

## Verhalten des Kupfers im Stahl während der Verzunderung und seine Wirkung bei der Feuerverzinkung von Stahldrähten

Von Clemens Eisenhuth, Wolfgang Gruhl, Werner Papsdorf und Irmgard Eisenhuth in Köln\*)

Mitteilung aus der Versuchsanstalt der Felten & Guillaume Carlswerk Eisen und Stahl AG, Köln-Mülheim

[Bericht Nr. 72 des Ausschusses für Drahtverarbeitung und Nr. 1071 des Werkstoffausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute sowie Nr. 25 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute und der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung]

*Untersuchung der Kupferverteilung in Stahlproben mit 0,70% C und 0,38% Cu in Abhängigkeit vom Grad der Verzunderung. Verhalten des Kupfers beim Glühen unter Argon. Einwirkung von flüssigem Zink auf das in der Randzone angereicherte Kupfer. Deutung der Ergebnisse.*

Hin und wieder wird eine Bruchempfindlichkeit von Stahldrähten beim Feuerverzinken festgestellt. Dabei hat sich gezeigt, daß die Brüche meist dann auftreten, wenn der patentierte und gebeizte Draht im Zinkbad um eine Lenkrolle geführt, also während des Verzinkungsvorganges bei etwa 480° einer Biegebeanspruchung unterworfen wird. Betriebsanalysen von Stahlschmelzen, die eine größere Bruchneigung zeigten, ließen vermuten, daß geringe Kupfergehalte die Ursache für die beobachteten Drahtbrüche sein könnten. Deshalb erschien es zweckmäßig, das Verhalten des Kupfers im Stahl während des gesamten Verarbeitungsvorganges, besonders jedoch bei der mit jeder Wärmebehandlung verbundenen Verzunderung, zu untersuchen. Gleichzeitig sollte geklärt werden, weshalb die beobachteten Drahtbrüche nur bei einer Biegebeanspruchung unter gleichzeitiger Einwirkung des flüssigen Zinks auftreten, während unverzinkte Drähte derselben Stahlschmelze keine Bruchneigung zeigten.

Bereits in früheren Arbeiten<sup>1) bis 3)</sup> wurde beobachtet, daß nach oxydierendem Glühen kupferhaltiger Stähle in den Randzonen eine Anreicherung metallischen Kupfers stattfindet, deren Stärke mit steigender Glüh-temperatur und -dauer zunimmt. Diese Kupferanreicherungen führen bei Biege-, Stauch- und Zugbeanspruchungen bei höheren Temperaturen zu Rißbildungen<sup>4) bis 6)</sup>, doch sind die aus diesen Versuchen sich ergebenden „kritischen“ Kupferwerte recht unterschiedlich. Wie W. Püngel<sup>6)</sup> feststellte, spielt der Grad der Verzunderung hier eine erhebliche Rolle; zunderfrei geglühte Proben blieben auch bei Kupfergehalten von 0,30 bis 0,35% rißfrei. Untersuchungen von H. Schottky, K. Schichtel und R. Stolle<sup>7)</sup> ergaben, daß Kupferlegierungen, vor allem Messing, einen besonders starken Einfluß auf die Ausbildung interkristalliner Risse im Stahl haben und zu starker Rotbrüchigkeit führen.

W. Gilde und G. Willing<sup>8)</sup> haben erstmals eine quantitative Erfassung der Kupferanreicherungen in den Randzonen oxydierter Stahlproben durchgeführt. Sie fanden in der äußersten Randschicht einer Stahlprobe mit 0,4% Cu nach achtstündiger Oxydation bei 1100° einen Kupfergehalt von 2%. Nach dem Inneren der Probe zu nahm dann der Kupfergehalt allmählich ab und entsprach erst in etwa 9 mm Abstand vom Rand wieder der Ausgangs-

konzentration. Im Verlauf längerer Glühungen bei 1100° wurde ein Sinken der Kupferkonzentration der Randzone beobachtet.

Die nachfolgenden Untersuchungen sollten die Anreicherung des Kupfers während der Verzunderung genauer erfassen und gleichzeitig feststellen, ob und welchen Einfluß das Kupfer auf die beobachtete Bruchneigung während des Verzinkungsvorganges ausübt.

### Versuchsanordnung

Sämtliche Proben waren aus Knüppelmittelstücken einer Stahlschmelze mit 0,70% C, 0,16% Si, 0,36% Mn, 0,019% P, 0,015% S, 0,04% Cr und 0,38% Cu hergestellt. In Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß eine Anreicherung des Kupfers nur in einer dünnen Randschicht, die sich nach Entfernen des äußersten Blattzunders vom Probenrand her etwa 1 mm tief in das Innere der Probe hinein erstreckte, nachgewiesen werden konnte. Zur Aufstellung einer genauen Verteilungskurve des Kupfers war es daher erforderlich, ausgehend vom Probenrand sehr dünne Schichten vorsichtig abzutragen und den Kupfergehalt jeder einzelnen Schicht genau zu bestimmen.

Von dem Versuchswerkstoff wurden zunächst Proben von 25×25×40 mm<sup>3</sup> mit blanker Oberfläche hergestellt. Die Proben wurden im Muffelofen unter Luftzutritt verschieden lang bei 900, 1000 und 1200° oxydiert und anschließend der äußere Blattzunder vorsichtig abgeschlagen. Sodann wurde die zu prüfende Zone ausgehend vom Probenrand in folgende Schichten eingeteilt:

Bezeichnung	Dicke mm	Schicht
a	0,5	Restteile Blattzunder und äußerster Klebzunder
b	0,1	Klebzunder
c	0,05	Letzter Klebzunder und äußerste Stahlschicht
d, e, f und folgende	je 0,05	Stahlschichten

Die Schichten a und b wurden vorsichtig mit einer Feile abgetragen, alle weiteren wurden abgehobelt. In den Spänen wurde der Kupfergehalt elektrolytisch bestimmt. Die Dicke der abgetragenen Schichten wurde mit einer Mikrometerschraube gemessen.

Die Dicke der Verzunderungsschicht wurde bei den verschiedenen Temperaturen durch Messen der Dicke der Blattzunderschicht erfaßt. Die Werte aus einer größeren Anzahl von Proben wurden gemittelt. Die Stärke der Randentkohlung wurde mikroskopisch bestimmt.

### Verzunderung und Randentkohlung

In Bild 1 ist die Dicke der Blattzunderschicht in Abhängigkeit von der Oxydationsdauer bei 900, 1000 und 1200° wiedergegeben. Eine Auswertung der Messungen,

Gruppe C

Nr. 388

und

Gruppe E

Nr. 1730

<sup>1)</sup> Pfeil, L. B.: J. Iron Steel Inst. 119 (1929) S. 501/60; vgl. Stahl u. Eisen 49 (1929) S. 1258/59.

<sup>2)</sup> Nehl, F.: Stahl u. Eisen 53 (1933) S. 773/79 (Werkst.-Aussch. 221).

<sup>3)</sup> Scheil, E., u. K. Kiwit: Arch. Eisenhüttenwes. 9 (1935/36) S. 405/16 (Werkst.-Aussch. 336); Mitt. Kohle- u. Eisenforsch. 1 (1935) S. 9/28. — Auch Dr.-Ing.-Diss. von K. Kiwit, Techn. Hochsch. Braunschweig.

<sup>4)</sup> Bennek, H.: Stahl u. Eisen 55 (1935) S. 180/64 (Werkst.-Aussch. 292); Techn. Mitt. Krupp 2 (1934) S. 129/33.

<sup>5)</sup> Rädiker, W.: Mitt. Forsch.-Inst. Verein. Stahlwerke, Dortmund, 3 (1932/33) S. 173/98.

<sup>6)</sup> Erörterungsbeitrag von Püngel, W.: Stahl u. Eisen 72 (1952) S. 415.

<sup>7)</sup> Arch. Eisenhüttenwes. 4 (1930/31) S. 541/47.

<sup>8)</sup> Metallurg. u. Gieß.-Techn. 2 (1952) S. 180/82; vgl. Freiberg. Forsch.-H. (Beih. z. Bergakad.) Nr. 6, 1951, S. 54/57.

auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, ergab, daß zu Beginn der Oxydation das Wurzel-Zeit-Gesetz<sup>9)</sup>

$$d = k \cdot \sqrt{t}$$

( $d$  = Dicke der Zunderschicht,  $k$  = Testwert,  $t$  = Zeit)

mit guter Näherung erfüllt wird. Nach längeren Zeiten ist die Verzunderung stärker, als es diesem Gesetz entspricht, weil die gebildeten Zunderschichten aufreißen und dem Luft-sauerstoff einen unmittelbaren Zutritt zum Metall gestatten, ähnlich wie dies von E. Scheil<sup>10)</sup> bei der Verzunderung von Wolfram beobachtet worden ist.

Aufreißen der Zunderschicht eine unmittelbare Berührung zwischen Metall und Luftsauerstoff stattfindet.

### Verhalten des Kupfers bei der Verzunderung

In Bild 3 ist die Kupferverteilung in den Proben nach der Oxydation bei 900° wiedergegeben. Wie Bild 3a zeigt, reichert sich das Kupfer bereits nach 2stündiger Oxydation besonders in der mit  $c$  bezeichneten Grenzschicht Zunder/Stahl erheblich an und erreicht hier bereits eine Konzentration von 1,2%. Dabei sinkt die Kupferkonzentration sowohl in den benachbarten Klebzunder- als auch in den Stahlschichten

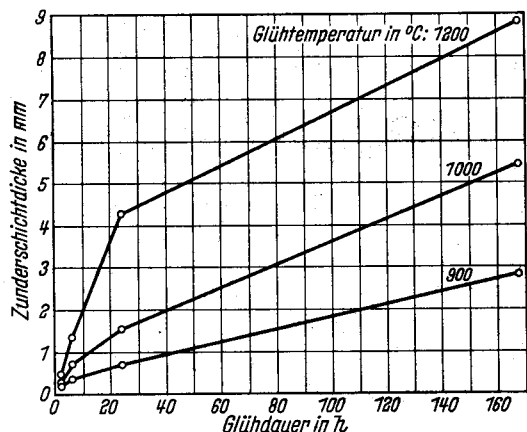


Bild 1. Abhängigkeit der Dicke der Blattzunderschicht von der Glühdauer bei verschiedenen Temperaturen

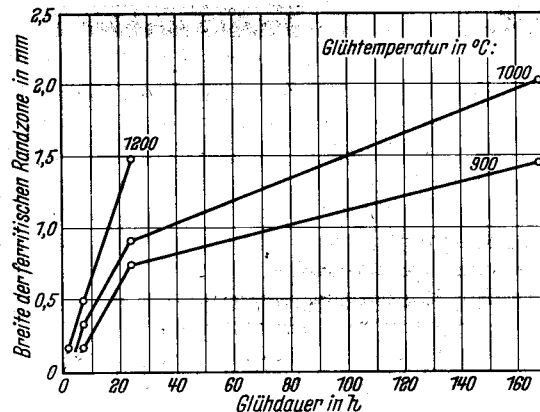


Bild 2. Abhängigkeit der Breite der Randentkohlungszone von der Glühdauer bei verschiedenen Temperaturen

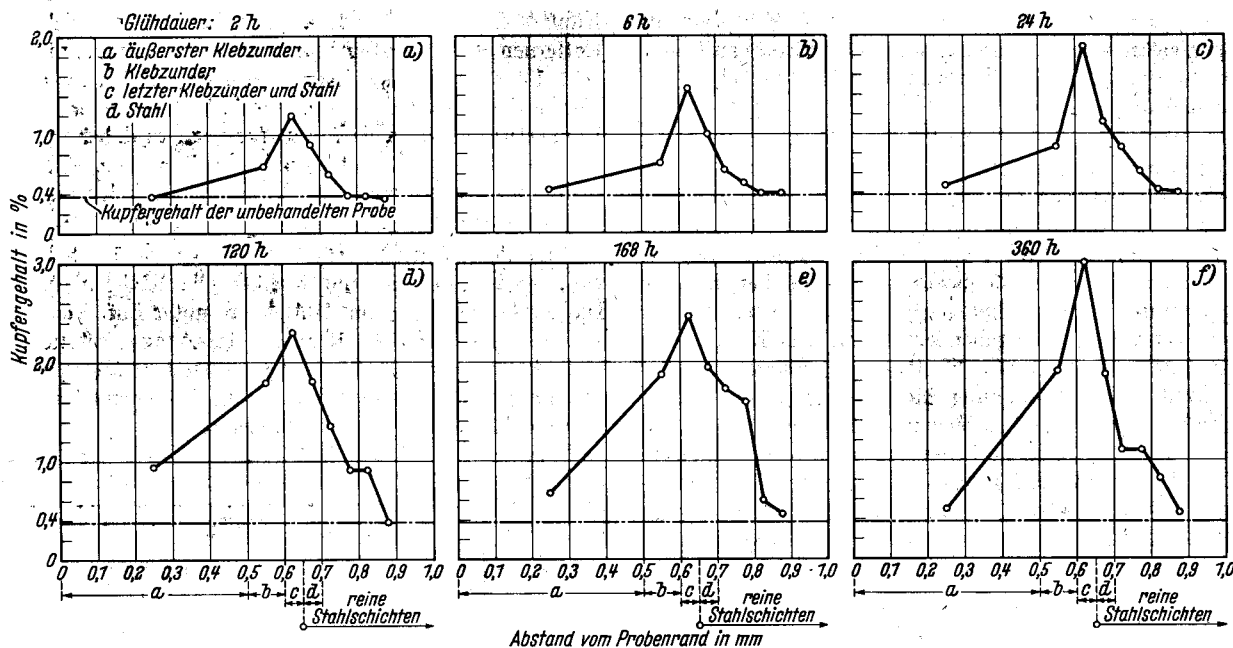


Bild 3. Kupferverteilung in den Grenzschichten Zunder/Stahl nach der Oxydation bei 900°

Im Verlauf der Verzunderung wurde auch eine gewisse Randentkohlung bei den Proben beobachtet. Eine Messung der Breite der ferritisch gewordenen Randzone ergab die in Bild 2 in Abhängigkeit von der Oxydationsdauer bei 900, 1000 und 1200° wiedergegebenen Werte. Bei verhältnismäßig kurzen Glühzeiten oder niedrigen Temperaturen ist die ferritische Randzone noch schmal, ihre Breite beträgt nach 24stündiger Glühung bei 1000° weniger als 1 mm. Eine stärkere Randentkohlung wird vor allem dann beobachtet, wenn die Verzunderung nicht mehr dem Wurzel-Zeit-Gesetz entspricht. Dies ist der Fall, wenn infolge des

sehr rasch wieder. Mit zunehmender Oxydationsdauer nimmt der Kupfergehalt an der Grenzfläche Zunder/Stahl weiter zu und erreicht nach 360 h einen Wert von 3% (Bild 3f). Bei 1000 und 1200° weisen die Kurven der Kupferverteilung grundsätzlich dasselbe Bild auf, doch wurden noch höhere Kupferkonzentrationen festgestellt. So betrug der Kupfergehalt der Grenzschicht  $c$  nach 360stündiger Oxydation bei 1000° 3,6%, bei 1200° stieg er in derselben Zeit sogar auf 4,0%. In allen Fällen zeigte sich jedoch, daß die Kupferkonzentration in den benachbarten Klebzunder- und Stahlschichten sehr rasch auf den Ausgangswert von 0,38% fällt. Eine Anreicherung konnte bis höchstens 1 mm Entfernung vom Rand der Probe, also nur bis zu einer Tiefe von 0,4 mm im Stahl festgestellt werden. Dies stimmt mit

<sup>9)</sup> Vgl. Wagner, C.: Chemische Reaktionen der Metalle. In: Masing, G.: Handbuch der Metallphysik. Bd. 1. Der metallische Zustand der Materie. 2. Tl. Leipzig 1940. S. 124/206.

<sup>10)</sup> Z. Metallkde. 29 (1937) S. 209/14.

den Untersuchungen von W. Gilde und G. Willing<sup>6)</sup> nicht überein, die noch in 9 mm Abstand vom Probenrand eine Erhöhung des Kupfergehaltes beobachtet hatten.

In Bild 4 ist die Kupferkonzentration in der Grenzschicht *c* in Abhängigkeit von der Oxydationsdauer wiedergegeben. Ein Vergleich mit Bild 1 zeigt, daß die

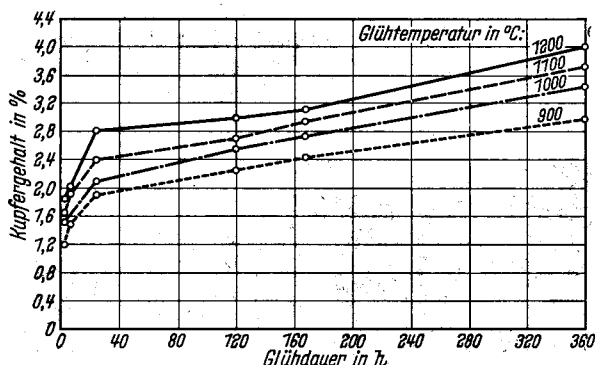


Bild 4. Abhängigkeit des Kupfergehaltes der Grenzschicht *c* (Zunder/Stahl) von der Glühdauer

Kurven ähnlich den Oxydationskurven verlaufen. Mit zunehmender Glühdauer steigt der Kupfergehalt. Nach Bild 5 nimmt die Kupferanreicherung in der Schicht *c* bei gleicher Oxydationsdauer etwa linear mit der Temperatur zu.

Mikroskopisch konnte die Kupferanreicherung während der Verzunderung deutlich verfolgt werden. Bereits nach kurzen Oxydations-

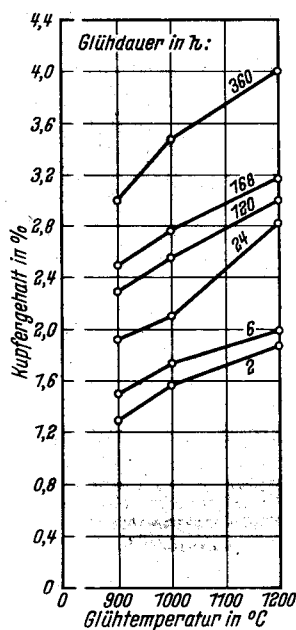


Bild 5. Abhängigkeit des Kupfergehaltes der Grenzschicht *c* (Zunder/Stahl) von der Glühzeit

Korngrenzen verlaufende Kupferadern erkennen; in Bild 7c ist eine solche Kupferader wiederum von der hellgrauen Begleitphase umgeben. Nach langen Oxydationszeiten bei höheren Temperaturen kann man vereinzelt auch in den weiter außen liegenden Zunderschichten Kupferadern beobachten, die durch eine nach der Stahlschicht hin fortschreitende Oxydation von dieser abgesprengt wurden; Bild 8 zeigt einen solchen Fall. In Bild 9 ist die Randzone eines aus derselben Stahlschmelze wie die Versuchsproben stammenden Walzdrahtes gezeigt. Auch hier können deutlich Kupferadern beobachtet werden, die trotz der im Betrieb wesentlich weniger scharfen Oxydationsbedingungen auftreten.

## Verhalten des Kupfers beim Glühen in neutraler Atmosphäre

Zur Feststellung, ob die beobachtete Anreicherung des Kupfers ausschließlich durch eine Oxydation des Eisens bewirkt wird, wurden mehrere Glühversuche unter sonst gleichen Bedingungen in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurden die in einem Schiffchen befindlichen Proben in ein Quarzrohr eingebracht, das in langsamem Strom mit Argon beschickt wurde. Das Rohr wurde an einem Ende durch einen elektrisch beheizten Widerstandsofen auf die gewünschte Temperatur gebracht, am anderen Ende befand sich eine Kühlzone. Nach der Glühung wurden die Proben durch Verschieben des Schiffchens unter Argon abgekühlt. Das verwendete Argon hatte einen Reinheitsgrad von 99,9%; es wurde vor Eintritt in die Vorrichtung zum Entfernen der Feuchtigkeit durch Schwefelsäure geleitet.

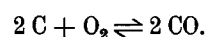
Die Untersuchung der geglühten Proben ergab eine zunächst überraschende Beobachtung. Es zeigte sich, daß bereits nach einer 2 h dauernden Glühung bei 1200° eine vollständige Entkohlung stattgefunden hatte. Das Gefüge sämtlicher Proben war bis in den Kern hinein ferritisch. Nach längeren Glühzeiten wurden an den dem Argonstrom entgegengerichteten Stirnflächen der Proben einzelne kleine, gut ausgebildete kubische Kristalle, die sich als schwach magnetisch erwiesen, beobachtet. Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigten eine völlige Übereinstimmung



Bild 6. Grenzschicht Klebzunder/Stahl mit Kupfernebstern (hell) und Mikrohärteneindrücken (500 : 1)

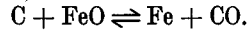
mit Aufnahmen von Zunder; es handelt sich somit um  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Die Seitenflächen sowie die rückwärtige Stirnfläche der Proben waren nach der Argonglühung völlig blank oder zeigten nur ganz schwache Anlauffarben. Hieraus ist zu schließen, daß das verwendete Argon nicht ganz frei von Sauerstoff war oder daß infolge einer Undichtigkeit innerhalb der Vorrichtung sehr geringe Luftmengen in den Gasstrom gelangten.

Die außerordentlich stark entkohlende Wirkung geringer Sauerstoffgehalte in einem inerten Gasstrom läßt sich durchaus verstehen. Wird kohlenstoffhaltiges Eisen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre geglüht, so wird auf Grund seiner größeren Affinität zunächst der Kohlenstoff der Randzone verbrennen:



Eine Oxydation des Eisens findet erst dann statt, wenn nicht genügend Kohlenstoff aus dem Inneren der Probe nachdiffundiert, um allen Sauerstoff zu binden. Liegt ein großes Sauerstoffangebot vor, wie es beim Glühen an Luft der Fall ist, so bildet sich nach einer primären, schwachen Randentkohlung eine dichte Schicht von Eisenoxiden, die das Metall vom Sauerstoff trennt. Die weitere Oxydation des

Kohlenstoffs kann dann nur über eine Reduktion des Eisenoxys verlaufen:



Diese Reaktion findet jedoch innerhalb des vorliegenden Temperaturbereiches nur in sehr geringem Maße statt, so daß eine stärkere Randentkohlung nur auftritt, wenn die gebildete Zunderschicht aufreißt und dem Sauerstoff einen

Temperatur 20 und 60 min unter Argon geglühten Probe wiedergegeben. Die Grenzschicht *c* hat nach der oxydierenden Glühung einen Kupfergehalt von fast 3% erreicht; die Kupferkonzentration fällt dann sehr steil wieder ab und entspricht bereits in 0,9 mm Abstand vom Probenrande dem Durchschnittsgehalt der Probe. Nach 20 min langer Glühung unter Argon ist der Kupfergehalt der Schicht *c* bereits auf

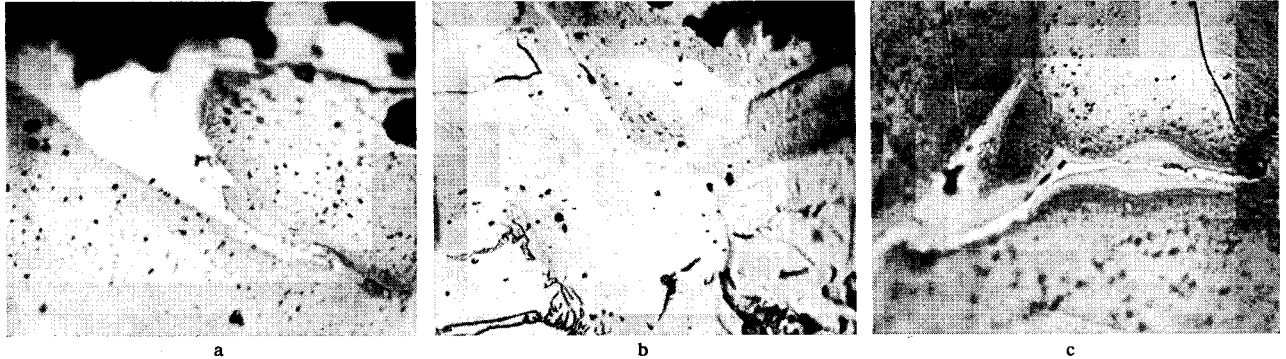


Bild 7. Kupferanreicherungen in der äußersten Stahlschicht nach 24stündiger Oxydation bei 1000° (1000:1)  
a) nestförmige Kupferanreicherung, b) und c) Kupferadern an den Korngrenzen

unmittelbaren Zutritt zur Metalloberfläche gestattet. Dies erklärt auch die Beobachtung, daß die Randentkohlung gerade zu Anfang des Verzunderungsvorganges, in dem noch eine dichte Oxydschicht vorliegt, nur eine geringe Tiefe aufweist (vgl. Bild 2) und erst stärker wird, wenn die Ver-

2% gesunken, gleichzeitig ist aber in den folgenden Stahlschichten eine merkliche Erhöhung des Kupfergehaltes festzustellen. Die Anreicherung erstreckt sich jetzt wesentlich weiter in das Probeninnere hinein; sie nimmt von *c* ausgehend gleichmäßig bis zu dem Ausgangswert ab, der jetzt

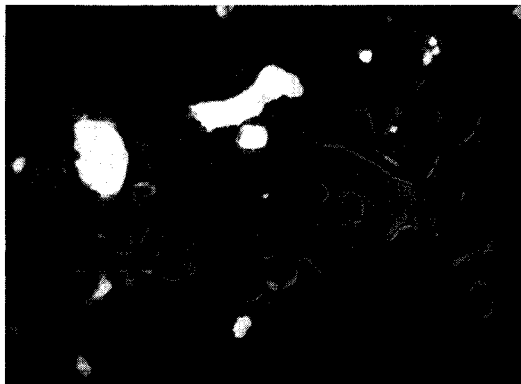


Bild 8. Kupfernester (hell) im Zunder nach 360stündiger Oxydation des Stahles bei 900° (1000:1)

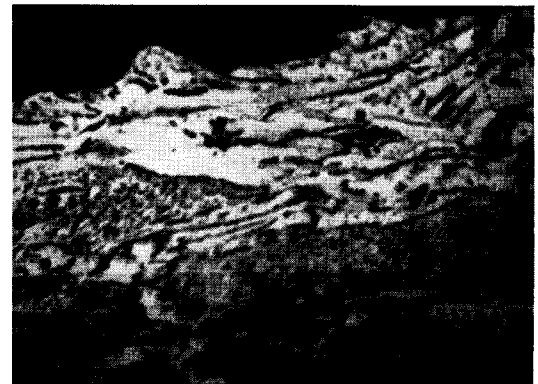


Bild 9. Kupferadern in der Randzone eines Walzdrahtes (500:1)

zunderung dem Wurzel-Zeit-Gesetz nicht mehr folgt. Beim Glühen in einem Strom von schwach sauerstoffhaltigem Argon wird dagegen der Probenoberfläche jeweils nur so viel Sauerstoff zugeführt, wie zur unmittelbaren Verbrennung des aus dem Inneren der Probe nachdiffundierenden Kohlenstoffs erforderlich ist, ohne daß es zunächst zu einer Bildung von Eisenoxiden kommt. Damit wird für den zeitlichen Ablauf der Entkohlung ausschließlich die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs maßgebend. Ähnliche Überlegungen liegen bereits über den Einfluß der Glüh-atmosphäre in Stoßöfen auf Verzunderung und Randentkohlung von Walzgut vor<sup>11)</sup>.

Auf die Kupferverteilung in den Proben hatten auch langzeitige Glühungen unter Argon keinen Einfluß. Damit steht fest, daß die beobachteten Kupferanreicherungen in der Randzone eng mit dem Oxydationsvorgang verbunden sind.

Anschließend wurden einige Proben in Argon geglüht, die bereits vorher einer Oxydation unterworfen worden waren, in deren Randzone also eine Anreicherung von Kupfer stattgefunden hatte. In Bild 10 ist die Kupferverteilung einer 24 h bei 1200° oxydierten und anschließend bei derselben

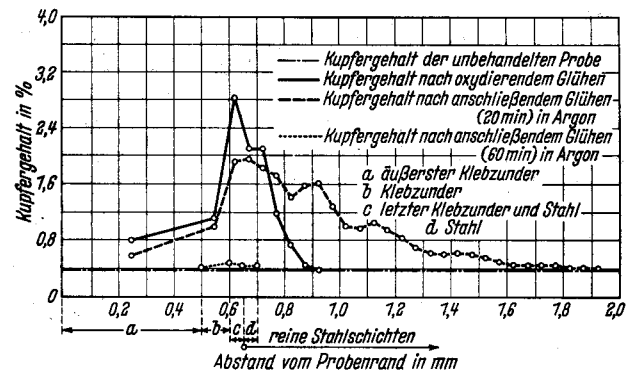


Bild 10. Kupferverteilung in einer zunächst 24 h bei 1200° an Luft und anschließend 20 und 60 min in Argon geglühten Stahlprobe

erst in etwa 2 mm Entfernung vom Probenrand erreicht wird. Nach 1stündiger Glühung unter Argon hat bereits ein völliger Konzentrationsausgleich stattgefunden.

Mikroskopisch zeigte sich mit fortschreitender Glühung unter Argon ein allmähliches Verschwinden der an der Randzone liegenden Kupfernester und -adern. In keinem Falle konnte jedoch in größerem Abstand als höchstens 0,8 mm vom Probenrand metallisches Kupfer an den Korn-

<sup>11)</sup> Grüner, P., u. Th. Brüggemann: Stahl u. Eisen 71 (1951) S. 20/28 u. 71/77 Werkst.-Aussch. 193).

grenzen gefunden werden, obwohl nach der Verteilungskurve in *Bild 10* nach 20 min Glühen auch im Inneren der Proben mehr Kupfer enthalten war. Offenbar liegt dieses Kupfer zum größten Teil als feste Lösung im Ferrit vor.

### Einfluß des Kupfers beim Feuerverzinken

Im laufenden Betrieb hatte sich gezeigt, daß kupferhaltige Drähte bei üblichen Biegebeanspruchungen nicht zu Bruch gehen, sondern nur dann, wenn sie gleichzeitig in das Zinkbad eintauchen. Es war also zu untersuchen, ob das

Tafel 1. Festigkeitseigenschaften im Blei- und Zinkbad behandelter Stahldrähte

Behandlung	Zugfestigkeit kg/mm²	Bruchdehnung ( $L_0 = 10 d$ ) %	Biegezahl ( $r = 10 \text{ mm}$ )	Verdrehzahl ( $l = 300 \text{ mm}$ )
Unbehandelt (hart gezogen)	180,0	9,45	11	34
Bleibadtauchung	176,0	9,4	8	27
	174,8	9,7	8	28
	174,8	10,0	9	30
	174,5	9,7	9	30
Mittelwert	175,0	9,7	8,5	29
Zinkbadtauchung	164,5	10,3	9	29
	170,0	9,7	6	29
	169,0	9,7	8	31
	169,1	10,3	9	30
	168,9	9,7	5	28
	168,2	10,0	4	29
	169,5	10,3	7	30
	168,3	10,0	2	30
Mittelwert	168,4	10,0	6,2	29,5

Brechen der Drähte auf die erhöhte Temperatur (480°) oder auf einen unmittelbaren Einfluß des Zinks zurückzuführen ist. Vergleichsweise wurden daher zunächst mehrere Drähte, die aus der Versuchsstahlschmelze mit 0,38% Cu auf üblichem Wege hergestellt waren, 21 s lang bei 480° ohne Biegebeanspruchung in ein Blei- und ein Zinkbad eingetaucht und ihre mechanischen Eigenschaften gemessen. Der Durchmesser der verwendeten Drähte betrug 2,96 mm. Die ermittelten Festigkeitseigenschaften gehen aus *Tafel 1* hervor. Die Zugfestigkeit der in das Zinkbad eingetauchten Drähte liegt somit etwas niedriger als die der aus dem Bleibad stammenden. Gleichzeitig ist die Bruchdehnung etwas höher. Bei beiden ist eine geringe Erweichung gegenüber den Ausgangsdrähten zu beobachten, die durch einen Abbau der Verformungsverfestigung bewirkt wird. Ein erheblicher Unterschied zwischen einer Blei- und Zinkbehandlung zeigt sich jedoch in den Biegezahlen, die erfahrungsgemäß durch eine Wärmebehandlung immer etwas erniedrigt werden, jedoch bei den in Zink getauchten Drähten wesentlich niedriger liegen als bei den in Blei getauchten. Gleichzeitig fällt auf, daß die Biegezahlen bei den erstgenannten ganz erhebliche Streuungen aufweisen. Die Verdrehzahlen zeigen dagegen keine nennenswerten Unterschiede. Ein ähnliches Ergebnis hatten Versuche, bei denen Drähte derselben Stahlschmelze unter einer Biegebeanspruchung in Blei und Zink getaucht wurden.

Mikroskopisch zeigten die in das Zinkbad getauchten Drähte vereinzelt feine, hellgelbe Adern an den Korngrenzen der äußersten Randzone. Die Farbe dieser Adern läßt darauf schließen, daß das an der Oberfläche angereicherte Kupfer durch das flüssige Zink angegriffen wurde und sich eine Kupfer-Zink-Legierung gebildet hatte.

Um die Bedingungen für eine Anreicherung des Kupfers in der Randzone zu verschärfen, wurden fertig gezogene Drähte der Versuchsschmelze zunächst jeweils 2 und 6 h bei 1000 und 1200° oxydierend geglüht und anschließend entzundert. Probestücke dieser Drähte wurden sodann elastisch gebogen und die Schlaufen 18 s lang in ein auf 480° gebrachtes Zinkbad getaucht. Alle Proben zeigten deutlich, daß in der äußersten Randzone flüssiges Zink entlang der

Korngrenzen eingedrungen ist. In *Bild 11* sind solche Zinkadern zu sehen. Ihre Größe hängt von Glühdauer und Glühtemperatur der Vorbehandlung ab, also vom Grad der Kupferanreicherung in der Randzone. Drähte, die unter denselben Bedingungen in flüssiges Blei getaucht waren, zeigten keinerlei Angriff durch das Metallbad.

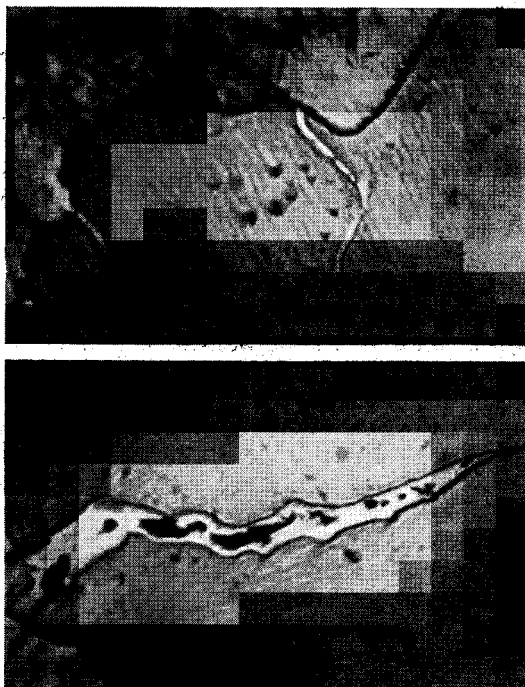


Bild 11. Eindringen von Zink entlang den Korngrenzen an der Oberfläche verzunderter Stahldrähte mit 0,38% Cu. (1000: 1)

a) 6 h bei 1000° oxydiert. b) 6 h bei 1200° oxydiert

### Deutung der Ergebnisse

Die Glühversuche an Luft und in Argon haben deutlich gezeigt, daß die Anreicherung des Kupfers an der Grenzfläche Zunder/Stahl nur in Verbindung mit einem Oxydationsvorgang auftritt. Es ist verständlich, daß bei einer Oxydation des Eisens das bedeutend edlere Kupfer in metallischer Form zurückbleibt. Während bei der Verzunderung des Eisens eine Diffusion von  $\text{Fe}^{++}$ - oder  $\text{Fe}^{+++}$ -Ionen durch die Oxydschicht hindurch stattfindet, sammeln sich die übriggeliebenen im Eisen in fester Lösung befindlichen Kupferatome in Form von Nestern an der Grenzfläche Zunder/Stahl an. Parallel mit der Diffusion des Eisens durch die Zunderschicht nach außen verläuft eine entgegengesetzt gerichtete Diffusion des Kupfers in das Innere des Stahles hinein, die vorwiegend entlang den Korngrenzen stattfindet. Offenbar spielt bei der Diffusion des Kupfers jedoch der Kohlenstoffgehalt des Stahles eine wesentliche Rolle. Man muß annehmen, daß das Lösungsvermögen des Eisens für Kupfer durch Kohlenstoff erheblich verringert wird. In den an Luft geglühten Proben, bei denen zunächst nur eine schmale Randentkohlungszone auftritt, wird nur eine geringe Kupfermenge vom Eisen in feste Lösung aufgenommen; die Hauptmenge des Kupfers liegt in Form von Nestern und entlang den Korngrenzen verlaufenden Adern vor. Bei den anschließend in Argon geglühten Proben, die bereits nach sehr kurzer Zeit entkohlt waren, wird die Hauptmenge des Kupfers vom Eisen in feste Lösung aufgenommen, so daß die durch die vorangegangene Oxydation gebildeten Kupferester und -adern rasch aufgelöst werden. Diese Erklärung stimmt mit Beobachtungen, die im Betrieb gemacht wurden, überein, nach denen bei Weichstahldrähten trotz eines manchmal hohen Kupfergehaltes der Schmelzen nie Schwierigkeiten auftraten. Das bei diesem Werkstoff

in den Randzonen angereicherte Kupfer wird zum größten Teil vom Eisen gelöst und die erhöhte Kupferkonzentration schon während des Oxydationsvorganges durch verstärkte Diffusion laufend wieder abgebaut. In diesem Zusammenhang sei auch auf die abweichenden Ergebnisse von W. Gilde und G. Willing<sup>8)</sup> an Stahl mit 0,4% C hingewiesen, die möglicherweise durch den niedrigeren Kohlenstoffgehalt verursacht werden.

Beim Feuerverzinken spielt das Kupfer nur dann eine Rolle, wenn es als freies Metall in Form von feinen Adern an den Korngrenzen der äußersten Randzone der Drähte vorliegt. In diesem Falle wird das metallische Kupfer durch Zink sehr heftig angegriffen, so daß es hier teils zur Bildung spröder Messingphasen kommt, teils auch, bei völligem Herauslösen des Kupfers, das flüssige Zink entlang den Korngrenzen eindringt. Eine gleichzeitige Biegebeanspruchung führt in zahlreichen Fällen dann zum Bruch. Durch flüssiges Blei wird dagegen metallisches Kupfer nicht angegriffen. Auch tritt keine Schädigung auf, wenn das Kupfer in fester Lösung im Stahl vorliegt.

Abschließend kann festgestellt werden, daß zur Vermeidung von Schädigungen eine Wechselwirkung zwischen dem Kupfergehalt der Stahlschmelzen einerseits und der Art der Glühbehandlung während des gesamten Verarbeitungsvorganges andererseits berücksichtigt werden muß. Ein verhältnismäßig hoher Kupfergehalt in den Stahlschmelzen kann durchaus zugelassen werden, wenn die Glühbehandlungen kurzfristig und unter möglichst reduzierender Atmosphäre durchgeführt werden, so daß sie nur zu einer geringen Verzunderung führen. Andererseits kann schon ein

niedriger Kupfergehalt sehr schädlich sein, wenn die Glühbehandlung mit starker Oxydation verbunden ist.

#### Zusammenfassung

An oxydierend und neutral geglühten Stahlproben mit 0,70% C und 0,38% Cu wurde die Kupferverteilung in Abhängigkeit von Glühdauer (bis 360 h) und Glühtemperatur (900 bis 1200°) untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, daß sich das nach einer Oxydation des Eisens zurückbleibende Kupfer in Form von metallischen Nestern und entlang den Korngrenzen verlaufenden Adern in der äußersten Randschicht der Stahlproben anreichert. Ein Glühen unter Argon führte dagegen keinerlei Kupferanreicherung herbei. Bei neutralem Glühen zuerst oxydierter und dann entkohlter Proben werden die in der Randzone vorhandenen Kupferansammlungen vom Eisen in feste Lösung aufgenommen und zum Verschwinden gebracht. Die Löslichkeit von Kupfer in festem Eisen wird durch Kohlenstoff stark herabgesetzt.

Ansammlungen metallischen Kupfers in der Randzone von Drähten, die durch eine vorausgegangene oxydierende Glühbehandlung gebildet wurden, werden beim Feuerverzinken durch das Zinkbad heftig angegriffen. Hierdurch treten häufig Brucherscheinungen auf.

Das Glühen kohlenstoffhaltiger Proben in einem nur schwach mit Sauerstoff verunreinigten Argonstrom führt zu einer überraschend schnellen und vollständigen Entkohlung. Beim Glühen an Luft wurde dagegen nur eine schwache Randentkohlung festgestellt.