

Untersuchungen über die Vorgänge beim Verzinken von Eisen

(III. Mitteilung)

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Nickelstählen, Chromstählen und Manganstählen in geschmolzenem Zink

Von

HERIBERT GRUBITSCH

Aus dem Institut für anorganisch-chemische Technologie der Technischen
Hochschule in Graz, Vorstand Prof. Dr. G. JANTSCH

(Mit 10 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1934)

Nachdem in früheren Arbeiten des Verfassers die Löslichkeit von *Armco*-Eisen¹ sowie von unlegierten Kohlenstoffstählen² in geschmolzenem Zink bei verschiedenen Temperaturen untersucht wurde, war es von besonderem Interesse, das diesbezügliche Verhalten legierter Stähle zu studieren. In der mir zugänglichen Literatur finden sich bei A. SANG³ einzelne allgemeine Angaben über die Löslichkeit von Chrom- bzw. Nickelstählen in geschmolzenem Zink. Nach dem genannten Autor ist die Löslichkeit von nickel- oder chromlegiertem Eisen in geschmolzenem Zink gegenüber derjenigen unlegierten Eisens bedeutend herabgesetzt. Ein 6%iger Nickelstahl soll in geschmolzenem Zink vollkommen resistent sein⁴.

Um diese Angaben zu überprüfen, wurden Löslichkeitsversuche mit verschiedenen legierten Stählen nach der bereits von mir beschriebenen Methode durchgeführt^{1, 2}. Die Analysen der zur Untersuchung verwendeten Stahlsorten sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

¹ H. GRUBITSCH, *Stahl und Eisen* 51, 1931, S. 1113.

² H. GRUBITSCH, *Monatsh. Chem.* 60, 1932, S. 165, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 141, 1932, S. 165.

³ A. SANG, *Elektroch. Metall Ind.* 6, 1908, S. 484; *Rév. Métall* 9, 1912, S. 21.

⁴ Siehe auch H. BABLIK, „Die Grundlagen des Verzinkens“, Berlin, Jul. Springer, 1930, S. 125.

	Nr.	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Cu
Nickelstähle . .	9	0·10	0·20	0·38	0	3·62	0·03	0·04	0·04
	10	0·07	0·29	0·48	0	5·03	—	—	—
	12	0·45	0·49	0·94	0	25·38	—	—	—
Chromstähle . .	5	0·03	0·06	0·51	4·09	0	0·04	0·04	—
	6	0·06	0·09	0·48	9·87	0	—	—	—
Manganstähle . .	1	0·05	0·055	2·65	0	0	0·02	0·03	0·045
	2	0·60	0·18	1·67	0	0	—	—	—
	3	0·15	0·35	11·65	0	0	—	—	—

Aus diesen Stahlsorten wurden Plättchen hergestellt, die bei einem Durchmesser von 8 mm eine Oberfläche von $170 \pm 10 \text{ mm}^2$ besaßen. Diese feinst geschliffenen und vorverzinkten Plättchen wurden bei der jeweiligen Versuchstemperatur mit dem Zink zusammengebracht, nach Beendigung des Versuches das Zink von dem Plättchen abgossen und einerseits der Gewichtsverlust des Plättchens, anderseits der Eisengehalt des Zinkes bestimmt.

Die Untersuchung der eingangs erwähnten Nickelstähle bezüglich ihrer Löslichkeit in geschmolzenem Zink ergab folgende Resultate: Im Diagramm Fig. 1 sind die Eisengehalte des Zinkes nach einer Versuchsdauer von 1 Stunde in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Bei den Versuchen gelangte eine Zinkmenge von je 10 g pro Versuch zur Anwendung.

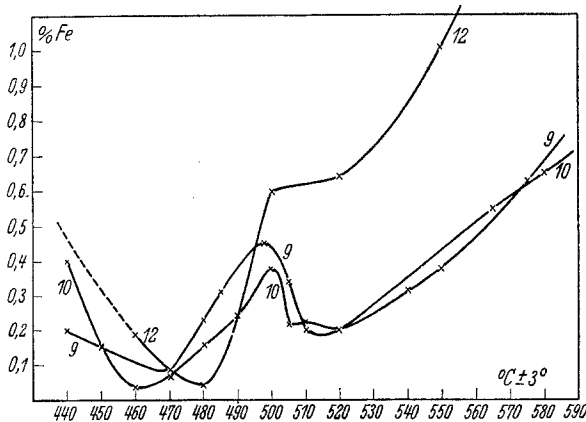


Fig. 1. Löslichkeit einiger Nickelstähle in geschmolzenem Zink bei 60 Minuten Einwirkungsdauer.

Wie aus den Diagrammen hervorgeht, sinkt anfänglich die Löslichkeit bei den drei untersuchten Nickelstählen, geht bei zirka 460—480° C (je nach der Zusammensetzung des Stahles) durch ein Minimum, um bei höheren Temperaturen eine bedeutende

Löslichkeitssteigerung aufzuweisen, die in zwei Fällen zur Ausbildung ausgeprägter Löslichkeitsmaxima bei zirka 500° C führt.

Das erste Löslichkeitsminimum im Temperaturgebiete von 460—480° C erreicht bei den von mir untersuchten Stählen bestenfalls Werte, die bei diesen Temperaturen bei unlegierten Kohlenstoffstählen mit niederem Kohlenstoffgehalt normal sind. Eine besonders herabgesetzte Löslichkeit, wie sie A. SANG angibt, konnte unter den von mir angewandten Versuchsbedingungen nicht beobachtet werden. Im Gegensatze zu den Angaben von A. SANG steigt vielmehr die Löslichkeit, insbesondere bei dem Stahl 12 mit 25% Nickel, stark an:

Im Diagramm Fig. 2 zeigt Kurve 1 die Gesamtmenge des gelösten Eisens, Kurve 2 die Eisenmenge im Zinkbade und Kurve 3

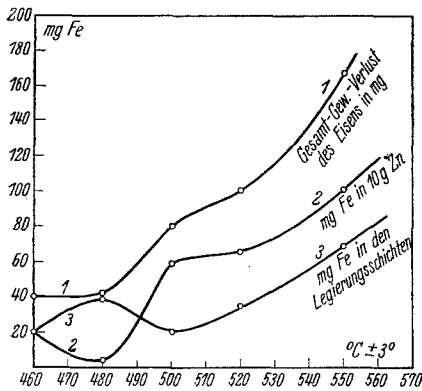


Fig. 2. Verteilung des gelösten Eisens bei 25·38% igem Nickelstahl (Nr. 12).

die Menge des Eisens in den Legierungsschichten. Die letzteren Werte wurden rechnerisch ermittelt, indem von den Gesamtgewichtungsverlusten (Kurve 1), welche durch Ablösen der Verzinkungsschichten von den Eisenplättchen mit Arsen-Schwefelsäure nach O. BAUER⁵ und Rückwägen des Eisenplättchens bestimmt wurden, diejenige Menge an Eisen in Abzug kam, die in der Zinkschmelze titrimetrisch ermittelt worden war (Kurve 2).

Da die Gesamtgewichtungsverluste aus Eisen plus Nickel bestehen, haftet der Kurve 3 ein gewisser Fehler an, der aber den Charakter der Kurve nicht stören dürfte.

In dem Verlauf dieser Kurven zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den gewöhnlichen Kohlenstoffstählen, bei welchen der Eisengehalt der Legierungsschichten ebenfalls anfänglich stark ansteigt. In vollkommener Übereinstimmung mit obigem Diagramm steht auch die Dickenzunahme der Legierungsschichten, die entsprechend dem Kurvenverlauf von Kurve 3 von der Verzinkungstemperatur abhängig ist. Im Temperaturgebiete erhöhter Löslichkeit (480—500° C) sinkt der Eisengehalt der Legierungsschichten, bzw. die Dicke derselben nimmt stark ab, wodurch wieder

⁵ O. BAUER, Mitt. Materialprüf. Amt 32, 1914, S. 456.



Fig. 3. Stahl 9 mit 3·62% Ni, 60 Minuten bei 470° verzinkt.



Fig. 4. Stahl 9 mit 3·62% Ni, 60 Minuten bei 498° verzinkt.

eine erhöhte Einwirkung des geschmolzenen Zinkes auf das weniger geschützte Eisen einsetzt. Nach Überschreitung des Löslichkeitsmaximums nimmt der Eisengehalt und damit die Dicke der Legierungsschichten oberhalb 500° C mit steigender Temperatur ständig zu, im Gegensatz zu den unlegierten Kohlenstoffstählen, bei welchen nach einem zweiten kleinen Maximum eine fallende Tendenz dieser Kurve zu beobachten ist.

Zur Erhärtung dieser Ergebnisse dienen die Schlibbilder, Fig. 3, 4 und 5. Die Schlibbe wurden in einer Lösung von 1%iger Salpetersäure in Amylalkohol geätzt. Das Löslichkeitsmaximum

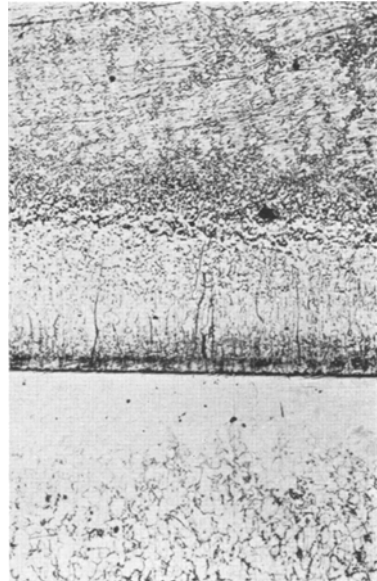


Fig. 5. Stahl 9 mit 3·62% Ni, 60 Minuten bei 510° verzinkt.

bei 500° C prägt sich in Fig. 4 deutlich in der Auflockerung der Legierungsschichte aus, während bei 470° C (Fig. 3) und 510° C (Fig. 5) eine einheitliche Legierungsschichte vorhanden ist, die das Eisen vor der Einwirkung des geschmolzenen Zinkes schützt.

Bei den beiden untersuchten Chromstählen treten ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie bei den unlegierten Kohlenstoffstählen auf, wie Diagramm Fig. 6 zeigt. Das Löslichkeitsmaximum im

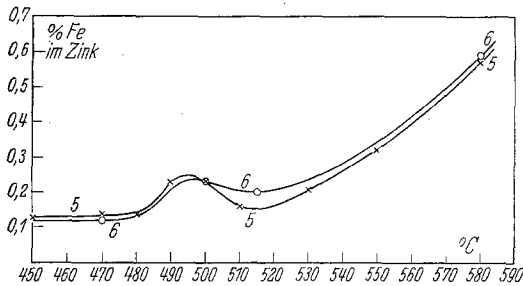


Fig. 6. Löslichkeit von Chromstählen in geschmolzenem Zink bei 60 Minuten Einwirkungsdauer.

Temperaturgebiete von 490—510° C ist allerdings weniger ausgeprägt als bei den Nickelstählen.

Wesentlich neue Ergebnisse brachten die Untersuchungen an Manganstählen. Die Resultate sind in den Diagrammen Fig. 7 zu-

sammengestellt. Aus denselben ist zu ersehen, daß das Löslichkeitsmaximum bei den Stählen 2 und 3 sehr flach ist und bei Stahl 1 vollkommen fehlt⁶. Die Allgemeinlöslichkeit ist bei dem Stahle 3 eine anfänglich sehr große, erreicht aber bei einer Temperatur von 570° C wieder normale Werte.

Bei Stahl 1 (2,65% Mn) konnte keine wesentliche Beeinflussung der erhaltenen Löslichkeitswerte (maximale Abweichungen unter 10%) durch verschiedene vorhergegangene Wärmebehandlung des Stahles beobachtet werden.

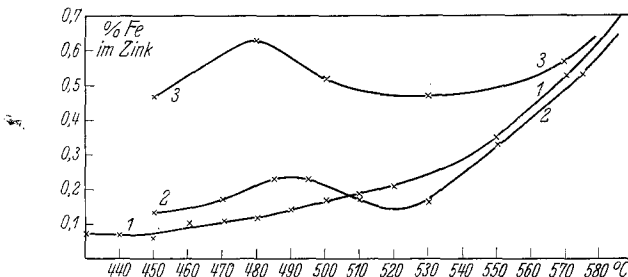


Fig. 7. Löslichkeit von Manganstählen in geschmolzenem Zink bei 60 Minuten Einwirkungsdauer.

⁶ Patent angemeldet.



Fig. 8. Stahl 1 mit 2·61 % Mn, 60 Minuten bei 450° verzinkt.

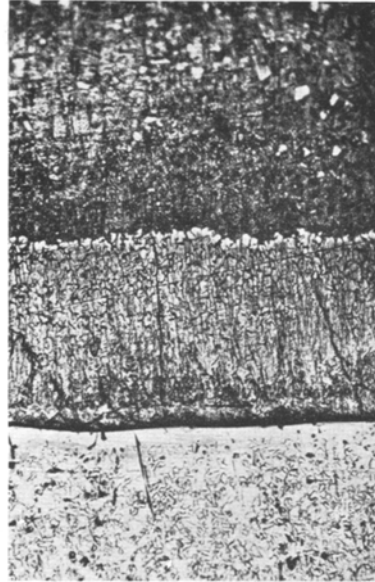


Fig. 9. Stahl 1 mit 2·61 % Mn, 60 Minuten bei 490° verzinkt.

Der gleichförmige Verlauf der Löslichkeitskurve des Stahles 1 ändert sich auch nicht bei Änderung der Versuchsdauer: In keinem Falle konnte die Ausbildung eines Löslichkeitsmaximums beobachtet werden. Die vollkommen gleichmäßig mit der Temperatur ansteigende Löslichkeit des Stahles 1 ist auch aus der gleichartigen Beschaffenheit der Verzinkungsstrukturen Fig. 8, 9 und 10 ersichtlich.

Bei jeder Temperatur besteht eine vollkommen kompakte Legierungsschichte, die den lösenden Angriff des geschmolzenen Zinkes auf das Eisen hemmt.

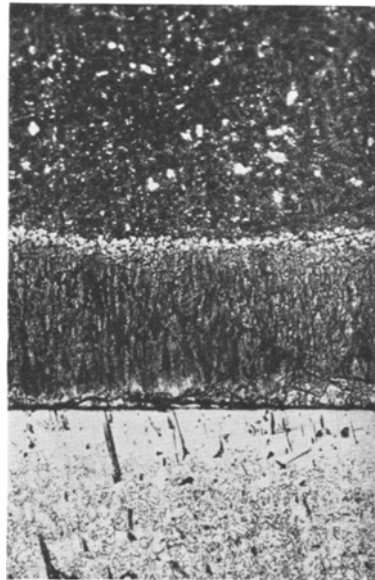


Fig. 10. Stahl 1 mit 2·61 % Mn, 60 Minuten bei 520° verzinkt

Bezüglich der Verzinkbarkeit der untersuchten Stähle ist zu bemerken, daß die hochprozentigen Legierungen Nr. 3 (11·65% Mn), Nr. 6 (9·87% Cr) und Nr. 12 (25·38% Ni) sich nur außerordentlich schwer verzinken lassen. Besondere Schwierigkeiten bereitete das Verzinken des Chromstahles Nr. 6, da sich dieser schon beim Trocknen des Flußmittels bei 300° C mit einer blauen Oxydhaut überzog.

Über die praktischen Folgerungen dieser Untersuchungen soll an anderer Stelle berichtet werden. Der Firma Gebrüder Böhler & Co. A. G., Gußstahlfabrik, Kapfenberg, möchte ich auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung des Probenmaterials meinen besten Dank aussprechen.

Zusammenfassung.

Die Löslichkeit von Nickel-, Chrom- und Manganstählen in geschmolzenem Zink wurde untersucht, und die Löslichkeits-Temperaturkurven wurden aufgenommen. Es wurde eine Eisen-Mangan-Legierung (Nr. 1) gefunden, bei der die Löslichkeitskurve ohne Maxima oder Minima verläuft. Die metallographische Untersuchung des Verzinkungsbelages erhärtet die aus den Lösungskurven gefolgerten Annahmen. Neue Strukturelemente konnten auch in den Verzinkungsbelägen der hochprozentigen Legierungen nicht beobachtet werden.