

Über die Lösungsgeschwindigkeit von Eisen in geschmolzenem Zink.

Von Priv.-Doz. Dr.-Ing. HERIBERT GRUBITSCH.

(Eingeg. 29. Juni 1935.)

Aus dem Institut für Allgem. u. Anorgan. chem. Technologie der Technischen u. Montanistischen Hochschule Graz-Leoben.
Vorst. Prof. Dr. G. Jantsch.

Vorgetragen in der Fachgruppe für anorganische Chemie auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Königsberg am 5. Juli 1935.

Der Mechanismus des Verzinkungsvorganges ist bei der Feuerverzinkung theoretisch und praktisch von großem Interesse. Theoretisch, weil über die Lösungsgeschwindigkeit von Metallen in Metallschmelzen meines Wissens keine umfangreicherer quantitativen Untersuchungen durch-

dadurch gekennzeichnet, daß sie einen dichten, kompakten Überzug auf dem Grundmaterial bilden. In Abb. 2 sind diese Verhältnisse zu erkennen, wobei sich links der Eisenuntergrund, in der Mitte die Legierungsschichten befinden, die, nach rechts scharf abgesetzt, in die reine Zinkauflage übergehen. Nach Daniels ist die in diesem Temperaturgebiet gelöste Eisenmenge E in Abhängigkeit von der Zeit t und der absoluten Temperatur T durch die Formel ausdrückbar: $E = n \cdot t$, wobei $\log n = -\frac{1256}{T} + 2,705$ ist.

Die Legierungsschicht verhält sich in diesem Temperaturbereich bezüglich ihres Dickenwachstums wie das Wachstum dichter Metalloxydhäute⁵⁾.

Im Temperaturgebiet von 480° bis 520° ist die Lösungsgeschwindigkeit sehr stark temperaturabhängig und zeigt bei Armco-Eisen bei 495° ein ausgeprägtes Maximum. In diesem Gebiet tritt eine wesentliche Änderung des Aussehens der Legierungsschichten ein, indem der bis dahin kompakte Überzug in eine Unzahl von sehr kleinen Kriställchen zerbricht. Diese Kriställchen wandern, wie Abb. 3 zeigt, in die Zinkschmelze ein, so daß keine scharfe Grenze zwischen der Legierungsschicht und der Reinzinkschicht festzustellen ist. Durch diese Abwanderung der Kriställchen nimmt die Dicke der Legierungsschichten

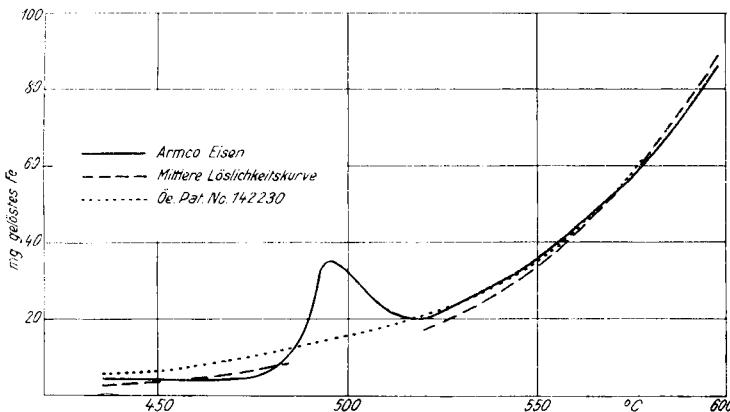


Abb. 1. Löslichkeits-Temperaturkurven, aufgenommen bei einer Einwirkungsdauer von 60 min. 17 cm^2 Oberfläche des Eisens, 10 g Zink.

geführt wurden. Sie sind praktisch deshalb von Wichtigkeit, weil bei der Umstellung der Industrie auf landeigene Rohstoffe Verbesserungen vorgenommen werden können, auf die noch später zurückgekommen wird.

Während in den älteren Arbeiten über die Feuerverzinkung, insbesondere von Diegel¹⁾, Imhoff²⁾, keine quantitativen Aussagen über den Lösungsmechanismus des Eisens in geschmolzenem Zink enthalten sind, beschäftigen sich Arbeiten von Daniels³⁾ und mir⁴⁾ in erster Linie mit der quantitativen Seite dieses Problems.

Ich untersuchte an einer großen Anzahl von verschiedenen Eisen- und Stahlproben die Temperaturabhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit dieser Proben in geschmolzenem Zink. Die Erscheinungen wurden am genauesten bei der Einwirkung von chemisch reinem Zink auf Armco-Eisen studiert. Es wurde stets eine bestimmte Zinkmenge mit einem Eisenplättchen von genau definierter Oberfläche zur Reaktion gebracht, wobei die Versuchsmethodik es erlaubte, 1. den im Zinkbade befindlichen Eisenanteil, 2. die gesamte, mit dem Eisen in Reaktion getretene Eisenmenge zu erfassen (Eisen im Zinkbad plus Eisen in den Eisen-Zink-Legierungsschichten). Bei Einhaltung einer Temperaturkonstanz von $\pm 1,5^\circ$ betrugen die Versuchsfehler etwa 3–5%. Die Ergebnisse lassen sich an Hand der Löslichkeits-Temperaturkurven (Abb. 1) folgendermaßen zusammenfassen:

Die Lösungsgeschwindigkeit steigt (bei konstanter Versuchsdauer) im Temperaturintervall von 430° bis 480° nur sehr langsam an. Die Struktur der Legierungsschichten ist in diesem Temperaturgebiet, wie Abb. 2 zeigt,

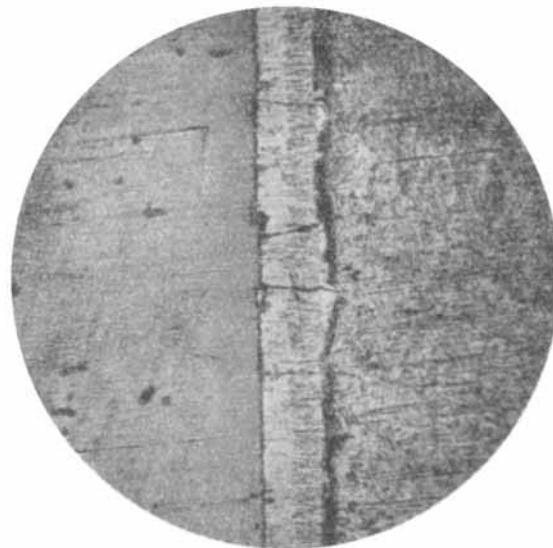


Abb. 2. Struktur von verzinktem Armco-Eisen. 1 h bei 445° verzinkt.

ab. Das Verzinkungsgefüge ist bei der Temperatur des Maximums außerordentlich charakteristisch. Die erhöhte Lösungsgeschwindigkeit ist äußerlich vielleicht dadurch zu erklären, daß das Zink der Schmelze durch die geringere Dicke der Legierungsschichten schneller zum Eisen hindiffundieren kann. Die gelöste Eisenmenge läßt sich in diesem Temperaturgebiet durch die Beziehung $E = k \cdot t$ darstellen. Der Proportionalitätsfaktor k ist temperatur-

¹⁾ C. Diegel, Z. Ver. dtsch. Ing. **57**, 362 [1915].
²⁾ W. G. Imhoff, Iron Age **125**, 294, 633, 933 [1930].
³⁾ E. I. Daniels, J. Inst. Metals **46**, 81 [1931].
⁴⁾ H. Grubitsch, Stahl u. Eisen **51**, 1113 [1931]; Mh. Chem. **60**, 165 [1932]; **65**, 122 [1934].

abhängig, die Funktion konnte nicht festgestellt werden, weil sich der Wert k_t bei den verschiedenen untersuchten Eisensorten sehr stark ändert. Bei 495° und bei 515° konnte der lineare Anstieg der gelösten Eisenmenge mit der Zeit t bis zur Gleichgewichtskonzentration⁶⁾ beobachtet werden.

Bei Temperaturen oberhalb 520° schließt sich das Gefüge wieder zu einem dichten Überzug, dadurch wird die Löslichkeit wieder stark herabgesetzt. Die Dicke der Legierungsschicht nimmt mit steigender Temperatur

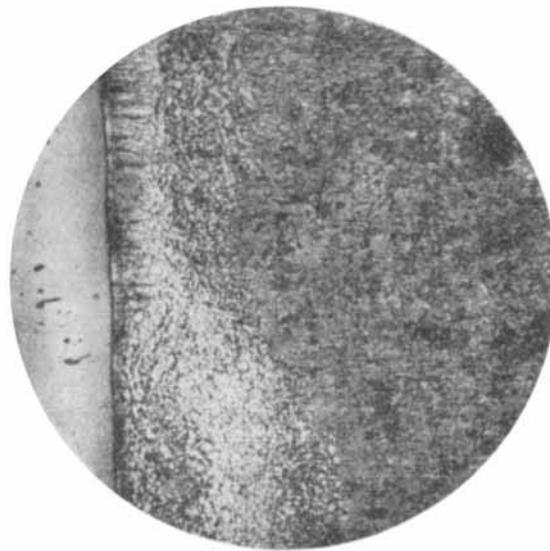


Abb. 3. Struktur von verzinktem Armco-Eisen. 1 h bei 495° verzinkt.

stark ab, wie Abb. 4 zeigt. Die gelöste Eisenmenge ist, wie ich an den von mir untersuchten Proben feststellen konnte, wie im ersten Temperaturgebiet der Quadratwurzel aus der Einwirkungsdauer proportional.

Die Untersuchung anderer Kohlenstoffstähle, deren Analysen in der nachstehenden Tabelle angeführt sind, ergab im wesentlichen dasselbe Verhalten. Das mehr oder minder große Maximum lag stets um 490 – 500° .

	C	Si	Mn	P	S	Cu
Armco-Eisen	0,011	0,002	0,017	0,005	0,028	0,04
II	0,12	0,022	0,37	0,071	0,028	0,02
III	0,11	0,008	0,40	0,058	0,020	—
IV	0,29	0,20	0,52	0,031	0,020	—
V	0,50	0,19	0,61	0,035	0,010	—
Schwed. Eisen	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	—

Beim Vergleich der Löslichkeitskurven der angegebenen Stahlsorten⁴⁾ fällt auf, daß die Werte in den Temperaturzonen von 440 – 480° und von 520 – 600° nahezu übereinstimmen, während im Maximum bei 500° Unterschiede von 300% bei einer Reaktionsdauer von 1 h auftraten. Entsprechend der Beeinflussung der gelösten Eisenmenge durch die Einwirkungsdauer steigen diese Unterschiede bei längeren Einwirkungszeiten noch erheblich an. Aus der chemischen Zusammensetzung der Eisensorten konnte nicht auf die Ursache der wechselnden Ausbildung des Maximums sowie auf das unterschiedliche Verhalten in dem zweiten Temperaturintervall geschlossen werden.

Zeichnet man von den nahezu zusammenfallenden Teilen der Löslichkeitskurven der untersuchten Eisensorten (bei derselben Einwirkungsdauer unter denselben Bedingungen aufgenommen) eine „mittlere Löslichkeitskurve“

⁶⁾ A. v. Vegenack, Z. anorg. allg. Chem. **52**, 30 [1907]; G. Raydt u. G. Tammann, ebenda **88**, 83, 257 [1913]; W. M. Peirce, Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. **68**, 767 [1923].

(in Abb. 1 gestrichelt), so läßt sich für diese Kurve ein mathematischer Ausdruck aufstellen. Trägt man nämlich die Logarithmen der Werte dieser mittleren Löslichkeitskurve in Abhängigkeit von der Temperatur in ein Koordinatensystem ein, so liegen alle Punkte zwischen 450 und 480° und zwischen 520 und 600° auf ein und derselben Geraden. Die Werte oberhalb 600° liegen dagegen tiefer.

Auf Grund dieser Tatsachen errechnet sich die im Zink gelöste Eisenmenge zu $E = e^{\alpha + \beta(T - T_0)} \sqrt{t} \cdot f$, wobei T die jeweilige konstante Versuchstemperatur, T_0 der Schmelzpunkt des Zinks, t die Versuchsdauer und f die Eisenoberfläche bedeuten. Rechnet man die Gleichung der oben erwähnten Geraden unter Zugrundelegung der Basis 10 aus, so erhält man folgende Gleichung:

$$E = 10^{0,36 + 0,009(T - 419)} \sqrt{t} \cdot \frac{f}{1,7}$$

Die Übereinstimmung der berechneten und der gefundenen Werte ist bis 600° sehr befriedigend. Oberhalb 600° liegen die berechneten Werte jedoch wesentlich höher als die gefundenen. Der Grund hierfür kann in mehreren Ursachen liegen: 1. Die Formel stimmt augenscheinlich nicht mehr, sobald die aufgelöste Eisenmenge sich den aus dem Zustandsdiagramm zu entnehmenden Gleichgewichtswerten nähert. Dabei ist es gleichgültig, ob diese Näherung durch besonders hohe Temperatur bei geringer Einwirkungsdauer oder umgekehrt erfolgt. Es scheint, als ob ein gewisser Einfluß der jeweils erreichten Konzentration auf die Lösungsgeschwindigkeit bestehen würde, ähnlich den von Nernst, Brunner, Tolloczko aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten über die Lösungsgeschwindigkeit von festen Stoffen in wässrigen Lösungen. 2. Wäre die Beeinflussung des Lösungsvorganges durch Verhältnisse möglich, die durch das Zustandsdiagramm bedingt sind.

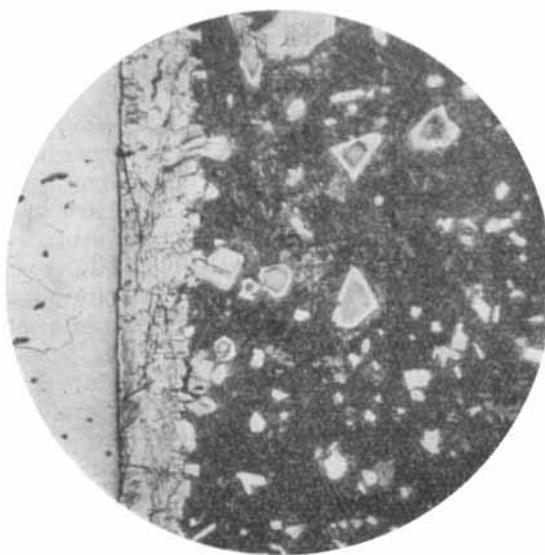


Abb. 4. Struktur von verzinktem Armco-Eisen, 1 h bei 585° verzinkt.

In der Formel ist auch der Einfluß wechselnder Zinkmengen noch nicht berücksichtigt. Über diese Fragen sind Untersuchungen im Gange.

Weitere Untersuchungen an einem schwedischen Eisen beschäftigen sich mit dem Einfluß verschiedener Kaltreckung auf die Löslichkeit. Es läßt sich deutlich ein Einfluß feststellen derart, daß mit zunehmender Kaltreckung sich das Maximum verbreitert, kleiner wird und gleichzeitig in höhere Temperaturgebiete verschoben wird.

Das praktische Interesse an den Verzinkungsvorgängen ist in erster Linie durch die hervorragende Bedeutung

der Zinküberzüge als **Korrosionsschutz** bedingt. In den Zeiten der Umstellung der Betriebe auf eigene Rohstoffe ist die Verringerung der Korrosion von Verzinkungen von Bedeutung. Von allen metallischen Schutzüberzügen auf Eisen steht das Zink der Quantität nach an erster Stelle. Von den Verzinkungsarten wird die Feuerverzinkung am meisten angewandt und in vielen Fällen von öffentlichen Stellen gefordert⁷⁾. Der Korrosionsschutz dieser Überzüge ist um so besser, je reiner der Zinküberzug selbst ist.

Im Feuerverzinkungsbetrieb arbeitet man gewöhnlich mit einer Zinkbadtemperatur von 440—470°. Da besonders bei größerem Durchsatz dem Bade dauernd beträchtliche Wärmemengen entzogen werden, ist man gezwungen, den Verzinkungskessel zu überhitzen. Dabei kann die Arbeits temperatur der Kesselwände auf 470—510° steigen; sie liegt also in jenem Temperaturgebiet, in dem man mit dem intensivsten Angriff des Eisens der Verzinkungswanne durch das geschmolzene Zink zu rechnen hat. Dabei bilden sich große Mengen von Hartzinkkristallen, die in dem

Zinkbade durch den Tauchvorgang herumgewirbelt werden und die, in größerer Menge in dem Verzinkungsbefall feuerverzinkter Gegenstände vorkommend, den Korrosions widerstand der Verzinkung durch Lokalelementbildung stark herabsetzen und die Verzinkung minderwertig machen. Ferner ist durch den erhöhten Verschleiß die Lebensdauer des Kessels gering.

Systematische Versuche an verschiedenen legierten Eisensorten führten zur Auffindung eines **Werkstoffes für Verzinkungspfannen**⁸⁾, dessen Löslichkeitskurve in Abb. 1 punktiert eingetragen ist, und welcher über das gesamte Temperaturgebiet von 440—600° einen einheitlichen Lösungsangriff erfährt. Die gelöste Eisenmenge ist im ganzen Temperaturgebiet der Quadratwurzel aus der Einwirkungszeit proportional. Durch die Verwendung dieses Werkstoffes wird es möglich sein, wesentliche Verbesserungen bezüglich der Korrosionsbeständigkeit der Verzinkungen sowie der Lebensdauer der Verzinkungskessel zu erzielen. [A. 93.]

⁷⁾ E. Naumann, Gas- u. Wasserfach 77, 528 [1934].

⁸⁾ D. R. P. 617765, Öst. Pat. 142230.

Über das Verhalten von Pigmentsuspensionen im elektrischen Hochspannungsfeld.

Von Dr. ERICH A. BECKER.

(Eingeg. 2. Juli 1935.)

Forschungslaboratorium des Lithopone-Kontors Köln.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Königsberg am 4. Juli 1935.

Frühere Versuche¹⁾ des Verfassers befaßten sich mit dem Problem des Absetzens von Pigmenten in verschiedenen Bindemitteln. Während es beim Absetzen von Pigmenten

in gewöhnlicher Ölfarbe höchstens zur Bildung sehr weicher, leicht wieder aufrührbarer Bodensätze kam, war das Absetzen von Pigmenten in Lacken oft von der Ausbildung außerordentlich harter Bodensätze begleitet. Bei dem Absetzen der Pigmente in Ölfarben wird es sich um ein einfaches Absinken der Pigmentteilchen infolge der Gravitation handeln, welches im wesentlichen durch das *Stokesche* bzw.

Stokes-Oseensche Gesetz bestimmt ist. Bei der Bodensatzbildung in Lacken

jedoch kein ausreichendes experimentelles Material vorlag, um eine Übertragung dieser Theorie auf das Gebiet der Pigmentsuspensionen ohne weiteres zu rechtfertigen. Um diese Lücke unserer Erkenntnis auszufüllen, stellte der Verf. s. Zt. mit primitiven Mitteln elektrophoretische Versuche an, um den Nachweis von elektrischen Ladungen in Emaillen bzw. Ölfarben zu erbringen.

Abb. 1 zeigt die Apparatur. Zwei mit Elektroden versehene Glasgefäße wurden mit Ölfarben bzw. Emaillelacken,

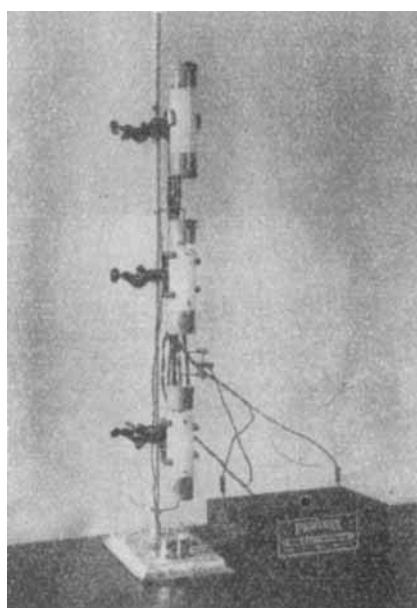


Abb. 1.

muß das Absinken dagegen noch von anderen Umständen begleitet sein.

Die vielfach herrschende Ansicht war, daß bei Emaillen mit starker Bodensatzbildung eine Koagulation derart eintritt, daß die elektrisch geladenen Pigmentteilchen und die entgegengesetzt geladenen Teilchen der dispersen Phase des Bindemittels sich unter Elektroneutralisation gegenseitig ausflocken und so den festen Bodensatz bilden. Es handelte sich bei dieser Hypothese um die aus der Kolloidchemie übernommene Koagulationstheorie, welche zwar für viele Kolloide experimentell eindeutig bewiesen ist, für welche

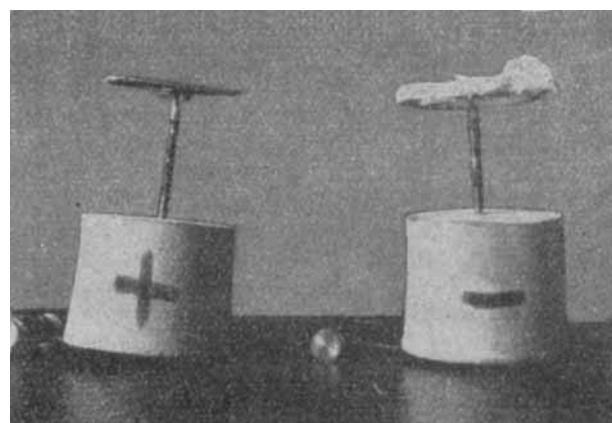


Abb. 2.

welche als Pigment Lithopone enthielten, so mit einer Anodenbatterie von 110 bzw. 220 V verbunden, daß einmal der negative Pol oben und der positive Pol unten und das andere Mal der positive Pol oben und der negative Pol unten war. Nach etwa 10 Tagen zeigte sich an den negativen Elektroden ein deutlicher, fester Belag, während die positiven Elektroden vollkommen frei waren (Abb. 2). Aus diesem Versuch ging hervor, daß positive Ladungen der gewanderten Pigmentteilchen vorliegen. In Leinöl zeigte sich auch nach 14 Tagen an keiner der Elektroden eine Abscheidung, nur war das Absinken des Pigments in dem Gefäß mit dem positiven Pol unten stärker als in dem Gefäß mit dem negativen Pol unten. Bei dem Nullversuch lag die Grenze zwischen beiden. Dieser Versuch ließ den Schluß zu, daß in Leinöl die

¹⁾ Diese Ztschr. 45, 761 [1932].