

Gruppe C

Nr. 472

## **Der Einfluß eines Zwischen- und Endglühens auf die Haftfestigkeit von Zinküberzügen stark verzinkter Stahldrähte**

Von Dietrich Horstmann in Düsseldorf\*)

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Abhandlung 819

[Bericht Nr. 84 des Ausschusses für Drahtverarbeitung des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute und Nr. 34 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken\*\*)]

*Prüfung der Haftfestigkeit von Zinküberzügen auf Drähten durch die Wickelprobe. Einfluß eines Zwischen- und Endglühens auf die Haftfestigkeit und das Gefüge des Zinküberzuges.*

In einer vorangegangenen Arbeit war der Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Drahtes, der Tauchzeit

und der Zinkbadtemperatur auf die Haftfestigkeit von Zinküberzügen hartgezogener, stark verzinkter Drähte aus unberuhigtem Stahl mit niedrigem Kohlenstoffgehalt beschrieben worden<sup>1)</sup>. In Fortsetzung dieser Versuche er-

\*) Vorgetragen auf der Sitzung des Unterausschusses Oberflächenschutz von Drähten des Ausschusses für Drahtverarbeitung am 20. Februar 1959 in Düsseldorf.

\*\*) Gemeinschaftsausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung e. V. und der Fachvereinigung Draht.

<sup>1)</sup> Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 78 (1958) S. 1456/62 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 782, Aussch. Drahtverarbeitung 83 u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 30).

schien es angebracht, auch den in Drahtverzinkereien häufiger beobachteten Einfluß eines Zwischen- und Endglühens auf die Haftfestigkeit von Zinküberzügen näher zu untersuchen.

Für die Untersuchungen wurde Walzdraht aus unbehütetem Siemens-Martin- und Thomasstahl von 5,5 mm Dmr. verwendet. Die chemische Zusammensetzung dieser Walzdrähte ist in *Tafel 1* wiedergegeben. In drei Werken A, B und C wurde jeweils eine Gruppe dieser Walzdrähte hart an 1,95 mm Dmr. gezogen und verzinkt, eine andere Gruppe wurde von 5,5 an 3,8 mm Dmr. vorgezogen, im Haubenofen bei 680° C geglüht, an 1,95 mm Dmr. fertiggezogen und verzinkt. Eine dritte und vierte Gruppe wurden hart an 1,95 mm Dmr. gezogen und dann einmal im Hauben-

glatter und rauher Oberfläche, in Verzinkungen mit leichten und starken Rissen und in Verzinkungen, die abblättern. Außerdem wurden von jedem Draht Querschliffe hergestellt, an denen der Gefügebau des Zinküberzuges untersucht wurde.

Bei der vorangegangenen Untersuchung<sup>1)</sup> hatte sich herausgestellt, daß die Haftfestigkeit des Zinküberzuges auf hartgezogenen, stark verzinkten Drähten von der chemischen Zusammensetzung, und zwar vom Phosphor- und Stickstoffgehalt entscheidend beeinflusst wird. Dieses Ergebnis konnte durch die vorliegende Untersuchung bestätigt und dahingehend erweitert werden, daß auch bei zwischen- und endgeglühten Drähten die Haftfestigkeit des Zinküberzuges mit steigendem Phosphor- und Stickstoffgehalt verbessert wird. In den *Bildern 1 bis 4* ist die Beurteilung der Wickelproben

Tafel 1. Chemische Zusammensetzung der untersuchten Drähte

Verzinkt in	Stahlart <sup>1)</sup>	Chemische Zusammensetzung							
		% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Cu	% Cr	% N
Werk A (Walzdraht, gebeizt)	M	0,07 bis 0,09	Sp.	0,36 bis 0,39	0,010 bis 0,018	0,020 bis 0,052	0,15 bis 0,17	0,02 bis 0,03	0,003 bis 0,005
Werk A (Walzdraht, gebeizt)	T	0,06 bis 0,09	Sp.	0,36 bis 0,51	0,047 bis 0,077	0,014 bis 0,018	0,06 bis 0,07	0,02 bis 0,03	0,008 bis 0,012
Werk B (Walzdraht, gebeizt)	M	0,07 bis 0,09	Sp.	0,30 bis 0,42	0,018 bis 0,029	0,022 bis 0,045	0,10 bis 0,12	0,02 bis 0,04	0,004
Werk B (Walzdraht, gebeizt)	T	0,04 bis 0,07	Sp.	0,29 bis 0,35	0,021 bis 0,062	0,018 bis 0,045	0,05 bis 0,08	0,03 bis 0,06	0,006 bis 0,008
Werk C (Walzdraht, gebeizt)	M	0,04 bis 0,06	Sp.	0,28 bis 0,31	0,012 bis 0,016	0,022 bis 0,041	0,18 bis 0,23	n. b.	0,003 bis 0,004
Werk C (Walzdraht, gebeizt)	T	0,05 bis 0,07	Sp.	0,27 bis 0,43	0,046 bis 0,070	0,015 bis 0,031	0,05 bis 0,10	n. b.	0,007 bis 0,014
Werk C (Walzdraht, strahlentzundert)	M	0,03 bis 0,05	Sp.	0,28 bis 0,31	0,013 bis 0,018	0,018 bis 0,043	0,18 bis 0,23	n. b.	0,003 bis 0,004
Werk C (Walzdraht, strahlentzundert)	T	0,05 bis 0,08	Sp.	0,32 bis 0,43	0,053 bis 0,065	0,016 bis 0,028	0,04 bis 0,06	n. b.	0,008 bis 0,015

M = Siemens-Martin-Stahl, T = Thomasstahl.

ofen, zum anderen im Durchlaufofen geglüht und verzinkt. Vor dem Ziehen wurde der Walzdraht in den Werken A und B in Schwefelsäure gebeizt. Im Werk C wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt; der Walzdraht der einen Reihe wurde ebenfalls in Schwefelsäure gebeizt, der Walzdraht der anderen Reihe wurde dagegen strahlentzundert.

Vor dem Verzinken wurde der Draht entfettet, im Durchlauf in Salzsäure gebeizt, mit Wasser gespült und mit Flußmittel versehen. Im Werk C wurde zwischen dem Beizen und der Flußmittelbehandlung noch eine anodische Beize in Schwefelsäure eingeschaltet. Die besonders sorgfältig beobachteten Versuchsbedingungen beim Verzinken waren in allen drei Werken gleich. Die Durchlaufgeschwindigkeit betrug 10 m/min, die Tauchzeit 6 s und die Temperatur des Zinkbades 440 bis 445° C. Die chemische Zusammensetzung der Zinkbäder entsprach dem Einsatz von Feinzink.

Zur Bestimmung der Zinkauflage wurden vom Anfang und Ende eines jeden Drahttringes Proben entnommen. Die Zinkauflage wurde durch Abbeizen in Salzsäure mit Sparbeizzusatz ermittelt. Die Prüfung der Zinküberzüge auf Haftfestigkeit erfolgte mit am Anfang und Ende entnommenen Proben durch den Wickelversuch um den einfachen Drahtdurchmesser. Diese scharfe Prüfung war nötig, um möglichst genaue Unterscheidungen treffen zu können. Nach dem Aussehen wurden die Wickelprobenwieschon bei der vorangegangenen Untersuchung<sup>1)</sup> in fünf Gütegruppen eingeteilt: in Verzinkungen mit

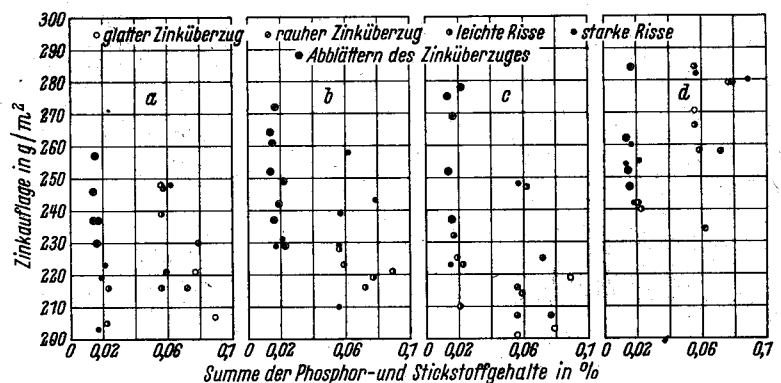


Bild 1. Güte der Wickelproben der im Werk A verzinkten Drähte, Walzdraht, gebeizt; a = hartgezogen; b = im Haubenofen zwischengeglüht; c = im Haubenofen endgeglüht; d = im Durchlaufofen endgeglüht

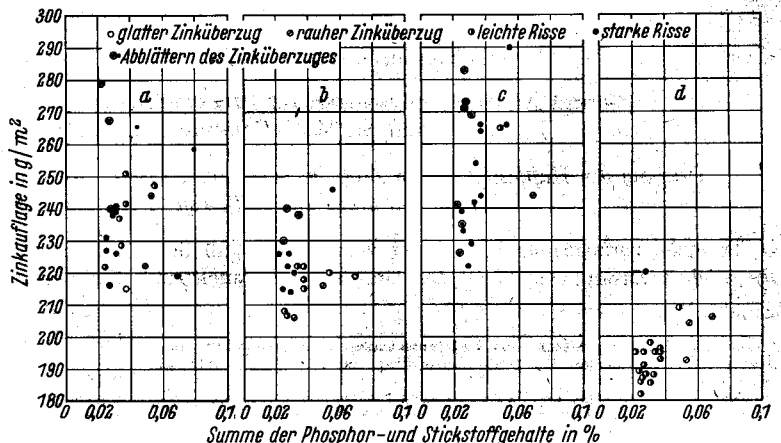


Bild 2. Güte der Wickelproben der im Werk B verzinkten Drähte, Walzdraht, gebeizt; a = hartgezogen; b = im Haubenofen zwischengeglüht; c = im Haubenofen endgeglüht; d = im Durchlaufofen endgeglüht

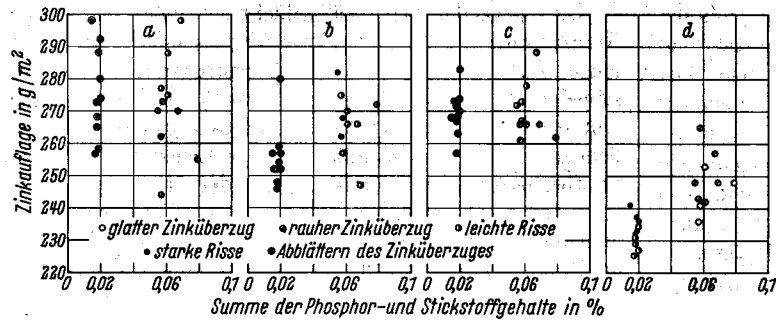


Bild 3. Güte der Wickelproben der im Werk C verzinkten Drähte, Walzdraht, gebeizt; a = hartgezogen; b = im Haubenofen zwischengeglüht; c = im Haubenofen endgeglüht; d = im Durchlaufofen endgeglüht

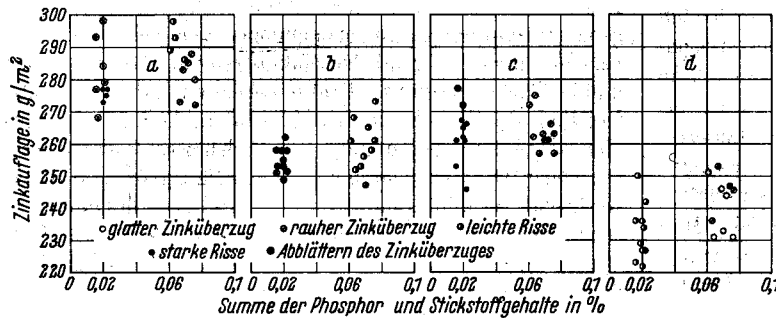


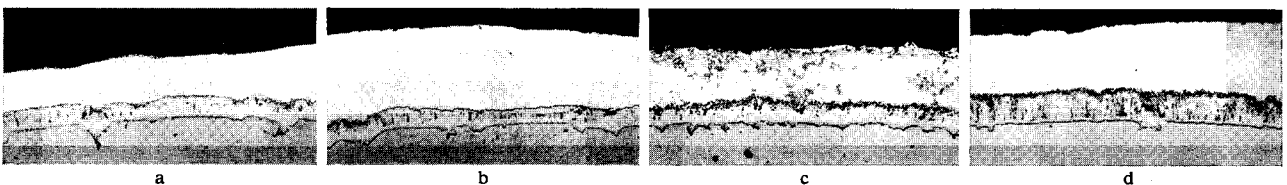
Bild 4. Güte der Wickelproben der im Werk C verzinkten Drähte, Walzdraht, strahlentzündert; a = hartgezogen; b = im Haubenofen zwischengeglüht; c = im Haubenofen endgeglüht; d = im Durchlaufofen endgeglüht

um den einfachen Drahtdurchmesser der in den Werken A, B und C verzinkten Drähte in Abhängigkeit von der Summe des Phosphor- und Stickstoffgehaltes und der Zinkauflage wiedergegeben. Die Bilder zeigen, daß bei dieser Art der Darstellung die Haftfestigkeit von links oben nach rechts unten in allen Versuchsreihen zunimmt. Aus den Bildern ist

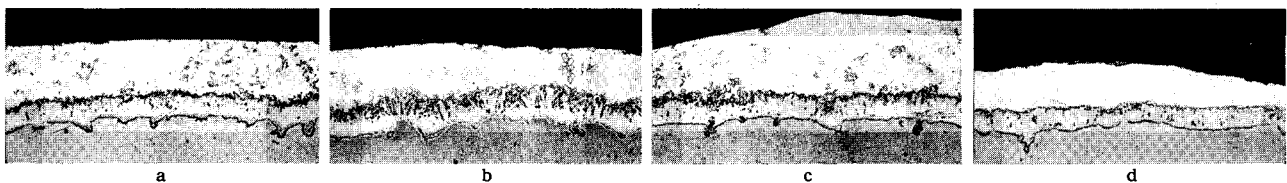
weiter zu entnehmen, daß die Haftfestigkeit des Zinküberzuges auf dem gleichen Draht bei annähernd gleicher Zinkauflage bei den zwischen- und endgeglühten Drähten etwas schlechter ist als die auf den im hartgezogenen Zustand verzinkten Drähten, wie ein Vergleich der Teilbilder a und b zeigt. Die Haftfestigkeit der im Haubenofen endgeglühten Drähte ist dagegen wieder besser und entspricht etwa der der hartgezogenen Drähte (vgl. Teilbilder a und c). Da die Zinkauflage der in den Werken B und C verzinkten, im Durchlaufofen endgeglühten Drähte viel geringer ist als die der anderen in diesen Werken verzinkten Drähte, ist ein Vergleich der Haftfestigkeit der Zinküberzüge in diesen Fällen nicht möglich. Bild 1 d zeigt aber, daß die Haftfestigkeit der Zinküberzüge der im Durchlaufofen endgeglühten Drähte bei annähernd gleicher Zinkauflage besser ist als die der hartgezogenen Drähte (vgl. Teilbilder a und d). Die Bilder 3 und 4 zeigen außerdem, daß die Zinküberzüge besser auf den Drähten haften, wenn der Walzdraht strahlentzündert und nicht gebeizt wurde, obwohl die Rauigkeit der Drahtoberfläche in beiden Fällen annähernd gleich war. Es ist anzunehmen, daß die bei den einzelnen Gruppen mit verschiedener Glüh- und Walzdraht-Vorbehandlung gefundenen Unterschiede der Haftfestigkeit auf den

Oberflächenzustand zurückzuführen sind. Ein Einfluß der mechanischen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit, Streckgrenze, Dehnung und Biegeverhalten, ließ sich dagegen nicht feststellen.

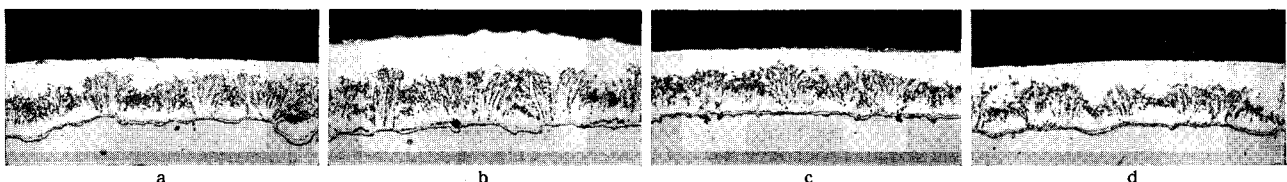
Das Gefüge der Zinküberzüge ist bei allen Drähten ähnlich (Bilder 5 bis 8). In allen Fällen findet man eine sehr



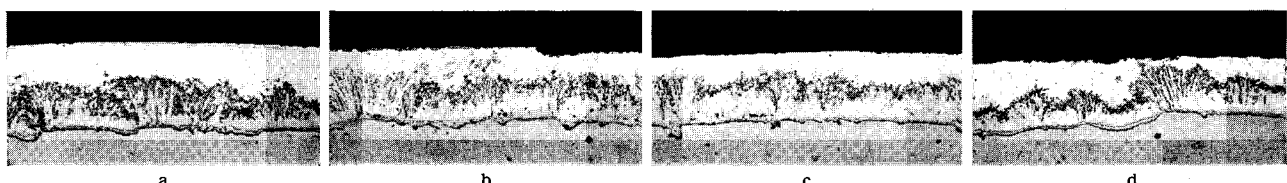
Bilder 5a bis d. Gefüge der Zinküberzüge der im Werk A verzinkten Drähte aus unberuhigtem Thomasstahl; Walzdraht, gebeizt; rd. 250:1 (Orig. 500:1) a = hartgezogen; b = im Haubenofen zwischengeglüht; c = im Haubenofen endgeglüht; d = im Durchlaufofen endgeglüht



Bilder 6a bis d. Gefüge der Zinküberzüge der im Werk B verzinkten Drähte aus unberuhigtem Thomasstahl; Walzdraht, gebeizt; rd. 250:1 (Orig. 500:1) a = hartgezogen; b = im Haubenofen zwischengeglüht; c = im Haubenofen endgeglüht; d = im Durchlaufofen endgeglüht



Bilder 7a bis d. Gefüge der Zinküberzüge der im Werk C verzinkten Drähte aus unberuhigtem Thomasstahl; Walzdraht, gebeizt; rd. 250:1 (Orig. 500:1) a = hartgezogen; b = im Haubenofen zwischengeglüht; c = im Haubenofen endgeglüht; d = im Durchlaufofen endgeglüht



Bilder 8a bis d. Gefüge der im Werk C verzinkten Drähte aus unberuhigtem Thomasstahl; Walzdraht, strahlentzündert; rd. 250:1 (Orig. 500:1) a = hartgezogen; b = im Haubenofen zwischengeglüht; c = im Haubenofen endgeglüht; d = im Durchlaufofen endgeglüht

dünne  $\delta_1$ -Schicht, die am Eisen anliegt. In Vertiefungen der Drahtoberfläche ist diese Schicht meist etwas dicker, an Erhöhungen etwas dünner ausgebildet, oder sie fehlt hier ganz. An die  $\delta_1$ -Schicht schließt sich eine dickere  $\zeta$ -Schicht an, die aus einzelnen stengelförmigen Kristallen gebildet wird. An rauen Stellen ragen diese Kristalle stengelförmig in die darüberliegende Reinzinkschicht hinein. Einzelne von der  $\zeta$ -Schicht losgelöste Kristalle finden sich an rauen Stellen häufiger. Bei den im Werk A verzinkten Drähten ist die Legierungsschicht sehr gleichmäßig ausgebildet, und man findet nur wenige Stellen mit stengelförmig in die Reinzinkschicht hineinragenden Kristallen (*Bild 5*), während diese Erscheinung bei den in den Werken B und C verzinkten Drähten häufiger zu beobachten ist (*Bilder 6 bis 8*). Bei den im Werk C durchgeführten Versuchsreihen ist das stengelförmige Wachstum der  $\zeta$ -Kristalle deutlicher bei den Drähten ausgeprägt, bei denen der Walzdraht gebeizt wurde, als bei den Drähten, bei denen der Walzdraht strahlentzundert wurde (*Bilder 7 und 8*). Die bei diesen beiden Versuchsreihen gefundenen Unterschiede in der Haftfestigkeit dürften zum Teil auf diese Erscheinung zurückzuführen sein. Man kann annehmen, daß die zwischen den in den einzelnen Werken verzinkten Drähten auftretenden geringfügigen Unterschiede der Ausbildung der Legierungsschichten auf Unterschieden in der Vorbehandlung beim Beizen und der Flußmitteleinwirkung beruhen.

Die Dicke der Legierungsschicht schwankt in geringen Grenzen sowohl über den Drahtumfang als auch in der Drahtlänge. Zwischen den einzelnen Versuchsgruppen mit verschiedener Glühbehandlung sind jedoch keine eindeutigen Unterschiede in der Dicke der Legierungsschicht zu erkennen. Die Dickenschwankungen der Reinzinkschicht sind im Gegensatz zu den geringfügigen der Legierungsschicht zum Teil recht erheblich. Die bei den Wickelproben beobachteten Unterschiede in der Häufigkeit des Aufreißen des Zinküberzuges dürften zum Teil auf diese Schwankungen zurückzuführen sein.

#### Zusammenfassung

Die Haftfestigkeit von Zinküberzügen bei stark verzinkten Drähten aus unberuhigtem Stahl mit niedrigem Kohlenstoffgehalt wird durch ein Zwischenglühen — vor dem Verzinken — verschlechtert, während der Zinküberzug auf hartgezogenen und im Topf endgeglühten Drähten gleich gut haftet. Die Haftfestigkeit des Zinküberzuges auf Drähten, die im Durchlauf-ofen endgeglüht worden sind, ist deutlich besser als die auf hartgezogenen Drähten. Durch steigenden Phosphor- und Stickstoffgehalt im Stahldraht wird die Haftfestigkeit des Zinküberzuges verbessert. Die Ursache der unterschiedlichen Haftfestigkeit auf Drähten mit verschiedener Glühbehandlung dürfte nicht auf die sich mit der Glühbehandlung verändernden mechanischen Eigenschaften zurückzuführen, sondern den sich ebenfalls mit der Glühung verändernden Oberflächeneigenschaften zuzuschreiben sein.