

Die Haftung von Zinküberzügen auf feuerverzinkten Stahldrähten

Von Paul Funke und Christoph Pavlidis in Clausthal-Zellerfeld

Mitteilung aus dem Institut für Verformungskunde und Walzwerkswesen der Technischen Universität Clausthal

[Bericht Nr. 65 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e. V.*) und Nr. 166 des Ausschusses für Drahtverarbeitung des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute**)]

Untersuchung der Haftung von Zinküberzügen auf feuerverzinkten Stahldrähten aus einem unberuhigten Stahl mit 0,05% C, einem Al- und Si-beruhigten Stahl mit 0,13% C und einem Si-beruhigten Stahl mit 0,53% C. Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Oberflächenrauheit und damit auf die Zinkhaftung. Einfluß der Verformbarkeit und Größe der Zinkkristalle und der Eisen-Zink-Phasen auf die Ribbildung und die Zinkhaftung.

The adherence of zinc coatings on hot-dip galvanized steel wires. Investigation into the adherence of zinc coatings on hot-dip galvanized steel wires made of a rimmed 0.05% C steel, an Al and Si killed 0.13% C steel and a Si killed 0.53% C steel. The effect of the carbon content on the surface roughness and consequently on the adherence of zinc. The influence of the deformability and size of the zinc crystals as well as of the iron-zinc phases on the formation of cracks and the adherence of zinc.

L'adhérence des couches de zinc sur des fils d'acier galvanisés au trempé. Recherches sur l'adhérence des couches de zinc sur des fils d'acier galvanisés au trempé fabriqués en un acier effervescent à 0,05% C, un acier calmé par Al et Si à 0,13% C et un acier calmé par Si à 0,53% C. L'action de la teneur en carbone sur la rugosité de la surface et par conséquent sur l'adhérence de zinc. L'influence de la déformabilité et de la grosseur des cristaux de zinc ainsi que des phases fer-zinc sur la fissuration et l'adhérence de zinc.

Die Verfahrenstechnik für die Feuerverzinkung von Stahldraht wird im wesentlichen durch die zwei Forderungen nach der notwendigen Dicke und nach einer guten Haftung des Zinküberzuges bestimmt.

Die Dicke des Zinküberzuges ist in zweifacher Hinsicht von Bedeutung. Einmal ist für eine lange Korrosionsbeständigkeit des verzinkten Drahtes eine möglichst dicke Schicht erwünscht; andererseits haften gerade hohe Zinkauflagen schlecht bei mechanischer Beanspruchung^{1) bis 3)}.

Das Haften von Zinküberzügen auf Stahloberflächen wird nach dem heutigen Stand der Erkenntnis durch die

Eisen-Zink-Diffusionszone bewirkt, die beim Feuerverzinken an der Grenzfläche zwischen dem flüssigen Zink und dem Stahl entsteht. Obwohl die Einflüsse auf die Haftung bereits sehr eingehend untersucht wurden, ist der Mechanismus der Zinkhaftung bis heute noch nicht restlos geklärt. Dies liegt im wesentlichen an der vielseitigen, komplexen Beeinflussbarkeit der Zinkhaftung und an der Tatsache, daß bei Versuchen zumeist mehrere Einflußgrößen gleichzeitig auftreten.

Faßt man den bisherigen Stand der Erkenntnisse über die Zinkhaftung zusammen, so lassen sich die wichtigsten Einflußgrößen in zwei Gruppen einteilen. Dies sind erstens die betrieblichen Bedingungen für die Vorbehandlung der Stahloberfläche vor dem Verzinken^{4) 5)} sowie beim Ver-

*) Gemeinschaftsausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, der Deutschen Forschungsgesellschaft für Blechverarbeitung und Oberflächenbehandlung e. V., des Bundesverbandes Draht e. V., des Verbandes Deutscher Feuerverzinkereien, der Preussag AG Metall und der Metallgesellschaft AG.

**) Vorgetragen in einer Sitzung des Unterausschusses Oberflächenschutz von Drähten am 26. April 1972 in Düsseldorf.

¹⁾ Krautmacher, H., u. P. Funke jr.: Stahl u. Eisen 85 (1965) S. 1713/22.

²⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 87 (1967) S. 331/36.

³⁾ Pügel, W., u. R. Stenkhoff: Stahl u. Eisen 64 (1944) S. 720/25.

⁴⁾ Frank, G.: Blech 3 (1956) Nr. 12, S. 33/34.

⁵⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 88 (1968) S. 499/507.

zinken selbst¹⁾ 4) ⁶⁾ bis ⁸⁾ und zweitens die Werkstoffeigenschaften des Stahles, wie beispielsweise die chemische Zusammensetzung⁵⁾ 9) bis ¹⁴⁾, die Gefügeausbildung³⁾ 10) ¹⁵⁾ ¹⁶⁾ und die Festigkeitskennwerte³⁾ ¹⁷⁾. Aus der Wechselwirkung zwischen diesen Größen und der Ausbildung der Zinkschicht sowie der Eisen-Zink-Legierungsschicht resultiert die Güte der Zinküberzüge.

Wesentlich für die Zinkhaftung ist ferner die Rauheit des Haftgrundes⁴⁾ ¹⁵⁾ ¹⁷⁾. Gebeizte Stahldrähte weisen Oberflächenriefen auf, deren Form in erster Linie vom Ziehvorgang und der dabei entstandenen Faserstruktur des Gefüges vorbestimmt wird. Beim Beizen eines Drahtes mit perlitisch-ferritischem Gefüge und zeilenförmiger Ausrichtung des Perlits im ferritischen Grundgefüge werden die ferritischen Gefügebereiche selektiv angegriffen. Dies erklärt die Beizfreudigkeit der höher kohlenstoffhaltigen gegenüber den kohlenstoffarmen Stählen¹⁵⁾. Beim vollperlitischen Werkstoff ist demnach ein insgesamt stärkerer Beizangriff und ein anderer Rauheitscharakter als bei kohlenstoffarmen Stählen zu erwarten. Es wird auch die Ansicht vertreten, daß die Rauheit des Stahluntergrundes die Zusammensetzung der Eisen-Zink-Legierungsschicht beeinflusst, dies ist jedoch schwer vorstellbar.

Die Überprüfung der Zinkhaftung erfolgt in der Regel mit Rücksicht auf die Weiterverarbeitung durch den Wickelversuch¹⁸⁾. Die hohe Biegespannung in der Zinkschicht führt dabei nach Überschreiten der Dehnbarkeit der Gesamtzinkschicht zum Aufreißen des Zinküberzuges. Haftet die Legierungsschicht auf der Stahloberfläche gut, so erfolgt kein Abheben oder Absplittern. Die Trennung erfolgt in der Regel an der Grenzfläche Stahl-Legierungsschicht⁹⁾ ¹⁰⁾. Es wird aber auch gelegentlich angenommen, daß sich die Reinzink- von der Legierungsschicht abhebt. Dies wird sicherlich dann der Fall sein, wenn die Haftfestigkeit zwischen Legierungsschicht und Stahluntergrund hoch ist.

Der vorliegende Beitrag beschäftigt sich einerseits mit dem Zusammenhang zwischen der Haftung des Zinküberzuges und der Oberflächenbeschaffenheit der Drähte und andererseits mit den Eigenschaften feuerverzinkter Stahldrähte aus Sauerstoffaufblasstählen.

Versuchsdurchführung

Die Stähle wurden nach dem Sauerstoffaufblasverfahren aus phosphorarmem Roheisen erschmolzen. Entsprechend

Tafel 1. Chemische Zusammensetzung der Stähle

Stahl	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% N	% Algen.
A	0,05	0,02	0,32	0,011	0,012	0,002	0,013
B	0,13	0,24	0,63	0,023	0,021	0,006	0,025
C	0,53	0,22	0,60	0,020	0,011	—	—

dem Ziel, den Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung des Stahles und der Zinkhaftung zu überprüfen, wurden drei Stahlsorten mit unterschiedlichem Kohlenstoff- und Siliciumgehalt gewählt (Tafel 1):

- Stahl A mit niedrigem Kohlenstoffgehalt, unberuhigt,
- Stahl B mit mittlerem Kohlenstoffgehalt, mit Aluminium und Silicium vollberuhigt,
- Stahl C mit hohem Kohlenstoffgehalt, mit Silicium vollberuhigt (Walzdraht mit geregelter Abkühlung).

¹⁾ Nünninghoff, R.: Stahl u. Eisen 86 (1966) S. 1300/13.

²⁾ Grubitsch, H.: Stahl u. Eisen 51 (1931) S. 1113/16.

³⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 86 (1966) S. 1732/41.

⁴⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 78 (1958) S. 1456/62.

⁵⁾ Bablik, H., I. Krystof u. F. Götzke: 6. Internationale Verzinkertagung, Inter-laken 1961. S. 81/99.

⁶⁾ Horstmann, D.: Metall 10 (1956) S. 701/08.

⁷⁾ Radeker, W., u. R. Haarmann: Stahl u. Eisen 59 (1939) S. 1217/27.

⁸⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 80 (1960) S. 1531/40.

⁹⁾ Hubackova, J., u. O. Blahoz: Sb. Ved. Praei Vysoke Skoly Banske Ostrave 10 (1964) S. 301/10.

¹⁰⁾ Bablik, H.: Metalloberfläche, Ausg. A, 3 (1949) S. 105/10.

¹¹⁾ Grubitsch, H., u. F. Brückner: Korr. u. Metallsch. 14 (1938) S. 345/49.

¹²⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 79 (1959) S. 1002/05.

¹³⁾ DIN 51215. Ausg. Juli 1968.

Stahl A liegt im Aluminiumgehalt für einen unberuhigten Stahl zwar sehr hoch, jedoch war für die Versuche keine andere Schmelze verfügbar. Wesentlich ist, daß der Werkstoff B im Kohlenstoffgehalt zwischen den beiden anderen liegt, dagegen den gleichen Siliciumgehalt wie Werkstoff C aufweist.

Bild 1 zeigt den Versuchsplan. Ein Teil des Drahtes wurde unmittelbar an die Endabmessung von 2,15 mm

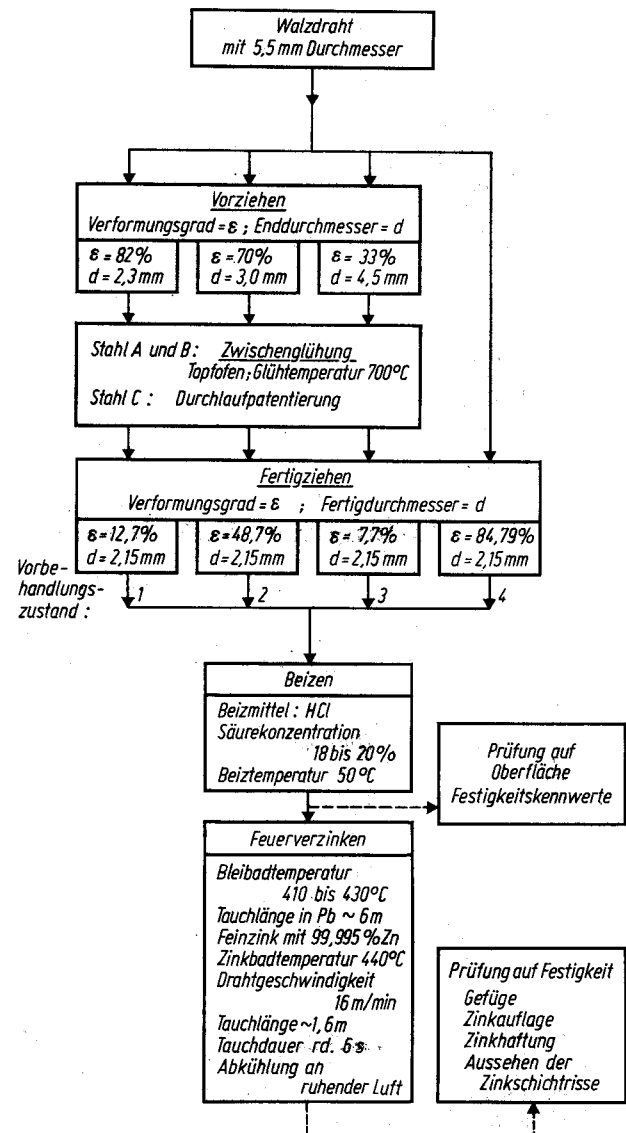


Bild 1. Versuchsplan

gezogen, bei einem Teil des Drahtes wurde jedoch nach unterschiedlichen Verformungsgraden beim Vorziehen eine Zwischenglühung eingeschaltet. Auf diese Weise sollte geklärt werden, ob die Festigkeitskennwerte oder das Gefüge des Stahles die dominierende Einflußgröße für die Zinkhaftung sind, ohne daß der Drahtdurchmesser als eine weitere mögliche Einflußgröße hinzukommt.

Bild 1 gibt weiterhin Aufschluß über die Drahtprüfungen. Die Zinkhaftung wurde anhand des allgemein üblichen Wickelversuches¹⁸⁾ sowie durch Torsions- und Biegeversuche überprüft. Das Bruchverhalten der Verzinkung wurde mit dem Elektronenrastermikroskop untersucht. Die Zusammensetzung der Legierungsschicht wurde mit einer Mikrosonde ermittelt; hierüber wurde bereits berichtet¹⁹⁾.

¹⁹⁾ Funke, P., H. Ahlborn u. Chr. Pavlidis: Mitt.-Bl. Techn. Univ. Clausthal Nr. 28. 1972. S. 2/8.

Versuchsergebnisse

Mechanische Eigenschaften

Bild 2 zeigt die mechanischen Eigenschaften des Drahtes vor und nach dem Verzinken. Durch das kurzzeitige Anlassen beim Verzinken werden Zugfestigkeit und Streckgrenzen geringfügig herabgesetzt, während die Bruchdehnung erhöht

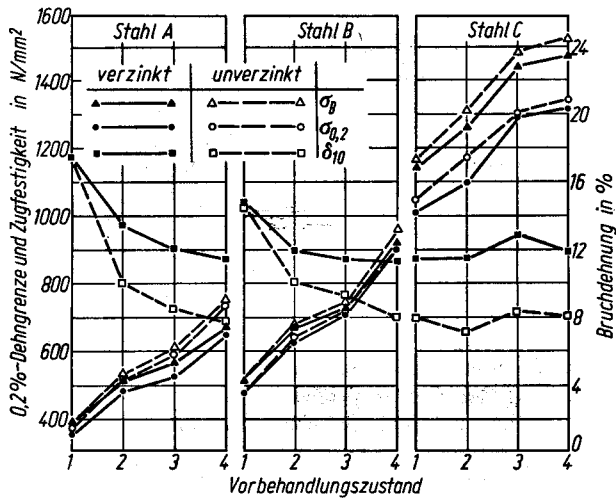


Bild 2. Mechanische Eigenschaften der untersuchten Stahldrähte vor und nach dem Feuerverzinken

wird. Dieses Verhalten ist aus der Betriebserfahrung und verschiedenen Untersuchungen her bekannt.

Erreichte Zinkauflagen

Bild 3 zeigt die niedrigsten und höchsten Werte sowie die Mittelwerte der Zinkauflage, die auf einer Drahtlänge von rd. 500 m in Abständen von 50 m ermittelt wurden. Sämtliche Drähte wurden gleichzeitig in parallelen Adern ver-

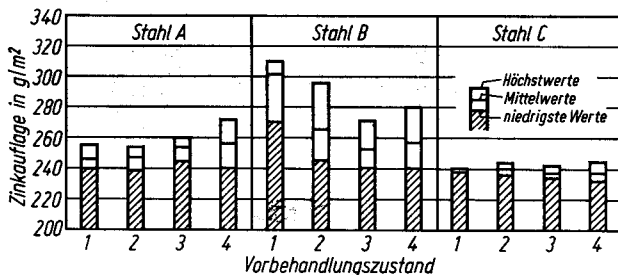


Bild 3. Zinkauflagen der untersuchten Stahldrähte

zinkt, um den Einfluß unterschiedlicher Betriebsbedingungen auszuschalten.

Zinkhaftung

Zunächst wurde das Rißaussehen und die Rißanfälligkeit der Zinküberzüge auf den verschiedenen Stählen bei der Wickelprobe verglichen. Hierfür wurde bei der makroskopischen Beurteilung der gewickelten Proben, um die Auswertung zu präzisieren, von den üblichen Bezeichnungen der Güte der Zinkoberfläche „sehr gut“, „gut“ oder „schlecht“ abgesehen. Statt dessen wurden die Kristallite gezählt und die angerissenen Kristallite in Prozent ausgedrückt als „Rißanfälligkeit“ bezeichnet. Die Ergeb-

Tafel 2. Rißanfälligkeit des Zinküberzuges

Stahl	Vor- behandlungs- zustand	Rißanfälligkeit			Rißbeurteilung
		Dorndurchmesser			
		3 × d	2 × d	1 × d	
A	1.	50 bis 60	60 bis 70	100	sehr grobe Brüche, senkrecht zur Drahtachse verlaufend
	2.	50	60 bis 70	90	
	3.	50	100	100	
	4.	50	60	60 bis 80	
B	1.	10	50 bis 70	60 bis 80	vereinzelt grobe und überwiegend feine Risse feine Risse
	2.	30 bis 50	50 bis 60	70 bis 80	
	3.	10	30 bis 50	50 bis 70	
	4.	—	—	20	
C	1.	20	30	50	} mittelfeine Risse sehr feine Risse fast rißfrei
	2.	20	30	50	
	3.	—	—	50	
	4.	—	—	—	

nisse sind in Tafel 2 wiedergegeben. Unabhängig vom Vorbehandlungszustand weist der Draht aus dem Stahl A durchweg eine mangelhafte Zinkhaftung auf. Grobe Anrisse und „Schuppen“ treten bereits bei einem Wickeldurchmesser von 3 × dem Drahtdurchmesser d auf. Auffallend ist dabei, daß die Brüche nur in bestimmten Kristalliten auftreten (Bild 4a) und senkrecht zur Drahtachse verlaufen (Bild 4b). Die Verzinkung hebt sich dabei fast vollständig von der Drahtoberfläche ab. Die Drähte aus Stahl B, insbesondere die der 4. Vorbehandlung, zeigen eine relativ gute Zinkhaftung. Die Bruchfläche bei diesem Stahl steht, wie Bild 4c zeigt, in Zusammenhang mit der Orientierung der Zinkkristallite. Dem Stahl C ist die beste Zinkhaftung eigen; die Drähte sämtlicher Vorbehandlungen sind gleichermaßen wickelfest. Erst

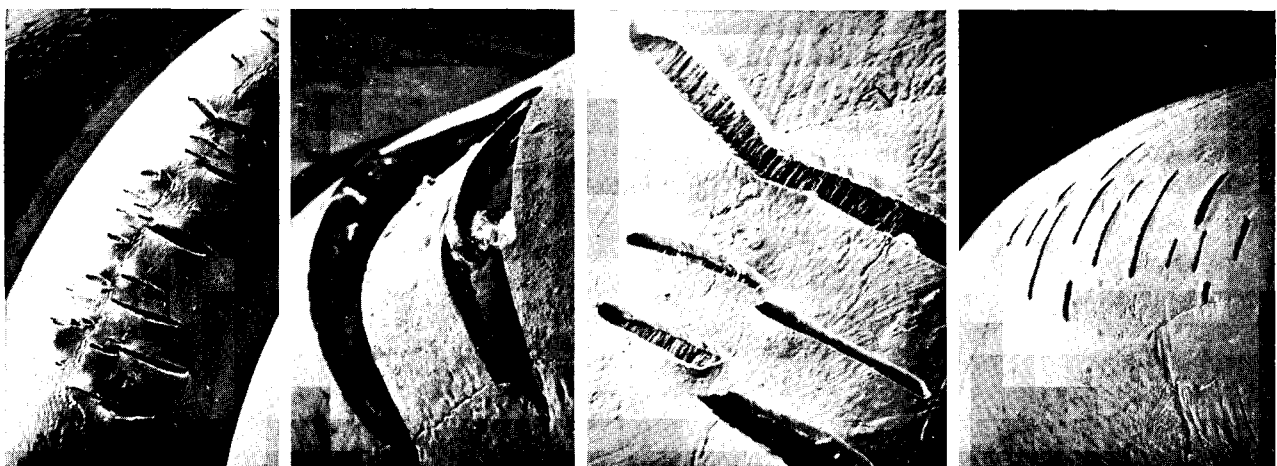


Bild 4. Anrisse in der Zinkschicht

a) Stahl A:
3. Vorbehandlung;
Dorndurchmesser 3 d;
Örtliche grobe Anrisse
(rd. 15:1, Original 25:1)

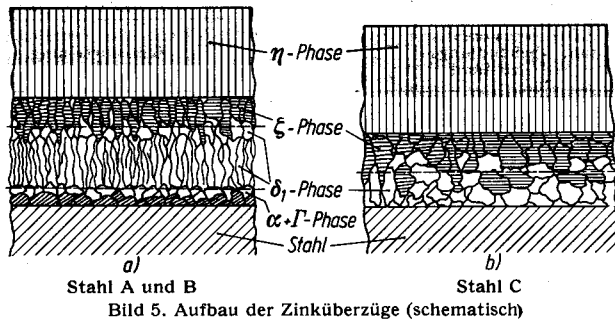
b) Stahl A:
3. Vorbehandlung;
Dorndurchmesser 2 d;
Anrisse senkrecht zur Drahtachse in der sich abhebenden Zinkschicht
(rd. 70:1, Original 110:1)

c) Stahl B:
3. Vorbehandlung;
Rißverlauf in zwei benachbarten Zinkkristallen
(rd. 60:1, Original 100:1)

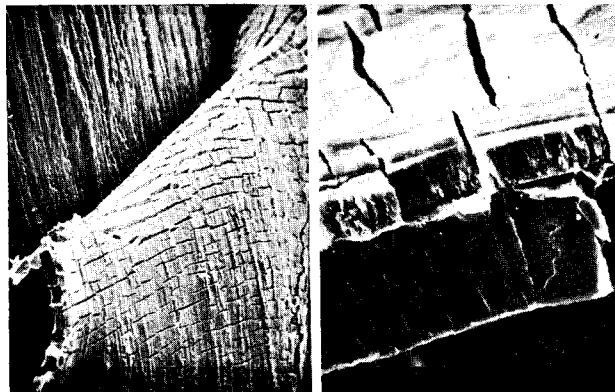
d) Stahl C:
3. Vorbehandlung;
Dorndurchmesser 1 d;
feine Anrisse
(rd. 30:1, Original 10:1)

bei höherer Vergrößerung stellt man fest, daß die Proben mit dem kleinsten Wickeldorndurchmesser etwa 50% feine bis feinste Anrisse aufweisen. Wie aus *Bild 4d* hervorgeht, treten die Anrisse hierbei ebenfalls innerhalb bestimmter Kristallite auf und sind orientierungsabhängig. Eindeutige Überlegenheit weist der Draht der 4. Vorbehandlung auf. In keinem Fall hat sich bei diesem Werkstoff die Verzinkung abgehoben.

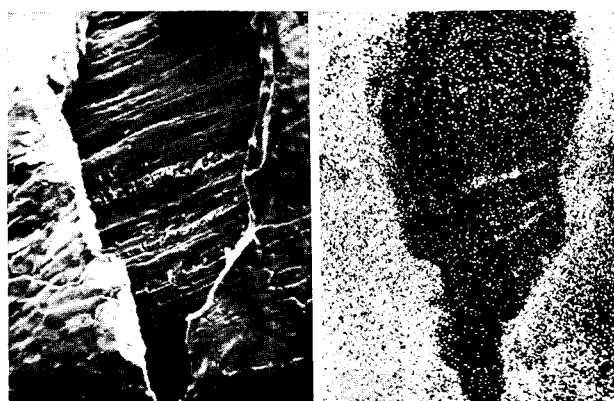
Es stellt sich die Frage, welcher Zusammenhang zwischen dem Aufbau der Eisen-Zink-Legierungsschicht und den Anrissen besteht. Den grundsätzlichen Aufbau der Zinkschichten beim Feuerverzinken zeigt die schematische Darstellung im *Bild 5*¹⁹⁾. Rasterelektronen-



a) Stahl A und B
b) Stahl C
Bild 5. Aufbau der Zinküberzüge (schematisch)



a) Stahl A:
Beim Wickeln vom Stahl
abgehobene Schuppe
(rd. 29:1, Original 55:1)
b) Bruchfläche mit Trennungen
in der Reinzink- und der
Legierungsschicht
(rd. 290:1, Original 550:1)



c) Stahl A:
Rasterelektronenoptische
Aufnahme der freigelegten
Stahloberfläche
(rd. 110:1, Original 210:1)
d) Stahl A:
Mikrosondenaufnahme der
Zinkspuren auf der freigelegten
Stahloberfläche

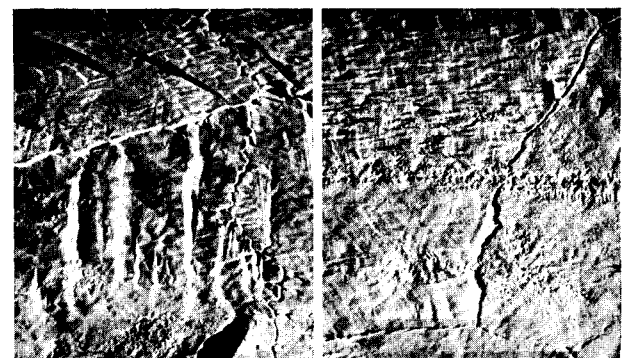
Bild 6. Zur Lage der Trennflächen innerhalb der Eisen-Zink-Legierungsschicht

optische Untersuchungen an den beim Wickeln der Drahtproben aus dem Stahl A entstandenen „Schuppen“ (*Bild 6a*) ergaben, daß die Trennung ausschließlich in der Grenzfläche zwischen Stahl und Legierungsschicht erfolgt. *Bild 6c* zeigt die Zinkverteilung auf einer von der Verzinkung frei gewordenen Oberfläche. Überraschenderweise ist die Stahlober-

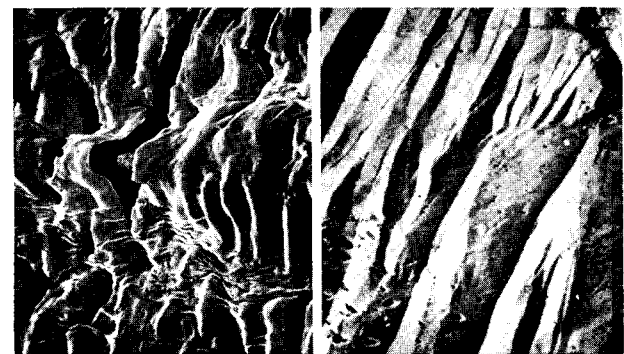
fläche frei von Zink (*Bild 6d*), mit Ausnahme einiger Rillen, die Zinkreste enthalten. Daraus kann gefolgert werden, daß zwischen Stahl und Zink keine metallischen Bindungen, wie sie von Diffusionszonen anderer Metallkombinationen bekannt sind, vorliegen. *Bild 6b* zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus dem *Bild 6a*. Daraus geht hervor, daß die Risse in der Legierungsschicht senkrecht zur Drahtachse verlaufen, während die verschiedenen Phasen fest zusammenhalten. Zwischen der Legierungsschicht und der Reinzinkschicht sind auch Trennungen vorhanden, so daß angenommen werden kann, daß diese Grenzfläche die nächst niedrigere Scherfestigkeit aufweist.

Um die Haftung der Zinküberzüge näher zu untersuchen, wurden im weiteren verzinkte Drähte der 3. Vorbehandlung auf Zug und Torsion beansprucht. Hierfür wurden Stahl A mit der schlechtesten und Stahl C mit der besten Zinkhaftung ausgewählt.

Durch eine Reckung des Drahtes um 2% entstehen im Zinküberzug des Stahles A feine Anrisse (*Bild 7a*) mit einer 45°-Orientierung zur Beanspruchungsrichtung. Die Verzinkung des Stahles C blieb bei dieser Beanspruchung unbeschädigt (*Bild 7b*). Bei einer Dehnung der Drähte um



a) Stahl A:
Dehnung um 2%;
feinste Anrisse
(rd. 55:1, Original 100:1)
b) Stahl C:
Dehnung um 2%;
keine Rißbildung



c) Stahl A:
Dehnung um 20%;
stark aufgerissene Zinkschicht
(rd. 110:1, Original 200:1)
d) Stahl C:
Dehnung um 25%;
keine Rißbildung
(rd. 260:1, Original 500:1)

Bild 7. Verhalten des Zinküberzuges beim Dehnen des Drahtes

20 bis 25% reißt die Zinkschicht auf Stahl A stark auf (*Bild 7c*), während sie beim Stahl C trotz starker Verformung des Zinks noch unversehrt bleibt (*Bild 7d*). Das Aussehen der Oberfläche im *Bild 7c* deutet darauf hin, daß diese Beanspruchung zu einer Zertrümmerung der Diffusionszone führt, während die darüber liegende Reinzinkschicht eine höhere Duktilität aufweist.

Die Zinkschicht eines Drahtes aus dem Stahl A, der kurz oberhalb der Streckgrenze beansprucht wurde, weist in der Legierungsschicht zahlreiche Risse auf, die größtenteils senkrecht zur Kraftangriffsrichtung und teilweise unter einem Winkel zwischen 45° und 60° dazu verlaufen (*Bild 8*).

Dies beweist das sehr niedrige Formänderungsvermögen der Legierungsschicht. Beim Stahl C gelang es nicht, die Zinkschicht abzuheben, so daß über das Verhalten der aus eisenarmen Phasen bestehenden Diffusionszone nichts Näheres gesagt werden kann.

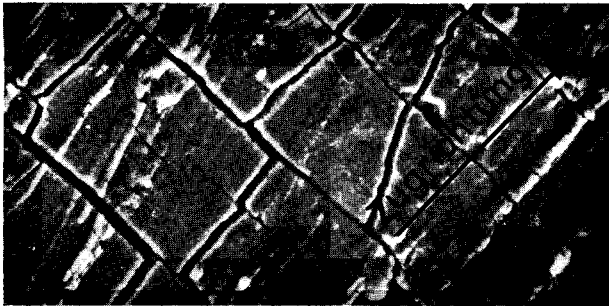
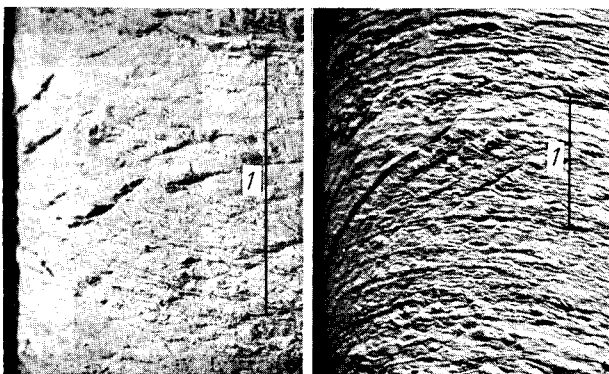


Bild 8. Aussehen der Unterseite der abgehobenen Zinkschicht nach dem Recken des Stahles A bis kurz über die Streckgrenze (500:1)

Werden schließlich die verzinkten Drähte auf Torsion beansprucht, so erweisen sich die Zinkschichten auf beiden Stählen als fest haftend. In der Zinkschicht des Stahles A entstehen schon nach 10 bis 15 Windungen innerhalb bestimmter Kristallite Gleitbrüche (Bild 9a), während sie beim Stahl C erst nach höheren Verwindenzahlen auftreten (Bild 9b).

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Aussage der verschiedenen Prüfungen des Zinküberzuges unterschiedlich ist. Die schärfsten Bedingungen zur Überprüfung der Zinkhaftung feuerverzinkter Stahldrähte sind beim Wickelversuch gegeben. Zug- und Torsionsbeanspruchungen bieten hingegen die Möglichkeit, die Wirkung der Beschaffenheit



a) Stahl A: Verwindenzahl 15 b) Stahl C: Verwindenzahl 25
Bild 9. Gleitbrüche im Zinküberzug bei der Verwindprüfung
(55:1, Original 90:1)
1: gestrecktes Reinzinkkristall

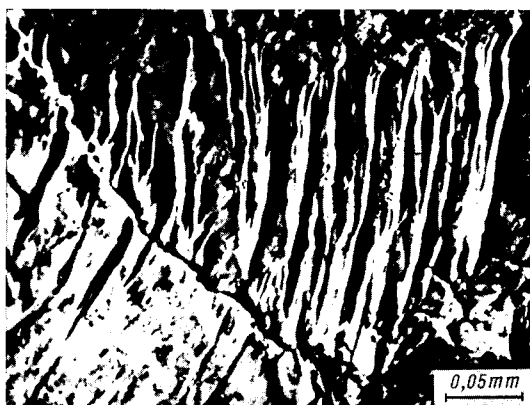


Bild 10. Anisotropie der Zugfestigkeit und Bruchdehnung der Zinkkristalle [nach H. Bablik¹⁰⁾]

des Haftgrundes sowie das Verformungsverhalten der Zinküberzüge genauer zu studieren, da die Überzüge stärker beansprucht werden können, ehe sie sich von der Stahloberfläche abheben.

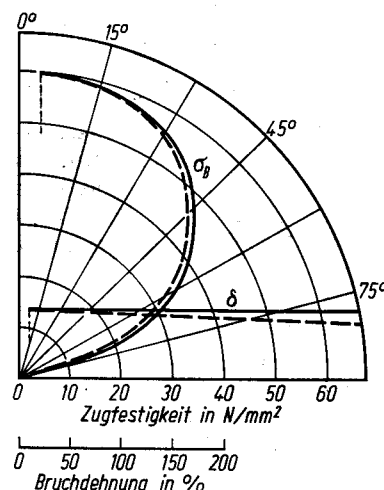
Deutung der Versuchsergebnisse und Schlußfolgerungen

Aus diesen Untersuchungen ergeben sich folgende Erkenntnisse:

1. Die Zinkhaftung wird durch einen höheren Kohlenstoffgehalt im Stahldraht deutlich verbessert. Geringe Unterschiede, wie sie zwischen den Stählen A und B vorliegen, machen sich auf die Zinkhaftung weniger bemerkbar.
2. Silicium als Beruhigungselement hat nach diesen Untersuchungen keine verbessernde Wirkung auf die Zinkhaftung. Der Nachweis wird durch den Vergleich der Stähle B und C erbracht: Beide Werkstoffe enthalten Silicium in der gleichen Größenordnung, die Drähte aus dem Stahl B sind aber keinesfalls wickelfest. Seine etwas bessere Zinkhaftung gegenüber dem Stahl A kann dem etwas höheren Kohlenstoffgehalt zugeschrieben werden.
3. Die beste Zinkhaftung weisen ganz allgemein die Drähte mit der höchsten Endverformung (4. Vorbehandlung), besonders bei den Stählen B und C, auf. Möglicherweise ist dieses Verhalten auf das Fehlen der Zwischenglühlung vor dem Fertigziehen des Stahldrahtes zurückzuführen; denn die übrigen Vorbehandlungen zeigen keinen Einfluß, obwohl sie durch stark unterschiedliche Verformungsgrade und Festigkeitskennwerte gekennzeichnet sind. Eine direkte Beeinflussung der Zinkhaftung durch die Festigkeit des verzinkten Drahtes ist demnach nicht festzustellen.
4. Die Größe der Zinkkristalle auf der Oberfläche der Stähle A und B liegt mit einem Durchmesser zwischen 0,8 mm und 1,5 mm im Mittel doppelt so hoch wie die des Stahles C.
5. Die Anrisse in der Zinkschicht des Stahles C bleiben bei den drei Beanspruchungsarten innerhalb bestimmter Zinkkristalle und sind meist sehr fein. Die Zinkschichten der Stähle A und B weisen dagegen grobe Anrisse auf, die darüber hinaus häufig von einem Kristall zum anderen übergehen.

Die Tatsache, daß bei mechanischer Beanspruchung nur bestimmte Kristallite aufreißen, ist in der orientierungsbedingten Anisotropie der Dehnung und der Zugfestigkeit des Zinks begründet. Untersuchungen an Zinkeinkristallen^{10) 20)} haben ergeben, daß die Dehnung parallel zur hexagonalen Basis des Zinks über 150% betragen kann. Sie fällt, wie aus Bild 10 ersichtlich ist, mit der Orientierungs-

¹⁰⁾ Schmid, E., u. G. Wassermann: Z. Metallkde. 23 (1931) S. 87/90.



änderung kontinuierlich ab und beträgt in der 90°-Richtung weniger als 1%. Entsprechend steigt die Zugfestigkeit von einigen Zehnteln auf 60 bis 70 N/mm² an.

Dies bedeutet, übertragen auf die Verhältnisse dieser Untersuchung, daß die Kristalle mit ungünstiger Orientierung ein relativ geringes Dehnungsvermögen aufweisen. Daher reißen diese Kristalle beim Strecken der Zinkschicht vorzeitig auf. In die Kategorie dieser Brüche sind die feinen und feinsten Anrisse, die in *Tafel 2* enthalten sind, einzuordnen.

Die Rißlänge ist abhängig von der Größe der Zinkkristalle. Liegen außerdem im beanspruchten Bereich mehrere Kristalle mit annähernd gleicher Orientierung vor, so kann der Anriß von einem Kristall in den anderen übergehen, wie es *Bild 4c* gezeigt hat. Die Folge ist, daß die Verzinkung nicht mehr von der Reinzinkschicht zusammengehalten wird; sie hebt sich bei ungenügender Haftung der Legierungsschicht von der Stahloberfläche ab, wie dies bei den Stählen A und B der Fall ist. Maßgebend für den Zusammenhang der Zinküberzüge ist demnach das Verformungsvermögen der Reinzinkkristalle immer dann, wenn die Zinkhaftung über die Verzahnung des Haftgrundes nicht gewährleistet ist.

Da von der Zinkschicht keine Kräfte übertragen werden müssen, sind die Festigkeitswerte des Zinks von untergeordneter Bedeutung.

Wichtig für die Zinkhaftung ist jedoch die Rauheit des Stahluntergrundes. Die unverzinkte Drahtoberfläche



a) Stahl A: 3. Vorbehandlung b) Stahl C: 3. Vorbehandlung
Bild 11. Rasterelektronenoptische Aufnahmen der gebeizten Drahtoberfläche (200:1)

wird beim Beizen, bedingt durch die chemische Zusammensetzung sowie die thermische und mechanische Vorbehandlung des Stahles, unterschiedlich angegriffen. Diese Verhältnisse prägen den Rauheitscharakter der Drahtoberfläche, der mit Hilfe der elektronenrastermikroskopischen Untersuchung beschrieben werden kann. Während der unberuhigte und der vollberuhigte Stahl mit dem niedrigen Kohlenstoffgehalt beim Beizen örtlich nur schwach angegriffen werden (*Bild 11a*), erfolgt beim beruhigten Stahl mit verhältnismäßig hohem perlitischen Gefügeanteil ein scheinbar stärkerer Angriff und eine nahezu vollständige Abtragung der Ziehoberfläche (*Bild 11b*). Offensichtlich sind die Gefügeinhomogenitäten die Ursache für den ungleichmäßigen Angriff und die daraus resultierende bessere Zinkhaftung. Eine stark aufgerauhte Oberfläche mit unregelmäßiger Struktur bietet sicherlich der Verzinkung bessere Verzahnungsmöglichkeiten. Enthält ferner die Eisen-Zink-Legierungsschicht nur eisenarme Phasen, so ist eine weitere Begünstigung der Zinkhaftung über das Formänderungsvermögen der Gesamtzinkschicht gegeben. Beide Forderungen sind in dem Stahl mit dem höchsten Kohlenstoffgehalt erfüllt¹⁹⁾. Aus diesen Gründen sind die Anrisse sehr fein, und der Zinküberzug hebt sich von der Drahtoberfläche nicht ab.

Im Gegensatz hierzu sind die Drähte aus den Stählen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt mit sämtlichen nega-

tiven Einflußgrößen behaftet. Erstens weisen sie einen für die Haftung ungünstigen Rauheitscharakter auf, zweitens enthalten ihre Diffusionszonen in der stahlnahen Schicht die spröde Γ -Phase¹⁹⁾, und schließlich sind die Kristalle der Reinzinkschicht sehr groß. Die beiden erstgenannten Eigenschaften beeinträchtigen die Haftung der Legierungsschicht auf der Stahloberfläche, die letzte den Zusammenhang der Zinkschicht bei mechanischer Beanspruchung. Da der Verzinkung nur eine korrosionsschützende Wirkung zukommt, erfüllt sie ihre Aufgabe jedoch, wenn die Reinzinkschicht ohne Bruch der Beanspruchung widersteht, auch dann, wenn die darunter liegende Diffusionszone nicht auf der Stahloberfläche haftet.

Neue Untersuchungen²¹⁾ haben ergeben, daß die Verzahnungswirkung der Stahloberfläche bei einem grob-



1 FeZn-Legierungsschicht; 2 Perlitlamellen; 3 Stahl C 45
Bild 12. Rasterelektronenoptische Aufnahmen der Grenzschicht zwischen einem perlitischen Stahl und der Eisen-Zink-Legierungsschicht²¹⁾ (rd. 500:1)

lamellaren perlitischen Gefüge durch die Reaktion des Zinks mit dem Ferrit zwischen den Perlitlamellen unterstützt wird. Im *Bild 12* ist ein Ausschnitt aus der Grenzschicht Stahl/Eisen-Zink-Legierungsschicht gezeigt. Die Zementitlamellen sind in der Legierungsschicht verankert. Scherversuche ergaben, daß diesem Umstand die erhöhte Scherfestigkeit zwischen dem Stahlgrund und der Legierungsschicht zugeschrieben werden muß.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß die Stahldrähte Bund C nach den Maßstäben der betriebsüblichen visuellen Beurteilung der Wickelprobe einwandfrei waren und daß ihre Verarbeitung und ihr Gebrauchsverhalten den üblichen Bedingungen entsprachen. Dies bedeutet, daß auch der kohlenstoffarme Stahl B den Forderungen entsprach, die an verzinkte Stahldrähte dieser Art gestellt werden. Stahl A hingegen, der nur für diese Versuche eingesetzt wurde, zeigte erwartungsgemäß auch bei der betrieblichen Wickelprobe eine ungenügende Zinkhaftung. Die in den vorliegenden Untersuchungen vorwiegend elektronenrastermikroskopisch ermittelten Unterschiede in der Haftfestigkeit der Zinküberzüge sind nicht unmittelbar auf die Beurteilung des Drahtes in der Fertigung zu übertragen; sie haben jedoch Aufschluß geliefert über den Mechanismus der Zinkhaftung, der, wie auch die Betriebserfahrungen bestätigen, je nach chemischer Zusammensetzung unterschiedlich ist.

* * *

²¹⁾ Maris, J.: Dipl.-Arb. Techn. Univ. Clausthal (1972).

Der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e. V., Köln, sei auch an dieser Stelle für die Bereitstellung der Mittel zu der Untersuchung gedankt.

Für die Durchführung der Betriebsversuche sei weiterhin der Westfälischen Union AG in Hamm und für die elektronenrastermikroskopischen Untersuchungen Herrn Bodo Böhlken bei der Allianz-Technik in München gedankt.

Zusammenfassung

Aus drei nach dem Sauerstoffaufblasverfahren aus phosphorarmem Roheisen erschmolzenen Stählen, nämlich aus einem unberuhigten Stahl mit niedrigem Kohlenstoffgehalt, aus einem mit Aluminium und Silicium beruhigten Stahl mit mittlerem Kohlenstoffgehalt und aus einem mit Silicium beruhigten Stahl mit hohem Kohlenstoffgehalt wurden Drähte mit unterschiedlichen Verformungsgraden vorgezogen, zwischengeglüht und dann an den gleichen Enddurchmesser fertiggezogen. Anschließend wurden alle Drähte gebeizt und im Durchlauf feuerverzinkt, um einerseits den Zusammenhang zwischen der Haftung des Zinküberzuges und der Oberflächenbeschaffenheit der Drähte und andererseits den Einfluß der Stahleigenschaften auf die Zinkhaftung zu untersuchen.

Hierfür wurden vor und nach dem Verzinken die mechanischen Eigenschaften der Drähte und die Zinkauflagen bestimmt. Das Bruchverhalten und die Haftung der Zinküberzüge wurde mit dem Wickelversuch sowie bei Zug- und Torsionsbeanspruchung ermittelt. Das Aussehen der Trennungen in der Zinkschicht wurde mit elektronenrastermikroskopischen Aufnahmen untersucht.

Die Versuche zeigen, daß die Haftung der Zinküberzüge auf den Stahldrähten lediglich dadurch zustande kommt, daß die Eisen-Zink-Legierungsschicht durch die Verzahnungswirkung der aufgerauhten Stahloberfläche festgehalten wird. Eine gute Haftung ist dann vorhanden, wenn die Stahloberfläche rauh ist.

Eine rißfreie Verformung des Zinküberzuges wird weiterhin begünstigt, wenn die spröde Eisen-Zink-Legierungsschicht fehlt und wenn die Orientierung des Zinkkristalles so ist, daß Beanspruchungsrichtung und Richtung der größten Dehnbarkeit zusammenfallen.

Die Anrisse beginnen innerhalb einzelner ungünstig orientierter Zinkkristalle. Die Ausbreitung der Risse wird um so schneller begrenzt, je kleiner die Zinkkorngröße ist.

Stähle mit hohem Kohlenstoffgehalt werden beim Beizen durch den selektiven Angriff der Beizsäure auf Ferrit und Perlit stark aufgerauht. Gleichzeitig enthält die Eisen-Zink-Legierungsschicht nur eisenarme Phasen; die Zinkschicht selbst wird feinkörnig. Alle drei Einflußgrößen führen zu einer guten Zinkhaftung.

Im Gegensatz hierzu weisen Drähte aus Stählen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt eine glatte Oberfläche auf, enthalten in der Eisen-Zink-Legierungsschicht die spröde eisenreiche Γ -Phase und bilden große Reinzinkkristalle. Diese drei Einflüsse beeinträchtigen die Haftung der Legierungsschicht und den Zusammenhalt der Zinkschicht bei mechanischer Beanspruchung.

Ein direkter Einfluß der Zugfestigkeit des Stahldrahtes, des Siliciumgehaltes des Stahles und des Verformungsgrades beim Ziehen auf die Zinkhaftung war bei diesen Versuchen nicht festzustellen.