

Der Angriff von eisengesättigten Zinkschmelzen auf Eisen im Temperaturbereich von 540° bis 740 °C

Von Dietrich Horstmann in Düsseldorf und Friedrich-Karl Peters in Mtunzini (Republik Südafrika)

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Abhandlung 1154

[Bericht Nr. 57 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e.V.*)**]

Untersuchungen über den Angriff eisengesättigter Zinkschmelzen auf Eisen bei Temperaturen zwischen 540 und 740 °C und Gefügebau der sich bildenden Eisen-Zink-Legierungsschichten.

The attack of iron-saturated zinc melts on iron in the temperature range between 540 and 740 °C. Investigations on the attack of iron-saturated zinc melts on iron at temperatures ranging from 540 to 740 °C and structure of the iron-zinc layers forming thereupon.

L'attaque de bains de zinc saturés en fer sur le fer dans la gamme de températures de 540 à 740 °C. Etudes de l'attaque de bains de zinc saturés en fer sur le fer dans la gamme de températures de 540 à 740 °C, et la structure des couches d'alliage de fer-zinc s'y développant.

Der Angriff von Zinkschmelzen auf Eisen ist schon häufig Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, die aber von wenigen Ausnahmen abgesehen, meistens nur bei Temperaturen bis zu etwa 550 °C durchgeführt wurden. In den wenigen Veröffentlichungen, die Versuche bei Temperaturen über 550 °C beschreiben¹⁾ bis 11), wird festgestellt, daß der Angriff hier ebenfalls nach einem parabolisch mit der Zeit abklingenden Gesetz verläuft, wie das auch unterhalb 490 °C der Fall ist. Allerdings wurde bei allen diesen Untersuchungen in mehr oder weniger an Eisen ungesättigten Zinkschmelzen gearbeitet, so daß die Versuchsergebnisse stark streuen. Um die bei höheren Temperaturen vorliegenden Verhältnisse mit den bei tiefen Temperaturen gut bekannten besser vergleichen zu können, erschien es angebracht, den Angriff von eisengesättigten Zinkschmelzen bei Temperaturen über etwa 540 °C eingehender zu untersuchen.

Für die Untersuchung wurden Vierkantproben mit den Abmessungen 10×10×50 mm³ aus Weicheisen verwendet, die nach dem Feinschleifen im Vakuum bei 700 °C weichgeglüht worden waren, um die Wirkung der Kaltbearbeitung zu entfernen. Das Weicheisen enthielt 0,01% C, 0,002% Si, 0,008% Mn, 0,017% P, 0,033% S, 0,005% N und 0,11% O. Das verwendete Feinzink hatte einen Reinheitsgrad von 99,995% Zn.

Die Versuchsdurchführung ist bereits eingehend beschrieben worden¹²⁾. Es wurde lediglich ein etwas kleinerer Tonerdetiegel mit einem Fassungsvermögen von etwa 3 kg verwendet. Die Zinkschmelzen wurden vor dem Versuch jeweils durch Einsetzen von Eisenproben so lange an Eisen gesättigt, bis am Boden des Tiegels eine deutliche Ablagerung von Eisen-Zink-Kristallen vorhanden war. Die vorhergewogenen Proben wurden dann bis zu 1500 min lang bei Temperaturen zwischen 540 und 740 °C in diese Zinkschmelzen getaucht und der Eisenverlust nach dem Abbeizen des Zinküberzuges ermittelt. Zum Vergleich mit anderen

Versuchsergebnissen wurden außerdem auch einige Versuchsreihen bei niedrigen Temperaturen durchgeführt. Von Parallelproben wurden Schiffe hergestellt, an denen der Gefügebau und die Dicke der einzelnen Eisen-Zink-Legierungsschichten untersucht und gemessen wurden. Schließlich wurden an einigen Schiffsproben die Veränderung des Eisen- und Zinkgehaltes in den Legierungsschichten und der darunter liegenden Eisenschicht mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde bestimmt.

Das Zustandsschaubild Eisen-Zink

Die Grundlagen für den Ablauf einer Reaktion zwischen zwei Metallen bilden die zwischen beiden Metallen möglichen Gleichgewichtszustände, weil der Reaktionsablauf immer in Richtung auf ein Gleichgewicht geht. Aus diesem Grunde ist es wichtig, die Gleichgewichte zwischen Eisen und Zink bei den Versuchstemperaturen zu kennen. Da in neuerer Zeit einige Arbeiten veröffentlicht worden sind, die die bisherigen Kenntnisse über das System Eisen-Zink erweitern und die längere Zeit als gültig angesehenen Gleichgewichte auf der Eisenseite nicht bestätigen, ist es angebracht, zunächst die sich daraus für das Zustandsdiagramm ergebenden Veränderungen zu besprechen.

R. Vogel und R. Gerhardt¹³⁾ stellen fest, daß beim Erstarren zinkhaltiger Eisenschmelzen ein sogenannter „zweiter Siedepunkt“ auftritt, d.h. daß die Schmelze unter Abgabe von Zinkdampf erstarrt. Untersuchungen von H. H. Stadelmaier und R. K. Bridgers¹⁴⁾ zeigen, daß die γ - α -Umwandlung des Eisens mit steigendem Zinkgehalt zunächst zwar erniedrigt, dann aber wieder erhöht wird, so daß in diesem System ein abgeschnürtes γ -Gebiet vorliegt und nicht, wie bisher angenommen¹⁵⁾ bis 18), ein erweitertes γ -Gebiet mit einem eutektoidischen Zerfall des γ -Mischkristalls. Ein ähnlicher Verlauf der γ - α -Gleichgewichte ist bereits auf Grund von Diffusionsversuchen¹⁹⁾ und von theoretischen Überlegungen²⁰⁾ bis 22) angenommen und von V. N. Svečnikov und V. N. Gridnev²³⁾ dilatometrisch gefunden worden, die allerdings keine so starke Erniedrigung

*) Gemeinschaftsausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, der Deutschen Forschungsgesellschaft für Blechverarbeitung und Oberflächenbehandlung e.V., der Fachvereinigung Draht e.V. und des Verbandes Deutscher Feuerverzinkerien.

**) Vorgetragen auf einer Sitzung des Forschungsbeirats des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e.V. am 28. November 1968 in Düsseldorf.

¹⁾ Grubitsch, H.: Stahl u. Eisen 51 (1931) S. 1113/16.

²⁾ Grubitsch, H.: Mh. Chem. 60 (1932) S. 165/80.

³⁾ Grubitsch, H.: Angew. Chem. 48 (1935) S. 689/91.

⁴⁾ Grubitsch, H.: Kalt-Walz-Welt 32 (1939) Nr. 10, S. 69/72 u. Nr. 11, S. 77/80.

⁵⁾ Grubitsch, H., u. F. Brückner: Stahl u. Eisen 57 (1937) S. 819/20.

⁶⁾ Rutte, K.: Korrosion u. Metallschutz 20 (1944) S. 203/06.

⁷⁾ Rutte, K.: Metall 13 (1959) S. 735/38.

⁸⁾ Gebhardt, E., u. I. Schmidt: Z. Metallkde. 39 (1948) S. 321/25.

⁹⁾ Minowa, S., u. M. Kosaka: Tetsu to Hagané 50 (1964) S. 1424/31.

¹⁰⁾ Kato, M., u. S. Minowa: Tetsu to Hagané 50 (1964) S. 2083/86.

¹¹⁾ Brown, W. N., u. J. MacKowiak: Corrosion Sci. 5 (1965) S. 779/85.

¹²⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 73 (1953) S. 659/65 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 573 u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 2).

¹³⁾ Arch. Eisenhüttenwes. 32 (1961) S. 655/59 (Werkstoffausseh. 1292).

¹⁴⁾ Metall 15 (1961) S. 761/63.

¹⁵⁾ Raydt, U., u. G. Tammann: Z. anorg. Chem. 83 (1913) S. 257/66.

¹⁶⁾ Ogawa, Y., u. T. Murakami: Technology Rep. Tohoku Imperial. Univ. 8 (1928) S. 53/69.

¹⁷⁾ Schramm, J.: Z. Metallkde. 28 (1936) S. 203/07.

¹⁸⁾ Schramm, J.: Z. Metallkde. 30 (1938) S. 122/30.

¹⁹⁾ Jones, W. D.: J. Iron Steel Inst. 130 (1934) S. 429/37; vgl. Stahl u. Eisen 54 (1934) S. 1341/42.

²⁰⁾ Svečnikov, V. N.: Metallurg 10 (1935) Nr. 9, S. 3/14.

²¹⁾ Oelsen, W., u. F. Weyer: Arch. Eisenhüttenwes. 19 (1948) S. 97/104 (Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Abh. 466).

²²⁾ Stadelmaier, H. H., u. W. K. Hardy: Metall 14 (1960) S. 778/79.

²³⁾ Metallurg 12 (1937) Nr. 1, S. 35/39.

gung der γ - α -Umwandlungstemperatur bei kleinen Zinkgehalten gemessen haben, wie sie von H. H. Stadelmaier und R. K. Bridgers¹⁴⁾ angegeben wird. Da die theoretischen Überlegungen über den Einfluß von Legierungselementen auf die γ - α -Umwandlung des Eisens von W. Oelsen und F. Wever²¹⁾ nur eine geringfügige Veränderung der γ - α -Umwandlungstemperatur erwarten lassen, erscheint es sinnvoll zu sein, den Ergebnissen von V. N. Svečnikov und V. N. Gridnev²³⁾ den Vorzug zu geben und nur eine geringfügige Temperaturerniedrigung bei kleinen Zinkgehalten anzunehmen.

Mit diesen neueren Untersuchungsergebnissen dürften die Gleichgewichte im System Eisen-Zink bei Temperaturen bis etwa 1100° und über 1250°C weitgehend geklärt sein. In dem dazwischen liegenden Temperaturbereich müssen aber noch zwei weitere nonvariante Gleichgewichte auftreten, deren Temperaturlage nicht bekannt ist. Bei einem Zinkdampfdruck von etwa 1 atm dürfte hier unter 1260°C, der Temperatur des zweiten Siedepunktes, zunächst ein nonvariantes Gleichgewicht zwischen einem zinkhaltigen γ -Mischkristall, einem zinkhaltigen α -Mischkristall und einem Zinkdampf bestehen, der etwas Eisen enthält. Bei weiterer Abkühlung dürfte dann ein zweites nonvariantes Gleichgewicht zwischen einem zinkhaltigen α -Mischkristall, einer eisenhaltigen Zinkschmelze und einem Zinkdampf mit etwas Eisen auftreten. Die hier von R. P. Elliott²⁴⁾ angenommenen Gleichgewichte zwischen einem γ -Mischkristall, einer Schmelze und einem Dampf und zwischen einem γ -Mischkristall, einem α -Mischkristall und einer Schmelze dürften dagegen, wie es der Verlauf der bei höheren und tieferen Temperaturen gemessenen Gleichgewichtslinien und der sicher hier schon hohe Dampfdruck des Zinks vermuten lassen, weniger wahrscheinlich sein.

Die hier geschilderten Gleichgewichtsverhältnisse sind in Bild 1 zusammen mit den zwischen den verschiedenen Eisen-Zink-Verbindungen bestehenden wiedergegeben, wie sie von

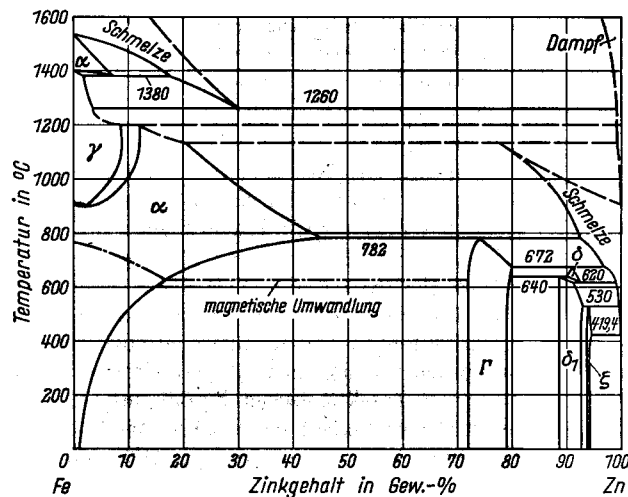


Bild 1. Das Zustandsschaubild Eisen-Zink

G. V. Raynor²⁵⁾ auf Grund einer eingehenden Schrifttumsdurchsicht zusammengestellt und von M. Hansen und K. Anderko²⁶⁾ übernommen und ergänzt worden sind. Dabei ist die von F. Lihl und A. Demel²⁷⁾ bis ²⁹⁾ auf Grund von Amalgamierungsversuchen ausgesprochene Annahme,

²⁴⁾ Elliott, R. P.: Constitution of binary alloys. First supplement. New York, Toronto, London 1965; s. bes. S. 443/44.

²⁵⁾ Raynor, G. V.: The equilibrium diagram of the system Fe-Zn. Publ. by the Institute of Metals. London 1951.

²⁶⁾ Hansen, M.: Constitution of binary alloys. 2. ed. New York, Toronto, London 1958; s. bes. S. 737/41.

²⁷⁾ Z. Metallkde. 43 (1952) S. 307/10.

²⁸⁾ Bablik, H., F. Götzl u. R. Kukaczka: Z. Metallkde. 44 (1953) S. 391.

²⁹⁾ Lihl, F.: Z. Metallkde. 44 (1953) S. 392.

daß die δ_1 -Phase bei Temperaturen unterhalb von 350°C nicht mehr beständig ist und eutektoidisch in die Γ -Phase und die ζ -Phase zerfällt, nicht berücksichtigt.

Der Eisenverlust

Um den zeitlichen Ablauf der Reaktion zwischen Eisen und der eisengesättigten Zinkschmelze zu verfolgen, kann man entweder die Zunahme des Eisenverlustes mit der Zeit verfolgen, die unmittelbar die Gesamtmenge des mit dem Zink zu Eisen-Zink-Verbindungen reagierenden Eisens angibt, oder man kann das Wachstum der sich bei der Reaktion an der Eisenoberfläche ausbildenden Legierungsschichten bestimmen. Die Versuchsergebnisse zeigen im Einklang mit den bereits aus dem Schrifttum bekannten, daß der Eisenverlust bei allen Temperaturen über 520° bis zu 740°C parabelförmig mit der Zeit abklingt, wie es das Bild 2 zeigt, in dem dieser Befund für einige Temperaturen

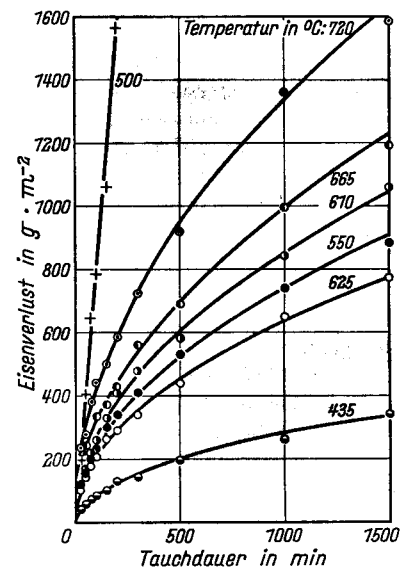


Bild 2. Einfluß der Tauchdauer auf die Größe des Eisenverlustes bei verschiedenen Temperaturen

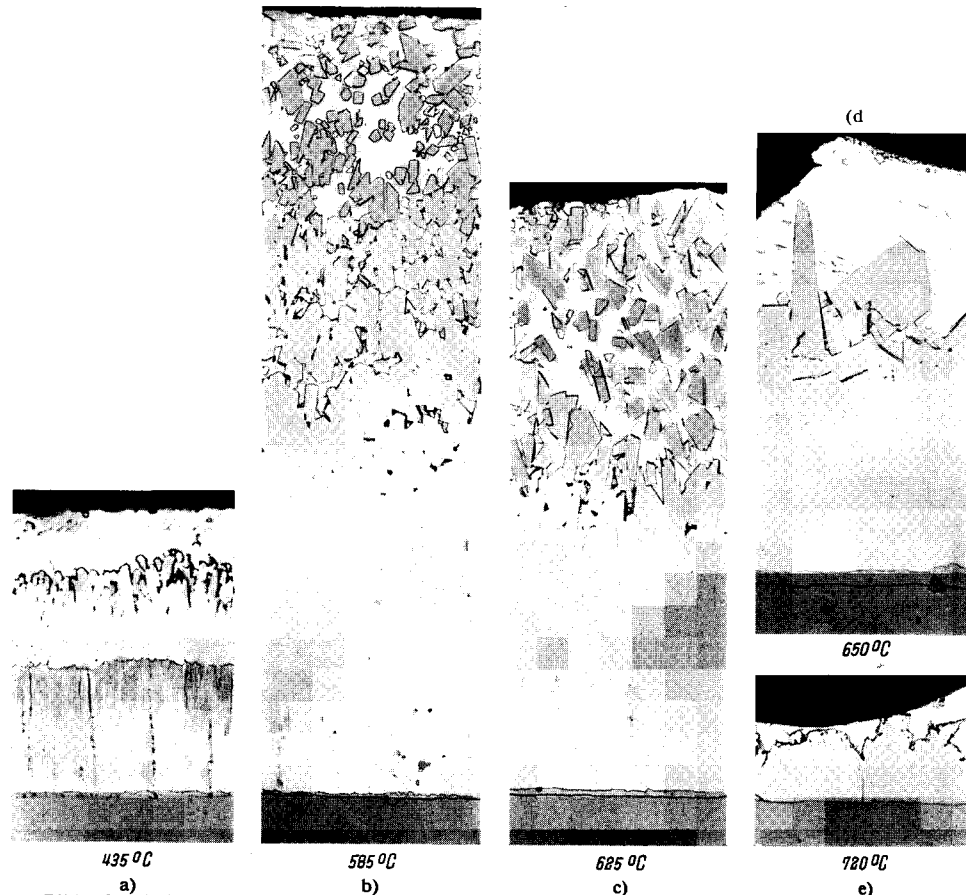
wiedergegeben ist. Die Meßwerte liegen alle auf Kurven, die einer einfachen quadratischen Parabel entsprechen. Zum Vergleich sind außerdem die Ergebnisse der Versuche bei 435 und 500°C mit eingezeichnet, die andeuten, daß bei Temperaturen bis zu etwa 490°C ebenfalls ein parabelförmiges Zeitgesetz gilt, während zwischen 495 und 515°C der Angriff geradlinig mit der Zeit fortschreitet. Aus dem Bild ist zu ersehen, daß die Angriffsgeschwindigkeit zunächst mit steigender Temperatur zunimmt und abgesehen von dem bereits häufiger untersuchten verstärkten Angriff im Übergangsgebiet vom geradlinigen zum parabelförmigen Zeitgesetz zwischen 520 und 550°C auch bei einer bestimmten Temperatur zwischen 610 und 625°C plötzlich geringer wird, um dann wieder erneut zuzunehmen. Der Befund, daß die Angriffsgeschwindigkeit bei Temperaturen über 600°C kleiner wird, ist bereits von H. Grubitsch³⁾ angedeutet worden.

Gefüge bei verschiedenen Verzinkungstemperaturen

Diese Unterschiede in der Angriffsgeschwindigkeit stehen offensichtlich in einem engen Zusammenhang mit der Art der sich beim Angriff ausbildenden Eisen-Zink-Legierungsschichten. Bei den üblichen Zinkbadtemperaturen um 450°C bilden sich entsprechend den bei dieser Temperatur beständigen Eisen-Zink-Verbindungen an der Eisenoberfläche eine dünne Γ -Schicht, eine dickere δ_1 -Schicht und eine ζ -Schicht, aus der sich einzelne Kristalle lösen und in das Zinkbad abschwimmen (Bild 3a). Zwischen 530 und 620°C

bilden sich entsprechend dem Zustandsdiagramm nur zwei Legierungsschichten, und zwar die Γ - und die δ_1 -Schicht. Aus der δ_1 -Schicht lösen sich auch hier einzelne Kristalle und Kristallbruchstücke ab (Bild 3b). Im Temperatur-

Nach dem Zustandsschaubild ist bei allen Temperaturen unter den erwähnten intermetallischen Phasen eine Schicht eines zinkhaltigen α -Eisen-Mischkristalls zu erwarten. Inwieweit aber das Zink in das Eisen diffundiert, läßt sich mit



Bilder 3a bis 3e. Aufbau der Zinküberzüge bei verschiedenen Temperaturen (Tauchdauer 1 Stunde)

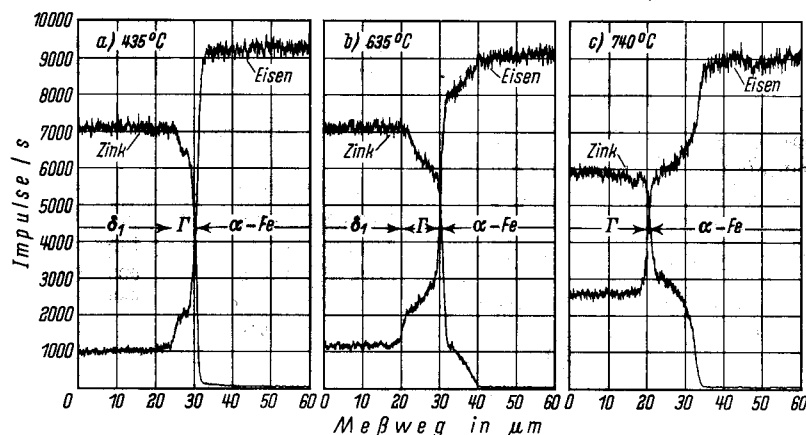


Bild 4. Verlauf des Eisen- und Zinkgehaltes am Übergang Eisen-Legierungsschichten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen, Tauchdauer 1000 min

bereich zwischen 620 und 640 °C sollten nach dem Zustandsdiagramm wieder drei Legierungsschichten entstehen. Wie Bild 3c zeigt, sind jedoch nur eine Γ -Schicht und eine weitere Schicht zu erkennen. Aus der Form der an der Grenzfläche Legierungsschicht/Zink vorhandenen Kristalle ergibt sich, daß sich hier offenbar eine Schicht aus δ -Kristallen gebildet hat, denn die Form dieser Kristalle ist die gleiche wie in Legierungsschichten, die zwischen 640 und 672 °C entstehen, wo nur die Γ - und die δ -Phase beständig sind (Bild 3d). Oberhalb 672 °C besteht die Legierungsschicht nur noch aus einer Γ -Schicht, die sich allerdings beim Abkühlen an der Grenzfläche Γ -Schicht/Zinkschmelze mit der Schmelze zur δ - oder δ_1 -Phase umsetzt, so daß an dieser Grenzfläche ein Saum dieser Phase entsteht (Bild 3e).

den herkömmlichen Ätzverfahren nur sehr schwer feststellen. Bei höheren Temperaturen sind zwar Andeutungen einer solchen Schicht zu beobachten, bei niedrigeren Temperaturen jedoch nicht. Auch eine Schicht von α -Mischkristallen mit Ausscheidungen der Γ -Phase, wie sie von W. N. Brown und J. Mackowiak¹¹⁾ als auch von W. Katz³⁰⁾ beschrieben worden ist, konnte nur an einigen örtlichen Stellen der bei sehr hohen Temperaturen verzinkten Proben beobachtet werden.

Um hier weitere Aussagen machen zu können, wurde mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde der Verlauf des Eisen- und Zinkgehaltes am Übergang vom α -Eisen zur Γ -Schicht ermittelt. In Bild 4 ist dieser Übergang für einige Proben

³⁰⁾ Metall 9 (1955) S. 652/55.

wiedergegeben, die bei 435, 635 und 740 °C 1000 min in das Zinkbad eingetaucht worden waren. Man sieht, daß in allen drei Fällen Zink in das Eisen eindiffundiert ist, und daß sich eine Schicht des α -Eisen-Mischkristalles gebildet hat, dessen Konzentration an Zink an der Grenzfläche mit steigender Temperatur zunimmt. Eine Abschätzung des Zinkgehaltes aus den gemessenen Impulsen ergibt Werte, die mit der von H. H. Stadelmaier und R. K. Bridgers¹⁴⁾ angegebenen Gleichgewichtslinie für die Löslichkeit von Zink im α -Eisen gut übereinstimmt.

In diesem Zusammenhang sei kurz eine Gefügebesonderheit erwähnt, die man nach sehr langen Tauchzeiten von über 50 Stunden gelegentlich beobachten kann. Hier findet man in der Nähe der Γ -Schicht gelegentlich Einschlüsse in der δ_1 -Schicht, die sich beim Ätzen wie die Γ -Phase verhalten. Daß es sich hierbei tatsächlich um Einschlüsse dieser Phase handelt, zeigt das Bild 5, in dem neben dieser

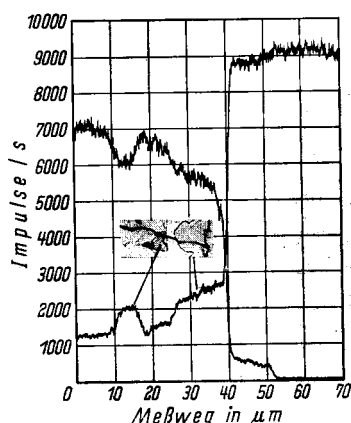


Bild 5. Verlauf des Eisen- und Zinkgehaltes am Übergang Eisen-Legierungsschichten mit einem abgesprengten Γ -Teilchen in der δ_1 -Schicht (Temperatur 560 °C, Tauchdauer 100 Stunden)

Gefügeerscheinung auch der Verlauf des Eisen- und Zinkgehaltes an einer solchen Stelle wiedergegeben ist.

Das Wachstum der Legierungsschichten

Die Eisen-Zink-Legierungsschichten wachsen nach einem parabolisch mit der Zeit abklingenden Gesetz an. Trägt man die mittlere Schichtdicke gegen die Tauchdauer auf, so ergeben sich auch hier einfache quadratische Parabeln. In Bild 6 ist dieser Befund für das Wachstum der Γ -Schicht

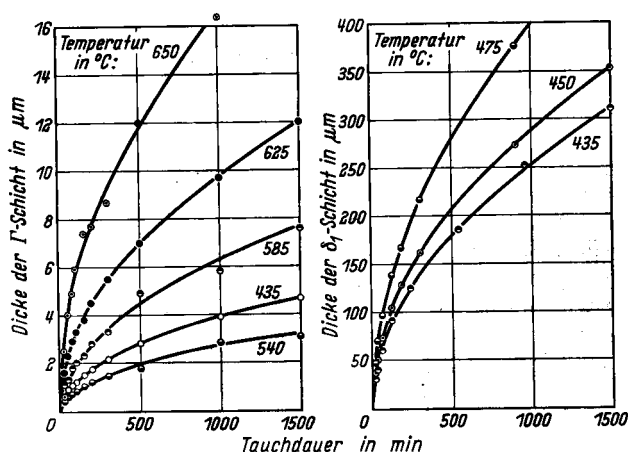


Bild 6. Einfluß der Tauchdauer auf die Dicke der Γ - und δ_1 -Schicht bei verschiedenen Temperaturen

und der δ_1 -Schicht wiedergegeben. Die Messungen für die δ_1 -Schicht sind hier nur für Temperaturen unter 480 °C berücksichtigt, da bei höheren Temperaturen ein Teil dieser

Schicht in das Zinkbad abschwimmt, und es nicht möglich ist, die Dicke der wirklich dichten δ_1 -Schicht einwandfrei zu messen. Aus diesem Grund ist auch das Wachstum der ζ -Schicht nicht bestimmt worden. Das von D. H. Rowland³¹⁾, D. J. Blickwede³²⁾, C. Allen und J. Mackowiak³³⁾ und A. A. Hershman³⁴⁾ beschriebene Wachstum der Γ -Schicht nach einem anderen, langsamer ablaufenden Zeitgesetz konnte durch diese Untersuchung nicht bestätigt werden. Die Versuchsergebnisse stehen dagegen im Einklang mit denen einer neueren Untersuchung von D. J. Blickwede³⁵⁾, der ebenfalls ein Anwachsen der Dicke der Γ -Schicht nach einem einfachen parabelförmigen Zeitgesetz gefunden hat, wobei in seinem Falle allerdings ein verstärktes Anwachsen dieser Schicht bei sehr kurzen Tauchzeiten stattgefunden hat.

Die Temperaturabhängigkeit des Zinkangriffs

Aus der parabelförmigen Abhängigkeit des Eisenverlustes und des Wachstums der Legierungsschichten ergibt sich in Anlehnung an die Diffusionsgesetze die Gleichung

$$m^2 = k \cdot t,$$

worin m den Eisenverlust oder die in den einzelnen Legierungsschichten enthaltene Eisenmenge je Flächeneinheit, t die Tauchdauer in Minuten und k einen von der Temperatur abhängigen Beiwert bedeuten. Die Menge des in einer Legierungsschicht enthaltenen Eisens läßt sich dabei leicht aus ihrer Dicke, dem mittleren Eisengehalt und der Dichte der entsprechenden Phase berechnen. Die Temperaturabhängigkeit des Zinkangriffs läßt sich anhand dieser von der Tauchdauer unabhängigen Beiwerte verfolgen. In Bild 7 sind diese Beiwerte für den Eisenverlust und den Eisengehalt der δ_1 - und Γ -Schicht in einem logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen. Zum besseren Anhalt sind außerdem einige Angaben aus dem Schrifttum mit in dieses Bild eingezeichnet^{12) 34) 36) bis 40)}, um die Abhängigkeit dieser Werte auch bei tieferen Temperaturen mit zu erfassen. Man sieht, daß die Beiwerte für den Eisenverlust bis zu etwa 480 °C, von etwa 530 bis 620 °C und oberhalb 672 °C in Streubereichen liegen, durch die eine gemeinsame mittlere Gerade gelegt werden kann, wie es die untere Begrenzung des Streubereiches anzeigt. In den beiden Übergangsbereichen zum Temperaturgebiet des verstärkten, geradlinig mit der Zeit fortschreitenden Angriffs zwischen etwa 495 und 515 °C liegen die Meßwerte dagegen höher als es dieser Geraden entspricht. Die bei dieser Untersuchung im Temperaturbereich von 520 bis 620 °C gefundenen Beiwerte für den Eisenverlust liegen ebenfalls höher, als die bei der früheren Untersuchung gefundenen¹²⁾, was auf ein stärkeres Auseinanderreißen der δ_1 -Schicht zurückzuführen sein dürfte. Im Temperaturbereich zwischen 620 und 672 °C liegen die Beiwerte zunächst niedriger, als es die vorherbeschriebene Gerade verlangt. Sie steigen dann allerdings schneller mit der Temperatur an.

Für die Temperaturbereiche bis zu 480 °C, 530 bis 620 °C und oberhalb 672 °C zeigt der Verlauf der Beiwerte für den Eisengehalt der Γ -Schicht die gleiche Temperaturabhängig-

³¹⁾ Trans. Amer. Soc. Metals 40 (1948) S. 983/1011.

³²⁾ J. Metals, Trans., 5 (1953) S. 807/08.

³³⁾ Corrosion Sci. 3 (1963) S. 87/97.

³⁴⁾ Hershman, A. A.: In: Hot dip galvanizing. Proceedings of the seventh international conference, Paris, June 1964. Ed. by A. I. Hughes. Oxford, London, New York, Paris 1967. S. 189/208.

³⁵⁾ Proc. Galvanizers Committee Amer. Zinc. Inst. 34 (1956) S. 40/46.

³⁶⁾ Daniels, E. J.: J. Inst. Metals 46 (1931) S. 81/96.

³⁷⁾ Bablik, H.: Metall 6 (1952) S. 513/15.

³⁸⁾ Bablik, H., u. F. Götzl: Korrosion u. Metallschutz 14 (1938) S. 350/53.

³⁹⁾ Bablik, H., u. F. Götzl: Korrosion u. Metallschutz 17 (1941) S. 128/30.

⁴⁰⁾ Bablik, H., F. Götzl u. R. Kukaczka: Korrosion u. Metallschutz 18 (1942) S. 222/30.

keit wie die der Beiwerte für den Eisenverlust, denn diese beiden logarithmischen Geraden verlaufen parallel zueinander. Jedoch tritt hier eine deutliche Stufe bei 672 °C auf, was darauf zurückzuführen ist, daß oberhalb dieser Temperatur nur die Γ -Schicht gebildet wird, von der zwar ein Teil in das Zinkbad abschwimmt, die aber nicht, wie bei tieferen Temperaturen durch die sich dort bildenden δ_1 - und ζ -Schichten teilweise wieder aufgezehrt wird. Die für Temperaturen oberhalb 672 °C angegebenen Werte sind in Klammern gesetzt, da die Einzelmeßwerte hier infolge des Abschwimmens von Γ -Teilchen sehr stark streuen. Außerdem zeigt sich, daß in allen Fällen, wo die Beiwerte für den Eisenverlust größer sind als es der Verlauf der logarithmischen Gerade angibt, niedrigere Beiwerte für den Eisengehalt der Γ -Schicht gefunden werden. Im Temperaturbereich zwischen 620 und 672 °C wächst die Γ -Schicht schneller mit der Temperatur an als der Eisenverlust, was

werkstoffs abhängigen Festwert und Q die ebenfalls vom Werkstoff abhängige Aktivierungsenergie. Für den Eisenverlust ergibt sich bei Temperaturen bis zu 480 °C, zwischen 530 und 620 °C und oberhalb 672 °C für die Aktivierungsenergie ein Wert von 14400 cal/mol, bei Temperaturen zwischen 620 und 672 °C ein solcher von 41200 cal/mol. Die Aktivierungsenergie für das Wachstum der Γ -Schicht beträgt entsprechend der gleichen Neigung der Geraden in den zuerst genannten Temperaturgebieten ebenfalls 14400 cal/mol, zwischen 620 und 672 °C dagegen 71500 cal/mol. Für das Wachstum der δ_1 -Schicht ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 22800 cal/mol. Diese Werte liegen in dem für Diffusionsvorgänge üblichen Bereich.

Schlußfolgerung

Die Angriffsgeschwindigkeit von flüssigem Zink auf Eisen wird durch die Diffusion von Eisen- und Zinkatomen durch

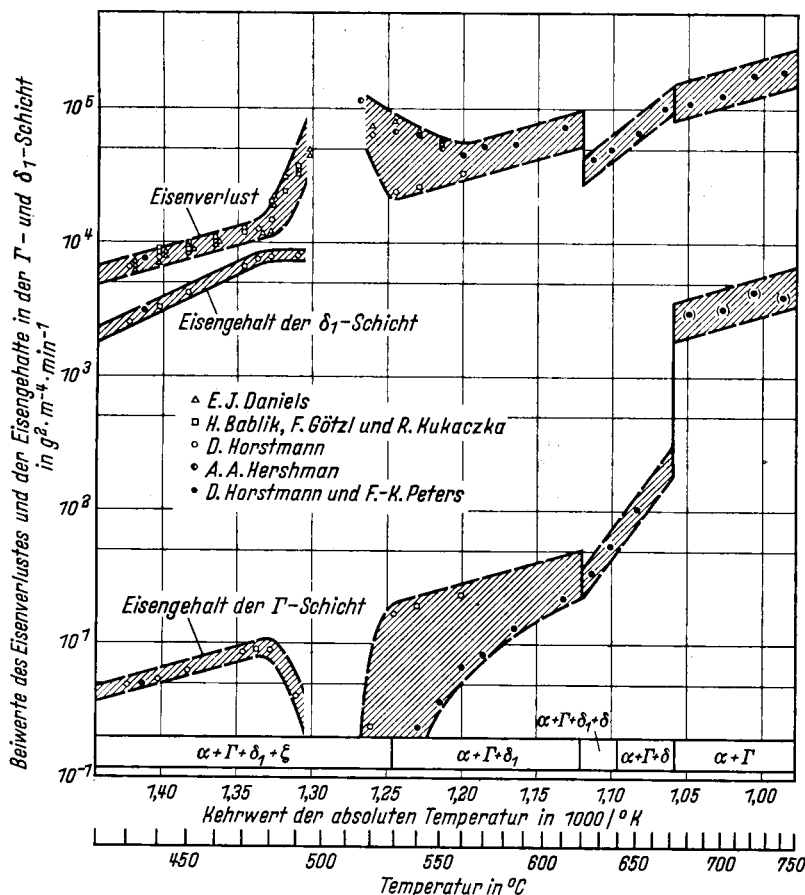


Bild 7. Einfluß der Temperatur auf die Beiwerte des Eisenverlustes und der Eisengehalte der Γ - und δ_1 -Schicht

sich dadurch ausdrückt, daß die entsprechenden Beiwerte stärker mit der Temperatur ansteigen.

Die Beiwerte für den Eisengehalt der δ_1 -Schicht steigen mit zunehmender Temperatur stärker an als die entsprechenden des Eisenverlustes und des Eisengehaltes der Γ -Schicht, wie dies schon in der vorangegangenen Veröffentlichung beschrieben wird¹²⁾.

Aus der Neigung der verschiedenen logarithmischen Geraden des Bildes 7 läßt sich die Aktivierungsenergie entsprechend der Gleichung

$$k = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

berechnen. Hierin bedeuten k den betreffenden Beiwert, R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur, A einen vom Zustand und der Zusammensetzung des Grund-

die sich an der Eisenoberfläche während des Angriffs bildenden Eisen-Zink-Legierungsschichten bestimmt. Die gleiche Temperaturabhängigkeit des Eisenverlustes und des Eisengehaltes der Γ -Schicht bei Temperaturen unter 480 °C, zwischen 530 und 620 °C und oberhalb 672 °C deutet darauf hin, daß der Angriff in diesen Temperaturbereichen durch die Diffusion in der Γ -Schicht bestimmt wird. In den beiden tieferen Temperaturgebieten führt die Ausbildung weiterer Legierungsschichten dazu, daß ein Teil der Γ -Schicht ständig wieder aufgezehrt wird, so daß die sich hier ausbildende Γ -Schicht verhältnismäßig dünn ist. Hier wird die Gesamtreaktion zusätzlich auch noch durch die Diffusion in den über der Γ -Schicht liegenden Legierungsschichten mitgesteuert. Im Temperaturbereich zwischen 620 und 672 °C ist der Angriff zunächst geringer, nimmt dann jedoch wesentlich

stärker mit der Temperatur zu. Da in diesem Temperaturbereich die δ -Phase beständig ist und sich als Legierungsschicht bildet, dürfte die Diffusion in dieser Schicht hier geschwindigkeitsbestimmend für den Ablauf der Gesamtreaktion sein.

* * *

Diese Arbeit wurde im Rahmen eines Friedrich-Karl Peters gewährten Stipendiums aus der Alexander-von-Humboldt-Stiftung durchgeführt, für das an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Zusammenfassung

Die Untersuchungen über den Angriff von flüssigem Zink auf Eisen bei Temperaturen zwischen 540 und 740 °C haben ergeben, daß dieser im gesamten Temperaturbereich nach einem parabelförmig mit der Zeit abklingenden Zeitgesetz verläuft. Die Temperaturabhängigkeit des Angriffs ist zwischen 540 und 620 °C und oberhalb 672 °C die gleiche wie die des Angriffs bis 480 °C. In dem dazwischen liegenden Temperaturbereich von 620 bis 672 °C ist der Angriff zunächst geringer, nimmt aber mit steigender Temperatur schneller zu.