

# Untersuchungen zum Einfluss der Legierungselemente **Pb, Bi, Sn** und **Al** auf die Kesselstandzeit beim Feuerverzinken

Dr. Jürgen Triebert

[juergen.triebert@iks-dresden.de](mailto:juergen.triebert@iks-dresden.de)

Theresa Klein

[theresa.klein@iks-dresden.de](mailto:theresa.klein@iks-dresden.de)



Institut für  
Korrosionsschutz  
Dresden GmbH

GAV-Forschungskolloquium 2023

Pb-freie, Bi-Sn-Al-haltige Zinkschmelzen und Kesselstandzeiten

Folie 1

Theresa Klein  
Dr. Jürgen Triebert

## Ausbildung intermetallischer Fe-Zn-Phasen an den Kesselwänden



Abb. 1: Kessel nach 10 Jahren Betrieb; Die Fe-Zn-Phasen reißen während des Abkühlens aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten von Stahl und Hartzink



Abb. 2: Kessel nach 18 Jahren Betrieb, Restwandstärke noch ca. 40 mm

# Alternativen zum Pb in Zinkschmelzen

- 1. Verzinken in unlegierten Zinkschmelzen** (max. geringe Mengen Al und Ni)
  - Hohe Oberflächenspannung des Zinkbades
  - Schlechte Benetzung der zu verzinkenden Teile
  - Bei schwieriger Oberflächenvorbereitung (Rauigkeit, Zunderreste...) ggf. Verzinkungsprobleme
  - Wesentlich höherer Aufwand für die Vorbehandlung der zu verzinkenden Teile (Entfettung, Beizen, Flussmittelbehandlung)
- 2. Zur besseren Benetzung der Teile Ersetzen des Pb in den Zinkbädern durch Bi oder Bi + Sn**



# Bisherige Unsicherheiten / Beschränkungen beim Bi-/Sn-Einsatz

- **Bi und Sn fördern in höheren Konzentrationen LME** (auch Pb), daher Obergrenze in DAST-RiLi 022 für tragende Bauteile bei 0,15 Ma-% Bi und 0,1 Ma-% Sn (Zinkbadklasse 1)
- Theorie des IKS Dresden /W. D. Schulz/ aus der Schadensfallbearbeitung bei Kessel-durchbrüchen:

**Bi- und Sn-haltige Zinkschmelzen** greifen die schützenden Legierungsphasen der Zinkkessel an (v.a. die  $\delta_1$ -Phase) und **führen zu höheren Stahlabtragsraten, verminderten Kesselstandzeiten bzw. sogar zu Kesseldurchbrüchen**

*Quelle /W. D. Schulz/: Wolf-Dieter Schulz, Marc Thiele: „Feuerverzinken von Stückgut - Die Schichtbildung in Theorie und Praxis“, Eugen G. Leuze Verlag KG, Bad Saulgau, 2. Auflage 2012*



# Dazu drei IKS-Forschungsprojekte

## Entwicklung Stückverzinkungsverfahren mit folgenden Eckpunkten:

- Eliminierung von Pb aus den Zinkbädern und Ersatz durch Bi und ggf. Sn
- Gewährleistung ausreichender Kesselstandzeiten

## Zentrale Fragestellung der FuE-Projekte:

- Greifen Bi oder Sn oder Bi + Sn (+ Al) tatsächlich die schützenden Fe-Zn-Legierungsphasen der Zinkkessel an und verkürzen deren Standzeit?



INNO-KOM



Reg.-Nr.: MF 140110

Reg.-Nr.: MF 190078

# Wahl der Versuchsparameter

- **Auslagerung von Stahlproben aus Kesselstahl in unterschiedlich legierten Zinkschmelzen und Ermittlung der Stahlabtragsraten über die Zeit:**
  - Tauchdauer pro Versuch : 8 – 10 Wochen
  - Probenentnahme: je 2 Stk. nach 4, 6, 8 (und 10) Wochen
  - Temperatur der Zinkschmelzen:
    - $475^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  (Bi-haltige und Bi-Sn-Al-Schmelzen)
    - $468$  und  $480^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  (Sn- und Sn-/Bi-haltige Schmelzen, ausgewählt nach Versuchen von D. Horstmann)

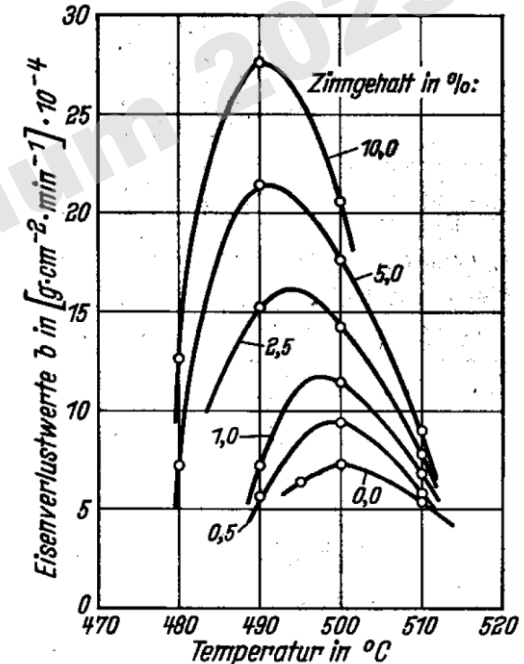


Abb. 3: Quelle /D. Horstmann/: „Der Angriff zinnhaltiger Zinkschmelzen auf Eisen“, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 29. Jahrgang, Heft 6, Juni 1958, S. 397 ff.



Generell wurden eingesetzt:

- Feinzink SHG 99,995%
- Fe-gesättigte Zinkschmelzen (Fe um 0,05 Ma-%)
- 0,05 Ma-% Ni zur Schichtdickenreduktion im Sandelin- und Sebistybereich
- 0,004 Ma-% Al zur Schichtdickenreduktion

Erläuterung der Versuchsschmelzen	Bi		Sn		Sn + Bi			Sn + Bi + Al		
	Bi Ma-%	T °C	Sn Ma-%	T °C	Sn Ma-%	Bi Ma-%	T °C	Sn / Bi Ma-%	Al Ma-%	T °C
Referenzschmelze ohne Bi/Sn/Al	0,0 (0,8 Pb)	475	0,0	468 480	0,0	0,0	468 480	0,0 0,0	0,0	475
Gebräuchliche Schmelzen entsprechend DAST-RiLi 022 (Bi ≤ 0,15%, Sn ≤ 0,1%)	0,15	475			0,1	0,1	468 480	0,1 0,1	0,01	475
Oberhalb DAST-RiLi 022 für nicht tragende Teile; bessere Benetzung	0,25	475	0,2	468 480	0,2	0,2	468 480	0,1 0,1	0,02	475
Leichte Fehler beim Nachlegieren der Schmelze	1,5	475	0,6	468 480	0,6 2,0	0,2 0,2	468 480	0,1 0,1	0,04	475
Schwere Fehler beim Nachlegieren der Schmelze, Schichtung, Aufkonzentrat.	4,5 gesättigt, Bi-Sumpf	475	2,0	468 480	2,0	2,0	468 474 477 480	0,1 0,1	0,5	475



- **Bestimmung des Stahlabtrages**

- Exakte Ermittlung der Maße und Masse der Probekörper vor und nach Auslagerung
- Nach Auslagerung Abbeizen der Zinküberzüge mit Urotropin-inhibierter, 16%-iger Salzsäure (HCl) gemäß DIN EN ISO 1460 und Messung + Wägung der Proben
- Metallografische Querschliffe von ausgewählten Proben

- **Zinkbad-/Probenpflege**

- 3 x pro Woche Hartzinkziehen und Bewegen der Proben in der Schmelze
- Regelmäßige Schmelzeanalysen und ggf. Nachdosierung von Zink und Legierungsmetallen





Abbn. 6 – 8: Forschungs-Verzinkungskessel des IKS Dresden  
Hersteller: Zink Körner, Fassungsvermögen des Korund-Mullit-Tiegels: ca. 30 kg Zink

- **Bi als alleiniger Zinkschmelze-Zusatz führt zu keinem verstärkten Angriff auf die Kesselwand**, auch nicht in höheren Konzentrationen
- Rein Bi-legierte Zinkschmelzen bewirken keine Verkürzung der Standzeit der Verzinkungskessel und erhöhen nicht die Gefahr von Kesseldurchbrüchen
- **Bi ist ein geeigneter Ersatz für Pb in Zinkschmelzen beim Stückverzinken**

# Ergebnisse FuE-Projekt 2 – Legierungselement Sn und Bi + Sn

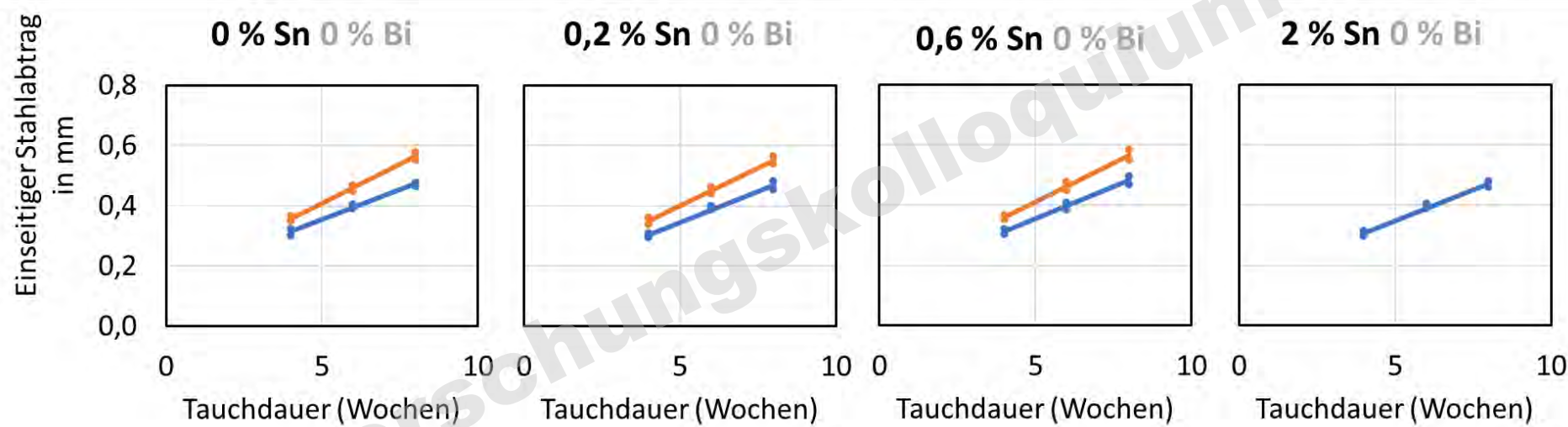
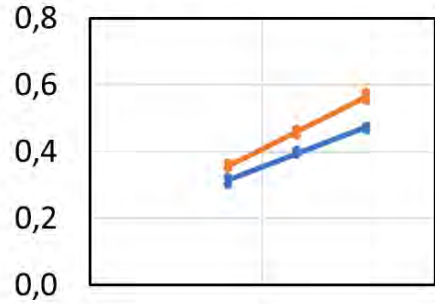


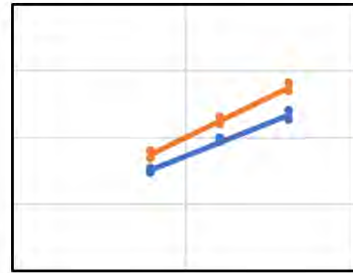
Abb. 9: Einseitiger Abtrag [mm] von Stahlprobekörpern in Sn-haltigen Zinkschmelzen bei 468 bzw. 480 °C; (pro Messpunkt 2 Probekörper, jeweils in x- und y-Richtung gemessen und gemittelt)



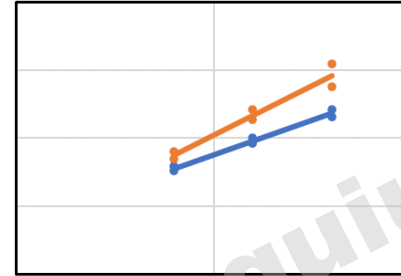
0 % Sn 0 % Bi

0 5 10  
Tauchdauer (Wochen)

0,2 % Sn 0 % Bi

0 5 10  
Tauchdauer (Wochen)

0,1 % Sn + 0,1 % Bi

0 5 10  
Tauchdauer (Wochen)

0,2 % Sn + 0,2 % Bi

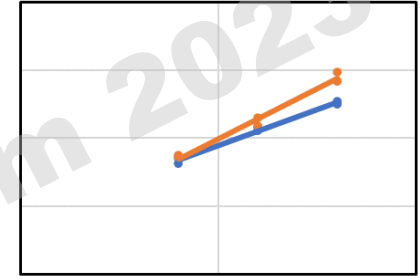
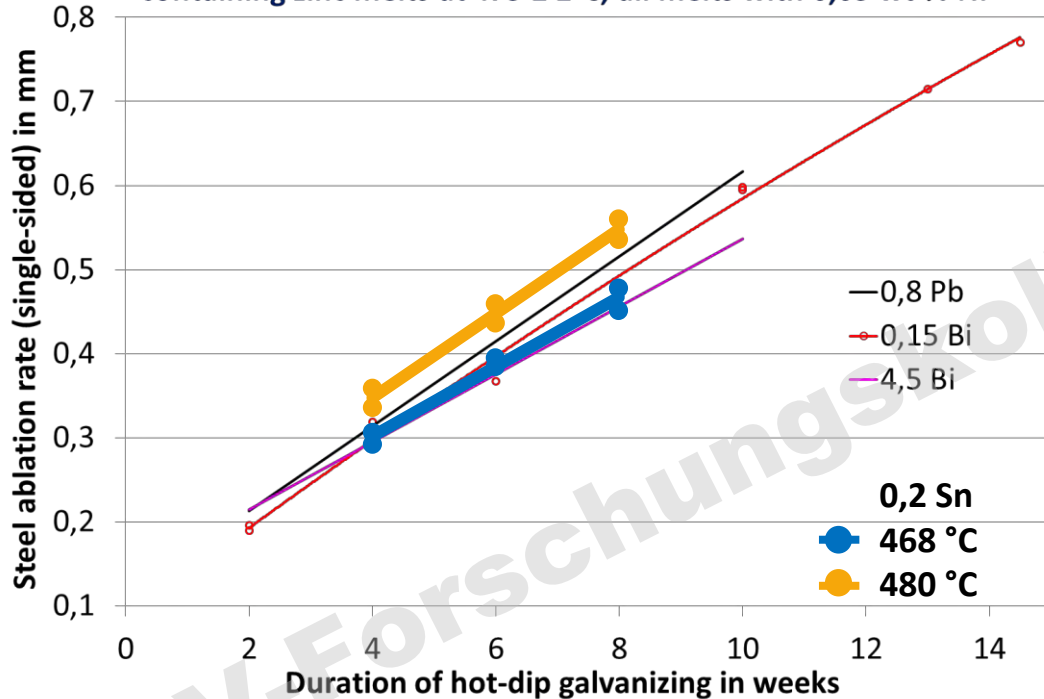
0 5 10  
Tauchdauer (Wochen)

Abb. 10: Einseitiger Abtrag [mm] von Stahlprobekörpern in Sn- und Bi-haltigen Zinkschmelzen niedriger Konz. bei 468 bzw. 480 °C

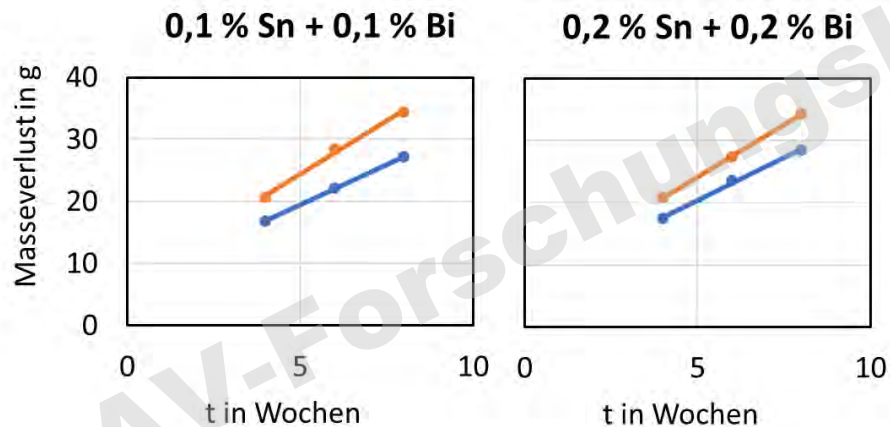
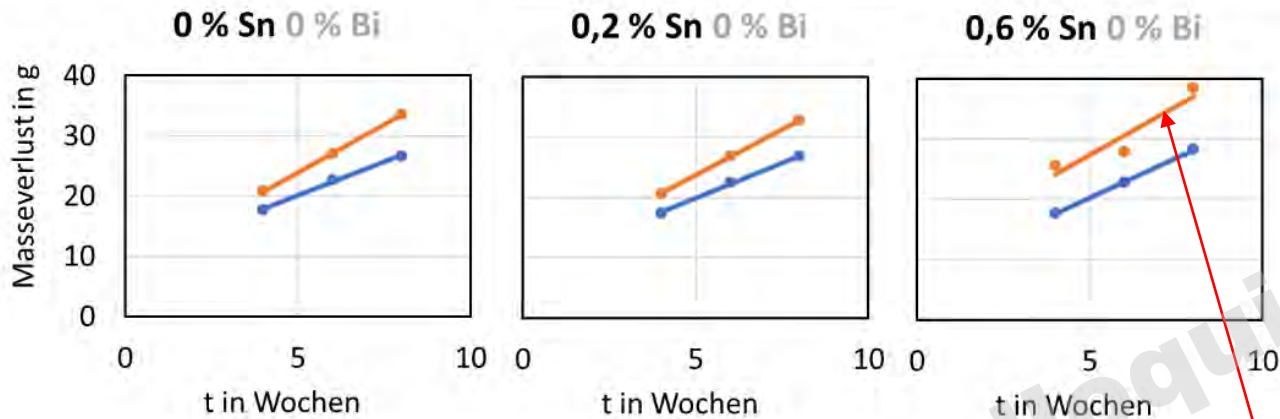
➔ **Sn allein** und auch **Sn + Bi** führen **in niedriger Konz.** bis ca. 0,6 Ma-% bei 468 bzw. 480 °C **zu keiner Erhöhung** der Stahl-Abtragsraten

Ablation rate (single-sided) of steel specimens in Pb- or Bi-containing zinc melts at  $475 \pm 2^\circ\text{C}$ , all melts with 0,05 wt-% Ni



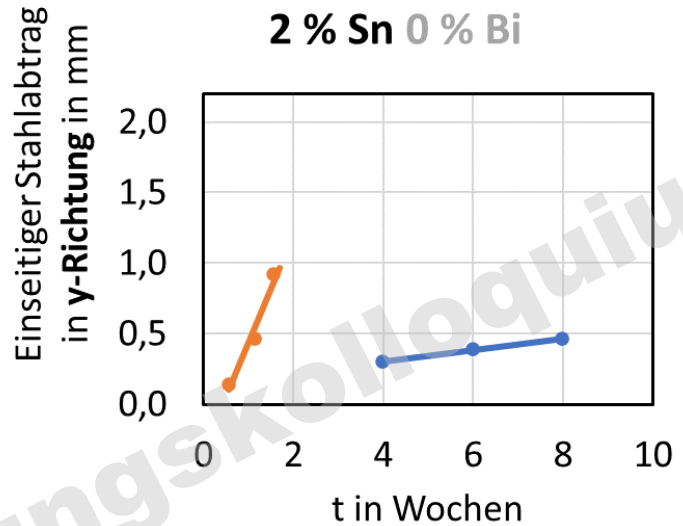
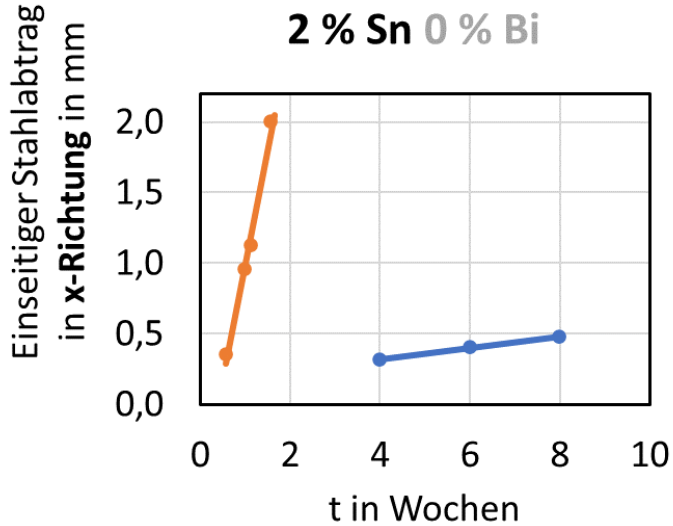
➔ Die Stahl-Abtragsraten in Pb-, Bi- bzw. Sn-haltigen Zinkschmelzen sind vergleichbar. Die leicht höhere Abtragsrate bei 0,2 % Sn /  $480^\circ\text{C}$  resultiert lediglich aus einem Temperatureffekt ( $475$  und  $480^\circ\text{C}$ ).

Abb. 11: Einseitiger Stahlabtrag [mm] in Pb-, Bi- bzw. Sn-haltigen Zinkschmelzen (je als alleinige Zusätze)



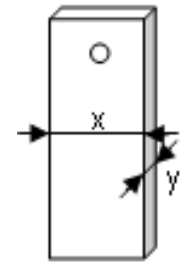
⇒ Bei 0,6 % Sn / 480°C deutet sich der bereits von D. Horstmann, R. Pankert und Ph. Beguin gefundene Effekt an, dass Sn in höherer Konzentration v.a. im Bereich um 490 – 530°C zu höheren Abtragsraten am Kesselstahl führt.

Abb. 12: Ermittelter Massenverlust [g] der Stahlprobekörper in Sn- und Sn-Bi-haltigen Zinkschmelzen bei 468 und 480 °C



➔ **Hoher Stahlabtrag bei 2 % Sn / 480 °C !**  
 Unterschiede in x-/y-Richtung durch Kanteneffekte (s. folgende Abb.)

Abb. 13: Einseitiger Stahlabtrag in Zinkschmelzen mit 2 Ma-% Sn bei 468 und 480 °C, getrennt aufgezeichnet in x- und y-Richtung der Probenkörper





4 Wochen

6 Wochen

8 Wochen



2 % Sn

0 % Bi

4 Wochen

6 Wochen

8 Wochen



468 °C

Abb. 14: Verzinkte Stahlprobekörper aus einer Zn-Schmelze mit 2 % Sn und 0 % Bi bei 468 °C

480 °C



4 Tage

Abb. 15: Verzinkte Stahlprobekörper aus einer Zn-Schmelze mit 2 % Sn und 0 % Bi bei 480 °C nach 4 Tagen Verzinkungsdauer

2 % Sn

0 % Bi

3 8 Tage

4 11 Tage

1 4 Tage

2 7 Tage

Abb. 16: Verzinkte Stahlprobekörper aus einer Zinkschmelze mit 2 % Sn und 0 % Bi bei 480 °C nach 4, 7, 8 und 11 Tagen Verzinkungsdauer

**2 % Sn**  
**0,2 % Bi**

4 10 Tage

3 8 Tage

2 6 Tage

1 3 Tage

Abb. 17: Verzinkte Stahlprobekörper aus einer Zinkschmelze mit 2 % Sn und 0,2 % Bi bei 480 °C nach 3, 6, 8 und 10 Tagen Verzinkungsdauer



2 % Sn  
2 % Bi

3 8 Tage

4 10 Tage

1 3 Tage

2 6 Tage

Abb. 18: Verzinkte Stahlprobekörper aus einer Zinkschmelze mit 2 % Sn und 2 % Bi bei 480 °C nach 3, 6, 8 und 10 Tagen Verzinkungsdauer



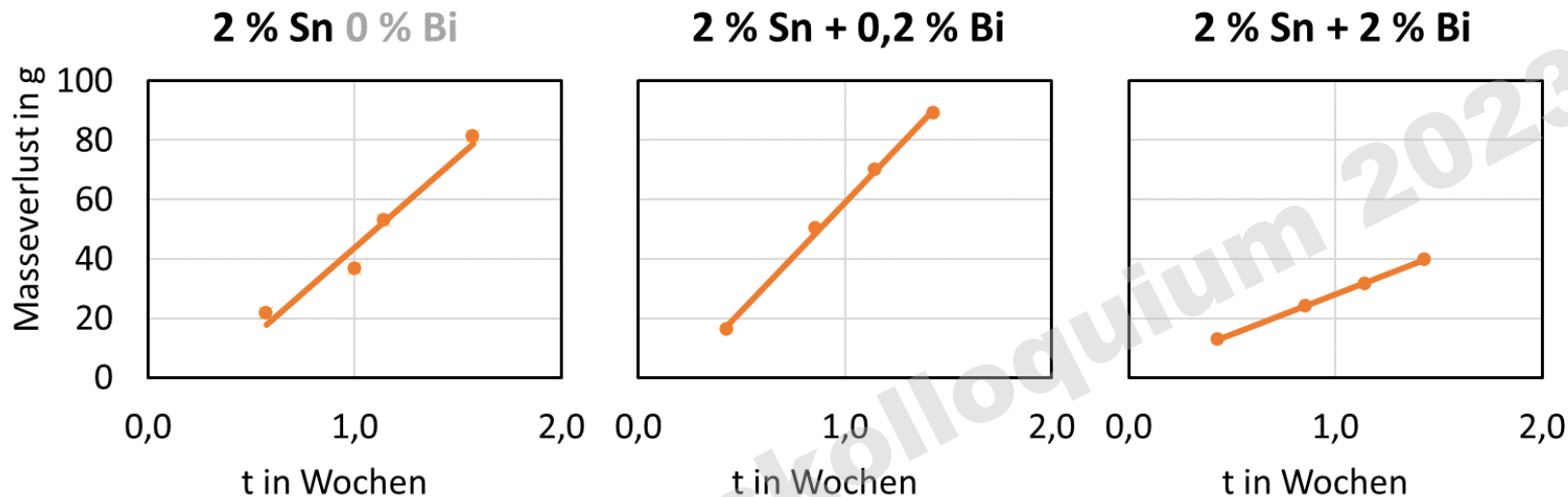
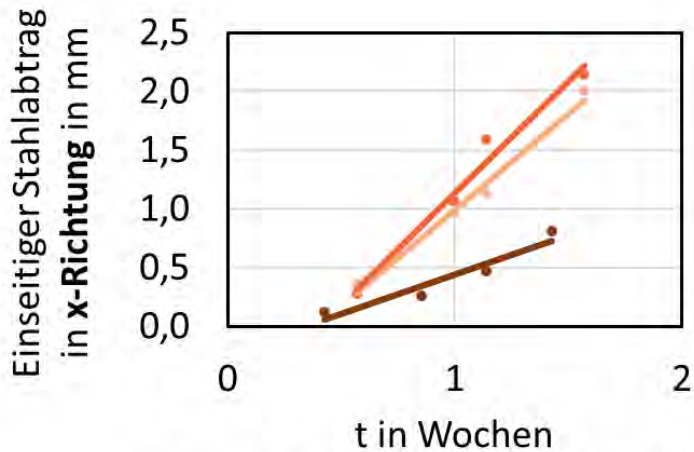


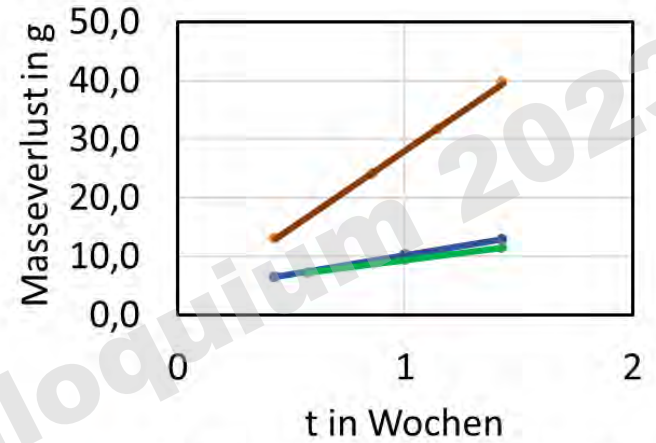
Abb. 19: Ermittelter Masseverlust der Stahlprobekörper in Zinkschmelzen mit 2 % Sn und unterschiedlichen Bi-Zusätzen bei **480°C**

➔ 2 % Sn: ein geringer Bi-Zusatz steigert die sehr hohen Abtragsraten bei 480°C sogar noch, während ein **vergleichbar hoher Bi-Zusatz** (2 % Sn / 2% Bi) **den Angriff am Kesselstahl drastisch senkt**; Der abtragsvermindernde Effekt höherer Bi-Gehalte entspricht auch den Ergebnissen des ersten FuE-Projektes zu rein bismuthaltigen Schmelzen



- Sn2Bi0-480
- Sn2Bi0,2-480
- Sn2Bi2-480

Abb. 20: Einseitiger Breitenverlust der Probe-körper in x-Richtung in Zinkschmelzen mit **2 % Sn** und **unterschiedlichen Bi-Zusätzen bei 480°C**



- Sn2Bi2-480
- Sn2Bi2-477
- Sn2Bi2-474

Abb. 21: Masseverlust in **2 % Sn + 2 % Bi** bei 474°C, 477°C und 480°C zur Ermittlung der maximalen Grenztemperatur der Kesselinnenwand

➔ Die maximal zulässige Kesselinnenwand-T sollte bei Sn-haltigen Schmelzen unbedingt auf 475°C erniedrigt werden, sonst Gefahr von Kesselschädigungen bei Nachlegierungsfehlern

## Realversuch mit einem kleineren Stahlkessel aus originalem Kesselstahl, gefertigt bei W.Pilling

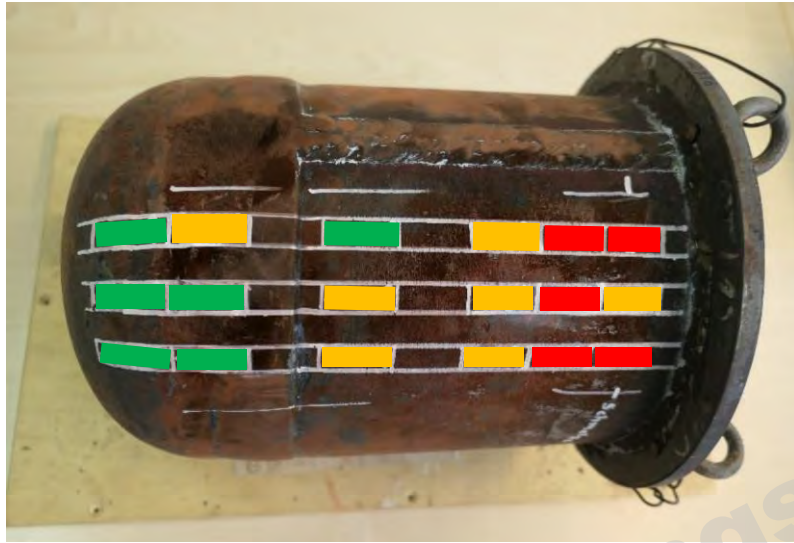
- 12 Wochen Betrieb mit folgender Zinkschmelze bei 450°C:
  - 0,15 Ma-% Bi
  - 0,10 Ma- % Sn
  - 0,05 Ma-% Ni
  - 0,004 Ma-% Al
- Verzinken hunderter Bleche und Probekörper (große T-Schwankungen)
- Verifizierung einer gemeinsamen Theorie zur Kesselwandschädigung von R. Pankert, A. Mertke (beide Fa. New Boliden), R. Cramer (Fa. W.Pilling), W.-D. Schulz, M. Thiele, T. Klein, J. Triebert und S. Six (alle IKS Dresden) infolge T-Rissbildung an den Legierungsphasen und dort Eindringen angereicherter Gemische der Legierungselemente:
  - Wöchentliches lokales Einfrieren der Zinkschmelze für einige Minuten immer im selben Bereich nahe der Kesselwand (Tauchen eines massiven Stahl-Vollstabs)
  - Vermeidung von Nachlegierungsreaktionen bei Beendigung des Versuchs durch Abschrecken des gesamten Kessels mit Wasser





Abbn. 23 + 24: Stahlkessel nach dem Langzeitversuch mit angezeigten Entnahmestellen für die Schliifproben im regelmäßig eingefrorenen Bereich (linkes Bild) und im nie eingefrorenen Referenzbereich (mittleres Bild)

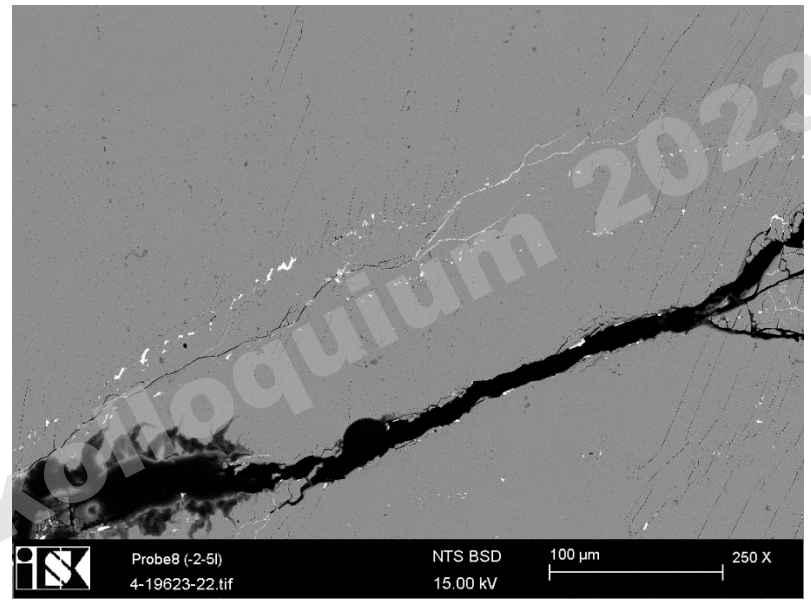
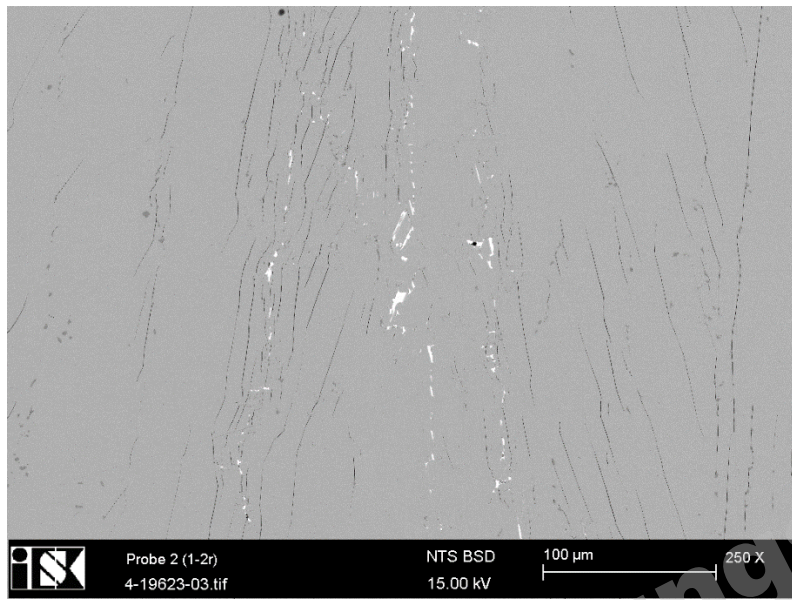
Abb. 25: Wasserstrahlgeschnittene Schliifproben vor dem Herauslösen



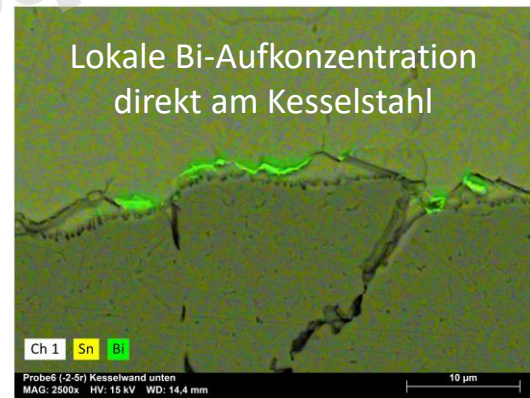
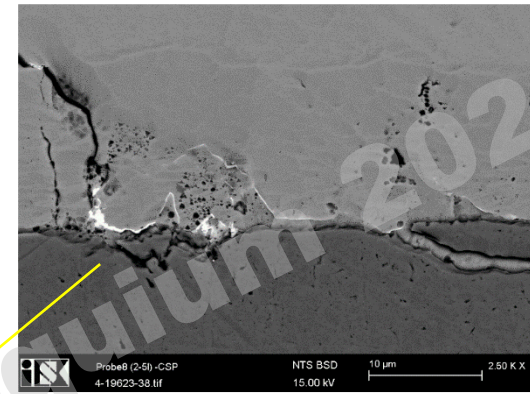
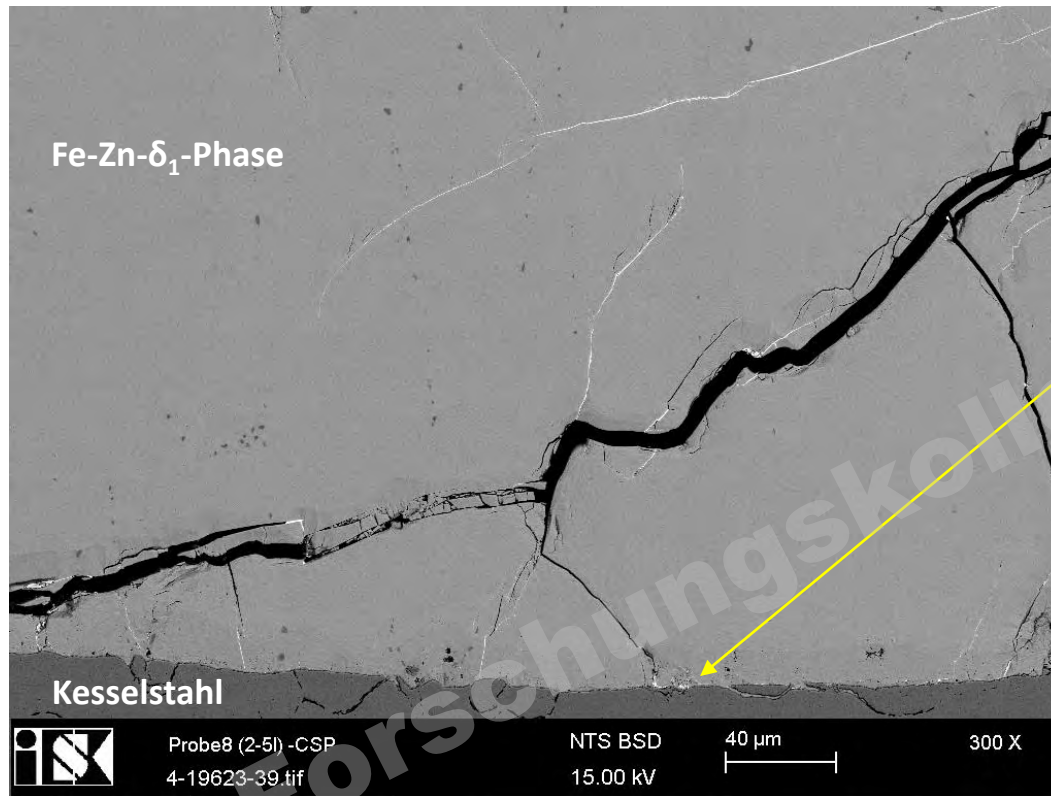
Abbn. 26 und 27: Visualisierung der mittels REM detektierten, mit Bi + Sn gefüllten bzw. ungefüllten Risse am Stahlkessel, Legende:

- rot = viele flüssigmetallgefüllte Risse
- orange = einige flüssigmetallgefüllte Risse
- grün = keine flüssigmetallgefüllten Risse (nur leere Risse)

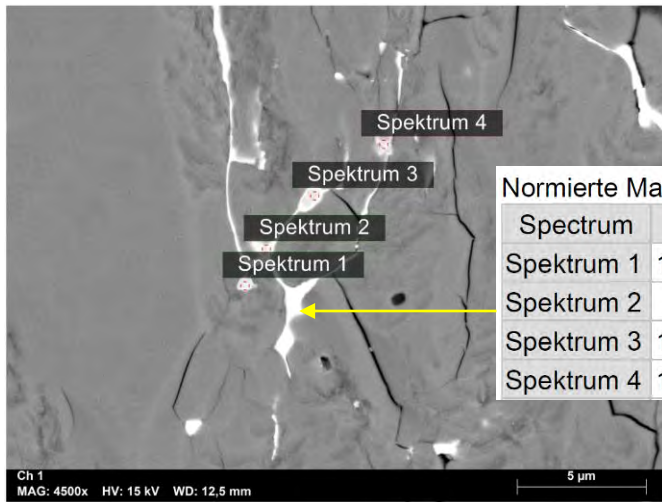




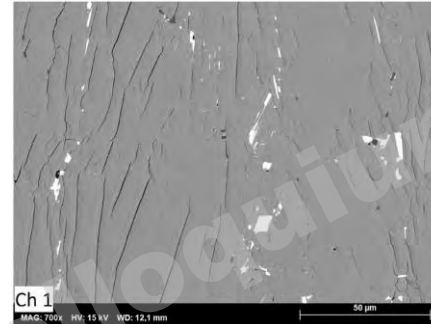
Abbn. 28 und 29: REM-Aufnahmen im Schliff (Rückstreudetektor mit hohem Elementkontrast) zweier typischer Proben aus dem eingefrorenen Kesselbereich (2 bis 5 cm unter der Schmelzoberfläche entnommen); zahlreiche hell erscheinende, legierungsmetallgefüllte Haarrisse in unmittelbarer Nähe zum Kesselstahl; mittels REM/EDX wurden in den Rissen oft sehr hohe Bi- und/oder Sn-Konzentrationen zwischen 40 - 80 Ma-% gefunden; Diese Bi-Sn-gefüllten Risse sind beim regelmäßigen Einfrieren des Kessels während des Verzinkungsbetriebs entstanden



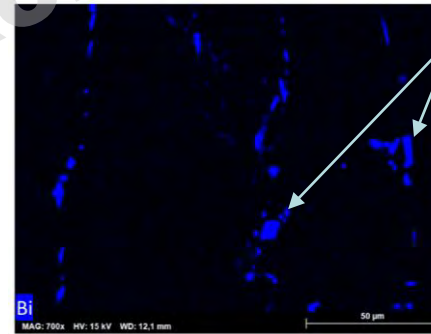
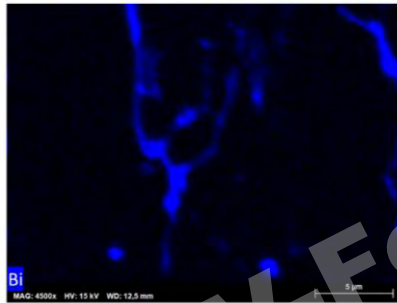
Abbn. 30 - 32: REM-Aufnahmen einer Schliifprobe aus dem regelmäßig eingefrorenen Kesselwandbereich: Bi und Sn haben sich in hoher Konzentration in den Haarrissen bis zum Stahlsubstrat vorgearbeitet und schädigen dieses



Normierte Massekonzentration [%]				
Spektrum	Fe	Zn	Sn	Bi
Spektrum 1	14,70	42,75	32,36	10,19
Spektrum 2	8,19	41,38	12,22	38,21
Spektrum 3	16,00	17,46	52,39	14,15
Spektrum 4	13,67	35,46	36,68	14,20

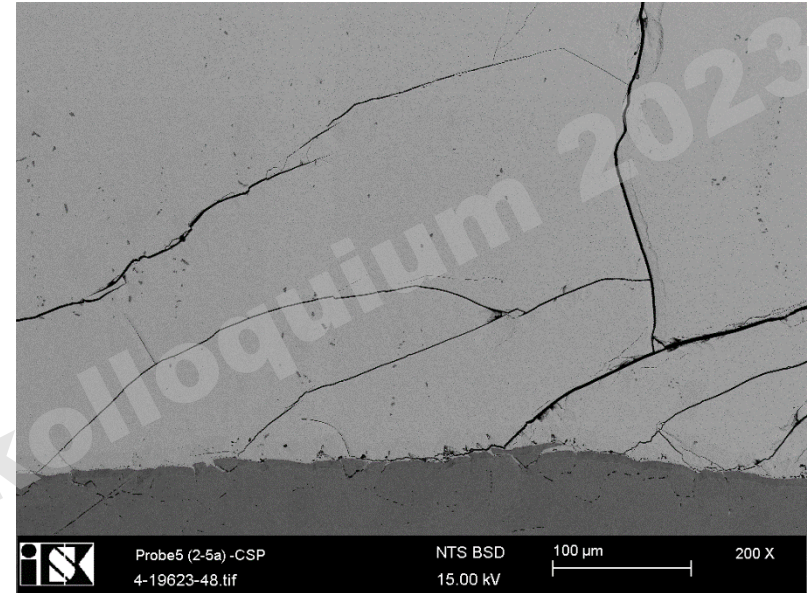
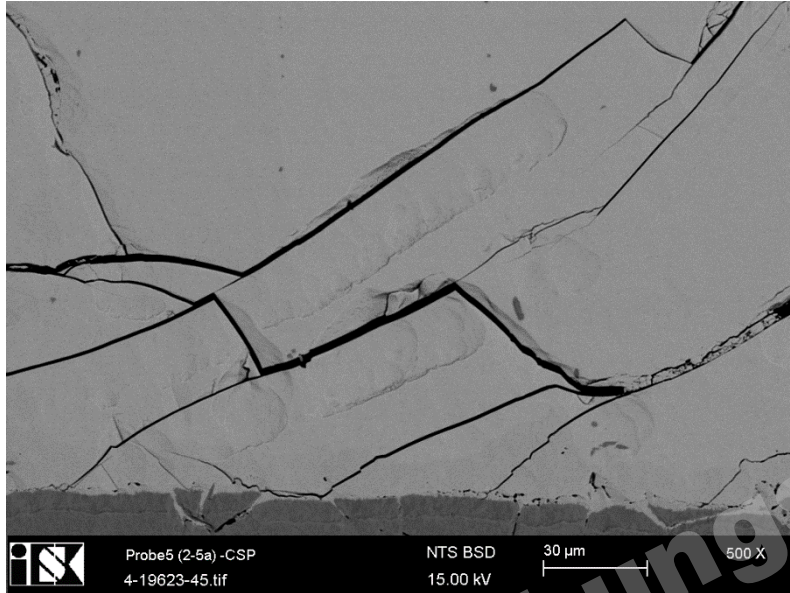


Normierte Massekonzentration [%]				
Spektrum	Fe	Zn	Sn	Bi
1	0,66	8,87	1,57	88,91
2	1,25	11,87	0,08	86,80
3	0,76	8,10	0,11	91,03
4	1,09	11,73	0,06	87,12
5	0,73	7,35	0,11	91,81
6	1,10	10,31	0,04	88,55
7	0,97	7,40	0,04	91,60
8	1,31	13,40	0,24	85,06



Abbn. 33- 37: Bi- und Sn-Aufkonzentrationen in stahlnahen Rissen der Fe-Zn-Legierungsphasen





Abbn. 38 und 39: REM-Aufnahmen (Rückstreudetektor) von Schliiffproben aus der nie eingefrorenen Referenzstelle (2 bis 5 cm unter der Schmelzeoberfläche entnommen); hier wurden überhaupt keine hell erscheinenden, legierungsmetallgefüllten Haarrisse gefunden, diese Risse entstanden erst beim Abschrecken des Kessels nach Versuchsende

# Fazit FuE-Projekt 2 – Legierungselement Sn und Bi + Sn

Folgende Ergebnisse wurden im Projekt erzielt:

- Sn als alleiniger Legierungszusatz hat in niedrigen Konz. bis 0,2 Ma-% und bei T 440 – 480°C keinen signifikanten Einfluss auf die Abtragsraten des Zinkkesselstahls
- Gleiches gilt auch für solche Schmelzen mit Bi und Sn
- Die hier ermittelten Kesselstahl-Abtragsraten liegen in dem Bereich der blei- und bismuthaltigen Zinkbäder
- Bereits bei 0,6 Ma-% Sn und 480°C zeigt sich jedoch ein signifikant höherer Masseverlust am Stahl



- In Schmelzen mit 2 Ma-% Sn (ohne Bi) bei 480°C beträgt der Stahlabtrag ein Vielfaches dessen bei 468°C; das hat entscheidende praktische Auswirkungen: bei lokalen Sn-Aufkonzentrationen, z.B. infolge unsachgemäßer Nachlegierung der Schmelze, kann es unter Umständen zu schneller Schädigung der Kesselwand mit großen Abtragsraten kommen
- Bi verstärkt diesen Effekt in geringer Konz.; liegen Sn und Bi aber in vergleichbar hoher Konz. vor, vermindert Bi den Kesselabtrag drastisch; Es ist also von entscheidender Bedeutung, beim Nachlegieren auf Zn-Bi-Sn-Vorlegierungen zurückzugreifen, die ähnliche Gehalte an Bi und Sn aufweisen
- Nicht das Bi, sondern das Sn ist unter bestimmten Bedingungen das kritische Element in Zinkschmelzen bezüglich eines erhöhten Kesselangriffs, zumindest in höherer Konz. ( $\geq 1 - 2$  Ma-% Sn) und bei erhöhter Kesselinnenwand-T ( $\geq 480^\circ\text{C}$ )
- Versuche zur Ermittlung der kritischen Kesselinnenwand-T in zinnhaltigen Zinkschmelzen zeigten, dass die bisher empfohlene Grenz-T von 480°C unbedingt auf 475°C abgesenkt werden sollte

- Realversuch in kleinem Stahlkessel: erstmals experimentelle Bestätigung einer Theorie zur schnellen Kesselwandschädigung von R. Pankert, A. Mertke (beide Fa. New Boliden), R. Cramer (Fa. W.Pilling), W.-D. Schulz, M. Thiele, T. Klein, J. Triebert und S. Six (alle IKS Dresden):
- Das wiederholte Einfrieren der Zinkschmelze im Bereich der Kesselwände / des Kesselbodens kann zu einem verstärkten Stahlabtrag führen
- T-Spannungen - Bildung feinsten Risse in den Fe-Zn-Legierungsphasen - bei erneutem Einfrieren zunächst Erstarren des Zn und Eindringen niedrigschmelzender (ggf. sogar eutektischer) Gemische von Bi und Sn (hohe Konz.) in die Risse – reichen oft bis zum Stahlsubstrat - Angriff höherer Sn-Konzentrationen direkt am Kesselstahl
- In Verzinkungspraxis bedeutsam bei:
  - Unzulässigem Absetzen von Nachlegierungsbarren auf dem (ungeheizten) Kesselboden, da dies zum Einfrieren der Schmelze führt
  - Regelmäßigem Tauchen großer, massiger Stahlteile, ggf. immer in einer ähnlichen räumlichen Anordnung im Verzinkungskessel (Einfrieren immer der gleichen Kesselbereiche)

Aufgrund der begrenzten Vortragszeit leider erst zu den 15. Dresdner Korrosionsschutztagen am 12. und 13.12.2023 in Dresden





*Wir bedanken uns bei Herrn Falko Schneider und Herrn Thomas Drechsel für die Durchführung der wesentlichen Versuche und bei Herrn Dipl.-Ing. Steffen Six sowie Herrn Dr. Wolf-Dieter Schulz für die gute Diskussion der Versuche und Ergebnisse.*

**Danke für Ihre Aufmerksamkeit**

