichgewicht und nach Abbau des Zink-Konzentrationsgradienten in der Phase $\text{Fe}_x\text{Zn}_{y+1}$

$$\Delta \bar{G}_{(3a)}^0 + 2FE_{\text{Zn}}^0 = 0 \quad (4)$$

und mit $\Delta \bar{G}^0 = \Delta \bar{H}^0 - T\Delta \bar{S}^0$

$$-2FE_{\text{Zn}}^0 = \Delta \bar{H}_{(3a)}^0 - T\Delta \bar{S}_{(3a)}^0 \quad (5)$$

$\Delta \bar{G}_{(3a)}^0$ ist die partielle molare freie Enthalpie für die Überführung von Zink aus der Reinzink-Vergleichselektrode in die Fe-Zn-Elektrode bei Gleichgewicht zwischen den beiden äußersten Fe-Zn-Phasen, $\Delta \bar{H}^0$ und $\Delta \bar{S}^0$ sind die zugehörige partielle molare Enthalpie und die partielle molare Entropie.

Bei 419,5°C schmilzt die Zink-Vergleichselektrode. Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtspotentials E_{Zn}^0 ändert sich bei dieser Temperatur um den Betrag der Schmelzentropie des Zinks ΔS_f :

$$\Delta \left(\frac{dE_{\text{Zn}}^0}{dT} \right) 419,5^\circ\text{C} = \frac{\Delta S_f}{2F} = 5,4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{V}}{\text{K}}$$

Ferner gilt

$$-2FE_{\text{Zn}}^0 = RT \ln a_{\text{Zn}}^0 \quad (6)$$

wobei a_{Zn}^0 die Aktivität des Zinks an der Phasengrenze der beiden äußersten Fe-Zn-Phasen bei eingestelltem Gleichgewicht ist.

Gemäß Gleichung (4) kann aus Bild 6 direkt die partielle molare freie Enthalpie des Zinks in den einzelnen intermetallischen Phasen bei verschiedenen Temperaturen errechnet werden. Aus den Steigungen der Gleichgewichtskurven kann die partielle molare Entropie und durch Einsetzen dieser Werte in Gleichung (5) die partielle molare Enthalpie erhalten werden.

Tafel 2 gibt die thermodynamischen Größen der einzelnen Zweiphasengleichgewichte des Systems Eisen-Zink wieder.

Tafel 2. Die partielle molare Entropie und Enthalpie des Zinks für die Zweiphasen-Gleichgewichte des Systems Eisen-Zink oberhalb 420°C

Table 2. The partial molar entropy and enthalpy of zinc for the two phase equilibria of the system iron-zinc above 420°C

Fe/Zn Phase	$\Delta \bar{S}_{(3a)}^0$ J/K · mol	$\Delta \bar{H}_{(3a)}^0$ kJ/mol
a/Γ_1	-16,6	-17,6
Γ_1/Γ_2	-24,5	-22,2
Γ_2/δ_k	-15,6	-14,6
δ_k/δ_p	-15,8	-14,2
δ_p/ζ	-15,7	-12,6

Aus der Größe $\Delta \bar{G}_{(3a)}^0$ kann nach Gleichung (6) die Zinkaktivität für das Gleichgewicht a_{Zn}^0 der beiden äußeren intermetallischen Phasen berechnet werden.

J. M. Cigan⁴⁷⁾ bestimmte die Eisen-Zink-Aktivitäten durch Messung der Zink-Dampfdrücke im Temperaturbereich von 320 bis 360°C. H. A. Wriedt⁴⁸⁾ ermittelte die Aktivitäten des Zinks mittels Dampfdruckmessungen bei Temperaturen zwischen 700 und 900°C. Für die beim Feuerverzinken verwandten Temperaturen lagen bisher keine Daten vor.

Bild 13 zeigt den Aktivitätsverlauf in Abhängigkeit von der Zusammensetzung in Massengehalten bei 400, 470 und 550°C. Im

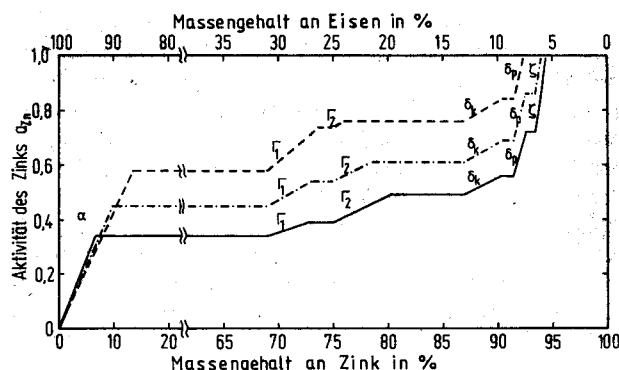
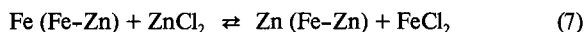


Bild 13. Aktivitätsverlauf des Zinks im System Eisen-Zink bei $T_1 = 400^\circ\text{C}$ —, $T_2 = 470^\circ\text{C}$ - - -, $T_3 = 550^\circ\text{C}$ ·····

Figure 13. Activity of zinc in the system iron-zinc

Gegensatz zu Cigans Annahme, steigen die Aktivitäten in den einzelnen Phasen mit zunehmender Temperatur an.

Als Nebenreaktion, deren Ablauf die Einstellung des Gleichgewichtspotentials behindern kann, ist der Vorgang



anzusehen. Die maximal mögliche Geschwindigkeit des Ablaufs ist dann gegeben, wenn an der Phasengrenze Metall/Salzschmelze das zugehörige Gleichgewicht eingestellt ist und die Diffusion der Metallionen in der Schmelze den Stoffaustausch bestimmt. Mit Hilfe plausibler Annahmen über die Aktivitäten von Eisen und Zink an der Elektrodenoberfläche und über das thermodynamische Verhalten der Salzschmelze ergibt sich aus bekannten Werten für ΔG^0 der Reaktion (7), daß die Nebenreaktion das Gleichgewichtspotential nicht meßbar beeinflussen kann. Ebenso kann der Einfluß der Durchtrittspolarisation der ablaufenden Reaktion (7) auf die Potentialeinstellung vernachlässigt werden²⁾.

* * *

Diese Arbeit wurde mit Mitteln der Europäischen Gemeinschaft für Kohle und Stahl (EGKS) und der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF) gefördert, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Zusammenfassung

Für die Untersuchung der Bildung von Eisen-Zink-Legierungen wurde Zink auf Eisen elektrochemisch aus einer Salzschmelze abgeschieden. Als Salzschmelze wurde die eutektische Mischung aus LiCl, NaCl und KCl mit Zusätzen von 0,01 bis 3 % ZnCl₂ (Massengehalte) verwendet. Der Phasenbestand in den Schichten wurde durch mikroskopische, röntgenographische, Auger- und Mikrosonde-Untersuchungen ermittelt. Die elektrochemische Wertigkeit des Zinkions im elektrochemischen Durchtrittsvorgang konnte mittels coulometrischer Messungen zu +2 ermittelt werden. Es wurden die Gleichgewichts-Potentiale für die Zweiphasengleichgewichte des Systems Eisen-Zink gemessen, ein Schaubild der elektrochemischen Gleichgewichte aufgestellt und daraus die zugehörigen thermodynamischen Kennwerte errechnet.

Die Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen gaben Anlaß zu einigen Veränderungen für das bekannte Phasendiagramm des Systems Eisen-Zink. So wurden die Γ - und δ_1 -Phase in die eigenständigen Phasen Γ_1 und Γ_2 bzw. δ_k und δ_p aufgeteilt.

Summary

To investigate the formation of the iron-zinc-alloys zinc was deposited electrochemically on iron from a molten salt bath. The salt bath was an eutectic composition of LiCl, NaCl and KCl with additions of 0.01 to 3 wt.-% ZnCl₂. The phases in the layers were characterized by microscopic, X-ray, Auger- and microprobe investigations. The valence of the zinc ions taking part in the electrochemical exchange reaction was determined to be +2 by means of coulometric measurements. Equilibrium potentials were measured for the different two phase equilibria of the system iron-zinc. From the temperature dependence of the electrochemical equilibrium potentials the thermodynamic parameters were calculated.

The results of the equilibrium measurements lead to some modifications for the well known phase diagram of the system iron-zinc.

Thus the Γ - and δ_1 -phase were divided into two separate phases: Γ_1 and Γ_2 and δ_k and δ_p respectively.

Schrifttum

- 1) Hansen, M.: Constitution of binary alloys. New York/Toronto/London 1958. S. 1254.
- 2) Reutner, P.: Elektrochemische Untersuchungen über die Thermodynamik und Bildungskinetik der intermetallischen Phasen des Systems Eisen-Zink. Clausthal 1980. (Diss. Techn. Univ. Clausthal.)
- 3) Gellings, P. J., u. E. W. de Bree: The Interaction Between Liquid Zinc And Steel. Enschede, The Netherlands. 1976. (Progress Rep. No. 7.)
- 4) Reutner, P., u. H. J. Engell: Arch. Eisenhüttenwes. 51 (1980) S. 463/68.
- 5) Guinier, A.: Ann. Phys. 12 (1939) S. 161.
- 6) Montoro, V.: Ric. sci. Progk. tecn. Econ. naz. 8 (1937) II, S. 449/50.
- 7) Kudielka, H., u. H. Möller: Arch. Eisenhüttenwes. 34 (1963) S. 181/85.
- 8) Hornbogen, E.: Trans. metallurg. Soc. AIME 227 (1963) S. 1411/18.
- 9) Bastin, G. F., F. J. J. van Loo u. G. D. Rieck: Z. Metallkde. 65 (1974) S. 656/60.
- 10) Schramm, J.: Z. Metallkde. 30 (1938) S. 122/30.
- 11) Schramm, J.: Z. Metallkde. 29 (1937) S. 222/24.
- 12) Schramm, J.: Z. Metallkde. 36 (1944) S. 111/12.
- 13) Johansson, A., H. Ljung u. S. Westman: Acta Chem. Scand. 22, S. 2743/53; s. a. Structure Rep. 33 A (1968) S. 108.
- 14) Brandon, L. K., R. Y. Brizard, P. C. Chieh, R. K. Mc Millan u. W. B. Pearson: Acta Cryst. 30 B (1974) S. 1412/17; s. a. Structure Rep. 40 A (1974) S. 44.
- 15) Osawa, A., u. Y. Ogawa: Z. Kristallogr. 68 (1928) S. 177/88. - Dieselben: Kinzoku no Kenkyo 5 (1928) S. 102/10.
- 16) Speich, G. R., L. Zwell u. H. A. Wriedt: Trans. metallurg. Soc. AIME 230 (1964) S. 939/40.
- 17) Bablik, H., F. Götzl u. F. Halla: Z. Metallkde. 30 (1938) S. 249/52.
- 18) Götzl, F., F. Halla u. J. Schramm: Z. Metallkde. 33 (1941) S. 375; s. a. Structure Rep. 8 (1940-41) S. 59.
- 19) Dalal, H. M., u. D. S. Gill: J. Inst. Metals 93 (1964-65) S. 130/31.
- 20) Halla, F., R. Weil u. F. Götzl: Z. Metallkde. 31 (1939) S. 112/13; s. a. Halla, F., u. R. Weil: Naturwiss. 27 (1939) S. 96.
- 21) Brown, P. J.: Acta Cryst. 15 (1962) S. 608/12.
- 22) Mackowiak, J., u. N. R. Short: Internat. Metals Rev. 24 (1979) S. 1/19.
- 23) Horstmann, D., u. F.-K. Peters: Stahl u. Eisen 90 (1970) S. 1106/14 u. 1161/64.
- 24) Mackowiak, J., u. N. R. Short: Metal Sci. 11 (1977) S. 517/22.
- 25) Onishi, M., Y. Wakamatsu u. H. Miura: J. Japan Inst. Metals 37 (1973) S. 724/30.
- 26) Bablik, H., u. F. Götzl: Metallwirtsch. 19 (1940) S. 1141/43.
- 27) Ferrier, A., u. F. Galdon: C. R. hebd. Séances Acad. Sci., Sér. C., Sci. chem., 283 (1976) S. 659/62.
- 28) Short, N. R., u. J. Mackowiak: Metal Sci. 9 (1975) S. 496/503.
- 29) Horstmann, D.: Der Ablauf der Reaktionen zwischen Eisen und Zink. Düsseldorf 1974. (Schriftenreihe Gemeinschaftsausschuß Verzinzen. Nr. 1.)
- 30) Palmer, R. H., H. R. Thresh u. J. J. Sebesty: In: 9. International conference on hot dip galvanizing, Düsseldorf, 7.-12. June 1970. Proceedings. Ed. by the Zinc Development Association. London 1971. S. 152/70.
- 31) Hershman, A. A.: In 7. International conference on hot dip galvanizing, Paris 1964. Ed. by Zinc Development Association. London/Oxford 1967. S. 189/207.
- 32) Wiegand, H., u. F. Nieth: Metalloberfläche 20 (1966) S. 393/99.
- 33) Ghoniem, A., u. K. Löhberg: Metall 26 (1972) S. 1026/30.
- 34) Bühler, H. J., G. Jackel, L. Meyer u. S. Baumgartl: Mikroschim. Acta, Wien, Suppl. IV, 1970, S. 75/86.
- 35) Jackel, G., H. E. Bühler u. L. Meyer: Wie unter 30). S. 107/27.
- 36) Onishi, M., Y. Wakamatsu, K. Fukumoto u. M. Sagara: J. Japan Inst. Metals 36 (1972) S. 150/56.
- 37) Allen, C., u. J. Mackowiak: Corrosion Sci. 3 (1963) S. 87/89.
- 38) Bastin, G. F., F. J. J. van Loo u. G. D. Rieck: Z. Metallkde. 68 (1977) S. 359/61.
- 39) Gellings, P. J.: Corrosion Sci. 14 (1974) S. 507/09.
- 40) Noyota, T.: Electrochim. Acta 13 (1968) S. 2194.
- 41) Schramm, J.: Z. Metallkde. 28 (1936) S. 203/07.
- 42) Bablik, H.: Das Feuerverzinken. Wien 1941.
- 43) Grubitsch, H., u. F. Brückner: Korrosion u. Metallsch. 14 (1938) S. 345/49.
- 44) Kruger, J., u. K. H. Stern: J. electrochem. Soc. 109 (1962) S. 889/94.
- 45) Laitinen, H. A.: Techn. Rep. No. 8 to Off. Ordnance Res. 31. Aug. 1959.
- 46) Schramm, J.: Z. Metallkde. 30 (1938) S. 131/35.
- 47) Cigan, J. M.: Bestimmung der Aktivität von Zink in intermetallischen Verbindungen. Ph. D. Thesis Carnegie Inst. Technol. 1960.
- 48) Wriedt, H. A.: Trans. metallurg. Soc. AIME 239 (1967) S. 1120/28.