

# Elektrochemische Untersuchungen über die Bildungskinetik der intermetallischen Phasen des Systems Eisen–Zink und Eisen–Zink–Silicium

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Abhandlung 1409

Bericht Nr. 85 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e. V.\*)

Aufnahme der Strom-Zeit-Kurven der elektrolytischen Abscheidung von Zink aus Salzschnmelzen in Eisenelektroden hinein. Bestimmung der parabolischen Geschwindigkeitskonstanten  $k_p$  des Wachstums der  $\Gamma_1$ -,  $\delta_k$ - und  $\delta_p$ -Phasen des Systems Eisen–Zink und deren Aktivierungsenergien. Untersuchung des anomalen, nicht parabolischen Schichtwachstums in bestimmten Bereichen der Temperatur und des Siliciumgehaltes des Eisens.

## Electrochemical investigations of the kinetics of formation of the intermetallic phases of the system iron–zinc and iron–zinc–silicon

Measurement of current-time-curves for the electroplating of zinc from molten salts into iron electrodes. Determination of the parabolic rate constants  $k_p$  and their activation energies for the growth of the  $\Gamma_1$ -,  $\delta_k$ - and  $\delta_p$ -iron–zinc intermetallic phases. Investigation into the anomalous non-parabolic growth of the intermetallics at certain temperatures and into the silicon concentrations of the iron electrodes.

## Etudes électrochimiques de la cinétique de formation des phases intermétalliques du système fer–zinc et fer–zinc–silicium

Relèvement de courbes courant-temps pour la précipitation électrolytique du zinc à partir des bains de sel dans les électrodes de fer. Détermination des constantes de vitesse paraboliques  $k_p$  et leurs énergies d'activation pour la croissance des phases  $\Gamma_1$ ,  $\delta_k$  et  $\delta_p$  du système fer–zinc. Etude de la croissance anormale non parabolique des couches à certaines températures et de la teneur en silicium du fer.

Bei dem gebräuchlichsten Verzinkungsverfahren – dem Feuerverzinken – bilden sich bei der Reaktion von reinem Eisen mit Zinkschmelze bei Temperaturen bis zu etwa 490°C gemäß dem Zustandsschaubild dichte Schichten aus Eisen–Zink-Legierungen der  $\Gamma$ -,  $\delta_1$ - und  $\zeta$ -Phase, die nach einem parabolischen Zeitgesetz wachsen, was einer starken Abnahme des Schichtwachstums mit zunehmender Tauchzeit entspricht. Oberhalb von 515°C entstehen dichte Legierungsschichten aus der  $\Gamma$ - und der  $\delta_1$ -Phase, deren Dicke ebenfalls nach einem parabolischen Zeitgesetz zunimmt. Zwischen 495 und 515°C entsteht dagegen ein von Zinkschmelze durchsetztes Gemisch aus Bruchstücken der  $\delta_1$ -Phase und eckig ausgebildeten  $\zeta$ -Kristallen, die bei Temperaturen über 500°C meistens fehlen. Manchmal beobachtet man hier nur noch eine sehr dünne am Eisen anliegende  $\Gamma$ -Schicht. Das Gemisch aus diesen Kristallarten und der Zinkschmelze wächst nach dem linearen Zeitgesetz an, also mit zeitlich gleichbleibender Geschwindigkeit. Dies führt zu unerwünscht dicken Verzinkungsschichten. Der kritische Temperaturbereich für das lineare Zeitgesetz wird durch Siliciumgehalte im Eisen aufgeweitet (Bild 1).

Als Ursache für das Auftreten des linearen Zeitgesetzes ist eine Kristallisationshemmung der  $\zeta$ -Phase genannt worden<sup>1)2)</sup>. Möglicherweise scheiden sich aus diesem Grunde die  $\zeta$ -Kristalle aus einer intermediär an Eisen übersättigten Zinkschmelze auf der Legierungsschicht aus. In diesem Fall wäre das Auftreten des linearen Zeitgesetzes an die Gegenwart von flüssigem metallischem Zink gebunden. Die Morphologie der gebildeten Schichten legt andererseits die Annahme nahe, daß metallisches Zink durch Korngrenzendiffusion in das Gefüge der Legierungsschichten eindringt und den regelmäßigen Aufbau verhindert.

\*) 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 Feuerverzinkereien, 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.

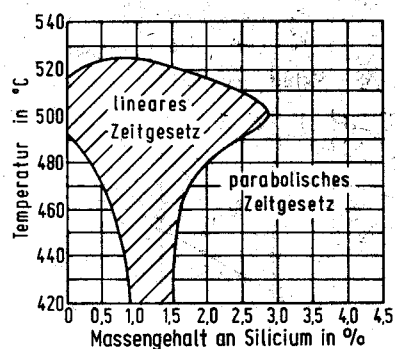


Bild 1. Einfluß des Siliciumgehaltes auf das Wachstum der Eisen–Zink-Schichten<sup>2)</sup>

Figure 1. Influence of the silicon content on the growth of the iron–zinc-layers

Um diese Hypothesen zu überprüfen, wurde die Bildung der Legierungsschichten auf Eisen ohne Gegenwart von flüssigem metallischem Zink untersucht. Hierfür wurde Zink auf Eisen aus einer Salzschnmelze elektrochemisch abgeschieden, wobei die Vorgabe des Abscheidungspotentials Zinkaktivitäten kleiner als eins eingehalten wurden. Metallisches Zink konnte sich also nicht bilden.

Die Beschreibung des Versuchsverfahrens, der Apparatur, der eingesetzten Elektroden – in der vorliegenden Arbeit nur durch die siliciumhaltigen Stähle (Tafel 1) erweitert – und der Herstellung der Salzschnmelze erfolgte an anderer Stelle<sup>3)</sup>.

Tafel 1. Zusammensetzung der siliciumhaltigen Stähle (in Massegehalten)

Table 1. Composition of the silicon containing steels in wt.-%

%Si	%C	%Mn	%P	%S	%Al	%Ti
0,22	0,075	0,65	0,016	0,012	0,030	0,16
0,44	0,088	1,34	0,024	0,015	0,044	–

### Stromdichte-Zeit-Kurven an Reineisenproben

Zur Ermittlung der Bildungskinetik der intermetallischen Phasen des Systems Fe-Zn unter den hier gewählten Versuchsbedingungen wurden Stromdichte-Zeit-Kurven bei konstantem Elektrodenpotential aufgenommen. Der flächenbezogene Umsatz ist nach der Faraday-Gleichung

$$I/A = i = (z \cdot F/M \cdot A) \cdot (dm/dt) \quad (1)$$

proportional der gemessenen Stromdichte  $i$ . Somit ist  $i(t)$  ein direktes Maß für die Geschwindigkeit des Schichtwachstums.

Die Reproduzierbarkeit der Kurven zeigt Bild 2.

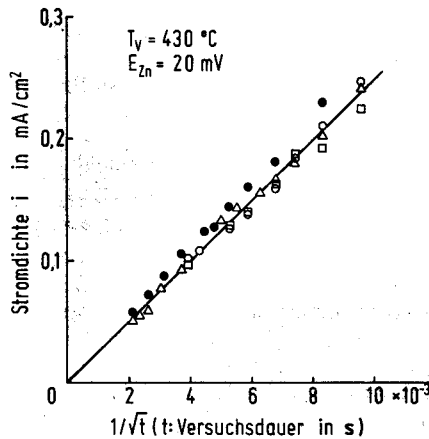


Bild 2. Reproduzierbarkeit der kinetischen Messungen

Figure 2. Reproducibility of the kinetic measurements

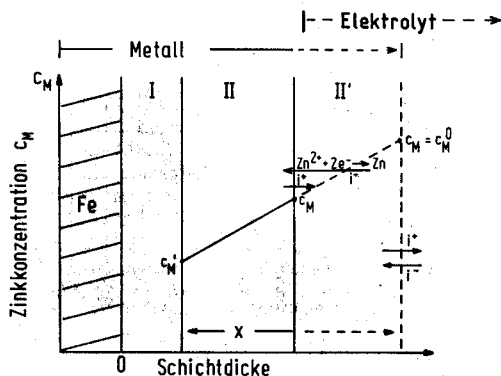


Bild 3. Schematischer Verlauf des Schichtwachstums

Figure 3. Course of the layer's growth, schematically

Bild 3 zeigt schematisch den Verlauf der Zinkkonzentration in den Legierungsschichten II und III auf der Eiselektrode. Mit  $c_M$  ist die Zinkkonzentration in der Elektrodenoberfläche bezeichnet, mit  $c_M^0$  der Gleichgewichtswert, der sich bei vorgegebenem Potential gegen die Reinzink-Vergleichselektrode  $E_{Zn} > 0$  einstellen würde, wenn der Durchtrittsstrom  $i = i^+ + i^-$  gegen null gehen würde. An der Phasengrenze zur nächstfolgenden Phase der Legierungsschicht I stellt sich die zugehörige Gleichgewichtskonzentration  $c_M'$  ein. Für die Durchtrittsreaktion kann angesetzt werden<sup>4)</sup>:

$$i = k_1 c_M \exp \frac{E_{Zn}}{\Phi_+} - k_2 \exp - \frac{E_{Zn}}{\Phi_-} \quad (2)$$

mit

$$\Phi_+ = \frac{RT}{(1-\alpha)z \cdot F} \text{ und } \Phi_- = \frac{RT}{\alpha \cdot z \cdot F}.$$

Hierbei ist davon Gebrauch gemacht, daß die Durchtrittsströme  $i$  so klein sind, daß im Elektrolyten an der Elektrodenoberfläche

keine Verarmung der durchtrittsfähigen  $Zn^{2+}$ -Ionen auftritt bzw. der Durchtrittsstrom stets klein ist gegen den Diffusionsgrenzstrom. Mit  $c_s'$  der Konzentration der Zinkionen an der Elektrodenoberfläche, und  $c_s$  der Konzentration in der Schmelze, gilt dann<sup>4)</sup>:

$$\frac{c_s'}{c_s} = \left(1 - \frac{i}{i_{gr}}\right) \approx 1.$$

Bei der hier verwendeten Zinkchlorid-Konzentration von 3 % ergaben sich Grenzstromdichten von 170 mA/cm<sup>2</sup>, während die bei der Aufnahme der Strom-Zeit-Kurven gemessenen Durchtrittsströme maximal 6 mA/cm<sup>2</sup> betrugen.

Bei  $c_M = c_M^0$  wird  $i = 0$ . Daraus folgt:

$$c_M^0 = c_M^{E=0} \exp - \frac{zFE_{Zn}}{RT} \quad (3)$$

$$\text{mit } c_M^{E=0} = \frac{k_2}{k_1}.$$

Setzen wir ferner

$$i = k_1 \exp \frac{E_{Zn}}{\Phi_+}, \quad (4)$$

so ergibt sich für die Durchtrittsreaktion ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung bezüglich der Zinkkonzentration in der Elektrodenoberfläche:

$$i = i' (c_M - c_M^0) \quad (5)$$

In Gleichung (5) sind  $i'$  und  $c_M^0$  vom Potential  $E_{Zn}$  abhängig.

Der Wert von  $c_M$ , der sich jeweils an der Elektrodenoberfläche einstellt, wird durch die Bedingung der Gleichheit von Durchtrittsstrom und Diffusionsstrom in der äußersten Phase der Legierungsschicht festgelegt:

$$i = -zFj_{\text{Diff}} = -z \cdot F \cdot D_M \frac{c_M - c_M^0}{x}. \quad (6)$$

In Gleichung (6) ist  $D_M$  der Interdiffusionskoeffizient in der jeweils betrachteten Phase und  $x$  die Schichtdicke der äußersten Phase bezeichnet. Da in intermetallischen Phasen der Diffusionskoeffizient  $D_M$  zumeist stark konzentrationsabhängig ist, kann Gleichung (6) nur als erste Näherung angesehen werden. Es wird im folgenden daher auch darauf verzichtet, diese Gleichung zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten zu verwenden. Dagegen zeigen die Experimente, daß der Zusammenhang zwischen Diffusionsstrom und Schichtdicke durch Gleichung (6) korrekt wiedergegeben wird.

Mit

$$j_{\text{Diff}} = \frac{1}{V_M} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (7)$$

( $V_M$  = Molvolumen pro Mol Zink)

ergibt sich

$$j_{\text{Diff}} = \sqrt{\frac{D_M \cdot (c_M - c_M^0)}{2V_M t}}. \quad (8)$$

Zur Berechnung des Strom-Zeit-Verlaufs wird mittels der Gleichungen (6) und (8) aus Gleichung (5) die zeitabhängige Größe  $c_M$  eliminiert. Es folgt:

$$i = \frac{2i' \Delta c_M}{1 + \sqrt{1 + \frac{8i'^2 \Delta c_M V_M}{z^2 F^2 D_M} \cdot t}} \quad (9)$$

mit  $\Delta c_M = (c_M^0 - c_M')$ .

Für  $t \ll \frac{z^2 F^2 D_M}{8i'^2 \Delta c_M V_M}$  folgt

$$i = -i' \Delta c_M \quad (10)$$

also geschwindigkeitsbestimmende Durchtrittsreaktion mit  $c_M = c_M'$ .

Für  $t \gg \frac{z^2 F^2 D_M}{8 i^2 \cdot \Delta c_M V_M}$  folgt

$$i = -z \cdot F \frac{k_p}{\sqrt{t}} \quad (11)$$

mit

$$k_p = \sqrt{\frac{D_M \cdot \Delta c_M}{2 V_M}}, \quad (12)$$

also geschwindigkeitsbestimmende Diffusion mit  $c_M \rightarrow c_M^0$ . Bild 4 zeigt schematisch den Verlauf der Stromdichte  $i$  mit  $1/\sqrt{t}$ , der sich aus Gleichung (9) ergibt und die Grenzfälle für große und kleine Werte von  $1/\sqrt{t}$ . Aus dem Geradenstück bei  $1/\sqrt{t} \rightarrow 0$  läßt sich  $k_p$  ermitteln.

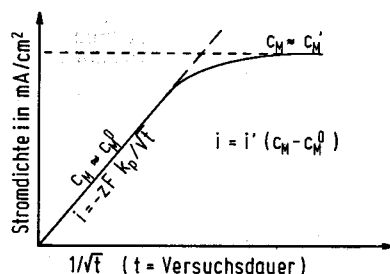


Bild 4. Verlauf der Stromdichte  $i$  mit  $1/\sqrt{t}$  gemäß Gleichungen (9), (10) und (11) (schematisch)

Figure 4. Current density  $i$  vs  $1/\sqrt{t}$  according to the equations (9), (10) and (11) (schematically)

Die Bilder 5 bis 8 zeigen Beispiele der gemessenen Strom-Zeit-Kurven. Die durchgezogenen Linien wurden mit Gleichung (9) berechnet, wobei die Konstanten  $k_p$  und  $i' \cdot \Delta c_M$  jeweils durch optimale Anpassung an die Meßpunkte bestimmt wurden.

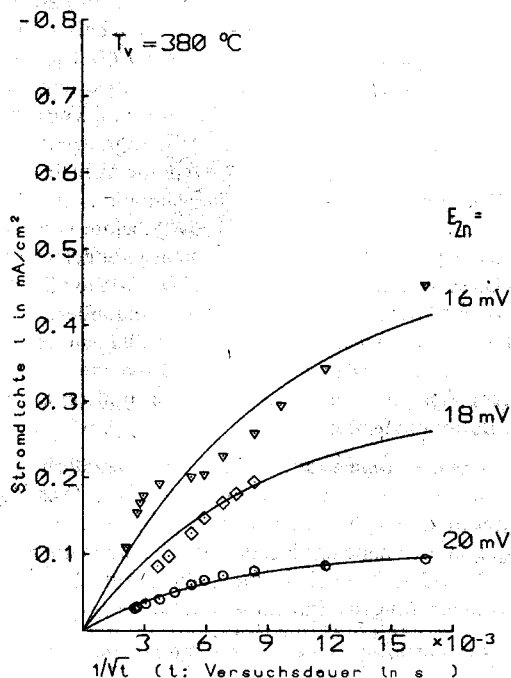


Bild 5. Stromdichte-Zeit-Kurven für die überwiegende Bildung der  $\Gamma_1$ -Phase bei 380 °C

Figure 5. Current density-time-curves for the prevailing growth of the  $\Gamma_1$ -phase at 380 °C

Da in Gleichung (12)  $\Delta c_M = c_M^0 - c_M'$  über Gleichung (3) von  $E_{Zn}$  abhängt, ist auch  $k_p$  eine Funktion von  $E_{Zn}$ . Wir setzen  $\eta' = E_{Zn} - E_{Zn}^0$  ( $c_M^0 = c_M'$ ) und entsprechend Gleichung (3)

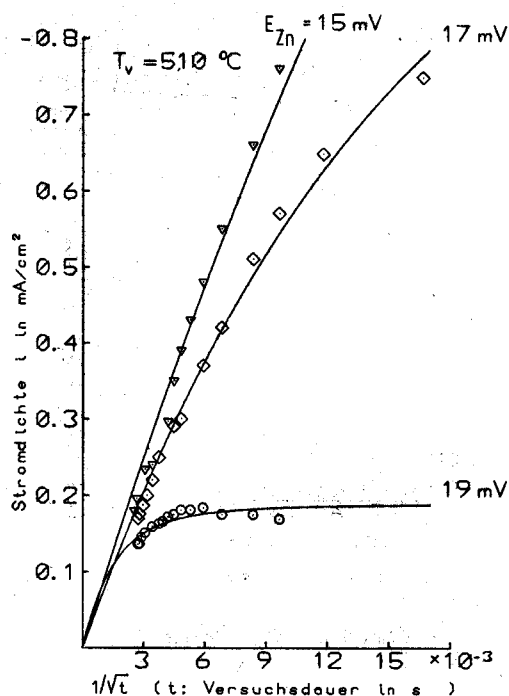


Bild 6. Stromdichte-Zeit-Kurven für die überwiegende Bildung der  $\Gamma_1$ -Phase bei 510 °C

Figure 6. Current density-time-curves for the prevailing growth of the  $\Gamma_1$ -phase at 510 °C

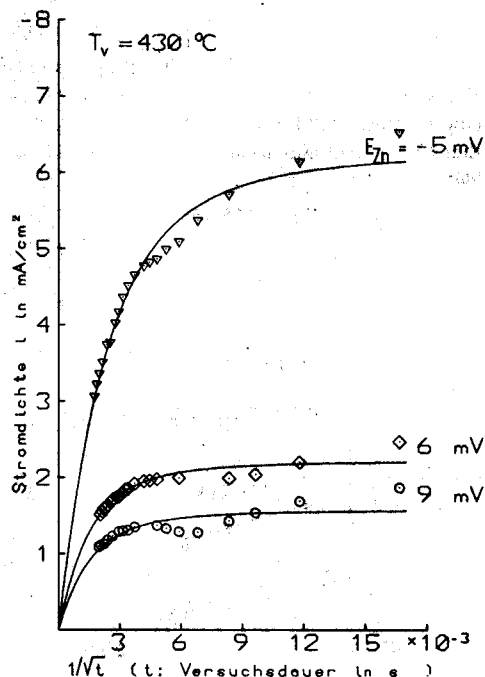


Bild 7. Stromdichte-Zeit-Kurven für die überwiegende Bildung der  $\delta_k$ -Phase bei 430 °C

Figure 7. Current density-time-curves for the prevailing growth of the  $\delta_k$ -phase at 430 °C

$$c_M^0 = c_M' \exp \frac{z F \eta'}{R T} \quad (13)$$

$\eta'$  ist die Differenz zwischen dem eingestellten Elektrodenpotential  $E_{Zn}$  und dem Potential, das sich bei  $i = 0$  und Gleichgewicht innerhalb der wachsenden Phase II (Bild 3) mit der darunterliegenden Phase I an der Elektrodenoberfläche einstellt.  $E_{Zn}$  ( $c_M^0 = c_M'$ ) ist somit gleich dem Potential  $E_{Zn}^0$  des Temperatur-Gleichgewichtspotential-Diagrammes<sup>5</sup>. Aus Gleichung (13) folgt mit

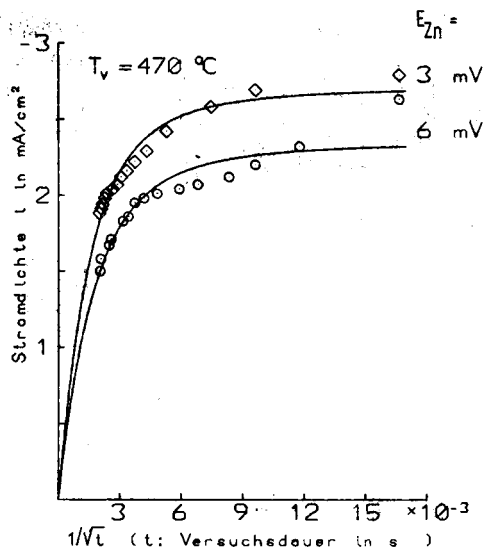


Bild 8. Stromdichte-Zeit-Kurven für die überwiegende Bildung der  $\delta_p$ -Phase bei 470 °C

Figure 8. Current density-time-curves for the prevailing growth of the  $\delta_p$ -phase at 470 °C

$$\eta' < \frac{RT}{zF} \text{ bzw.}$$

$$\exp \frac{zF\eta'}{RT} \approx \left(1 + \frac{zF\eta'}{RT}\right)$$

$$\Delta c_M = c'_M \cdot \frac{zF\eta'}{RT} \quad (14)$$

Nach den Gleichungen (12) und (14) soll  $k_p$  proportional der Wurzel aus der wirksamen Überspannung  $\eta'$  sein. Die Meßwerte stehen mit dieser Aussage in Einklang<sup>5</sup>). Für die weitere Auswertung wird daher eine potentialunabhängige Gleichgewichtskonstante  $k_p$  gebildet:

$$k'_p = k_p \sqrt{\frac{RT}{\eta'}} = \sqrt{\frac{D_M \cdot c'_M \cdot zF}{2V_M}} \quad (15)$$

In Bild 9 ist  $k'_p$  logarithmisch gegen  $1000/T$  aufgetragen. Die Temperaturabhängigkeit von  $k'_p$  ist durch die Aktivierungsenergie der Diffusion  $\Delta H^*$  gegeben, da  $c'_M$  nach Aussage des Zustandsschau-

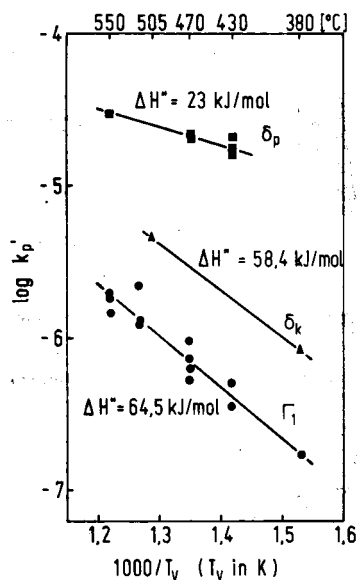


Bild 9. Temperaturabhängigkeit der parabolischen Geschwindigkeitskonstanten  $k_p$  für das Wachstum der Phasen  $\Gamma_1$ ,  $\delta_k$  und  $\delta_p$

Figure 9. Temperature dependence of the parabolic velocity constants  $k_p$  for the growth of the phases  $\Gamma_1$ ,  $\delta_k$  and  $\delta_p$

bildes kaum von der Temperatur abhängt. Die aus Bild 9 ermittelten Aktivierungsenergien können daher mit Literaturangaben über die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten verglichen werden (Tafel 2). Weitere Angaben zur Diffusion in den Eisen-Zink-Legierungen sind von D. Horstmann zusammengestellt worden<sup>12</sup>).

Die bisher abgeleiteten Formeln beruhen auf der Gültigkeit der Gleichung (7). Diese Gleichung drückt aus, daß der in die betrachtete äußerste Phase eintretende Diffusionsstrom  $j_{\text{Diff}}$  vollständig zum Wachstum dieser Phase verwendet wird, also aus der äußersten Phase kein (nennenswerter) Diffusionsstrom auf der anderen Grenzfläche in die nächste Phase hinein austritt. Das gilt bei Bildung mehrerer Schichten nur dann, wenn die stationäre Dicke der äußersten Schicht sehr groß ist gegenüber der Dicke der nachfolgenden Schichten. Dies ist im vorliegenden Fall für die Phasen  $\delta_k$  und  $\delta_p$  als äußerste Schicht nach den Schliffbildern jeweils zutreffend. Auch beim Wachstum der  $\Gamma$ -Phase als äußerste Schicht kann die Diffusion in den  $\alpha$ -Eisen-Mischkristall hinein vernachlässigt werden; der Diffusionsstrom in den  $\alpha$ -Mischkristall hinein beträgt nur etwa 1 % des vom Salzbad in die Elektrode übertretenden Stromes<sup>5</sup>).

#### Messungen an siliciumhaltigen Elektroden und die Verzinkungsanomalie

Zur Untersuchung des Einflusses des Siliciums auf die Bildung der  $\Gamma$ - und  $\delta$ -Phasen wurden Proben aus Stählen mit Si-Konzentrationen im kritischen (Massengehalt an Silicium von 0,44 %) und im unkritischen Bereich (0,22 % Si) verwendet sowie auch eine Legierung aus Reineisen mit einem Massengehalt an Silicium von 0,44 %. Tafel 1 gibt die Zusammensetzung der Stähle wieder.

Bei allen siliciumhaltigen Proben entstanden dichte und im Phasenaufbau den Reineisenproben gleichende Schichten (Bild 10), deren Gesamtdicke dem gemessenen Strom-Zeit-Integral entsprach. Es erfolgte jedoch eine deutliche Eindiffusion des Zinks entlang der Korngrenzen des siliciumhaltigen Eisens bzw. Stahls (Bilder 10 und 11), wie er bei Reineisenproben nur bei langen Versuchszeiten  $t_v$  ansatzweise bemerkt wurde (Bild 12). Die Phasengrenze zwischen Eisen bzw. Stahl und der Legierungsschicht wurde mit zunehmender Versuchstemperatur und Versuchszeit immer unschärfer. Eine Abhängigkeit der Korngrenzendiffusion von den verschiedenen Siliciumgehalten konnte nicht festgestellt werden. Auch die unkritische Massenkonzentration von 0,22 % Si ergab den gleichen Effekt. Eine durch das Silicium verursachte Unterdrückung der  $\Gamma_1$ -Bildung<sup>13</sup>) wurde nicht gefunden (Bilder 10 und 11). Diese Verhinderung der Bildung der  $\Gamma_1$ -Phase durch das Silicium ist nach W. Köster und Mitarbeiter<sup>14</sup>) und anderen Verfassern<sup>15</sup>) die Ursache für den starken Angriff des Zinks auf das Eisen. Vorallem W. Köster hat das System Fe-Zn-Si sehr intensiv mittels thermischer Analyse, Gefügebeobachtungen und röntgenographischer Bestimmungen untersucht.

Mit Auger-Spektroskopie wurde nachgewiesen, daß Silicium im  $\alpha$ -Eisen an den Korngrenzen angereichert wird<sup>16</sup>)<sup>17</sup>). Diese Korngrenzsegregation kann die Eindiffusion des Zinks erleichtern. Die Si-Segregation wird nahe der Eisenoberfläche durch die hier beobachtete<sup>18</sup>) und auch durch eigene Guinier-Aufnahmen angedeutete Anreicherung des Siliciums verstärkt.

Nach Ausweis der Stromdichte-Zeit-Kurven bzw. der daraus abzuleitenden  $k_p$ -Werte (Bilder 13 und 14) behindert Silicium bei den höheren Gehalten und bei niedrigeren Temperaturen die Diffusion in der  $\Gamma_1$ -Phase. Für die Stromwerte, die bei 550 °C im Potentialbereich der  $\Gamma_1$ -Phase gemessen wurden, ergibt sich kein Einfluß des Siliciums, was mit Bild 1 übereinstimmt.

Die beschriebenen Versuche beweisen, daß der Siliciumgehalt des Stahles nicht einen solchen Einfluß auf den Diffusionsvorgang in den untersuchten intermetallischen Phasen ausübt, daß damit die starke Steigerung des Wachstums der Legierungsschichten in

Bereich der Anomalie erklärt werden könnte. Auch bei den Si-freien Proben wurde in dem Temperaturbereich von 495 bis 515 °C, in dem auch bei reinem Eisen ein anomales Wachstum der Hartzinkschichten beobachtet wurde, kein Hinweis auf eine Abweichung vom üblichen Diffusionsverhalten gefunden.

Die beim Feuerverzinken bei 460 °C und bei Massengehalten an Silicium von 0,7 bis 1,6 % gefundenen Anomalien der Gefügeausbildung der Schichten der intermetallischen Phasen bleiben also bei der hier verwendeten elektrochemischen Versuchsführung aus. Gleiche Beobachtungen ergaben sich, wenn der Verzinkungsvorgang in Zn-Dampf mit  $a_{Zn} < 1$  durchgeführt wurde<sup>19)</sup>. Diese Ergebnisse stützen die Annahme, daß die Gefügeanomalien bzw. die Verzinkungsanomalien an die Gegenwart von flüssigem Zink gebunden sind.

Die Zerstörung des Gefüges der Eisen-Zink-Legierungsschicht durch flüssiges metallisches Zink kann auch bei der Zinkabscheidung aus der Salzschnmelze beobachtet werden, wie Bild 15 zeigt. Dieser Versuch wurde bei einer Temperatur oberhalb des Zinkschmelzpunktes und bei einem Potential, bei dem die Zinkaktivität den Wert eins erreichte, durchgeführt. Das abgeschiedene metallische Zink floß an den senkrechten Probenflächen herab und reagierte an den unteren Probenkanten mit der Legierungsschicht unter Bildung des anomalen Gefüges aus  $\zeta$ -Phase und Reinzink. Man erkennt, daß an der waagerechten Probenfläche die ungestörte Legierungsschicht aus  $\delta_p$ -Kristallen erhalten geblieben ist, die nur die halbe Schichtdicke aufweist wie die Schicht mit dem anomalen Gefüge.

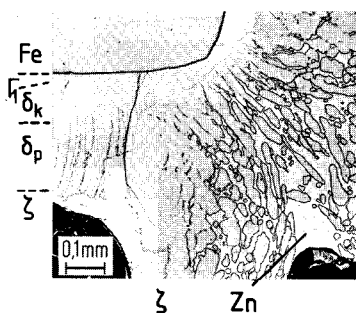


Bild 15. Zerstörung des Gefüges der Eisen-Zink-Legierungsschicht durch flüssiges metallisches Zink bei der potentiostatischen Abscheidung;  $T_p = 430^\circ\text{C}$ ;  $E_{Zn} = -23\text{ mV}$ ;  $t_p = 24\text{ h}$

Figure 15. Destruction of the alloy's structure of the iron-zinc-layers by liquid metallic zinc during the potentiostatic deposition

Die 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 Salzschnmelze abgeschieden. Dabei wurden die elektrochemischen Versuchsbedingungen so gewählt, daß kein metallisches Zink auftrat. Die Aktivität des Zinks wurde hierfür auf Werte kleiner als eins eingestellt. Als Salzschnmelze wurde die eutektische Mischung aus LiCl, NaCl und KCl mit Zusätzen von  $\text{ZnCl}_2$  verwendet. Der Aufbau und die Bildung der intermetallischen Phasen wurde bei Temperaturen von 370 bis 490, 530 bis 550 und im für das Schichtwachstum der feuerverzinkten Proben kritischen Gebiet um 500 °C untersucht. Der Phasenbestand in den Schichten wurde durch mikroskopische, röntgenographische, Auger- und Mikrosonde-Untersuchungen ermittelt.

Durch Aufnahme von Strom-Zeit-Kurven wurden die parabolischen Geschwindigkeitskonstanten  $k_p$  der diffusionsbestimmten

Bildung der  $\Gamma_1$ -,  $\delta_k$ - und  $\delta_p$ -Phase bestimmt. Aus der Temperaturabhängigkeit der  $k_p$ -Werte konnten die Aktivierungsenergien für die Bildung der genannten Phasen ermittelt werden zu 64,5 kJ/mol ( $\Gamma_1$ ), 58,4 kJ/mol ( $\delta_k$ ) und 23,0 kJ/mol ( $\delta_p$ ).

Die Verzinkungsanomalie für das Schichtwachstum auf Reineisen und auf siliciumhaltigen Stahlproben im Temperaturbereich um 500 °C blieb bei der hier gewählten Versuchsführung aus. Sie trat hingegen bei Versuchstemperaturen oberhalb des Zinkschmelzpunktes auf, wenn das Abscheidungspotential des reinen Zinks überschritten wurde. Daraus kann geschlossen werden, daß die Gegenwart des flüssigen Zinks für die Anomalie Voraussetzung ist.

#### Summary

To investigate the growth of the iron-zinc-alloys zinc was electrochemically deposited on iron from a salt bath. To avoid the formation of metallic zinc the activity of the zinc was adjusted by means of the electrochemical parameters to values smaller than one. The salt melt was an eutectic composition of LiCl, NaCl and KCl with additions of  $\text{ZnCl}_2$ . The formation and growth of the intermetallic phases have been investigated in the temperature ranges of parabolic rate laws and of anomalous non parabolic growth of the intermetallics. The phases in the layers were characterized by microscopic, X-ray, Auger- and microprobe investigations.

The parabolic velocity constants  $k_p$  of the diffusion controlled growth of the  $\Gamma_1$ -,  $\delta_k$ - and  $\delta_p$ -phase were determined by means of the experimentally obtained current-time-curves. From the temperature dependence of the  $k_p$ -values the activation energy was found to be 64,5 kJ/mole ( $\Gamma_1$ ), 58,4 kJ/mole ( $\delta_k$ ) and 23,0 kJ/mole ( $\delta_p$ ) respectively.

As long as no metallic zinc was present a non-parabolic growth of the iron-zinc layers on pure iron as well as on silicon containing samples of steel in the temperature range around 500 °C did not occur. A normal growth was observed at temperatures above the melting point of zinc only if the deposition potential of pure zinc was exceeded. Therefore it can be concluded that the presence of liquid zinc is a necessary condition for this anomaly.

#### Schrifttum

- 1) Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 25 (1954) S. 215/19.
- 2) Horstmann, D.: Der Ablauf der Reaktion zwischen Eisen und Zink. Düsseldorf 1974. (Schriftenreihe Gemeinschaftsausschuß Verzinken. Nr. 1.)
- 3) Reutner, P., u. H.-J. Engell: Arch. Eisenhüttenwes. 51 (1980) S. 457/62.
- 4) Vetter, K. J.: Elektrochemische Kinetik. Berlin/Göttingen/Heidelberg 1961.
- 5) Reutner, P.: Elektrochemische Untersuchungen über die Thermodynamik und Bildungskinetik der intermetallischen Phasen des Systems Eisen-Zink. Clausthal 1980. (Diss. Techn. Univ. Clausthal.)
- 6) Suzuki, H., Y. Masuda u. K. Nishida: J. Japan Inst. Metals 36 (1972) S. 509/13.
- 7) Budurov, S., P. Kovatchev u. Z. Kamenova: Z. Metallkde. 64 (1973) S. 652/54.
- 8) Suzuki, H.: Tomakomi Kogyo Koto Semmon Gakko Kiyo 11 (1976) S. 61/67.
- 9) Wakamatsu, Y., K. Samura u. M. Onishi: J. Japan Inst. Metals 41 (1977) S. 664/69.
- 10) Onishi, M., Y. Wakamatsu u. H. Miura: Trans. Japan Inst. Metals 15 (1974) S. 331/37.
- 11) Onishi, M., Y. Wakamatsu u. T. Sasaki: J. Japan Inst. Metals 37 (1973) S. 724/30.
- 12) Horstmann, D., u. F.-K. Peters: Stahl u. Eisen 90 (1970) S. 1106/14 u. 1161/64.
- 13) Hershman, A. A.: In: 7. International conference on hot dip galvanizing, Paris 1964. Ed. by Zinc Development Association. London/Oxford 1967. S. 189/207.
- 14) Köster, W., u. T. Gödecke: Z. Metallkde. 59 (1968) S. 605/13.
- 15) Scheil, E.: Z. Metallkde. 27 (1935) S. 76/77.
- 16) Briant, C. L., H. C. Feng u. C. J. McMahon jr.: Metallurg. Trans. 9 A (1978) S. 625/33.
- 17) Joshi, A., P. W. Palmberg u. D. F. Stein: Metallurg. Trans. 6 A (1975) S. 2160/61.
- 18) Leroy, V.: Pers. Mitt., Lüttich 1978.
- 19) Short, N. R., u. J. Mackowiak: Metal Sci. 9 (1975) S. 496/503.