

Der Angriff eisengesättigter Zinkschmelzen auf chrom- und nickelhaltiges Eisen

Von Dietrich Horstmann in Düsseldorf

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung; Abhandlung 853

Bericht Nr. 36 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken*)

Untersuchungen über die Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Zinkangriffs auf Eisen mit bis zu 11,6% Cr und 10,5% Ni. Gefügebau und Wachstum der Eisen-Zink-Legierungsschichten.

Der Einfluß von Chrom und Nickel im Eisen auf die Größe und Art des Zinkangriffs ist bis jetzt an technisch reinen Eisen-Chrom- oder Eisen-Nickel-Legierungen noch nicht untersucht worden. Da diese beiden Elemente in fast allen Stählen in geringen Mengen, in legierten Stählen auch in größerer Menge, enthalten sind, erschien es zweckmäßig,

Tafel 1. Chemische Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe

Probe	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Ni %	N %	O %
1	0,03	0,02	<0,01	0,018	0,009	0,19	n. b.	0,002	0,104
2	0,02	0,02	<0,01	0,018	0,015	0,51	n. b.	0,003	0,108
3	0,03	0,02	<0,01	0,016	0,011	0,74	n. b.	0,003	0,081
4	0,02	0,03	<0,01	0,018	0,015	1,06	n. b.	0,002	0,076
5	0,03	0,03	<0,01	0,014	0,009	2,78	n. b.	0,005	0,060
6	0,02	0,04	<0,01	0,017	0,007	5,30	n. b.	0,007	0,052
7	0,03	0,07	<0,01	0,016	0,007	11,60	n. b.	0,013	0,050
8	0,02	<0,01	<0,01	0,015	0,002	n. b.	0,30	0,002	0,092
9	0,02	<0,01	<0,01	0,019	0,001	n. b.	0,61	0,001	0,089
10	0,02	<0,01	<0,01	0,012	0,004	n. b.	1,19	0,001	0,123
11	0,02	<0,01	<0,01	0,017	0,005	n. b.	2,89	0,002	0,081
12	0,03	<0,01	<0,01	0,025	0,005	n. b.	5,11	0,001	0,077
13	0,02	<0,01	<0,01	0,027	0,005	n. b.	10,50	0,001	0,091

auch den Einfluß dieser beiden Metalle auf den Zinkangriff im Rahmen der eigenen Untersuchungen über den Einfluß der Wirkung von Begleitelementen von Eisen^{1) bis 9)} näher zu untersuchen.

Chrom- und Eisen-Nickel-Legierungen ist in *Tafel 1* wiedergegeben. Die Blöcke wurden zu 12 mm × 12 mm Vierkantstäben ausgeschmiedet, aus denen die Proben von 10 mm × 10 mm × 50 mm herausgefräst wurden. Die Untersuchungen über die Größe und Art des Zinkangriffs wurden in der bereits mehrfach beschriebenen Weise¹⁾ durchgeführt, wobei diese Proben verschiedene Zeiten und bei verschiedenen Temperaturen in eine Zinkschmelze eingehängt wurden und der Eisenverlust als Maß für den Zinkangriff ermittelt wurde. An gleichzeitig mit eingetauchten Proben wurden metallographische Gefügeuntersuchungen durchgeführt und der Aufbau der sich im Zinkbad ausbildenden Eisen-Zink-Legierungsschichten untersucht.

Der Eisenverlust

Wie beim Angriff von Zinkschmelzen auf technisch reines Eisen treten auch bei Anwesenheit von Chrom und Nickel im Eisen zwei verschiedene Arten des Zinkangriffs auf. Bei tiefen und hohen Temperaturen erfolgt der Zinkangriff nach einem parabelförmig mit der Zeit abklingenden Zeitgesetz, während er in dem dazwischenliegenden Temperaturbereich, der sich bei Weicheisen von 495 bis 515 °C

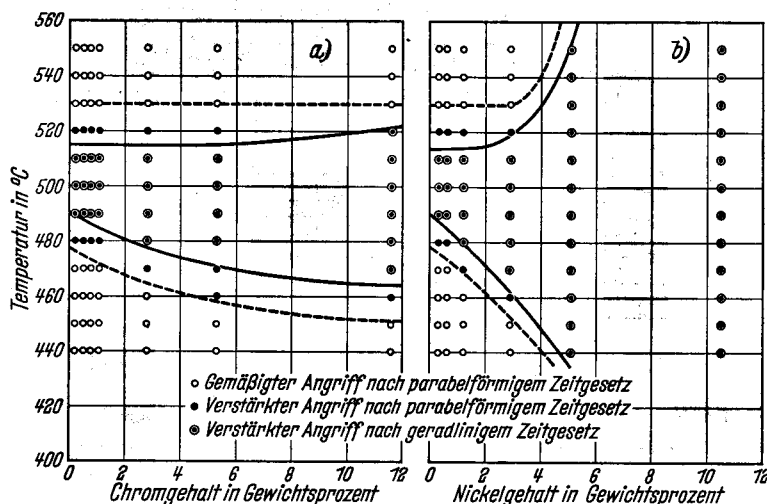


Bild 1. Temperaturgebiete der verschiedenen Arten des Zinkangriffs in Abhängigkeit von den a) Chrom- und b) Nickelgehalten

Die Zusammensetzung der für die Untersuchung verwendeten, im Hochfrequenzofen erschmolzenen Eisen-

erstreckt, geradlinig mit der Zeit fortschreitet. In den beiden Übergangsgebieten von der einen zur anderen Angriffsart, bei Weicheisen von 480 bis 495 °C und von 515 bis 530 °C,

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

¹⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 73 (1953) S. 659/65 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 573).

²⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 25 (1954) S. 527/33 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 616, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 13).

³⁾ Wiester, H.-J., u. D. Horstmann: Arch. Eisenhüttenwes. 29 (1955) S. 199/204 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 627, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 14).

⁴⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 26 (1955) S. 577/81 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 643, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 18).

⁵⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 85/93 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 655, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 19).

⁶⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 161/63 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 657, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 20).

⁷⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 231/33 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 661, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 21).

⁸⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 29 (1958) S. 463/66 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 774, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 29).

⁹⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 29 (1958) S. 731/35 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 795, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 32).

beobachtet man ebenfalls schon einen stärkeren Angriff, doch verläuft er noch nach dem parabelförmigen Zeitgesetz. Durch Chrom und Nickel im Eisen wird das Temperaturgebiet des sehr starken, geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Zinkangriffs zu höheren und tieferen Temperaturen hin erweitert (*Bilder 1a und b*), und zwar durch Nickel stärker als durch Chrom. Bei einem Chromgehalt von 11,6% reicht

Umwandlung aus Ferrit, Austenit, Zwischenstufengefüge und Martensit besteht. Anzunehmen ist, daß dieser sehr starke Zinkangriff, ähnlich wie er auch bei höheren Mangangehalten³⁾ beobachtet wird, auf zunehmende Gitterverspannungen des Grundgefüges zurückzuführen ist.

Zur Kennzeichnung der Größe des Zinkangriffs wurde auch bei dieser Untersuchung der Eisenverlust gewählt, da

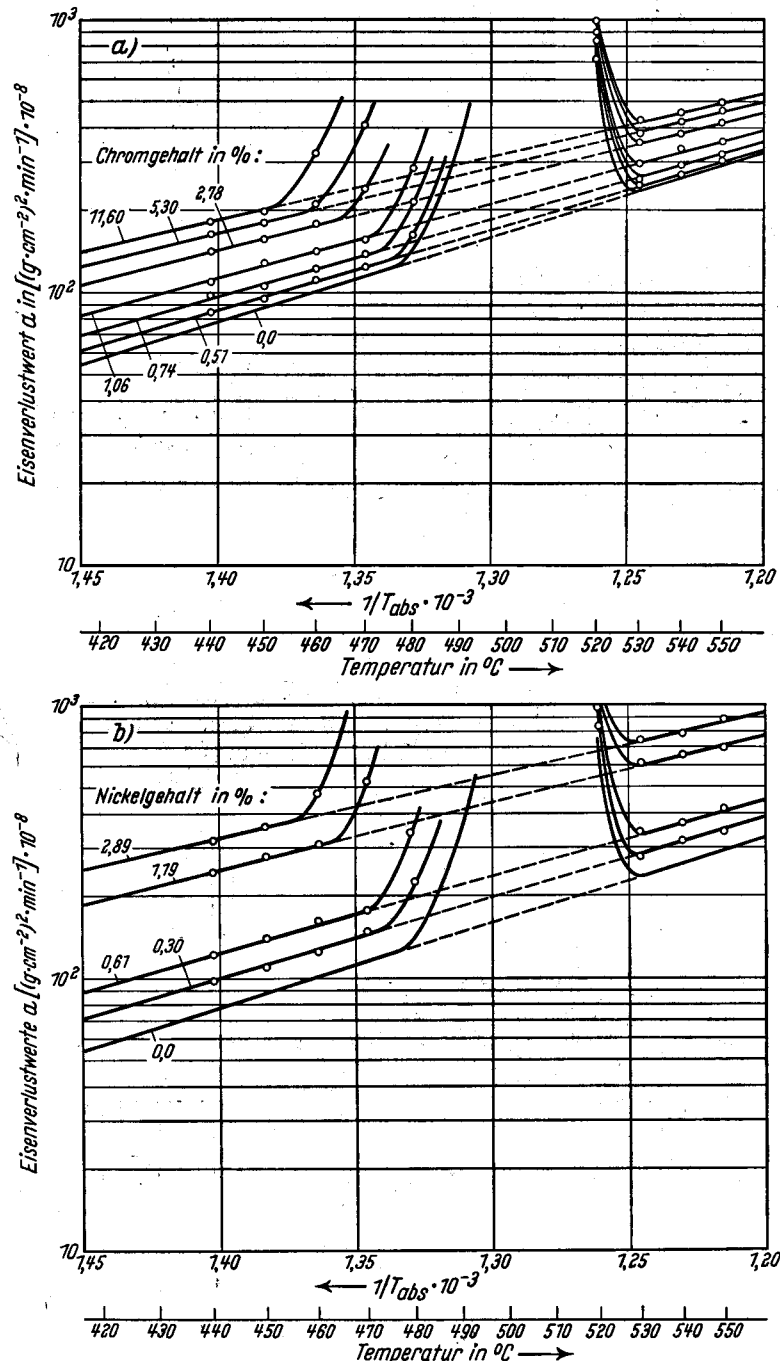


Bild 2. Eisenverlustwerte a für den Angriff nach dem parabelförmigen Zeitgesetz in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur für verschiedene
a) Chrom- und b) Nickelgehalte

dieses Gebiet von etwa 465 bis 520 °C, bei Nickelgehalten von über 5% erstreckt es sich über das ganze untersuchte Temperaturgebiet von 440 bis 550 °C. Diese außerordentlich starke Aufweitung des Temperaturgebietes durch höhere Nickelgehalte ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß das Gefüge des Grundwerkstoffes bei diesen Nickelgehalten nicht mehr rein ferritisch ist, sondern durch die bei diesen Legierungen im untersuchten Temperaturbereich eintretende

er unmittelbar die Menge des nach einer bestimmten Zeit mit dem Zink umgesetzten Grundmetalles angibt. Aus den nach den Zeiten t gemessenen Eisenverlusten m wurden nach den Gleichungen

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

Eisenverlustwerte a für den Angriff nach dem parabolischen Zeitgesetz und b für den Angriff nach dem geradlinigen

Zeitgesetz berechnet, die die Angriffsstärke nach diesen beiden Zeitgesetzen kennzeichnen. Die Eisenverlustwerte a nach der ersten Gleichung sind in den Bildern 2a und b in

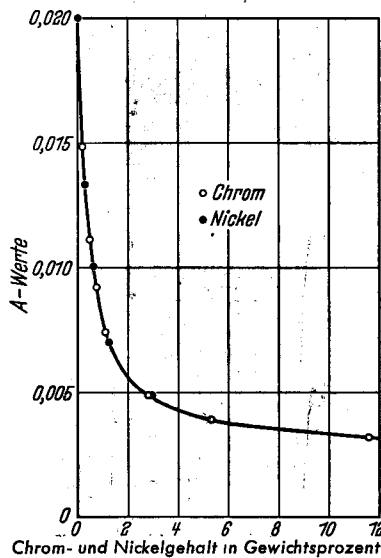


Bild 3. A-Werte in Abhängigkeit vom Chrom- und Nickelgehalt

einem logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen. Die Bilder zeigen, daß diese Werte auch bei chrom- und nickelhaltigem Eisen in den beiden Bereichen des gemäßigten, parabelförmig mit der Zeit abklingenden Zinkangriffs auf einer durchgehenden Geraden liegen. Das bedeutet, daß der An-

griff 3 und 4 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß beide Werte auch durch Chrom und Nickel erniedrigt werden, wobei die A-Werte bei geringen Chrom- und Nickelgehalten stärker als die B-Werte abfallen, während es bei höheren Gehalten umgekehrt ist. Bemerkenswert ist ferner, daß die A-Werte für chrom- und für nickelhaltiges Eisen auf einer gemeinsamen Kurve liegen, während die Kurve der B-Werte für

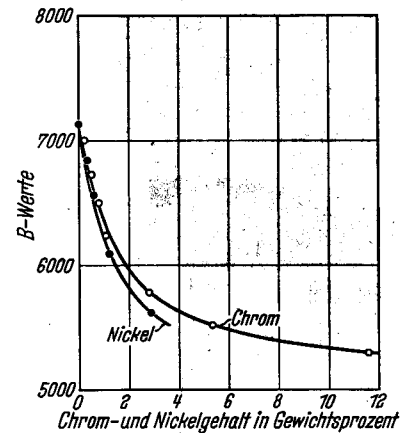


Bild 4. B-Werte in Abhängigkeit vom Chrom- und Nickelgehalt

chromhaltiges Eisen deutlich höher liegt als die für nickelhaltiges Eisen.

In den Bildern 5a und b sind die Eisenverlustwerte b der zweiten Gleichung für den Angriff nach dem geradlinigen Zeitgesetz in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Chrom- und Nickelgehalte aufgetragen. Ebenso

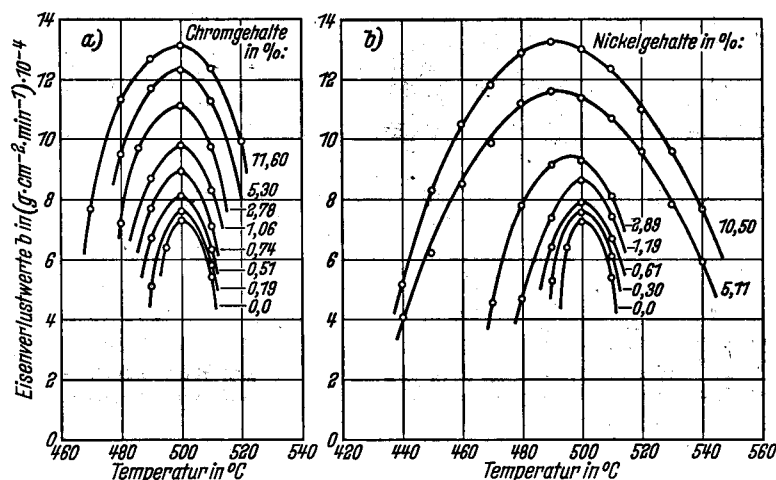


Bild 5. Eisenverlustwerte für den Angriff nach dem geradlinigen Zeitgesetz in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene a) Chrom- und b) Nickelgehalte

griff in beiden Temperaturbereichen nach dem gleichen Temperaturgesetz erfolgt, das sich durch die Gleichung

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

darstellen läßt. Die beiden Festwerte A und B dieser Gleichung sind in diesem Fall nur vom Chrom- oder Nickelgehalt abhängig. Die Bilder 2a und b zeigen weiterhin, daß die logarithmischen Geraden mit steigendem Chrom- und Nickelgehalt zu höheren Werten verschoben werden und ihr Anstieg mit der Temperatur flacher wird, was einer stärkeren Zunahme des Zinkangriffs mit steigenden Gehalten an diesen beiden Metallen bei tieferen Temperaturen entspricht. Die Festwerte A und B , die die Temperaturabhängigkeit des Angriffs kennzeichnen, lassen sich aus diesen Geraden aus einem Wertepaar nach der zuletzt angeführten Gleichung für verschiedene Chrom- und Nickelgehalte berechnen. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in den Bil-

den 3 und 4 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß beide Werte auch durch Chrom und Nickel erniedrigt werden, wobei die A-Werte bei geringen Chrom- und Nickelgehalten stärker als die B-Werte abfallen, während es bei höheren Gehalten umgekehrt ist. Bemerkenswert ist ferner, daß die A-Werte für chrom- und für nickelhaltiges Eisen auf einer gemeinsamen Kurve liegen, während die Kurve der B-Werte für chromhaltiges Eisen deutlich höher liegt als die für nickelhaltiges Eisen.

Gefügebau und Wachstum der Eisen-Zink-Legierungsschichten

In den Temperaturgebieten mit parabelförmig mit der Zeit abklingendem Zinkangriff beobachtet man ebenso wie beim Angriff auf Weicheisen auch beim Angriff auf chrom- und nickelhaltiges Eisen, daß sich auf der Eisenoberfläche dichte festhaftende Eisen-Zink-Legierungsschichten bilden, während diese im Temperaturgebiet des geradlinig mit der

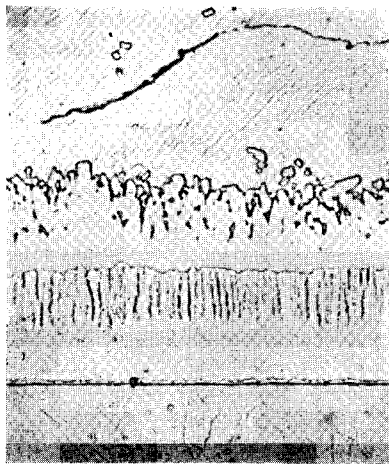


Bild 6. 450 °C, 1 h

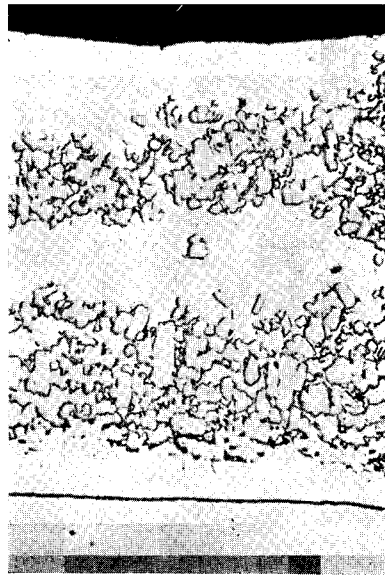


Bild 7. 500 °C, 1 h

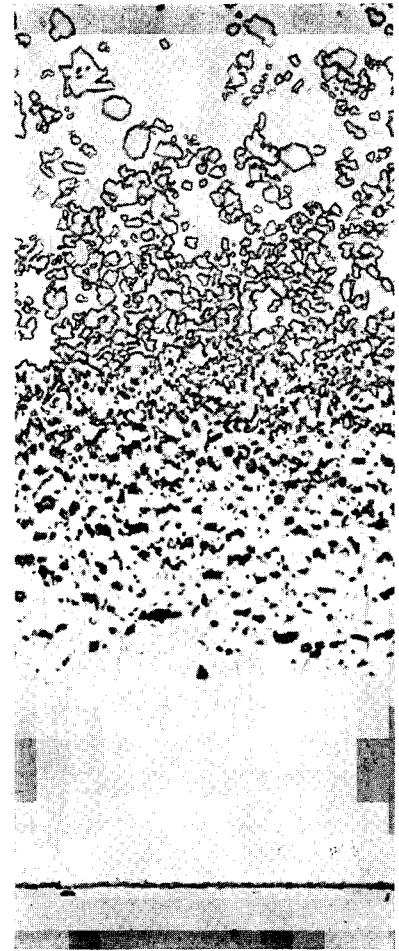


Bild 8. 550 °C 1 h

Bilder 6 bis 8. Gefüge der Eisen-Zink-Legierungsschichten auf einem Stahl mit 1,06 % Cr bei verschiedenen Temperaturen (200:1)

Zeit fortschreitenden Angriffs sehr stark aufgelockert sind und zum größten Teil in das Zinkbad abschwimmen. Als Beispiel für den Aufbau der Eisen-Zink-Legierungsschichten auf chrom- und nickelhaltigem Eisen ist in den *Bildern 6 bis 11* das Gefüge von Legierungsschichten wiedergegeben, die in den drei verschiedenen Temperaturgebieten auf Eisenlegierungen mit 1,06 % Cr und mit 1,19 % Ni gewachsen sind. Ebenso wie bei Weicheisen bestehen die im unteren Temperaturbereich des parabelförmigen Zeitgesetzes gebildeten Eisen-Zink-Legierungsschichten auch bei chrom- und nickelhaltigem Eisen aus der am Eisen anliegenden, sehr dünnen Γ -Schicht, der darüberliegenden nach außen hin stengelförmig ausgebildeten δ_1 -Schicht und der außenliegenden ζ -Schicht (*Bilder 6 und 9*). Im Temperaturgebiet des geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Zinkangriffs findet man am Eisen anliegend nur eine sehr dünne δ_1 -Schicht, an die sich eine Übergangszone mit aufgelockerten δ_1 -Kristallbruchstücken in einer Zinkgrundmasse anschließt (*Bilder 7 und 10*). Die Γ -Schicht fehlt in diesem Temperaturgebiet. Bei Temperaturen unterhalb des Höchstwertes des Angriffs nach dieser Angriffsart findet man an der Übergangszone neben den δ_1 -Bruchstücken auch einzelne gut ausgebildete ζ -Kristalle. Im oberen Temperaturbereich tritt wieder die am Eisen anliegende Γ -Schicht auf. Darüber liegt eine δ_1 -Schicht, von der sich außen Kristalle lösen und in das Zinkbad abschwimmen (*Bilder 8 und 11*). Hier fehlt die ζ -Schicht, da diese Phase bei diesen Temperaturen, die über der des Umwandlungsgleichgewichtes $\zeta \rightleftharpoons \delta_1 + \text{Schmelze}$ liegen, nicht mehr beständig ist.

Ein weiterer Einblick in den Ablauf des Zinkangriffs ergibt sich aus dem Wachstum der einzelnen Legierungsschichten und dem Vergleich ihrer Wachstumsgeschwindigkeit mit der Geschwindigkeit des Gesamtangriffs. Aus der Dicke der Legierungsschichten, ihrem mittleren Eisengehalt und ihrer Dichte lassen sich unter Berücksichtigung eines parabelförmigen Wachstumsgesetzes den Eisenverlustwerten entsprechende Eisengehaltswerte für die Γ - und die δ_1 -Schicht berechnen. Die entsprechenden Festwerte für die ζ -Schicht konnten nicht ermittelt werden, da bei allen Temperaturen einzelne Kristalle dieser Schicht in das Zinkbad abschwimmen. Bei der δ_1 -Schicht mußte diese Berechnung daher auch auf die tieferen Temperaturen beschränkt werden, da bei höheren Temperaturen, wo sich die ζ -Schicht nicht mehr bildet, auch ein Teil der δ_1 -Schicht in das Zinkbad abschwimmt. Als Beispiel sind diese für die Γ - und δ_1 -Schicht berechneten Festwerte a' und a'' für Eisenlegierungen mit 1,06 % Cr und 0,61 % Ni in den *Bildern 12a und b* im logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen. Die für diese Legierungen gefundenen Eisenverlustwerte sind zum Vergleich mit eingezeichnet. Man sieht, daß auch diese Festwerte bei dieser Art der Darstellung auf Geraden liegen und daß die Geraden der Eisenverlustwerte a und die der Festwerte der Eisengehalte der Γ -Schicht a' zueinander parallel verlaufen, während die Gerade für die Festwerte des Eisengehaltes der δ_1 -Schicht a'' dagegen stärker mit der Temperatur ansteigt. Aus diesem Befund ist zu entnehmen, daß auch bei Anwesenheit von Chrom und Nickel im Eisen die Größe des Gesamtangriffs in den beiden Bereichen des parabelförmigen

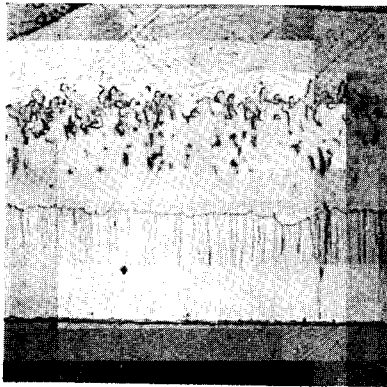


Bild 9. 450 °C, 1 h



Bild 10. 500 °C, 1 h

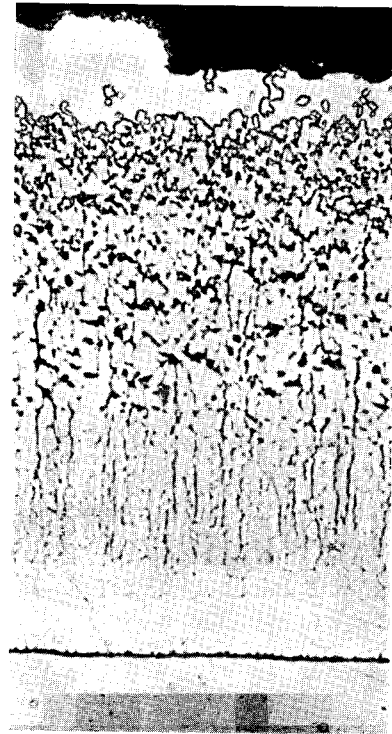


Bild 11. 550 °C, 1 h

Bilder 6 bis 11. Gefüge der Eisen-Zink-Legierungsschichten auf einem Stahl mit 1,19 % Ni bei verschiedenen Temperaturen (200:1)

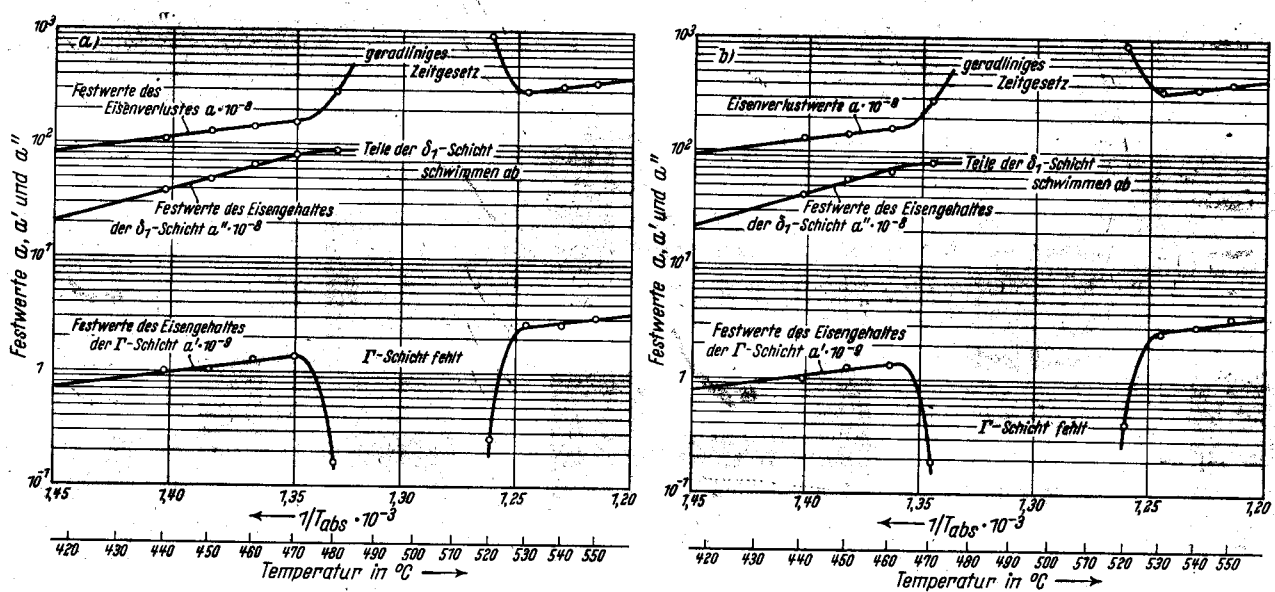


Bild 12. Temperaturabhängigkeit der Festwerte des Eisenverlustes α und der Eisengehalte der Γ -Schicht α' und der δ_1 -Schicht α'' bei a) einem Chromgehalt von 1,06 % und b) einem Nickelgehalt von 0,61 %

Zeitgesetzes durch die Wachstumsgeschwindigkeit der Γ -Schicht bestimmt wird. Dieser Schluß wird dadurch bestätigt, daß die Γ -Schicht in den beiden Übergangsgebieten von der einen zur anderen Angriffsart, wo schon ein stärkerer Angriff mit entsprechend höheren Eisenverlustwerten α erfolgt, kleinere Festwerte des Eisengehaltes α' der Γ -Schicht, also eine entsprechend dünnere Γ -Schicht, gefunden werden und daß der Angriff nach einem geradlinigen Zeitgesetz erfolgt, wenn die Γ -Schicht überhaupt fehlt.

* * *

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

Zusammenfassung

Durch steigende Chrom- und Nickelgehalte im Eisen wird das kritische Temperaturgebiet des verstärkten geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Zinkangriffs, das sich bei Weicheisen von 495 bis 515 °C erstreckt, aufgeweitet, so daß es sich bei einem Chromgehalt von 11,6% von etwa 465 bis 520 °C und bei Nickelgehalten von über 5% über das gesamte untersuchte Temperaturgebiet von 440 bis 550 °C erstreckt. Oberhalb und unterhalb dieses Temperaturgebietes erfolgt der Zinkangriff wie bei Weicheisen nach einem parabelförmig mit der Zeit abklingenden Zeitgesetz. Bei allen Temperaturen wird der Zinkangriff durch steigende Chrom- und Nickelgehalte im Eisen verstärkt. In den Temperaturbereichen des parabelförmigen Zeitgesetzes wird die Größe des Angriffs durch die Diffusion in der Γ -Schicht bestimmt.