

Gruppe C

Nr. 759

Grundlagen und Möglichkeiten des Feuerverzinkens von Stahldraht

Von Dietrich Horstmann in Düsseldorf

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Abhandlung 1128

[Bericht Nr. 139 des Ausschusses für Drahtverarbeitung des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute und Bericht Nr. 56 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken*) **)]

Probleme beim Feuerverzinken von Draht. Untersuchungen über das Verzinken mit verschiedenen Drahtsorten auf mehreren Verzinkungsanlagen. Ausmaß der Wärmeeinwirkung auf die mechanischen Eigenschaften des Drahtes. Einfluß der Verzinkungsbedingungen auf Dicke, Gefügebau und Gleichmäßigkeit des Zinküberzuges. Ursache der unterschiedlichen Haftung des Zinküberzuges auf Drahten aus verschiedenen Stahlsorten. Möglichkeiten für das Verzinken im Betrieb, die sich aus den Versuchsergebnissen ableiten lassen.

Principles and possibilities of hot-dip galvanizing steel wire. Problems encountered in hot-dip galvanizing wire. Studies on zinc-coating with various wire grades in several galvanizing plants. Extent of thermal effects on the mechanical properties of wire. Effect of the galvanizing conditions on thickness, structure and homogeneity of the zinc coat. Causes of the differences in adhesion of the zinc coat to the base metal with various wire grades. Possibilities of galvanizing in practice which may be deducted from the experimental results.

Les principes et les possibilités de la galvanisation à chaud du fil d'acier. Les problèmes du zingage à chaud du fil. Etudes sur le zingage de différentes nuances de fil dans une série d'installations de galvanisation. Le taux des effets thermiques sur les propriétés mécaniques du fil. L'influence des conditions de galvanisation sur l'épaisseur, la structure et l'homogénéité de la couche de zinc. Les causes de l'adhérence différente de la couche de zinc sur les différentes nuances de fil. Possibilités pour le zingage en pratique pouvant être déduites des résultats d'essai.

In Gesprächen mit Drahtverzinkern fällt häufig die Bemerkung, daß sich Drähte aus bestimmten Stahlsorten nicht verzinken lassen. Das bedeutet allerdings im allgemei-

nen nicht, daß sich kein Zinküberzug auf diese Drähte aufbringen läßt oder daß sich schwarze, unverzinkte Stellen bilden, sondern daß ein Überzug von der in den Normen geforderten Dicke schlecht am Draht haftet und beim Biegen leicht einreißt oder abblättert. Während schwarze unverzinkte Stellen nur dann entstehen, wenn der Draht vor dem Verzinken schlecht gereinigt wurde, was durch die Verwendung eines für die Reinigung ungünstigen Ziehmittels bedingt

*) Vorgetragen im Unterausschuß Oberflächenbehandlung von Draht am 13. März 1968 und in der 30. Vollversammlung des Ausschusses für Drahtverarbeitung am 25. April 1968 in Düsseldorf.

**) Gemeinschaftsausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, der Deutschen Forschungsgesellschaft für Blechverarbeitung und Oberflächenbehandlung e. V., der Fachvereinigung Draht e. V. und des Verbandes Deutscher Feuerzinkereien.

sein kann, ist die mangelhafte Haftung des Zinküberzuges unter anderem auch auf die Eigenschaften des Drahtwerkstoffes selbst zurückzuführen. Ein leichtes Einreißen und Abblättern, das in besonders ungünstigen Fällen zum völligen Ablösen des Zinküberzuges vom Draht führen kann (Bild 1), tritt vor allem bei Drähten aus unberuhigten Stählen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt auf, während es bei Drähten

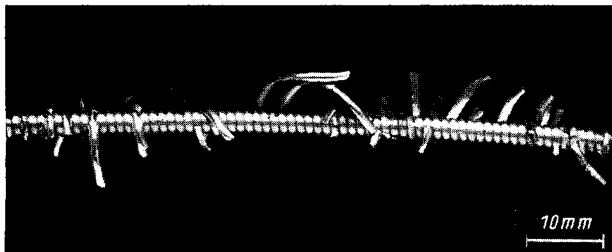


Bild 1. Aussehen einer Wickelprobe mit besonders schlecht haftendem Zinküberzug (1:1)

aus beruhigten Stählen und Stählen mit höherem Kohlenstoffgehalt seltener beobachtet wird. Dabei haftet der Zinküberzug auf vom Walzdraht gezogenen, also stark kalt verformten Drähten aus unberuhigten Stählen besonders schlecht, bei geglühten Drähten der gleichen Stahlgüte dagegen schon deutlich besser, wie es Betriebsbeobachtungen und die bis heute vorliegenden Untersuchungsergebnisse^{1) bis 3)} ergeben haben. Die Erschmelzungsart des Stahles wirkt sich dahingehend aus, daß Zinküberzüge auf Drähten aus weichen unberuhigten Siemens-Martin-Stählen schlechter haften als auf solchen aus den entsprechenden Thomasstählen. Durch die Umstellung vom Thomas- auf die Sauerstoffaufblas-Verfahren treten daher die Schwierigkeiten beim Feuerverzinken von Drähten neuerdings wieder stärker in den Vordergrund, da diese Stähle in ihrer chemischen Zusammensetzung dem Siemens-Martin-Stahl sehr ähneln.

man den Anteil der Eisen-Zink-Legierungsschicht am Überzug dadurch möglichst klein hält, daß man die Tauchdauer des Drahtes im Zinkbad verkürzt⁴⁾ 5). Um in diesem Fall aber die nötige Zinkauflage einzuhalten, muß der Anteil der äußeren Zinkschicht durch schnelleres Ausziehen entsprechend erhöht werden. Dies ist allerdings ebenfalls nur in gewissen Grenzen möglich, da die zur Zinkschicht erstarrende anhaftende Schmelze bei sehr hohen Durchlaufgeschwindigkeiten ungleichmäßig verfließt oder sogar zu Tropfen zusammenläuft.

Da die beim Drahtverzinken vorliegenden Verhältnisse durch die vorangegangenen eigenen Untersuchungen^{3) 6) 7)} noch nicht vollständig aufgeklärt werden konnten, erschien es angebracht, diese durch neue Versuche mit weiteren Drahtgüten, vor allem durch solche aus unberuhigtem weichem „LD“- und „LD-AC“-Stahl zu ergänzen. Da gleichzeitig die Möglichkeit bestand, Versuche auf einer neuartigen Verzinkungsanlage⁸⁾ durchzuführen, die höhere Arbeitsgeschwindigkeiten zuläßt, wurden die Versuche auch in dieser Richtung ausgedehnt. Da sich bei der Auswertung der Ergebnisse neue Blickpunkte ergaben, war es nötig, an den bereits vorliegenden Proben der vorangegangenen Untersuchungen^{3) 6) 7)} weitere Messungen vorzunehmen, um die Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften des Drahtes, dem Aufbau des Zinküberzuges und seiner Haftung zu klären und dem Drahtverzinke die sich ihm bietenden Möglichkeiten zu zeigen, auf welchen Wegen er die vorhandenen Schwierigkeiten überwinden kann.

Versuchsdurchführung

Sämtliche Versuche wurden mit 2 mm dicken Drähten aus verschiedenen Stählen durchgeführt. Der Behandlungszustand und die chemische Zusammensetzung dieser Drähte ist in *Tafel 1* zusammengestellt. Dazu ist zu bemerken, daß

Tafel 1. Behandlungszustand und chemische Zusammensetzung der Drähte

Nr.	Werkstoff	Behandlungszustand	Chemische Zusammensetzung									
			% C	% Si	% Mn	% P	% S	% N ₂	% Al	% Cr	% Cu	% Ni
1	Siemens-Martin-Stahl ¹⁾ . . .	geglüht	0,038	<0,01	0,20	0,027	0,034	0,004	<0,001	n. b.	0,115	n. b.
2	„LD“-Stahl ¹⁾		0,044	<0,01	0,36	0,011	0,015	0,003	<0,001	n. b.	0,045	n. b.
3	Thomasstahl ¹⁾		0,040	<0,01	0,40	0,040	0,026	0,010	<0,001	n. b.	0,022	n. b.
4	Thomasstahl ¹⁾		0,103	<0,01	0,51	0,053	0,020	0,012	<0,001	n. b.	0,055	n. b.
5	„LD-AC“-Stahl ¹⁾		0,048	<0,01	0,27	0,066	0,019	0,004	<0,001	n. b.	0,030	n. b.
6	Korrosionsbeständiger Stahl		0,076	0,39	0,37	0,084	0,022	0,004	0,022	0,54	0,390	0,33
7	Siemens-Martin-Stahl ¹⁾ . . .	vom Walzdraht gezogen	0,038	<0,01	0,20	0,027	0,034	0,004	<0,001	n. b.	0,115	n. b.
8	„LD“-Stahl ¹⁾		0,044	<0,01	0,36	0,011	0,015	0,003	<0,001	n. b.	0,045	n. b.
9	Thomasstahl ¹⁾		0,040	<0,01	0,40	0,040	0,026	0,010	<0,001	n. b.	0,022	n. b.
10	Thomasstahl ¹⁾		0,103	<0,01	0,51	0,053	0,020	0,012	<0,001	n. b.	0,055	n. b.
11	„LD-AC“-Stahl ¹⁾		0,048	<0,01	0,27	0,066	0,019	0,004	<0,001	n. b.	0,030	n. b.
12	Korrosionsbeständiger Stahl		0,076	0,39	0,37	0,084	0,022	0,004	0,022	0,54	0,390	0,33
13	Stahl D 45-2 (Härte 4) . . .	patentiert gezogen	0,46	0,17	0,54	0,026	0,023	0,005	0,010	0,12	0,160	0,07
14	Stahl D 65-2 (Härte 6) . . .	patentiert gezogen	0,68	0,30	0,54	0,021	0,026	0,007	0,028	0,09	0,120	0,07

¹⁾ Unberuhigt.

Die Haftung des Zinküberzuges kann man zwar dadurch verbessern, daß man die Drahtoberfläche durch Strahlen oder Vorbeizen stärker aufrauht⁴⁾, doch führt eine solche Vorbehandlung nicht in allen Fällen zum Erfolg, da eine zu starke Aufrauhung die Ausbildung der Eisen-Zink-Legierungsschichten ungünstig beeinflussen kann. Außerdem kann die durch längeres Vorbeizen bedingte Wasserstoffversprödung leicht zu Drahtbrüchen beim Verzinken führen. Ein anderer Weg, um die Haftung zu verbessern, ist der, daß

die geglühten Drähte 1 bis 6 in den Verzinkungsanlagen im Durchlauf in Bleibädern bei etwa 700 °C geglüht wurden. Die vom Walzdraht gezogenen Drähte 7 bis 12 wurden alle von einem Anfangsdurchmesser von 5,5 mm an 2 mm gezogen. Die patentiert gezogenen Drähte 13 und 14 wurden bei einem Durchmesser von 4 mm patentiert und dann an 2 mm gezogen.

Von diesen Drähten wurden die weich geglühten 1 bis 6 auf zwei Anlagen verzinkt, und zwar auf einer Anlage, die

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

²⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 79 (1959) S. 1002/05 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 819, Aussch. Drahtverarbeitung 84 u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 34).

³⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 87 (1967) S. 331/36 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 1084, Aussch. Drahtverarbeitung 129 u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 55).

⁴⁾ Pügel, W., u. W. Stenkoff: Stahl u. Eisen 64 (1944) S. 720/25.

⁵⁾ Krautmacher, H., u. P. Funke jr.: Stahl u. Eisen 85 (1965) S. 1713/22 (Aussch. Drahtverarbeitung 119 u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 51).

⁶⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 86 (1966) S. 1481/86 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 1081, Aussch. Drahtverarbeitung 122 u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 53).

⁷⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 86 (1966) S. 1732/41 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 1083, Aussch. Drahtverarbeitung 123 u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 54).

⁸⁾ Keller, A.: Vortrag vor dem Unterausschuß Oberflächenschutz von Drähten des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute am 20. September 1967 in Düsseldorf.

nach dem Crapo-Verfahren arbeitete (Anlage 1) und auf einer anderen, bei der die Drähte nach dem Beizen noch elektrolitisch nachgereinigt wurden (Anlage 2). Die vom Walzdraht gezogenen und die patentiert gezogenen Drähte 7 bis 14 wurden nebeneinander auf zwei herkömmlichen Anlagen 3 und 4 und daneben zum Teil auch noch auf einer dritten neuartigen Anlage 5 (Bauart Keller-Bohaček)⁸⁾ verzinkt, bei der durch eine besondere Drahtführung ein sehr ruhiger Lauf des Drahtes erreicht wurde und die dadurch höhere Durchlaufgeschwindigkeiten gestattete. Beim Verzinken in diesen fünf Anlagen wurde die Durchlaufgeschwindigkeit stufenweise geändert, und zwar je nach den vorhandenen Möglichkeiten zwischen 6 und 50 m/min. Außerdem wurde bei jeder Geschwindigkeitsstufe die Tauchlänge des Drahtes im Zinkbad verändert, so daß sich Eintauchzeiten zwischen 1,8 und 28 s ergaben. Die meisten Versuche wurden darüber hinaus noch bei drei verschiedenen Zinkbadtemperaturen zwischen 430 und 475 °C durchgeführt.

Von allen unverzinkten und verzinkten Drähten wurden Proben entnommen, an denen Streckgrenze, Zugfestigkeit und Bruchdehnung gemessen wurden. Die Zinkauflage wurde nach dem volumetrischen Verfahren⁹⁾ aus der beim Abbeizen des Überzuges entstehenden Wasserstoffmenge bestimmt. Außerdem wurde an einer großen Anzahl Proben die Rauheit des Zinküberzuges und die der nach dem Abbeizen freigelegten Drahtoberfläche mit einem Tastgerät (Perth-O-Meter) in Längsrichtung ermittelt. Das Gefüge der Zinküberzüge wurde an Schliffproben untersucht, die mit einem Gemisch von vier Tropfen konzentrierter Salpetersäure in 50 ml Amylalkohol¹⁰⁾ geätzt worden waren. Um den Einfluß des Gefügebauaufbaues des Zinküberzuges auf die Haftung weiter aufzuklären, war es nötig, das Verhältnis von Zinkschicht zu Legierungsschicht genauer zu bestimmen, das bei der vorangegangenen Arbeit³⁾ nur rechnerisch aus dem Wachstum der Legierungsschicht und der durch Extrapolation gewonnenen mitgerissenen Zinkmenge ermittelt worden war. Daher wurde die Dicke der Eisen-Zink-Legierungsschicht jeweils an 20 Stellen jeder Probe ausgemessen und das Verhältnis Zinkschicht/Legierungsschicht aus diesen Werten und der Gesamtauflage durch Umrechnung mit den bekannten Dichten ermittelt. Die Haftung des Zinküberzuges wurde an Wickelproben untersucht, wobei der Wickeldurchmesser bestimmt wurde, bei dem der Zinküberzug gerade einreißt. Aus diesem Durchmesser ließ sich dann die zum Einreißen nötige plastische Dehnung der Außenfaser des Drahtes leicht berechnen

Versuchsergebnisse

Veränderung der mechanischen Eigenschaften von Drähten beim Feuerverzinken

Zum besseren Verständnis der Schlußfolgerungen, die sich aus den Versuchsergebnissen ableiten lassen, ist es nötig, zunächst noch einmal auf die mechanischen Eigenschaften der Drähte einzugehen, die sich durch die Wärmeeinwirkung beim Verzinken mehr oder weniger stark verändern. Über die hier vorliegenden Verhältnisse ist bereits in einer vorangegangenen Arbeit⁶⁾ eingehend berichtet worden. Zur Erinnerung sei daher hier nur noch einmal erwähnt, daß die mechanischen Eigenschaften von geglühten Drähten nicht nur von der Dauer der Wärmeeinwirkung im Zinkbad abhängen, sondern auch von der Abkühlungsweise nach dem Glühen und vor dem Verzinken, die zu einer mehr oder weniger starken künstlichen Alterung im Zinkbad führt. Als Beispiel hierfür sei an das Bild 4 des früheren Berichtes⁶⁾ erinnert, in dem die mechanischen Eigenschaften eines

Drahtes aus einem weichen unberuhigten Siemens-Martin-Stahl (Draht 1 in *Tafel 1*) bei verschiedenen schneller Abkühlung nach dem Glühen und unterschiedlichem Anlassen im Zinkbad wiedergegeben sind, und das zeigt, wie groß die Unterschiede von Streckgrenze, Zugfestigkeit und Bruchdehnung sein können. Bei den vom Walzdraht gezogenen und den patentiert gezogenen Drähten fällt die Streckgrenze und die Zugfestigkeit mit zunehmender Dauer der Wärmeeinwirkung ab, und die Bruchdehnung steigt dementsprechend an. Für die verschiedenen Drähte ergeben sich je nach der Wärmebehandlung die in *Tafel 2* zusammengestellten

Tafel 2. Schwankungsbreiten von Streckgrenze, Zugfestigkeit und Bruchdehnung bei den einzelnen Drahtsorten

Werkstoff-Nr. (vgl. Tafel 1)	Streckgrenze kg/mm ²	Zugfestigkeit kg/mm ²	Bruchdehnung % (l ₀ = 100 mm)
1	33 bis 46	42 bis 53	8,5 bis 24,0
2	29 bis 34	39 bis 42	15,5 bis 17,5
3	33 bis 47	43 bis 54	6,0 bis 21,0
4	41 bis 44	50 bis 53	15,5 bis 17,5
5	34 bis 37	44 bis 48	16,0 bis 19,5
6	46 bis 56	56 bis 65	12,0 bis 24,0
7	70 bis 79	72 bis 81	3,5 bis 10,0
8	64 bis 75	68 bis 77	4,0 bis 8,0
9	72 bis 78	74 bis 80	4,0 bis 9,0
10	95 bis 98	97 bis 102	3,5 bis 7,5
11	75 bis 80	76 bis 83	3,5 bis 7,5
12	93 bis 100	94 bis 102	5,5 bis 9,0
13	128 bis 139	138 bis 146	5,0 bis 9,0
14	153 bis 174	173 bis 188	5,0 bis 8,0

Bereiche für diese drei Eigenschaften, wobei zu bemerken ist, daß die Drähte 2, 4 und 5 bei diesen Versuchen nach dem Glühen nicht so schroff abgekühlt worden sind wie die Drähte 1, 3 und 6, so daß hier nur ein unterer Teilbereich der möglichen Veränderungen erfaßt worden ist.

Vergleicht man nun die für die verschiedenen Drähte für Streckgrenze, Zugfestigkeit und Bruchdehnung bei annähernd gleicher Wärmebehandlung angegebenen Werte mit den in *Tafel 1* wiedergegebenen chemischen Zusammensetzungen, so ergibt sich, daß bei den unlegierten weichen Stählen Streckgrenze und Zugfestigkeit vor allem durch steigenden Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt erhöht werden und die anderen Elemente eine untergeordnete Rolle spielen, während die Bruchdehnung vor allem durch höhere Phosphorgehalte stärker erniedrigt wird. Dieser Befund bestätigt ältere eingehendere Untersuchungen über den Einfluß dieser drei Elemente auf die mechanischen Eigenschaften von Feinblechen^{11) 12)}.

Einfluß von Verzinkungsbedingungen auf Dicke, Aufbau und Gleichmäßigkeit von Zinküberzügen

Die Zinkauflage und der Aufbau des Zinküberzuges hängen von der Tauchdauer, der Ausziehgeschwindigkeit, der Temperatur des Zinkbades, der Oberflächenrauheit des Drahtes und der Art der Zinkbadabdeckung am Auslauf des Drahtes ab, wie es bereits in der vorangegangenen Veröffentlichung⁷⁾ beschrieben worden ist. Die neuen zusätzlichen Versuche haben diese Erkenntnisse bestätigt. Zur Erinnerung sei auf Bild 3a dieser Arbeit⁷⁾ hingewiesen, in dem der Einfluß von Tauchdauer, Durchlaufgeschwindigkeit und Zinkbadtemperatur auf die Zinkauflage wiedergegeben ist und das zeigt, daß die Auflage geradlinig mit der Tauchdauer und der Durchlaufgeschwindigkeit zunimmt. In diesem Bild entspricht der Ordinatenabschnitt bei der Tauchdauer Null der vom Draht bei verschiedenen Geschwindigkeiten mitgerissenen Menge an Zinkschmelze und der Anstieg der Geraden dem Wachstum der Eisen-Zink-Legierungsschichten. Man sieht, daß das

⁹⁾ DIN 51213, Ausg. Juli 1965.

¹⁰⁾ Rowland, D. H.: Trans. Amer. Soc. Metals 40 (1948) S. 983/1011.

¹¹⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 82 (1962) S. 338/47 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 906, Kaltwalzaussch. 81 u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 40).

¹²⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 83 (1963) S. 1467/77 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 955, Kaltwalzaussch. 98 u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 45).

Wachstum der Legierungsschichten mit steigender Temperatur zunimmt, während die mitgerissene Zinkmenge abnimmt, da die Viskosität der Schmelze kleiner wird.

In Bild 2 ist die durch die Ergebnisse der neuen Versuche bei 445 und 450 °C ergänzte Darstellung über den Einfluß der Temperatur auf die Wachstumsgeschwindigkeit der

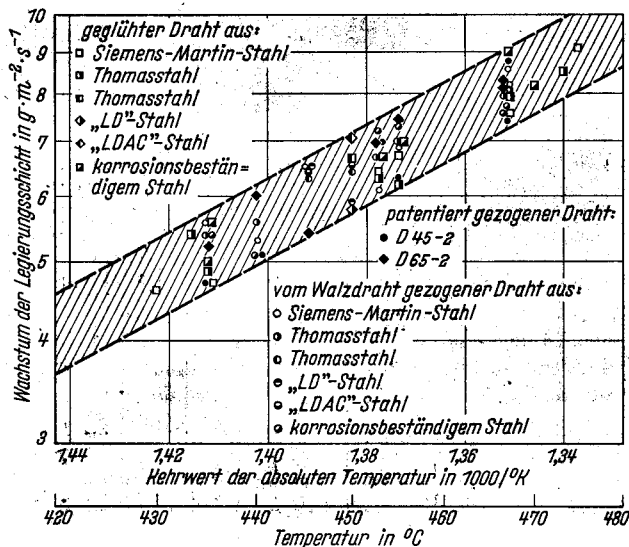


Bild 2. Einfluß der Temperatur des Zinkbades auf das Wachstum der Legierungsschicht

Legierungsschicht wiedergegeben. Man sieht, daß auch die mit anderen Drahtgütern neu ermittelten Werte in den schon beschriebenen Streubereich fallen, was bedeutet, daß das Wachstum dieser Schicht bei allen Drahtgütern — ob aus unruhigtem oder beruhigtem Stahl, ob gegliedert oder stärker kalt verformt — unter den beim Drahtverzinken üblichen Verhältnissen nahezu gleich schnell erfolgt. Der Gefügeaufbau der Legierungsschicht ist daher bei allen Drähten annähernd gleich. Lediglich bei den nach dem Crapo-Verfahren verzinkten Drähten ist die Phasengrenze Legierungsschicht/Zinkschicht im allgemeinen etwas glatter ausgebildet und folgt der Rauheit des Drahtes besser als bei den anderen Drähten, bei denen die Legierungsschicht etwas stengelförmiger ausgebildet ist. Wie weit das gleichmäßigere Wachstum der Legierungsschicht im ersten Fall auf eine Aufkohlung oder Aufstickung oder nur auf eine besonders intensive Reinigung der Drahtoberfläche durch die beim Crapo-Verfahren angewendete Salzsäure zurückzuführen ist, kann aus diesen Untersuchungen nicht entnommen werden. Ein büschelförmiges Auswachsen oder größere Mengen Hartzinkkristalle in der Zinkschicht treten bei allen Drähten nur gelegentlich an einzelnen eng begrenzten Stellen auf.

Aus dem in der vorangegangenen Arbeit⁷⁾ bereits ange deuteten Einfluß der Oberflächenrauheit des Drahtes und der kinematischen Viskosität der Zinkschmelze auf die vom Draht beim Ausziehen mitgerissene Zinkmenge läßt sich

bereits ableiten, daß diese geradlinig mit den beiden Einflußgrößen zunimmt. Dieser Befund läßt sich dadurch verdeutlichen, daß man die auf eine Durchlaufgeschwindigkeit von 1 m/min bezogene, mitgerissene Zinkmenge in Abhängigkeit vom Produkt aus Rauhtiefe und kinematischer Viskosität (errechnet aus dem von H. R. Thresh, D. W. G. White, J. O. Edwards und J. W. Meier für die dynamische Viskosität und Dichte bleifreier und bleihaltiger Zinkschmelzen angegebenen Werte)¹³⁾ aufträgt (Bild 3). Dabei ist die Zunahme um so kleiner, je schwerer die Abdeckung des Zinkbades am Auslauf des Drahtes ist, wie es der geringer werdende Anstieg der für verschiedene Abdeckungen gefundenen Streubereiche in den einzelnen Teilbildern anzeigt. Auffallend ist, daß der für das Crapo-Verfahren gefundene Streubereich besonders eng und sein Anstieg nicht ganz so stark ist, wie der für die gleiche Abdeckung gefundene Bereich einer normalen Verzinkung (vgl. die beiden linken Teilbilder). Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die für die Menge der mitgerissenen Zinkschmelze maßgebende und der Messung nicht zugängliche Rauhtiefe der Legierungsschicht der gemessenen Rauhtiefe des Drahtes bei den nach dem Crapo-Verfahren verzinkten Drähten besser entspricht als bei den übrigen Drähten mit der etwas stengelförmiger ausgebildeten Legierungsschicht.

Aus den hier geschilderten Verhältnissen läßt sich die Zinkauflage mit einer Fehlergenauigkeit von etwa $\pm 15\%$ errechnen, denn es gilt

$$A = \left(a \cdot e^{-\frac{U}{RT}} \cdot t \right) + (b \cdot v \cdot \bar{R}_t \cdot v + c), \quad (1)$$

wobei A die Zinkauflage in g/m^2 , U die Aktivierungsenergie der Bildung der Legierungsschicht in cal/mol , R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur in $^\circ\text{K}$,

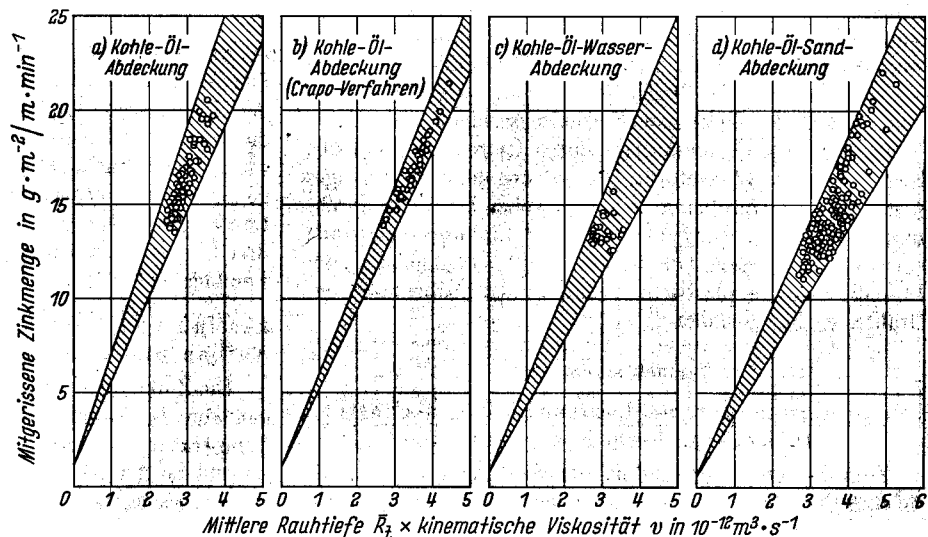


Bild 3. Einfluß der mittleren Rauhtiefe \bar{R}_t , der kinematischen Viskosität und der Art der Abdeckung auf die mitgerissene Zinkmenge

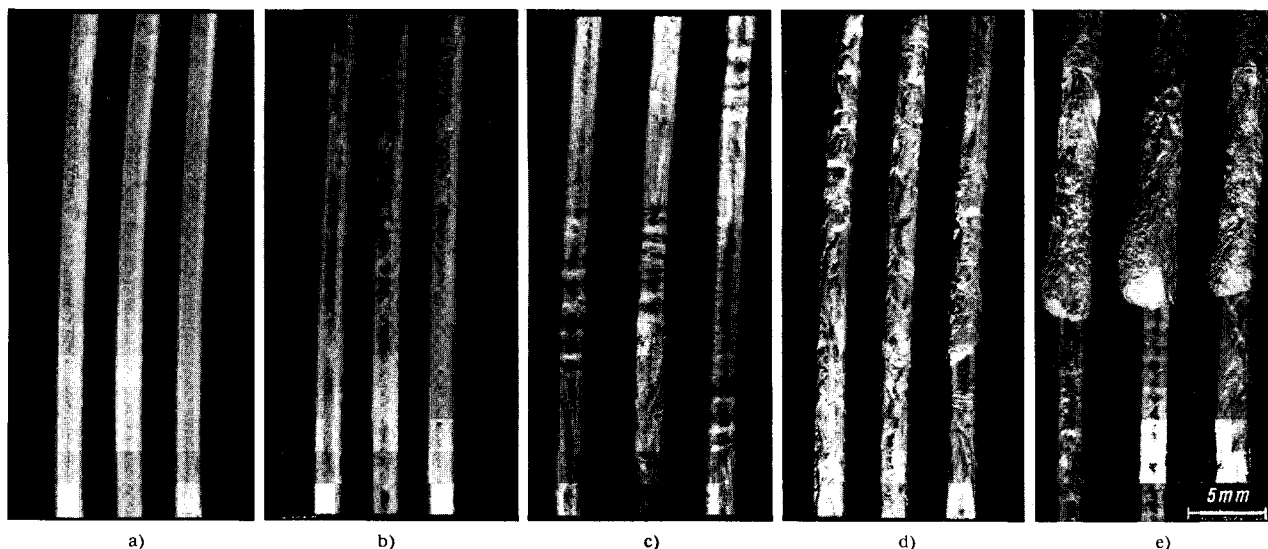
t die Tauchdauer in s, v die Durchlaufgeschwindigkeit in m/s, \bar{R}_t die mittlere Rauhtiefe des abgebeizten Drahtes in μm , v die kinematische Viskosität in m^2/s bedeuten. Die Werte a , b und c sind wie U Beiwerte, die sich aus den Versuchsergebnissen mit $a = 9,6 \cdot 10^{22} \text{ g/m}^2$, $U = 1,41 \cdot 10^4 \text{ cal/mol}$ und $b = 8,8 \cdot 10^{10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-6} \cdot \text{s}^2$ bei einer leichten und $6,7 \cdot 10^{10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-6} \cdot \text{s}^2$ bei einer schweren Zinkabdeckung ergeben. Der Wert für c liegt zwischen einem halben und einem Gramm und kann daher vernachlässigt werden. Diese

¹³⁾ Canada Department of Mines and Technical Surveys, Mines Branch Ottawa, Physical Metallurgy Division, Internal Reports PM-R-61L19, PM-R-61-25, PM-R-62-9, PM-R-62-17 u. PM-R-63-16.

Beziehung gilt zunächst nur für 2 mm dicke Drähte, da alle Versuche nur mit Drähten dieser Abmessung durchgeführt worden sind. Es ist aber anzunehmen, daß das Wachstum der Legierungsschicht vom Durchmesser weitgehend unabhängig ist. Wie weit die Menge der mitgerissenen Zinkschmelze dagegen vom Drahtdurchmesser beeinflußt wird, kann aus diesen Untersuchungen nicht vorausgesagt werden, so daß hier weitere Messungen nötig sind.

Da durch das erste Glied dieser Gleichung das Wachstum der Legierungsschicht und durch das zweite die mitgerissene Zinkmenge dargestellt wird, läßt sich hieraus auch das Ver-

Diese verschiedenen Erscheinungsformen lassen sich dadurch deuten, daß beim Verfließen der anhaftenden Zinkschmelze verschiedene Bewegungsrichtungen auftreten. Beim Ausziehen wird die Schmelze zunächst durch die kinetische Energie des Drahtes mit nach oben gerissen, wobei die Geschwindigkeit unmittelbar am Draht größer ist als in den äußeren Schichten des anhaftenden Zinkschlauches. Dieser Bewegung wirkt die Schwerkraft entgegen, die dazu führt, daß von einer bestimmten Höhe an die Schmelze wieder zurück nach unten fließt, was man beim Ausziehen deutlich beobachten kann, vor allem, wenn die Mengen größer sind.



Bilder 4a bis e. Aussehen verzinkter Drähte

hältnis beider Schichten zueinander abschätzen. Dabei wird allerdings das Nachwachsen der Legierungsschicht während des Abkühlens des Zinküberzuges und ein geringer Anteil aus Eisensalzen gebildeter und mit der Legierungsschicht verwachsener Eisen-Zink-Kristalle vernachlässigt. Durch die hier getroffene Annahme eines geradlinigen Zeitgesetzes für das Wachstum der Legierungsschicht wird diese Ungenauigkeit bei den üblichen Tauchzeiten von etwa 10 s wieder weitgehend ausgeglichen. Bei kürzer werdenden Tauchzeiten fällt dieses Nachwachsen der Legierungsschicht allerdings immer stärker ins Gewicht, so daß man bei Tauchzeiten von 2 bis 3 s mit etwa der dreifachen Menge an Legierungsschicht rechnen muß, als sie sich aus dieser Gleichung errechnen läßt.

Das Oberflächenaussehen und die Rauheit verzinkter Drähte hängen hauptsächlich von der Menge der mitgerissenen Zinkschmelze ab. Daneben spielen aber auch die Temperatur und die Zusammensetzung der Zinkschmelze und Schwingungen des Drahtes beim Ausziehen eine deutliche Rolle, wobei der Einfluß einer höheren Zinkbadtemperatur zum Teil dadurch wieder aufgehoben wird, daß die Menge der mitgerissenen Schmelze mit steigender Temperatur geringer wird. In den Bildern 4a bis e sind die verschiedenen Erscheinungsformen des Aussehens verzinkter Drähte wiedergegeben. Man sieht, daß der Überzug bei geringen Mengen mitgerissener Schmelze sehr glatt und gleichmäßig ist (Bild 4a). Mit steigender Menge wird er zunächst nur etwas und mit der Hand kaum fühlbar rauher (Bild 4b). Von einer bestimmten Grenze an, die je nach den Arbeitsbedingungen verschieden ist, bilden sich zunächst örtlich begrenzte konzentrisch um den Draht verlaufende Einschnürungen (Bild 4c). Bei noch größeren mitgerissenen Zinkmengen beginnt der Zinküberzug dann sehr rau und ungleichmäßig zu werden (Bild 4d), und die Schmelze läuft schließlich zu dicken Tropfen zusammen (Bild 4e).

Die unterschiedlichen Geschwindigkeiten in Aufwärtsrichtung führen dazu, daß das Zurückfließen in den äußeren Schichten früher einsetzt als in den inneren, wodurch zusätzlich noch eine Strömung der Schmelze in radialer Richtung vom Draht weg entsteht. Das sich einstellende sehr labile Gleichgewicht zwischen diesen drei Strömungsrichtungen wird aber offenbar durch sehr geringe Unterschiede in der Dicke des anhaftenden Schlauches der Schmelze und kleinste Schwingungen des Drahtes so stark gestört, daß die Schmelze nicht mehr gleichmäßig verfließt. Bei geringen Mengen an mitgerissener Zinkschmelze sind die hier auftretenden Kräfte noch klein, und der sich bei Luftzutritt sofort an der Oberfläche bildende feste Oxydfilm kann sie noch auffangen, bei größeren ist das aber immer weniger möglich. Der Oxydfilm reißt örtlich ein, wodurch offenbar die konzentrischen Einschnürungen entstehen, oder er wird von der nach außen drängenden Schmelze durchbrochen und überspült, die dann zu dicken Tropfen zusammenläuft.

Einen tieferen Einblick in die hier vorliegenden Verhältnisse erhält man, wenn man die Oberflächenrauheit des Zinküberzuges mit zunehmender Menge an mitgerissener Zinkschmelze verfolgt. Daher sind in Bild 5 Schwerpunktswerte der Rauhtiefe in Abhängigkeit von der mitgerissenen Zinkmenge aufgetragen. Der logarithmische Maßstab wurde dabei nur gewählt, um sehr kleine und sehr große Werte handlicher auftragen zu können. Man sieht, daß die Oberflächenrauheit des Zinküberzuges mit steigender Zinkmenge zunächst langsam und von einem bestimmten Wert an sehr viel schneller zunimmt. Hier bilden sich die ersten Einschnürungen oder stärkeren Ungleichmäßigkeiten. Bei verschiedenen Anlagen treten diese Erscheinungen, wie Bild 5 zeigt, bei sehr unterschiedlichen mitgerissenen Zinkmengen ein, was darauf zurückzuführen ist, daß die Drähte beim Ausziehen verschieden stark schwingen. Dementsprechend

findet man bei der neuartigen Anlage 5, bei der die Drähte besonders ruhig laufen, den spätesten stärkeren Anstieg der Oberflächenrauheit. Auffallend ist weiter, daß ein höherer Bleigehalt im Zinkbad offenbar dazu führt, daß der Zinküberzug von vornherein rauher wird, wie es die für die auf der Anlage 1 verzinkten Drähte geltende Kurve zeigt. Möglicherweise liegt die Ursache hierfür darin, daß die höhere Dichte, die beim Abkühlen eintretende Entmischung und

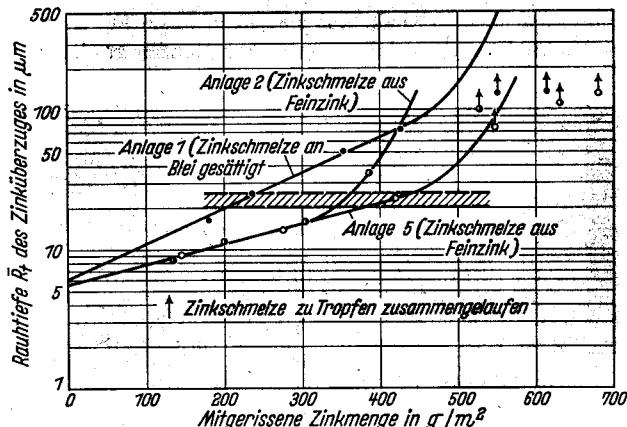


Bild 5. Einfluß der mitgerissenen Zinkmenge auf die Rauhtiefe des Zinküberzuges

auch die Oberflächenspannung derartiger Schmelzen das gleichmäßige Verfließen ungünstig beeinflusst. Außerdem mag auch ein andersartig aufgebauter Oxydfilm mit zu dieser Erscheinung beitragen.

Die Haftung von Zinküberzügen auf Drähten

In einer vorangegangenen Veröffentlichung³⁾ ist bereits beschrieben worden, wie die Haftung des Zinküberzuges von seiner Dicke, der Oberflächenrauheit und der Bruchdehnung des Drahtes und dem Verhältnis von Zinkschicht zu Legierungsschicht beeinflusst wird. Dabei konnte die Abhängigkeit der Haftung von diesen vier Größen zwar für jeden einzelnen Draht gesondert in einer einheitlichen Form dargestellt werden, zwischen verschiedenen Drähten ergaben sich allerdings mehr oder weniger große Unterschiede. So hat sich gezeigt, daß ein Zinküberzug auf einem vom Walzdraht gezogenen Draht schon bei einer deutlich geringeren Biegung einreißt als ein in den Eigenschaften gleichwertiger auf einem geglühten Draht aus dem gleichen Stahl. Der sich hier bemerkbar machende starke Einfluß der Kaltverformung und auch der Bruchdehnung des Drahtes deutet darauf hin, daß die Haftung, abgesehen von der Dicke und dem Aufbau des Überzuges, in erster Linie von den mechanischen Eigenschaften des Stahluntergrundes abhängt und erst in zweiter Linie mittelbar über eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung des Stahles beeinflusst wird.

Da die Unterschiede im elastischen und plastischen Verhalten dieses dreischichtigen Verbundwerkstoffes Stahl, Legierungsschicht und Zinkschicht offenbar in allen Fällen groß genug sind, treten an den Phasengrenzen Scherspannungen auf, die größer als die Haftkräfte zwischen den Schichten werden können, so daß es zu einer Trennung an den Phasengrenzen kommt. Dies wird um so leichter der Fall sein, wenn der Beginn des Fließens in den einzelnen Schichten sehr unterschiedlich ist. Daneben wird sich aber auch die Art des Fließens im plastischen Bereich bemerkbar machen.

Die schon beschriebenen Unterschiede im Verhalten von geglühten und vom Walzdraht gezogenen Drähten sind in

Bild 6 in einer etwas anderen Darstellung für einen engen Bereich des Verhältnisses von Zinkschicht zur Legierungsschicht von 1 bis 2 wiedergegeben. Auf der Abszisse ist hier der Quotient aus dem Quadrat der mittleren Rauhtiefe \bar{R}_z und dem Produkt aus der Dicke des Zinküberzuges d_G mit der Bruchdehnung des Drahtes aufgetragen, die hier als ein auf die Anfangslänge von 100 mm bezogener Betrag $\frac{l_1 - l_0}{l_0}$

eingesetzt ist. Da die Rißausbreitung über den Drahtumfang auch von der Drahtdicke abhängig ist — bei dickeren Drähten ist der überbeanspruchte Teil des Drahtumfangs länger —, ist im Nenner noch ein unbekanntes Glied $f\left(\frac{D}{2}\right)$ eingesetzt, das diesen Einfluß des Drahtdurchmessers berücksichtigt. Da aber alle Versuche nur mit 2 mm dicken Drähten durchgeführt worden sind, ist dieser Wert zunächst willkürlich als 1 eingesetzt worden. Als Maß für die Haftung des Zinküberzuges ist auf der Ordinate die Dehnung der Außenfaser des Drahtes δ_H aufgetragen, bei der der Zinküberzug gerade einreißt und die sich aus dem Wickeldurchmesser leicht errechnen läßt. Man erhält auf diese Weise vom Nullpunkt ausgehende und verschieden schnell ansteigende Kurven. Das hier gewählte Beispiel mit Drähten aus dem gleichen Siemens-Martin-Stahl zeigt deutlich, wie groß der Unterschied der Haftung des Überzuges auf einem geglühten und auf einem vom Walzdraht gezogenen Draht ist.

Eine Auswertung derartiger für verschiedene Drähte und Verhältnisse von Zinkschicht zur Legierungsschicht geltender Kurven ergibt für geglühte Drähte einen Exponenten von 2, d. h., die Haftung nimmt mit dem Quadrat dieses Quotienten

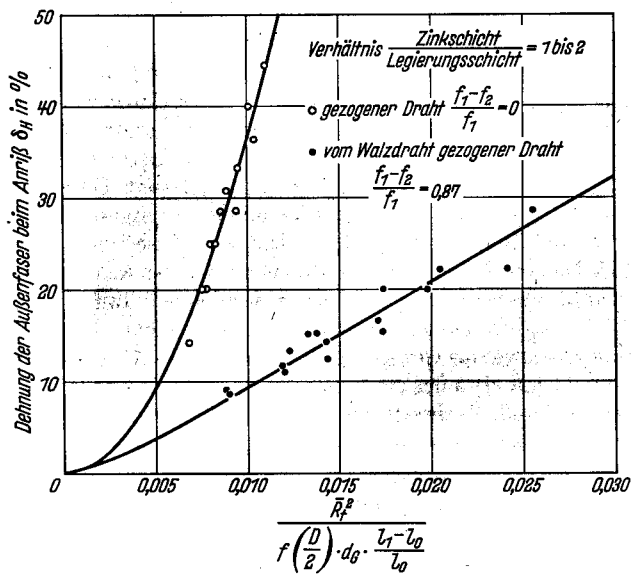


Bild 6. Einfluß der mittleren Rauhtiefe, der Dicke des Überzuges, der Bruchdehnung des Drahtes und der Kaltverformung auf die Haftung des Zinküberzuges (2 mm dicker Draht aus unberuhigtem Siemens-Martin-Stahl)

zu. Bei vom Walzdraht gezogenen und bei patentiert gezogenen Drähten steigt die Haftung dagegen langsamer mit diesem Quotienten an, die Exponenten betragen 1,26 bei vom Walzdraht gezogenen Drähten und 1,36 bei patentiert gezogenen Drähten. Bringt man diese Exponenten mit den Querschnittsabnahmen der Drähte beim Ziehen in Zusammenhang, die bei diesen Versuchsdrähten 87 und 75% betragen, so ergibt sich für die Haftung des Zinküberzuges

$$\delta_H = k_1 \left(\frac{\bar{R}_z^2}{f\left(\frac{D}{2}\right) \cdot d_G \cdot \frac{l_1 - l_0}{l_0}} \right)^{2 - 0,85 \frac{l_1 - f_1}{f_1}} \quad (2)$$

wobei neben den bereits genannten Größen $\frac{f_1 - f_2}{f_1}$ die Querschnittsabnahme und k_1 einen unter anderem vom Verhältnis Zinkschicht zu Legierungsschicht abhängenden Beiwert bedeuten.

Eine Auswertung derartiger Kurven mit verschiedenen Verhältnissen von Zinkschicht zu Legierungsschicht d_Z/d_L hat ergeben, daß dieses Verhältnis mit der vierten Wurzel

als die für die patentiert und vom Walzdraht gezogenen Drähte geltenden. Dieser Befund, der im Einklang mit den Betriebserfahrungen steht, daß sich geglühte Drähte leichter mit den geforderten Zinkauflagen bei guter Haftung des Überzuges verzinken lassen als vom Walzdraht gezogene, zeigt ebenfalls, daß sich dieses Verhalten verschiedener Drähte hinsichtlich der Haftung des Zinküberzuges mit der hier angewendeten Betrachtungsweise gut beschreiben läßt.

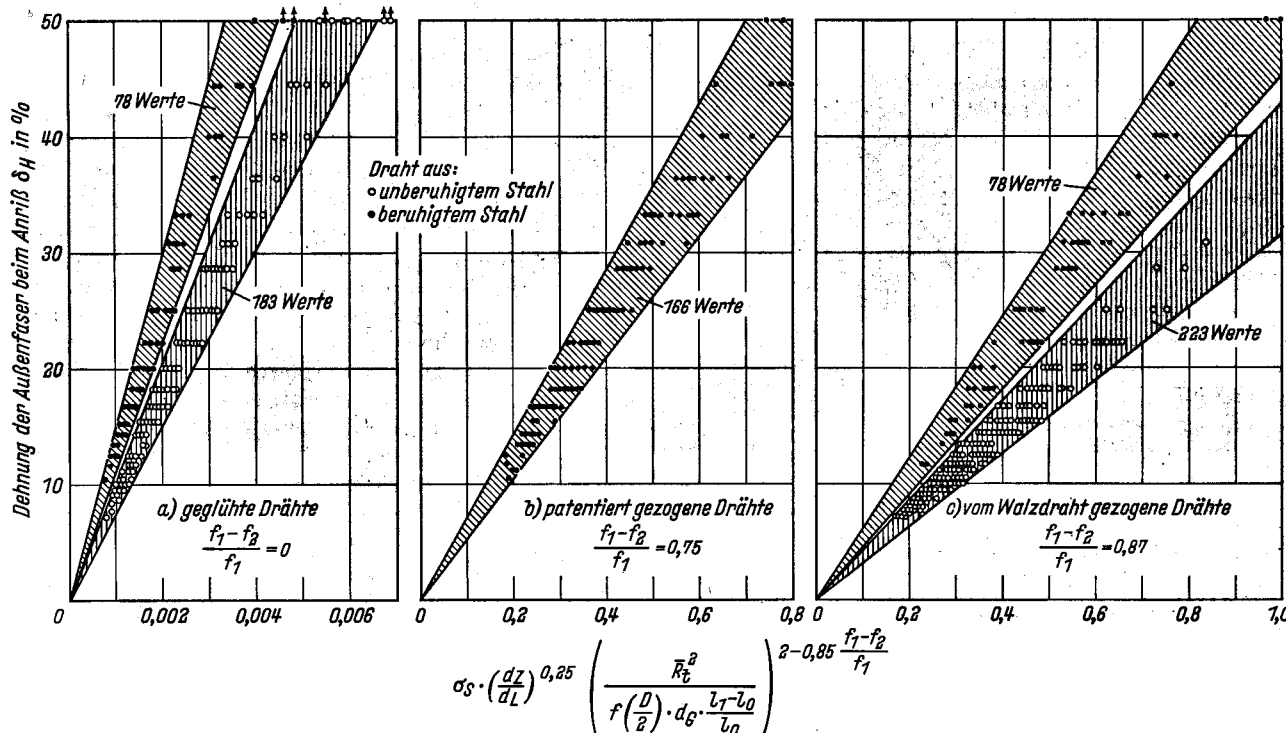


Bild 7. Einfluß von Streckgrenze, Bruchdehnung und Oberflächenrauheit des Drahtes, Dicke und Aufbau des Zinküberzuges auf die Haftung des Überzuges bei verschiedenen Kaltverformungsgraden (2 mm dicke Drähte)

in diesen Beiwert eingeht. Bei der weiteren Berechnung hat sich herausgestellt, daß auch der Beginn des Fließens des Drahtwerkstoffes, also angenähert die Streckgrenze σ_s in den Beiwert k_1 eingeht, so daß man durch Einsetzen dieser Größen in Gleichung (2) die Beziehung

$$\delta_H = k_2 \cdot \sigma_s \cdot \left(\frac{d_Z}{d_L}\right)^{0,25} \left(\frac{R_t^2}{f\left(\frac{D}{2}\right) \cdot d_G \cdot \frac{l_1 - l_0}{l_0}} \right)^{2-0,85 \frac{f_1 - f_2}{f_1}} \quad (3)$$

erhält.

Trägt man nun die Haftung des Zinküberzuges δ_H in Abhängigkeit von dieser Grundgröße auf, so erhält man vom Nullpunkt ausgehende Streubereiche, in denen die Meßwerte um eine mittlere Gerade um etwa $\pm 15\%$ schwanken (Bild 7). Die für die einzelnen Drähte geltenden Streubereiche lassen sich dabei zu fünf Gruppen zusammenfassen, und zwar für geglühte Drähte aus beruhigtem und unberuhigtem Stahl, für patentiert gezogene Drähte aus beruhigtem Stahl und für die vom Walzdraht gezogenen Drähte aus beruhigtem und unberuhigtem Stahl. Die Erschmelzungsart des Stahles spielt dabei in den einzelnen Gruppen keine Rolle. Die oben angedeutete Vermutung, daß die Haftung in erster Linie nur von den mechanischen Eigenschaften des Drahtes und nur mittelbar über eine Beeinflussung dieser Größen auch von der chemischen Zusammensetzung abhängt, wird durch die sich hier aus dieser Betrachtungsweise ergebende Abhängigkeit bestätigt. Das Bild zeigt, daß die für die geglühten Drähte geltenden Streubereiche sehr viel stärker mit dieser Grundgröße ansteigen

Berücksichtigt man nun auch noch den Verformungsgrad des Drahtes beim Ziehen in dem Beiwert k_2 , so ergibt sich die Beziehung

$$\delta_H = K \cdot \left(\frac{\sigma_s \cdot \frac{d_Z}{d_L}^{0,25}}{1 + 280 \cdot \frac{f_1 - f_2}{f_1}} \right) \cdot \left(\frac{R_t^2}{f\left(\frac{D}{2}\right) \cdot d_G \cdot \frac{l_0 - l_1}{l_0}} \right)^{2-0,85 \frac{f_1 - f_2}{f_1}} \quad (4)$$

mit deren Hilfe man alle Ergebnisse in zwei Streubereichen zusammenfassen kann. Man erhält dann, wie es das Bild 8 zeigt, in dem die für jede Drahtgüte gefundenen Mittelwerte der Haftung des Zinküberzuges δ_H gegen diesen Ausdruck aufgetragen sind, zwei vom Nullpunkt ansteigende Geraden, die für Drähte aus beruhigtem oder aus unberuhigtem Stahl gelten. Der Beiwert K ergibt sich daraus mit 13000 für Drähte aus beruhigtem Stahl und mit 9000 für Drähte aus unberuhigtem Stahl. Das unterschiedliche Verhalten dieser zwei Stahlgruppen läßt sich leicht damit erklären, daß die Eigenschaften bei unberuhigten Stählen infolge der legierungsarmen Speckschicht in den oberflächennahen Zonen anders sind als die über den gesamten Querschnitt gemittelten, so daß für die Streckgrenze in Wahrheit ein niedrigerer und für die Bruchdehnung ein höherer Wert in diese Gleichung einzusetzen wäre.

Folgerungen für das Feuerverzinken von Draht

Die hier aus einer großen Anzahl von Meßwerten empirisch abgeleiteten mathematischen Zusammenhänge mögen

dem Drahtverzinker zunächst zu theoretisch und damit als nicht unmittelbar auf den Betrieb übertragbar erscheinen. Daher soll im folgenden versucht werden, aus diesen Gleichungen die sich bietenden Möglichkeiten und Grenzen abzuschätzen, um dem Verzinker Wege zu zeigen, auf denen er die sich ihm entgegenstellenden Schwierigkeiten umgehen und die Güte seiner verzinkten Drähte verbessern kann. Dabei lautet die hier zu stellende Frage: Bis zu welchen oberen Grenzen kann man auf welchen Wegen und mit welchen

sind die Gesamtdicke des Überzuges und die Bruchdehnung, also die plastische Verformungsmöglichkeit des Drahtwerkstoffes, die aber bei geglühten Drähten noch mit ihrem Quadrat, bei vom Walzdraht gezogenen mit etwa ihrem 1,25-fachen Wert wirksam werden. Auch der Einfluß eines zunehmenden, hier nicht untersuchten Drahtdurchmessers geht mit etwa dem gleichen Gewicht hier im ungünstigen Sinne ein, was zwar nicht durch Meßwerte belegt werden kann, sich aber aus Betriebserfahrungen ableiten läßt.

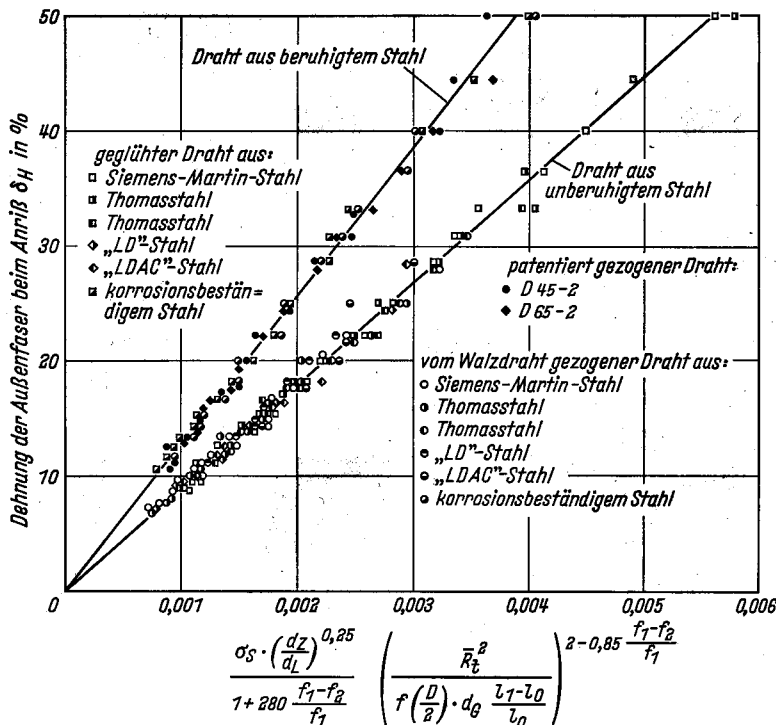


Bild 8. Einfluß von Streckgrenze, Bruchdehnung, Kaltverformungsgrad und Oberflächenrauheit des Drahtes, Dicke und Aufbau des Zinküberzuges auf die Haftung des Überzuges bei Drähten aus beruhigtem und unberuhigtem Stahl verschiedener Erschmelzungsart (2 mm dicke Drähte)

Mitteln möglichst glatte und gleichmäßige Zinküberzüge von großer Dicke herstellen, die gut am Draht haften? Die Frage nach einer guten Haftung des Überzuges steht dabei im Vordergrund der weiteren Überlegungen.

Aus der für die Haftung des Zinküberzuges aufgestellten Beziehung (4) ergibt sich, daß diese Eigenschaft von mehreren Einflußgrößen abhängt, die sich teils günstig, teils ungünstig auswirken, so daß versucht werden muß, die sich vorteilhaft auswirkenden Größen zu unterstützen und die sich nachteilig auswirkenden Größen zurückzudrängen. Wie man sieht, wird die Haftung durch eine größere Rauheit der Drahtoberfläche besonders günstig beeinflusst, denn diese Größe geht bei geglühten Drähten mit der vierten Potenz, bei vom Walzdraht gezogenen Drähten mit etwa der 2,5fachen Potenz in diese Gleichung ein. Auch eine höhere Streckgrenze des Drahtwerkstoffes wirkt sich, wenn auch nur einfach, verbessernd auf die Haftung aus. Dagegen ist der günstige Einfluß des Verhältnisses von Zinkschicht zur Legierungsschicht, also ein höherer Anteil der weichen Reinzinkschicht am Überzug, nur gering, denn diese Größe geht nur mit der vierten Wurzel in diese Gleichung ein. Stärker verbessern kann man die Haftung durch die Verwendung eines beruhigten Stahles an Stelle eines unberuhigten, denn hierdurch wird der Beiwert K um etwa 44% erhöht. Von den ungünstigen Einflußgrößen macht sich der Kaltverformungsgrad am stärksten bemerkbar, was sich in dieser Gleichung dadurch ausdrückt, daß sowohl der Exponent des zweiten Gliedes als auch der Nenner des ersten bei zunehmendem Verformungsgrad erheblich vermindert werden. Von nicht ganz so großem Einfluß

Betrachtet man nun zunächst den Einfluß der beiden mechanischen Größen Streckgrenze und Bruchdehnung, so zeigt sich, daß die hierdurch bedingten Schwierigkeiten in erster Linie nur durch eine geschickte Werkstoffauswahl umgangen werden können, während bei der Durchführung des Verzinkens nur geringe Möglichkeiten gegeben sind, um diese zu überwinden. Das bedeutet, man muß Stähle auswählen, deren Streckgrenze der jeweiligen Drahtgüte entsprechend möglichst hoch und deren Bruchdehnung möglichst niedrig ist. Da die Streckgrenze mit zunehmendem Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt des Stahles ansteigt, sind nur bei Stählen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt Schwierigkeiten beim Verzinken zu erwarten, wie es die Betriebserfahrungen auch zeigen. In diesen Gütegruppen empfiehlt es sich, Drähte mit möglichst hohem Phosphor- und Stickstoffgehalt einzusetzen, um die Bruchdehnung zu erniedrigen und die Streckgrenze zu erhöhen, wie es beim Verzinken von Drähten aus Weichstählen auch normalerweise geschieht, indem man Drähte aus Thomasstahl verwendet. Da dieses Stahlerzeugungsverfahren aber immer mehr durch die Sauerstoffaufblas-Verfahren verdrängt wird, ist zu überlegen, inwieweit man auch mit diesen Erschmelzungsverfahren Stähle erzeugen kann, die dem Thomasstahl ähnlich sind. So ist es z. B. beim „LD-AC“-Verfahren ohne besondere

Schwierigkeiten möglich, Stähle mit höheren Phosphorgehalten um 0,06% zu erschmelzen. Drähte aus solchen Stählen lassen sich einwandfrei mit guter Haftung des Zinküberzuges verzinken, wie es Betriebsversuche¹⁴⁾ gezeigt haben. Auch die Verwendung von Stählen mit etwas höherem Kohlenstoffgehalt als bisher üblich dürfte sich günstig auf das Verzinkungsergebnis auswirken. Außerdem kann die Zugabe von stickstoffabgebenden Stoffen zu Sauerstoffaufblas-Stählen zu einem besseren Ergebnis beim Drahtverzinken führen, wie einige Stichversuche bereits ergeben haben¹⁵⁾. Wie weit von der metallurgischen Seite noch andere Möglichkeiten bestehen, müßte noch überprüft werden. Beim Verzinken selbst kann man bei geglühten Drähten durch sehr schnelles Abschrecken der Drähte nach dem Glühen durch die dann stärkere künstliche Alterung im Zinkbad ebenfalls die Streckgrenze erhöhen und die Bruchdehnung erniedrigen, wie frühere Untersuchungen zeigten⁶⁾. Um auf diesem Wege allerdings Wesentliches zu erreichen, sind größere als die heute üblichen Durchlaufgeschwindigkeiten nötig. Beim Verzinken von patentiert oder vom Walzdraht gezogenen Drähten sind dem Drahtverzinker praktisch keine Möglichkeiten gegeben, auch wenn er die Tauchdauer des Drahtes im Zinkbad erheblich verkürzt⁶⁾.

Die außerordentlich ungünstige Wirkung der Kaltverformung läßt sich meistens nicht umgehen, da nur durch eine solche Behandlung Drähte mit höherer Festigkeit erzeugt

¹⁴⁾ Diskussionsbeitrag im Unterausschuß Oberflächenschutz von Drähten des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute am 20. September 1967 in Düsseldorf.

¹⁵⁾ Diskussionsbemerkung im Unterausschuß Oberflächenschutz von Drähten des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute am 20. September 1967 in Düsseldorf.

werden können. Nur im mittleren Festigkeitsbereich bis zu etwa 100 kg/mm² kann durch den Einsatz höherwertiger Stahlgüten dieser Einfluß ausgeschaltet werden, da man Drähte aus diesen Stählen dann weniger kalt zu verformen braucht oder sogar im geglühten Zustand verzinken kann, um die vorgeschriebene Festigkeit zu erreichen. Doch dürfte dieses Verfahren im allgemeinen zu kostspielig sein und darum nur in einigen besonders kritischen Fällen angewendet werden können. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß man die Drähte nach dem Verzinken nachzieht, um durch eine Verringerung der Zinkauflage, einen günstigeren Aufbau des Zinküberzuges und vielleicht auch durch die beim Nachziehen entstehenden Eigenspannungen im Zinküberzug den Einfluß der Kaltverformung zurückzudrängen. Doch ist es manchmal schwierig, auf diesem Weg, der häufig beschritten wird, die für schlußverzinkte Drähte vorgeschriebenen Zinkauflagen zu erreichen.

Der günstige Einfluß der Oberflächenrauheit des Drahtes läßt sich zwar leicht durch besondere Vorbehandlungen wie Strahlen und Vorbeizen weiter verbessern, doch sind solche Verfahren mit zusätzlichen Kosten und unter Umständen, wie beim Vorbeizen, mit einer schlechteren Handhabung beim Verzinken verbunden. Außerdem ist hier besonders darauf hinzuweisen, daß bei zu rauen Drahtoberflächen größere Mengen von Eisensalzen in den Vertiefungen haften bleiben können und mit in das Zinkbad eingeschleppt werden. Dort setzen sich diese Salze zu Hartzinkkristallen um, die teilweise mit der Legierungsschicht verwachsen oder mit der anhaftenden Zinkschmelze herausgezogen werden und als Einzelkristalle in der Zinkschicht verbleiben. Hierdurch werden Aufbau und Eigenschaften des Überzuges ungünstig beeinflusst, so daß die gewollte Wirkung der größeren Oberflächenrauheit wieder aufgehoben wird. Daher dürfte es sich empfehlen, die Drahtoberfläche durch kräftigeres Beizen in der Verzinkungsanlage, einer elektrolytischen Nachreinigung und vielleicht auch durch eine kurzzeitige Behandlung mit aggressiven Salzsäuren nach dem Glühen oder Vorwärmen der Drähte nur wenig und möglichst gleichmäßig bis zu einer Rauhtiefe von etwa 6 bis 8 µm aufzurauen.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die in den Normen für die Zinkauflage vorgeschriebenen Werte die obere Grenze angeben, bis zu der es mit der heute üblichen Arbeitsweise möglich ist, fest haftende Zinküberzüge zu erzeugen, und die bei den für das Verzinken ungünstigen Drahtwerkstoffen nur sehr schwer erreicht werden kann. Daher wäre es unsinnig, diese Werte unter den gegebenen Verhältnissen weiter erhöhen zu wollen, denn dies könnte nur unter der Voraussetzung geschehen, daß die Arbeitsweise beim Drahtverzinken grundlegend geändert wird. Eine Änderung wäre möglich, indem man versucht, die Dicke der Zinkschicht im Überzug deutlich zu erhöhen und die Bildung der Legierungsschicht weitgehend zu unterdrücken, da das Verhältnis beider Schichten zueinander nur mit der vierten Wurzel in die für die Haftung des Zinküberzuges abgeleitete Gleichung eingeht.

Um die sich hier bietenden Möglichkeiten voll ausschöpfen zu können, ist es notwendig, die Durchlaufgeschwindigkeit der Drähte durch die Anlagen bei schwingungsarmem Lauf erheblich zu steigern, da nur auf diese Weise die Menge der zur Zinkschicht erstarrenden, mit dem Draht herausgerissenen Zinkschmelze wesentlich erhöht werden kann, ohne daß der Zinküberzug zu rau wird. Die Versuche zeigen, daß dies auf Anlagen der neuartigen Bauweise (Anlage 5), bei denen die Drähte besonders geführt werden und unter immer gleicher, regelbarer Zugbelastung stehen, erreicht werden kann. Die Einführung dieser Bauart ist daher ein richtungweisender Schritt, um die Durchführung des Drahtverzinkens zu verbessern. Um ein ungleichmäßiges Verlaufen

großer Mengen von anhaftender Zinkschmelze zu unterdrücken, sollte außerdem versucht werden, die Drähte, unmittelbar nachdem sie das Zinkbad verlassen haben, schnell so weit abzukühlen, daß die Zinkschicht erstarrt.

Die zweite wesentliche Voraussetzung, nämlich die Bildung und das Nachwachsen der Legierungsschicht weitgehend zu unterdrücken, ist nur dadurch möglich, daß man dem Zinkbad kleine Gehalte von Aluminium von etwa 0,1% zulegiert, wie es beim Verzinken von Blechen und Bändern seit langem üblich ist. Das setzt allerdings voraus, daß das Flußmittel einwandfrei auf dem Draht aufgetrocknet wird, da sonst eine gleichmäßige Verzinkung nicht gewährleistet ist und durch die Reaktion des Aluminiums mit der Feuchtigkeit des Flußmittels Aluminiumoxyd entsteht, was leicht zur Bildung von schwarzen, unverzinkten Stellen führen kann. Auf diese Weise dürfte es möglich sein, auch dickere als in den Normen vorgeschriebene Zinküberzüge herzustellen, die gut am Draht haften. Die Ergebnisse aus ähnlichen an verzinkten Blechen und Bändern durchgeführten Versuchen^{11) 12)} deuten sogar darauf hin, daß durch die andersartige Natur der sich in aluminiumhaltigen Zinkbädern ausbildenden Legierungsschicht die Haftung des Überzuges gerade auf Grundwerkstoffen mit größerem Verformungsvermögen besonders gut ist. Wie weit allerdings ein gleichmäßiges Verlaufen der mitgerissenen Zinkschmelze durch einen Aluminiumgehalt der vorgeschlagenen Höhe beeinflusst wird, müßte überprüft werden. Doch dürfte diese Wirkung nicht übermäßig groß sein, wie es die Anwendung derartiger aluminiumhaltiger Zinkschmelzen beim Blech- und Bandverzinken zeigt. Die Korrosionsbeständigkeit des Überzuges wird durch Aluminiumgehalte von dieser Größe nicht beeinträchtigt, wie es sich aus eingehenden Untersuchungen^{16) 17)} ergibt.

* * *

Der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e. V., der Fachvereinigung Draht und den an den Versuchen beteiligten Drahtwerken, insbesondere der Companhia Portuguesa de Trefilaria in Sacavem (Portugal), sei auch an dieser Stelle für die Förderung der Untersuchungen bestens gedankt.

Zusammenfassung

Umfangreiche Untersuchungen über das Feuerverzinken von Draht haben ergeben, daß sich die mechanischen Eigenschaften des Drahtes durch die Wärmeeinwirkung mehr oder weniger stark verändern. Dabei spielt vor allem bei geglühten Drähten die künstliche Alterung bei der Temperatur des Zinkbades eine entscheidende Rolle. Aus den Ergebnissen dieser Versuche lassen sich die Gesetzmäßigkeiten ableiten, die für die Bildung des Zinküberzuges maßgebend sind, so daß es möglich ist, aus den Verzinkungsbedingungen die Dicke des Überzuges und in erster Näherung auch seinen Schichtaufbau zu berechnen. Die Haftung des Zinküberzuges hängt außer von der Dicke und dem Aufbau des Überzuges auch noch sehr stark von den mechanischen Eigenschaften des Drahtwerkstoffes, vom Kaltverformungsgrad und von der Oberflächenrauheit des Drahtes ab. Die große Anzahl der Versuche ermöglichte es, die hier gültigen Zusammenhänge weitgehend aufzuklären. Daraus lassen sich verschiedene Vorschläge ableiten, auf welchen Wegen und mit welchen Mitteln die Güte verzinkter Drähte verbessert werden kann. Dies ist sowohl durch geschickte Auswahl des Drahtwerkstoffes als auch durch Änderung der Verzinkungsbedingungen möglich.

¹¹⁾ Rädiker, W., F.-K. Peters u. W. Friehe: Stahl u. Eisen 81 (1961) S. 1313/21 (Werkstoffaussch. 1293 u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 39).

¹²⁾ Rädiker, W., F.-K. Peters u. W. Friehe: In: Edited proceedings 6th International conference on hot dip galvanizing held at Interlaken, June 1961. [Ed.: Zinc Development Association. Publ. by the European General Galvanizers Association, London 1961, S. 239/55.]