

**Untersuchungen zum  
Einfluss von Inhibitoren auf die Lochkorrosion Typ I  
in Trinkwasser-Installationen aus Kupfer**

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der  
RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades einer  
Doktorin der  
Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von  
Diplom-Ingenieurin (FH) Angelika Becker  
aus Castrop-Rauxel, Nordrhein-Westfalen

Berichter: Professor Dr. rer. nat. Günter Schmitt  
Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Marcel Liauw

Tag der mündlichen Prüfung: 02. Februar 2009

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online  
verfügbar.

## **Vorbemerkung**

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen meiner Tätigkeit am IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH erstellt; IWW möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung der Daten danken. Die Basis der Arbeit ist Teil eines von BMBF Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Verbund-Forschungsvorhabens „Untersuchungen zur Minimierung der Kupferabgabe in Trinkwasser-Installationen“ (02WT0501).

Herrn Priv. Doz. Professor Dr. rer. nat. Günter Schmitt möchte ich herzlich für die hervorragende Betreuung danken. Seine Unterstützung in Form vieler sehr wertvoller Anregungen, die Möglichkeit zur Diskussion und insbesondere sein freundliches, unermüdliches Anschieben, wenn die Zeit aufgrund des täglichen Arbeitsaufkommens im IWW wieder sehr eng begrenzt war, trugen entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Bei Herrn Professor Dr. rer. nat. Marcel Liauw bedanke ich mich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr. rer. nat. Carl-Ludwig Kruse danke ich für das stetige Interesse an der Fortführung der Arbeit, die guten Anregungen und die moralische Unterstützung zum Durchhalten. Meiner Kollegin, Frau Dr. rer. nat. Ute Ruhrberg, danke ich für das stetige Interesse am Fortgang der Arbeit. Ferner möchte ich Herrn M. Sc. Timo Jentzsch und Herrn Dr.-Ing. Peter Plagemann danken, die durch technischen Support zu dieser Arbeit ebenfalls beigetragen haben.

Mein größter und ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, ohne deren stetige Unterstützung und emotionalen Rückhalt diese Arbeit nicht entstanden wäre. Durch ihre liebevolle Betreuung und dadurch, dass sie mir unermüdlich den Rücken frei gehalten haben, haben sie größtmöglichen Anteil am Gelingen dieser Arbeit und an dem Erfolg meines beruflichen Werdeganges. Ihnen ist meine Arbeit gewidmet.

Angelika Becker

Castrop-Rauxel, im Februar 2009

## Kurzfassung

In den letzten Jahren traten immer wieder zum Teil massive Probleme mit Lochkorrosion an Trinkwasser-Hausinstallationen aus Kupfer auf. Diese Erscheinung wird in komplexer Weise durch werkstoff-, verarbeitungs-, betriebsseitige und trinkwasserseitige Einflussgrößen bestimmt, wobei allerdings erst eine Kombination mehrerer ungünstiger Systemzustände zum Schaden führt. Bis heute sind nicht alle im Trinkwasser zu Lochkorrosion an Kupfer führenden Grenzbedingungen bekannt, insbesondere nicht zur Initiierung, Stabilisierung und Repassivierung von Lochfraß. Dies gilt insbesondere für die Aktivierung repassivierter Lochfraßstellen an gealterten Kupferrohren, wenn die Trinkwasserbeschaffenheit signifikant verändert wird. Zusätzlich ist weitgehend unbekannt, ob Kupferlochkorrosion durch wasserseitige Maßnahmen, z.B. durch Behandlung des Trinkwassers mit trinkwassergeeigneten Korrosionsinhibitoren auf Phosphat- und Silikatbasis minimiert oder saniert werden kann.

Die Gewinnung allgemeiner Erkenntnisse zur Lochkorrosion an Kupferrohren in der Trinkwasser-Hausinstallation wird u. a. oftmals dadurch erschwert, dass in der Praxis nur Einzelfälle bekannt werden, bei denen schon ein Wanddurchbruch eingetreten ist. Hinzu kommt, dass deren Entstehungsgeschichte nur selten vollständig nachvollziehbar ist. Für systematische Untersuchungen ist nicht nur eine ausreichende Zahl derartiger Schadstellen erforderlich, sondern ihre Ausgangsbedingungen müssen direkt vergleichbar sein.

Kupferlochkorrosion ist ein Multifaktorenproblem, so dass bei praxisnahen Untersuchungen in Versuchsanlagen erfahrungsgemäß die Begleitparameter ausreichend verschärft sein müssen, damit Lochkorrosion unter definierten Bedingungen erzeugt und insbesondere stabilisiert werden kann. Daher wurden alle, auf Grundlage der ausgewerteten Literatur und der eigenen Voruntersuchungen ermittelten Faktoren, die bei Kupferrohren zu Lochkorrosion in Kontakt mit Trinkwasser bisher geführt haben, kombiniert, und bei der Vorbehandlung der Kupferrohre und beim späteren Betrieb in den Testanlagen berücksichtigt. Maßgabe dabei war aber, die Untersuchungen so realitätsnah wie möglich durchzuführen. Die Untersuchungen wurden ausschließlich mit Kupferstangenrohren der Festigkeitsstufe ziehart (R 290 nach DIN EN 1057) durchgeführt, da in Deutschland an diesem Rohr-Typ momentan die höchsten Schadensraten auftreten. Hierbei handelt es sich

um Trinkwasser-Installationen, bei denen als Verbindungstechnik das Hartlöten angewandt wurde (übliche Verbindungstechnik vor 1996) und in denen die Kupferrohre z.B. zum Biegen oder Aufmuffen (Verzicht auf Fittings) weich gegläht worden sind.

Ziel der Untersuchungen war zunächst die Initiierung, die Stabilisierung und das Wachstum von Lochfraßstellen unter definierten werkstoff-, medium- und betriebsseitig lochkorrosionsbegünstigenden Bedingungen in praxisnah betriebenen Testständen. In einem zweiten Teil der Untersuchungen erfolgten das Monitoring und die Charakterisierung des Lochwachstums unter folgender Zielsetzung:

- Vergleich der lochkorrosionsbegünstigenden Eigenschaften eines harten, neutralsalzreichen Grundwassers und desselben Wassers nach zentraler Teilenthärtung und Teilentkarbonisierung (Schnellentkarbonisierung)
- Untersuchung der Wirkung des Zusatzes von Korrosionsinhibitoren auf Phosphat- und Silikatbasis zu beiden Wässern.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden handelsübliche Kupferrohre in einem Teststand einer definierten thermischen Belastung ausgesetzt, die dem Hartlöten in der Praxis entsprach. Auf diese Weise wurden an Teilabschnitten der Kupferrohre Oxidschichten vergleichbarer Morphologie erzeugt, um die Initiierung von Kupferlochkorrosion zu stimulieren. Danach wurden die Rohre unter Teilbefüllung vorausgelagert, um baustellenbezogene Probleme bei der Inbetriebnahme einer Trinkwasser-Installation zu simulieren. Die Randparameter wurden anhand von Vorversuchen festgelegt. Mit der Vorbehandlung sollte die Neigung zur Lochkorrosion an bestimmten und damit für die Auswertung bekannten Oberflächenbereichen erhöht werden. Die Rohre wurden danach in Testanlagen in einem Wasserwerk eingebaut und in einem Langzeitexperiment über 2 Jahre in Durchflusssystemen mit den Testwässern beaufschlagt, denen in einem zweiten Untersuchungsschritt handelsübliche Korrosionsinhibitoren auf Phosphat- und Silikatbasis in gleicher Menge und Zusammensetzung zugesetzt wurden. Die Betriebsbedingungen in den Testanlagen berücksichtigten dabei das Verbraucherverhalten mit dem Wechsel von kurzen Fließ- und langen Stagnationszeiten. Bei den eingesetzten Test-Wässern handelte es sich um ein hartes, neutralsalzhaltiges Grundwasser und das gleiche Wasser nach chemischer Teil-enthärtung und Teil-entkarbonisierung, so dass ein direkter Vergleich der

korrosionschemischen Eigenschaften der Wässer möglich war. Da vorrangig untersucht werden sollte, ob Inhibitoren bei aktiver Lochkorrosion als Sanierungsverfahren eingesetzt werden können, wurden die Kupferrohre über einen Zeitraum von 1 Jahr zunächst mit den unbehandelten Wässern betrieben, um eine Alterung der Deckschichten und eine Vorschädigung des Werkstoffes zu erreichen, wobei die Intensität der Vorschädigung unter sonst gleichen Bedingungen abhängig ist von den Eigenschaften des Trinkwassers.

Zur Quantifizierung der Lochfraß-Eigenschaften wurde als projektspezifische Methode neben chemischen Wasseranalysen und Messungen der Oberflächenrauheit die lichtmikroskopische Vermessung (optische Fokussierung) der nach Abbeizen der Kupferdeckschichten auf der Werkstoffoberfläche sichtbaren Löcher eingesetzt. Gemessen wurde in dem durch definierte Vorbehandlung erzeugten korrosionskritischen Bereich, also jeweils 1,5 bis 2 cm rechts und links neben der Brennstelle auf einer Fläche von 2,5 cm<sup>2</sup>.

Es wurden zwei Arten von Korrosionsstellen unterschieden: Solche, die einer (ungleichmäßigen) Flächenkorrosion zugeordnet werden können, und solche, die als aktive oder repassivierte Lochfraßstellen zu definieren sind. Diese Unterscheidung wurde mittels einer Extremwertstatistik nach Gumbel getroffen. Die Tiefenverteilung der zur Bewertung herangezogenen Löcher wird mit einer Exponentialfunktion erfasst, die nach von Gumbel festgelegten Kriterien eine Extrapolation auf die maximale Lochtiefe ( $L_{\max\text{stat}}$ ) ermöglicht. Eine Vorauswahl der in die Bewertung einbezogenen Datensätze erfolgte über die als Histogramm dargestellte Gesamtheit aller tatsächlich auf der festgelegten Probenoberfläche bestimmten Lochtiefen ( $L_{\max}$ ). Insgesamt wurden innerhalb des Projektes ca. 100.000 Löcher auf der Oberfläche von 550 Proben (Rohrhalbschalen) vermessen und damit eine statistische Absicherung der Ergebnisse gewährleistet. Auswahlkriterium für die weitere Bewertung der Lochtiefenverteilung mit Hilfe der Extremwertstatistik war das Auftreten von „Ausreißern“ bzw. „Extremwerten“, die signifikant außerhalb der Häufigkeitsverteilung lagen.

Der Vergleich der tatsächlich unter dem Mikroskop gemessenen maximalen Lochtiefen  $L_{\max}$  mit der statistisch nach Gumbel bestimmten maximalen Lochtiefe  $L_{\max\text{stat}}$  ergibt die Charakterisierung der Lochwachstums der Form „aktiv“ oder „repassivierend“. Hierbei gilt:

- Ist  $L_{\max}$  kleiner als  $L_{\max\text{stat}}$  liegt repassivierender Lochfraß vor, eine akute Korrosionsgefährdung mit einem weiteren Wachstum der Löcher bis zur Perforation der Rohrwand des Kupferrohres liegt nicht vor.
- Ist  $L_{\max}$  signifikant größer als  $L_{\max\text{stat}}$  liegt aktiver Lochfraß vor, die Gefahr eines Korrosionsversagens des Kupferrohres ist groß.
- Stimmen  $L_{\max}$  und  $L_{\max\text{stat}}$  überein, so wachsen die Löcher nach dem gleichen Lochtiefenverteilungsgesetz und die Schadenswahrscheinlichkeit kann anhand der graphischen Auftragung (Wahrscheinlichkeitspapier) direkt prognostiziert werden.

Anhand beider Methoden – Lochtiefenmessung und Extremwertstatistik - konnte gezeigt werden, dass ein stabiles, bevorzugtes Wachstum der Löcher erst vorlag, wenn die Lochtiefen deutlich über 100  $\mu\text{m}$  lagen.

Als Ergebnis der Untersuchungen zur Charakterisierung der beiden unbehandelten Wässer kann konstatiert werden, dass lokale Korrosionsangriffe nur in den wärmebehandelten Oberflächenbereichen auftraten, wobei in der Anfangsphase teilweise hohe Lochwachstumsgeschwindigkeiten vorlagen. Mit zunehmender Betriebszeit der Rohre zeigten sich deutliche Unterschiede in Abhängigkeit von der Wasserbeschaffenheit. Bei Betrieb der Rohre im harten Wasser wurde Muldenkorrosion beobachtet, im enthärteten Wasser Lochkorrosion. Muldenkorrosion trat ausschließlich im Bereich der ehemaligen Dreiphasengrenze auf, die durch die Teilbefüllung zu Beginn der Untersuchungen erzeugt wurde. Insofern spielte die Inbetriebnahme der Rohre für das (weitere) Korrosionsverhalten eine ausschlaggebende Rolle. Im enthärteten Wasser waren die Löcher statistisch über den gesamten Rohrdurchmesser verteilt. Mit zunehmender Betriebszeit stabilisierte sich im enthärteten Wasser das Lochwachstum, im harten Wasser wurde eine Repassivierung des Lochfraßes festgestellt.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Korrosionsinhibitoren auf Phosphat- und Silikatbasis auf die Entwicklung des Lochwachstums führten zu dem Ergebnis, dass der reine Phosphatinhibitor (4,5 mg/l Ges.- $\text{PO}_4$ , davon 75 % Ortho- und 25 % Polyphosphat) in beiden Wässern die Repassivierung von Lochfraßstellen förderte und damit ein Stoppen des Lochwachstums bewirkte. Der reine Silikatinhibitor (12 mg/l  $\text{SiO}_2$ ) hingegen führte im harten Wasser zu einer Aktivierung von Lochkorrosion, während im enthärteten Wasser beide Oberflächenzustände, d.h. sowohl aktiver als

auch repassivierter Lochfraß beobachtet werden konnte. Zum Ende der Untersuchungen zeigte der Vergleich von Lochtiefenmessung und Extremwertstatistik ein Überwiegen des aktiven Lochwachstums. Der Kombinationsinhibitor aus Phosphat und Silikat (2 mg/l  $\text{PO}_4$  / 3 mg/l  $\text{SiO}_2$ ) zeigte im enthärteten Wasser keine – vom unbehandelten Wasser abweichende – Wirkung, während im harten Wasser ebenfalls die Repassivierung der lokalen Korrosionsstellen unterstützt wurde, allerdings im Vergleich zur Entwicklung der Proben nach Einsatz des reinen Phosphatinhibitors mit deutlicher Zeitverzögerung.

## Summary

In recent years damages of pitting corrosion in domestic drinking-water installations of copper could be observed. The pitting likelihood is determined by the material, the processing, the operation and the corrosivity of the drinking-water. But the corrosion damage is generally influenced by an unfavourable combination of all these factors. Until today, not all limiting conditions of pitting corrosion of copper in drinking-water are yet known, e.g. initiation, stabilization and repassivation of pitting corrosion, particularly with regard to activation of repassivated pitting at aged copper tubes when the drinking-water quality is changed significantly. Additionally, there are no reliable informations about the possibility to solve pitting corrosion problems by water treatment, i.e. dosage of drinking-water corrosion inhibitors.

The extraction of general findings is often very difficult because in practice, there are often only isolated cases of pitting corrosion damages. Added to that, the history of these damages could be rarely reconstructed. For methodical investigations, not just a sufficient number of defects are needed but the start-criteria must be directly comparable.

Copper pitting corrosion is determined by a great number of different factors, so empirical investigations show that the test conditions must be hard enough to initiate and stabilize pitting corrosion under defined conditions. As a result, corrosion stimulating factors (by analysing literature and completing by own pre-investigations) were combined and taken into account; but the investigations were in accordance with the real conditions of copper tubes in drinking-water installations. Until 2003, in Germany damages only occur in drinking-water installations with hard copper tubes (R 290, EN 1057) which were connected by hard soldering (general joining techniques until 1996 in Germany) or which were heated to bend (without the use of fittings).

Under corrosion promoting conditions which were introduced by local heat treatment of copper tubes simulating hard soldering and 20 weeks horizontal half-filled pre-exposure of the tubes, the copper corrosion behaviour was studied in field corrosion tests for a period of two years. 256 heat treated copper tubes were exposed to a hard ground water containing high contents of natural salts and the same water after



chemical softening (rapid decarbonisation). The test conditions were similar to those in a domestic installation with respect to stagnant and flow conditions.

After different exposition times copper tubes were removed and examined with respect to morphological examinations of localized attack, measurements of surface roughness, measurements of all pitting attacks in a defined area, maximum corrosion depth measurements and statistical characterization. The group of data presenting maximum corrosion depth were analyzed by extreme value statistical analysis. The combination of the measurement of all pitting attacks and the extreme value statistical analysis showed that a stabilized increase of pitting only occur by pitting depths significantly higher than 100  $\mu\text{m}$ .

Localized attacks were observed only in characteristic areas of the heat treated zone. The results illustrate, that there are eminent differences in corrosion behaviour. In the hard ground water, shallow pit formation could be observed, in the softened water pitting corrosion. The shallow pit formation corresponded to the water line which was induced by partly filled exposure; so the operating conditions - i.e. the pre-exposure of the copper tubes - played a dominant role. In the softened water, pits were randomly distributed in the area of high localized pitting attack but not preferently in surfaces which had been in water contact during half-filled exposure. With rising test period, pitting corrosion was stabilized by contact with the softened water. In the hard water the pits repassivated in different depths (not exceed 100  $\mu\text{m}$ ) and active pitting corrosion stopped.

In a second step, the influence of drinking-water suitable corrosion inhibitors (phosphate and/or silicate) on pitting corrosion was studied.

The tests have shown that pure phosphate (4.5 mg/l total  $\text{PO}_4$ , (75 % ortho- and 25 % polyphosphate)) supports the repassivating tendency in both waters. The pure silicate inhibitor (12 mg/l  $\text{SiO}_2$ ) promote pitting in the hard water, while in the softened water both surface conditions - repassivating and active pitting - occurred. The mixed inhibitor (2 mg/l  $\text{PO}_4$  / 3 mg/l  $\text{SiO}_2$ ) didn't have any influence in softened water combined to the untreated water; in hard water, also repassivation of pits were observed, but in contrast to the development by dosing pure phosphate the process of repassivation started later.

**Inhaltsverzeichnis**

1	Einführung in das Thema	1
2	Problem- und Aufgabenstellung	4
2.1	Zielsetzung der Untersuchungen	6
3	Grundlagen	8
3.1	Begriffsbestimmungen zur Flächen- und Lochkorrosion	8
3.2	Schäden durch Lochkorrosion an Kupfer	12
3.2.1	Lochkorrosion in Warmwasser (Typ II)	12
3.2.2	Mikrobiologisch beeinflusste Lochkorrosion	13
3.2.3	Lochkorrosion Typ I (Kaltwasser)	14
3.2.4	Einfluss von Inhibitoren auf die Kupferkorrosion	33
3.2.5	Inhibitoren für Trinkwasser-Installationen	36
3.3	Zusammenfassung	49
4	Eigene Untersuchungen	52
4.1	Methoden	53
4.1.1	Analysenmethoden	53
4.1.2	Anwendung von Inhibitoren	56
4.1.3	Methoden zur Untersuchung von Lokalkorrosion	59
4.1.4	Messtechnik zur Bestimmung der Oberflächenrauheit	62
4.1.5	Statistische Verfahren	66
4.2	Versuchsdurchführung	72
4.2.1	Testrohre	73
4.3	Vorauslagerung der Rohre unter Teilbefüllung mit Wasser	76
4.4	Aufbau und Betriebsweise der Versuchsanlagen	78
4.4.1	Testwässer	78

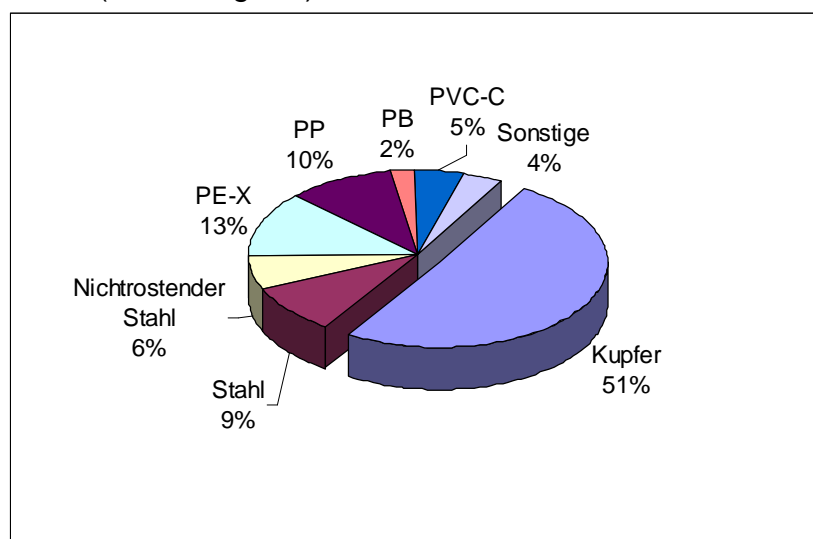
---

4.4.2	Inhibitoren	81
4.4.3	Versuchsanlagen	82
4.4.4	Betriebsbedingungen	86
4.5	Untersuchungen zur Abgabe von Kupfer an Wasser (Stagnationsversuche)	87
4.5.1	Versuchsprogramm	88
4.5.2	Betriebs- und Probenahmeprogramm der Stagnationsversuche nach DIN 50931-1	89
4.5.3	Betriebs- und Probenahmeprogramm der Stagnationsversuche in den Lochkorrosionsanlagen (LKV)	91
5	Darstellung und Diskussion der Untersuchungsergebnisse	93
5.1	Charakterisierung der korrosionschemischen Eigenschaften der Versuchswässer	93
5.1.1	Einfluss der Wasserparameter auf die Flächenkorrosion	93
5.1.2	Einfluss der Wasserparameter auf die Lochkorrosions- wahrscheinlichkeit	94
5.2	Ergebnisse der Untersuchungen zur Abgabe von Kupfer an Wasser (Flächenkorrosion)	97
5.2.1	Zeitliche Entwicklung der Kupferkonzentration (Konzentrations-Zeit- Diagramme)	97
5.2.2	Geschwindigkeit der Abgabe von Kupfer an das Wasser	102
5.2.3	Einfluss der Inhibitoren auf die Kupferabgabe an das Wasser	105
5.2.4	Zeitlicher Verlauf der Sauerstoffkonzentration	107
5.2.5	Einfluss der Flächenkorrosion auf die Morphologie der Kupferdeckschichten	111
5.2.6	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse zur Flächenkorrosion	113
5.3	Ergebnisse der Untersuchungen zur Lochkorrosion	121
5.3.1	Einfluss der Wärmebehandlung der Kupferrohre auf die Initiierung von Lochkorrosion	121

5.3.2	Einfluss der Vor-Auslagerung der Kupferrohre unter Teilbefüllung mit Wasser auf Deckschichtbildung und Lochinitiierung	129
5.3.3	Einfluss der Wasserbeschaffenheit auf die Oberflächenmorphologie und die Entwicklung der Kupferdeckschichten nach Betrieb der Rohre in den Versuchsanlagen	135
5.3.4	Ergebnisse der Bestimmung der Gesamtzahl der Löcher pro Probe	139
5.3.5	Zeitliche Entwicklung der maximalen Lochtiefen	142
5.3.6	Ergebnisse der Extremwertstatistik	158
5.3.7	Vergleich der zeitlichen Entwicklung der gemessenen und statistisch bestimmten maximalen Lochtiefen im harten und enthärteten Wasser ohne Inhibitoren	160
5.3.8	Einfluss der Inhibitoren auf die zeitliche Entwicklung der gemessenen und der statistisch bestimmten maximalen Lochtiefen	162
5.3.9	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse zur Lochtiefenmessung	166
5.3.10	Untersuchungen zur Elementverteilung in den Deckschichten	173
5.3.11	Ergebnisse der Messungen zur Rauigkeit der Kupferoberflächen nach Betrieb in den Versuchsanlagen	181
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>194</b>
<b>7</b>	<b>Schlussfolgerungen für die Praxis</b>	<b>196</b>
<b>8</b>	<b>Ausblick</b>	<b>198</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>200</b>

## 1 Einführung in das Thema

Aufgrund zahlreicher vorteilhafter Eigenschaften in Verarbeitung und Korrosionsbeständigkeit haben Kupferrohre in der Sanitärtechnik in den letzten Jahrzehnten eine dominierende Rolle eingenommen. Während Anfang der 90er Jahre Statistiken von einem Anteil an Kupfer an den eingesetzten Werkstoffen von über 70 % ausgingen, zeigen Erhebungen aus dem Jahr 1996 immer noch einen Anteil von ca. 51 % (Abbildung 1-1).



**Abbildung 1-1: Marktanteil der Werkstoffe für Sanitärsysteme in Deutschland, Stand 1996 [Weltring u.a.1996]**

Beim Einsatz von Kupfer in der Trinkwasser-Hausinstallation sind im Wesentlichen zwei Korrosionsarten von Bedeutung: Die *Lochkorrosion* und die *Flächenkorrosion*. Während Probleme mit Lochkorrosion in den letzten Jahrzehnten immer wieder eine mehr oder weniger große Rolle spielten – Untersuchungen zur Lochkorrosion an Kupfer in Trinkwasser wurden vermehrt ab 1950 ausgehend von den Arbeiten von Campbell [Campbell, 1950] veröffentlicht –, sind die Vorgänge bei der Flächenkorrosion, durch die die Kupferkonzentration im Trinkwasser bestimmt wird, erst im letzten Jahrzehnt verstärkt in den Blickpunkt des Interesses der Fachwelt gerückt. Dies liegt zum einen an den in den letzten Jahren noch weiter gestiegenen hygienischen Anforderungen an die Trinkwasserqualität am Zapfhahn des Verbrauchers [EU-Trinkwasserrichtlinie, 1998; TrinkwV 2001], zum anderen an gestiegenen ökologischen Anforderungen bezüglich der Kupferkonzentration des Klärschlammes. Die aufgrund der Novellierung der Klärschlammverordnung erfolgte

Senkung des Kupfergrenzwertes von 1200 auf 800 mg/Kg TS hat dazu geführt, dass in einigen Gegenden ein beträchtlicher Teil des Klärschlammes nicht mehr landwirtschaftlich genutzt werden kann [AbfKlärV, 1992]. Zudem wurde von der Abwasserwirtschaft ein Trend zum Anstieg der Kupfergehalte im Klärschlamm ausgemacht, was u. a. auch auf die verbreitete Anwendung von Kupfer und Kupferwerkstoffen in der Hausinstallation zurückgeführt wird [Overath u. a., 1997; Patzelt u. a. 1998].

Die Novellierung der EU-Trinkwasserrichtlinie von 1998 und die Umsetzung der Bestimmungen in der Trinkwasserverordnung von 2001 [TrinkwV 2001] mit Übernahme des ab 01.01.2003 gültigen Grenzwertes für Kupfer im Trinkwasser von 2 mg/l (als Wochenmittelwert) hat dazu geführt, dass vermehrt Anstrengungen zur Aufklärung der Zusammenhänge zwischen der Trinkwasserbeschaffenheit und dem Ausmaß der Flächenkorrosion von Kupfer und des damit verbundenen Eintrags von Kupfer in das Trinkwasser vorgenommen wurden. Hauptgesichtspunkte sind dabei Fragen nach den Mechanismen der Abgabe von Kupfer an das Trinkwasser und die Möglichkeiten der Minimierung der Kupferkonzentration im Trinkwasser. Mögliche Maßnahmen sind die Festlegung von Einsatzgrenzen in Abhängigkeit von der Trinkwasserbeschaffenheit im Falle von Neuinstallationen oder wasserseitige Maßnahmen, z.B. durch den Einsatz von Korrosionsinhibitoren bei Altinstallationen.

Obwohl seit Anfang der 50er Jahre auf dem Gebiet der Kupferlochkorrosion geforscht wird, sind bis heute die genauen Zusammenhänge hinsichtlich der Initiierung, des Wachstums und der Repassivierung<sup>1</sup> von Lochfraß Typ 1 (Kaltwasser) immer noch nicht ausreichend gut bekannt. Dies liegt weniger an den Faktoren Werkstoffverhalten, Verarbeitungs-, Installations- und Betriebsbedingungen, deren Einfluss auf das Lochkorrosionsverhalten von Kupfer recht gut abschätzbar ist, sondern im Wesentlichen an dem Einflussfaktor „Wasserbeschaffenheit“. So ist es aufgrund des derzeitigen Wissens nicht möglich, einigermaßen zuverlässig Wässer zu benennen, in denen mit großer Wahrscheinlichkeit Lochkorrosion an Kupfer auftritt, sondern es werden lediglich vage Trendaussagen zum Einfluss einzelner Wasserparameter gemacht, wobei man sich dabei auf qualitative Aussagen zum Einfluss einzelner Parameter, nämlich Hydrogencarbonat, Chlorid, Sulfat und Nitrat, stützt [DIN EN 12502-2, 2005]. Die Schwierigkeit besteht darin, dass nicht die

---

<sup>1</sup> Unter „Repassivierung“ wird im folgenden Bericht die Inaktivierung einer aktiven Lochfraßzelle durch Ausbildung einer Deckschicht am Lochgrund der Zelle verstanden.

absoluten Konzentrationen dieser Wasserparameter für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Lochkorrosion ausschlaggebend sind, sondern deren Verhältnis zueinander. Erschwerend kommt hinzu, dass die Wirksamkeit der oben genannten Wasserparameter unterschiedlich stark ausgeprägt ist, was bei der Bewertung bzw. der Einschätzung der lochkorrosionsfördernden bzw. lochkorrosionshemmenden Eigenschaften zusätzlich berücksichtigt werden muss. Bei der Formulierung eines Quotienten, der die lochkorrosionsbegünstigenden Parameter (Sulfat, Nitrat) und die lochkorrosionshemmenden Wasserparameter in Beziehung setzt, müssten die einzelnen Wasserparameter noch mit unterschiedlichen Konstanten multipliziert werden, die die unterschiedliche Wirksamkeit bzw. den unterschiedlichen Grad der Einflussnahme auf das Korrosionsgeschehen charakterisieren. Ein quantitativer Zusammenhang, wie dies z.B. bei schmelztauchverzinkten Eisenwerkstoffen der Fall ist [DIN EN 12502-3, 2005], konnte jedoch bislang nicht formuliert werden.

Noch etwas komplizierter werden die Verhältnisse, wenn in einem Versorgungsgebiet die Wasserbeschaffenheit signifikant geändert werden soll, z.B. im Rahmen von Rückbau- und/oder Optimierungsmaßnahmen von Wasserversorgungsanlagen (mögliche Folgen: einmalige Änderung der Wasserbeschaffenheit durch Wasserwechsel, Verteilung von Wässern unterschiedlicher Beschaffenheit im Sinne von DVGW Arbeitsblatt W 216 [W216, 2004]) oder der Erweiterung bestehender Wasseraufbereitungsanlagen, z.B. durch eine Enthärtungsanlage. Diese Maßnahmen können zu einer deutlichen Änderung der korrosionschemischen Eigenschaften der Trinkwässer führen, so dass sich zusätzlich die Frage stellt, ob eine signifikante Veränderung der Wasserbeschaffenheit in *alten* Hausinstallationen aus Kupfer zu Problemen durch Lochkorrosion führen kann [Becker u. a. 1998a; Becker u. a. 1998b].

An dieser Stelle soll schon darauf hingewiesen werden, dass es sich erfahrungsgemäß bei den potentiell gefährdeten Installationen um eine bestimmte Art von Kupferinstallationen handelt, nämlich um solche, die aus *hartgelöteten*<sup>2</sup> *Stangenrohren* der Festigkeitsstufe *ziehhart* bestehen, bzw. in denen Rohre zum Biegen, Aufmuffen oder Aushalsen *weichgeglüht* wurden; es sollte aber beachtet werden, dass bis zum Hartlötverbot für Kupferrohre bis zu einer Abmessung von

---

<sup>2</sup> Hartlöten: Lötverfahren unter Verwendung eines Hartlotes  
Hartlot: Lot, dessen Liquidustemperatur oberhalb 450 °C liegt [Müller u. a., 1995]

28 x 1,5 mm im Jahr 1996 [DVGW-Arbeitsblatt GW 2, 1996] der größte Teil der Kupferinstallationen in Deutschland hartgelötet wurde.

Die Erstellung von Schadensstatistiken insbesondere Ende der 60er bis Mitte der 70er Jahre in Deutschland zeigte zwar, dass etwa 2 bis 5 Jahre nach Inbetriebnahme einer Kupferinstallation die Schadenshäufigkeit ein Maximum durchlief und danach stetig zurückging [von Franqué, 1968; von Franqué u. a., 1972; Cruse u. a., 1985; DIN 50930-5, 1993], allerdings zeigen Erfahrungen aus den letzten Jahren, dass auch in alten Hausinstallationen, die jahrelang problemlos betrieben wurden, plötzlich Schäden durch Lochkorrosion auftreten können. Aufgrund der in diesem Zusammenhang durchgeführten Schadensgutachten wird vermutet, dass dem Auftreten der Schäden offensichtlich jeweils eine deutliche Änderung der Wasserbeschaffenheit vorausging. Welche Änderung von Wasserparametern die Aktivierung von Lochkorrosion zur Folge hatte, konnte bisher jedoch noch nicht geklärt werden [von Franqué, 1984; Winkler, 1994; Fernandes, 1998] .

## **2 Problem- und Aufgabenstellung**

Die nachhaltige Eindämmung und – erst recht – die gänzliche Unterdrückung von Schäden durch Lochkorrosion an Kupferrohren ist nach wie vor ein ungelöstes Problem der Wasserversorgung. Es sind Versorgungsgebiete bekannt, in denen entweder ständig in moderatem Umfang Schäden auftreten oder plötzlich vermehrt Schäden durch Lochkorrosion in Kupfer-Hausinstallationen auftreten sind, wobei in diesen Fällen die Schäden sowohl an neuen als auch an alten Kupferinstallationen, die jahrelang problemlos betrieben worden sind, auftraten. Da die dadurch geschädigten Verbraucher die Ursache hierfür zunächst allein in der Beschaffenheit des Trinkwassers sehen, geraten die für die Wasserversorgung verantwortlichen Wasserversorgungsunternehmen häufig unter erheblichen Druck, denn nicht selten bleibt dem Verbraucher oder Betreiber der Hausinstallation keine andere Wahl, als die Hausinstallation teilweise oder – je nach Schadensaufkommen - vollständig auszutauschen, was nicht nur mit erheblichen Kosten, sondern in der Regel auch mit großen Unannehmlichkeiten verbunden ist.

Für das Auftreten von Lochkorrosion an Kupferinstallationen sind mehrere Faktoren ausschlaggebend, die sich wechselseitig beeinflussen. Zu ihnen gehören u. a. die Verarbeitungs- und Installationsbedingungen, die Betriebsbedingungen und die



Wasserbeschaffenheit. Da der Verbraucher in der Regel weder die Betriebsbedingungen in der Hausinstallation wesentlich beeinflussen, noch bei bereits bestehenden Hausinstallationen nachträglich die Verarbeitung ändern kann, folgt unter diesen Voraussetzungen, dass die Beeinflussung der Trinkwasserbeschaffenheit zu einem ausschlaggebenden Faktor bei einer gewünschten Eindämmung von Schäden wird.

Für eine Lösung der Probleme über eine *Wasseraufbereitung* standen in den letzten Jahren nur *dezentrale* Maßnahmen zur Verfügung, die auch nur unter speziellen Bedingungen anwendbar sind. Es handelt sich hier um das *Anionenaustauschverfahren* [Kruse u. a., 1987; DIN EN 12502-2, 2005], die *selektive Membranfiltration* [Kimmerle, 1997; DIN EN 12502-2, 2005] und das *Guldager Tiptal®-Verfahren* [Ruhrberg u. a., 1998]. Bei dem Einsatz dieser dezentralen Verfahren ist insbesondere seit Inkrafttreten der TrinkwV 2001 (spätestens also ab 2003) zu berücksichtigen, dass nach § 11 der TrinkwV nur solche Stoffe oder Verfahren im Trinkwasserbereich eingesetzt werden dürfen, die in der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 der TrinkwV 2001 zugelassen sind [Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 Trinkwasserverordnung 2001, Stand Juni 2007]. Damit ist zumindest der Einsatz des Guldager Tiptal®-Verfahrens, das mit dem Eintrag von Aluminium in das Trinkwasser verbunden ist, bei Kupferinstallationen zurzeit nicht zulässig.

Ansätze, das Problem *zentral*, d.h. im Wasserwerk zu lösen, wurden bisher nicht oder nur in geringem Umfang verfolgt. Bei diesen Maßnahmen handelt es sich um den Einsatz von *Korrosionsinhibitoren*, bei denen für den Trinkwasserbereich nur Produkte auf Phosphat- bzw. Silikatbasis zugelassen sind [Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 Trinkwasserverordnung 2001, Stand Dezember 2007]. Es gibt Erfahrungen aus der Praxis, nach denen es möglich erscheint, dass aktuelle Schäden durch Lochkorrosion durch Inhibitoren eingedämmt werden können [Anonymus, 1983; Scharmann, 1988; Becker u. a., 1998a]. Allerdings fehlten bislang systematische praxisnahe Untersuchungen in Trinkwässern zu diesem Thema, so dass der in der Praxis beobachtete Rückgang der Schäden nicht zwingend mit dem Einsatz der Inhibitoren korreliert werden konnte. Sollte es jedoch möglich sein, auf diese Weise Lochkorrosion einzudämmen, dann stünde damit ein relativ einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Verfügung. Auf der anderen Seite ist zu überprüfen, ob der Einsatz von Inhibitoren -

je nach Art und Zusammensetzung – nicht negative Auswirkungen hat, d.h., zu einer *Aktivierung* von Lochkorrosion führt.

Diese Fragen sind auch vor dem Hintergrund der Einhaltung des zukünftigen Grenzwertes der Trinkwasserverordnung für Kupfer von 2 mg/l überaus interessant, da bei Nichteinhaltung des Grenzwertes entweder für den Eigentümer der Hausinstallation oder ggf. für das Wasserversorgungsunternehmen ein Handlungsbedarf besteht, durch geeignete Maßnahmen die Kupferkonzentration des Trinkwassers am Zapfhahn zu senken. Eigene umfangreiche Untersuchungen zur *Flächenkorrosion* an Kupfer haben gezeigt, dass der Einsatz von Inhibitoren bei mittelhartem bis sehr hartem Wasser zu einer deutlichen Minimierung der Abgabe von Kupfer an das Trinkwasser (Kupferkonzentration bei Stagnation des Wassers in der Kupferleitung, Kupferabgaberate unter Fließ- und Stagnationsbedingungen) führen kann [Becker u. a., 1996; Patzelt u. a., 1998; KIWA, 1999; Becker, 2002], wobei die optimale Wirksamkeit hinsichtlich Kosten und Korrosionsschutz von der Art und Einsatzmenge der Inhibitoren abhängig ist. Auch der Einsatz *anderer* Wasseraufbereitungsverfahren, wie die zentrale (Teil-)Enthärtung und (Teil-)Entkarbonisierung und der damit verbundenen Entsäuerung des Wassers können die Migration des Kupfers in das Trinkwasser deutlich minimieren [Becker u. a., 1996; Becker u. a., 1998b]. Allerdings ist mit einer derartigen Wasseraufbereitung ggf. eine deutliche Änderung korrosionschemischer Eigenschaften des Wassers verbunden. Als Folge einsetzender Umbildungsprozesse der Kupferdeckschicht, die mit einem signifikanten Ablösen des wasserseitigen Teils der Kupferdeckschicht bis hin zur Freilegung von Teilbereichen der Kupferoberfläche verbunden sein können [Becker u. a., 1998b], ist die Möglichkeit einer Aktivierung zuvor repassivierter Lochfraßstellen in alten Kupferinstallationen aufgrund des derzeitigen Wissensstandes nicht auszuschließen [Becker u. a., 1998a].

## **2.1 Zielsetzung der Untersuchungen**

Die Durchführung der Untersuchungen war so konzipiert, dass die Innenkorrosion von Kupferrohren möglichst realitätsnah untersucht werden konnte. Für die Untersuchungen standen zwei Wässer in Trinkwasserqualität zur Verfügung. Bei einem Wasser war aus der Praxis bekannt, dass in dem Versorgungsgebiet bei Verteilung des Trinkwassers Schäden an Kupfer-Installationen seit Ende der 70er Jahre des letzten Jahrhunderts immer mal wieder, teilweise aber auch gehäuft

auftraten. Daher basierte das Versuchskonzept auf der Voraussetzung, dass in den Versuchsanlagen auch tatsächlich Lochkorrosion erzeugt wurde. Als zweite Randbedingung wurde festgelegt, dass bei dem Einsatz von Inhibitoren die Frage nach der Wirksamkeit als Sanierungsverfahren im Vordergrund steht. Aus diesem Grund wurden die Kupferrohre in den Testanlagen zunächst mit den unbehandelten Wässern betrieben, um eine Alterung der Kupferdeckschichten und eine Vorschädigung der Werkstoffoberfläche zu erreichen, wobei die Intensität der Vorschädigung abhängig ist von den Eigenschaften der eingesetzten Trinkwässer. Der Aspekt der Aktivierung repassivierter Lochfraßstellen, der einen Wasserwechsel und damit ein zusätzliches Untersuchungsprogramm erfordert hätte, wurde nicht berücksichtigt, da in diesem Forschungsprogramm der Aspekt der Sanierung von Lochkorrosion durch den Einsatz von Inhibitoren im Vordergrund stand.

Ziel der Untersuchungen war zunächst die Initiierung, die Stabilisierung und das Wachstum von Lochfraßstellen unter definierten werkstoff-, medium- und betriebsseitig lochkorrosionsbegünstigenden Bedingungen in praxisnah betriebenen Testständen. In einem zweiten Teil der Untersuchungen erfolgten das Monitoring und die Charakterisierung des Lochwachstums unter folgender Zielsetzung:

- Vergleich der lochkorrosionsbegünstigenden Eigenschaften eines harten, neutralsalzreichen Grundwassers und desselben Wassers nach zentraler Teilenthärtung und Teilentkarbonisierung (Schnellentkarbonisierung)
- Untersuchung der Wirkung des Zusatzes von Korrosionsinhibitoren auf Phosphat- und Silikatbasis zu beiden Wässern.

Zur weitergehenden Charakterisierung der korrosionschemischen Eigenschaften der beiden eingesetzten Testwässer wurden zusätzlich Untersuchungen zur Flächenkorrosion unter dem Aspekt der Abgabe von Kupfer an das Trinkwasser durchgeführt.

Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen waren Teil eines vom BMBF geförderten Forschungs-Verbundprojektes zum Thema „Untersuchungen zur Minimierung der Kupferabgabe in Trinkwasserinstallationen“, Förderkennzeichen 02WT0501.

### 3 Grundlagen

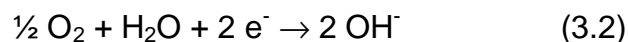
#### 3.1 Begriffsbestimmungen zur Flächen- und Lochkorrosion

*Korrosion* ist definiert als „physikochemische Wechselwirkung zwischen einem Metall und seiner Umgebung, die zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls führt und die zu erheblichen Beeinträchtigungen der Funktion des Metalls, der Umgebung oder des technischen Systems, von dem diese einen Teil bilden, führen kann“ [EN ISO 8044, 1999]. Die durch Korrosion verursachte Veränderung der Eigenschaften des Metalls wird als *Korrosionserscheinung*, die Beeinträchtigung der Funktion des Metalls, der Umgebung oder des technischen Systems, von dem diese einen Teil bilden, wird als *Korrosionsschaden* bezeichnet. Nach diesen Definitionen sind Korrosion, d.h. der Vorgang, und die Korrosionserscheinung, d.h. das Ergebnis der Korrosion, zunächst wertneutral. Negativ zu bewerten ist erst der Korrosionsschaden, d.h. die mögliche Konsequenz. Die letzte Stufe ist das *Korrosionsversagen*, d.h. ein Korrosionsschaden, der durch den vollständigen Verlust der Funktionsfähigkeit des technischen Systems gekennzeichnet ist.

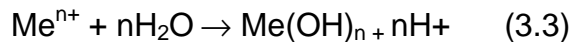
Die in Trinkwasser-Installationen ablaufenden Korrosionsvorgänge zwischen metallischen Werkstoffen und Wasser sind elektrochemischer Natur; die Korrosionsvorgänge (bzw. Korrosionsreaktionen) können in zwei Teilreaktionen getrennt werden, der anodischen Metallauflösung (Oxidation) (3.1):



und der kathodischen Reaktion der Reduktion eines Oxidationsmittels (bei den Wechselwirkungen mit Trinkwasser in der Regel die Reduktion von Sauerstoff) (3.2):



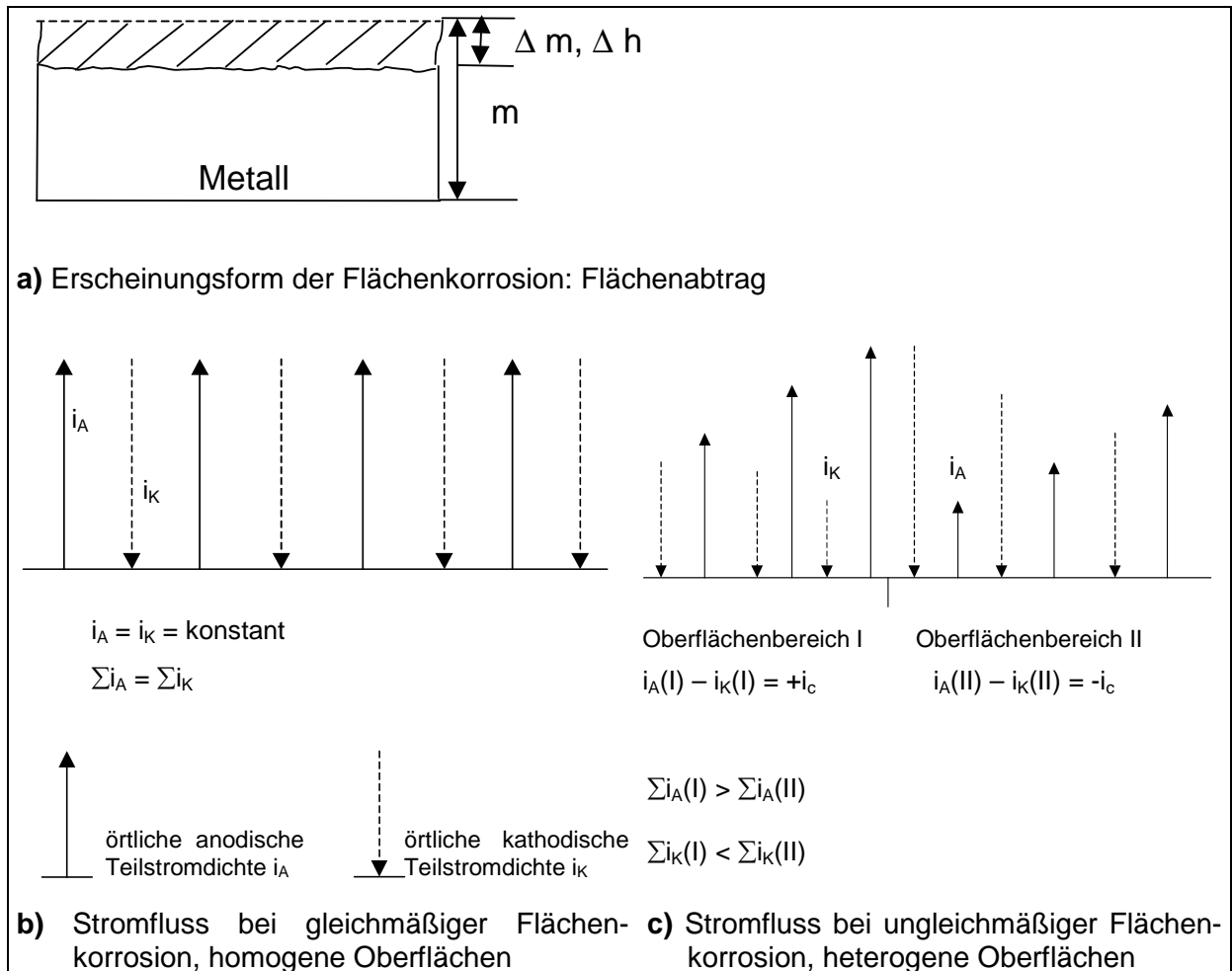
Die in der anodischen Teilreaktion der Metallauflösung (3.1) gebildeten Elektronen können von dem im Wasser gelösten Sauerstoff aufgenommen werden, der in neutralen bis alkalischen Lösungen zu Hydroxylionen ( $\text{OH}^-$ ) reduziert wird (3.2). Durch Hydrolyse der Metallionen entstehen bei den üblichen Gebrauchsmetallen schwerlösliche Metallhydroxide oder Oxide (3.3):



Diese Hydroxide oder Oxide bleiben auf der Metalloberfläche haften und hemmen oder begünstigen je nach Beschaffenheit den Fortgang der Korrosion. Eine Hemmung liegt dann vor, wenn der Stoff- und Ladungstransport durch die Korrosionsproduktschicht wesentlich behindert wird (Schutzschichtbildung, Passivschichtbildung).

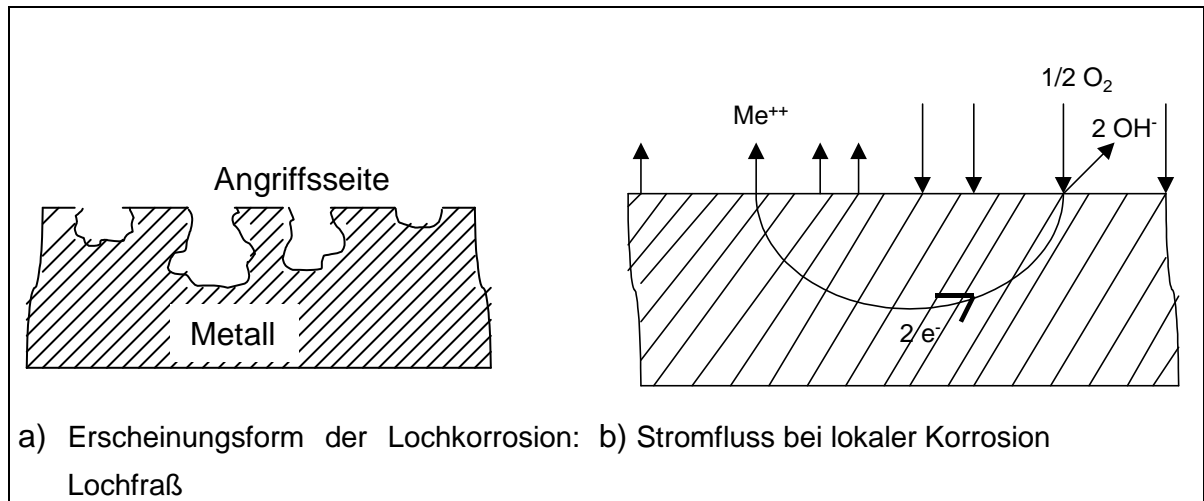
Der anodische Vorgang der Metallauflösung und der kathodische Vorgang der Reduktion eines Oxidationsmittels sind miteinander gekoppelt und laufen mit gleicher Geschwindigkeit meist örtlich voneinander getrennt auf der Werkstoffoberfläche ab, wobei ein Elektronenstrom im Metall und ein Ionenstrom im Medium fließen muss.

Bei Einsatz von metallischen Werkstoffen im Trinkwasserbereich sind hauptsächlich zwei Korrosionsarten zu unterscheiden: die *Flächenkorrosion* und die *örtliche Korrosion*. Bei *homogenen* Oberflächen finden beide Teilreaktionen am gleichen Ort statt und führen zu einem gleichmäßigen Flächenabtrag, d.h., die Korrosionsreaktion läuft mit nahezu gleicher Geschwindigkeit auf der gesamten Metalloberfläche ab (*homogene Mischelektrode*). In diesem Fall spricht man von *gleichmäßiger Flächenkorrosion* [EN ISO 8044, 1999]. Die gleichmäßige Flächenkorrosion stellt damit den Idealfall der Flächenkorrosion dar. Weit häufiger tritt die (mehr oder weniger ausgeprägte) *ungleichmäßige Flächenkorrosion* auf, die charakteristisch für *heterogene* Oberflächen ist (*heterogene Mischelektrode*). Deren Erscheinungsbild ist der ungleichförmige Flächenabtrag, der zu einem narbigen oder muldenartigen Angriff auf die Metalloberfläche führt, was eine Folge unterschiedlicher Abtragungsgeschwindigkeiten auf einzelnen Flächenbereichen der Metalloberfläche ist. Kennzeichen für eine ungleichmäßige Flächenkorrosion ist das Vorliegen von *Korrosionselementen* mit kleinen zusammenhängenden Anoden- und Kathodenflächen (*mikroskopisches Lokalelement*) [Anonymus, 1988; Kaesche, 1990; Wendler-Kalsch u. a. ,1998; Tostmann, 2001]. Abbildung 3-1 zeigt eine schematische Darstellung der Vorgänge bei der Flächenkorrosion mit Potentialverteilung bei der homogenen und heterogenen Mischelektrode.



**Abbildung 3-1: Flächenkorrosion (a) mit Verteilung der Anoden- und Kathodenbereiche auf einer Metalloberfläche (homogene (b) und heterogene (c) Mischelektrode) [DIN 50900-2, 1984]**

Bei deutlicher räumlicher Trennung des Bereiches der anodischen Metallauflösung von dem Bereich der kathodischen Sauerstoffreduktion (*makroskopisches Lokalelement*) liegen Bedingungen vor, die kennzeichnend für *örtliche* Korrosion sind. Unter *örtlicher Korrosion* versteht man im Allgemeinen eine Korrosion, die vorzugsweise an bestimmten Stellen der dem Korrosionsmedium ausgesetzten Metalloberfläche abläuft [EN ISO 8044, 1999]. Eine Form der örtlichen Korrosion ist die *Lochkorrosion* mit der Erscheinungsform Lochfraß. Definitionsgemäß führt Lochkorrosion zu Löchern, d.h. zu Hohlräumen, die sich von der Oberfläche in das Metallinnere ausdehnen [EN ISO 8044, 1999]. Eine schematische Darstellung der Erscheinungsform der Lochkorrosion und der Verteilung der Anoden- und Kathodenbereiche auf der Metalloberfläche zeigt Abbildung 3-2.



**Abbildung 3-2: Lochkorrosion (a) mit Verteilung der Anoden- und Kathodenbereiche auf der Metalloberfläche (b) (makroskopisches Lokalelement) [Heitz, 1968; Tostmann, 2001]**

Die Tiefe eines Loches oder einer Lochfraßstelle ist in der Regel gleich groß oder größer als ihr Durchmesser. Kennzeichnend für Lochkorrosion ist, dass außerhalb der Lochfraßstellen praktisch kein Flächenabtrag erfolgt. Ist der Durchmesser der Angriffsstelle größer als deren Tiefe, liegt *Muldenkorrosion* vor. In Grenzfällen ist je nach Ausmaß des Korrosionsangriffs eine Unterscheidung von Loch- und Muldenkorrosion bei Schadensanalysen nicht immer möglich.

Lochkorrosion kann immer dann auftreten, wenn die Oberfläche des metallischen Werkstoffs mit einer korrosionshemmenden Deckschicht überzogen ist, die Poren oder Fehlstellen besitzt. Zur Ausbildung von Lochfraßstellen ist die Bildung von Korrosionselementen notwendig, bei denen die kleinen Fehlstellen oder Poren in der Deckschicht die Anoden und die intakten Bereiche der Deckschicht die Kathoden bilden. Der Angriff auf den Werkstoff im Bereich der Fehlstelle ist in die Tiefe gerichtet, wobei die Korrosionsgeschwindigkeit von der Wirksamkeit der Kathode abhängt. Die Wirksamkeit wird hauptsächlich von der Elektronenleitfähigkeit der jeweiligen Deckschicht und vom Verhältnis der Kathodenfläche zur Anodenfläche bestimmt: Große Kathodenflächen und ungehinderter Elektronendurchtritt durch die Deckschicht bewirken hohe Korrosionsströme und damit eine hohe Korrosionsstromdichte innerhalb der kleinen Löcher. Eine Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit kann durch eine hydrolytische Ansäuerung des

Lochelektrolyten eintreten, wodurch eine zusätzliche Säurekorrosion im Lochboden ausgelöst wird (siehe Gleichung 3.3).

Nicht nur Fehlstellen in der Deck- oder Passivschicht können Ausgangspunkt für Lochkorrosionsangriffe sein, sondern die Lochbildung kann auch andere Ursachen haben, wie mechanische Oberflächenstörungen, Heterogenitäten der Oberfläche, Strukturfehler, Verunreinigungen oder Ablagerungen, auch örtlich unterschiedliche Elektrolytzusammensetzungen. Daraus folgt, dass für das stabile Wachstum von Löchern somit sowohl Potential- als auch Konzentrationsunterschiede ausschlaggebend sind [Rahmel u.a., 1977; Szklarska-Smialowska, 1986; Kaesche, 1990; Wendler-Kalsch u. a., 1998; Tostmann, 2001].

### **3.2 Schäden durch Lochkorrosion an Kupfer**

Es gibt verschiedene Erscheinungsformen von Lochkorrosion an Kupfer in Wasserleitungssystemen, die sich aufgrund der Morphologie der Lochkorrosionsangriffe voneinander unterscheiden. Art und Erscheinungsform hängen dabei von der Wasserbeschaffenheit, der Wassertemperatur und den Betriebsbedingungen ab. Von den derzeit beschriebenen Arten der Lochkorrosion: *Lochkorrosion Typ I* (Kaltwasser), *Lochkorrosion Typ II* (Warmwasser), *Lochkorrosion Typ III* (modifizierte Art von Typ I in weichen Wässern) und *mikrobiologisch beeinflusste Lochkorrosion*, spielt nur Lochkorrosion in Kaltwasser (Typ I) eine größere Rolle und war auch Gegenstand der durchgeführten Untersuchungen. Zuvor sollen aber die wichtigsten Kenntnisse über die Lochkorrosion Typ II und die mikrobiologisch beeinflusste Lochkorrosion vorangestellt werden.

#### **3.2.1 Lochkorrosion in Warmwasser (Typ II)**

Lochkorrosion in Warmwasser (auch als *Lochkorrosion Typ II* bezeichnet) ist gekennzeichnet durch das Auftreten eng begrenzter Lochkorrosionsangriffe. Die Lochkorrosionsangriffe sind vollständig mit Kupfer(I)-oxid gefüllt und mit Pusteln abgedeckt, die als Hauptbestandteil blaues, basisches Kupfersulfat enthalten. Die Variationsbreite der Erscheinungsformen ist wesentlich größer als bei der Lochkorrosion in Kaltwasser [von Franqué u.a., 1975; Kruse, 1990]. Die Korrosionsgeschwindigkeit ist bei Lochfraß Typ II deutlich niedriger als bei



Lochkorrosion Typ I [Cruse u. a., 1985; DIN EN 12502-2, 2005]. D.h. die Zeitspanne von der Inbetriebnahme der Hausinstallation bis zum ersten Auftreten von Schäden ist signifikant länger, erfahrungsgemäß werden Schäden nach ca. 8 Jahren Betriebsdauer der Installation festgestellt.

Lochkorrosion Typ II wird hauptsächlich von der Wasserzusammensetzung und der Wassertemperatur beeinflusst; Schäden waren bisher auf weiche, saure Wässer mit hohen Sulfatgehalten und niedrigen Hydrogencarbonatgehalten beschränkt [Mattsson u. a., 1968; von Franqué u. a., 1968; von Franqué u. a., 1975; Campbell, 1974; Mattsson, 1978; Mattsson, 1980; Al-Kharafi u. a., 1989; Shalaby u.a., 1990; DIN 50930-5, 1993; Al-Kharafi u.a., 1995]. Diese Zusammenhänge wurden in die DIN EN 12502-2 derart aufgenommen, dass eine geringe Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Lochkorrosion Typ II besteht, wenn das Verhältnis der molaren Konzentrationen von Hydrogencarbonat- zu Sulfationen größer ist als 1,5 : 1 [DIN EN 12502-2, 2005]. Als wasserseitige Abhilfemaßnahmen werden die Entsäuerung und die Aufhärtung des Wassers (Erhöhung des Hydrogencarbonatgehaltes) genannt [Mattsson, 1978; Mattsson, 1988; DIN EN 12502-2, 2005; Harrison u. a., 2000]. Im Gegensatz zu diesen Erfahrungen treten nachweislich Schäden in warmwasserführenden Anlagen in den letzten Jahren auch in Versorgungsbereichen auf, in denen Wässer verteilt werden, die deutlich höhere pH-Werte und Hydrogencarbonatgehalte (Härtebereich 2) aufweisen [Becker, 2006].

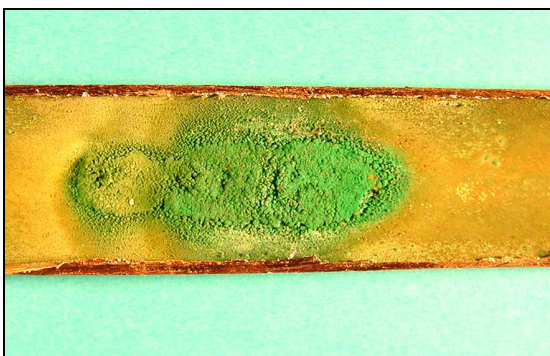
### **3.2.2 Mikrobiologisch beeinflusste Lochkorrosion**

Eine seltener zu beobachtende Form der Lochkorrosion wird durch mikrobiologische Vorgänge beeinflusst. Sie ist gekennzeichnet durch eng begrenzt auftretende Lochkorrosionsangriffe. Die Lochkorrosionsstellen sind mit voluminösen Korrosionsprodukten aus basischem Kupfersulfat abgedeckt. In einigen Fällen wurde auch schwarzes Kupfer(II)-Oxid als Bestandteil der Korrosionsprodukte nachgewiesen. Allen Schadensfällen gemeinsam ist das Auftreten extrazellulärer polymerer Substanzen (EPS), die zu einem wesentlichen Teil aus Polysacchariden bestehen. Diese Korrosionsform kann in Warmwassersystemen im Temperaturbereich von 25 bis 50 °C auftreten. Besonders gut wurde dieser Lochkorrosionstyp im Zusammenhang mit einem Talsperrenwasser untersucht, das durch eine niedrige Leitfähigkeit und niedrige Hydrogencarbonatgehalte

gekennzeichnet war [Fischer u. a., 1992; Campbell u. a., 1993; Fischer u. a., 1995; Wagner u. a., 1996a; Wagner u. a., 1996b; Wagner u. a., 1997]. Die Korrosionsgeschwindigkeit ähnelt derjenigen der Lochkorrosion Typ I. Als Abhilfemaßnahmen haben sich die Erhöhung des Hydrogencarbonatgehaltes und eine Einstellung des pH-Wertes auf ca. pH 8 bewährt [DIN EN 12502-2, 2005].

### 3.2.3 Lochkorrosion Typ I (Kaltwasser)

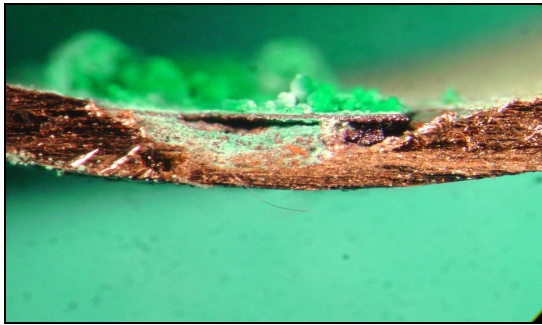
Das Erscheinungsbild von Lochkorrosion, wie sie ausschließlich im Innern von Kaltwasserleitungen aus Kupfer auftritt (auch als *Lochkorrosion Typ I* bezeichnet), ist dadurch gekennzeichnet, dass über der Angriffsstelle massive, grüne Pusteln aus basischem Kupfercarbonat ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) gebildet werden. Mehrere Lochfraßstellen<sup>3</sup> können dabei zu einer größeren Angriffsstelle zusammenwachsen, die raupenförmige Pusteln aus Korrosionsprodukten bilden und darunter zu einem muldenförmigen Abtrag des Werkstoffes führen (Abbildung 3-3a). Die gesamte Angriffsstelle ist dabei fast immer in Höhe der ursprünglichen Kupferoberfläche durch eine zusammenhängende schwarzbraune Kupfer(I)-oxidschicht ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) abgedeckt (Abbildung 3-3b), unter der sich am Grunde der Angriffsstelle grobkristallines rotes Kupfer(I)-oxid und feinkristallines weißes Kupfer(I)-chlorid ( $\text{CuCl}$ ) in wechselnden Mengenverhältnissen befinden [Frommeyer, 1980; von Franqué, 1984; Cruse u. a., 1985; Kruse, 1990].



a) Raupenförmige Angriffsstelle mit Abdeckung der Lochfraßstelle durch basisches Kupfercarbonat

2 cm

<sup>3</sup> *Lochfraß* ist die Erscheinungsform der Korrosionsart Lochkorrosion.



b) Querschliff, Aufbau einer Lochfraßzelle Typ I

786  $\mu\text{m}$

### Abbildung 3-3: Morphologie einer Lochfraßstelle Typ I

Das Auftreten von Lochkorrosion in Kaltwasser hängt stets von mehreren Faktoren ab, wobei nur das Zusammenwirken mehrerer kritischer Einflussgrößen zu einem Schaden führt. Heute ist allgemein anerkannt, dass es zu Lochkorrosion nur dann kommen kann, wenn folgende drei Voraussetzungen *gleichzeitig* vorliegen:

- filmartige Beläge aus Kohlenstoff oder Beläge aus Kupferoxid auf der Rohrwand,
- kritische Installations- und Betriebsbedingungen und
- lochkorrosionsbegünstigendes Wasser [von Franqué, 1984; von Franqué u. a., 1994; Kruse, 1990; Kruse, 1994; DIN EN 12502-2, 2005].

Ein typisches Kennzeichen für Lochkorrosion Typ I ist die hohe Lochwachstumsgeschwindigkeit bis zum Auftreten eines Schadens. So können Schäden schon nach einer Betriebszeit der Installation von wenigen Monaten auftreten.

#### 3.2.3.1 Einfluss der Beschaffenheit der Kupferoberfläche

*Filmartige Beläge aus elementarem Kohlenstoff* sind bei den vor 1981 hergestellten *weichen* Kupferrohren beim Weichglühen durch thermische Zersetzung von Ziehschmiermittelresten gebildet worden. Campbell hat aufgrund seiner Untersuchungen schon in den frühen 50er Jahren die Existenz von Kohlenstofffilmen auf der Kupferoberfläche als eine der Voraussetzungen für das Auftreten von Lochkorrosion Typ I angesehen [Campbell, 1950]. Die lochkorrosionsbegünstigende Wirkung der Kohlenstofffilme wurde z.B. durch Feldversuche von Cornwell, Wildsmith

und Gilbert [Cornwell u.a., 1973] und durch Untersuchungen an schadhafte Installationen in den USA von Cruse und Pomeroy [Cruse u.a., 1974] und durch Deckschichtuntersuchungen von Frommeyer [Frommeyer, 1980] bestätigt.

Die Konsequenz dieser Untersuchungen war eine Änderung der Produktionsweise der Kupferrohre und eine Verschärfung der Gütebedingungen hinsichtlich der Kohlenstoffbelegung der Kupferoberfläche [Gütegemeinschaft Kupferrohr, 1982; DVGW-Arbeitsblatt GW 392, Änderung 03.1983], deren Notwendigkeit durch neuere Arbeiten von Ackfeld, von Franqué und Siedlarek nochmals bestätigt wurde [Ackfeld u. a., 1997]. Nach 1981 wurden die Kupferrohre im Produktionsprozess entweder in schwach oxidierender Atmosphäre weichgeglüht, wodurch die Ziehhilfsmittelreste verbrannten und eine dicht geschlossene Kupferoxidschicht erzeugt wurde oder die Kohlenstofffilme wurden durch Sandstrahlen der Innenoberfläche entfernt [Anonymus, 1982; von Franqué u.a., 1996]. Als Folge dieser Maßnahmen sind bei den nach 1981 produzierten *weichen* Rohren praktisch keine Lochkorrosionsschäden durch Kohlenstofffilme mehr dokumentiert.

Anders stellt sich die Situation bei den *harten* Rohren (Rohre in gestreckten Längen nach DIN 1786) dar. Bei diesen Rohren konnten Kohlenstofffilme aus einem ausreichend hohen Ziehmittelrestgehalt nur durch eine entsprechende Wärmezufuhr bei der Verarbeitung (Hartlöten, Weichglühen) gebildet werden, da sie aufgrund des Produktionsprozesses (die Rohre werden ohne Zwischenglühungen aus gepressten oder gewalzten Vorrohren direkt an das Endmaß gezogen) keine Kohlenstofffilme enthalten. Durch die hohen Temperaturen beim Weichglühen oder Hartlöten wurden aber die Kohlenstoffverbindungen der Ziehhilfsmittel gekrackt, und als Filme auf der Kupferoberfläche verteilt, die in Struktur und Wirkungsweise den aus dem Herstellungsprozess der weichen Kupferrohre stammenden Kohlenstofffilmen entsprachen. Deshalb werden seit 1981 zusätzliche Reinigungsmaßnahmen durchgeführt, die den Anteil der Ziehhilfsmittelreste deutlich verringern, so dass keine Kohlenstofffilme, die Lochkorrosion initiieren können, mehr ausgebildet werden können. Dennoch wurden auch nach 1981 weiterhin Schäden an hartgelöteten Kupferinstallationen beobachtet. Daher müssen für das Auftreten dieser Schäden noch andere Faktoren ausschlaggebend sein.

Erfahrungen aus praktischen Schadensfällen und Untersuchungen in Versuchsständen haben gezeigt, dass Lochkorrosion (unter kritischen Bedingungen hinsichtlich der Wasserbeschaffenheit und der Betriebsweise der Installation) bei

allen Rohrqualitäten in *Nachbarschaft* von (handwerklich einwandfrei erstellten) *Hartlötverbindungsstellen* auftreten kann und dass somit die *Wärmebehandlung* für das Korrosionsverhalten eine große Rolle spielt [Baukloh u.a., 1989]. Dieses Phänomen wird zur Zeit so gedeutet, dass nicht nur Kohlenstofffilme, sondern auch in bestimmter Form ausgebildete *Oxidbeläge* Lochkorrosion auslösen können. In gezogenen Kupferrohren bildet sich bei der Produktion eine dünne ( $<1\ \mu\text{m}$ ), gleichmäßig ausgebildete Kupfer(I)-Oxidschicht. Durch Wärmebehandlung, wie beim Hartlöten (Temperaturen  $> 450^\circ\text{C}$ ), wächst zusätzlich in den wärmebehandelten Zonen eine dickere thermische Kupfer(II)-Oxidschicht auf, die - je nach Morphologie - Angriffsstellen für lokale Korrosion bietet [Billiau u. a., 1983; Baukloh u. a., 1989; Plagemann u. a., 1997; Becker u. a., 1998a]. Die thermische Oxidschicht wirkt dabei als Lokalkathode für die örtliche Metallauflösung, wenn sie Defekte aufweist [Schmitt u. a., 2001; Feser, 2001; Feser u. a., 2001].

Es ist derzeitiger Stand des Wissens, dass die Wahrscheinlichkeit für Lochkorrosion an Kupfer erheblich vermindert werden kann, wenn im Maßbereich bis zu  $28 \times 1,5\ \text{mm}$  weichgelötet<sup>4</sup> und auch auf das Warmbiegen verzichtet wird [DIN EN 12502-2, 2005]. Seit Anfang 1996 besteht für Trinkwasserinstallationen ein generell gültiges Hartlötverbot bei der Verbindung von Kupferrohren bis zur Abmessung bis  $28 \times 1,5\ \text{mm}$ . Warmbiegen und Weichglühen sind in diesem Abmessungsbereich ebenfalls nicht mehr zulässig [DVGW-Arbeitsblatt GW 2, 1996]. Bei Rohren mit einem Abmessungsbereich größer  $28 \times 1,5\ \text{mm}$  ist das Hartlöten allerdings weiterhin zulässig [DVGW-Arbeitsblatt GW 2, 2002]. Dies liegt darin begründet, dass sich die Betriebsbedingungen der Rohrleitungen mit großen Nennweiten in der Regel von denen kleinerer Nennweite deutlich unterscheiden. Üblicherweise sind die Stagnationszeiten in diesen Rohrleitungen kürzer als bei kleineren Nennweiten (häufigerer Wasserwechsel) und die turbulenten Strömungsbedingungen wirken einer Stabilisierung lokaler Korrosionsprozesse an der Kupferoberfläche entgegen.

---

<sup>4</sup> Weichlöten: Lötverfahren unter Verwendung eines Weichlots.

Weichlot: Lot, dessen Liquidustemperatur unterhalb  $450\ ^\circ\text{C}$  liegt [Müller u.a., 1995].

### **3.2.3.2 Einfluss der Installationsbedingungen und der Inbetriebnahme der Installation**

Zu den kritischen Bedingungen bei der Installation und der Inbetriebnahme der Kupfer-Hausinstallation gehören u. a.

- Ablagerungen auf der Innenoberfläche (bevorzugt in 6-Uhr-Lage) als Folge ungenügender Spülung der Installation nach ihrer Fertigstellung (z.B. Hanfreste, Lote) [Lihl u. a., 1969; Callot u. a., 1978; Seyfarth u. a., 1981; Blümmel u. a., 1983; Cruse u. a., 1985];
- Teilbefüllung der Rohre mit Wasser als Folge einer unzureichenden Entleerung der Rohrleitung nach der Druckprobe. Restmengen an Wasser führen zu einer besonders korrosionsgefährdeten Dreiphasengrenze, bei der Wasser, Luft und Werkstoff gleichzeitig in Kontakt stehen [Cruse u. a., 1985; Kruse, 1991].

Jede Störung oder Verhinderung der Schutzschichtbildung, gerade in der ersten Phase der Inbetriebnahme der Kupferinstallation, erhöht die Korrosionswahrscheinlichkeit. Die Inbetriebnahme muss daher entsprechend der DIN 1988 durchgeführt werden [DIN 1988, 1988].

### **3.2.3.3 Einfluss der Betriebsbedingungen der Installation**

Zu den kritischen Betriebsbedingungen für das Auftreten von Lochkorrosion an Kupfer gehören insbesondere

- längere Stagnationszeiten des Wassers in der Rohrleitung und
- niedrige Fließgeschwindigkeiten [Cruse u. a., 1985; Kruse, 1991; DIN EN 12502-2, 2005].

Die übliche Strömungsart des Wassers in einer Rohrleitung ist das turbulente Fließen. Dies ist gekennzeichnet durch unregelmäßig verlaufende und sich in der Hauptströmung überlagernde zusätzliche Geschwindigkeitskomponenten in x-, y- und z-Richtung (Wirbelbewegung). Geringe Fließgeschwindigkeiten des Wassers sind dadurch gekennzeichnet, dass die Strömungslinien parallel verlaufen (geschichtete Strömung) und keine Durchmischung des Wassers stattfindet

(laminares Fließen). Beide Strömungsarten weisen daher unterschiedliche Strömungsprofile auf, die sich insbesondere im Geschwindigkeitsgradienten und den Kräften an der Grenzschicht Metall/Medium bzw. Deckschicht/Medium unterscheiden. Lokale Korrosionsprozesse an Kupfer können sich bei laminarem Strömen ungestörter stabilisieren, weil bei geringen Fließgeschwindigkeiten die Auflösung der Deckschicht und damit die gleichmäßige Flächenkorrosion behindert werden. Im kalten Wasser begünstigt somit eine Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit grundsätzlich eine Zunahme der Intensität der lokalen Korrosionsvorgänge an Kupfer [DIN 50920-1, 1985; Schmitt, 1992; Mutschmann u. a., 1991].

Eine Unterscheidung zwischen turbulentem und laminarem Fließen ist durch die Reynoldszahl  $Re$  möglich. Für Rohrleitungen liegt die Grenze zwischen laminarem und turbulentem Fließen bei der Reynoldszahl  $Re_{krit}$  von 2300 [Wagner, 1997]. Der Übergang vom turbulenten zum laminaren Fließen ist abhängig von der Fließgeschwindigkeit und dem Rohrdurchmesser. Bei großen Rohrabmessungen tritt eine turbulente Strömung bei niedrigeren Strömungsgeschwindigkeiten auf als bei geringen Nennweiten. Prozesse der Lochbildung und des Lochwachstums können auf diese Weise eher gestört und damit das Risiko von Lochkorrosion verringert werden.

#### **3.2.3.4 Einfluss der Trinkwasserbeschaffenheit**

Für das Auftreten von Lochkorrosion an Kupferleitungen spielt auch die *Trinkwasserbeschaffenheit* eine wichtige Rolle. Zu den Wässern, denen nach DIN EN 12502 Teil 2 das Attribut „lochkorrosionsbegünstigend“ zugewiesen wird, gehören mittelharte bis harte, neutralsalzreiche Grundwässer, die zudem geringe Gehalte an natürlichen organischen Inhaltsstoffen aufweisen [Campbell, 1950; Campbell, 1954b; Campbell, 1968; Cruse u. a., 1974; Mattsson, 1978; Cruse u. a., 1985; DIN 50930-5, 1993; Sequera, 1995]. Während heute relativ gute *qualitative* Vorstellungen über den Einfluss der wesentlichen anorganischen Wasserinhaltsstoffe auf das Lochkorrosionsverhalten von Kupferrohren existieren, herrscht bei der Deutung der Wirkung der natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffe noch ein erheblicher Klärungsbedarf.

*Natürliche organische Wasserinhaltsstoffe*

Untersuchungen zur Bedeutung von natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen auf das Lochkorrosionsverhalten von Kupfer (Lochkorrosion Typ I) gehen auf die Arbeiten von Campbell zurück [Campbell, 1950; Campbell, 1954b; Campbell, 1974]. Nach seiner Meinung wird Lochkorrosion durch die Anwesenheit dieser Stoffgruppe, die in aus Oberflächenwasser gewonnenen Trinkwässern auftritt, inhibiert. Campbell vermutet als wirksame Substanzgruppe  $\delta$ -Lactone [Campbell, 1954a; Edwards u. a., 1994a]. Er nimmt an, dass der günstige Einfluss der organischen Wasserinhaltsstoffe auf der Modifizierung des Wachstums des gebildeten Kupfer(I)-Oxides beruht [Campbell, 1954a]. Diese Meinung wird auch von Kruse geteilt, der einen Einfluss dieser Stoffgruppe auf die Halbleitereigenschaften insbesondere auf die Leitfähigkeit des Kupferoxids und damit auf die Aktivität der Kathodenreaktion annimmt [Kruse, 1991]. Cornwell, Wildsmith und Gilbert sind der Auffassung, dass durch eine Adsorption der organischen Inhaltsstoffe in die Korrosionsprodukte und ggf. in die Kohlenstoffrückstände eine Polarisierung der Kathodenreaktion resultiert, die dazu führt, dass das kritische Lochkorrosionspotential<sup>5</sup> für Kupfer nicht mehr erreicht wird [Cornwell u. a., 1973].

### *Sauerstoff*

Bei Sauerstoffkonzentrationen  $\leq 0,1$  mg/l tritt keine Lochkorrosion auf. Bei Konzentrationen über 3 mg/l, wie sie in den meisten Trinkwässern üblich sind, wird die Kathodenreaktion durch den Sauerstoffgehalt praktisch nicht beeinflusst [Kruse, 1991; DIN EN 12502-2, 2005].

### *pH-Wert*

Lochkorrosion Typ I tritt verstärkt bei Wässern mit pH-Werten zwischen 7,0 und 8,2 auf [Campbell, 1974; Campbell, 1980; Billiau u. a., 1983; Mattsson, 1980; Cohen u.a., 1984; Cruse u. a., 1985]. Bei pH-Werten  $< 6,5$  überwiegt die Flächenkorrosion, d.h. die Korrosionsgeschwindigkeit ist so groß, dass sich in der Regel lokale Korrosionsprozesse nicht stabilisieren können. Bei pH-Werten größer als 8,2 überwiegen aufgrund der Dominanz von Hydroxylionen gegenüber den Protonen die passivierenden Eigenschaften. Diese Wässer neigen zudem als Folge ihrer in der

---

<sup>5</sup> Unter einem kritischen Potential (Grenzpotential) versteht man dasjenige Elektrodenpotential, bei dem sich nach Über- oder Unterschreiten das Korrosionsverhalten ändert; das Lochkorrosionspotential entspricht dem niedrigsten Wert des Korrosionspotentials, bei dem in einem bestimmten Korrosionsmedium Löcher auf einer passiven Oberfläche entstehen können [DIN 50900-2, 1984; EN ISO 8044, 1999].



Regel geringen Pufferkapazität zur Abscheidung von Calciumcarbonat, das zu einer Blockierung aktiver Anodenbereiche führen kann [DePommier, 1984; Cruse u. a., 1985; Kruse, 1991; Edwards u. a., 1994a; Feng u. a., 1996a; Feng u. a., 1996b; Sosa, 1999].

### *Anorganische Inhaltsstoffe*

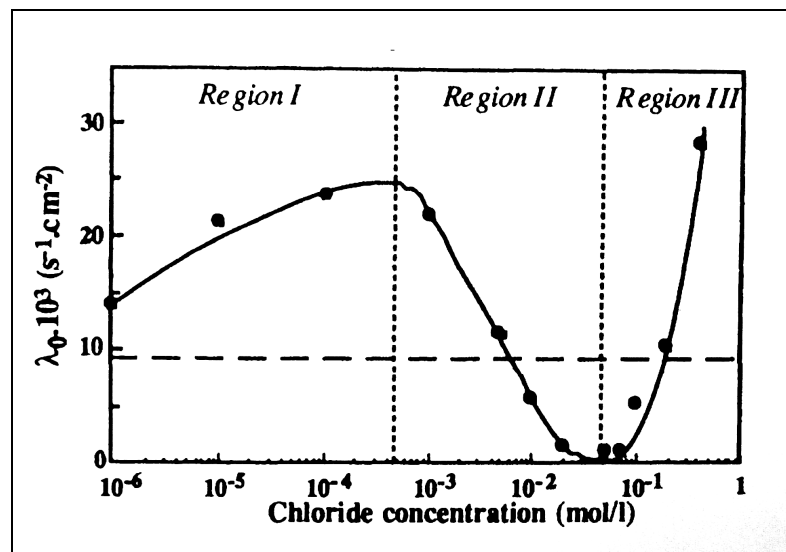
Über die Wirkung der für das Auftreten von Lochkorrosion an Kupfer bedeutungsvollsten anorganischen Inhaltsstoffe herrscht heute weitgehend Übereinstimmung, dass Lochkorrosion durch Sulfat- und (im gewissen Umfang) Nitrationen begünstigt, durch Chlorid- und Hydrogencarbonationen gehemmt wird. Dabei spielt nicht nur die Konzentration einzelner Komponenten, sondern das Stoffmengenverhältnis eine entscheidende Rolle, insbesondere das von Sulfat zu Chlorid. Die lochkorrosionsbegünstigenden Eigenschaften eines Wassers nehmen bei steigendem Sulfatgehalt zu und scheinen umso kritischer zu sein, je geringer die Chloridkonzentration ist [DIN EN 12502-2, 2005; Siedlarek u. a., 1993; Siedlarek u. a., 1994; Edwards u. a., 1994b]. Ein quantitativer Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Lochkorrosion Typ I und diesem Quotienten konnte jedoch noch nicht formuliert werden. Der Einfluss der Anionen Chlorid, Sulfat und Hydrogencarbonat auf das Lochkorrosionsverhalten von Kupfer wurde zumeist bei Untersuchungen mit Modellwässern ermittelt.

Die korrosionshemmende Wirkung von *Hydrogencarbonat* beruht auf seinen puffernden Eigenschaften. Örtlich auftretende pH-Unterschiede auf der Oberfläche werden ausgeglichen und so einer Stabilisierung von lokalen Anoden- und Kathodenbereichen entgegengewirkt [Adeloju, 1994b; Alhaji u. a., 1996a; Qafasoui u. a., 1993; Royuela u. a., 1993; Siedlarek u. a., 1994; Edwards u. a., 1994; Sathiyarayanan u. a., 1999].

Die Wirkung von *Chlorid* ist konzentrationsabhängig; in geringen Konzentrationen fördert es die Lochkeimbildung, in höheren Konzentrationen kann es über die Förderung der Ausbildung von oxidischen Deckschichten repassivierend wirken [Qafsaoui u. a., 1993; Siedlarek u. a., 1994; Edwards u. a., 1994; Sathiyarayanan u. a., 1999]. Von Franqué gibt einen Schwellenwert für die Chloridionenkonzentration im Wasser von 20 mg/l an, darunter wird keine Lochkorrosion Typ I beobachtet [von Franqué, 1968]. Die repassivierenden Eigenschaften von Chlorid können durch hohe Gehalte an *Sulfat* aufgehoben werden, was zu einem aktiven Lochwachstum führt

[Shalaby u. a., 1990; Siedlarek u. a., 1994; Edwards u. a., 1994; Royuela u. a., 1993].

Modelle zur Darstellung der unterschiedlichen Wirkung der an der Lochkorrosion beteiligten Anionen *Chlorid* und *Sulfat* wurden u. a. von Duthil, Mankowski und Giusti veröffentlicht, deren Grundsätze im folgenden etwas ausführlicher beschrieben werden [Qafsaoui u. a., 1993; Duthil u. a., 1996a; Duthil u. a., 1996b; Mankowski u. a., 1997]. Die Lochkorrosionswahrscheinlichkeit wurde über die Lochkeimbildungsrate  $\lambda_0$  in sulfat- und chloridhaltigen Boratpufferlösungen (pH 9) an vorpolarisierten Kupferproben (1 h bei +300 mV<sub>SCE</sub> zur Ausbildung eines Oxidfilms) bestimmt. Sowohl in sulfat- als auch in chloridhaltigen Lösungen konnte Lochkorrosion initiiert werden, wobei die Lochkeimbildung in den beiden Lösungen den gleichen Gesetzmäßigkeiten folgte. Bei Anwesenheit beider Anionen in der Lösung wurde das Verhalten sehr viel komplexer. Bei konstantem Sulfatgehalt und Variation des Chloridgehaltes wird die in Abbildung 3-4 dargestellte Entwicklung der Lochkeimbildung beobachtet.



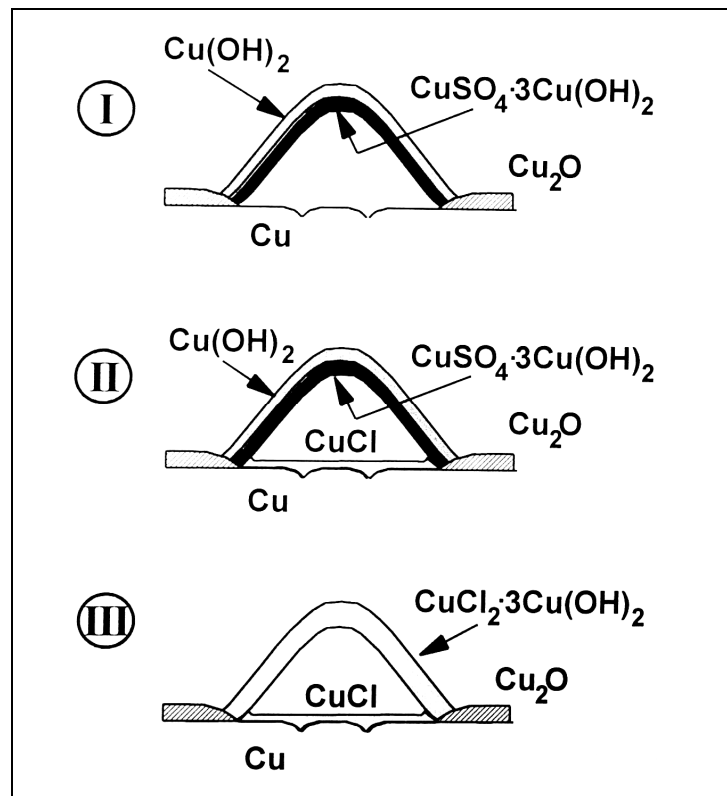
**Abbildung 3-4: Verhalten der Lochkeimbildungsrate  $\lambda_0$  in Abhängigkeit von der Chloridionenkonzentration in 0,01 molarer  $\text{SO}_4^{2-}$ -Lösung [Duthil u.a. 1996]**

Bei Chloridgehalten zwischen 0 und ca.  $5 \cdot 10^{-4}$  mg/l (Zone I) bestimmt das Sulfat allein die Lochkeimbildung; bei mittleren Chloridgehalten (Zone II) wird eine zunehmende Inhibierung der Lochkeimbildung festgestellt, bei weiter steigendem Chloridgehalt (Zone III) setzt wieder ein deutlicher Anstieg der Lochkeimbildung ein,

wobei nunmehr das Chlorid das Lochkorrosionsfördernde Agens ist [Duthil u.a., 1996].

Im Rahmen dieser Arbeiten durchgeführte Deckschichtuntersuchungen zeigen, dass Korrosionslöcher, die in *ausschließlich chloridhaltigen* Lösungen gebildet werden, von basischen Kupfersalzen, im Wesentlichen  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  (Atacamit), abgedeckt sind. Darunter befindet sich ein Film aus  $\text{CuCl}$ ; nach Entfernen des Films können auf der Kupferoberfläche eine große Anzahl von Lochkeimansätzen detektiert werden. In *ausschließlich sulfathaltigen* Lösungen sind die Löcher dagegen mit Kappen abgedeckt, die eine Duplexstruktur aufweisen: außen bestehend aus  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , innen aus  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  (Brochantit); nach Entfernen der Deckschicht weist die Kupferoberfläche ebenfalls eine große Anzahl von Lochfraßansätzen auf.

Der Aufbau der Deckschichten, deren Morphologie in Abbildung 3-5 dargestellt ist, findet sich ebenfalls, wenn in Boratpufferlösungen gearbeitet wird, die gleichzeitig Sulfat und Chlorid enthalten. Bei Chloridgehalten zwischen 0 und ca.  $5 \cdot 10^{-4}$  mg/l (Zone I), weisen die Korrosionsprodukte die gleiche Struktur auf wie in ausschließlich sulfathaltigen Lösungen. Für Chlorid ist die Konzentration zu niedrig, um in die Deckschichtbildung eingreifen zu können. Bei mittleren Chloridgehalten (Zone II) wird eine Schicht aus  $\text{CuCl}$  auf der Werkstoffoberfläche ausgebildet, die eine Diffusionshemmung für die weitere Metallauflösung bewirkt. Bei hohen Chloridgehalten (Zone III) spielt die Anwesenheit von Sulfat keine Rolle; der Aufbau der Deckschicht entspricht derjenigen, wie er oben bei ausschließlichem Betrieb in chloridhaltigen Lösungen beschrieben wurde [Duthil, 1996; Mankowski u.a., 1997].



**Abbildung 3-5: Zusammensetzung der Deckschichten oberhalb der Lochfraßstellen in Abhängigkeit von der Anwesenheit von Sulfat und/oder Chlorid [Duthil, 1996]**

Lochfraß an Kupfer tritt auf, wenn die Sauerstoff-Ionen des zunächst auf der Kupferoberfläche gebildeten Passivfilmes, der eine Duplexstruktur aus  $\text{CuO}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  aufweist, sukzessive durch aggressiv wirkende Ionen ersetzt wird. In sulfat- und chloridhaltigen Lösungen hängen die Struktur und das Wachstum der Löcher von der Konzentration beider Ionen ab. Bei niedrigen Chloridkonzentrationen ist das Sulfat das lochkorrosionsfördernde Agens; bei hohen Chloridkonzentrationen das Chlorid. Bei mittleren Chloridkonzentrationen besteht eine Konkurrenz zwischen den lochkorrosionsfördernden Eigenschaften des Sulfats (Zerstörung des Oxidfilms) und den lochkorrosionsinhibierenden Eigenschaften des Chlorids (Bildung eines  $\text{CuCl}$ -Films).

#### *Abschätzung der lochkorrosionsbegünstigenden Eigenschaften eines Trinkwassers*

Versuche, eine Korrelation zwischen der Konzentration einzelner Wasserparameter und der Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Kupferlochkorrosion Typ I herzustellen, wurden von unterschiedlichen Autoren vorgenommen. Lucey

entwickelte anhand von praktischen Schadensuntersuchungen in England und der statistischen Auswertung von 120 Wasseranalysen ein *Nomogramm* zur Beurteilung der Neigung eines Wassers, Lochkorrosion zu begünstigen. Es wurden die Parameter gelöster Sauerstoff, Sulfat-, Nitrat- und Chloridgehalt, Natriumionenkonzentration und pH-Wert aufgenommen (Abbildung 3-6) [Lucey, 1975]. Mit Hilfe des Nomogramms wird ein numerischer Zahlenwert ermittelt, der ein Maß für die Neigung eines Wassers zur Begünstigung von Lochkorrosion darstellt; positive Werte bedeuten eine höhere, negative Werte eine geringe Lochkorrosionswahrscheinlichkeit. Ein Anstieg der Sulfat-, Natrium- oder Sauerstoffkonzentration erhöht, ein Anstieg des pH-Wertes und der Nitratkonzentration verringert die Lochkorrosionswahrscheinlichkeit. Eine hohe Neigung zu Lochkorrosion besteht nach Lucey, wenn Wässer einen niedrigen pH-Wert, eine hohe Konzentration an Sulfat und Natrium und eine niedrige Konzentration an Nitrat aufweisen.

Als einer der Nachteile des Nomogramms wird angesehen, dass dieses ausschließlich auf einer empirischen Auswertung von Daten beruht, die sich im Wesentlichen auf die Beschaffenheit englischer Wässer begrenzen und dieses z.B. nur Aussagen über Wässer mit Chloridgehalten  $< 60$  mg/l zulässt [Cohen u. a., 1984; Cruse u. a., 1985; Campbell, 1994]. Während Lucey Nitrat noch eine korrosionshemmende Wirkung zuschrieb, herrscht heute weitgehend Übereinstimmung, dass Nitrat eher lochkorrosionsbegünstigend wirkt [DIN EN 12502-2, 2005].

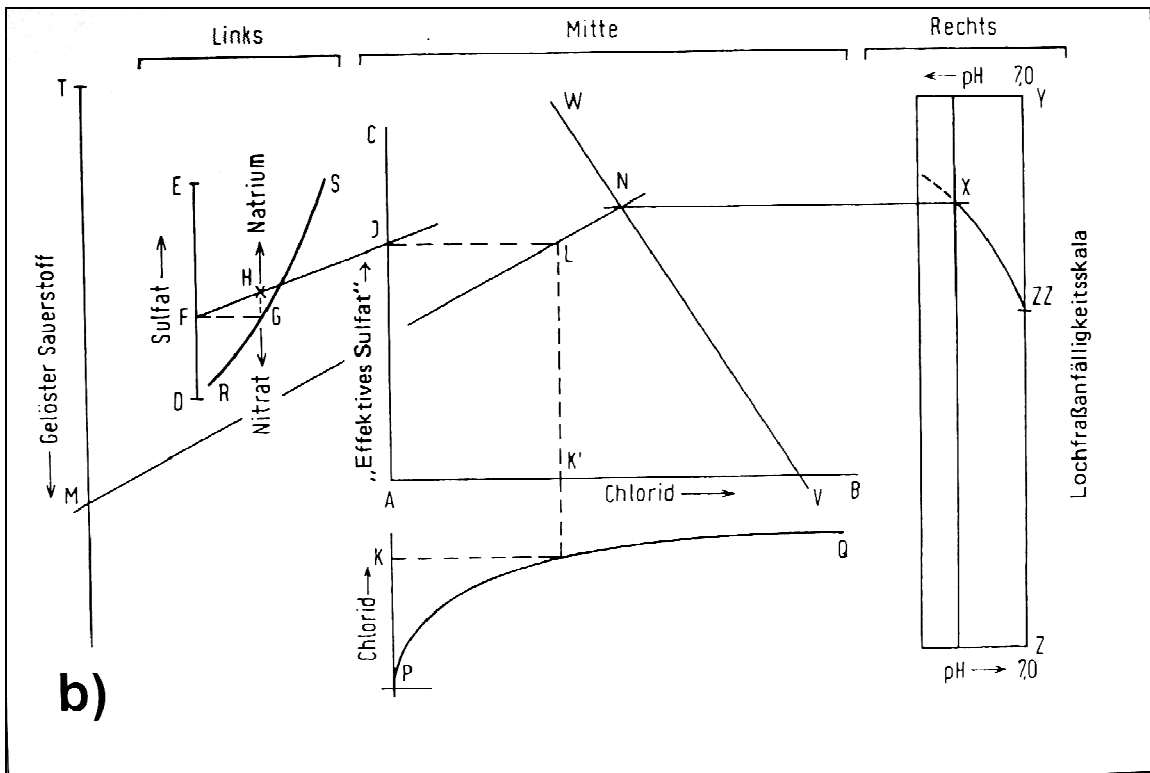
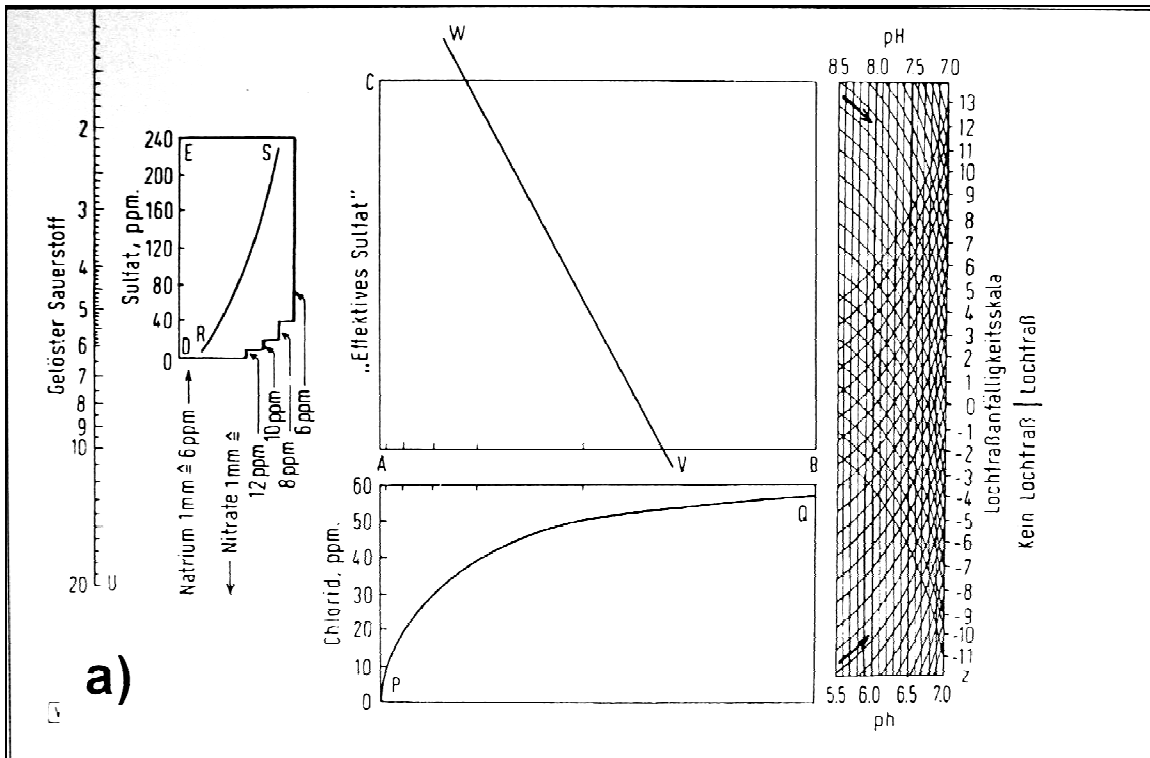
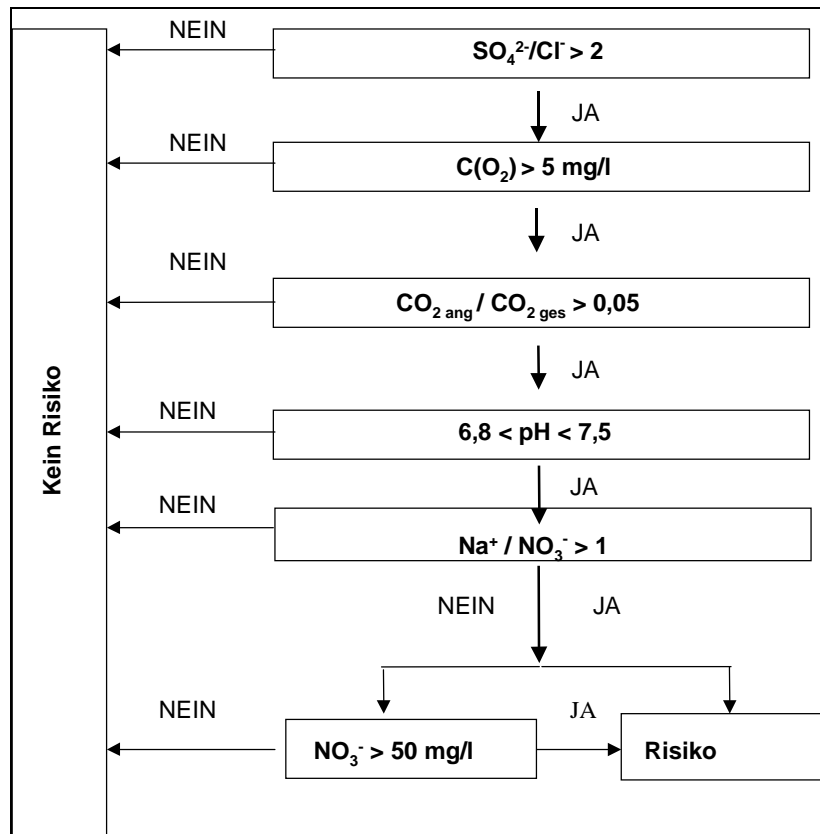


Abbildung 3-6: Schema zur Abschätzung der lochkorrosionsbegünstigenden Eigenschaften von Trinkwässern a) Nomogramm, b) Erklärung [Lucey, 1975]

Der Vergleich mit dem von Billiau und Drapier entwickelten *Entscheidungsbaum* (Abbildung 3-7) zeigt, dass nahezu die gleichen Parameter in die Abschätzung der Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Lochkorrosion aufgenommen wurden wie dies bei Lucey der Fall war, allerdings wird deutlicher die Wechselwirkung der Eigenschaften der Wasserinhaltsstoffe berücksichtigt [Billiau u.a., 1983]. Die Autoren gehen davon aus, dass lochkorrosionsbegünstigende Wässer ein Sulfat/Chlorid-Ionenkonzentrations-Verhältnis von  $\geq 2 : 1$  aufweisen. Als zusätzliche Parameter werden die Sauerstoffkonzentration, die Konzentration der Kohlensäure, der pH-Wert, die Natrium- und die Nitratkonzentration in die Beurteilung einbezogen. Für die Sauerstoffkonzentration setzen sie einen unteren Schwellenwert von 5 mg/l  $O_2$  an, unterhalb dessen Lochkorrosion an Kupfer nicht auftritt.



**Abbildung 3-7: Entscheidungsbaum zur Abschätzung der lochkorrosionsbegünstigenden Eigenschaften von Trinkwässern [Billiau u.a., 1983]**

Diegle und Berry entwickelten auf der Grundlage von Feldversuchen, bei denen 118 Wässer aus England und 38 Wässer aus den USA untersucht wurden, ein Programm zur Abschätzung der lochkorrosionsbegünstigenden Eigenschaften von Wässern

[Diegle u. a., 1980]. In den Untersuchungsumfang wurden Wässer aufgenommen, die nachweislich Lochkorrosion förderten und Wässer, die Lochkorrosion nicht förderten. Als Ergebnis wurde zunächst festgestellt, dass die Parameter Kohlensäure (Kohlenstoffdioxid), pH-Wert, Sulfat, Sauerstoff, das Konzentrationsverhältnis der Anionen Chlorid und Sulfat und die Karbonathärte eine entscheidende Rolle bei dem Auftreten von Lochkorrosion spielen. Bei der Beurteilung der Lochkorrosionswahrscheinlichkeit zeigte sich anhand der Kombination der einzelnen Wasserinhaltsstoffe, dass sich signifikante regionale Unterschiede herauskristallisierten, je nach dem, ob die Parameter von ausschließlich englischen Wässern oder ausschließlich amerikanischen Wässern korreliert wurden. Bei der Gruppe der *englischen* Wässer wurden als kritische Variablen CO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>, das Konzentrationsverhältnis der Anionen SO<sub>4</sub> und Cl<sup>-</sup> und O<sub>2</sub> ermittelt. Bei der Gruppe der *amerikanischen* Wässer hatte die Karbonathärte den größten Einfluss, gefolgt von den Parametern CO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> und der Wassertemperatur. Die Kombination beider Gruppen von Wässern hat zum Ergebnis, dass Wässer, die deutlich Lochkorrosion fördern, Sauerstoffgehalte > 2,5 mg/l, pH-Werte < 7,7 und eine Summe der Erdalkalien < 309 ppm aufweisen.

Wollrab sieht nicht den Gehalt der Anionen als entscheidendes Kriterium für die Abschätzung der Lochkorrosionswahrscheinlichkeit an, sondern das Verhältnis von Nichtkarbonat- zu Karbonathärte [Anonymus, 1987; Wollrab, 1989]. Aufgrund von statistischen Auswertungen der Beschaffenheit von 89 unterschiedlichen Wässern aus Lochfraßschwerpunktbereichen und von Wässern, in denen kein Lochfraß vorkam, formulierte er folgenden Zusammenhang:

$$Q = \frac{2c(\sum \text{Erdalkalien})}{c(\text{HCO}_3^-)} - 1 \quad \text{in mol/m}^3$$

Lochfraß-Beständigkeit:  $Q < 0,15$  und  $Q > 2$

Lochfraß-Anfälligkeit:  $Q = 0,5 \dots 1$

### 3.2.3.5 Modellvorstellungen zum Mechanismus der Bildung von Lochkorrosion an Kupfer (Typ I)

Erste eingehende Untersuchungen zum Mechanismus der Bildung von Kupferlochkorrosion wurden von May veröffentlicht [May, 1953]. Den Ausgangspunkt



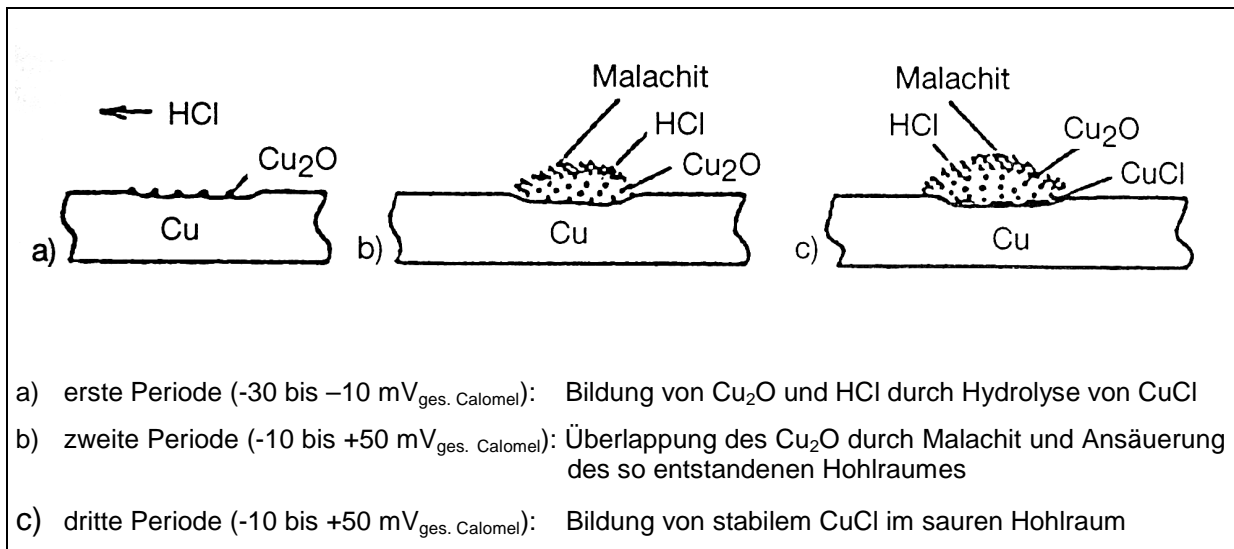
für eine Lochkeimbildung sieht er in der Anwesenheit von Defekten (Blasen, Risse, Belüftungselemente durch Ablagerungen) in der Oxidschicht, die als Kathode fungiert; die Auflösung des Kupfers findet an den Defekten in der Oxidschicht statt. In Abbildung 3-8 sind die von May beschriebenen ersten Stadien zur Entwicklung von Lochkorrosion und deren auslösende Faktoren zusammengestellt.

- |     |   |  |
|-----|---|--|
| (a) |    | Schwache Wolkenbildung durch unlösliche basische Salze, die in der Lösung aus löslichen Salzen gebildet werden |
| (b) |    | Erste Filmbildung: Dünner, einheitlicher Film aus basischen Salzen; auf dem Metall dicht aufliegend            |
| (c) |    | Kleines Feststoffteilchen an der Oberfläche während der ersten Filmbildung                                     |
| (d) |  | Spalt im Metall verursacht eine Fehlstelle im ursprünglichen Film  |
| (e) |  | Bildung eines kleinen Blisters im Schutzfilm   |
| (f) |  | Kratzer oder Bruch im Schutzfilm   |
| (g) |  | Zusammenbruch des Schutzfilms unter einer Ablagerung   |

**Abbildung 3-8: Erste Stadien der Entwicklung von Lochkorrosion und auslösende Faktoren für einen lokalen Angriff nach May [May, 1953-54]**

Ausschlaggebend für das Lochwachstum ist dann die zunehmende Abschirmung des Anodenbereichs von der Sauerstoffzufuhr (Belüftungselement) durch Ausfällung von Kupfer(I)-Chlorid am Lochgrund; die Existenz von Kupfer(I)-Chlorid wird für die Aufrechterhaltung einer niedrigen Kupferionenkonzentration und die Verhinderung der Polarisierung der Anode als wichtig angesehen. Als Kathode wirkt die Kupfer(I)-Oxidschicht auf der Kupferoberfläche, die das Loch umgibt.

Pourbaix und Mitarbeiter unterstützen Mays Ansicht hinsichtlich der Wichtigkeit der Anwesenheit des Kupfer(I)-Chlorids. Sie betonen aber zusätzlich den Einfluss der Hydrolyse des Kupfer(I)-Chlorids in Kupfer(I)-Oxid und Salzsäure. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 3-9 wiedergegeben.

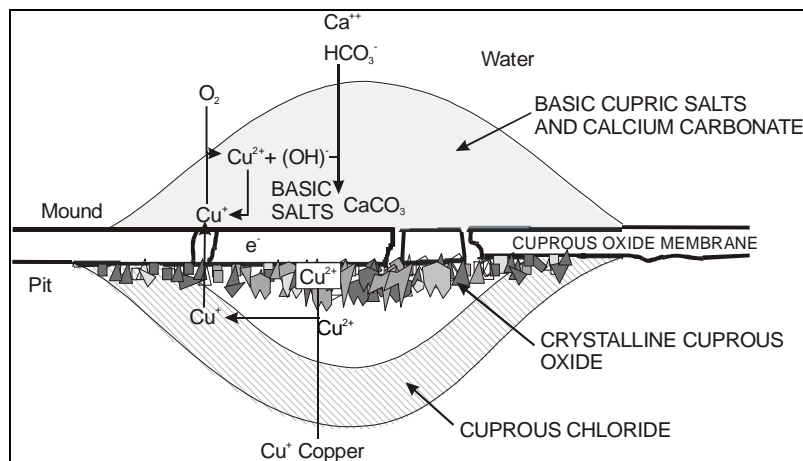


**Abbildung 3-9: Entwicklung des Oberflächenzustands von Kupfer nach Pourbaix [Pourbaix, 1969]**

Bei Kontakt einer metallisch blanken Kupferoberfläche geht Kupfer unter Bildung von CuCl, das sich auf der Oberfläche als Film ablagert, in Lösung. Durch Hydrolyse des CuCl wird festes Cu<sub>2</sub>O gebildet, das sich auf der Oberfläche ablagert; zusätzlich entsteht HCl, das mit dem fließenden Wasser fortgespült wird (Abbildung 3-9, Teil a). Mit zunehmender Betriebszeit (im Experiment 10 Tage) bedeckt sich die Cu<sub>2</sub>O-Schicht mit Malachit, was zu einer zunehmenden Abschirmung des Cu<sub>2</sub>O führt (Abbildung 3-9, Teil b). Das Fortspülen des HCl, das durch Hydrolyse des CuCl entsteht, wird immer mehr behindert, so dass unterhalb der Malachitschicht geschlossene Hohlräume entstehen, deren Lösung zunehmend saurer wird (pH-Werte von 2,5–4). Diese Ansäuerung erfolgt bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes, das dem des primär entstandenen CuCl entspricht. Zu diesem Zeitpunkt wird das CuCl nicht weiter hydrolysiert, sondern verbleibt unverändert im Hohlraum (Abbildung 3-9, Teil c). Das Verhalten des Metalls innerhalb der geschlossenen Hohlräume ist im Wesentlichen vom Elektrodenpotential des Kupfers abhängig, das durch den pH-Wert innerhalb des Hohlraumes bestimmt wird: Ist das Elektrodenpotential höher als das Gleichgewichtspotential, tritt Lochkorrosion auf;

liegt dieses Potential unter dem Gleichgewichtspotential, verschließt sich die Zelle und repassiviert [Pourbaix, 1969; van Muylder u. a., 1965; Pourbaix, 1986].

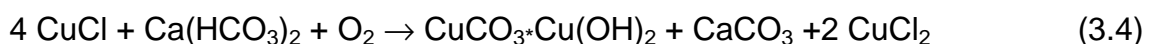
Lucey führt als Alternative zu diesen Modellen, die von einer großen Kathodenfläche ausgehen, die eine kleine Anode umgibt, die Membranzellentheorie ein [Lucey, 1967]. Ausgangspunkt für lokale Lochfraßstellen ist die Bildung eines elektrisch leitenden, porösen, leicht anhaftenden und nicht schützenden Kupferoxidfilms auf der Kupferoberfläche; als wichtiges Zwischenstadium bei der Bildung einer Membranzelle muss lokal eine Trennung des Oxidfilms von der Kupferoberfläche erfolgen. Lucey geht davon aus, dass die oberhalb eines Loches befindliche Kupfer(I)-Oxidschicht als bipolare Membran fungiert, bei der die Kathodenreaktion auf der Oberseite und die Anodenreaktion auf deren Unterseite abläuft (Abbildung 3-10).



**Abbildung 3-10: Lochkorrosionszelle nach Lucey**

An der Zelle laufen nach Lucey die nachfolgenden dargestellten Reaktionen ab [Lucey, 1975]:

a) oberhalb eines Loches ablaufende Reaktionen (Malachitbildung):



b) kathodische Elektronenreaktion an der äußeren Oberfläche der Oxidmembran:



c) anodische Elektronenreaktion an der inneren Oberfläche der Oxidmembran:



d) Reaktion zwischen dem anodisch gebildeten Produkts und dem Kupfer innerhalb des Loches:

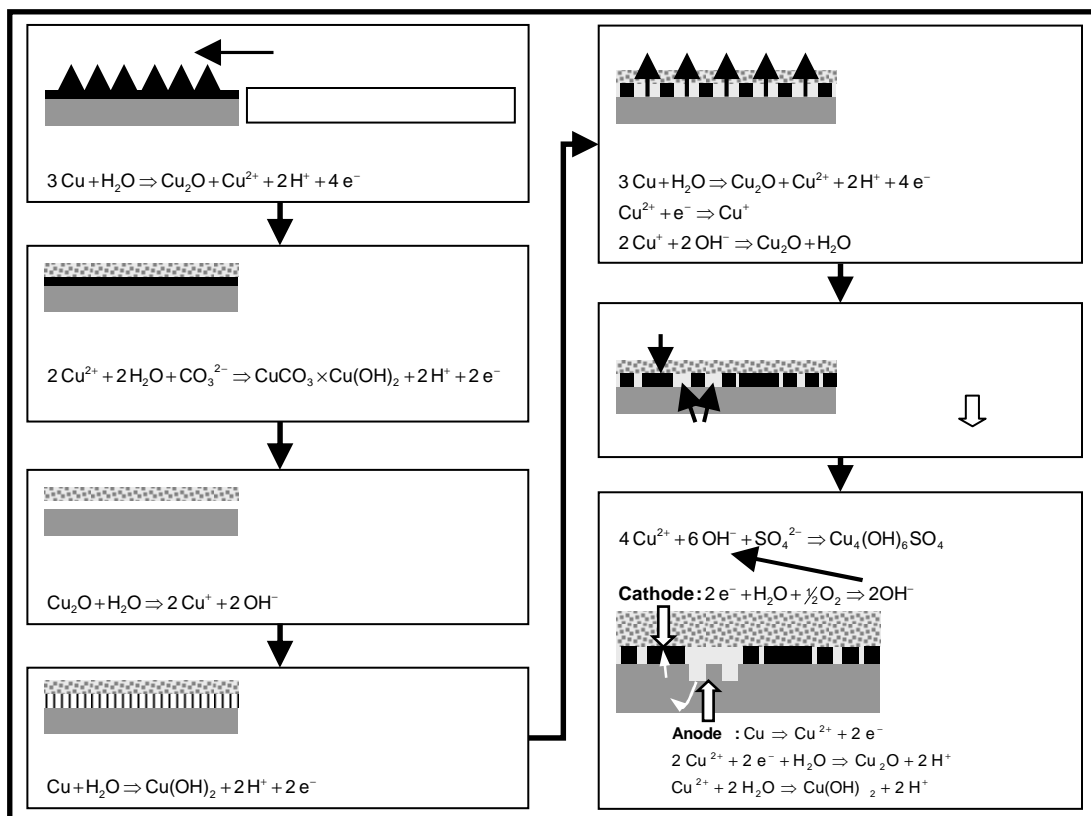


Kupfer(I)-Chlorid, das innerhalb des Loches entsteht, wird an der Unterseite der Oxidmembran zu Kupfer(II)-Ionen oxidiert; die entstehenden Kupfer(II)-Ionen reagieren innerhalb der Angriffsstelle mit metallischem Kupfer zu Cu(I)-Ionen. Ein Teil der Kupfer(I)-Ionen diffundiert durch die Membran und wird durch den gelösten Sauerstoff des Wassers zu Kupfer(II)-Ionen oxidiert. Ein Teil der auf diese Weise gebildeten Kupfer(II)-Ionen wird an der Kathode zu Kupfer(I)-Ionen reduziert und wird so wieder dem Kreislauf der Kupfer(I)-Ionen zugeführt. Der andere Teil reagiert mit Bestandteilen des Wassers, im Wesentlichen Calciumcarbonat, zu basischen Kupfer(II)-Verbindungen, die sich oberhalb der Membranzelle ablagern und die für Lochkorrosion Typ I typischen Malachitpusteln bilden.

Sosa, Patel und Edwards stellten die Versuche von Lucey experimentell nach und beschäftigten sich insbesondere mit dem Elektronenstrom, der nach Lucey über die Oxidmembran erfolgt. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass mehr als 80 % des galvanischen Stroms über das Metall und nicht über die bipolare Membran abfließen. Dies ließ Zweifel an dem Modell einer bipolaren Membran und der von Lucey postulierten Anordnung von Anode und Kathode aufkommen [Patel u. a., 1999].

Neuere Arbeiten von Harrison, Nicholas and Evans berichten über Untersuchungen zum Mechanismus der Lochkorrosion an Kupfer in weichen Wässern mit niedrigen Hydrogencarbonatgehalten [Harrison u. a., 2000]. Als die Lochkorrosion bestimmenden Wasserparameter werden der pH-Wert und die geringe Pufferkapazität des Wassers angesehen. In Abbildung 3-11 sind die verschiedenen Entwicklungsstadien für Lochkorrosion in weichen Wässern zusammengestellt. Ausgangspunkt ist die Anwesenheit eines kathodisch wirkenden  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Films auf der Kupferoberfläche, dessen Struktur und Eigenschaften vom pH-Wert in der Nähe der Kupferoberfläche abhängig ist. Bei pH-Werten unterhalb von 5, wie dies bei schlecht gepufferten Wässern der Fall ist, entsteht ein nicht schützender Oxidfilm, dessen

Porosität Ausgangspunkt für das Lochwachstum ist. Das Lochwachstum ist dann eine Folge eines galvanischen Stroms zwischen einer großen Kathode und einer kleinen Anode. Zwei unterschiedliche Mechanismen können die weitere Auflösung des Kupfers bestimmen, die im Wesentlichen vom Chlorid- und Sulfatgehalt des Wassers abhängen. In den meisten Wässern tritt eine Mischform zwischen dem Chlorid- bzw. Sulfattyp auf.



**Abbildung 3-11: Mechanismus der Lochkorrosion in weichen Wässern [Harrison u. a., 2000]**

### 3.2.4 Einfluss von Inhibitoren auf die Kupferkorrosion

#### 3.2.4.1 Zur Wirkungsweise von Inhibitoren

Korrosion läuft als heterogene Phasengrenzreaktion ab. Die Geschwindigkeit, mit der ein Metall in einem Medium korrodiert wird, hängt vom Werkstoff, dem Medium und den Beanspruchungsbedingungen ab, so dass in einem gegebenen Korrosionssystem Werkstoff/Medium die Korrosionsgeschwindigkeit grundsätzlich

durch Veränderung des Werkstoffes und/oder des Mediums beeinflusst werden kann. In Fällen, in denen weder die Möglichkeit besteht, auf die korrosionswirksamen Bestandteile des Mediums noch auf die Zusammensetzung des Werkstoffes Einfluss zu nehmen, bleibt als weitere Korrosionsschutzmaßnahme, die Situation an der Phasengrenze Werkstoff/Medium so zu verändern, dass Medium und Werkstoff möglichst weitgehend getrennt werden. Eine solche Trennung kann durch

- metallische Überzüge,
- nichtmetallische Beschichtungen und
- Inhibitoren

erfolgen [Schmitt, 1989]. Bei *Inhibitoren* handelt es sich um anorganische oder organische Verbindungen, die als Einzelmoleküle oder als größere Aggregate aus vielen Einzelmolekülen aufgrund von Adsorptionsvorgängen die Werkstoffoberfläche belegen. Durch ihre Anwesenheit an der Phasengrenze Werkstoff/Medium beeinflussen Inhibitoren die Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion. Aufgrund ihrer Wirkungsweise werden Inhibitoren im Wesentlichen in vier Gruppen unterteilt, nämlich *Grenzflächen-*, *Membran-* und *Elektrolytfilm-Inhibitoren* und *Passivatoren* [Rahmel u.a., 1977; Rother, 1981].

- *Grenzflächen-Inhibitoren*: Grenzflächen-Inhibitoren greifen in die elektrolytischen Teilreaktionen ein und verringern durch Blockieren reaktiver Oberflächenbereiche die Austauschstromdichten. Zu ihnen zählen die meisten aus einfachen Ionen oder Molekülen bestehenden Inhibitoren, die gut an der Metalloberfläche adsorbiert werden können (z.B. organische polare Moleküle, Amine, Benzoate, Harnstoffderivate). Hierbei sind eine mögliche Potentialabhängigkeit der Adsorption und eine Veränderung des Inhibitors durch elektrolytische Reaktionen zu beachten. Für den Korrosionsschutz ist es wesentlich, dass Grenzflächeninhibitoren den Durchgang von Kationen leichter hemmen als den Austausch von Elektronen, so dass sie in der Regel mehr die anodische als die kathodische Teilreaktion hemmen. Da sie nur nach Adsorption auf blanken Oberflächen wirken, werden sie meist in Säuren eingesetzt. Ort der Wirkung ist die Helmholtzsche Doppelschicht, d.h. unmittelbar an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt.
- *Membran-Inhibitoren*: Sie wirken über die Ausbildung von Schichten rein mechanisch abschirmend. Diese Schichten können aus mehreren Moleküllagen

oder aus Polymeren bestehen; hierbei können Reaktionsprodukte des Metalls mit eingebaut sein (z.B. Phosphat, Silikat, Polysulfide). Sie wirken in neutralen und alkalischen Medien durch Hemmung von Ionen- und Elektronenübergängen und des Stofftransports und bauen einen deutlichen Ohm'schen Widerstand auf. Ort der Wirkung ist die Elektrodengrenzfläche.

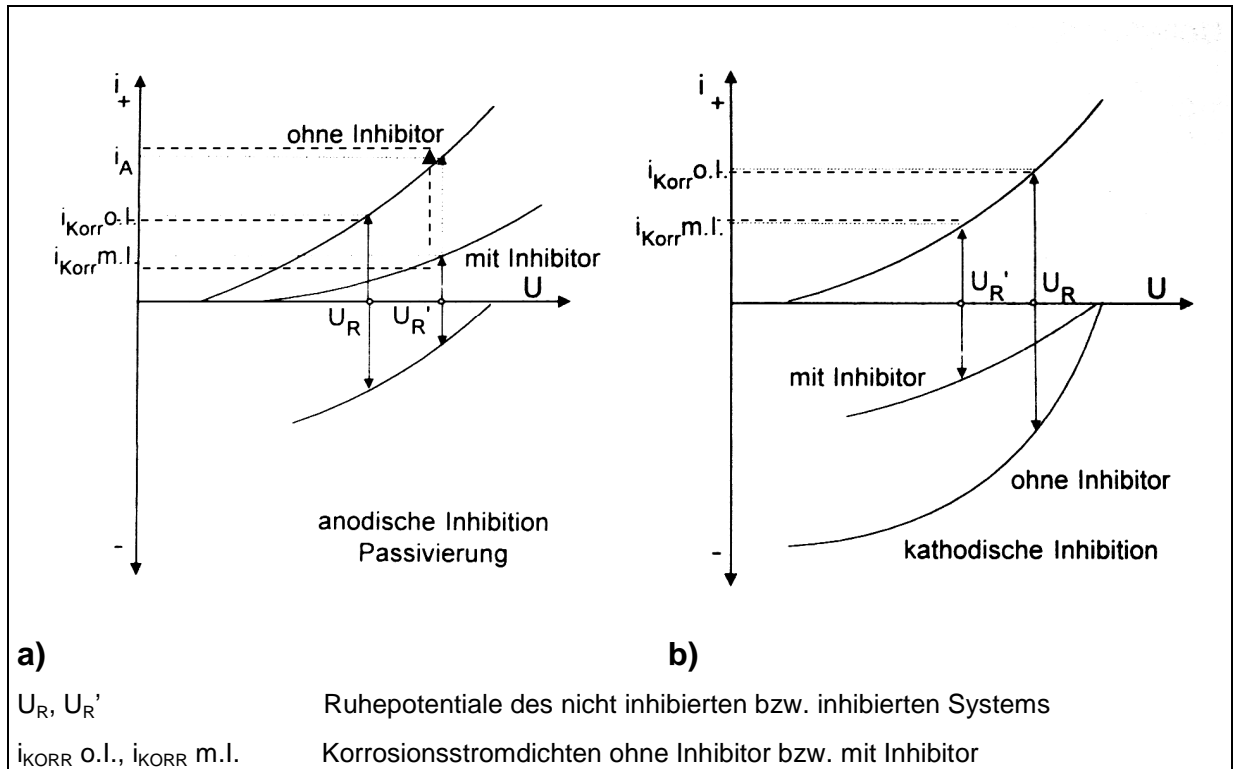
- *Elektrolytfilm-Inhibitoren*: Hierbei handelt es sich um Kolloide, die durch ihre elektrische Ladung das elektrische Feld in Metalloberflächennähe beeinflussen und den Transport und die Reaktion von Ionen hemmen (z.B. Zink, Calcium, Magnesium). Ort der Wirkung ist die diffuse Doppelschicht.
- *Passivatoren*: Sie ähneln in ihrer Wirkungsweise den Membraninhibitoren (z.B. Nitrit, Chromat, Molybdat). Kennzeichen ist die Bildung dünner und porenarmer Deckschichten mit hohem Ohm'schen Widerstand (Passivschichten).

Aus elektrochemischer Sicht unterscheidet man *anodisch* bzw. *kathodisch wirksame* Inhibitoren. Werden beide Teilreaktionen gleichzeitig gehemmt, liegen anodisch-kathodisch wirksame Inhibitoren vor. Die Wirkungsweise der Inhibitoren erklärt sich aus elektrochemischer Sicht durch eine Veränderung der Steilheiten der kathodischen und/oder anodischen Teilstromdichte-Potentialkurven des Korrosionsvorganges. *Anodische Inhibitoren* verschieben das Ruhepotential  $U_R$  des inhibierten Systems gegenüber dem nicht inhibierten System zu positiveren Werten und führen zu einer Abflachung des anodischen Teils der zugehörigen Teilstromdichte-Potential-Kurve; daraus resultiert eine geringere Korrosionsstromdichte  $i_{KORR}$  als im nicht inhibierten System (Abbildung 3-12a).

*Kathodische Inhibitoren* verschieben das Ruhepotential  $U_R$  des inhibierten Systems gegenüber dem nicht inhibierten System zu negativeren Werten und bewirken eine Abflachung des kathodischen Teils der Teilstromdichte-Potential-Kurve; daraus resultiert ebenfalls eine geringere Korrosionsstromdichte  $i_{KORR}$  als im nicht inhibierten System (Abbildung 3-12b).

Im Gegensatz zu den kathodischen Inhibitoren kann bei anodisch wirkenden Inhibitoren das Problem auftreten, dass an Oberflächenbereichen, an denen die Konzentration des Inhibitors zu gering ist, örtliche Korrosion vom Typ Loch-, Mulden- oder Spaltkorrosion auftreten kann. Aus diesem Grund werden ausschließlich anodisch wirksame Inhibitoren auch als „*gefährliche Inhibitoren*“ eingestuft. Nicht

ausreichend inhibierte bzw. inhibierte Oberflächenbereiche bilden hierbei die Lokalanode bzw. die Lokalkathode eines Korrosionselements.



**Abbildung 3-12: Einfluss der Inhibitoren auf die anodische (a) und kathodische (b) Teilreaktion**

Zwischen den beiden Bereichen besteht dann die Potentialdifferenz  $U = U_{R'} - U_R$ , welche zu einem Elementstrom führt, der das freie Korrosionspotential im nicht inhibierten Bereich zu positiveren Werten verschiebt, wobei eine höhere Metallauflösungsgeschwindigkeit auftreten kann als im inhibitorfreien System [Rahmel u.a., 1977; Schmitt, 1990; Trabanelli, 1993; Szlarska-Smialowska, 1993; Tostmann, 2001].

### 3.2.5 Inhibitoren für Trinkwasser-Installationen

In der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 Trinkwasserverordnung 2001 sind die für den Trinkwasserbereich zugelassenen Korrosions-Inhibitoren aufgelistet. Zusätzlich sind Verwendungszweck und die maximale Anwendungskonzentration angegeben. Als Inhibitoren sind *anorganische*



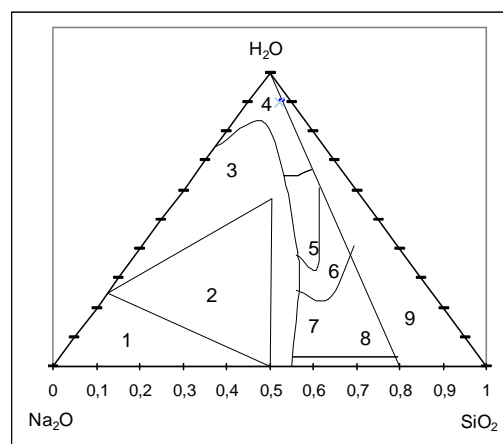
*Phosphate* und *Silikate* zugelassen, die sich in folgende Produktgruppen einteilen lassen:

- Orthophosphat, Ortho- und Polyphosphatmischungen,
- Phosphat/Silikat-Kombinationsprodukte,
- Natriumsilikate in Mischung mit Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat.

Die zulässige Zugabe für Phosphat zum Trinkwasser beträgt 6,7 mg/l  $\text{PO}_4^{3-}$  (5 mg/l  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) und für Silikat derzeit 15 mg/l  $\text{SiO}_2$  (Stand Dezember 2007). Die Dosierung der Inhibitoren muss volumenstromabhängig erfolgen, technische Anforderungen an die Dosiergeräte enthält DIN 19635; im DVGW-Arbeitsblatt W 215 werden Hinweise zum Bau und Betrieb von Anlagen gegeben [DIN 19635, 1992; DVGW-Merkblatt W 215-1, 2005].

#### Kurze Charakterisierung der für die Trinkwasserbehandlung eingesetzten Silikate

In wässriger Lösung ist das Silicium-Atom in Bezug auf die Sauerstoffatome stets vierfach koordiniert. Diese Silikatmoleküle können in wässrigen Lösungen als monomere Kieselsäure  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , als polymere Kieselsäure  $(\text{Si}_n\text{O}_{2n-m}(\text{OH})_{2m})$ , als amorphe Kieselsäure oder als Gel vorliegen (Abbildung 3-13). Die Stabilitätsbereiche der jeweiligen Polymere sind im Wesentlichen abhängig von der  $\text{SiO}_2$ -Konzentration, dem  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis der Lösung, dem pH-Wert, der Temperatur und dem Salzgehalt der Lösung.



**Abbildung 3-13: Stabilitäten im System  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C [Dietzel, 1993]**

In den Feldern 1 bis 9 sind folgende Phasen stabil:

- 1: hochalkalische Orthosilikatlösungen und wasserfreie Alkalisilikate
- 2: kristalline Natriumsilikate
- 3: teilweise kristallisierte Mischungen
- 4: verdünnte Lösungen
- 5: technische Wassergläser
- 6: sehr viskose Wassergläser
- 7: hydratisierte, amorphe Phasen und Gläser
- 8: Gläser
- 9: zumeist instabile Lösungen und Gele [Weldes et al, 1969].

Von den für die Trinkwasserbehandlung zugelassenen Natriumsilikaten spielen bei der zentralen Dosierung flüssige Natriumsilikate (Wasserglas) die vorherrschende Rolle. Diese werden in der Regel aus Zusammenschmelzen von Soda und Quarzsand bei Temperaturen um 1.500 °C hergestellt. Das anfallende feste Rohglas wird unter Druck bei Temperaturen um 150 °C in Wasser gelöst; das so erhaltene Wasserglas wird vor allem durch das Molverhältnis von  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  charakterisiert (Werte zwischen 1,5 und 4,0). Die Beschaffenheit der Silikate und die Reinheitskriterien sind in DIN EN 1209 festgelegt [DIN EN 1209, 2003].

Eine Mischung aus dem gebräuchlichsten Wasserglas  $\text{WG}_5$ , Wasser und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bzw.  $\text{NaOH}$  liefert die carbonathaltigen Wassergläser  $\text{WG}_{1-2}\text{-CO}_3$  bzw. die hydroxidhaltigen Wassergläser  $\text{WG-OH}$  [Dietzel, 1993]. Als Korrosionsinhibitor werden Wassergläser mit einem  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis zwischen 1,8 und 3,5 eingesetzt, womit insbesondere bei unlegierten und niedriglegierten Eisenwerkstoffen gute Ergebnisse erzielt wurden [DE 197 06 410 A 1, 1998]. Die im Wasser gelöste, monomere Kieselsäure zeigt keine inhibierende Wirkung, was auf die monomere Struktur zurückgeführt wird [Dietzel, 1993].

Die im Vergleich zu reinem Natriumsilikat verbesserte Korrosionsinhibierung der carbonat-aktivierten Kieselsäure wird auf die Verschiebung der Silikatstruktur zu höheren Polymerisationsgraden zurückgeführt; mit zunehmender Polymerisation der Silikate ist eine starke Viskositätserhöhung der Lösungen verbunden, so dass wegen der Pumpbarkeit und Langzeitstabilität der Dosierlösungen im praktischen Betrieb

dem Polymerisationsgrad eine Grenze gesetzt ist. Die Wirksamkeit der polymeren Silikate wird auf ihre Adsorptionseigenschaften zurückgeführt; die negativ geladenen Polymere adsorbieren bevorzugt an die positiv geladenen Oxide und Hydroxide der korrodierten Rohroberfläche, die durch eine Matrix aus amorpher Kieselsäure umschlossen werden [Dietzel, 1993; Lehrmann u. a., 1951].

Im Trinkwasser wandeln sich die Polymere in Monomere um. Diese Umwandlung läuft in einem Zeitraum von bis zu einigen Tagen, so dass die schnellere Adsorption an die Oberfläche (Korrosionsproduktschicht) bevorzugt stattfindet. Für eine gute inhibierende Wirkung ist daher von Vorteil, wenn die Polymerstrukturen möglichst lange in der Lösung erhalten bleiben.

Die Silikat-Dosierlösungen wirken alkalisch und führen je nach Pufferung des Wassers zu einer mehr oder weniger starken Anhebung des pH-Wertes.

#### Phosphate und Phosphat-Mischungen für die Trinkwasserbehandlung

Bei den für die Trinkwasseraufbereitung zugelassenen Phosphaten wird zwischen Monophosphaten (Orthophosphat) und Polyphosphaten (geradkettige kondensierte Phosphate) unterschieden.

*Monophosphate* (Orthophosphat) sind Salze der Phosphorsäure (Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Die Wasserstoff-Ionen der Phosphorsäure sind vollständig oder teilweise durch Metall-Ionen (Natrium, Kalium, Calcium) ersetzt. Polyphosphate entstehen aus Hydrogenphosphat durch intermolekularen Wasserentzug unter Bildung von P-O-P-Brücken. Die allgemeine Formel lautet  $(\text{Me}, \text{H})_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ .

*Polyphosphate* mit  $n < 10$  werden als niedermolekulare Polyphosphate bezeichnet, die allerdings für die zentrale Phosphat-Dosierung ohne Bedeutung sind (z.B. Diphosphat (Pyrophosphat,  $(\text{Me}, \text{H})_4\text{P}_2\text{O}_7$ , Tripolyphosphat (z.B. Pentanatriumtriphosphat  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ )). Von den höhermolekularen Polyphosphaten werden bei der Trinkwasseraufbereitung bevorzugt langkettige Produkte mit  $n = 10$  bis 30 verwendet [DVGW Arbeitsblatt W 215-1, 2005].

Gemische aus Ortho- und Polyphosphaten werden als Phosphat-Mischungen bezeichnet. Tabelle 3-1 enthält eine Zusammenstellung der in der Liste der

Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 TrinkwV 2001 aufgeführten Phosphate inklusive der zugehörigen DIN EN Normen, in denen entsprechende Reinheitskriterien und Qualitätsanforderungen festgelegt sind [TrinkwV 2001; DIN EN 1198 bis DIN EN 1212].

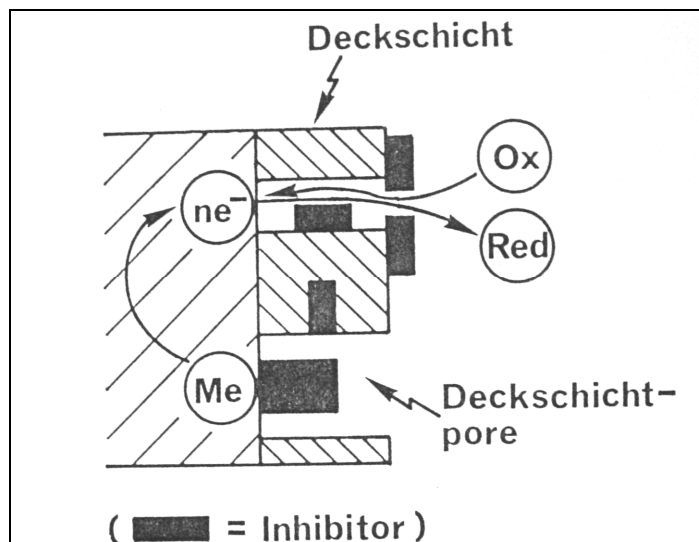
Beim Einsatz von Phosphaten als Korrosionsinhibitoren ist zu berücksichtigen, dass nur Orthophosphate korrosionsschützend wirken und die Bildung stabiler, korrosionshemmender Deckschichten unterstützen. Polyphosphate werden im Wesentlichen zur Maskierung von Eisen und Mangan und zur Härtestabilisierung eingesetzt. Durch Hydrolyse wird Polyphosphat in Orthophosphat überführt.

**Tabelle 3-1: Phosphate zur Trinkwasseraufbereitung nach Trinkwasserverordnung 2001**

Phosphat	Strukturformel	Bezeichnung	Summenformel	DIN EN Normen
Orthophosphate	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{MO-P-OM} \\   \\ \text{OM} \end{array}$	Mononatriumhydrogenphosphat	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	1198
		Dinatriummonohydrogenphosphat	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	1199
		Trinatriumphosphat	$\text{Na}_3\text{PO}_4$	1200
		Monokaliumdihydrogenphosphat	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	1201
		Dikaliummonohydrogenphosphat	$\text{K}_2\text{HPO}_4$	1202
		Trikaliumphosphat	$\text{K}_3\text{PO}_4$	1203
		Monocalciumphosphat	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	1204
Diphosphate	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{MO-P-O-P-OM} \\   \quad   \\ \text{OM} \quad \text{OM} \end{array}$	Dinatriumdihydrogenphosphat	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1205
		Tetranatriumdiphosphat	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	1206
		Tetrakaliumdiphosphat	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	1207
Triphosphate	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \quad    \\ \text{MO-P-O-P-O-P-OM} \\   \quad   \quad   \\ \text{OM} \quad \text{OM} \quad \text{OM} \end{array}$	Natriumtripolyphosphat	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	1210
		Kaliumtripolyphosphat	$\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	1211
Langkettiges Polyphosphat	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \quad    \\ \text{MO-P} \left[ \text{O-P} \right]_n \text{O-P-OM} \\   \quad   \quad   \\ \text{OM} \quad \text{OM} \quad \text{OM} \end{array}$	Natriumpolyphosphat	$\text{Na}_{n+2}[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]$ oder $\text{Na}_n[\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]$ $n = 4 \text{ bis } 32$	1212

### *Wirkungsweise von Inhibitoren bei Einsatz in Trinkwasser*

Die Wirkungsweise von Inhibitoren ist in Abbildung 3-14 schematisch dargestellt. Bei den Wechselwirkungen zwischen metallischen Werkstoffen und Trinkwasser resultiert auf der Metalloberfläche eine mehr oder weniger poröse Korrosionsproduktdeckschicht oder Passivschicht, so dass die Korrosionsgeschwindigkeit eher transportkontrolliert abläuft. Inhibitoren können durch Adsorption auf der Deckschichtoberfläche und/oder durch Einbindung in die Deckschicht die Transporthemmung vergrößern. Die Inhibitoren bilden dabei festhaftende, durch Chemisorption gebundene Inhibitorschichten oder beteiligen sich am Aufbau der werkstoffspezifischen Oberflächenschichten (Metallhydroxide, Oxide). Bei Auftreten von Deckschichtporen können sie auch am Grund der Pore an der Metalloberfläche mit Metallatomen in Wechselwirkung treten und auf diese Weise den Ladungs- und Stofftransport behindern [Ryder u. a., 1985; Schmitt, 1990; Tostmann, 2001].



**Abbildung 3-14: Transporthemmung durch Inhibitoren bei deckschichtbehandelter Oberfläche [Schmitt, 1990]**

Da die Inhibitoren am Deckschichtaufbau beteiligt sind, d.h. ein Gleichgewicht zwischen Deckschicht und Inhibitorkonzentration im Wasser besteht, müssen sie kontinuierlich zudosiert werden, da sie sich sonst aus der Deckschicht wieder herauslösen. Für eine ausreichende Wirksamkeit muss daher eine entsprechende

Inhibitor-Mindestkonzentration im Trinkwasser eingestellt sein. Die Wirkungsweise der Inhibitoren lässt sich in Bezug auf Kupfer anhand des derzeitigen Wissensstandes nicht anhand einfacher Theorien der Löslichkeit von Kupferverbindungen beschreiben oder vorhersagen, da in der Praxis oftmals eine Kombination chemisch unterschiedlicher Phosphate und Silikate eingesetzt wird. Im Hinblick auf das Lösevermögen des Wassers für kupferhaltige Deckschichten sind dann verschiedene, sich überlagernde Effekte wirksam.

### **3.2.5.1 Wirkung von Inhibitoren auf die Flächenkorrosion von Kupfer**

Nach Erkenntnissen aus Voruntersuchungen [Becker, 2002] verringert Phosphatinhibierung die Kupfermigration in das Trinkwasser, wenn die Kupferlöslichkeit hoch ist. Dabei hat sich die Mischung 75 % Orthophosphat + 25 % Polyphosphat am besten bewährt. Eine signifikante Wirkung kann bereits mit 1 ppm Phosphat erzielt werden, wobei sie mit steigender Phosphatkonzentration weiter zunimmt. Die optimale Dosierung hängt von der Kupferabgabeneigung des unbehandelten Wassers ab. Eine Phosphatdosierung ist auch bei schon in längerem Betrieb ausgebildeten Deckschichten erfolgreich, auch nach längeren Stagnationszeiten (der größte Teil eigener Untersuchungen wurde bei bis zu 12 Stunden Stagnation<sup>6</sup> durchgeführt).

Eine alleinige Dosierung von Silikat zeigt einen signifikanten Effekt erst bei höheren Konzentrationen (z.B. 8 bis 14 ppm). Dies hängt wohl damit zusammen, dass Silikat als Film vorhandene Deckschichten belegt und offenbar nicht in die Deckschicht eingebaut wird. Die Wirkung der Silikatdosierung ist auch unter Stagnationsbedingungen erfolgreich.

In Gegenwart von geringen Mengen an Phosphat kann die Silikatkonzentration gesenkt werden. Eine Menge von 2,2 mg/l Phosphat erlaubt die Reduzierung der

---

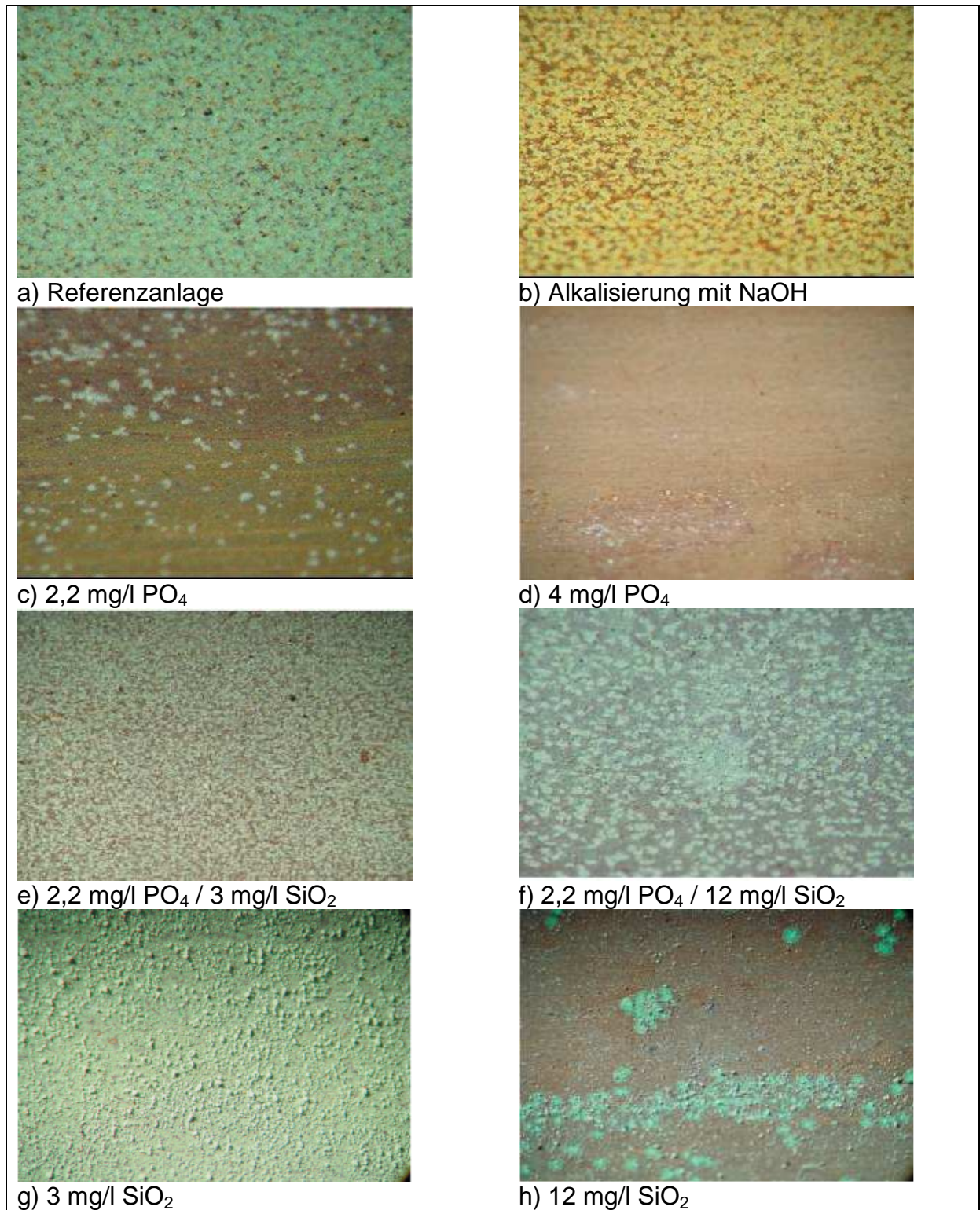
<sup>6</sup> Die Stagnationszeit von 12 Stunden als Kriterium der Kupferabgabe unter dem Gesichtspunkt der Trinkwasserhygiene folgt aus den Vorgaben der Trinkwasserverordnung von 1990, in der die Einhaltung eines Kupferrichtwertes von 3 mg/l Cu nach 12 Stunden Stagnation nach einer Betriebszeit der Kupferinstallation von 2 Jahren festgelegt war [TrinkwV 1990].

Silikatkonzentration von 12 auf 3 mg/l. Diese Mischung ist auch unter Stagnationsbedingungen wirksam.

Je nach Anwesenheit und Konzentration von Inhibitorzusätzen erhalten die in den Rohren gebildeten Deckschichten eine unterschiedliche Morphologie und Erscheinungsform. Abbildung 3-15 gibt einen Überblick über die Erscheinung von Deckschichten, welche nach 1-jähriger Betriebszeit in einem verschiedenen konditionierten Wasser gebildet wurden [Becker, 2002]. Im unbehandelten Wasser bildet sich eine dichte grüne Deckschicht mit typischer Malachitstruktur aus (Bild a). Die Alkalisierung des Wassers führt zwar zu einer Änderung der Deckschichtfarbe. Struktur und Zusammensetzung ändern sich aber nicht signifikant (Bild b). Phosphatzugabe verhindert weitgehend die Ausbildung von Malachit, wobei die Verzögerung der Malachit ausfällung mit der Phosphatkonzentration korreliert (Bilder c und d). Bei Dosierung von 4 mg/l Phosphat erfolgte eine topotaktische Abbildung der Oberflächenstruktur des Grundwerkstoffs. Die Kombinationsprodukte aus Phosphat/Silikat führten zu einer zunehmenden Heterogenität der Deckschicht, insbesondere bei hohen Silikatkonzentrationen (Bilder e und f). Im letzteren Fall bildeten sich dünne Schichten, in denen in größerer Menge grünblaue Korrosionsprodukte auftraten, unter denen jeweils Mikropits feststellbar waren. Eine Übersicht über die bei den jeweiligen Bedingungen nach 1 Jahr gemessenen Angriffstiefen gibt Tabelle 3-2.

Bei der Bewertung der Angriffstiefen ist zu berücksichtigen, dass bei diesen Untersuchungen keine Lochkorrosionsbegünstigenden Bedingungen eingestellt waren.





**Abbildung 3-15: Kupferdeckschicht, Betriebszeit der Rohre 1 Jahr [Becker, 2002]**

**Tabelle 3-2: Einfluss von Phosphat und oder Silikat auf die Lokalkorrosionstendenz [Patzelt, 1998]**

Anlage Nr.	Inhibitor-Konzentration		Maximale Angriffstiefe [µm]
	PO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	
Referenz	-	-	5
1	-	-	5
2	2,3	-	8
3	3,2	-	5
4	4,3	-	< 1
5	2,3	8,5	2
6	3,3	9,8	2
7	2,3	4,0	5
8	2,5	12,6	3
9	-	4,1	17
10	-	8,0	13
11	-	14,3	26

### 3.2.5.2 Wirkung von Inhibitoren auf die Lochkorrosion von Kupfer

Betrachtet man die Literatur zum Einfluss von anorganischen Inhibitoren (Phosphat und/oder Silikat) auf die Initiierung, das Tiefenwachstum oder die Repassivierung von Löchern bei Lochkorrosion von Kupfer, so fällt zunächst auf, dass es bisher sehr wenige Veröffentlichungen zu diesem Thema gibt. Dies gilt insbesondere für systematische Untersuchungen in Trinkwasser.

Wagner und von Franqué vertreten die Ansicht, dass der erfolgreiche Einsatz von reinen Phosphaten zur Vermeidung bzw. Sanierung von Lochfraßschäden Typ I umstritten und nicht belegbar ist [Wagner, 1989; von Franqué, 1984; Ryder u.a., 1985]; reinem Polyphosphat wird von Wagner eine lochkorrosionsfördernde Wirkung zugeschrieben, wenn es bei Rohren mit *gealterten* Deckschichten eingesetzt wird.

Dies führt er auf die dadurch bedingte Erhöhung der Geschwindigkeit der Flächenkorrosion zurück, die zu einer Freilegung und Reaktivierung von Anoden führen kann und somit zum Auftreten von Spätschäden an Installationen [Wagner, 1992]. Kruse sieht den Einsatz von Polyphosphat bei *neuen* Rohren positiv, da in Feldversuchen beim Zusatz von Polyphosphat die Geschwindigkeit der gleichmäßigen Flächenkorrosion so stark erhöht wurde, dass sich keine Lochkorrosionsangriffe stabilisieren konnten [Kruse, 1984].

Scharmann berichtet über positive Erfahrungen zur Sanierung einer schadhafte Kupferinstallation durch Einsatz eines Kombinationsproduktes auf Basis Orthophosphat/Polyphosphat/Silikat, allerdings ohne auf die genaue Zusammensetzung des Produktes und die Dosiermenge einzugehen [Scharmann, 1988]. Von Franqué steht dem Einsatz von Phosphat/Silikat-Inhibitoren skeptisch gegenüber, dies gilt ebenfalls für den Einsatz von reinen Silikaten, denen er eher Lochkorrosionsfördernde Eigenschaften zuweist [von Franqué, 1986]. Diese Einschätzung wird auch von Kruse geteilt, der Silikate (unter kritischen Bedingungen) als „gefährliche Inhibitoren“ einstuft [Kruse, 1991].

Drogowska, Brossard und Menard führten Untersuchungen in Modellwässern zum Einfluss von Hydrogencarbonat, Orthophosphat und Chlorid auf das Lochkorrosionsverhalten von Kupfer durch [Drogowska u. a., 1994]. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass sowohl Hydrogencarbonat als auch Orthophosphat Lochkorrosion inhibieren, weil beide eine puffernde Wirkung haben. Die Wirksamkeit des Phosphats war in Anwesenheit von Chloridionen größer als diejenige von Hydrogencarbonat.

Baba, Kodama und Fujii haben Untersuchungen zum Einsatz von Polyphosphaten und Silikaten im *Warmwasserbereich* durchgeführt; ihre Untersuchungen ergaben, dass Polyphosphat Lochkorrosion unterdrückt, während Silikat Lochkorrosionsfördernde Eigenschaften aufweist [Baba u. a., 1987]. Kasahara, Komukai und Fujiwara führten Untersuchungen in weichen Wässern im Warmwasserbereich (Lochfraß Typ II) durch, wobei auch der Einfluss von Silikat berücksichtigt wurde [Kasahara u. a., 1987; Kasahara u. a., 1988]. Sie fanden, dass, wenn Silikat unter entsprechenden Bildungsbedingungen einen schützenden Film auf der Kupferoberfläche ausbildet, Kupferlochkorrosion verhindert wird. Die Ausbildung eines schützenden Films ist dabei von der Wasserzusammensetzung abhängig: Bei einem Konzentrationsverhältnis von  $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-} < 1$  wurden Filme aus Kupfer-Ortho-

Silikatverbindungen gebildet, die keine Schutzwirkung aufwiesen und Lochkorrosion begünstigten.

Vergleichbare Beobachtungen zum Einfluss der Silikate, wie sie von Kasahara und Komukai beschrieben wurden, wurden von Alhajji und Reda veröffentlicht [Alhajji u. a., 1996]. Die Untersuchungen wurden in synthetischen Wässern in Kurzzeit- und Langzeittests (Tauchversuche) durchgeführt. Die Untersuchungen ergaben, dass steigende Konzentrationen an Silikat bzw. sinkende Konzentrationen an Hydrogencarbonat eine Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit zur Folge hatten und damit eine Intensivierung lokaler Korrosionsvorgänge.

Patzelt, Becker und Overath berichten über vergleichende Untersuchungen zu den Auswirkungen von Phosphat und/oder Silikat auf die Flächenkorrosion von Kupfer in einem harten Trinkwasser mit hohen Anteilen an natürlichen organischen Inhaltsstoffen [Patzelt u. a., 1998]; im Rahmen dieser Untersuchungen wurden auch Lochtiefmessungen an der Kupferoberfläche durchgeführt. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass der Einsatz *reiner Phosphate* (Mischung aus 75 % Orthophosphat und 25 % Polyphosphat) und von Kombinationsprodukten aus Phosphat/Silikat zu einer Hemmung lokaler Korrosionsprozesse führt, der Einsatz der *reinen Silikate* dagegen eher zu einer Aktivierung.

Mitte der 90er Jahre wurden von Becker und Overath Untersuchungen zu den Auswirkungen einer *zentralen (Teil-)Enthärtung und (Teil-)Entkarbonisierung* eines harten, neutralsalzreichen Trinkwassers auf das Verhalten repassivierter Lochfraßstellen durchgeführt. Zusätzlich wurde der Einfluss eines *Phosphat/Silikat-Inhibitors*, der dem harten Wasser wasserwerksseitig zum Korrosionsschutz zudosiert wurde, beobachtet [Becker u. a., 1998]. Die umfangreichen Untersuchungen zum Lochtiefwachstum hatten zum Ergebnis, dass, obwohl im Versorgungsgebiet Anfang der 80er Jahre eine hohe Zahl von Lochkorrosionsschäden des Typ I aufgetreten waren [Anonymus 1983] und für die Versuche stark vorgeschädigte Rohre eingesetzt wurden, nach anfänglichem aktivem Lochwachstum eine nachhaltige Repassivierung des Lochwachstums im harten Wasser einsetzte. Diese Repassivierung hatte auch nach Umstellung des harten Wassers auf das teilenthärtete und teilentkarbonisierte Wasser weiterhin Bestand, wenn die Dosierung des Inhibitors aufrecht erhalten wurde. Eine Zunahme der Lochtiefen wurde direkt nach der Wasserumstellung beobachtet, wenn der Inhibitor nach der Wasserumstellung weggelassen wurde. Diese Tendenz setzte sich

allerdings im Verlauf der weiteren Versuche nicht fort. Eine Erhöhung der Inhibitorkonzentration direkt nach der Umstellung führte anfänglich zu einer deutlichen Zunahme der Lochtiefen, was für die Lebensdauer von realen Hausinstallationen insofern von Bedeutung gewesen wäre, als die im langjährigen Betrieb vorgeschädigten Rohre örtlich sehr geringe Wanddicken aufweisen können und damit eine Erhöhung der Schadenswahrscheinlichkeit nach Umstellung des Wassers verbunden gewesen wäre. Parallel dazu ausschließlich im enthärteten Wasser durchgeführte Untersuchungen zeigten keinen signifikanten Einfluss des Phosphat/Silikat-Inhibitors hinsichtlich der Lochtiefenentwicklung im Vergleich zum unbehandelten Wasser.

Neuere Arbeiten von Plagemann beschreiben u. a. den Einfluss von Inhibitoren (Orthophosphat und Silikat) auf durchströmte Kupferproben in Modellwässern [Plagemann, 2001]. Das Monitoring erfolgte anhand von ECR-Messungen (Elektrochemisches Rauschen). Bei Zugabe von Orthophosphat zeigte sich unabhängig vom Zeitpunkt der Inhibitorzugabe (direkt bei Inbetriebnahme bzw. auf gealterten Deckschichten) eine deutlich korrosionshemmende Wirkung. Bei Zugabe von Silikat wurde eher eine die Lochkorrosion begünstigende Wirkung beobachtet.

### **3.3 Zusammenfassung**

Die Auswertung einer größeren Anzahl von Veröffentlichungen zum Thema Lochkorrosion zeigt, dass das Zusammenspiel der Faktoren Werkstoffeigenschaften (Oberflächenbeschaffenheit des Kupfers), die Installations- und Inbetriebnahmebedingungen, die Betriebsbedingungen und die Wasserbeschaffenheit für das Auftreten von Lochkorrosion Typ I ausschlaggebend sind. Fehlt eine der als lochkorrosionsfördernd eingestuften Bedingungen (Oxidbeläge nach Hartlöten oder Warmbiegen, lochkorrosionsfördernde Betriebsbedingungen oder lochkorrosionsfördernde Eigenschaften des Wassers), so ist die Wahrscheinlichkeit, dass in der Praxis Korrosionsschäden durch Lochkorrosion auftreten, gering.

Während die Ergebnisse der Forschungsarbeiten zu den Einflussfaktoren Werkstoffverhalten (Kohlenstofffilme), Installations- und Betriebsbedingungen in die Praxis Eingang gefunden haben und in den technischen Regelwerken (z.B. DVGW-Arbeitsblätter GW 2, GW 7, GW 392, DIN 1988) und Gütebestimmungen der

Kupferindustrie berücksichtigt wurden, so dass bei neuen Kupferinstallationen aus Rohren der Festigkeitsstufe ziehhart keine Schäden aufgrund einer unzulässigen Wärmebehandlung mehr zu erwarten sind, ist für den Einflussfaktor *Trinkwasserbeschaffenheit* immer noch ein erheblicher Klärungsbedarf vorhanden, wie anhand der Darstellung des derzeitigen Standes des Wissens gezeigt werden konnte.

Die Ursache ist darin zu sehen, dass der größte Teil der Arbeiten zur Aufklärung der Mechanismen der Lochkorrosion und zum Einfluss der Wasserparameter auf phänomenologischen Untersuchungen beruht bzw. in Modellwässern unter Einsatz von elektrochemischen Untersuchungsmethoden durchgeführt werden. Die in diesen Arbeiten gewonnenen Erkenntnisse lassen sich nicht immer ohne weiteres auf die realen Verhältnisse übertragen, da zumindest bei elektrochemischen Untersuchungen die in der Initiierungsphase der Lochkorrosion eingesetzten Kupferoberflächen sich teilweise deutlich von denen in der Praxis unterscheiden. Dies gilt insbesondere für Laboruntersuchungen an polarisierten Proben, bei denen die Kinetik der Diffusions- und Deckschichtbildungsvorgänge nicht mehr ohne weiteres mit denen der Praxis vergleichbar sind.

Wie sich gezeigt hat, sind bei Lochkorrosion an Kupfer grundsätzlich zwei Entwicklungsstadien zu unterscheiden:

- a) das Stadium der *Initiierung* von Lochfraß und
- b) das Stadium des *Tiefenwachstums* der Löcher.

Für das erste Stadium, der Initiierung von Löchern, ist der Zustand der Innenoberfläche des Rohres entscheidend. Der weitere Ablauf, also das Tiefenwachstum der Löcher, wird dann von der Wasserbeschaffenheit und den Betriebsbedingungen der Kupferleitungen bestimmt. Das heißt: Überwiegen die lochkorrosionsfördernden Eigenschaften des Wassers, resultiert daraus ein aktiver Lochfraß, der in der Regel in die Perforation der Rohrwand mündet. Überwiegen die lochkorrosionshemmenden Eigenschaften des Wassers, so wird sich Lochkorrosion erst gar nicht stabilisieren können oder – je nach Zusammensetzung des Wassers - sich langfristig eine Repassivierung einstellen, da die notwendige Korrosionsstromdichte zu gering wird, um eine aktive Auflösung des Metalls am Lochgrund zu stabilisieren. Aus dem Gesagten folgt, dass unter diesen Bedingungen

die Geschwindigkeit des Lochwachstums ein Maß für die lochkorrosionsfördernden Eigenschaften des Wassers darstellt.

Bei der Art und der Geschwindigkeit des Lochwachstums müssen letztlich auch Korrosionsschutzmaßnahmen, wie der Einsatz von Korrosionsinhibitoren einsetzen, die auf eine Beeinflussung der korrosionschemischen Eigenschaften des Wassers zielen. Wie die Auswertung der Literatur gezeigt hat, fehlen bislang systematische praxisnahe Untersuchungen zum Einsatz von für die Trinkwasserkonditionierung zugelassenen Inhibitoren im Zusammenhang mit Lochkorrosion an Kupfer. Dies mag u. a. daran liegen, dass es oft nicht gelungen ist, in praxisnah betriebenen Versuchsständen tatsächlich Lochkorrosion an Kupfer zu initiieren und zu stabilisieren, was nicht zuletzt an der Komplexität der Einflussfaktoren liegt.

## 4 Eigene Untersuchungen

Die Gewinnung allgemeiner Erkenntnisse zur Lochkorrosion an Kupferrohren in der Trinkwasser-Hausinstallation wird u. a. oftmals dadurch erschwert, dass in der Praxis nur Einzelfälle bekannt werden, bei denen schon ein Wanddurchbruch eingetreten ist. Hinzu kommt, dass deren Entstehungsgeschichte nur selten vollständig nachvollziehbar ist. Für systematische Untersuchungen ist nicht nur eine ausreichende Zahl derartiger Schadstellen erforderlich, sondern ihre Entstehungsgeschichte muss direkt vergleichbar sein.

Kupferlochkorrosion ist ein Multifaktorenproblem, so dass bei praxisnahen Untersuchungen in Versuchsanlagen erfahrungsgemäß die Begleitparameter ausreichend verschärft sein müssen, damit Lochkorrosion unter definierten Bedingungen erzeugt und insbesondere stabilisiert werden kann. Daher wurden alle, auf Grundlage der ausgewerteten Literatur und der eigenen Voruntersuchungen ermittelten Faktoren, die bei Kupferrohren zu Lochkorrosion in Kontakt mit Trinkwasser bisher geführt haben, kombiniert, und bei der Vorbehandlung der Kupferrohre und beim späteren Betrieb in den Testanlagen berücksichtigt. Maßgabe dabei war aber, die Untersuchungen so realitätsnah wie möglich durchzuführen. Die Untersuchungen wurden ausschließlich mit Kupferstangenrohren der Festigkeitsstufe ziehhart (R 290 nach DIN EN 1057) durchgeführt, da in Deutschland an diesem Rohr-Typ momentan die höchsten Schadensraten auftreten. Hierbei handelt es sich um Trinkwasser-Installationen, bei denen als Verbindungstechnik das Hartlöten angewandt wurde (übliche Verbindungstechnik vor 1996) und in denen die Kupferrohre z.B. zum Biegen oder Aufmuffen (Verzicht auf Fittings) weich geglüht worden sind.

Ziel der Untersuchungen war zunächst die Initiierung, die Stabilisierung und das Wachstum von Lochfraßstellen unter definierten werkstoff-, medium- und betriebsseitig lochkorrosionsbegünstigenden Bedingungen in praxisnah betriebenen Testständen. In einem zweiten Teil der Untersuchungen erfolgten das Monitoring und die Charakterisierung des Lochwachstums in Abhängigkeit von den eingesetzten Wässern und Inhibitorcomponenten.



Zur Quantifizierung der Lochfraß-Eigenschaften wurde als projektspezifische Methode die lichtmikroskopische Vermessung (optische Fokussierung) der nach Abbeizen der Kupferdeckschichten auf der Werkstoffoberfläche sichtbaren Löcher eingesetzt. Es wurden zwei Arten von Korrosionsstellen unterschieden: Solche, die einer (ungleichmäßigen) Flächenkorrosion zugeordnet werden können, und solche, die als aktive oder repassivierte Lochfraßstellen zu definieren sind. Diese Unterscheidung wurde mittels einer Extremwertstatistik getroffen.

Bevor die Versuchsdurchführung im Detail vorgestellt wird, werden die bei der Durchführung der Arbeiten angewendeten Methoden im Einzelnen beschrieben. Hierzu gehört auch die Anwendung von Inhibitoren.

## **4.1 Methoden**

### **4.1.1 Analysenmethoden**

#### **4.1.1.1 Trinkwasseranalysen**

Zur Beurteilung der wasserseitigen Einflussgrößen auf die korrosionsbedingte Veränderung der Trinkwasserbeschaffenheit werden nach DIN 50930-6 die in Tabelle 4-1 aufgeführten Kennwerte des Wassers benötigt [DIN 50930-6, 2001; Deutsche Einheitsverfahren, 2002]. Die Analysen wurden durch Ermittlung der Ladungsbilanz überprüft. Die Prüfung der Messwerte für die Parameter des Kalk-Kohlensäuresystems wurde nach DIN 38404-10 durchgeführt [DIN 38403-10].

**Tabelle 4-1: Angaben zur Wasseranalyse (Umfang und Analysenverfahren)**

Parameter	Einheit	Verfahren
Wassertemperatur	°C	DIN 30404-4 <sup>a</sup>
pH-Wert		DIN 38404-5 <sup>a</sup>
pH-Wert der Calcitsättigung		DIN 38404-10
Spezifische elektrische Leitfähigkeit	µS/cm	DIN EN 27888 <sup>a</sup>
Säurekapazität bis pH 4,3 ( $K_{S4,3}$ )	mmol/l	DIN 38409-7
Basekapazität bis pH 8,2 ( $K_{B8,2}$ )	mmol/l	DIN 38409-7 <sup>a</sup>
Summe Erdalkalien	mmol/l	DIN 38409-9
Calcium-Ionen	mg/l	DIN 38406-3
Magnesium-Ionen	mg/l	DIN 38406-3
Natrium-Ionen	mg/l	DIN 38406-14
Kalium-Ionen	mg/l	DIN 38406-13
Chlorid-Ionen	mg/l	DIN 38405-1
Nitrat-Ionen	mg/l	DIN 38405-9
Sulfat-Ionen	mg/l	DIN 38405-5
Phosphorverbindungen <sup>b,c</sup>	mg/l	DIN EN 1189 DIN EN ISO 11885
Siliciumverbindungen <sup>b,d</sup>	mg/l	DIN 38405-21 DIN EN ISO 11885
Organischer Kohlenstoff (TOC)	mg/l	DIN EN 1484
Aluminium	mg/l	DIN 38406-9 DIN 38406-25 DIN EN ISO 11885
Sauerstoff	mg/l	DIN EN 25813 <sup>a</sup> DIN EN 25814 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Messung muss am Probenahmeort erfolgen<sup>b</sup> Bei zentraler Dosierung von Phosphor- und Siliciumverbindungen ist eine differenzierte Angabe der Verbindungen notwendig<sup>c</sup> Angabe als P<sup>d</sup> Angabe als Si

#### 4.1.1.2 Analyse der Stagnationswässer (Flächenkorrosion)

Die Beprobung der Stagnationswässer in den StV-Anlagen erfolgte drucklos, wobei die Probenahme abweichend von DIN 50931-1 dahingehend modifiziert wurde, dass jeweils für die Sauerstoff- bzw. Kupferbestimmung 100 ml Probevolumen entnommen wurden. Die Abänderung des Probenahmeverfahrens war notwendig, da nach DIN 50931-1 normalerweise im Stagnationswasser, das bei druckloser Probenahme vollständig aus der Rohrleitung entnommen werden soll, nur Kupfer bestimmt wird. Tabelle 4-2 zeigt, wie die Kupfer- und Sauerstoffkonzentration bestimmt wurden.

**Tabelle 4-2: Analyse der Stagnationsproben**

Parameter	Einheit	Bestimmungs- grenze	Prinzip	Verfahren
Kupfer	mg/l	0,01	ICP/OES	DIN 38406-E7-2
Sauerstoff	mg/l	0,2	Jodometrie/ WINKLER	EN 25813

#### 4.1.1.3 Analyse der Inhibitoren

Die *photometrische* Analyse der Inhibitorkonzentrationen der Testwässer wurde in der Regel vor Ort durchgeführt, um bei Bedarf direkt eine Nachregelung der Pumpen vornehmen oder Störungen beseitigen zu können. Da es sich bei dem Phosphatinhibitor um ein Mischprodukt handelte, das konstant zu 75 % aus Ortho- und zu 25 % aus Polyphosphat bestand, und eine Hydrolyse des Poly- zum Orthophosphat durch eine relativ kurze Standzeit der konzentrierten Dosierlösung vermieden wurde, wurde vor Ort nur der Orthophosphatgehalt im Wasser bestimmt und der Gesamtphosphatgehalt berechnet. In regelmäßigen, größeren Abständen wurde zusätzlich der Gesamtphosphatgehalt im Labor bestimmt. In Tabelle 4-3 wurden die Verfahrensprinzipien, die Bestimmungsgrenzen und die genormten Verfahren angegeben.

**Tabelle 4-3: Analyse der Inhibitorkomponenten**

Parameter	Einheit	Bestimmungs- grenze [mg/l]	Prinzip	Verfahren
Orthophosphat <sup>a</sup>	mg/l PO <sub>4</sub>	0,05	Photometrie	EN 1189
Orthophosphat <sup>b</sup>	mg/l PO <sub>4</sub>	0,05	CFA	DIN 38405 - D 30, Entwurf
Gesamtphosphat <sup>b</sup>	mg/l PO <sub>4</sub>	0,05	CFA	DIN 38405 - D 30, Entwurf
Kieselsäure <sup>a</sup>	mg/l SiO <sub>2</sub>	0,05	Photometrie	DIN 38405-21
Kieselsäure <sup>b</sup>	mg/l SiO <sub>2</sub>	0,01	ICP/OES	DIN 38406- E 22

<sup>a</sup>vor Ort  
<sup>b</sup>IWW Labor

#### 4.1.2 Anwendung von Inhibitoren

Bei dem *Phosphatinhibitor* handelte es sich um das Produkt Clarofos 124 (CFB Chemische Fabrik Budenheim), einer Kombination aus Na-Monophosphaten (75 %) und langkettigen Na-Polyphosphaten (25 %). Als Ausgangsprodukt für den *Silikatinhibitor* wurde Na-Silikat (CUPANON TR) eingesetzt; die in den Produktdatenblättern angegebenen Herstellerangaben zu den physikalisch-chemischen Eigenschaften sind in Tabelle 4-4 aufgelistet.

**Tabelle 4-4: Physikalisch-chemische Eigenschaften der Inhibitoren**

	Clarofos 124	Cupanon TR
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Gehalt (%)	ca. 61	-
Löslichkeit (20 °C, g/100 ml H <sub>2</sub> O)	ca. 80	-
pH-Wert (1 %ig)	ca. 4,6	ca. 11,5
Schüttgewicht (g/l)	ca. 800	ca. 400-600
SiO <sub>2</sub> (%)	-	62,5
Na <sub>2</sub> O (%)	-	20,5
H <sub>2</sub> O (%)	-	16,5-19,5
Gew. Verh. SiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> O	-	2,9-3,1
Mol. Verh. SiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> O	-	3,0-3,2

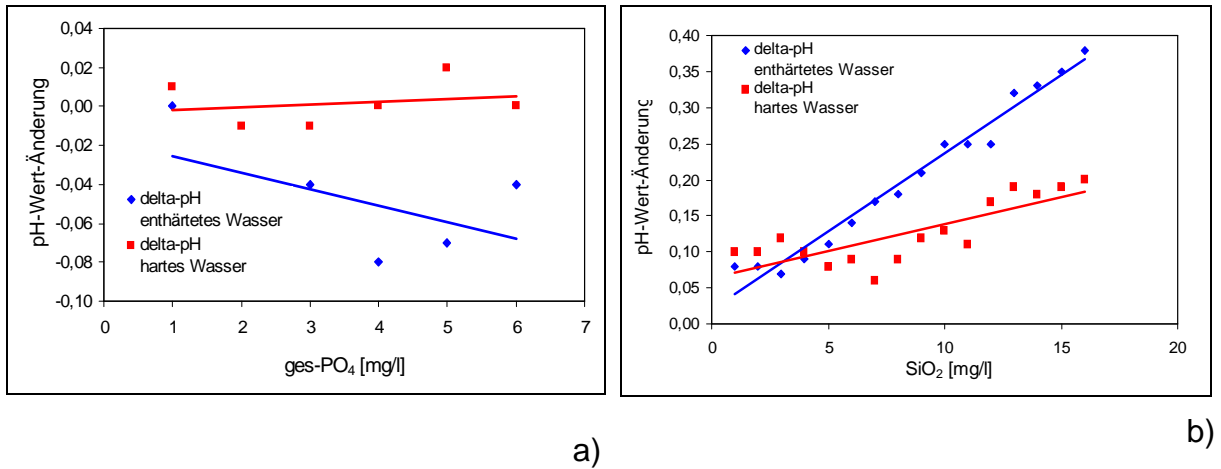
Mit Beginn der Inhibitor dosierung wurden die Inhibitor konzentrationen der Testwässer regelmäßig überprüft, um konstante Versuchsbedingungen zu gewährleisten. Die Einstellung der Inhibitor konzentrationen war unter den Versuchsbedingungen bei intermittierender Betriebsweise in der Regel nur mit begrenzter Genauigkeit möglich, so dass mehr oder weniger große Abweichungen zwischen den *Soll*-Konzentrationen und den tatsächlich gemessenen Konzentrationen (*Ist*-Konzentrationen) unvermeidbar waren. Im Folgenden werden daher die *Soll*- mit den *Ist*-Konzentrationen verglichen. Tabelle 4-5 enthält eine Gegenüberstellung der *Soll*- und der *mittleren Ist*-Konzentrationen der Inhibitoren in den Testwässern. Der Vergleich zwischen *Soll*- und *Ist*-Konzentration zeigt eine ausreichend gute Übereinstimmung.

**Tabelle 4-5: Vergleich von Soll- und mittlerer Ist-Konzentration für Gesamtphosphat und Silikat**

Anlage	Phosphatkonzentration mg/l ges-PO <sub>4</sub>		Silikatkonzentration mg/l SiO <sub>2</sub>	
	Soll	Ist	Soll	Ist
VA 1	4	4,5	-	-
VA 2	-	-	12	11,7
VA 3	-	-	-	-
VA 4	2	2,1	3	3,1
VA 5	4	4,4	-	-
VA 6	2	2,1	3	3,1
VA 7	-	-	-	-
VA 8	-	-	12	12

Da es sich bei dem Silikatinhibitor um ein stark alkalisch wirkendes Flüssigkonzentrat handelte, wurde zusätzlich der Einfluss der Inhibitorzugabe auf den pH-Wert der Wässer überprüft. In Abbildung 4-1 ist die Änderung des Delta-pH-Wertes in Abhängigkeit von der Art und Menge der Inhibitoren dargestellt. Die Zugabe von 4 mg/l Gesamtphosphat führte im enthärteten Wasser zu einer geringfügigen Verschiebung des pH-Wertes um ca. -0,05 pH-Einheiten. Deutlicher wirkte sich erwartungsgemäß der Zusatz des Silikatinhibitors aus: Die Verschiebung des pH-

Wertes im enthärteten Wasser betrug bei Zugabe von 12 mg/l  $\text{SiO}_2$  ca. +0,25 pH-Einheiten, im harten Wasser ca. +0,15 pH-Einheiten.



**Abbildung 4-1: pH-Wert-Verschiebung der Testwässer in Abhängigkeit von Art und Menge der eingesetzten Inhibitoren: a) Gesamtphosphat; b) Silikat**

#### 4.1.2.1 Herstellung der Dosierlösungen

Zur Herstellung der Lösung aus *Phosphaten* wurden die notwendige Menge an Pulver abgewogen (Tabelle 4-6) und in etwa 2.500 ml kaltem, enthärtetem Wasser unter Rühren aufgelöst. Die klare Lösung wurde in einen Transportkanister aus Polyethylen überführt und auf das Endvolumen von 20 Liter aufgefüllt.

**Tabelle 4-6: Mengen an Chemikalien zur Herstellung von 20 Liter Dosierlösung**

	Gehalt der Dosierlösung	Ansatz in g/l
Clarofos 124 (Phosphat)	30 g/l $\text{PO}_4$	600
Cupanon TR (Silikat)	80 g/l $\text{SiO}_2$	2560
Natriumhydroxid NaOH	0,16 mol/l	128
Natriumcarbonat $\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,05 mol/l	112

Für die Herstellung einer Lösung aus *Silikaten* wurden zunächst entsprechend Tabelle 4-6 die für einen 20-Liter-Ansatz notwendigen Mengen an Natriumhydroxid und an wasserfreiem Natriumcarbonat abgewogen und unter Rühren eine Lösung hergestellt. Zur Herstellung der Wasserglaslösung wurde enthärtetes Wasser auf

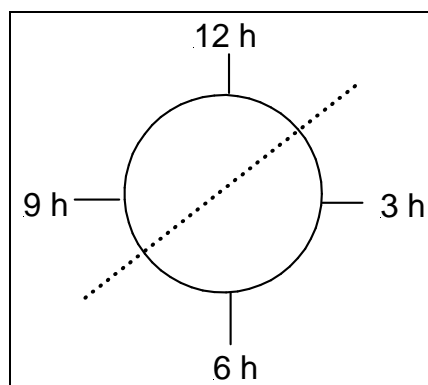
50 °C erwärmt. Anschließend wurde die erforderliche Menge an Silikatpulver unter Rühren schrittweise im erwärmten Wasser vollständig aufgelöst. Nach der Abkühlung wurde die Wasserglaslösung zusammen mit der Lösung aus Natriumhydroxid/Natriumcarbonat-decahydrat in einen Transportkanister überführt und mit enthärtetem Wasser auf das Endvolumen von 20 Liter aufgefüllt.

Um Ausfällungen im Dosierbehälter und etwaige Mischungsprobleme zu verhindern, wurden keine *Mischinhibitoren* aus Phosphat und Silikat hergestellt, sondern die Dosierlösungen wurden getrennt (nebeneinander liegende Impfstellen) dosiert. Die Dosierung der Inhibitoren erfolgte volumenstromabhängig mittels Hubkolbenpumpen. Die geforderte Inhibitorkonzentration im Wasser wurde über die Einstellung der Hublänge und Taktfrequenz der Pumpen eingeregelt.

#### 4.1.3 Methoden zur Untersuchung von Lokalkorrosion

##### 4.1.3.1 Probenpräparation

Die 1,6 m langen Rohre wurden unter Verwendung einer Bandsäge und einem Spezialsägeblatt in Halbschalen getrennt und zwar so, dass alle vier Einbaupositionen, d.h. 3-, 6-, 9- und 12-Uhr-Lage untersucht werden konnten (Abbildung 4-2).



**Abbildung 4-2: Lage der Schnittebene der untersuchten Rohre**

Im Bereich der Wärmeeinflusszone (WEZ) wurden die Halbschalen ausgehend von der Brennstelle (BS) zur Auswertung in 20 cm lange Stücke abgelängt. Nach dem

Ablängen der Proben wurden die Innenoberflächen der Kupferrohre vor der weiteren Präparation fotografiert und dokumentiert.

Zur Beurteilung der Lokalkorrosionsintensität an den Kupferoberflächen, d.h. zur Bestimmung von Anzahl, Verteilung und Struktur von Korrosionslöchern oder -mulden, mussten die Deckschichten, die sich während des Betriebs der Rohre in den Versuchsanlagen ausgebildet hatten, abgebeizt werden. Zur weiteren Auswertung wurden die Proben vorsichtig am Schraubstock aufgebogen, in 10 %iger Citronensäure innen kurz durch Abbürsten mit einer Zahnbürste (mittelhart) vorgereinigt und dann im Ultraschallbad in erwärmter 10 %iger Citronensäure für ca. 15 Minuten gebeizt. Nach Entnahme der Proben aus dem Bad wurden sie kurz mit Wasser abgespült, mit destilliertem Wasser nachgereinigt und sofort mit Pressluft getrocknet.

#### **4.1.3.2 Bestimmung der Haftfestigkeit von Deckschichten**

Die Haftfestigkeit der bei der Wärmebehandlung erzeugten Oxidschicht wurde mit Hilfe eines Abreißtests bestimmt. Hierzu wird ein durchsichtiger Klebestreifen (Tesafilm) verwendet, der mit einem definierten Anpressdruck auf die zu prüfende Oberfläche geklebt und danach vorsichtig abgezogen wird. Das auf dem Klebestreifen erzeugte Ablösemuster wird optisch beurteilt.

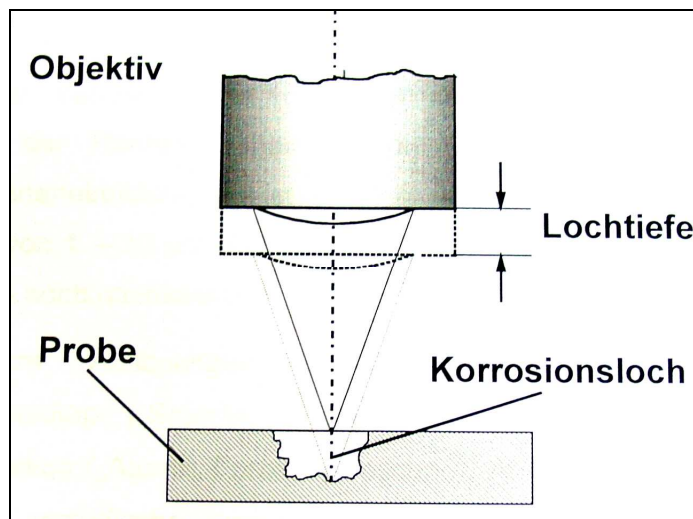
#### **4.1.3.3 Mikroskopische Methoden**

Mit Hilfe lichtoptischer Methoden (Lupe, Lichtmikroskop) lassen sich Ort und Dichte des Auftretens von Korrosionslöchern und - je nach Auflösung - die Struktur von Löchern bestimmen. Die maximale Auflösung bei Lichtmikroskopen ist durch die Wellenlänge des Lichts (violett: 360...440 nm; rot: 640...780 nm) begrenzt; die Auflösungsgrenze bei Lichtmikroskopen liegt heute bei 0,2  $\mu\text{m}$  [Schumann, 1991; Robeneck, 1995]. In der Praxis lassen sich Strukturen bis zu einer Größenordnung von 10  $\mu\text{m}$  gut abbilden. Für viele Messaufgaben stellt die geringe Schärfentiefe des Mikroskops einen Nachteil dar, andererseits eröffnet sie die Möglichkeit, Tiefenmessungen durchzuführen, d.h. Strecken zu messen, die parallel zur optischen Achse des Mikroskops gerichtet sind.



#### 4.1.3.3.1 Lochtiefmessungen durch optische Fokussierung

Bei der praktischen Messung der Tiefe von Korrosionslöchern oder -mulden wird zunächst auf den Lochboden, dann auf den Lochrand fokussiert („optische Fokussierung“). Der Rand eines Loches entspricht dabei der jeweils höchsten geschlossenen Konturlinie, die den jeweiligen Tiefpunkt (Lochboden) umschließt. Die Lochtiefe ergibt sich aus der Differenz beider Einstellungen. Abbildung 4-3 Auf diese Weise lassen sich Lochtiefen von  $\geq 5 \mu\text{m}$  auf  $\pm 1\text{-}2 \mu\text{m}$  genau bestimmen.



**Abbildung 4-3: Lochtiefbestimmung mittels Lichtmikroskop nach der Methode der optischen Fokussierung**

Für die Messungen wurde ein Lichtmikroskop der Firma Zeiss (AxiotechVario) eingesetzt. Aufgrund der Probengeometrie und der Oberflächentopographie wurde ein Objektiv mit einem relativ großen Arbeitsabstand ( $\geq 3,2 \text{ mm}$ ) und einer 200fachen Vergrößerung verwendet.

Bevor die Tiefe der Löcher gemessen wurde, erfolgte eine Vorauswahl der auszuwertenden Oberflächenbereiche unter dem Stereomikroskop. Bei den zur Auswertung festgelegten Bereichen handelte es sich um Oberflächenbereiche mit der größten lokalen Korrosionsintensität<sup>7</sup>; diese Bereiche lagen bei 98 % der Proben

<sup>7</sup> Die lokale *Korrosionsintensität* bezog sich auf die Anzahl und Tiefe der lokalen Angriffe, d.h. der Korrosionslöcher.

ca. 1 bis 2,5 cm links und rechts neben der BS. Nach Festlegung und Kennzeichnung des Bereiches mit der größten lokalen Korrosionsintensität wurden dann auf beiden Seiten der BS auf einer stets gleich großen Fläche von ca. 2,5 cm<sup>2</sup> die Lochtiefen bestimmt.

#### **4.1.3.4 Elektronen Spektroskopie zur Chemischen Analyse (ESCA)**

Es handelt sich dabei um ein Ultrahochvakuum (UHV) Gerät, in welches unterschiedliche Methoden zur Elektronenspektroskopie an Oberflächen integriert sind. Allgemein werden durch Bestrahlung der Proben mit Röntgen- oder UV-Licht Photoelektronen angeregt, deren kinetische Energie und Intensität nach Austritt aus der Probenoberfläche im Analysator detektiert und verstärkt werden. Die so gemessenen Spektren liefern Ergebnisse zur Elementzusammensetzung der Oberflächen und ihre chemische Umgebung (Oxidationszahlen, Bindungszustände). Je nach Fragestellung wird die Methode XPS, UPS, ISS oder AES verwendet. Mit der Sputterkanone der Präparationskammer kann eine Tiefenprofilierung der Schichten erfolgen.

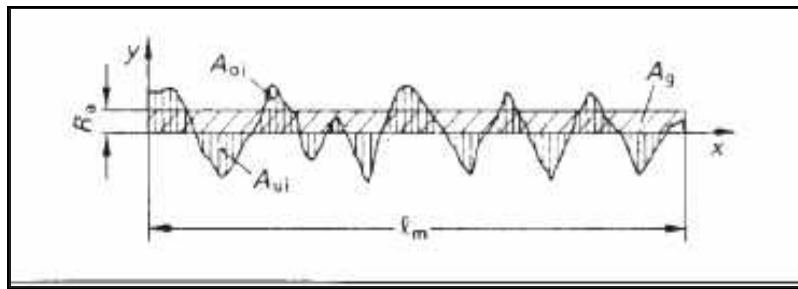
#### **4.1.4 Messtechnik zur Bestimmung der Oberflächenrauheit**

Aufgabe der Messtechnik zur Bestimmung der Oberflächenrauheit ist die Erfassung der *Mikrogeometrie* technischer Oberflächen und die Bestimmung der Gestaltabweichung realer Ist-Oberflächen von geometrisch-idealen Soll-Oberflächen. Die *Ist-Oberfläche* ist das messtechnisch erfasste, angenäherte Abbild der wirklichen Oberfläche (geometrisch-ideale Soll-Oberfläche) eines Formelements; die *Gestaltabweichung* entspricht der Gesamtheit aller Abweichungen der Ist-Oberfläche von der geometrischen Soll-Oberfläche. Gestaltabweichungen werden in der Regel in ein Ordnungssystem eingeteilt, in dem die Rauheit einer Oberfläche als Gestaltabweichung 3. bis 5. Ordnung definiert wird. Zu Gestaltabweichungen 3. und 4. Ordnung gehören Rillen bzw. Riefen, Schuppen und Kuppen; zu Gestaltabweichungen 5. Ordnung gehören Kristallisationsvorgänge, die Veränderung der Oberfläche durch chemische Einwirkung (z.B. Beizen) und Korrosionsvorgänge [DIN 4750, 1982].

Das Rauheitsprofil ist die Grundlage für die Berechnung der *Kenngößen* des Rauheitsprofils, wobei das Rauheitsprofil vom Primärprofil („wirkliches Profil“)

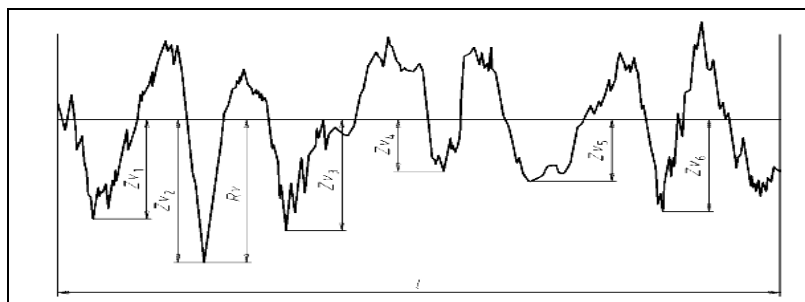
hergeleitet wird. Es entsteht durch Abtrennen der langwelligen Profilanteile des Primärprofils unter Einsatz eines Profilters mit der Grenzwellenlänge  $\lambda c^8$  [DIN EN ISO 13565-1, 1997]. Durch den Filterungsprozess wird eine *Bezugslinie* oder *Mittellinie* innerhalb einer *Bezugsstrecke*  $l$  (in der Regel 5 Einzelmessstrecken) erzeugt, die das Primärprofil so durchschneidet, dass die Summe der Quadrate der Profilabweichung von dieser Linie ein Minimum wird. Von dieser *Mittellinie* aus werden folgende Kenngrößen der Rauheit definiert:

$sR_a$  *arithmetischer Mittenrauwert*: Mittelwert der absoluten Werte der Profilabweichung innerhalb der Bezugsstrecken nach Ausfiltern der Formabweichungen und größeren Anteilen der Welligkeit, wobei gilt  $\Sigma A_{oi} = \Sigma A_{ui}$  und  $\Sigma g = \Sigma A_{oi} + \Sigma A_{ui}$  (Abbildung 4-4)



**Abbildung 4-4: Graphische Darstellung von  $sR_a$**

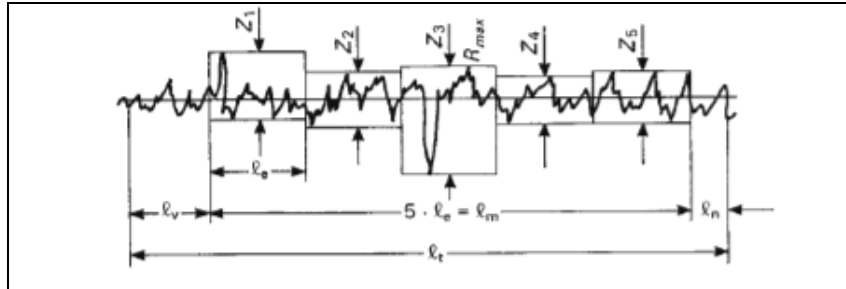
$sR_v$  *absolut minimaler Rauwert*: Abstand des tiefsten Punktes des Profils von der Mittellinie innerhalb der Bezugsstrecke (Abbildung 4-5)



**Abbildung 4-5: Graphische Darstellung von  $sR_v$**

<sup>8</sup> Die Grenzwellenlänge  $\lambda c$  entspricht 0,8 mm.

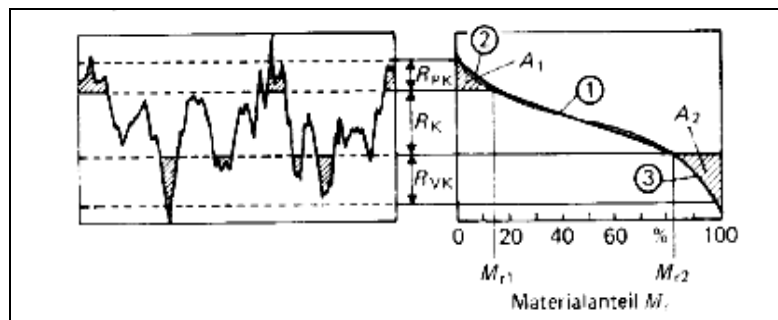
$sR_t = sR_z$  *gemittelte Rautiefe*: arithmetisches Mittel der Einzelrautiefen (fünf aneinander grenzender Einzelmessstrecken  $l_e$ );  $l_v$  bzw.  $l_n$  entsprechen der Vorlauf- bzw. der Nachlaufstrecke, die für die eigentliche Messung nicht herangezogen werden (Abbildung 4-6)



**Abbildung 4-6: Bestimmung der gemittelten Rautiefe  $sR_t$  bzw.  $sR_z$  aus dem Rauheitsprofil**

Die Abbott-Kurve beschreibt den Verlauf des Materialanteils über der Tiefe des Rauheitsprofils. Durch die Annäherung der Abbott-Kurve durch drei Geraden (1, 2, 3) wird eine Untergliederung der Tiefe des Rauheitsprofils in den Profilspitzenbereich, den Kernbereich des Profils und in den Profiltiefenbereich erreicht.  $sR_k$ ,  $sR_{vk}$  und  $sR_{pk}$  lassen sich wie folgt definieren (Abbildung 4-7):

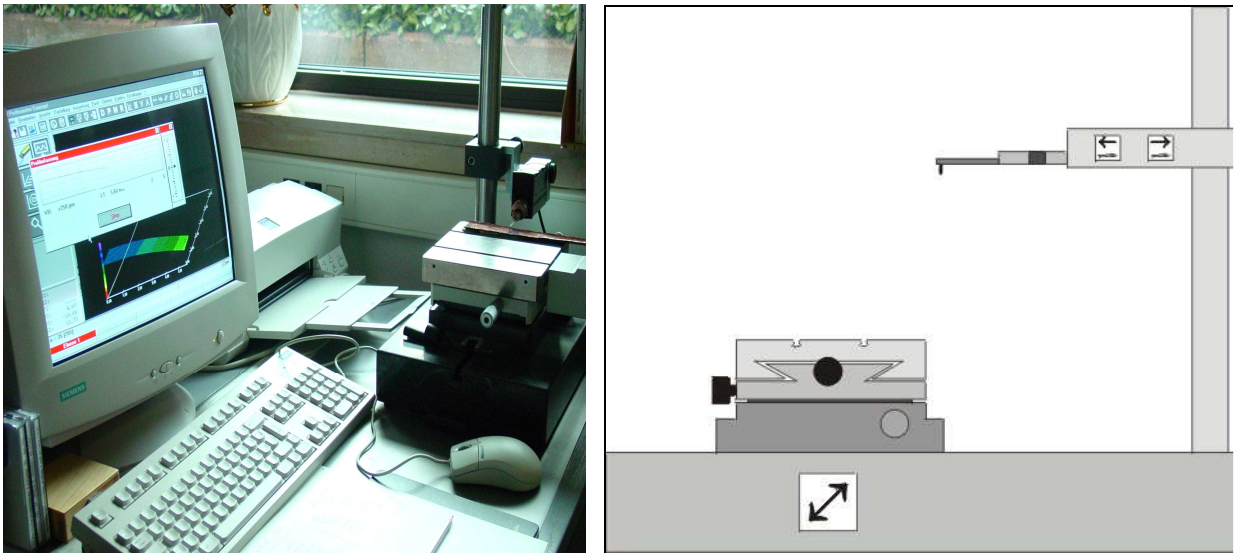
- $sR_k$  *Kernrautiefe*: Tiefe des Rauheitsprofils unter Ausschluss herausragender Spitzen ( $sR_{pk}$ ) und tiefer Riefen ( $sR_{vk}$ );
- $sR_{vk}$  *reduzierte Riefentiefe*: Abstand des tiefsten Punktes des Rauheitsprofils von der Kernrautiefe.
- $sR_{pk}$  *reduzierte Spitzenhöhe*: Abstand des höchsten Punktes des Rauheitsprofils von der Kernrautiefe;



**Abbildung 4-7: Tiefe des Rauheitsprofils**

#### 4.1.4.1.1 Messung der Oberflächenrauheit nach dem Tastschnittverfahren

Zur Messung der Rauigkeiten der Rohrrinnenoberfläche wurde ein Perthometer der Firma Mahr mit dem Vorschubgerät PZK verwendet (Abbildung 4-8). Die Abtastung der Oberfläche erfolgte als Freiabtastung mit einer Tastkraft von ca. 0,9 mN und einem Tastspitzenradius von 5  $\mu\text{m}$ . Die Steuerung des Gerätes sowie die Auswertung der Daten wurde mit der zugehörigen Software Perthometer Concept 6.3 durchgeführt. Es wurden Topographien über eine Fläche von 5,6 x 5,6 mm vermessen, in der je 201 Profile in einem Abstand von 28  $\mu\text{m}$  aufgenommen wurden. Die Tastrichtung wurde quer zur Fließrichtung des Wassers gewählt und erfasste somit die Richtung mit den höchsten zu erwartenden Rauigkeiten.



**Abbildung 4-8: Messplatz zur Bestimmung der Oberflächenrauheit mit Freiabtastung**

Die weiteren Messbedingungen sind in Tabelle 4-7 zusammengefasst:

**Tabelle 4-7: Messbedingungen beim Tastschnittverfahren**

Taststrecke LT	5,6	mm
Messstrecke LM	4,0	mm
Anzahl der Einzelmessstrecken	5	
Einzelmessstrecke	0,8	mm
Messbereich	$\pm 250$	$\mu\text{m}$

#### 4.1.4.2 Makro- und Mikrofotografie

Die Innenoberflächen der aus den Testanlagen aus gebauten Rohrproben wurden in Halbschalen getrennt und vor der weiteren Präparation fotografisch dokumentiert, wobei sowohl Übersichts- als auch Detailaufnahmen angefertigt wurden, um eine Korrelation zwischen der Kupferdeckschichtmorphologie und der Werkstoffoberfläche nach Abbeizen herstellen zu können. Die Bilder wurden jeweils unter Einsatz einer Digitalkamera (Sony Cyber-Shot mit Zeiss Vario-Sonar-Objektiv, 6x Zoom, 3.3 Mega-Pixels) angefertigt. Für die Mikroskop-Aufnahmen wurden die Mikroskope mit einem Digitalkameraadapter und einem entsprechenden Ansetzring ausgerüstet.

#### 4.1.5 Statistische Verfahren

In Abhängigkeit von der Oberflächenmorphologie können bei der Korrosion von Kupfer im Trinkwasser im Wesentlichen zwei Korrosionsarten unterschieden werden: die gleichmäßige Flächenkorrosion und die Lokal- oder Lochkorrosion. Wenn ein Werkstoff gleichmäßig korrodiert, kann die Nutzungszeit des Werkstoffes oder Bauteils als diejenige Zeitspanne definiert werden, bis zu der die Dicke des Materials ein Minimum der zuvor festgelegten Restwanddicke erreicht hat. D.h., für die bestimmungsgemäße Nutzungszeit des Werkstoffes/Bauteils sind die *mittlere* Korrosionsrate und ihre Zeitabhängigkeit ausschlaggebend. Die Verteilung der Daten, die der Berechnung der mittleren Korrosionsrate zugrunde liegt, können in der Regel über eine *Normalverteilung* beschrieben werden (Poisson-Verteilung, logarithmische Normalverteilung, Exponentialverteilung) [Kowaka, 1994]. Im Gegensatz dazu ist bei der Lochkorrosion die Verteilung der Extremwerte von Interesse.

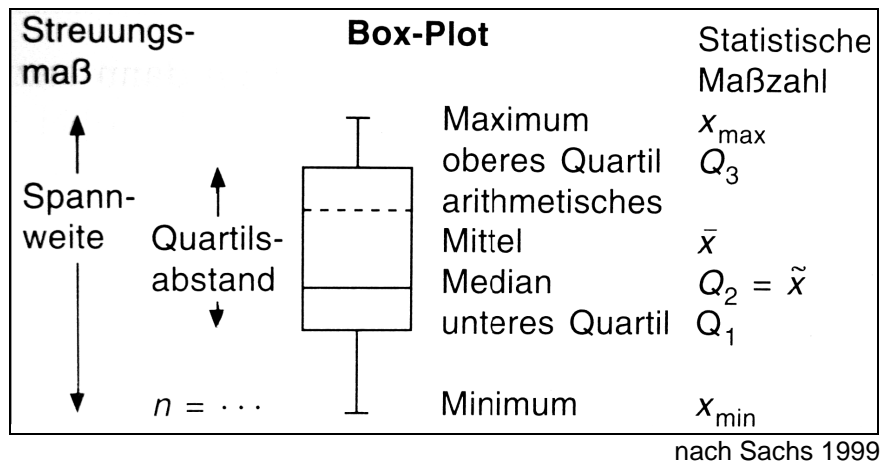
Die Tiefe der tiefsten Löcher einer Probe, die Zeitspanne bis zur ersten Leckage durch Perforation der Rohrwand eines Rohres sind per Definition *Extremwerte*. Die Tiefe der tiefsten Löcher auf einer Probe entspricht dem oberen Teil der Verteilung *aller* Löcher der Probe; dies bedeutet, dass die Häufigkeitsverteilung dieser Werte nicht über eine Häufigkeitsverteilung aller Lochtiefen beschrieben werden kann [Haynie, 1995; Kowaka, 1994; Cohen, 1991], sondern über eine Extremwertverteilung. Die üblicherweise zur Beschreibung von Maximalwerten angewandte Methode ist die Extremwertstatistik von GUMBEL [Gumbel, 1954; Castillo, 1988].

#### 4.1.5.1 Statistische Datenanalyse

Zur Ermittlung der Grundgesamtheit der Daten wurde die Tiefe aller Korrosionslöcher in dem zur Auswertung festgelegten Oberflächenbereich bestimmt. Zur statistischen Datenanalyse wurde das Programmsystem SPSS, Version 10 eingesetzt [Bühl, 2000].

Alle Messergebnisse wurden zunächst in Form eines *Histogramms* aufgetragen und die Maßzahlen zur Charakterisierung der Häufigkeitsverteilung, wie Lokalisationsmaße (geometrischer Mittelwert, Median), Dispersionsmaße (Varianz, Standardabweichung, Spannweite, Quartilsabstand) und Formmaße (Schiefe- und Wölbungsmaße) ermittelt. Anhand des Histogramms wurde die Häufigkeitsverteilung hinsichtlich *extremer* Daten (Einzellöcher oder Lochgruppen), d.h. *Ausreißer* oder *Extremwerte*, optisch beurteilt. Ausreißer sind aus Sicht des Beobachters überraschend extrem gelegene Beobachtungen, wobei der Beobachter ein Modell voraussetzt und den Ausreißer als Modellabweichung auffasst.

Zur vergleichenden Darstellung der zeitlichen Entwicklung der maximalen Lochtiefen wurden Boxplots eingesetzt (Abbildung 4-9).



**Abbildung 4-9: Boxplot incl. Maßzahlen zur Charakterisierung einer Häufigkeitsverteilung**

Der Boxplot besteht aus einer Box (Rechteck), die vom ersten und dritten Quartil (25. bzw. 75. Perzentil) begrenzt wird und deren innere Lage den Median repräsentiert. Die Lage des Median in der Box gibt einen Hinweis auf die Schiefe der Verteilung; Unterschiede im Stichprobenumfang werden durch eine unterschiedliche Breite der

Box ausgedrückt. Durch Federbalken werden der kleinste und der größte Wert markiert, sofern sie keine Ausreißer bzw. Extremwerte sind; die Länge der Federbalken entspricht dabei der Spannweite der Werte, d.h., sie sind ein Maß für die Streuung der Messwerte. Werte, die um mehr als drei Kastenlängen außerhalb liegen (Extremwerte), werden im Boxplot durch einen Stern markiert; Werte die anderthalb Kastenlängen außerhalb liegen (Ausreißer), werden mit einem Kreis gekennzeichnet [Sachs, 1999; Hartung, 1999; Bühl, 2000].

#### 4.1.5.2 Extremwertstatistik nach GUMBEL

Die Bewertung der Anfälligkeit eines Werkstoffes gegenüber örtlicher Korrosion erfolgte anhand einer Extremwertstatistik, der GUMBEL-Verteilung, deren Grundsätze im Folgenden kurz beschrieben werden [Davies, 1997]: Es wird vorausgesetzt, dass die Verteilung der Lochtiefen einer Exponentialverteilung genügt. Es sei  $s$  das Maximum von  $n$  unabhängig und identisch verteilten Zufallsvariablen, die einer Exponentialverteilung mit Parameter  $\tau$  genügen. Die Verteilungsfunktion von  $s$  kann approximiert werden durch

$$F(x) = \exp(-\exp(\log n - \tau x)) \quad (5.1)$$

Wenn  $m$  unabhängige Stichproben vom Umfang  $n$  vorliegen, dann folgt hieraus, dass die Punktepaare

$$(s(i), (\log n - \log(-\log i / (m + 1))) / \tau), 1 \leq i \leq m \quad (5.2)$$

ungefähr auf einer Geraden liegen.

Zur Bestimmung der Lochtiefenverteilung an Kupferrohren teilt man die Oberfläche in  $m$  gleich große Blöcke und misst das tiefste Loch in jedem Block. Unter den Voraussetzungen

- ◆ einer Exponentialverteilung mit konstantem Parameterwert  $\tau$ ,
- ◆ der Unabhängigkeit innerhalb und zwischen den Blöcken,
- ◆ der gleichen Anzahl von Löchern pro Block



genügen die erhaltenen Messwerte  $s_1, \dots, s_m$  ungefähr einer GUMBEL-Verteilung. Es gilt Gleichung (6.2), wobei  $n$  die Anzahl der Löcher in jedem Block bezeichnet. Auch wenn die Anzahl der Löcher über die Blöcke nicht konstant ist, spielen kleinere Variationen von  $n$  keine Rolle, da die Abhängigkeit von  $n$  nur logarithmisch ist. Sind  $n$  und  $\tau$  unbekannt, so kann wie folgt vorgegangen werden:

$$\begin{aligned}\alpha &= \log n / \tau \\ \lambda &= \tau^{-1}\end{aligned}\quad (5.3)$$

Wenn die Punktpaare  $(s(i), (\log n - \log(-\log i / (m + 1))) / \tau)$ ,  $1 \leq i \leq m$  ungefähr auf der Geraden  $y = \alpha + \lambda x$  liegen, können die Werte von  $\alpha$  und  $\lambda$  durch die Methode der kleinsten Quadrate geschätzt werden.

Um die Tiefe des tiefsten Loches für eine Fläche  $S$  vorherzusagen, geht man folgendermaßen vor:

Es seien  $T = S/s$  und  $s_1, \dots, s_T$  die tiefsten Löcher in  $T$  Blöcken. Die Punktpaare  $(s(i), (\log n - \log(-\log i / (T+1))))$ ,  $1 \leq i \leq T$  liegen ungefähr auf der Geraden  $y = \alpha + \lambda x$  und es gilt

$$\begin{aligned}s(T) &\approx \alpha + \lambda(-\log(-\log T / (T+1))) \\ &\approx \alpha + \lambda(-\log T / (T+1)) \\ &\approx \alpha + \lambda \log T\end{aligned}\quad (5.4)$$

wobei die Approximation

$$\log T/(T+1) = \log (1 - 1/(T+1)) \approx - 1/(T+1) \approx - 1/T \quad (5.5)$$

benutzt wird. Die in den Blöcken gemessenen Maximaltiefen werden sortiert - und zwar von der größten zur kleinsten - und nach der average-rank-method in ein Wahrscheinlichkeitspapier eingetragen. Anhand dieser Eintragung kann überprüft werden, ob die GUMBEL-Verteilung befolgt wird [Gumbel, 1954; Castillo, 1988].

Die Methode lässt sich durch folgendes Beispiel veranschaulichen (Öltankbehälter aus unlegiertem Stahl, die Wanddicke bei Inbetriebnahme betrug 6 mm, das Betriebsalter des Öltanks betrug 20 Jahre) [ISO DIS 14802, Entwurf 1996]: Die zu bewertende Gesamtfläche  $S$  des Behälters beträgt  $125 \text{ m}^2$ , die Dicke der Behälterwand 6 mm; die Fläche des Behälters wird in 9 Probenflächen ( $s$ ) der Größe

50 x 50 cm aufgeteilt. In den 9 Probenflächen wurden folgende Lochtiefen bestimmt (Tabelle 4-8):

**Tabelle 4-8: Maximale Lochtiefen im Behälterboden**

Maximale Lochtiefe									Einheit
1,6	2,0	1,8	2,5	1,3	0,8	2,3	1,0	1,5	mm

Das Ranking und die weitere Analyse dieser Daten ist in Tabelle 4-9 angegeben.

**Tabelle 4-9: Ranking und Analyse der Daten**

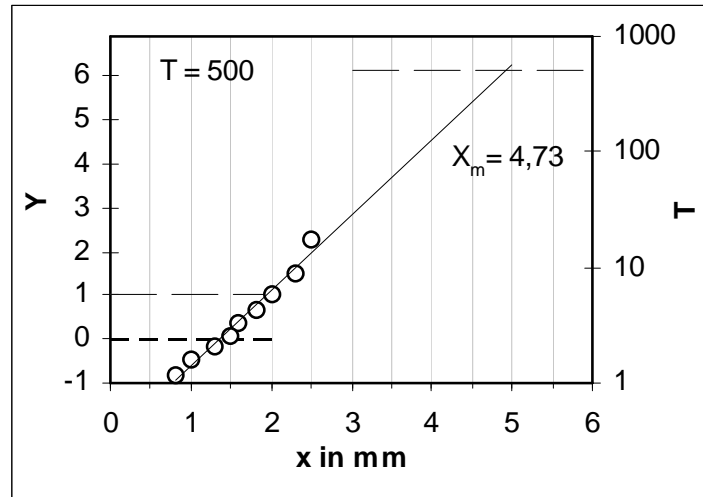
i	$X_i$	A(i)	B(i)	A(i)* $x_i$	B(i)* $x_i$	F
1	2,5	0,03229	0,08839	0,0807	0,221	0,90
2	2,3	0,04796	0,09437	0,110	0,217	0,80
3	2,0	0,06340	0,09197	0,127	0,184	0,70
4	1,8	0,07957	0,08265	0,143	0,149	0,60
5	1,6	0,09722	0,06557	0,156	0,105	0,50
6	1,5	0,1174	0,03798	0,176	0,0570	0,40
7	1,3	0,1418	-0,00649	0,184	-0,00843	0,30
8	1,0	0,1749	-0,08520	0,175	-0,0852	0,20
9	0,8	0,2455	-0,3692	0,196	-0,295	0,10
<b>Total</b>				<b>1,35</b>	<b>0,544</b>	

Der Extremwert  $X_m$  entspricht der erwarteten maximalen Lochtiefe; die Kalkulation von  $X_m$  erfolgt über folgende Gleichung (5.6)

$$X_m = \lambda + \alpha \ln T = 1,35 + 0,544 \ln (125/0,25) = 4,73 \text{ mm} \quad (5.6)$$

Eine graphische Darstellung dieses Zusammenhangs zeigt Abbildung 4-10. Die Variablen  $\lambda$  und  $\alpha$  sind Parameter der GUMBEL-Verteilung, wobei  $\lambda$  den Achsenabschnitt und  $\alpha$  die reziproke Steigung angibt. Die in den 9 Probenflächen bestimmten maximalen Lochtiefen werden der Größe nach geordnet und doppellogarithmisch in Abbildung 4-10 eingetragen. In dem Diagramm bestimmen die Variablen  $y$  die Variationsbreite der Lochtiefen,  $x$  die Lochtiefe in mm. Der

Schnittpunkt zwischen der Parallelen zur x-Achse im Punkt T und der aus der Lochtiefenverteilung bestimmten Regressionsgraden ergibt die maximal zu erwartende Lochtiefe  $X_m$ .



**Abbildung 4-10: Extremwertberechnung nach Gumbel, graphische Darstellung**

Bei der praktischen Durchführung der Bestimmung der maximalen Lochtiefen der Kupferproben wurden mit Hilfe eines Zufallexperimentes die jeweils 10 tiefsten Löcher im lochkorrosionsanfälligen Oberflächenbereich unter dem Metallmikroskop bestimmt. Als jeweilige Probenfläche wurde das Gesichtsfeld einer Mikroskopbetrachtung angenommen; anhand der Häufigkeitsverteilung der Gesamtzahl der Korrosionslöcher wurde eine Mindesttiefe (z.B. 50  $\mu\text{m}$ ) für die in diese Auswertung einbezogenen Löcher festgelegt. Zur Messung wurde auf eine beliebige Stelle im korrosionsanfälligen Bereich scharf gestellt und geprüft, ob im zufällig ausgewählten Gesichtsfeld ein Loch mit einer Tiefe z.B. größer 50  $\mu\text{m}$  vorlag. Wenn ja, wurde die Tiefe bestimmt; wenn nein, wurde eine andere Stelle auf der Kupferoberfläche im lochkorrosionsanfälligen Bereich ausgewählt und geprüft. Die Zahl der Versuche bis zur Auffindung des Loches wurde jeweils notiert. Die Suche und das Ausmessen von Löchern wurde so lange wiederholt, bis eine ausreichende Anzahl  $n$  (im vorliegenden Fall  $n = 10$ ) von Löchern mit entsprechender Tiefe bestimmt wurde. Das Ranking der Daten und deren weitere Auswertung erfolgte in Anlehnung an die in Tabelle 4-9 und Abbildung 4-10 beschriebene Vorgehensweise.

## 4.2 Versuchsdurchführung

Zielsetzung war zunächst die *Erzeugung und Stabilisierung von Lochkorrosion* an Kupferrohren unter werkstoff-, medium- und betriebsseitig lochkorrosionsbegünstigenden Bedingungen in praxisnah betriebenen Versuchsständen. Das bedeutete im Einzelnen:

- **werkstoffseitig** durch eine in einem Versuchsstand unter definierten Bedingungen durchgeführte Wärmebehandlung, die dem Hartlöten in der Praxis entsprach;
- **mediumseitig** durch Betrieb der Rohre mit einem Trinkwasser, das lochkorrosionsbegünstigende Eigenschaften aufwies und
- **betriebsseitig** durch eine zunächst baustellenbezogene Vor-Auslagerung der Rohre unter Teilbefüllung mit Wasser und anschließendem verbraucherbezogenen intermittierenden Wasserdurchfluss mit geringer Fließgeschwindigkeit.

Im zweiten Teil der Untersuchungen erfolgten die Untersuchung und das Monitoring des Lochwachstums unter folgender Zielsetzung:

- Vergleich der lochkorrosionsbegünstigenden Eigenschaften eines harten, neutralsalzreichen Grundwassers und desselben Wassers nach zentraler Teilenthärtung und Teilentkarbonisierung mittels des Schnellentkarbonisierungsverfahrens;
- Untersuchung der Wirkung des Zusatzes unterschiedlicher Inhibitoren auf Phosphat- und Silikatbasis zu den beiden Wässern.

Die Auswertung der Versuche erfolgte im Wesentlichen über die Bestimmung der maximalen Lochtiefen mittels optischer Fokussierung unter dem Mikroskop und über eine quantitative Beschreibung des Lochwachstums unter Anwendung einer Extremwertstatistik.

## 4.2.1 Testrohre

Für die Durchführung der Versuche wurden 290 handelsübliche, DVGW-geprüfte Kupferrohre der Festigkeitsstufe ziehhart (R 290 nach EN 1057 [DIN EN 1057, 1996; DVGW-Arbeitsblatt GW 392, 1996]) der Abmessung 22 x 1 mm (DN 20) und 1,6 m Länge verwendet. Die Rohre stammten aus *einer* Charge, um eventuell fertigungsbedingte Unterschiede, die die Versuchsergebnisse hätten beeinflussen können, zu vermeiden.

### 4.2.1.1 Vorbehandlung der Kupferrohre

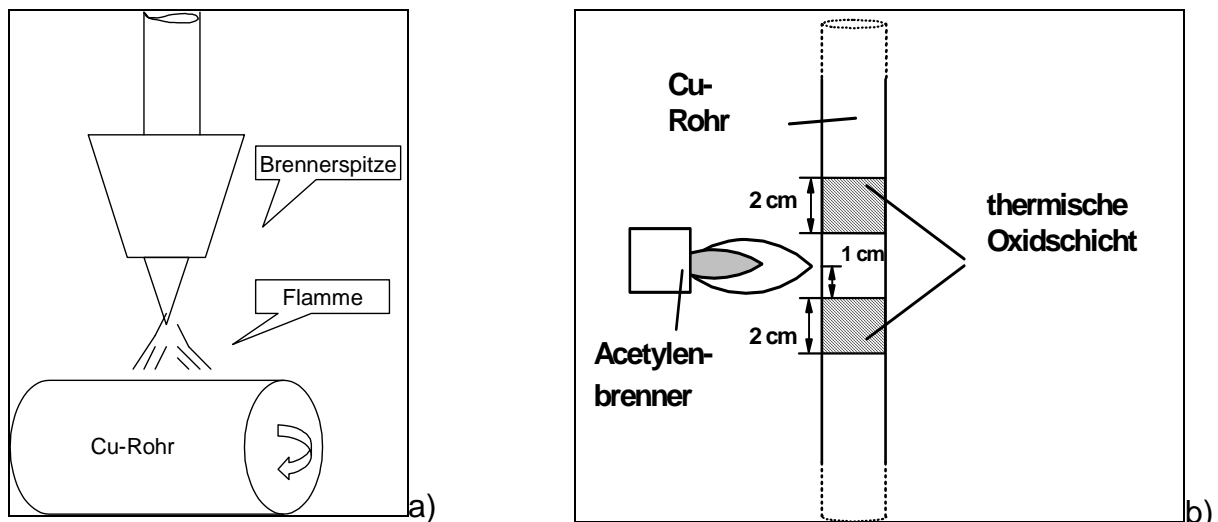
Dem Versuchskonzept lag zugrunde, dass Oxidschichten, die beim Hartlöten oder Weichglühen auf der Innenoberfläche der Kupferrohre entstehen, eine Morphologie aufweisen können, die Lochkorrosion in kaltem Trinkwasser begünstigt. Aus diesem Grund wurden die Kupferrohre einer definierten Wärmebehandlung unterzogen, die dem Hartlöten in der Praxis entspricht. Ziel der Wärmebehandlung war es, möglichst identische Ausgangsbedingungen hinsichtlich der erzeugten Oxidschichten auf der Innenoberfläche der Kupferrohre zu erzielen. Um konstante Bedingungen bei der Wärmebehandlung zu gewährleisten, z.B. für Temperatur, Abstand der Brennerflamme und Brenndauer, wurde auf handwerklich hergestellte Hartlötverbindungen mit Fittings verzichtet, da in dem Fall individuelle Einflussfaktoren, insbesondere bei der Brenndauer, der Verteilung der Wärme und der Ausdehnung der Wärmeeinflusszonen bei der Bewertung der Untersuchungen zu berücksichtigen wären. Für die Durchführung der Wärmebehandlung wurde deshalb ein spezieller Teststand konzipiert.

Zum Hartlöten von Kupferrohren werden in der Praxis in der Regel Acetylen-Sauerstoffbrenner (Flammlöten) verwendet. Durch Bewegung des Brenners wird die Umgebung der Lötstelle gleichmäßig erwärmt, wobei die Flamme nicht direkt auf die Lötstelle gerichtet wird, weil sonst eine Flussmittelschädigung eintreten kann. Das Lot wird in den Lotspalt eingegeben oder bei Erreichen der Löttemperatur zugeführt. Im Teststand wurde die gleichmäßige Erwärmung der Lötstelle durch die Rotation des Kupferrohres erreicht.

Jedes Kupferrohr wurde an vier Stellen wärmebehandelt; die Abstände zwischen den Wärmebehandlungsstellen betragen jeweils 30 cm. Aufgrund von Vorversuchen hatte

sich dieser Abstand als ausreichend erwiesen, um eine gegenseitige Beeinflussung der Wärmeeinflusszonen WEZ zu vermeiden.

Die eigentliche Wärmebehandlung, die eine Simulation des Hartlötens unter definierten Bedingungen darstellte, wurde unter Einsatz eines Injektorbrenners mit getrennter Sauerstoff- und Brenngaszufuhr durchgeführt; als Brenngas wurde Acetylen verwendet. Die bei dieser Kombination erreichbare Flammtemperatur liegt bei ca. 3.100 °C [Müller u. a., 1995]. Die Arbeitstemperatur<sup>9</sup> bei Hartlötverbindungen ist abhängig vom eingesetzten Hartlot und liegt je nach Zusammensetzung des Hartlotes zwischen 670 und 730 °C; bei Verwendung des Hartlotes CP 203 liegt die Arbeitstemperatur bei 730 °C, der Schmelzbereich zwischen 710 und 890 °C [DVGW-Arbeitsblatt GW 2, 2002]. Im Versuchsstand wurden die Rohre kurzzeitig bis zur Weichglühtemperatur des Kupfers auf ca. 900 °C (der Schmelzpunkt für Kupfer liegt bei 1083 °C) erhitzt. Das Erreichen der Weichglühtemperatur des Kupfers zeigte sich optisch an der leuchtend kirschroten Farbe des Kupfers. Abbildung 4-11 zeigt eine schematische Darstellung des Teststandes.



**Abbildung 4-11: Schematische Darstellung des Teststandes zur Wärmebehandlung von Kupferrohren (a) und Erzeugung von thermischen Oxidschichten unter definierten Bedingungen (b)**

<sup>9</sup> Die Arbeitstemperatur entspricht der niedrigsten Oberflächentemperatur an der Lötstelle, bei der das Lot benetzt wird oder durch Grenzflächendiffusion eine schmelzflüssige Phase gebildet wird.

Um bei der Wärmebehandlung immer gleiche Versuchsbedingungen zu gewährleisten, wurde der Brenner an einem Stativ fixiert und der Abstand von Brennerspitze und Rohr konstant gehalten. Das Rohr wurde in die Rührwelle eines Rührwerkes eingespannt, so dass es sich mit konstanter Geschwindigkeit um die eigene Achse drehte. Die Dauer der Wärmebehandlung wurde mit einer Stoppuhr überprüft und die Erwärmung des Rohres sofort bei Erreichen der kirschroten Farbe des Kupfers abgebrochen. Bei der Wärmebehandlung wurden die Tabelle 4-10 dargestellten Bedingungen eingestellt.

**Tabelle 4-10: Wärmebehandlung der Kupferrohre**

Parameter	Versuchsbedingungen
Länge des Kupferrohres	160 cm
Acetylendruck	0,5 bar
Sauerstoffdruck	2,5 bar
Abstand Brenner/Rohr	1,5 cm
Reihenfolge der Herstellung der Wärmeeinflusszonen WEZ	1/3/2/4
Dauer der Wärmebehandlung je WEZ	15 sec
Abstand der WEZ	30 cm
Rotationsgeschwindigkeit der Rohre	44 Umdrehungen/min

Nach der Wärmebehandlung wurden die Kupferrohre auf einem Gestell zum Abkühlen zwischengelagert (Abbildung 4-12); deutlich sind die durch die Wärmebehandlung erzeugten schwarzen Zunderschichten zu erkennen.

Für den Einbau der Rohre in die Versuchsanlagen wurden nach dem Abkühlen der Rohre an die Rohrenden Übergangsnippel aus Rotguss angelötet (Weichlöten) und Kunststoffverschraubungen aufgeschraubt.



**Abbildung 4-12: Zwischenlagerung der Kupferrohre nach der Wärmebehandlung**

#### **4.3 Vorauslagerung der Rohre unter Teilbefüllung mit Wasser**

Um die Ausbildung von Lochkorrosion zusätzlich zu begünstigen, wurden die Korrosionsbedingungen durch eine Vorauslagerung der wärmebehandelten Rohre unter Teilbefüllung mit Wasser verschärft. Die Teilbefüllung mit Wasser erzeugt eine Dreiphasengrenze, bei der Rohrwand, Wasser und Luft in Kontakt stehen. Diese Maßnahme führt insofern zur Verschärfung der Korrosionsbedingungen, als erfahrungsgemäß im Bereich der Dreiphasengrenze lokal die Ausbildung von Deckschichten stimuliert wird, die - je nach Ausmaß der lokalen Intensitäten – zu einer Störung bzw. Verhinderung einer gleichmäßigen Schutzschicht führen kann. Aus diesem Grund sind alle Betriebsbedingungen, die zu Beginn der Deckschichtbildung zu Unregelmäßigkeiten auf der Rohrrinnenoberfläche führen, als kritisch zu werten.

Für die Teilbefüllung der Rohre wurde das harte Grundwasser<sup>10</sup> und das teilenthärtete und teilentkarbonisierte Trinkwasser<sup>11</sup> eingesetzt. Tabelle 4-11 zeigt einige zur Charakterisierung der Wässer wichtige Parameter.

---

<sup>10</sup> Im weiteren Bericht wird das unbehandelte Grundwasser als „hartes“ Wasser bezeichnet.



**Tabelle 4-11: Charakterisierung der zur Teilbefüllung eingesetzten Wässer anhand ausgewählter Parameter**

Parameter	Einheit	Hartes Wasser	Enthärtetes Wasser
pH		7,04	7,28
Temperatur	°C	11,4	10,5
Leitfähigkeit	µS/cm	943	672
Summe Erdalkalien	mmol/l	4,5	2,77
... als Gesamthärte	°dH	25,1	15,5
Säurekapazität bis pH 4,3	mmol/l	5,74	2,21
... als Karbonathärte	°dH	16,1	6,2
Basekapazität bis pH 8,3	mmol/l	1,34	0,31
... als freie Kohlensäure	mg/l	59	13,5
Chlorid	mg/l	49	50
Sulfat	mg/l	130	131
DOC	mg/l	0,8	0,8

Die Rohre wurden zunächst mit Wasser gespült, um lose aufliegende Oxidteile zu entfernen, dann an einer Seite verschlossen und mit jeweils 300 ml Wasser befüllt, so dass die Rohre im Liegen halb gefüllt waren. Die Rohre wurden nach der Befüllung verschraubt und in einem Gestell unter konstanter Temperatur (15 bis 17 °C) für einen Zeitraum von 20 Wochen<sup>12</sup> waagrecht gelagert. In dieser Zeit wurden die Rohre nicht bewegt und nicht geöffnet.

<sup>11</sup> Aus Gründen der besseren Lesbarkeit wird im weiteren Bericht nur noch von einem „enthärteten“ Wasser gesprochen, obwohl es sich um ein teilenthärtetes, teilentkarbonisiertes und entsäuertes Wasser handelte.

<sup>12</sup> Vorversuche haben gezeigt, dass eine Auslagerung von Kupferrohren über eine Zeit von weniger als 16 Wochen korrosionschemisch gesehen als nicht kritisch anzusehen ist.

## 4.4 Aufbau und Betriebsweise der Versuchsanlagen

### 4.4.1 Testwässer

Die Stadtwerke Dinslaken gewinnen ihr Rohwasser aus den Grundwasservorkommen des Ursprungtales des Rheins in Voerde-Löhnen. Das Rohwasser wird in zwei Wassergewinnungsgebieten mit 5 (Wassergewinnung I) bzw. 3 Brunnen (Wassergewinnung II) gefördert (derzeit ca. 4,1 Mio m<sup>3</sup> Wasser pro Jahr) und im Wasserwerk Löhnen aufbereitet, in dem seit ca. 20 Jahren eine Anlage zur zentralen chemischen Teilenthärtung und -entkarbonisierung des Trinkwassers mit Kalkmilch und Natronlauge nach dem Schnellentkarbonisierungsverfahren betrieben wird.

Für die Untersuchungen standen somit zwei Wässer, d.h. das Wasser vor und nach Teilenthärtung und -entkarbonisierung zur Verfügung. Beide Wässer erfüllten die Anforderungen der Trinkwasserverordnung, unterschieden sich jedoch deutlich in den Parametern Summe der Erdalkalien, pH-Wert, Basekapazität bis pH 8,2 und Säurekapazität bis pH 4,3. Beide Wässer wiesen für diese Grundwasserlandschaften typische hohe Gehalte an Chlorid, Sulfat und Nitrat auf. Tabelle 4-12 und Tabelle 4-13 zeigen eine physikalisch-chemische Charakterisierung der Wässer über den Zeitraum von 1999 bis Ende 2001 (Mittelwerte). Die im enthärteten Wasser auftretenden größeren Schwankungen bei dem Parameter Basekapazität bis pH 8,2 ( $K_{B\ 8,2}$ ) mit einer relativen Standardabweichung von  $\pm 36\%$  (Tabelle 4-12) waren eine Folge der im Untersuchungszeitraum durchgeführten Arbeiten an der zentralen Enthärtungsanlage im Wasserwerk Löhnen und sind insofern nicht repräsentativ für die sonst typische Zusammensetzung des enthärteten Wassers, bei dem die Schwankungsbreite des  $K_{B\ 8,2}$ -Wertes üblicherweise deutlich kleiner ist.

Aufgrund des derzeitigen Kenntnisstandes sind beide Wässer für den Betrieb von (harten) hartgelöteten Kupferstangenrohren als lochkorrosionsbegünstigend einzustufen; im Falle des enthärteten Trinkwassers wird diese Einschätzung durch die seit langem im Versorgungsbereich auftretenden Lochkorrosionsschäden an Kupferhausinstallationen bestätigt.

**Tabelle 4-12: Physikalisch-chemische Charakterisierung des enthärteten Wassers (Mittelwerte)**

Parameter		Mittelwerte	rel. Standardabweichung
pH-Wert (vor Ort bestimmt)		7,3	± 1 %
Temperatur vor Ort (Tb)	°C	11,7	± 9 %
Leitfähigkeit	µS/cm	777,0	± 6 %
Calcium	mg/l	107,3	± 8 %
Magnesium	mg/l	16,2	± 4 %
Summe Erdalkalien	mmol/l	3,4	± 9 %
.... als Gesamthärte	∂H	18,3	-
Säurekapazität bis pH 4,3	mmol/l	3,8	± 14 %
.... als Carbonathärte	∂H	10,7	-
Basekapazität bis pH 8,2	mmol/l	0,5	± 36 %
.... als freie Kohlensäure	mg/l	20,4	-
Eisen	mg/l	< 0,01	-
Mangan	mg/l	< 0,01	-
Kalium	mg/l	4,8	± 6 %
Natrium	mg/l	31,7	± 14 %
Nitrat	mg/l	33,8	± 7 %
Chlorid	mg/l	46,4	± 5 %
Sulfat	mg/l	119,8	± 5 %
Phosphat nach Aufschluß	mg/l	< 0,1	-
Silikat	mg/l	12,6	± 5 %
Sauerstoff	mg/l	3,0	± 16 %
DOC	mg/l	0,8	± 8 %
PI (Tb)	mmol/l	1,1	± 23 %

**Tabelle 4-13: Physikalisch-chemische Charakterisierung des harten Wassers (Mittelwerte)**

Parameter		Mittelwerte	rel. Standard- abweichung
pH-Wert (vor Ort bestimmt)		7,0	± 6 %
Temperatur vor Ort (Tb)	°C	12,0	± 14 %
Leitfähigkeit	µS cm	936,9	± 1 %
Calcium	mg/l	151,2	± 1 %
Magnesium	mg/l	16,4	± 7 %
Summe Erdalkalien	mmol/l	4,4	± 2 %
.... als Gesamthärte	°dH	24,9	-
Säurekapazität bis pH 4,3	mmol/l	5,8	± 1 %
.... als Carbonathärte	°dH	16,1	-
Basekapazität bis pH 8,2	mmol/l	1,2	± 10 %
.... als freie Kohlensäure	mg/l	53,2	-
Eisen	mg/l	< 0,01	-
Mangan	mg/l	< 0,01	-
Kalium	mg/l	5,0	± 6 %
Natrium	mg/l	25,5	± 5 %
Nitrat	mg/l	33,9	± 5 %
Chlorid	mg/l	46,0	± 7 %
Sulfat	mg/l	119,0	± 7 %
Phosphat nach Aufschluß	mg/l	< 0,1	-
Silikat	mg/l	11,9	± 7 %
Sauerstoff	mg/l	2,8	± 11 %
DOC	mg/l	0,8	± 12 %
PI (Tb)	mmol/l	2,4	± 17 %

#### 4.4.2 Inhibitoren

Tabelle 4-14 erläutert das Versuchskonzept anhand der Verteilung der acht Wässer auf die Versuchsanlagen (VA) und zeigt den Einsatz der Inhibitoren in Art und Menge.

**Tabelle 4-14: Verteilung der Wässer auf die Versuchsanlagen und Einsatz von Inhibitoren**

Anlage	Testwässer		Testwässer
VA 1	Enthärtetes Wasser	Enthärtetes Wasser	+ 4 mg/l ges-PO <sub>4</sub> (3 mg/l o-PO <sub>4</sub> , 1 mg/l p-PO <sub>4</sub> )
VA 2	Enthärtetes Wasser	Enthärtetes Wasser	+ 12 mg/l SiO <sub>2</sub>
VA 3	Enthärtetes Wasser	Enthärtetes Wasser	
VA 4	Enthärtetes Wasser	Enthärtetes Wasser	+ 2 mg/l ges-PO <sub>4</sub> + 3 mg/l SiO <sub>2</sub> (1,5 mg/l o-PO <sub>4</sub> , 0,5 mg/l p-PO <sub>4</sub> )
VA 5	Hartes Wasser	Hartes Wasser	+ 4 mg/l ges-PO <sub>4</sub> (3 mg/l o-PO <sub>4</sub> , 1 mg/l p-PO <sub>4</sub> )
VA 6	Hartes Wasser	Hartes Wasser	+ 2 mg/l ges-PO <sub>4</sub> + 3 mg/l SiO <sub>2</sub> (1,5 mg/l o-PO <sub>4</sub> , 0,5 mg/l p-PO <sub>4</sub> )
VA 7	Hartes Wasser	Hartes Wasser	
VA 8	Hartes Wasser	Hartes Wasser	+ 12 mg/l SiO <sub>2</sub>

In den Wässern der Versuchsanlagen 1 und 5, 2 und 8, 4 und 6 wurden Inhibitoren gleicher Zusammensetzung und in möglichst gleicher Konzentration eingesetzt, um einen Vergleich der Wirksamkeit in den unterschiedlichen Wässern zu ermöglichen. Die Auswahl der Inhibitoren in Zusammensetzung und Konzentration richtete sich an Erfahrungen aus, die anhand von Untersuchungen im IWW zur Flächen- und Lochkorrosion an Kupferrohren gewonnen wurden [Becker, 1998a].

Die Ausgangsprodukte zur Herstellung der Dosierlösungen wurden von der Firma CFB Chemische Fabrik Budenheim zur Verfügung gestellt. Die Stoffe wurden als handelsübliche Produkte, die auch im technischen Maßstab zur Wasserbehandlung eingesetzt werden, geliefert. Pro Ansatz wurden jeweils 20 Liter Dosierlösung im

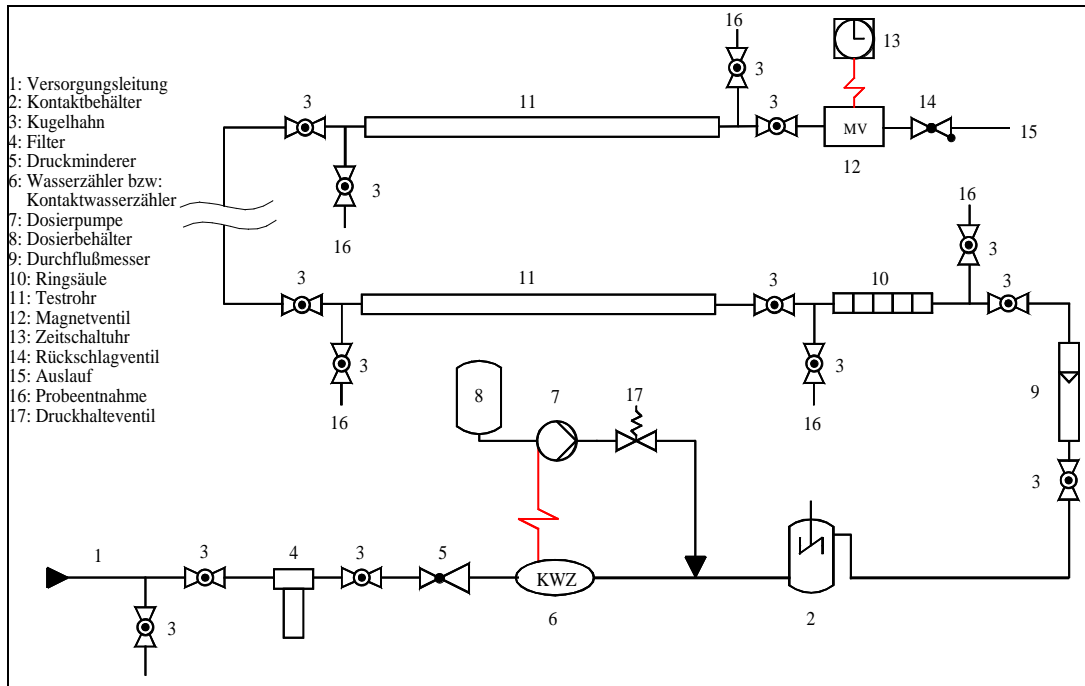
Labor hergestellt, zu den Versuchsanlagen im Wasserwerk Löhnen transportiert und dort in die Vorratsbehälter gefüllt. Damit nicht durch zu lange Standzeiten eine Veränderung der Dosiermittel im Vorratsbehälter erfolgte, wurde jeweils nach einer Standzeit von 14 Tagen der gesamte Inhalt der Vorratsbehälter ausgetauscht.

#### **4.4.3 Versuchsanlagen**

Nach einer Vor-Auslagerungszeit von 20 Wochen wurden 256 Rohre entleert, beidseitig verschlossen, um sie innen feucht zu halten und sofort in die Versuchsanlagen im Wasserwerk Löhnen eingebaut und mit den Testwässern (anfänglich ohne Inhibitoren) beaufschlagt.

Im Wasserwerk wurden insgesamt 8 Versuchsanlagen betrieben. Jede Versuchsanlage bestand aus vier parallelen Versuchsstrecken mit jeweils 8 hintereinander geschalteten Kupferrohren. Somit enthielt jede Versuchsanlage 32 Rohre. Abbildung 4-13 zeigt eine schematische Darstellung der eingesetzten Versuchsanlagen, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit nur *eine* Versuchsanlage mit *einer* Versuchsstrecke dargestellt wurde.

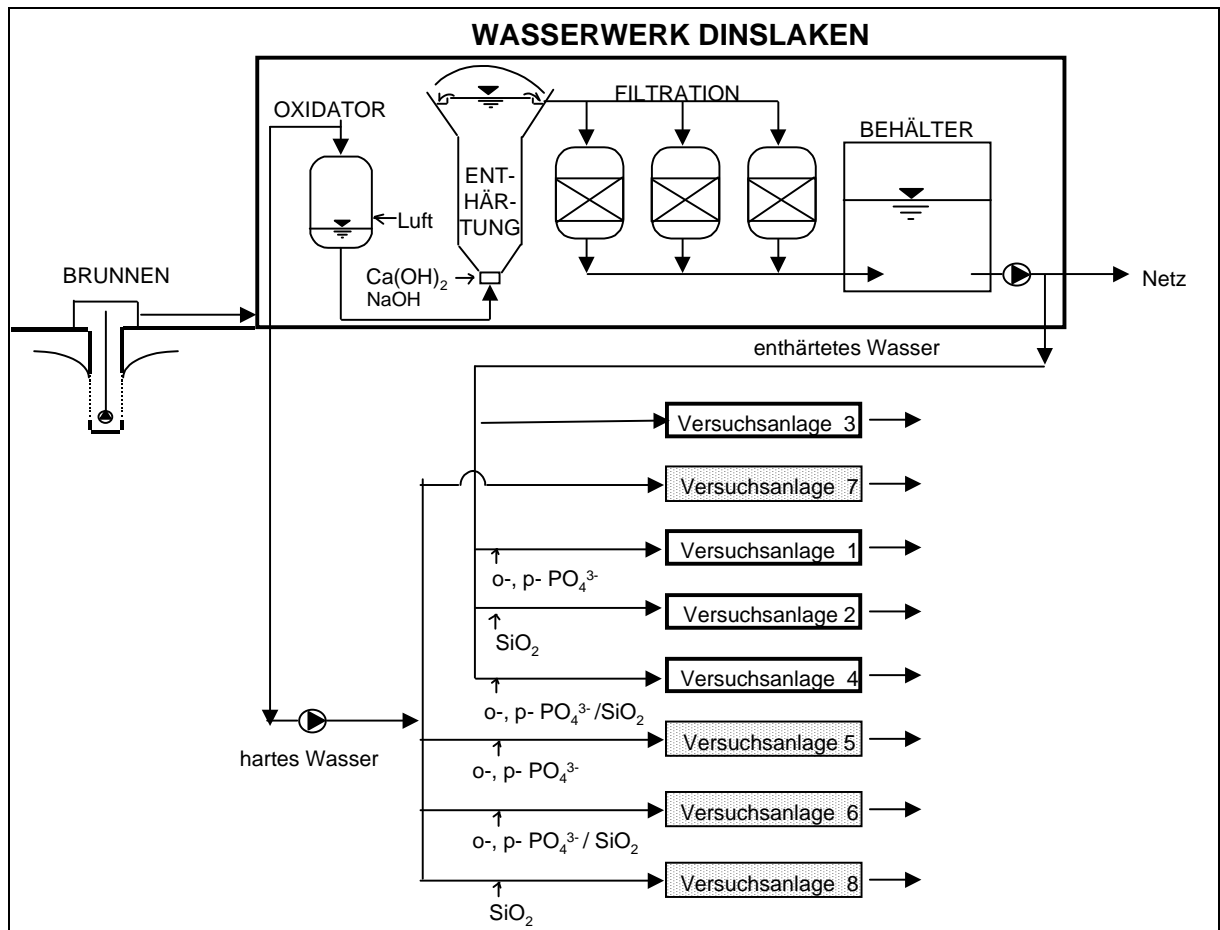
Die Versuchsanlagen wurden jeweils über ein T-Stück an die jeweilige Wasserversorgungsleitung (hartes bzw. enthärtetes Wasser) angeschlossen. Das Wasser floss zunächst über ein Filter (Abbildung 4-13, Nr. 4) aus Polyamid, um ggf. einen Partikeleintrag in die Versuchsstrecke zu verhindern. Der Leitungsdruck von 5 bis 6 bar wurde aus anlagentechnischen Gründen auf konstant 1,5 bar reduziert (Abbildung 4-13 Nr. 5). Der Volumenstrom des Wassers wurde an dem Durchflussmesser (Abbildung 4-13, Nr. 9) kontrolliert und mit Hilfe des vorgeschalteten Kugelhahnes eingestellt. Die integrale Wassermenge wurde durch das tägliche Ablesen und die Dokumentation des Wasserzählerstandes erfasst und überwacht. Hinter dem Durchflussmesser folgte die leicht steigend (2,5 cm/m  $\pm$  0,5 cm) verlegte Versuchsstrecke, in die jeweils acht Rohre hintereinander eingebaut waren. Die Kupferrohre, die nach unterschiedlichen Expositionszeiten zur Untersuchung ausgebaut wurden, wurden durch Kunststoffrohre gleichen Innendurchmessers ersetzt. Am Ende der Installationseinheit befand sich das über eine Zeitschaltuhr gesteuerte Magnetventil (Abbildung 4-13, Nr. 12).



**Abbildung 4-13: Schematische Darstellung einer Versuchsanlage mit einer Versuchsstrecke und Station zur Dosierung von Inhibitoren**

Die Dosierlösung wurde aus einem Vorratsbehälter (Abbildung 4-12, Nr. 8) mit Hilfe einer mikroprozessorgesteuerten Magnet-Membran-Pumpe (Hubkolbenpumpe) (Abbildung 4-12, Nr. 7) über eine Impfstelle in die Rohrleitung eingespeist. Die Pumpe wurde von einem Kontaktwasserzähler angesteuert. Zur Erzeugung eines konstanten Gegendruckes wurde zusätzlich ein Druckhalteventil (Abbildung 4-13, Nr. 17) eingesetzt, um die Genauigkeit der Dosierleistung zu gewährleisten. Die Gleichmäßigkeit der Dosierung wurde durch regelmäßiges Auslitern der Pumpen überprüft. Für eine gute Durchmischung von Inhibitor und Testwasser wurde ein Mischbehälter (Abbildung 4-13, Nr. 2) verwendet; die Größe des Behälters war so ausgelegt, dass unter Fließbedingungen eine ausreichende Kontaktzeit zwischen Inhibitor und Wasser gewährleistet war.

Abbildung 4-14 zeigt die Verteilung des harten und des enthärteten Wassers auf die 8 Versuchsanlagen, die im Nebenschluss zum Wasserwerk Löhnen betrieben wurden. Das enthärtete Wasser entsprach in seiner Zusammensetzung jeweils dem aktuell in das Versorgungsgebiet der Stadtwerke Dinslaken verteilten Trinkwasser.



**Abbildung 4-14: Schematische Darstellung der Integration der acht Versuchsanlagen im Wasserwerk Löhnen der Stadtwerke Dinslaken**

Abbildung 4-15 zeigt Aufnahmen der in der Filterhalle des Wasserwerkes Löhnen aufgestellten Versuchsanlagen im Überblick.





a)



b)

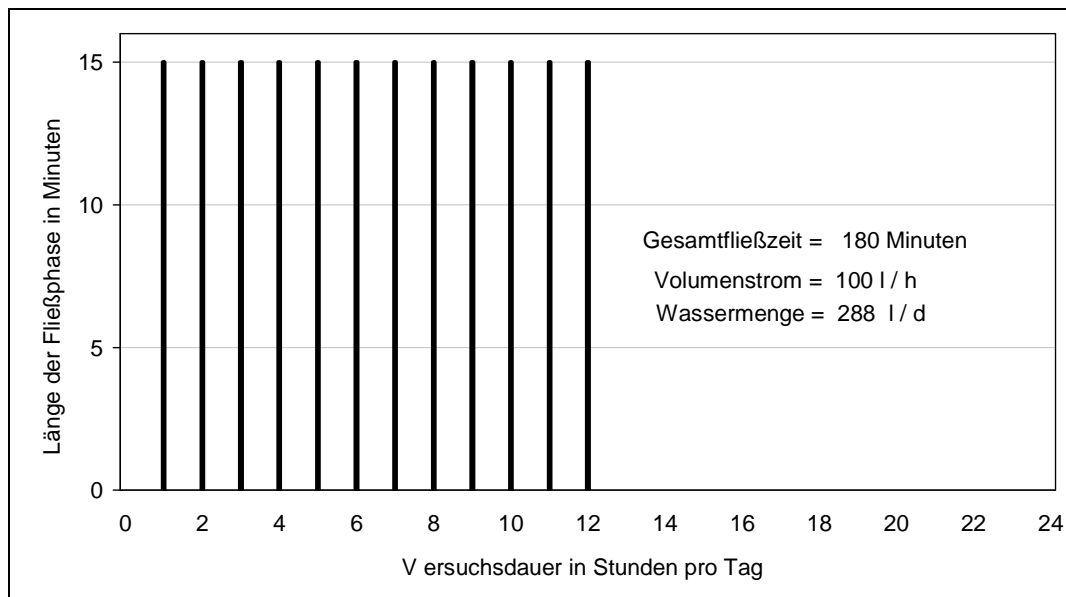
**Abbildung 4-15: Standort der Versuchsanlagen, Blickrichtung  
a) Anlagenzulauf, b) Anlagenablauf**

#### 4.4.4 Betriebsbedingungen

In den Versuchsanlagen wurden *lochkorrosionsbegünstigende* Betriebsbedingungen eingestellt. Dies betrifft insbesondere *lange* Stagnationszeiten und *geringe* Fließgeschwindigkeiten (laminares Fließen), die grundsätzlich eine Stabilisierung lokaler Korrosionsprozesse begünstigen. Für ein mit Wasser durchströmtes Rohr der Abmessung 22 x 1 mm wird  $Re_{krit}$  bei Strömungsgeschwindigkeiten von 0,14 m/sec unterschritten. Um in den Versuchsanlagen laminare Strömungsverhältnisse zu gewährleisten, wurde die Fließgeschwindigkeit auf maximal 0,1 m/sec begrenzt ( $Re = 1745$  bei einer Wassertemperatur von 15 °C); dies berücksichtigt den unteren Grenzwert der  $Re_{krit}$  von 2000, bei der die Strömung auch bei Störungen laminar bleibt [Oertl, 2001].

Abbildung 4-16 gibt einen Überblick über das im vorliegenden Versuchsprogramm eingesetzte Fließ- und Stagnationsprogramm, das im Wesentlichen dem Betriebsprogramm des vom BMBF geförderten Forschungs- und Entwicklungsprogramm „Korrosion und Korrosionsschutz“ (FE-KKS) entsprach [Gräfen u.a., 1994]. Die vertikalen Balken zeigen jeweils eine 15-minütige Fließphase an. Die Anlagen wurden intermittierend betrieben, d.h., über einen Zeitraum von 12 Stunden erfolgte ein Wechsel von 15 Minuten Fließen des Wassers und 45 Minuten Stagnation. Daran schloss sich eine Stagnationsperiode von 12 Stunden an. Die Gesamtfließzeit des Wassers in den Versuchsanlagen betrug 180 Minuten pro Tag. Da der Volumenstrom auf 100 l pro Stunde begrenzt war, folgt daraus eine Wasserentnahme von 288 l pro Tag und Versuchsstrecke.

Damit unterschied sich das hier eingesetzte Versuchsprogramm insbesondere hinsichtlich der Fließzeiten und der Strömungsgeschwindigkeit von dem derzeit für Untersuchungen zur Abgabe von Kupfer an das Trinkwasser nach DIN 50931-1 verwendete Programm (Kapitel 4.5.2). Dies liegt zum einen darin begründet, dass für die Kupferlochkorrosion andere Mechanismen an der Grenzfläche Metall/Medium bzw. Deckschicht/Medium ausschlaggebend sind als bei der Flächenkorrosion, zum anderen sollten die Ergebnisse dieses Projektes mit solchen von Vorläuferprojekten vergleichbar sein.



**Abbildung 4-16: Schematische Darstellung des Fließ- und Stagnationsprogramms**

#### 4.5 Untersuchungen zur Abgabe von Kupfer an Wasser (Stagnationsversuche)

Beim Einsatz von Kupfer im Trinkwasserbereich sind hauptsächlich zwei Korrosionsarten von Bedeutung: die Flächenkorrosion und die Lochkorrosion. Während die Lochkorrosion mit der Erscheinungsform Lochfraß üblicherweise zu Schäden am Werkstoff führt und ein Problem lokal begrenzter Oberflächenbereiche darstellt, führt die Flächenkorrosion zu Deckschichten auf der Kupferoberfläche, die durch Reaktion des Kupfermetalls mit verschiedenen Wasserinhaltsstoffen entstehen. Sie ist damit die zwangsläufig bei den Wechselwirkungen Kupfer/Trinkwasser auftretende Korrosionsart. Die Güte der bei der Flächenkorrosion gebildeten Deckschicht ist nicht nur von den Verarbeitungs-, Installations- und Betriebsbedingungen abhängig, sondern auch von der Wasserbeschaffenheit.

Zur Vervollständigung der Charakterisierung des Einflusses der beiden verwendeten Trinkwässer auf das Korrosionsverhalten von Kupfer wurden zusätzlich noch *orientierende* Untersuchungen zum Einfluss der Betriebsbedingungen und der Wasserbeschaffenheit auf das Korrosionsverhalten von Kupferrohren unter dem Aspekt der Abgabe von Kupfer an das Trinkwasser durchgeführt. Bei der Durchführung der Untersuchungen war zu berücksichtigen, dass sich Versuche zur Loch- bzw. Flächenkorrosion konzeptionell grundsätzlich unterscheiden; das

bedeutete, dass aufgrund der unterschiedlichen Betriebsprogramme weitere Versuchsanlagen in Betrieb genommen wurden. Zum Vergleich wurden auch entsprechende Messungen in den Versuchsanlagen vorgenommen, in denen die Versuche zur Kupferlochkorrosion durchgeführt wurden.

#### 4.5.1 Versuchsprogramm

Die Durchführung der Untersuchungen lehnte sich eng an die Prüfanordnungen und –bedingungen der DIN 50931-1 an, die Festlegungen zur Prüfung der Veränderung der Beschaffenheit von Trinkwasser in Kontakt mit metallischen Werkstoffen enthält [DIN 50931-1, 1999]. Die Auswertung der Untersuchungen erfolgte anhand des Bewertungsverfahrens nach DIN 50930-6 [DIN 50930-6, 2001]. Hauptaugenmerk der Untersuchungen lag auf der Beurteilung der Kupferkonzentration im Wasser nach unterschiedlichen Stagnationszeiten.

Das für die Stagnationsversuche (folgend „StV“ genannt) eingesetzte Betriebsprogramm unterschied sich hinsichtlich der Fließ- und Stagnationszeiten des Wassers signifikant von dem bei den Lochkorrosionsversuchen (folgend „LKV“ genannt) verwendeten Programm (sog. „IWW-Programm“, siehe Kapitel 4.4.4), so dass zusätzlich eine Versuchsanlage nach dem IWW-Programm betrieben wurde. Da bei den Stagnationsversuchen in der Regel Kupferrohre kleineren Innendurchmessers getestet werden, wurden zusätzlich Versuche mit Kupferrohren mit einem Innendurchmesser von 20 mm (DN 20) durchgeführt, also entsprechend den bei den LKV eingesetzten Nennweiten. Insgesamt wurden für die Stagnationsversuche vier Versuchsanlagen im Wasserwerk Löhnen für einen Zeitraum von 26 Wochen betrieben. In Tabelle 4-15 ist das Versuchskonzept kurz zusammengefasst.

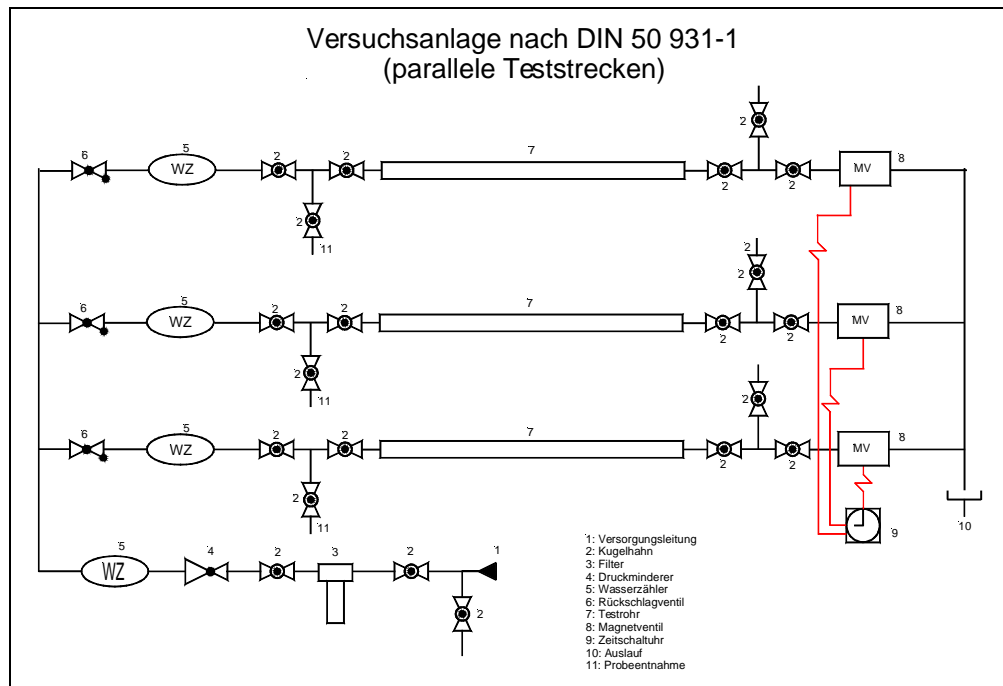
**Tabelle 4-15: Versuchsprogramm der Stagnationsversuche**

Anlagen-Nr.	Rohrdurchmesser mm	Innendurchmesser mm	Versuchswasser	Betriebsprogramm
StV I	18 x 1 mm	16	hart	DIN 50931-1
StV 1	18 x 1 mm	16	enthärtet	DIN 50931-1
StV 2	22 x 1 mm	20	enthärtet	DIN 50931-1
StV 3	22 x 1 mm	20	enthärtet	IWW-Programm

Um die im Rahmen dieser Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse zu den Eigenschaften der Kupferdeckschichten (Einfluss der Betriebsbedingungen und der Wasserbeschaffenheit) für eine weitergehende Beurteilung des Korrosionsverhaltens der Kupferrohre, die in den Anlagen zur Durchführung der Kupferlochkorrosionsversuche (LKV) nutzen zu können, wurden ebenfalls Stagnationsproben in den Wässern der LKV entnommen; die Anlagen zur Inhibitor dosierung waren zu diesem Zeitpunkt 6 Monate in Betrieb. Da es sich hier um Zusatzversuche handelte, die bei der Planung der Lochkorrosionsversuche nicht vorgesehen waren, mussten das Betriebs- und Probenahmeprogramm für diese Phase entsprechend angepasst werden (siehe Kapitel 4.5.3).

#### **4.5.2 Betriebs- und Probenahmeprogramm der Stagnationsversuche nach DIN 50931-1**

Abbildung 4-17 zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus der Versuchsanlage nach *DIN 50931-1* mit drei parallel betriebenen Installationseinheiten (hier: handelsübliche Kupferrohre von 5 m Länge) bei *druckloser Probenahme*. Die Versuchsanlage bestand bis auf die Kupferrohre unterschiedlicher Nennweite im Wesentlichen aus Kunststoffmaterialien. Die Installationseinheiten waren leicht steigend verlegt ( $4 \pm 2$  cm/m). Die Probenahmeventile befanden sich vor den steigend verlegten Kupferrohren (Abbildung 4-17 Nr. 11). Die Rohre wurden während der Probenahme vollständig entleert.



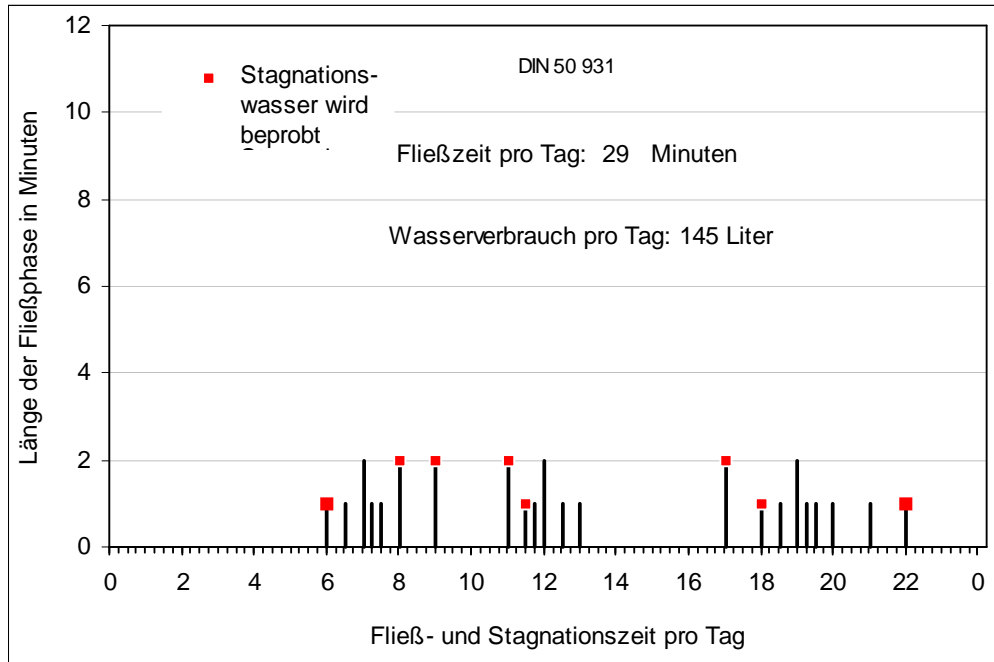
**Abbildung 4-17: Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur Messung der Kupferkonzentration nach DIN 50931-1**

Das Betriebsprogramm entsprach den Festlegungen der DIN 50931-1. Während der Fließzeiten betrug der Volumenstrom 5 Liter pro Minute. Die entnommene Wassermenge nach einer Stagnationszeit betrug entweder 5 oder 10 Liter. Die Fließzeiten umfassten 22 Perioden, 15 mit einer Fließdauer von 1 Minute (= 5 Liter Wasser) und 7 mit einer Fließdauer von 2 Minuten (= 10 Liter Wasser). Während eines 24-Stunden-Tages wurde automatisch Wasser wie folgt entnommen:

6 x nach einer Stagnationszeit von	14 Minuten $\approx$ 0,25 Stunden
9 x nach einer Stagnationszeit von	28/29 Minuten $\approx$ 0,50 Stunden
4 x nach einer Stagnationszeit von	58/59 Minuten $\approx$ 1,0 Stunde
1 x nach einer Stagnationszeit von	118 Minuten $\approx$ 2,0 Stunden
1 x nach einer Stagnationszeit von	239 Minuten $\approx$ 4,0 Stunden
1 x nach einer Stagnationszeit von	479 Minuten $\approx$ 8,0 Stunden.

Abbildung 4-18 zeigt das Fließ- und Stagnationsprogramm in graphischer Darstellung, jetzt inclusive der Probenahmezeitpunkte. Im Rahmen einer Messphase wurden Proben von acht Stagnationswässern mit Stagnationszeiten von 2 x 0,5 Stunden, 2 x 1,0 Stunden, 1 x 2,0 Stunden, 1 x 4,0 Stunden, 1 x 8,0 Stunden und 1 x 16 Stunden entnommen. Für die Probenahme nach einer Stagnationsdauer

von 16 Stunden wurde der Ablaufplan an einem Tag geändert. Die Probenahme erfolgte nach Messphasen der Länge  $T = 1, 2, 3, 6, 12, 18$  und 26 Wochen.

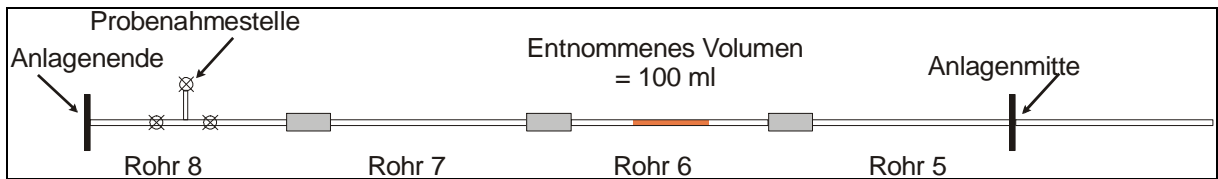


**Abbildung 4-18: Fließ- und Stagnationsprogramm nach DIN 50931-1 während eines 24-Stunden-Tages incl. Probenahme**

Das Protokoll für die Probenahme der Stagnationswässer aus dem Kupferrohr in Anlage StV 3 wurde aufgrund der eingestellten Fließ- und Stagnationszeiten des Wassers dahingehend modifiziert, dass vor dem jeweiligen Probenahmezeitpunkt entsprechend dem Betriebsprogramm eine 15-minütige Fließphase vorgeschaltet wurde. In allen Stagnationsproben wurden die Kupferkonzentration bestimmt, in den Wässern der Anlagen StV I, StV 1 und StV 3 wurde zusätzlich die Sauerstoffkonzentration analysiert.

#### 4.5.3 Betriebs- und Probenahmeprogramm der Stagnationsversuche in den Lochkorrosionsanlagen (LKV)

Für die Entnahme der Stagnationsproben aus den Kupferrohren der LKV wurde das Schaltprogramm (IWW-Programm) hinsichtlich der Stagnationszeiten für drei Tage geändert, so dass Proben nach 0,5, 3, 6, 9, 12 und 16 Stunden Stagnation entnommen werden konnten. Abbildung 4-19 zeigt eine Darstellung der Probenahmesituation.



**Abbildung 4-19: Darstellung der Probenahmesituation innerhalb der LKV (Lochkorrosionsversuche)**

Vor der Entnahme der Proben wurden jeweils 1,3 l Wasser verworfen, um immer Wasser aus dem mittleren Bereich des 6. Rohres zu entnehmen. Das entnommene Wasservolumen betrug jeweils 100 ml. Aufgrund der baulichen Vorgaben wurde die Beprobung der Stagnationswässer in den LKV unter Druck durchgeführt, wobei jeweils 100 ml des Stagnationswassers entnommen wurden. Um einen Kontakt des Wassers mit Luftsauerstoff zu verhindern, wurden die Probeflaschen zuvor mit Argon gefüllt.



## 5 Darstellung und Diskussion der Untersuchungsergebnisse

In diesem Kapitel werden die Untersuchungsergebnisse im Einzelnen dargestellt und diskutiert.

### 5.1 Charakterisierung der korrosionschemischen Eigenschaften der Versuchswässer

#### 5.1.1 Einfluss der Wasserparameter auf die Flächenkorrosion

Die ab 01.01.2003 gültige Trinkwasserverordnung enthält in Anlage 2 Teil II „*Chemische Parameter, deren Konzentration im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation ansteigen kann*“, einen Grenzwert für die Kupferkonzentration im Trinkwasser am Zapfhahn des Verbrauchers von 2 mg/l. Die Einhaltung des Grenzwertes wird über eine repräsentative Probe überprüft, die einer durchschnittlichen wöchentlichen Wasseraufnahme des Verbrauchers entspricht und somit an ein entsprechendes Probenahmeverfahren gekoppelt ist, das noch nicht festgelegt ist [TrinkwV, 2001]. Die Trinkwasserverordnung legt zusätzlich fest, dass der Grenzwert für Kupfer von 2 mg/l im Trinkwasser als eingehalten gilt, wenn der pH-Wert des Wassers  $\geq 7,4$  ist; eine Überwachung der Kupferkonzentration im Trinkwasser ist dann nicht notwendig. Die DIN 50930-6 erweitert den Einsatz für Kupfer in der Hausinstallation und knüpft ihn an folgende Bedingung für die Trinkwasserbeschaffenheit:  $7,0 \leq \text{pH} < 7,4$  **und**  $\text{TOC} \leq 1,5 \text{ g/m}^3$  [DIN 50930-6, 2001].

Stellt man den für den Einsatzbereich von Kupfer geltenden Bestimmungen die entsprechenden Parameter der für die Untersuchungen eingesetzten Wässer gegenüber (Tabelle 5-1), so ist Kupfer aufgrund des erweiterten Einsatzbereiches der DIN 50930-6 in beiden Wässern einsetzbar, da der TOC-Gehalt deutlich unter  $1,5 \text{ g/m}^3$  liegt. Allerdings fordert die TrinkwV 2001, dass die Kupferkonzentration des Trinkwassers am Zapfhahn des Verbrauchers dennoch zu überwachen ist, da in beiden Wässern der pH-Wert unter 7,4 liegt.

**Tabelle 5-1: Zusammenstellung der Anforderungen an den Einsatz von Kupfer im Trinkwasserbereich und der Wasserdaten (Mittelwerte des Versuchszeitraums 1999 bis 2001, Tabelle 4-12 und Tabelle 4-13)**

Parameter	Einheit	Kriterium TrinkwV 2001 DIN 50930-6	Hartes Wasser	Enthärtetes Wasser
pH-Wert	-	$\geq 7,4$	7,0	7,3
pH-Wert und	-	$\geq 7,0$ und $< 7,4$	7,0	7,3
TOC	g/m <sup>3</sup>	$\leq 1,5$	0,8	0,8

Für eine Abschätzung der Kupferkonzentration im Trinkwasser bedeutet der erweiterte Anwendungsbereich der DIN 50930-6 zunächst, dass erwartet wird, dass in beiden Wässern die mittlere Kupferkonzentration unterhalb von 2 mg/l liegt. Aber aufgrund des niedrigeren pH-Wertes sollte im harten Wasser (pH-Wert im Mittel 7,0) unter sonst gleichen Bedingungen erfahrungsgemäß die Kupferkonzentration höher sein als im enthärteten Wasser (pH-Wert im Mittel 7,3) [Becker u. a., 1998b].

### 5.1.2 Einfluss der Wasserparameter auf die Lochkorrosionswahrscheinlichkeit

Zur Abschätzung der Wechselwirkungen zwischen dem Werkstoff Kupfer und der Beschaffenheit der beiden untersuchten Wässer in Bezug auf die *Lochkorrosionswahrscheinlichkeit* wurden die in Kapitel 3.2.3.4 aufgeführten Kriterien verschiedener Autoren den entsprechenden Parametern der beiden Wässer gegenübergestellt (Tabelle 5-2). In der tabellarischen Zusammenstellung wurden jeweils die Mittelwerte der Wasserparameter für den Versuchszeitraum 1999 bis 2001 eingesetzt, da die Schwankungsbreite der zur Bewertung eingesetzten Parameter gering war. Zur Bewertung wurde das Nomogramm von Lucey, die Bewertung des Kationeneinflusses nach Wollrab und der Entscheidungsbaum nach Billiau und Drapier verwendet.

**Tabelle 5-2: Abschätzung der Lochkorrosionswahrscheinlichkeit auf der Grundlage bestehender Bewertungsmethoden**

	Kriterium für eine hohe Lochkorrosionswahrscheinlichkeit	Einheit	Hartes Wasser	Enthärtetes Wasser
LUCEY	$ZZ > 1$	-	4	3
WOLLRAB	$Q = 0,5 \dots 1$	-	0,7	1,3
BILLIAU et al.	$\frac{1/2 SO_4^{2-}}{Cl^-} > 2$	-	1,9	1,9
BILLIAU et al.	$O_2 > 5$	mg/l	2,8	3,0
BILLIAU et al.	$\frac{CO_{2\text{aggressiv}}}{CO_{2\text{total}}} > 0,05$	-	n.b.	n.b.
BILLIAU et al.	$6,8 < \text{pH} < 7,5$	-	7,0	7,3
BILLIAU et al.	$\frac{Na^+}{NO_3^-} > 1$	-	2,0	2,5
BILLIAU et al.	$NO_3^- > 50$	mg/l	34	34

n.b.

nicht berechnet

Bewertet man die korrosionschemischen Eigenschaften der beiden Wässer auf der Grundlage des Nomogramms von Lucey, so ergibt sich für das *harte* Wasser ein Wert von 4, für das *enthärtete* Wasser ein Wert von 3 [Lucey, 1972]. Da beide Werte größer als 1 sind, können nach den Kriterien von Lucey beide Wässer Lochkorrosion fördern, wobei die Lochkorrosionswahrscheinlichkeit im *enthärteten* Wasser aufgrund des höheren pH-Wertes und des daraus folgenden niedrigeren numerischen Wertes ( $ZZ = 3$ ) als etwas geringer bewertet wird.

Die Berechnung des Quotienten Q nach Wollrab ergibt für das *harte* Wasser einen Wert von 0,7. Dieser Wert liegt innerhalb des Bereiches von 0,5 ...1, also folgt daraus für Wollrab eine höhere Lochkorrosionswahrscheinlichkeit [Wollrab, 1989]. Für das *enthärtete* Wasser berechnet sich ein Wert von 1,3, demnach ist nach Wollrab die Lochkorrosionswahrscheinlichkeit in diesem Wasser geringer.

Die in Tabelle 5-2 angegebene Reihenfolge der von Billiau und Drapier festgelegten Kriterien entspricht der Wertigkeit, die die beiden Forscher den einzelnen Parametern im Entscheidungsbaum zugewiesen haben; *alle* der hier angegebenen Kriterien

müssen eine hohe Lochkorrosionswahrscheinlichkeit aufweisen, um daraus ein Lochkorrosions*risiko* folgern zu können. Die Entscheidungsfindung bricht spätestens nach dem zweiten Parameter, nämlich dem Sauerstoffgehalt, ab. (Hierbei ist eine gewisse Sicherheitsreserve bei der Beurteilung berücksichtigt, da auch schon das erste Kriterium, nämlich das Verhältnis Sulfat/Chlorid im unkritischen Bereich liegt). Da der Sauerstoffgehalt in beiden Wässern deutlich unterhalb von 5 mg/l liegt, besteht nach Billiau und Drapier in beiden Wässern ein geringes Risiko für Lochkorrosion [Billiau u. a., 1983].

Als Fazit dieser Gegenüberstellung ist festzustellen, dass man bei Anwendung der Bewertungsmethoden der drei genannten Forschergruppen zu keiner einheitlichen Bewertung der untersuchten Wässer in Bezug auf die Lochkorrosionswahrscheinlichkeit von Kupfer gelangt.

Legt man bei der Abschätzung der Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Lochkorrosion an Kupfer die qualitativen Aussagen der DIN EN 12502-2 zum Einfluss der Wasserinhaltsstoffe auf die Lochkorrosionswahrscheinlichkeit zugrunde (Tabelle 5-3), so kann festgestellt werden, dass beide Wässer als lochkorrosionsbegünstigend eingestuft werden können, wobei aufgrund des geringeren Hydrogencarbonatgehaltes im enthärteten Wasser bei gleichbleibendem Neutralsalzgehalt (Chlorid und Sulfat) die Lochkorrosionswahrscheinlichkeit etwas höher einzuschätzen ist als im harten Wasser.

**Tabelle 5-3: Abschätzung der Lochkorrosionswahrscheinlichkeit an Kupfer nach DIN 50930-5**

Parameter	Wirkung	Hartes Wasser	Enthärtetes Wasser
harte bis mittelharte Wässer	lochkorrosionsbegünstigend	+	+
Grundwasser		+	+
Hydrogencarbonat	lochkorrosionshemmend	-	+
Chlorid	lochkorrosionshemmend	+	+
Sulfat	lochkorrosionsbegünstigend	+	+
Sulfat- größer als Chloridkonzentration	lochkorrosionsbegünstigend	+	+
Nitrat	lochkorrosionsbegünstigend	+	+
+ hohe Lochkorrosionswahrscheinlichkeit		- geringe Lochkorrosionswahrscheinlichkeit	

## 5.2 Ergebnisse der Untersuchungen zur Abgabe von Kupfer an Wasser (Flächenkorrosion)

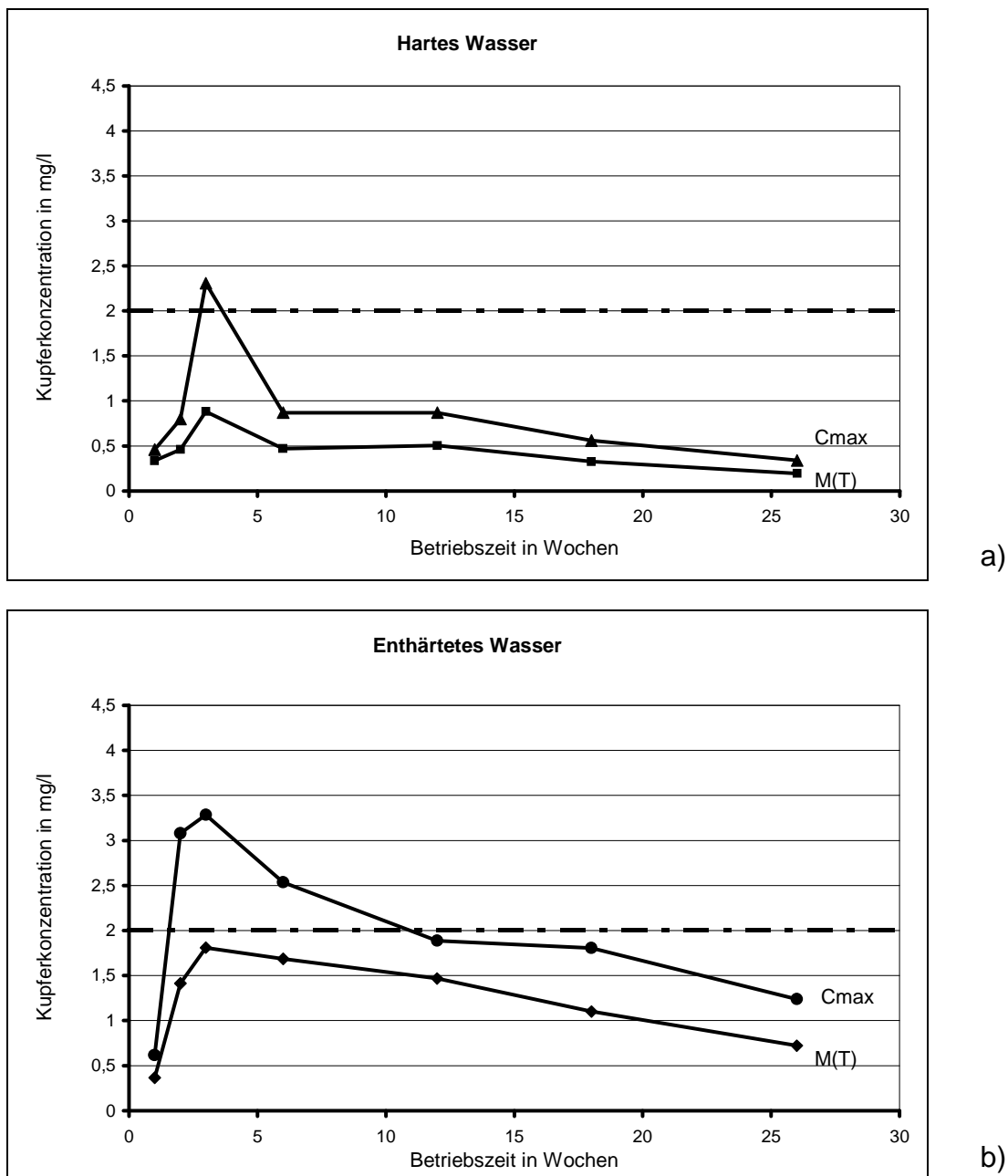
In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Kupferabgabe an Wasser (Stagnationsversuche) dargestellt, die nach DIN 50931-1 bzw. dem IWW-Programm mit Kupferrohren der Abmessung 18 x 1 mm bzw. 22 x 1 mm durchgeführt wurden (Kapitel 4.5.2).

### 5.2.1 Zeitliche Entwicklung der Kupferkonzentration (Konzentrations-Zeit-Diagramme)

Abbildung 5-1 zeigt Konzentrations-Zeit-Diagramme für die Kupferkonzentration im Stagnationswasser, dargestellt als Mittelwerte ( $M(T)$ ) und Maximalwerte ( $C_{max}$ ), in Abhängigkeit von der Wasserbeschaffenheit (hartes Wasser und enthärtetes Wasser) und der Betriebsdauer der Kupferrohre in den Versuchsanlagen. Der Versuchszeitraum betrug insgesamt 26 Wochen, das Betriebsprogramm entsprach DIN 50931-1 (Kapitel 4.5.2).

Im *harten* Wasser (Abbildung 5-1a) nahm die Kupferkonzentration im Stagnationswasser innerhalb der ersten drei Betriebswochen zu und erreichte einen Maximalwert ( $C_{max}$ ) von 2,3 mg/l Cu. Im weiteren Verlauf ging die Kupferkonzentration signifikant zurück und zeigte bis zum Ende des Versuchszeitraums eine leicht sinkende Tendenz. Die mittlere Kupferkonzentration ( $M(T)$ ) lag über dem gesamten Versuchszeitraum deutlich unterhalb des ab 01.01.2003 gültigen Grenzwertes für Kupfer im Trinkwasser von 2 mg/l.

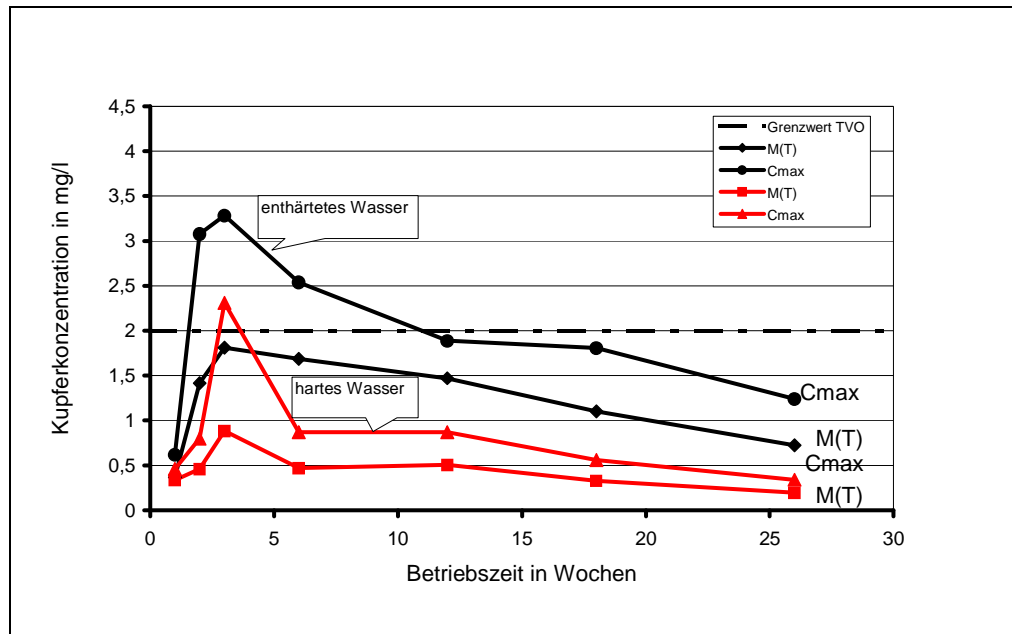
Im *enthärteten* Wasser (Abbildung 5-1b) war tendenziell die gleiche Entwicklung zu verzeichnen, allerdings lagen die maximalen Kupferkonzentrationen ( $C_{max}$ ) über den im harten Wasser gemessenen Werten. Nach drei Wochen Betriebsdauer wurde eine maximale Kupferkonzentration von 3,4 mg/l erreicht. Im weiteren Verlauf ging die Kupferkonzentration bis zum Ende der Versuche deutlich zurück und lag zu diesem Zeitpunkt bei 1,2 mg/l Cu. Im gesamten Versuchszeitraum lag die mittlere Kupferkonzentration ( $M(T)$ ) unterhalb des zukünftigen Grenzwertes von 2 mg/l Cu. Auch bei der zeitlichen Entwicklung der mittleren Kupferkonzentration war nach einer Betriebsdauer der Rohre von 3 Wochen ein stetiger Rückgang zu verzeichnen, die mittlere Kupferkonzentration lag am Ende der Versuche bei 0,7 mg/l Cu.



**Abbildung 5-1: Mittlere und maximale Kupferkonzentration nach Stagnation in Abhängigkeit von der Wasserbeschaffenheit (Versuche nach DIN 50931-1 mit neuen Kupferrohren 18 x 1 mm)**

Der direkte Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Maximal- und Mittelwerte (Abbildung 5-2) verdeutlicht, dass zwar tendenziell die Entwicklung in den beiden Wässern vergleichbar ist, dass aber die Kupferkonzentrationen im *enthärteten*

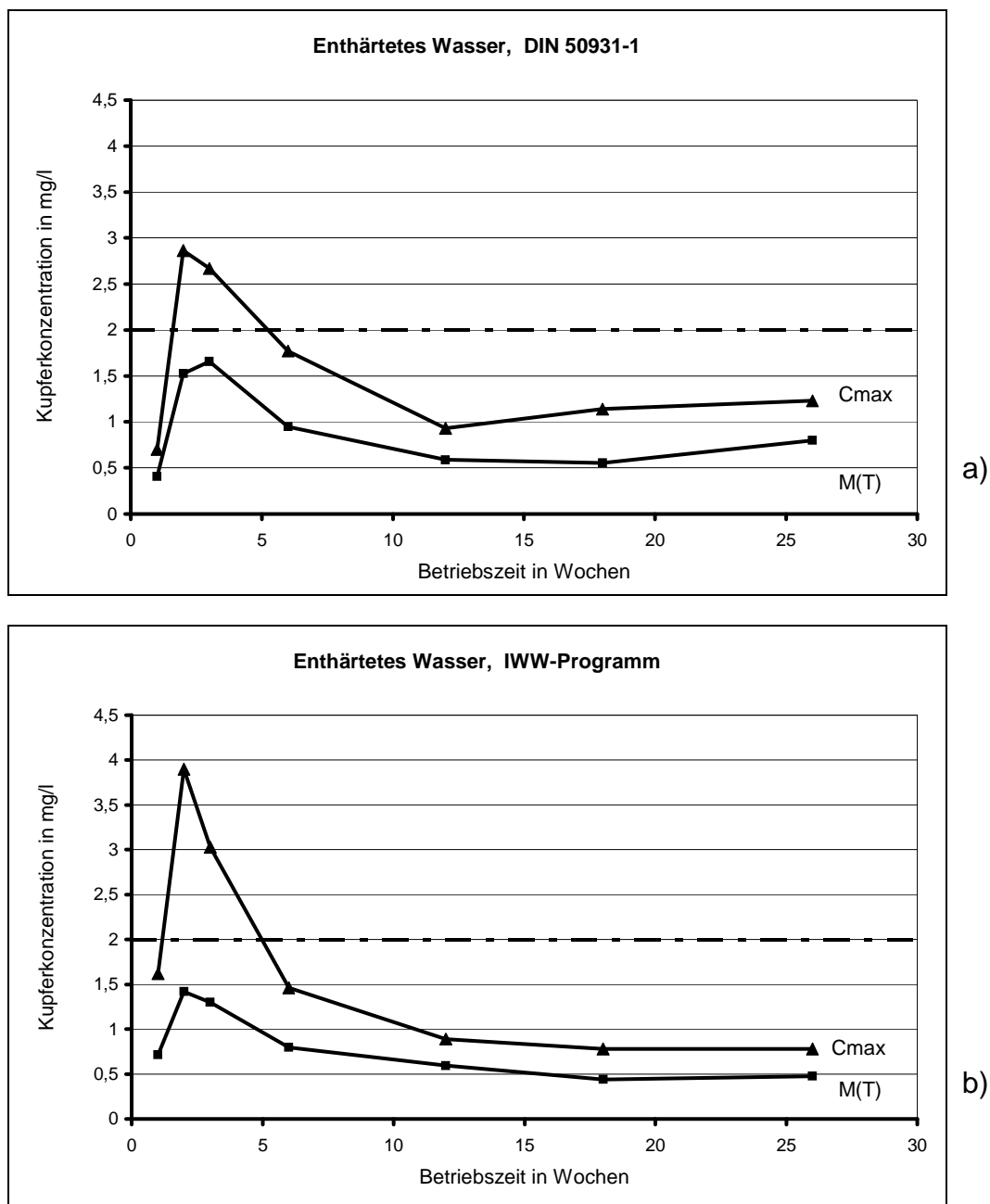
Wasser im Versuchszeitraum auf einem deutlich höheren Niveau lagen und der Rückgang der Kupferkonzentration bis zur 12. Betriebswoche signifikant langsamer erfolgte.



**Abbildung 5-2: Mittlere und maximale Kupferkonzentration nach Stagnation in Abhängigkeit von der Wasserbeschaffenheit (Versuche mit neuen Kupferrohren 18 x 1 mm)**

Die Kupferkonzentration im Trinkwasser hängt nicht nur von den Betriebsbedingungen, sondern auch von der Nennweite der eingesetzten Kupferrohre, d.h. vom Oberflächen-Volumen-Verhältnis der wasserbenetzten Innenoberfläche der Rohre ab. Das heute üblicherweise für Stagnationsversuche eingesetzte Betriebsprogramm nach DIN 50931-1 unterscheidet sich hinsichtlich der Fließ- und Stagnationszeiten des Wassers deutlich von den bei den Lochkorrosionsversuchen eingestellten Versuchsbedingungen (IWW-Programm). Zur Beurteilung der Betriebsbedingungen auf die Flächenkorrosion wurden auch Stagnationsversuche unter Einsatz des IWW-Programms durchgeführt; zur besseren Vergleichbarkeit wurden Rohre der Abmessung 22 x 1 mm, wie sie in den Versuchsanlagen zur Untersuchung der Lochkorrosion eingesetzt waren, verwendet.

Die Untersuchungsergebnisse wurden in Abbildung 5-3 wiederum in Form von Konzentrations-Zeit-Diagrammen aufgetragen.



**Abbildung 5-3: Mittlere und maximale Kupferkonzentration nach Stagnation im enthärteten Wasser in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen (Versuche mit neuen Kupferrohren 22 x 1 mm: a) DIN 50931-1, b) IWW-Programm)**

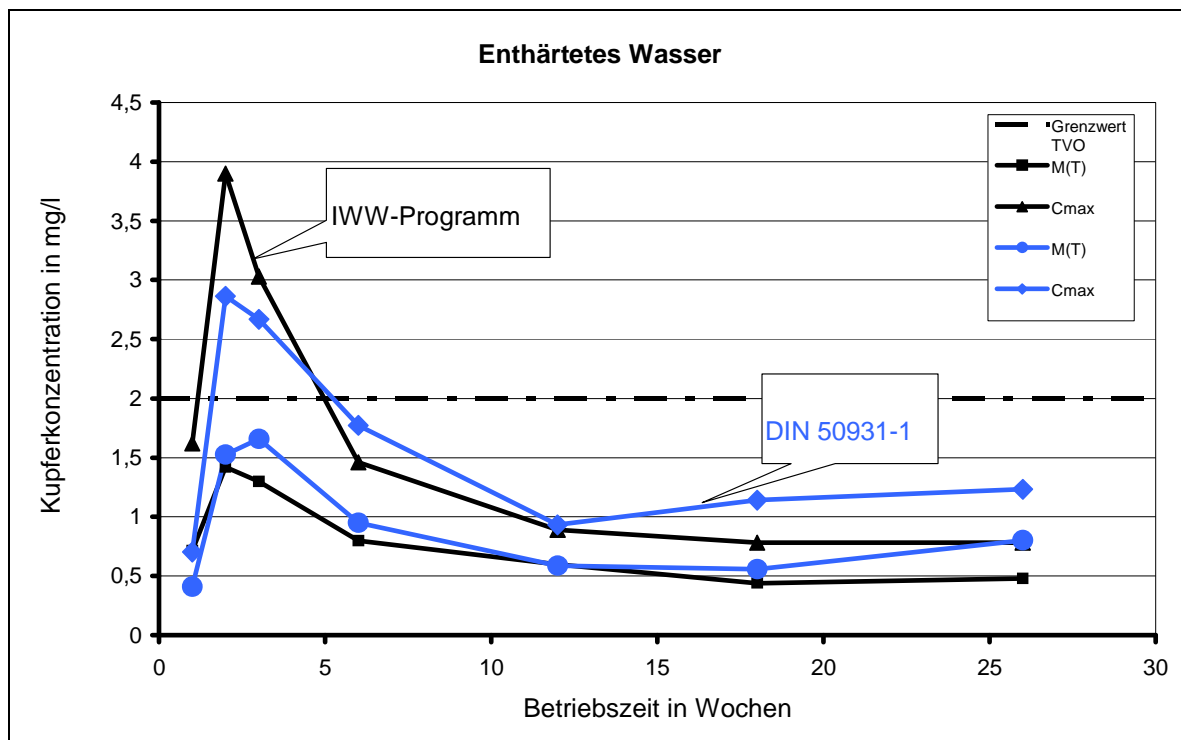
Wurde das Kupferrohr mit *enthärtetem* Wasser nach *DIN 50931-1* betrieben (Abbildung 5-3a), nahm die maximale Kupferkonzentration ( $C_{\max}$ ) im



Stagnationswasser innerhalb der ersten zwei Betriebswochen zu und erreichte einen Maximalwert von 2,9 mg/l Cu. Im weiteren Verlauf ging die Kupferkonzentration bis zu einem Betriebsalter von 12 Wochen deutlich zurück; danach war wieder eine leicht ansteigende Tendenz zu beobachten. Die mittlere Kupferkonzentration (M(T)) zeigte tendenziell die gleiche Entwicklung, sie lag jedoch über dem gesamten Versuchszeitraum unter 2 mg/l, am Ende der Versuche bei 0,8 mg/l Cu.

Wurde das Kupferrohr in *enthärteten* Wasser nach dem *IWW-Programm* betrieben (Abbildung 5-3b), zeigten sich ähnliche Tendenzen. Die maximale Kupferkonzentration ( $C_{\max}$ ) stieg innerhalb der ersten zwei Wochen auf Werte von 3,9 mg/l Cu an, ging dann innerhalb der nächsten vier Wochen auf 1,5 mg/l Cu zurück; ab einer Betriebsdauer der Rohre von 16 Wochen lag  $C_{\max}$  bei 0,8 mg/l Cu. Die gleiche Entwicklung zeigte der Verlauf der mittleren Kupferkonzentration (M(T)), die nach 16 Wochen Betriebszeit der Rohre bei Gehalten von konstant 0,5 mg/l Cu lag.

Der direkte Vergleich der zeitlichen Entwicklung der mittleren und maximalen Kupferkonzentrationen im *enthärteten* Wasser (Abbildung 5-4) zeigt keine *signifikanten* Unterschiede in Bezug auf die Höhe der Kupferkonzentration nach Stagnation trotz der sehr unterschiedlichen Betriebsbedingungen der Rohre. Dies gilt insbesondere für den zeitlichen Verlauf der mittleren Kupferkonzentration bis zu einem Versuchszeitraum von 18 Wochen. Der anschließend beobachtete leichte Anstieg der maximalen und mittleren Kupferkonzentration trat unter den Betriebsbedingungen des IWW-Programms nicht auf.



**Abbildung 5-4: Mittlere und maximale Kupferkonzentration nach Stagnation im enthärteten Wasser in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen (Versuche mit neuen Kupferrohren 22 x 1 mm)**

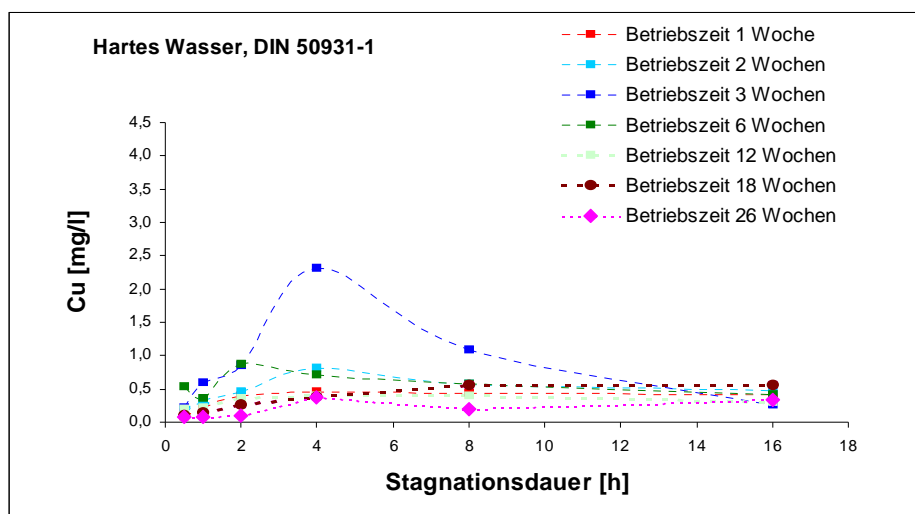
### 5.2.2 Geschwindigkeit der Abgabe von Kupfer an das Wasser

Für die hygienische Bewertung der Kupferkonzentration im Trinkwasser ist nicht nur die maximale oder mittlere Höhe der Kupferkonzentration von Interesse, sondern auch die Geschwindigkeit der Abgabe von Kupfer an das Stagnationswasser, d.h. Aussagen zur Kinetik der Kupferabgabe. Informationen hierzu liefert die Auftragung der Kupferkonzentration bei steigenden Stagnationszeiten des Wassers in der Rohrleitung.

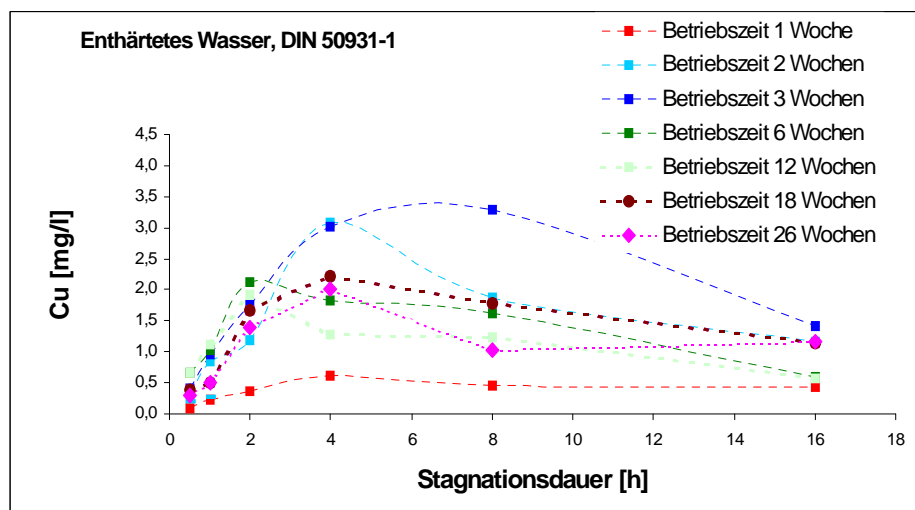
Abbildung 5-5 beschreibt die ermittelten Kupferkonzentrationen in Abhängigkeit von der *Wasserbeschaffenheit*, der *Betriebs-* und *Stagnationszeit* der Rohre (18 x 1 mm), die nach DIN 50931-1 betrieben wurden. Bei Betrieb der Rohre im *harten* Wasser (Abbildung 5-5a) ist bei den Stagnationskurven bis auf den 3-Wochen-Wert keine signifikante Abhängigkeit der Kupferkonzentration von der Betriebszeit der Rohre in den Versuchsanlagen zu erkennen; ab 6 Betriebswochen lagen die Kurven relativ

eng beieinander. Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Einzelkurven, so wurde die maximale Kupferkonzentration jeweils nach ca. 4 Stunden Stagnation des Wassers in den Rohrleitungen erreicht. Mit zunehmender Stagnationsdauer (Stagnation > 4 Stunden) wurden geringere Kupferkonzentrationen gemessen, *signifikant* war der Rückgang der Kupferkonzentration jedoch nur bei der Kurve für die Betriebszeit von 3 Wochen. Nach einer Betriebszeit von ca. 12 Wochen kann von einem quasi-stationären Zustand der auf der Innenoberfläche des Kupferrohres ausgebildeten Deckschicht ausgegangen werden, d.h., die Löslichkeit der Kupferdeckschicht war relativ konstant.

Bei Betrieb der Rohre im *enthärteten* Wasser (Abbildung 5-5b) wurden die maximalen Kupferkonzentrationen ebenfalls in der Regel nach einer Stagnationsdauer von ca. 4 Stunden erreicht; Ausnahmen bildeten die Messphasen nach 6 bzw. 12 Wochen Betriebszeit. Nach diesen Betriebszeiten wurden die maximalen Kupferkonzentrationen schon nach 2 Stunden Stagnation des Wassers in der Rohrleitung erreicht. Nach einer Stagnationszeit von mehr als 4 Stunden wurde in der Regel eine Abnahme der Kupferkonzentration im Stagnationswasser beobachtet; Ausnahmen bildeten die Stagnationskurven zu Beginn und am Ende der Versuche. Im Gegensatz zu der Entwicklung im harten Wasser zeigte sich bei Betrieb der Rohre im enthärteten Wasser eine deutliche Abhängigkeit des Kurvenverlaufs von der Betriebszeit. Ein quasi-stationärer Zustand der Deckschichten wurde offensichtlich erst nach einer Betriebszeit von ca. 18 Wochen erreicht.



a)

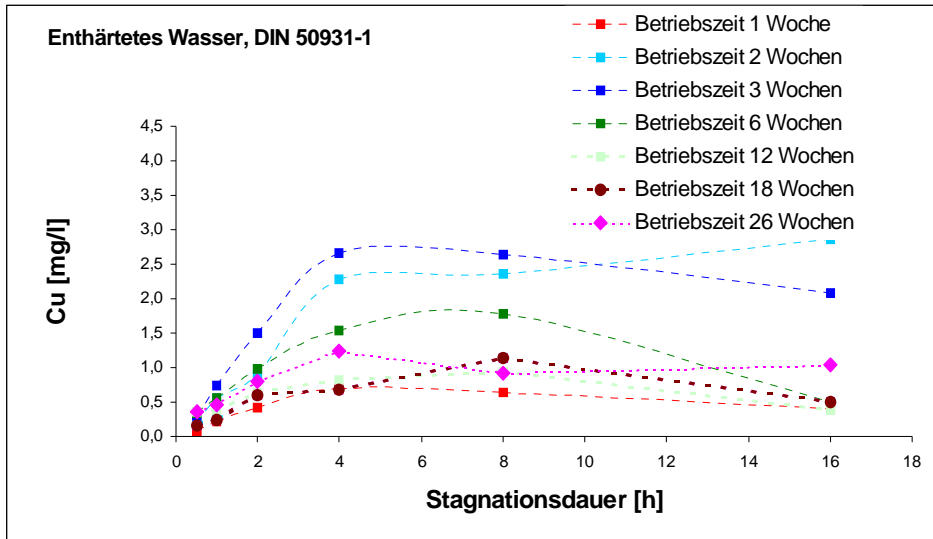


b)

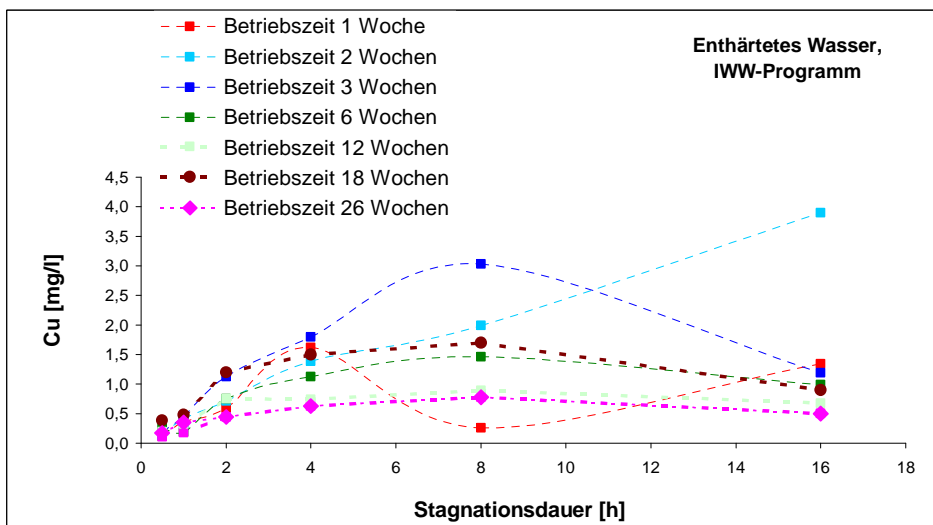
**Abbildung 5-5: Kupferkonzentration in Abhängigkeit von der Stagnationsdauer, der Betriebszeit der Rohre und von der Wasserbeschaffenheit (Versuche mit neuen Kupferrohren 18 x 1 mm, Betrieb nach DIN 50931-1)**

Abbildung 5-6 zeigt die Untersuchungsergebnisse bei Betrieb der Versuchsanlagen im *enthärteten* Wasser mit Rohren mit einem Rohrdurchmesser von 20 mm. Wurden die Rohre nach *DIN 50931-1* betrieben, wurden in der Regel nach 4 Stunden Stagnation die höchsten Kupferkonzentrationen gemessen (Abbildung 5-6a). Bei Betrieb nach dem *IWW-Programm* wurden die höchsten Kupferkonzentrationen in der Regel nach einer Stagnationsdauer von 8 Stunden erreicht (Abbildung 5-6b), d.h., bei der *Geschwindigkeit* der Abgabe von Kupfer an das Stagnationswasser

zeigte sich im Gegensatz zu der weitgehend ähnlichen zeitlichen Entwicklung der Mittel- und Maximalwerte durchaus ein Einfluss der Betriebsbedingungen.



a)



b)

**Abbildung 5-6: Kupferkonzentration in Abhängigkeit von der Stagnationsdauer, den Betriebsbedingungen und der Betriebszeit der Rohre (Versuche mit neuen Kupferrohren 22 x 1 mm)**

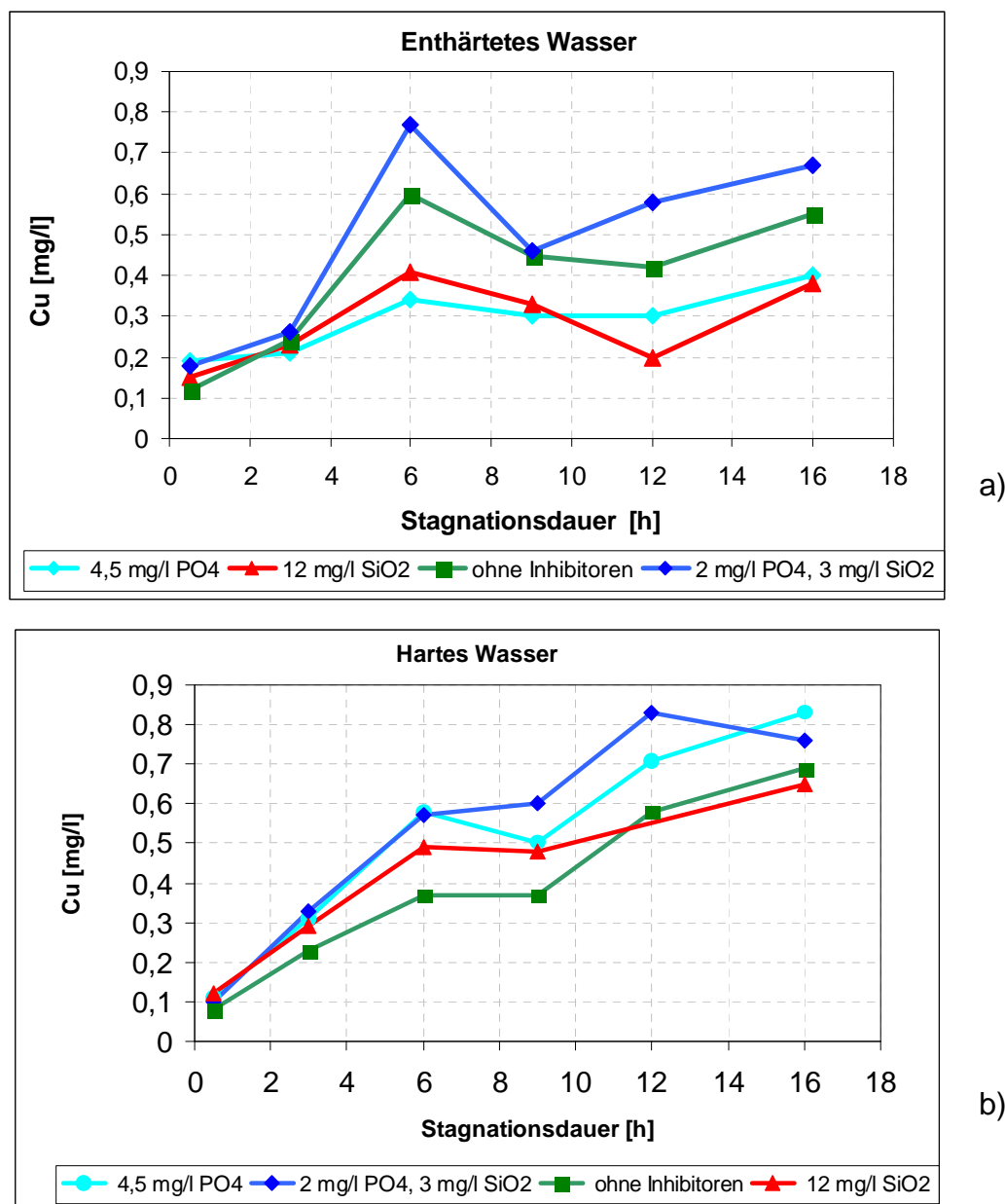
### 5.2.3 Einfluss der Inhibitoren auf die Kupferabgabe an das Wasser

Zur Überprüfung der Auswirkungen des Einsatzes der *Inhibitoren* auf die Löslichkeit der Kupferdeckschichten erfolgten auch Messungen zur Kupferkonzentration im Stagnationswasser in den Versuchsanlagen, in denen die Untersuchungen zur Kupferlochkorrosion (LKV) durchgeführt wurden. Die Dosieranlagen waren zum

Zeitpunkt der Probenahme ca. 6 Monate in Betrieb; das Gesamtbetriebsalter der Kupferrohre betrug 1,5 Jahre. Abbildung 5-7 zeigt bei dem enthärteten und harten Wasser den Einfluss der Inhibitoren auf die Abgabe von Kupfer an das Stagnationswasser.

Im *enthärteten* Wasser (Abbildung 5-7a) wurde in allen Wässern die maximale Kupferkonzentration nach einer Stagnationsdauer von ca. 6 Stunden erreicht, unabhängig von dem Zusatz bzw. der Art des Inhibitors. Der Verlauf der Stagnationskurven deutet darauf hin, dass zu diesem Zeitpunkt eine Sättigungskonzentration an Kupfer im Stagnationswasser erreicht wurde. Betrachtet man den Verlauf der einzelnen Kurven, so wird deutlich, dass die niedrigsten Kupferkonzentrationen beobachtet wurden, wenn dem Wasser 4,5 mg/l Phosphat oder 12 mg/l Silikat zudosiert wurden. Die Dosierung des Kombinationsinhibitors aus 2 mg/l Phosphat und 3 mg/l Silikat führte zu diesem Zeitpunkt im enthärteten Wasser eher zu einer geringfügigen Aktivierung der Kupferabgabe. Berechnet man die mittlere Kupferkonzentration ( $M(T)$ ), so lag diese bei Zusatz des Phosphat- bzw. Silikatinhibitors jeweils bei ca. 0,3 mg/l Cu, im unbehandelten Wasser bei 0,4 mg/l Cu und bei Einsatz des Mischinhibitors bei ca. 0,5 mg/l Cu.

Ein deutlich anderes Bild ergibt sich bei Einsatz der Inhibitoren im *harten* Wasser (Abbildung 5-7b). Betrachtet man den Kurvenverlauf, dann stieg die Kupferkonzentration über den gesamten Stagnationszeitraum von 16 Stunden an, nach einer Stagnationszeit von 6 Stunden mit einer allerdings abnehmenden Steigung. Stationäre Werte oder ein Rückgang der Kupferkonzentration – wie in Abbildung 5-7a - wurde über diesen Zeitraum nur bei Zusatz des Mischinhibitors festgestellt. Der Verlauf der einzelnen Stagnationskurven verdeutlicht, dass die niedrigsten Konzentrationen im unbehandelten Wasser gemessen wurden, während alle Inhibitoren führten zu einer geringfügigen Erhöhung der Kupferkonzentration führten.



**Abbildung 5-7: Kupferkonzentration in Abhängigkeit von der Stagnationsdauer und der Wasserbeschaffenheit (Versuche mit wärmebehandelten Kupferrohren 22 x 1 mm)**

#### 5.2.4 Zeitlicher Verlauf der Sauerstoffkonzentration

Parallel zur Kupferkonzentration wurde im Stagnationswasser jeweils die Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Stagnationszeit gemessen (Sauerstoffzehrung). Abbildung 5-8 zeigt die Ergebnisse bei Betrieb der Kupferrohre nach DIN 50931-1 im *harten* (Abbildung 5-8a) und im *enthärteten* Wasser (Abbildung

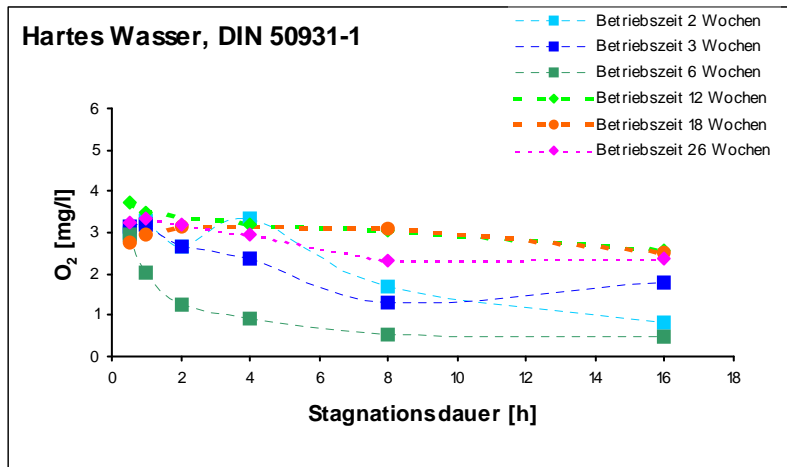
5-8b) und im *enthärteten* Wasser nach dem IWW-Programm (Abbildung 5-8c), jeweils *ohne Inhibitoren*. Im *harten* Wasser wurde in den ersten Betriebswochen eine deutliche Abnahme der Sauerstoffkonzentration nach Stagnation des Wassers in der Kupferinstallation beobachtet, wobei nach einer Betriebszeit von 6 Wochen nach 16 Stunden nahezu der gesamte Sauerstoff gezehrt war. Ab einer Versuchsdauer von 12 Wochen war die Sauerstoffverbrauchsrate bei Stagnation des Wassers sehr gering (Abbildung 5-8a).

Bei Betrieb der Rohre im *enthärteten* Wasser (Abbildung 5-8b) nahm die Sauerstoffkonzentration in den ersten Betriebswochen über die gesamte Stagnationszeit von 16 Stunden signifikant bis auf ca. 0,5 mg/l O<sub>2</sub> ab. Nach einer Betriebszeit von 18 Wochen wurde der Sauerstoff nur bis zu einer Stagnationszeit von 8 Stunden deutlich gezehrt, danach war die Zehrung im Wesentlichen abgeschlossen. Wie im *harten* Wasser wurde mit zunehmender Betriebsdauer der Kupferrohre auch im *enthärteten* Wasser ein Rückgang des Sauerstoffverbrauchs während der Stagnation beobachtet, allerdings war die Zehrung deutlich größer als im *harten* Wasser.

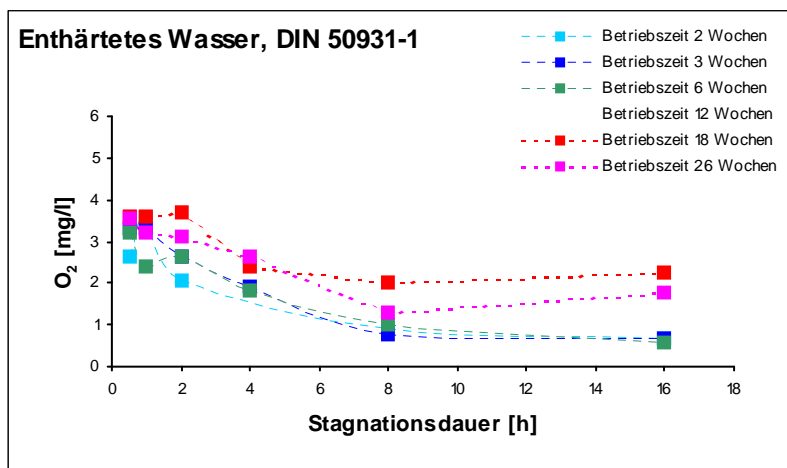
Bei Betrieb der Rohre nach dem IWW-Programm (Abbildung 5-8c, Versuche mit *neuen* Kupferrohren 22 x 1 mm) nahm die Sauerstoffkonzentration in der Regel über 8 Stunden ab, danach änderte sie sich nicht mehr. Mit zunehmender Betriebszeit der Kupferrohre wurde also auch unter den hier gewählten Betriebsbedingungen eine stete Abnahme der Sauerstoffzehrung nach Stagnation gemessen.

Zur Abschätzung des Einflusses der *Inhibitoren* auf den Sauerstoffverbrauch während der Stagnation des Wassers in den Kupferrohren wurden auch Messungen in den Lochkorrosionsversuchsanlagen durchgeführt. Abbildung 5-9 zeigt die Ergebnisse. Bei Betrieb der Rohre im *harten* Wasser (Abbildung 5-9a) erfolgte die Zehrung des Sauerstoffs über den gesamten Zeitraum von 16 Stunden, allerdings betrug die Gesamtmenge des verbrauchten Sauerstoffs ca. 0,8 mg/l O<sub>2</sub>, so dass nach 16 Stunden noch ca. 2,5 mg/l O<sub>2</sub> im Wasser verblieben. Bei dem Vergleich der Kurven wird deutlich, dass die Entwicklung im unbehandelten Wasser und bei Einsatz des reinen Phosphat- bzw. Phosphat/Silikatinhibitors nahezu identisch war.

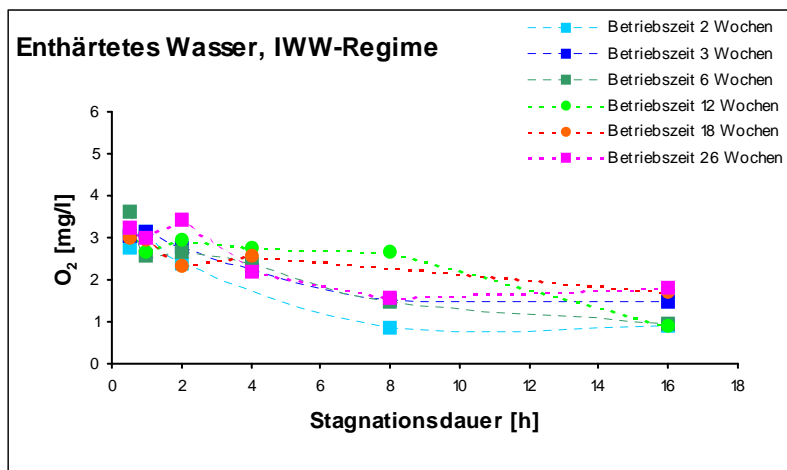




a) 18 x 1 mm



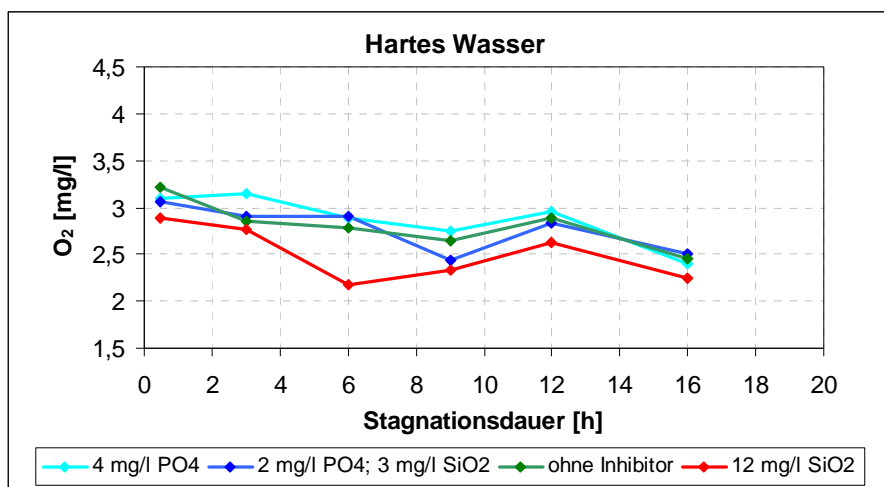
b) 18 x 1 mm



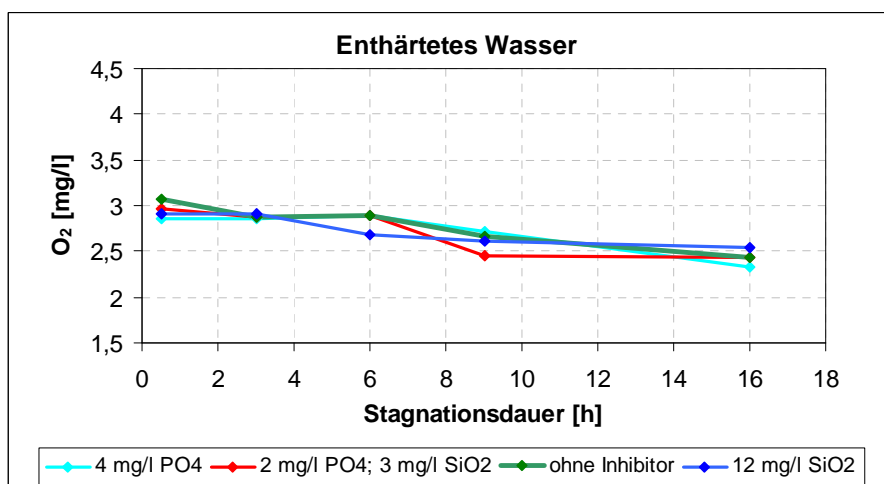
c) 22 x 1 mm

**Abbildung 5-8: Entwicklung der Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Wasserbeschaffenheit, der Stagnationsdauer, den Betriebsbedingungen und der Betriebszeit der Kupferrohre**

Einen - allerdings nicht signifikant - höheren Sauerstoffverbrauch zeigte sich bei Einsatz des reinen Silikatinhibitors. Im *enthärteten* Wasser war der Sauerstoffverbrauch noch etwas geringer als im harten Wasser und lag bei der Stagnationsdauer von 16 Stunden bei ca. 0,5 mg/l O<sub>2</sub> (Abbildung 5-9b); der Verlauf der Kurven ist nahezu identisch, d.h., es zeigten sich keine Unterschiede in Abhängigkeit vom eingesetzten Inhibitor.



a)

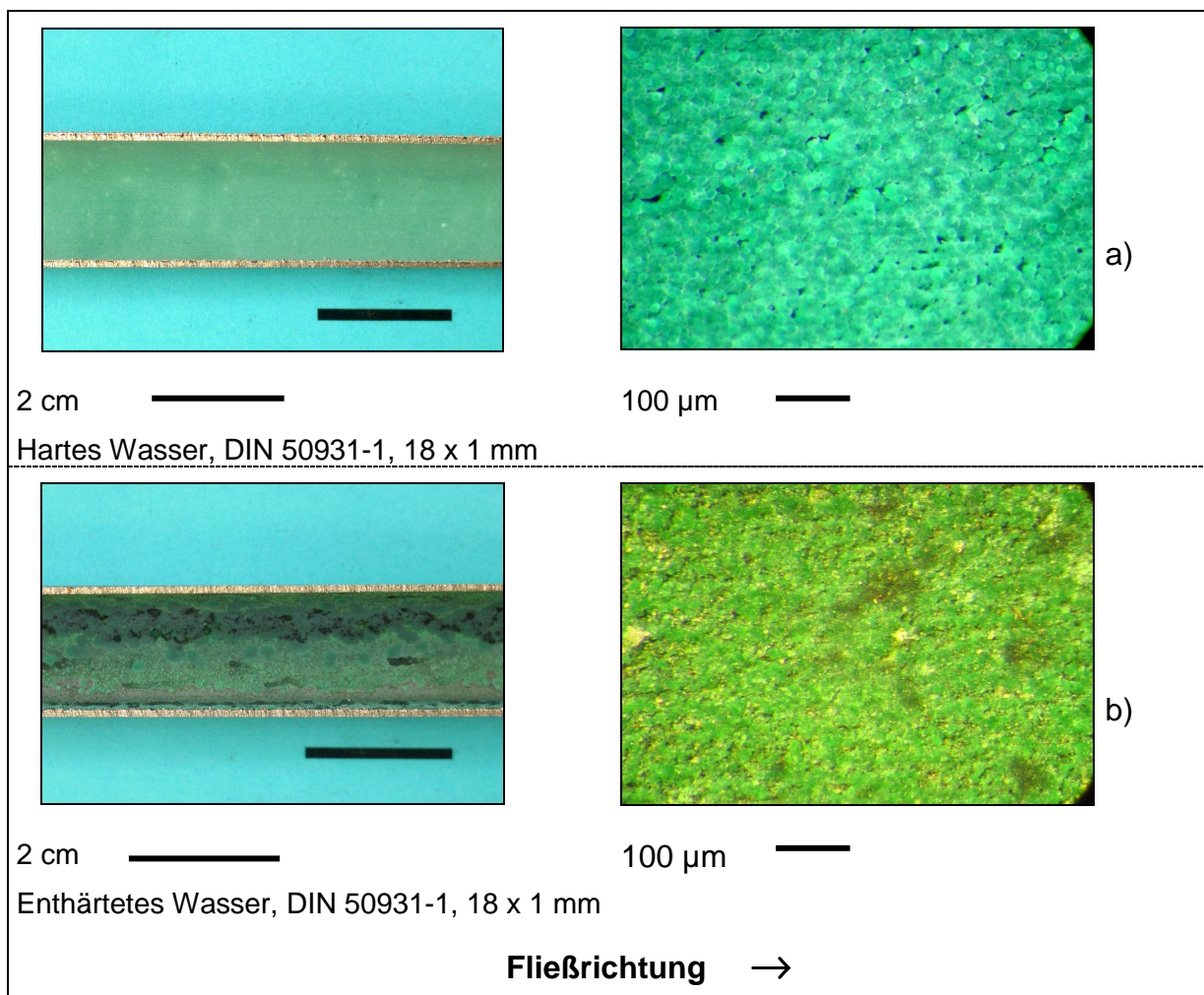


b)

**Abbildung 5-9: Einfluss der Inhibitoren auf den Sauerstoffverbrauch in Abhängigkeit von der Wasserbeschaffenheit (Versuche in den LKV mit Rohren 22 x 1 mm, Betriebsalter der Rohre 1,5 Jahre, Zeitraum der Inhibitor dosierung 6 Monate)**

### 5.2.5 Einfluss der Flächenkorrosion auf die Morphologie der Kupferdeckschichten

Abbildung 5-10 gibt einen optischen Eindruck von der Farbe und Morphologie der Kupferdeckschichten am Ende der Untersuchungen zur Flächenkorrosion in Abhängigkeit von der Wasserbeschaffenheit (*ohne Inhibitoren*) und den Betriebsbedingungen; das Betriebsalter der Kupferrohre betrug zu diesem Zeitpunkt 26 Wochen. Bei Betrieb der Rohre im *harten* Wasser (Abbildung 5-10a) war die Kupferoberfläche flächendeckend mit einer dichten, kompakten grünen Schicht aus basischen Kupfer(II)-Salzen überzogen, wobei es sich hier aufgrund der Wasserzusammensetzung

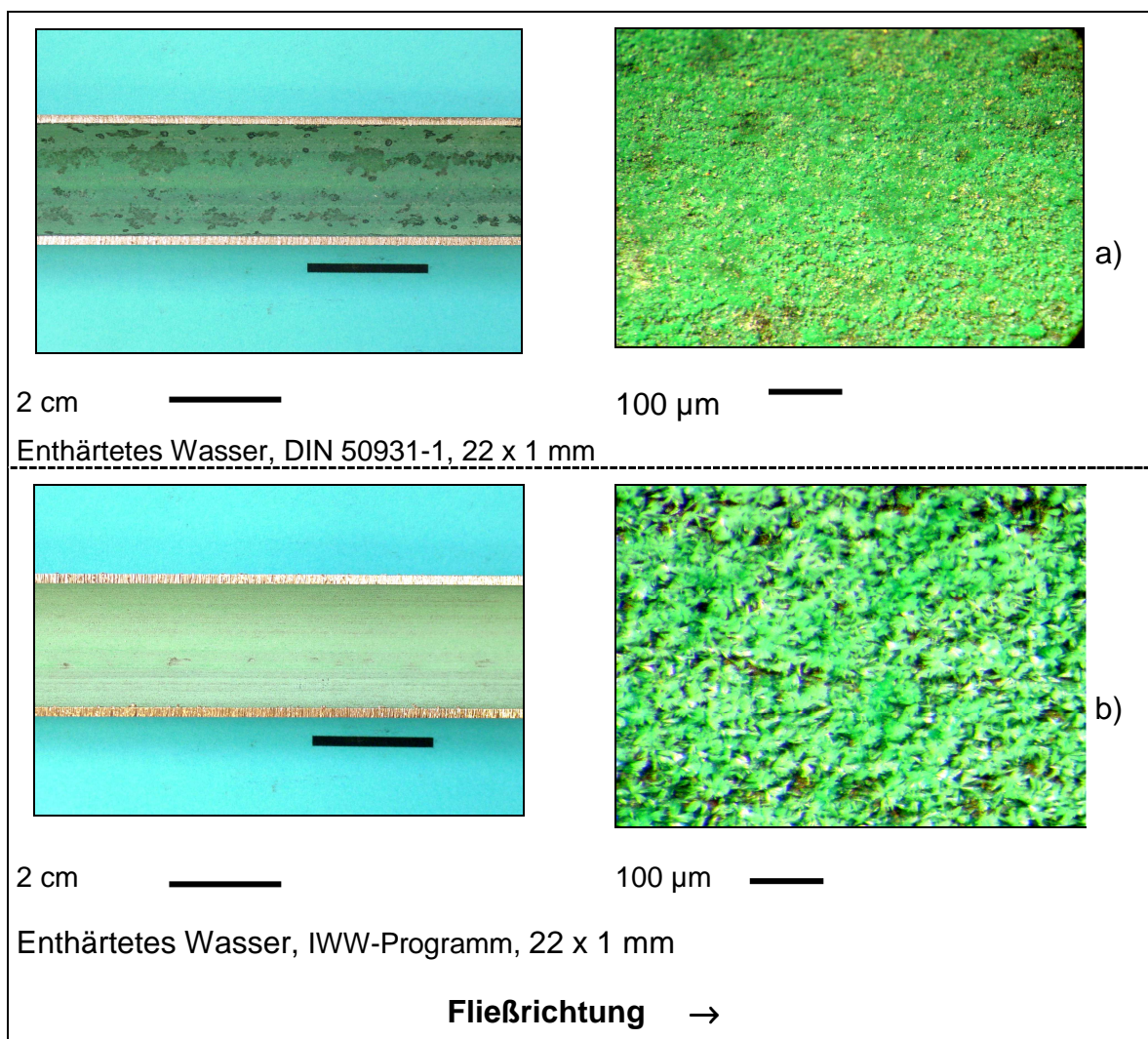


**Abbildung 5-10: Optischer Vergleich der Kupferdeckschichten in Abhängigkeit von der Trinkwasserbeschaffenheit; Betriebsalter der Rohre 26 Wochen (Versuche mit neuen Kupferrohren 18 x 1 mm)**

im Wesentlichen um Malachit ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) handelte. Die Detailaufnahme mittels Stereomikroskop (105x) zeigt, dass zu diesem Zeitpunkt die Deckschicht aus halbkugeligen Pusteln bestand, die flächendeckend zusammengewachsen waren. Bei Betrieb der Rohre im *enthärteten* Wasser (Abbildung 5-10b) war die Kupferoberfläche zwar auch augenscheinlich flächendeckend mit einer grünlichen Deckschicht belegt, allerdings war sie durch eine ganze Reihe von lokal auftretenden schwarzen Ablagerungen durchzogen, die der Deckschicht ein ungleichmäßiges Aussehen verlieh. Nach dem Abbeizen der Deckschicht wurde deutlich, dass die Kupferoberfläche darunter lokal deutliche Rauigkeiten mit Mikropits, d.h. kleinen Löchern aufwies. Vergleicht man den Grad der Belegung der Kupferoberfläche dieser Proben mit Malachit mit den Proben, die mit dem harten Wasser betrieben wurden, so war die Deckschicht bei gleicher Betriebszeit weit weniger dicht und kompakt ausgebildet und wies eine Reihe von Fehlstellen auf, an denen die Kupfer(I)-oxidschicht noch zu erkennen war.

Abbildung 5-11a und b zeigen einen Vergleich der Kupferdeckschichten bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen der Rohre im *enthärteten* Wasser. Bei Betrieb der Rohre nach dem IWW-Programm (Abbildung 5-11b) war die Kupferoberfläche mit einer kompakten Schicht aus Malachit-Pusteln belegt, wobei die Pusteln, im Gegensatz zu der im harten Wasser aufgewachsenen Deckschicht (Abbildung 5-10a), noch eine monokline Kristallstruktur aufwiesen.

Die bei Betrieb nach DIN 50931-1 auftretenden dunklen Ablagerungen, die zu dem ungleichmäßigen Aussehen führten, fehlten bei diesen Proben vollständig. Die deutlich längeren Fließzeiten des IWW-Programms führten dazu, dass die Kupferoberfläche bei gleicher Betriebszeit der Rohre mit einer kompakteren Malachitschicht belegt war. Art und Struktur der Deckschichten hängt nicht nur von der Zusammensetzung des Wassers, sondern auch von den Betriebsbedingungen der Rohre ab.



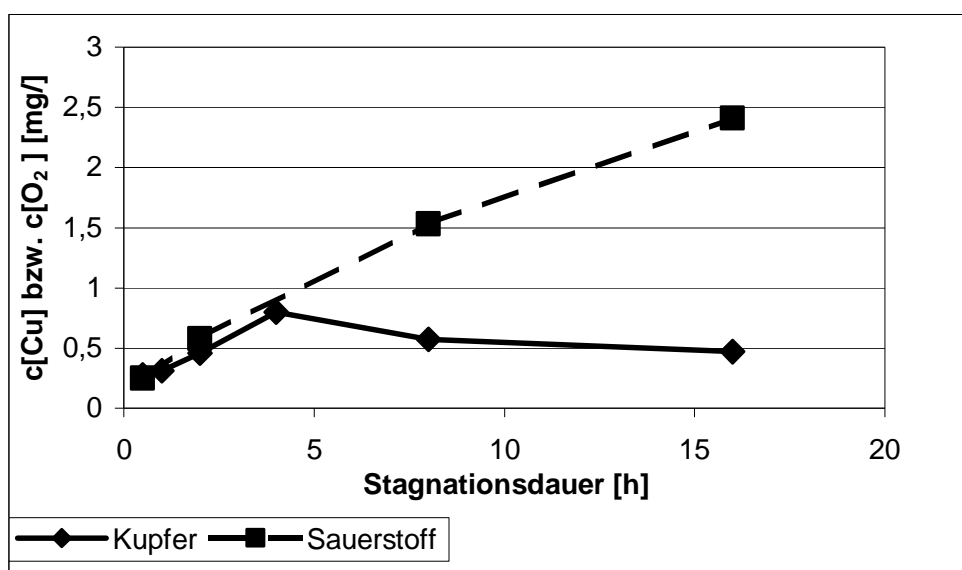
**Abbildung 5-11: Optischer Vergleich der Kupferdeckschichten in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen; Betriebsalter der Rohre 26 Wochen (Versuche mit neuen Kupferrohren 22 x 1 mm), enthärtetes Wasser**

### 5.2.6 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse zur Flächenkorrosion

Bei Betrieb der Rohre im *harten* Wasser wurden vergleichsweise niedrige Kupferkonzentrationen im Stagnationswasser gemessen, obwohl das Wasser aus korrosionschemischer Sicht einen relativ niedrigen pH-Wert von im Mittel 7,0 aufwies. Der zeitliche Verlauf der Stagnationskurven und der Sauerstoffverbrauchsraten zeigt, dass im *harten* Wasser nach verhältnismäßig kurzer Betriebszeit von ca. 12 Wochen ein quasi-stationärer Betriebszustand erreicht wurde, bei dem sich Auflösungs- und

Schichtbildungsprozesse der Deckschicht im Wesentlichen im Gleichgewicht befanden. Das bei der Korrosionsreaktion freigesetzte Kupfer wurde in diesem Zeitraum offensichtlich fast vollständig zur Deckschichtbildung verwendet. Dafür spricht die nach 12 Wochen beobachtete geringe Sauerstoffzehrung bei Stagnation des Wassers und die nach 26 Wochen vollständig mit einer kompakten, dichten Malachitschicht belegte Kupferoberfläche, die zu einer Hemmung des Kupfereintrags in das Stagnationswasser führte.

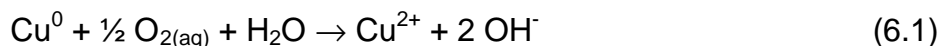
Diese Zusammenhänge lassen sich anhand einer Bilanzierung der Kupferfreisetzung in Abhängigkeit vom Sauerstoffverbrauch verdeutlichen. Exemplarisch werden hierzu die ermittelten Daten für eine Betriebsdauer der Kupferrohre in der Versuchsanlagen nach 2 Wochen verwendet; Abbildung 5-12 zeigt eine Darstellung der Aufkupferung des Wassers und gleichzeitiger Sauerstoffzehrung in Abhängigkeit von der Stagnationsdauer bei Betrieb der Rohre im *harten* Wasser. Der Sauerstoffverbrauch entspricht der Differenz zwischen der Sauerstoffkonzentration des Zulaufwassers und derjenigen des Stagnationswassers.



**Abbildung 5-12: Entwicklung der Kupferkonzentration und des Sauerstoffverbrauchs nach unterschiedlichen Stagnationszeiten (Betriebszeit der Rohre in der Versuchsanlage: 2 Wochen)**

Die Sauerstoffkonzentration des Zulaufwassers betrug ca. 3,2 mg/l; über einen Zeitraum von 16 Stunden Stagnation des Wassers im Kupferrohr wurden ca.

2,5 mg/l O<sub>2</sub> verbraucht. Unter der Voraussetzung, dass bei der Oxidation des metallischen Kupfers ausschließlich der im Wasser gelöste Sauerstoff als Elektronenakzeptor zur Verfügung steht (Gleichung 6.1), entspricht das Massenverhältnis zwischen reduziertem Sauerstoff und oxidiertem Kupfer 1 : 4.



Würde also alles Kupfer, das von 2,5 mg/l Sauerstoff während der Korrosionsreaktion umgesetzt wurde, im Stagnationswasser verbleiben, so läge die Kupferkonzentration nach 16 Stunden Stagnation bei ca. 10 mg/l. Dieser Wert wurde nicht annähernd erreicht, die Kupferkonzentration betrug vielmehr ca. 0,5 mg/l. Somit wurden nahezu 95 % des Kupfers für die Deckschichtbildung verwendet, wobei die Bildung der Deckschicht zu diesem Zeitpunkt sowohl über eine direkte Fällung von Kupfer auf der Kupferoberfläche als auch über eine Einlagerung von Kupfer aus der nach 4 Stunden Stagnation einsetzenden Rückreaktion des in Lösung befindlichen zweiwertigen Kupfers in das einwertige Kupfer erfolgte.

Es mutet zunächst etwas erstaunlich an, dass im enthärteten Wasser etwas höhere Kupferkonzentrationen gemessen wurden als im harten Wasser, obwohl der pH-Wert im enthärteten Wasser mit pH 7,3 etwas höher lag als im harten Wasser (pH 7,0). Es scheint so, dass die in der zentralen Enthärtungsanlage auftretenden Betriebsschwankungen hinsichtlich der Basekapazität bis pH 8,2 (die relative Standardabweichung betrug  $\pm 36\%$ , Tabelle 4-12) in der Anfangsphase einen ungünstigen Einfluss auf die Deckschichtbildung ausübten, was im Vergleich zu der Entwicklung im harten Wasser zu einer etwas höheren Kupferkonzentration und zu einem langsameren Rückgang der Kupferkonzentration führte. Der Verlauf der maximalen und mittleren Kupferkonzentrationen zum Ende der Versuche zeigt, dass mit zunehmender Betriebsdauer und Zunahme der Belegung der Kupferoberfläche mit Malachit (die Kupferoberfläche war zum Ende der Versuche noch nicht flächendeckend mit Malachit belegt, so dass der Stoffaustausch noch nicht ausreichend gehemmt war) ein weiterer Rückgang der Kupferkonzentration zu erwarten ist.

Die Untersuchungen zum Einfluss der *Betriebsbedingungen* der Kupferrohre (DIN 50931-1, IWW-Programm auf die Kupferabgabe zeigen, dass durch sie der Verlauf der maximalen und mittleren Kupferkonzentrationen nicht beeinflusst wurde, wohl aber die *Kinetik* der Kupferabgabe. Bei Betrieb der Rohre nach dem Fließ- und

Stagnationsprogramm der *DIN 50931-1* wurden die maximalen Kupferkonzentrationen in der Regel nach einer Stagnationszeit des Wassers in der Rohrleitung von 4 Stunden erreicht. Mit zunehmender Stagnationszeit wurde eine Abnahme der Kupferkonzentration gemessen, die im enthärteten Wasser wesentlich ausgeprägter war als im harten Wasser.

Diese Abnahme der Kupferkonzentration wurde von Werner mit dem Einsetzen einer Rückreaktion erklärt, bei der unter Sauerstoffmangel (Sauerstoffgehalte unter 1 mg/l) die gelösten zweiwertigen Kupferionen zu einwertigem Kupfer reduziert und in die Deckschicht eingelagert werden; die Oxidation des metallischen Kupfers zu zweiwertigem Kupfer kommt dabei aufgrund des Sauerstoffmangels nahezu zum Erliegen [Werner 1992; Werner u. a. 1994]. Modellvorstellungen von Alex und Johannsen erklären die Abnahme der Kupferkonzentration bei längerer Stagnation durch das Einstellen eines Löslichkeitsgleichgewichtes mit einer festen Phase, wobei es sich bei der festen Phase bei der hier vorliegenden Wasserbeschaffenheit bei beiden Wässern um Malachit handelt. Die Oxidationsreaktion führt zu einem schnellen Anstieg der Kupferkonzentration und damit zu einer starken Übersättigung der Lösung bezüglich der löslichkeitsbestimmenden Festphase. Erst wenn die Sauerstoffkonzentration im System abnimmt, verlangsamt sich die Reaktion, Kupferionen werden nicht mehr so schnell nachgeliefert und es kommt zu einer Abnahme der Kupferkonzentration durch Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichtes. Die mit der Einstellung der Löslichkeitsgleichgewichte verbundenen Prozesse treten auch bei höheren Sauerstoffkonzentrationen auf [Alex u. Johannsen, 2000], wie dies auch bei den hier vorliegenden Untersuchungen der Fall ist. Die Rückreaktion setzte im enthärteten Wasser schon bei Sauerstoffkonzentrationen von 2 mg/l ein, was gut mit den Messungen von Alex (Einsetzen der Rückreaktion bei Sauerstoffwerten über 3 mg/l) übereinstimmt [Alex, 2002].

Bei Betrieb der Kupferrohre im enthärteten Wasser nach dem *IWW-Programm* wurden die maximalen Kupferkonzentrationen in der Regel erst nach einer Stagnationszeit von 8 Stunden erreicht, d.h., die Abgabe von Kupfer an das Trinkwasser erfolgte etwas langsamer. Nach Erreichen der Maximalkonzentration setzte wie bei den nach *DIN 50931-1* betriebenen Rohren eine Abnahme der Kupferkonzentration ein. Die Sauerstoffzehrung war vergleichbar mit derjenigen, die bei den Betriebsbedingungen nach *DIN 50931-1* gemessen wurde.



Vergleicht man die bei den Stagnationsversuchen (StV) erhaltenen Ergebnisse mit den Messungen zur Kupferabgabe in den Wässern der Versuchsanlagen, in denen die Lochkorrosionsversuche (LKV) durchgeführt wurden, so lässt sich zunächst feststellen, dass die mittleren und maximalen Kupferkonzentrationen<sup>13</sup> in der gleichen Größenordnung lagen, wenn man die nach einer Versuchsdauer von 26 Wochen ermittelten Daten der StV zugrunde legt und die für einen Vergleich recht unterschiedlichen Ausgangsbedingungen hinsichtlich der Deckschichtbildung berücksichtigt (Abbildung 5-13).

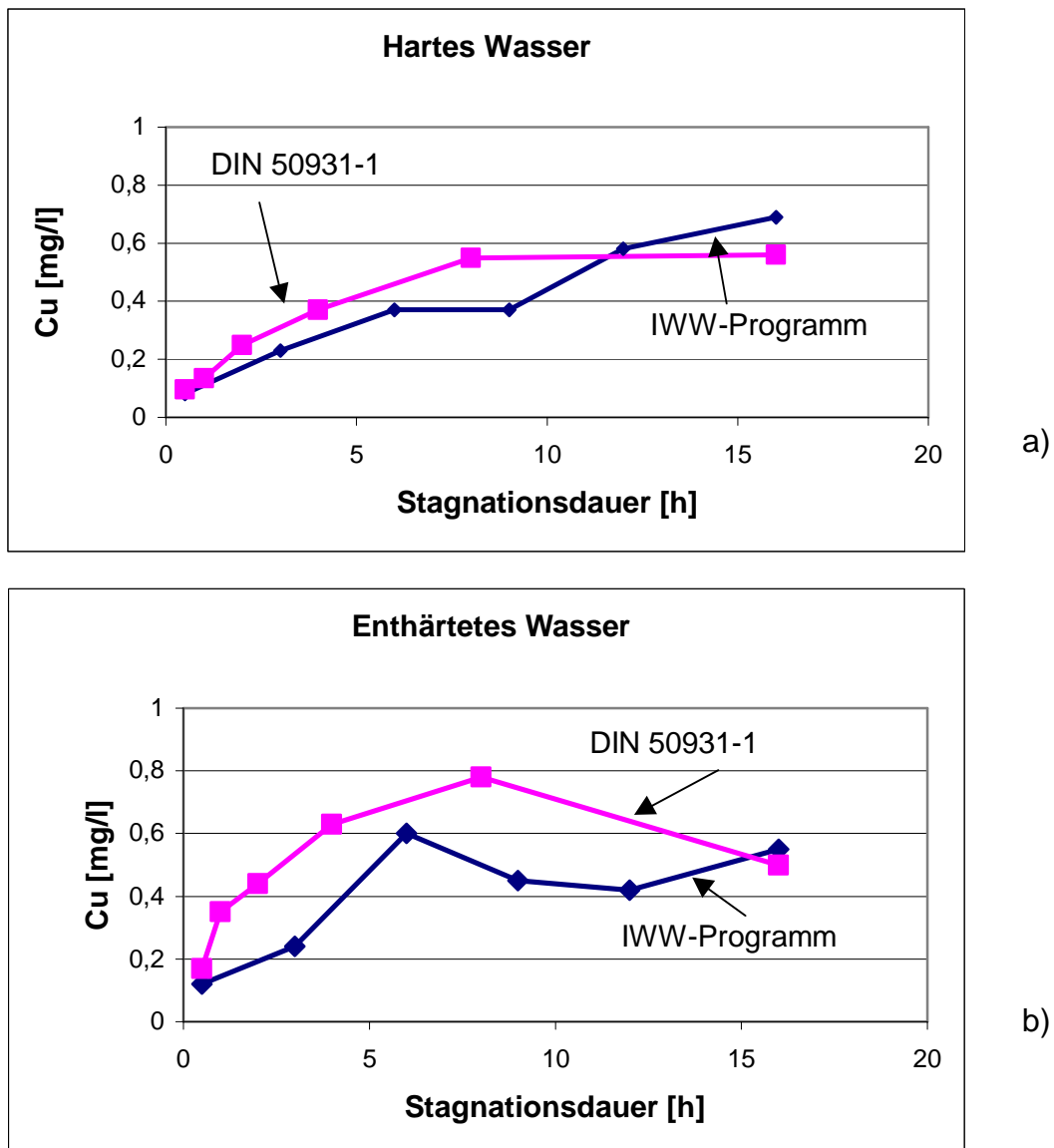
Das Deckschichtalter in den Rohren der LKV betrug zum Zeitpunkt der Probenahme 1,5 Jahre, die Bedingungen für die Ausbildung von Deckschichten waren durch die Wärmebehandlung und die Vorauslagerung unter Teilbefüllung mit Wasser signifikant ungünstiger. Deutlichere Unterschiede zeigten sich, wenn man die Kinetik der Kupferabgabe betrachtet; auf eine weitergehende Diskussion soll hier allerdings verzichtet werden, da die Datenbasis der Untersuchungen in den LKV für eine belastbare Aussage zu gering ist.

Im Hinblick auf den Einfluss der *Inhibitoren* zeichneten sich folgende Tendenzen ab: Im *harten* Wasser erfolgte die Abgabe von Kupfer in allen vier Wässern über den gesamten Zeitraum von 16 Stunden, wobei sich allerdings mit zunehmender Stagnationsdauer ein Trend zu einem Rückgang der Geschwindigkeit der Kupferabgabe in das Stagnationswasser zeigte. Alle drei Inhibitoren führten – im Vergleich zu der ohne Inhibitoren betriebenen Anlage - zu einer *geringfügigen* Erhöhung der Kupferkonzentration, mit der Reihenfolge Silikat, Phosphat, Phosphat/Silikat. Betrachtet man den Sauerstoffverbrauch bei Stagnation, so unterschieden sich die Sauerstoffzehrungsraten bei dem unbehandelten Wasser und den Wässern bei Zusatz der Inhibitoren auf Phosphatbasis nur unwesentlich, was auf ähnliche Transporteigenschaften der Kupferdeckschicht hinweist. Etwas höhere Sauerstoffverbrauchsraten zeigten sich bei Zusatz des reinen Silikatinhibitors; ein Grund könnten Fehlstellen in dem Silikatfilm sein, die lokal einen höheren Stofftransport ermöglichen. Allerdings wirkte sich die etwas höhere Sauerstoffverbrauchsraten nicht in Form einer höheren Kupferkonzentration im

---

<sup>13</sup> Hier ist allerdings zu berücksichtigen, dass bei den Stagnationsversuchen im enthärteten Wasser der LKV nach 16 Stunden Stagnation der Prozess der Aufkupferung noch nicht abgeschlossen war. Da allerdings die DIN 50931-1 Untersuchungen bei Stagnationszeiten > 16 Stunden aus hygienischen Gründen nicht vorsieht, werden die Ergebnisse aus den STV-Untersuchungen und LKV-Untersuchungen hinsichtlich  $C_{max}$  und  $M(T)$  ohne weitere Differenzierung verglichen.

Stagnationswasser aus, sondern es ist davon auszugehen, dass die Kupferionen zur Deckschichtbildung genutzt wurden.



**Abbildung 5-13: Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Kupferkonzentration im Stagnationswasser in Abhängigkeit von der Betriebsbedingungen (hartes und enthärtetes Wasser ohne Inhibitoren)**

Im *enthärteten* Wasser wurde nach ca. 6 Stunden Stagnation eine Sättigungskonzentration erreicht. Der reine Phosphat- und Silikatinhibitor führte zur

Verringerung der Kupferkonzentration im Stagnationswasser, wobei sich allerdings die Unterschiede in der Entwicklung der Kupferkonzentration im Wasser erst nach einer Stagnationszeit von mehr als 3 Stunden zeigten. Bis zu diesem Zeitpunkt wurden weitgehend übereinstimmende Kupferkonzentrationen gemessen. Der Phosphat/Silikat-Inhibitor erhöhte wiederum etwas die Löslichkeit der Deckschicht. Eine mögliche Erklärung hierfür kann – wie auch in anderen Untersuchungen beobachtet - sein, dass bei Kupfer die Abscheidung eines Silikatfilmes auf der Deckschichtoberfläche bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phosphat gestört wird [Becker, 2002]. Eine Verringerung der Kupferlöslichkeit durch den Einsatz von Inhibitoren ist auch immer eine Frage der eingestellten Konzentration, so dass es hier so zu sein scheint, dass die Dosiermenge von 2 mg/l PO<sub>4</sub> zu gering war, um zu einem Rückgang der Kupferkonzentration zu führen, wenn der Inhibitor bei bereits gealterten Deckschichten eingesetzt wird. Die geringfügige Erhöhung der Kupferkonzentration kann eine Folge der komplexierenden Eigenschaften des Polyphosphats sein, die die Ausbildung von Kupfer-Calcium-Phosphat-Verbindungen bzw. Calcium-Phosphat-Verbindungen erschwert. Zieht man die jeweils parallel gemessene Sauerstoffzehrung in die Betrachtung mit ein, so zeigen sich hier keine Unterschiede in der zeitlichen Entwicklung, d.h, die Transporteigenschaften der Kupferdeckschichten scheinen hier weitgehend vergleichbar zu sein.

Als Fazit der Untersuchungen zur Flächenkorrosion kann hinsichtlich der aus *hygienischer* Sicht bedeutsamen *mittleren Kupferkonzentration* nach Stagnation (M(T)-Wert), die im wesentlichen der mittleren wöchentlichen Kupferaufnahme der Verbraucher entspricht<sup>14</sup>, festgestellt werden, dass sowohl im *harten* als auch im *enthärteten* Dinslakener Wasser der Grenzwert der Trinkwasserverordnung für Kupfer von 2,0 mg/l eingehalten wird, obwohl beide Wässer einen pH-Wert < 7,4 aufweisen. Das gleiche ist bei Einsatz der *Inhibitoren* zu erwarten, da auch im ungünstigsten Fall die mittlere Kupferkonzentration deutlich unter dem Grenzwert der Trinkwasserverordnung lag. Aufgrund des niedrigen TOC-Gehaltes von im Mittel 0,8 mg/l gehören beide getesteten Wässer zu der Gruppe von Wässern, in denen Kupferrohre nach DIN 50930-6 unter Berücksichtigung des erweiterten Einsatzbereiches eingesetzt werden können (7,0 ≤ pH < 7,4 und TOC ≤ 1,5 mg/l). Ausschlaggebend für die vergleichsweise niedrigen Kupferkonzentrationen im *harten*

---

<sup>14</sup> Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass es sich bei den Untersuchungen nach DIN 50931-1 um Worst-Case-Bedingungen handelt, da nur Stagnationswässer berücksichtigt werden. In der Praxis ist durchaus davon auszugehen, dass die mittlere Kupferkonzentration etwas niedriger liegt, da bei längeren Fließphasen auch weitgehend kupferfreies Trinkwasser zur Nahrungsaufnahme verwendet wird.

und enthärteten Wasser (mit und ohne Inhibitoren) dürfte allerdings der geringe Sauerstoffgehalt des Test-Wassers sein, der teilweise deutlich unterhalb von 3 mg/l O<sub>2</sub> lag, denn die Geschwindigkeit der Flächenkorrosion ist im Wesentlichen der Konzentration an Sauerstoff proportional.

### **5.3 Ergebnisse der Untersuchungen zur Lochkorrosion**

#### **5.3.1 Einfluss der Wärmebehandlung der Kupferrohre auf die Initiierung von Lochkorrosion**

Als Folge der Wärmebehandlung wuchs auf der Oberfläche der Rohre eine thermische Oxidschicht auf, deren Struktur eine starke Abhängigkeit vom Abstand zur Brennstelle (BS) aufwies (Abbildung 5-14). Die Veränderungen der Oberfläche der Wärmeeinflusszone WEZ durch die Wärmebehandlung erstreckten sich über einen Bereich von jeweils ca. 5 cm links und rechts der BS. Direkt an der BS war die Oberfläche flächendeckend mit einer matt-schwarz gefärbten Oxidschicht belegt. Nach ca. 1 cm wies die Schicht an vielen Stellen Abplatzungen auf; nach ca. 3 cm ging die Farbe der Schicht ins matt-rötliche über, gefolgt von einem Bereich verschiedener, sich nacheinander abwechselnder glänzender Farben von ockerbraun bis kardinalrot. Bei einem Abstand von der BS von ca. 7 cm war ein Unterschied der Oberfläche im Vergleich zum unbehandelten Rohr kaum noch zu erkennen und sie wies im Wesentlichen die topotaktische Nachbildung der Kupferoberfläche auf.

Direkt an der BS wies die durch die Wärmebehandlung aufgewachsene Oxidschicht längliche Aufwölbungen auf, die sich in axialer Richtung ausdehnten und zumeist im Bereich fertigungsbedingter Ziehriefen auftraten (Abbildung 5-15). Die längliche Form der Aufwölbungen beruht auf der Verteilung der durch die Wärmeeinwirkung entstandenen Druckspannungen, die somit in tangentialer Richtung größer waren als in axialer Richtung.

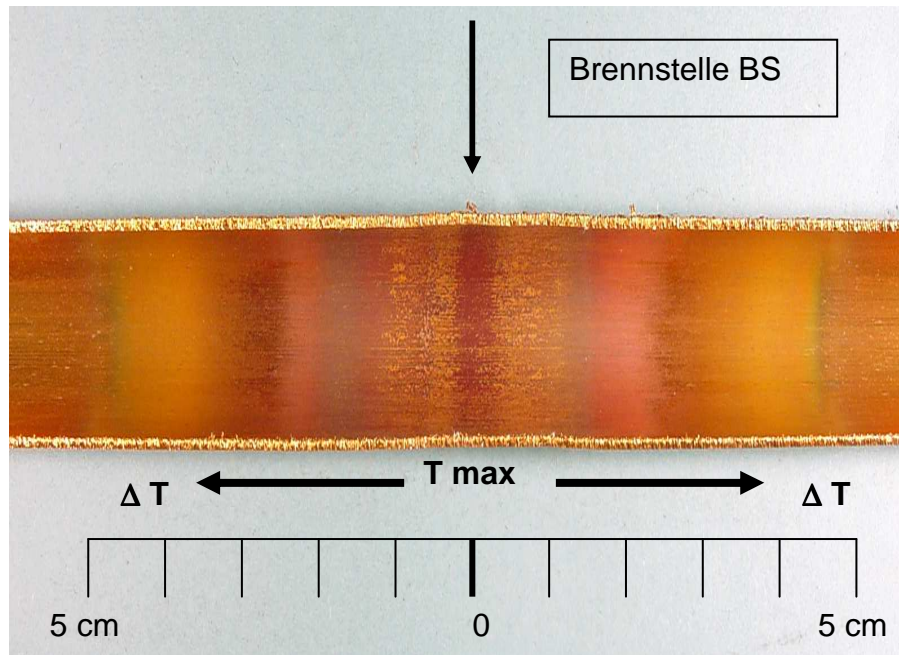


Abbildung 5-14: Oberfläche eines wärmebehandelten Kupferrohres

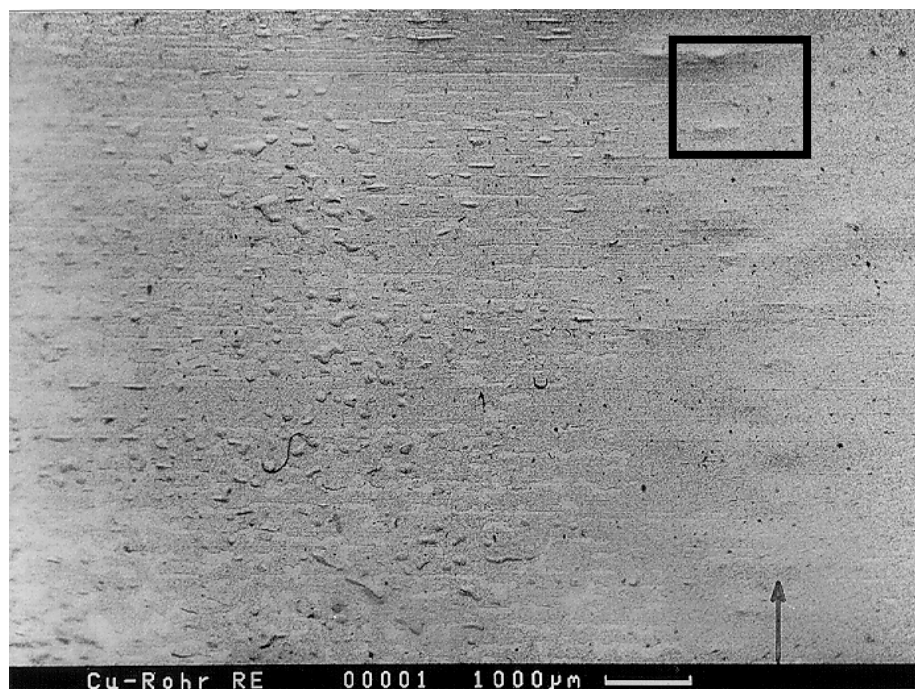
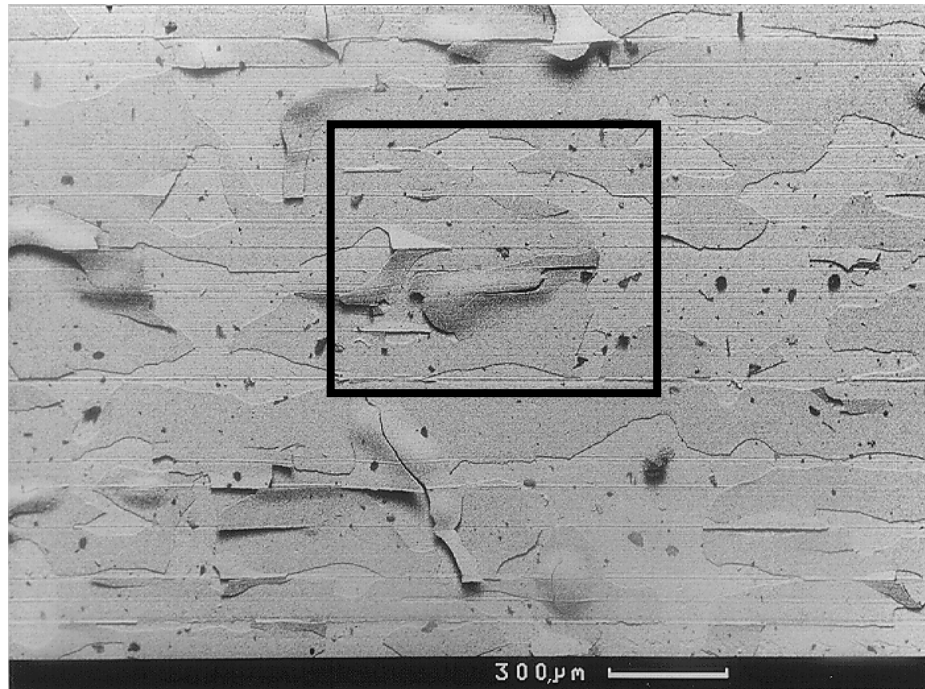
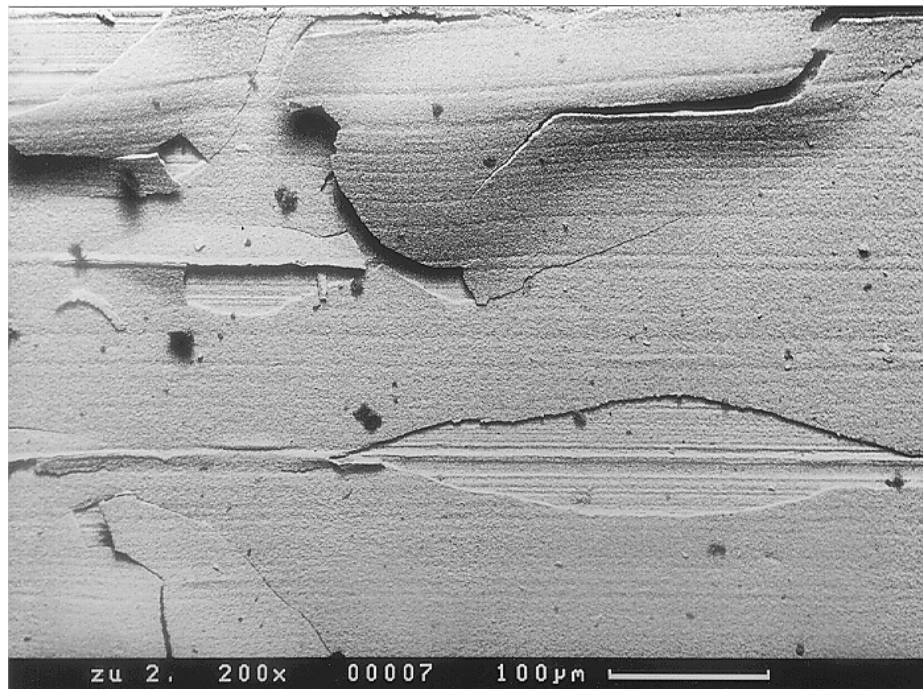


Abbildung 5-15: Übersichtsaufnahme vom mittleren Bereich der WEZ; die BS wurde durch einen Pfeil markiert (11x)

Die Struktur der thermischen Oxidschicht in den Bereichen 1 bis 2 cm neben der BS unterschied sich deutlich von der Struktur der Oxidschicht an der BS selbst (Abbildung 5-16, Abbildung 5-17). Die Aufwölbungen hatten eine blasige Struktur, wobei die Blasen häufig aufgeplatzt waren und an vielen Stellen auch ganz fehlten. Typisch waren Oxidschichtplatten, die in den freien Rohrquerschnitt hineinragten und die Porosität der Oxidschicht. Die rundliche Struktur der Aufwölbungen weist darauf hin, dass in diesem Oberflächenbereich die Fließfähigkeit der Oxidschicht aufgrund der niedrigeren Temperaturen geringer war als direkt an der BS. Die Überprüfung der Haftfestigkeit der Oxidschicht auf der Kupferoberfläche mit Hilfe eines Abreißtests mit einem Klebestreifen zeigte, dass die Oxidschicht und auch die Oxidplatten stark an der Oberfläche hafteten. Im Abstand von 4 cm von der BS war die Oberfläche im Wesentlichen flächendeckend belegt, Fehlstellen traten kaum auf.



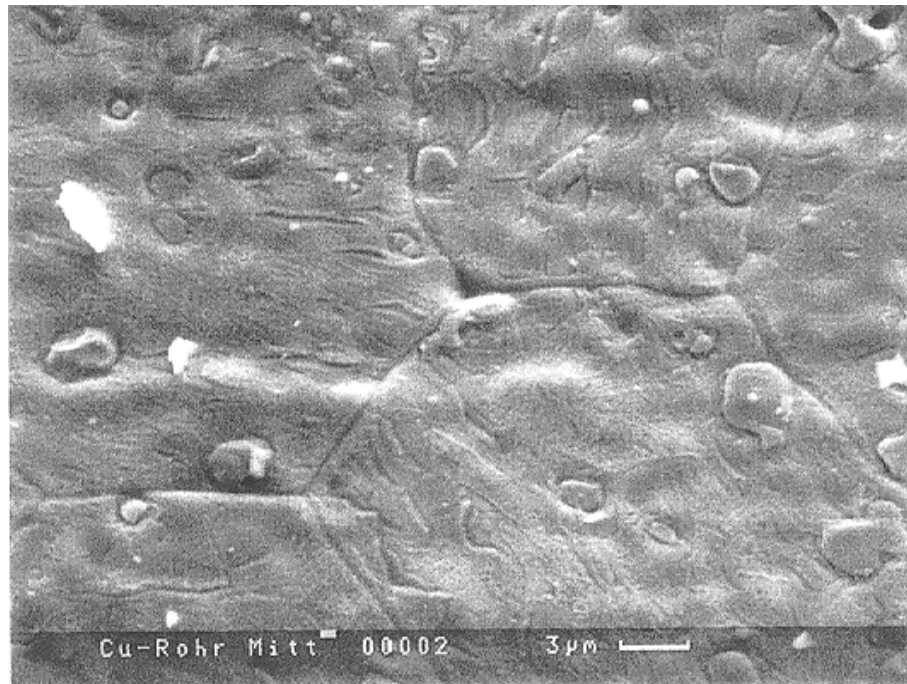
**Abbildung 5-16: Oberfläche eines wärmebehandelten Kupferrohres mit Blasenbildung in der thermischen Oxidschicht; Abstand zur BS 1 bis 2 cm (50x)**



**Abbildung 5-17: Detailaufnahme aus Abbildung 5-16 (200x)**

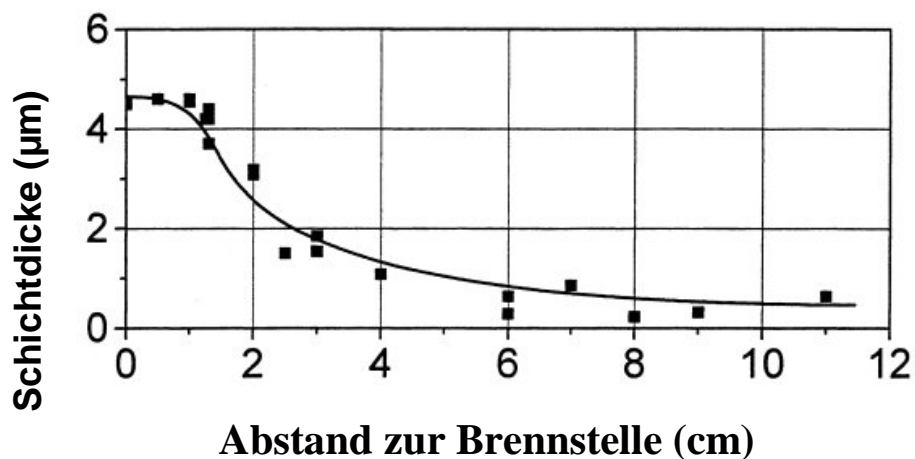
Abbildung 5-18 zeigt ein Sekundär-Elektronenbild (SE) mit großer Vergrößerung aus dem Oberflächenbereich der BS. Auf den Stellen, die frei von Oxidschichten waren, waren die Korngrenzen des Kupfers erkennbar. An den Korngrenzen fanden sich teilweise Löcher von 0,5  $\mu\text{m}$  Durchmesser und dellenartige Vertiefungen. Die Löcher und Vertiefungen waren nicht auf den Bereich der BS begrenzt, sondern sie waren auch bis zu einem Abstand von ca. 4 cm neben der BS vorhanden.





**Abbildung 5-18: Mitte der BS (2.200x)**

Rasterelektronenmikroskopische Messungen zur Schichtdicke der thermischen Kupfer(II)-Oxidschicht an Querschliffen ergaben, dass die Oxidschicht im Zentrum der BS am dicksten war (Abbildung 5-19). Die Schichtdicke lag hier unter den eingestellten Bedingungen bei der Wärmebehandlung im Teststand bei 4 bis 5  $\mu\text{m}$ . Mit zunehmendem Abstand von der BS nahm die Schichtdicke stetig ab; in einer Entfernung von 4 cm von der BS lag sie nur noch bei ca. 1  $\mu\text{m}$ .



**Abbildung 5-19: Schichtdicke der thermischen Oxidschicht in Abhängigkeit vom Abstand zur BS [Plagemann, 2001]**

Zur Überprüfung des Einflusses der Wärmebehandlung auf die Rauigkeit der Kupferoberfläche wurden mit dem Perthometer Oberflächenprofile an Proben mit und ohne Wärmebehandlung aufgenommen. Die *wärmebehandelte* Probe wurde nach dem Beizen an drei unterschiedlichen Oberflächenbereichen abgetastet, deren Lage sich aus der unterschiedlichen Morphologie der nach der Wärmebehandlung ausgebildeten Oxidschicht ergab:

- a) BS;
- b) 1,5 cm neben BS;
- c) 4 cm neben BS.

Vor dem Abtasten der Oberfläche wurde die Probe auf die gleiche Art gebeizt wie dies zur Bestimmung der Lochtiefen durchgeführt wurde. Durch das Beizen wird vermieden, dass die Messungen durch eventuell an der Tastspitze anhaftende Oxidteile beeinflusst werden und so die Vergleichbarkeit der Messergebnisse beeinträchtigt wird. Zur Ermittlung der Kennwerte der Oberflächenrauheit einer Probe wurden Topographien aus 201 Einzelprofilen aufgenommen; der ausgewertete Bereich betrug jeweils 5,6 x 5,6 mm. In Tabelle 5-4 sind die Ergebnisse der topographischen Kenngrößen zusammengestellt.

**Tabelle 5-4: Einfluss der Wärmebehandlung auf die topographischen Kenngrößen im Bereich der WEZ**

	Einheit	sRa	sRv	sRt	sRk	sRpk	sRvk
Unbehandelte Probe	µm	0,43	4,03	6,03	1,31	0,04	0,80
BS	µm	2,44	6,96	15,14	10,54	0,10	5,52
1,5 cm neben BS	µm	2,13	6,34	12,92	8,70	0,13	4,88
4 cm neben BS	µm	2,35	6,33	13,22	6,94	0,13	4,88

Bei den wärmebehandelten Proben bestanden in den verschiedenen Zonen insbesondere deutliche Unterschiede bei den Kennwerten  $sR_t$  (arithmetisches Mittel der Einzelrautiefen) und  $sR_k$  (Kernrautiefe). Die größten Werte für  $sR_t$  traten direkt an der BS auf ( $sR_t = 15,14 \mu\text{m}$ ). Sie nahmen - ebenso wie die Werte für  $sR_k$  - mit zunehmendem Abstand von der BS ab. Die unbehandelte Probe wies nur geringe Rauigkeiten auf; die Ziehriefentiefe lag bei ca. 6 µm.

### **5.3.1.1 Zusammenfassung und Diskussion des Einflusses der Wärmebehandlung der Kupferrohre auf die Initiierung von Lochkorrosion**

Zusammenfassend lässt sich folgendes feststellen: Die unter definierten Bedingungen im Versuchsstand durchgeführte Wärmebehandlung führte auf der Innenoberfläche der Rohre zu einer starken örtlichen Oxidschichtbildung. Die optische Beurteilung ergab, dass bei allen WEZ ausreichend vergleichbare Bedingungen hinsichtlich der Ausdehnung der WEZ und der Innenbelegung sowie der Morphologie der Oxidschichten erreicht werden konnten. Für die Beurteilung der Morphologie der Oxidschichten kann zusammengefasst werden, dass in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur charakteristische Zonen entstanden, deren gebildete Schichten sich deutlich in der Morphologie und den Eigenschaften unterscheiden. Diese Unterschiede sind im Wesentlichen auf die unterschiedliche Fließfähigkeit der Oxidschicht bei der Wärmebehandlung zurückzuführen, die eine Folge des sich bei der Wärmebehandlung einstellenden Temperaturgradienten ist.

Auffällig waren zwei Bereiche, die jeweils ca. 1 cm breit waren und sich in der Festigkeit der Haftung der Oxidschicht auf der Kupferoberfläche und der Intensität der Oberflächenbelegung von den anderen Oberflächenbereichen unterschieden. Diese Bereiche lagen ca. 1,5 cm bis 2 cm neben der BS. Gemeinsames Merkmal war die Porosität der Oxidschicht, die teilweise plattenförmig - aber fest haftend - von der Oberfläche abgehoben war. Diese Deckschichtstruktur kann dazu führen, dass sich zwischen Oxidschicht und Werkstoffoberfläche ein Hohlraum ausbilden kann, der diesen Oberflächenbereich lokal von dem im Wasser gelösten Sauerstoff abschirmen und somit den Ausgangspunkt für die Initiierung von Lochfraß darstellen kann.

Die Messung der Oberflächenrauheit ergänzt das Bild, wobei sich eine starke Beeinflussung der Werkstoffoberfläche insbesondere im Bereich der BS zeigte, an der bei der Wärmebehandlung die höchsten Temperaturen herrschten. Aufgrund der eingesetzten Temperaturen gehen bei der Wärmebehandlung die durch die Kaltverformung erzielten höheren Festigkeitseigenschaften des Kupfers verloren, was mit einer Änderung des Gefüges des Kupfermetalls einhergeht. An unbehandelten Kupferrohren sind die Gefügekörner durch den Produktionsprozess langgezogen, innerhalb der BS nach der Wärmebehandlung rundlich und vergrößert. Dies zeigt sich an der Änderung der Rauheit der Oberfläche, die aufgrund der teilweise offen liegenden Korngrenzen des Kupfers in der BS am größten ist. Mit

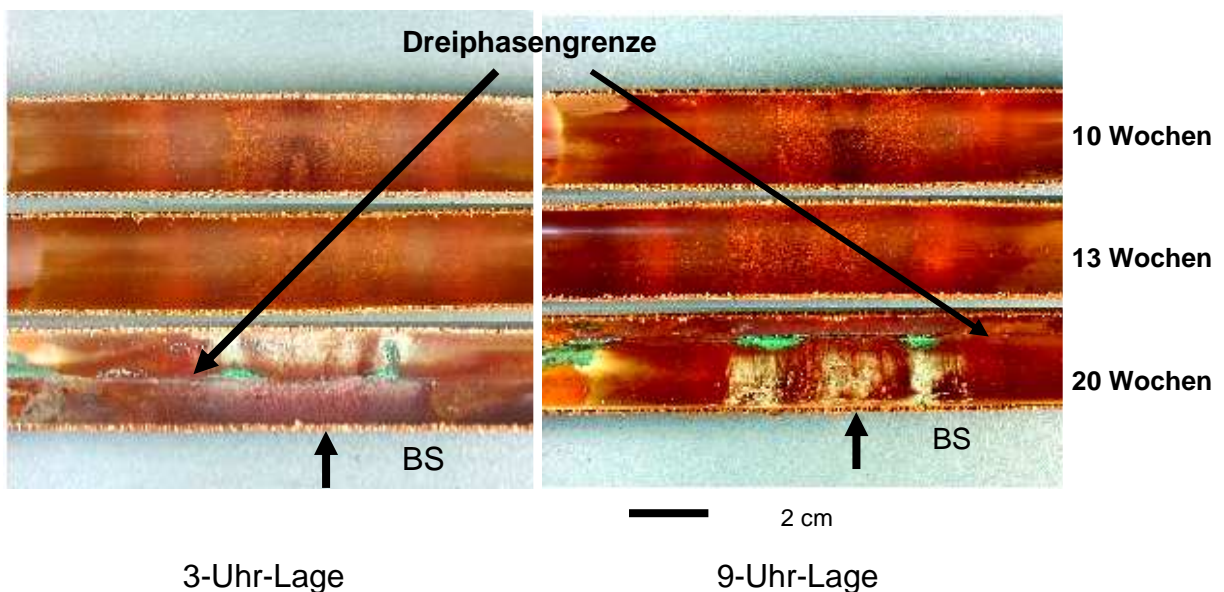
zunehmendem Abstand von der BS nimmt aufgrund des Abfalls der Temperatur die Beeinflussung der Oberfläche ab.

### 5.3.2 Einfluss der Vor-Auslagerung der Kupferrohre unter Teilbefüllung mit Wasser auf Deckschichtbildung und Lochinitiierung

Nach der Auslagerung über 10, 13 und 20 Wochen wurden jeweils zwei Rohre entleert, getrocknet, in Halbschalen getrennt und die Innenoberflächen der Rohre bezüglich Deckschichtbildung und Zustand der Werkstoffoberfläche vor und nach dem Abbeizen optisch beurteilt.

Abbildung 5-20 zeigt die zeitliche Entwicklung der Deckschichten bei Kontakt der Kupferoberfläche mit dem *harten* Wasser.

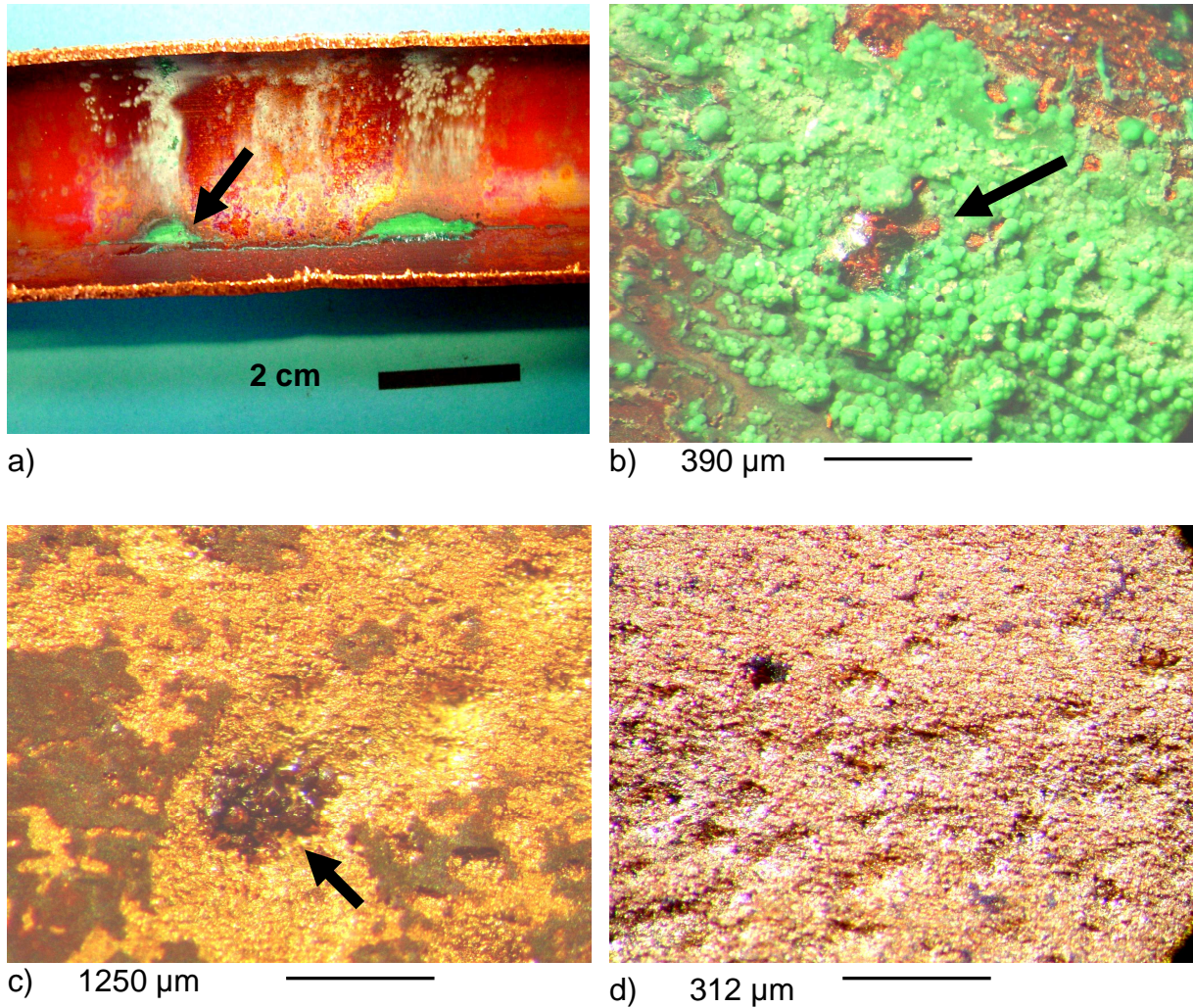
Mit zunehmender Vor-Auslagerungszeit fand in der wassergefüllten 6-Uhr-Lage eine deutlich ungleichmäßige Flächenkorrosion statt, die sich – nach 20 Wochen - durch ein Aufwachsen massiver, grünblau gefärbter Korrosionsprodukte (Malachit) zeigte. Im Bereich der Dreiphasengrenze wurde insbesondere im Bereich der WEZ lokal die Bildung massiver Deckschichten stimuliert und zwar bevorzugt ca. 1,5 cm links und rechts neben der BS. Diese Oberflächenbereiche stimmen mit den Bereichen überein, die aufgrund der Morphologie der durch die Wärmebehandlung erzeugten Oxidschicht als besonders lochkorrosionsgefährdet charakterisiert wurden.



**Abbildung 5-20: Zeitliche Entwicklung der Deckschichtbildung und Einfluss der Vor-Auslagerung unter Teilbefüllung mit *hartem* Wasser**

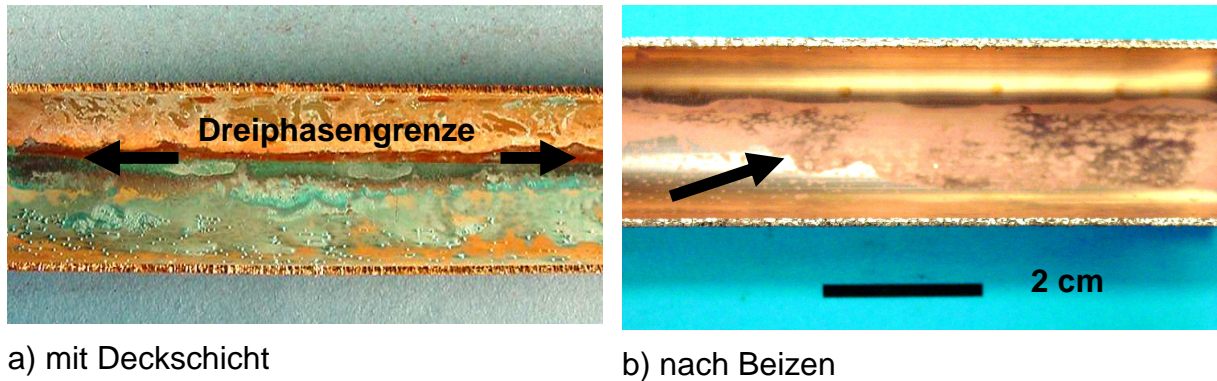
Zur Überprüfung des Einflusses der Vor-Auslagerung auf die Lochkeimbildung wurden die Kupferrohrhalbschalen vor und nach dem Beizen unter dem Stereomikroskop betrachtet. In Abbildung 5-21 sind exemplarisch die Ergebnisse nach Auslagerung im *harten* Wasser dargestellt. Abbildung 5-21a zeigt nochmals zum Vergleich die Innenoberfläche des Kupferrohres vor dem Beizen mit massiven Malachitablagerungen in Höhe der ehemaligen Dreiphasengrenze. Von dem in dieser Aufnahme mit einem Pfeil gekennzeichneten Oberflächenbereich wurde mit dem Stereomikroskop eine Detailaufnahme angefertigt (Abbildung 5-21b). Hier wird deutlich, dass innerhalb der Malachitschicht größere Flächen auftraten, an denen Oxidschichtplatten in den Rohrquerschnitt hineinragten. Die Kupferoberfläche lag an dieser Stelle frei und bildete ein Zentrum aktiver Metallauflösung. Dies wird in Abbildung 5-21c deutlich. Der mit dem Pfeil gekennzeichnete Bereich, in dem Lochtiefen bis 160 µm Tiefe auftraten und dessen Lochrand teilweise mit Kupfer(I)oxid-Kristallen belegt war, entspricht dem in Abbildung 5-21b mit einem Pfeil gekennzeichneten Oberflächenbereich. Der gesamte Bereich unterhalb der Malachitschicht wies nach dem Beizen deutliche Lochbildung auf (Abbildung 5-21d).

Auffallend ist die große Streubreite der lokalen Angriffe. Nicht alle vier Brennstellen eines Rohres waren in gleicher Weise angegriffen, obwohl die Bedingungen bei der Wärmebehandlung konstant gehalten wurden. Typisch für diese Proben war ebenfalls, dass in der wassergefüllten 6-Uhr-Lage mit zunehmender Auslagerungsdauer die Deckschichtbildung stimuliert wurde.



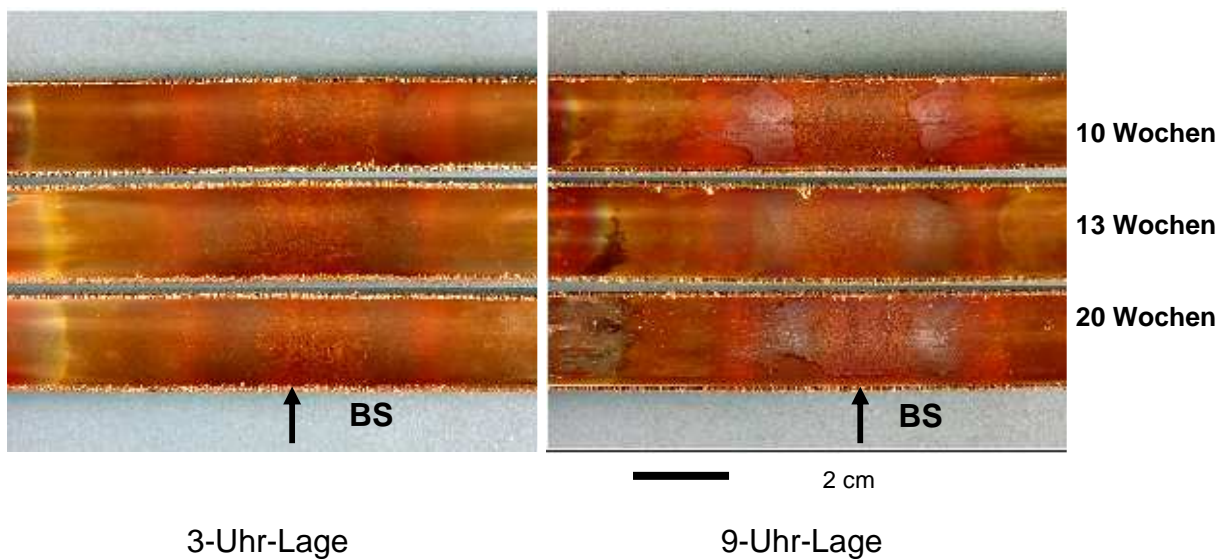
**Abbildung 5-21: Einfluss der Vor-Auslagerung unter Teilbefüllung mit Wasser auf die Initiierung von Lochfraß im Oberflächenbereich der WEZ, hartes Wasser, Auslagerungszeitraum 20 Wochen**

Abbildung 5-22a zeigt einen Überblick über die Deckschichtbildung außerhalb der WEZ. Im Oberflächenbereich der ehemaligen Dreiphasengrenze waren nur geringe Rauigkeiten festzustellen, die sich in Abbildung 5-22b lediglich durch ein zunehmend mattes Aussehen von der übrigen, glänzenden Oberfläche abgrenzten.



**Abbildung 5-22: Einfluss der Vor-Auslagerung unter Teilbefüllung mit Wasser auf die Initiierung von Lochfraß, hartes Wasser, Auslagerungszeitraum 20 Wochen**

Ein anderer Eindruck bot sich bei Betrachtung der im *enthärteten* Wasser aufgewachsenen Deckschichten (Abbildung 5-23).



**Abbildung 5-23: Zeitliche Entwicklung der Deckschichtbildung und Einfluss der Vor-Auslagerung unter Teilbefüllung mit *enthärtetem* Wasser**

Zwar war auch hier der Trend einer Zunahme einer ungleichmäßigen Deckschichtbildung mit steigender Auslagerungszeit festzustellen, allerdings war die Intensität lokaler Korrosionsprozesse im Vergleich zum harten Wasser nicht so augenfällig. Die Deckschicht war im Bereich der Dreiphasengrenze deutlich weniger ausgeprägt, die massiven Malachitschichten im Bereich der WEZ fehlten hier



vollständig. Bei Betrachtung der WEZ unter dem Stereomikroskop sind bei stärkerer Vergrößerung blau gefärbte Mikrokristalle von Malachit zu erkennen, die bevorzugt ca. 1 bis 1,5 cm neben der BS auftraten. Löcher oder Micropits konnten an diesen Proben nach Abbeizen der Deckschicht unter dem Stereo- und Metallmikroskop bis zu einer Tiefe von 10 µm gemessen werden.

### **5.3.2.1 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse zum Einfluss der Vor-Auslagerung der Kupferrohre unter Teilbefüllung mit Wasser auf Deckschichtbildung und Lochinitiierung**

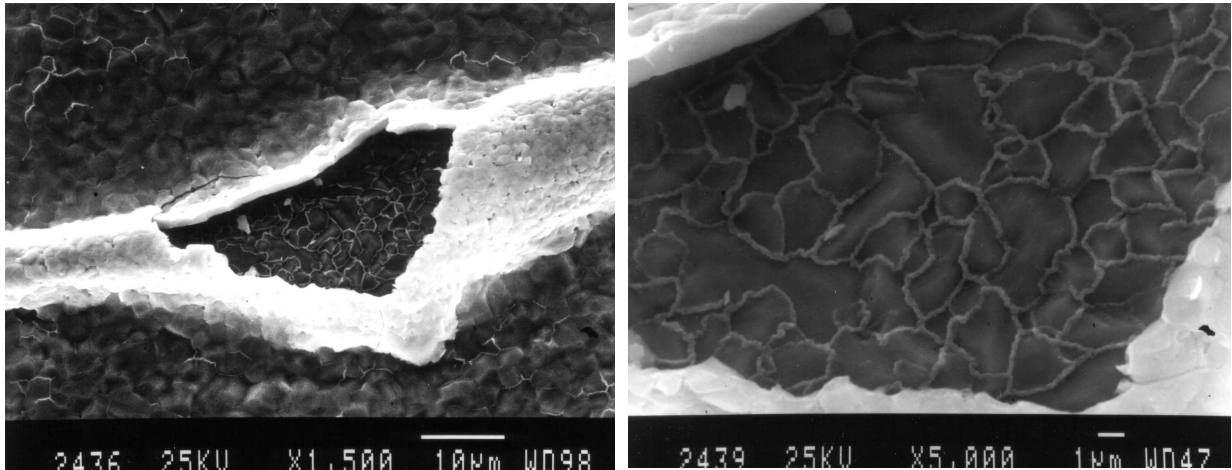
Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Vor-Auslagerung der Rohre unter Teilbefüllung mit Wasser wie erwartet zu einer deutlichen Verschärfung der Korrosionsbedingungen führte und zu einer Initiierung von Lochfraß beitrug. Es waren aber signifikante Unterschiede in Abhängigkeit von der Wasserbeschaffenheit zu konstatieren. Die Vor-Auslagerung der Rohre, die einer nicht sachgerechten, unvollständigen Entleerung einer Kupferinstallation nach der Druckprobe auf einer Baustelle entspricht, scheint bei Einsatz der Kupferrohre im harten Wasser zunächst eine bedeutendere Rolle hinsichtlich einer Vorschädigung zu spielen als dies im enthärteten Wasser der Fall war.

Bei Vor-Auslagerung im *harten* Wasser traten nach 20 Wochen Löcher mit Lochtiefen von bis zu 160 µm auf. Hier ist auffällig, dass diese Löcher erst zu diesem Zeitpunkt auftraten und noch nicht an Proben, die nur 13 Wochen ausgelagert waren. Dieser Befund entspricht anderen Versuchsergebnissen und Erfahrungen aus der Praxis, dass eine Auslagerungszeit unter Teilbefüllung von unter 16 Wochen bei Kupferinstallationen als nicht kritisch anzusehen ist [Cruse u. a., 1985; Becker u. a., 1998]. Festzuhalten ist aber, dass innerhalb der Auslagerungszeit von 13 bis 20 Wochen die Korrosionsgeschwindigkeit erheblich zunahm und lokal zu einer deutlichen Schädigung der Rohre führte. Typisch für die Ausbildung der Deckschichten nach Vor-Auslagerung im harten Wasser waren lokal auftretende massive Malachitpusteln und das Auftreten von Calciumcarbonatkristall-Ansammlungen in Höhe der ehemaligen Dreiphasengrenze. Löcher unter den Malachitpusteln traten ausschließlich im Bereich der WEZ auf, nicht an Oberflächenbereichen außerhalb davon. Ausschlaggebend für die Lochbildung ist offensichtlich die Struktur der thermischen Oxidschicht. Oberflächenbereiche, an denen die Korngrenzen des Kupfers unterhalb einer blasig aufgewölbten Oxidschicht

frei liegen, bilden potentiell Zentren für die Lochkeimbildung. Da die thermische Oxidschicht im Vergleich zur frei liegenden Kupferoberfläche ein positiveres Potential aufweist, und damit die Lokalkathode bildet, geht Kupfer unterhalb der blasig aufgeworfenen Oxidschicht bzw. an der deckschichtfreien Kupferoberfläche verstärkt in Lösung; dieser Bereich bildet somit die Lokalanode.

Im *enthärteten* Wasser konnte der Einfluss der Vor-Auslagerung unter Teilbefüllung auf die Lochinitiierung anhand der Morphologie der Deckschichten nicht so eindeutig nachgewiesen werden, wie im harten Wasser. Nach einer Auslagerungszeit von 20 Wochen konnte zwar ebenfalls eine Lochkeimbildung beobachtet werden, deren Intensität war aber mit Lochtiefen von ca. 10 µm deutlich weniger ausgeprägt als im harten Wasser. Im Vergleich zur Deckschichtbildung im harten Wasser fehlten nach Vor-Auslagerung im enthärteten Wasser die massiven Malachitausfällungen nahezu vollständig, was eine Folge des deutlich geringeren Hydrogencarbonatgehaltes des enthärteten Wassers ( $K_{S\ 4,3} = 2,77\ \text{mmol/l}$ ) sein kann ( $K_{S\ 4,3} = 5,74\ \text{mmol/l}$  im harten Wasser)

Eine Erklärung für die große Streubreite der lokalen Angriffe innerhalb der vier WEZ eines Rohres kann die Beobachtung von Plagemann sein, die er bei Schichtdickenmessungen von Oxidschichten machte [Plagemann, 2001]. Er stellte anhand von rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen an Querschliffen thermisch behandelte Kupferproben fest, dass die aufgewölbten Oxidschichten teilweise geringe Schichtdicken aufwiesen. Dies führte er darauf zurück, dass sich die Oxidschicht frühzeitig während der Wärmebehandlung ablöste. Innerhalb der Aufwölbung konnte sich aufgrund dessen sofort eine neue Oxidschicht bilden, die die Oberfläche vor einem lokalen Angriff schützt (Abbildung 5-24). Prinzipiell sind Defekte in der thermischen Oxidschicht Orte einer bevorzugten lokalen Korrosion des darunter liegenden Metalls. Aber nur bei entsprechender Morphologie, d.h. blasenförmiger Aufwölbung der Oxidschicht mit darunter frei liegender Metalloberfläche bzw. frei liegenden Korngrenzen ist eine Initiierung von Lochfraß wahrscheinlich.

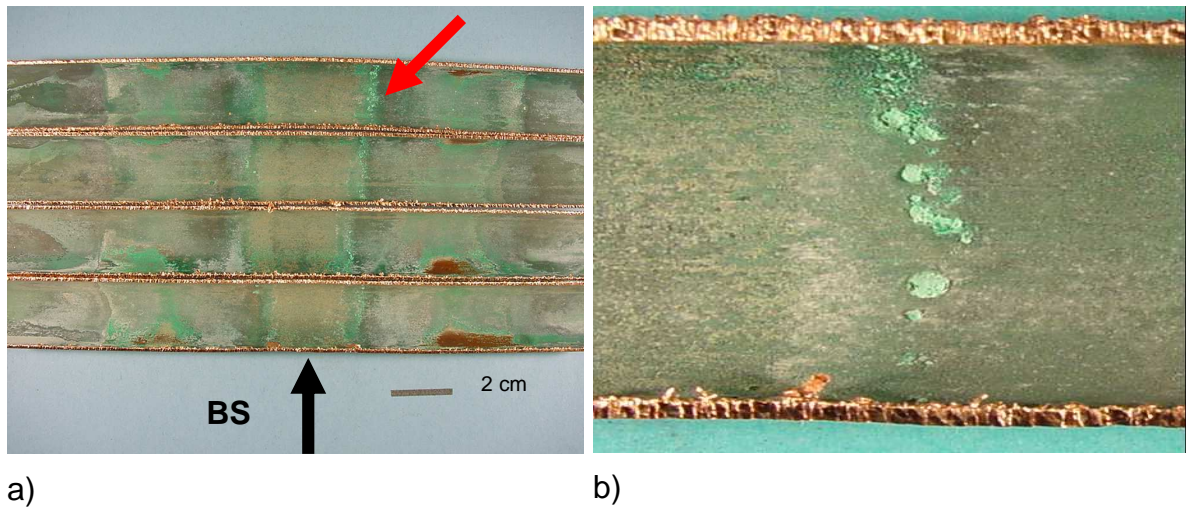


**Abbildung 5-24: Aufgebrochene Aufwölbung der thermischen Oxidschicht mit Bildung einer neuen Oxidschicht innerhalb der Aufwölbung**

### 5.3.3 Einfluss der Wasserbeschaffenheit auf die Oberflächenmorphologie und die Entwicklung der Kupferdeckschichten nach Betrieb der Rohre in den Versuchsanlagen

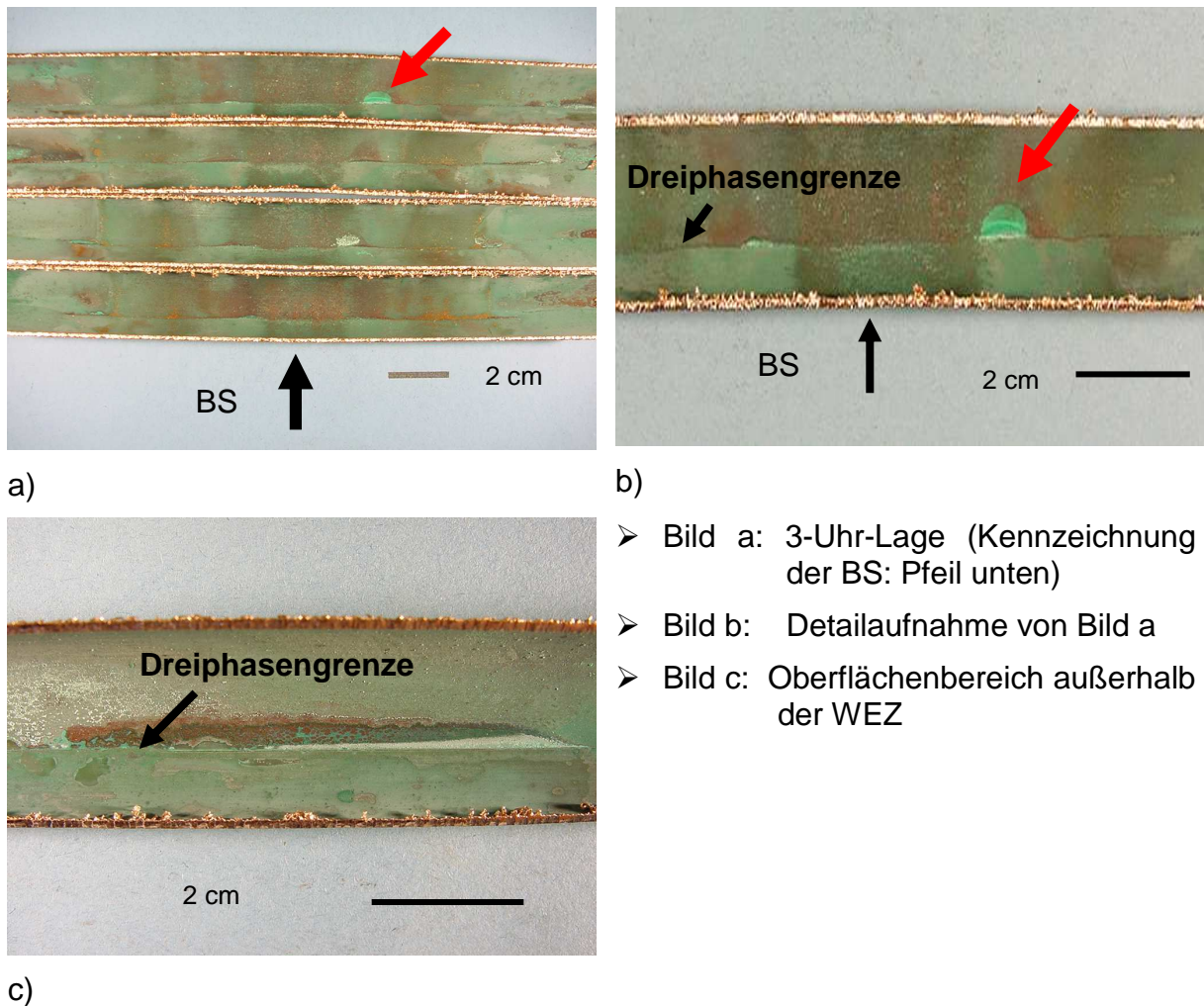
Gemeinsames Merkmal aller Deckschichten – unabhängig von der Wasserbeschaffenheit – war die Neigung zur Ausbildung ungleichmäßiger Strukturen, wie dies aufgrund des Einflusses der Vor-Auslagerung der Kupferrohre unter Teilbefüllung des Wassers auch zu erwarten war. Darüber hinaus zeigten die Deckschichten in Abhängigkeit von den Testwässern charakteristische Erscheinungsformen.

Typisch für die Ausbildung der Kupferdeckschichten im *enthärteten* Wasser (Abbildung 5-25) war ein mit unterschiedlicher Intensität ausgeprägter, ca. 0,5 cm breiter Saum von grünlichen Malachitpusteln rechts und links der BS, die sich in ca. 1 bis 1,5 cm Abstand ausbildeten (Abbildung 5-25a). Diese Malachitpusteln verteilten sich bei einem Großteil der Proben über den gesamten Rohrquerschnitt, also auch bis in den Oberflächenbereich der Einbauposition 12-Uhr-Lage. Das heißt, sie beschränkten sich nicht nur auf den bei Teilbefüllung und Auslagerung ehemals wasserbenetzten und damit vorkorrodieren Bereich bzw. den Oberflächenbereich der „Dreiphasengrenze“ (Abbildung 5-25b).



**Abbildung 5-25: Kupferdeckschicht, enthärtetes Wasser, 3-Uhr-Lage der vier Wärmebehandlungsstellen, Betriebsalter der Proben 49 Wochen (a), Detailaufnahme (b)**

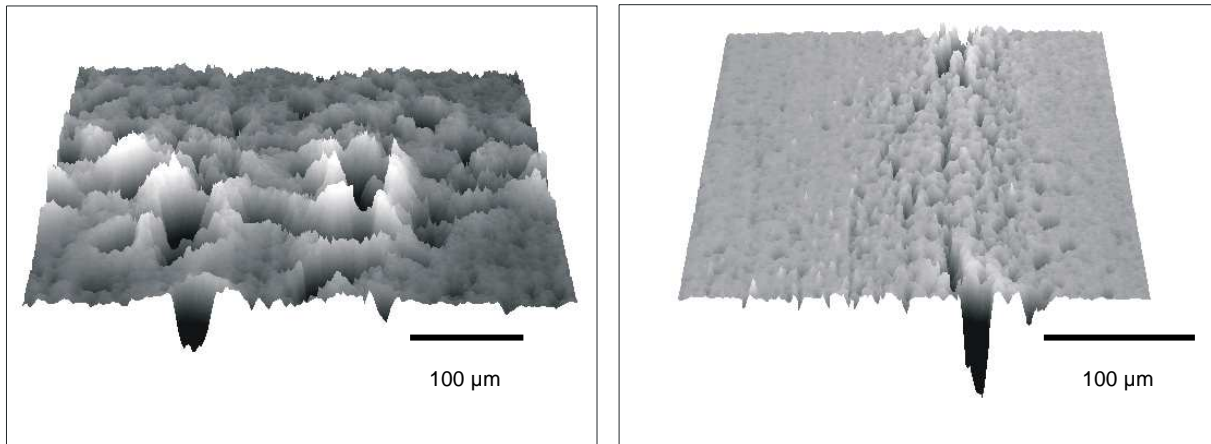
Typisch für die Proben, die mit *harten* Wasser betrieben wurden, waren die unterschiedlich ausgeprägten, teilweise massiven grünen Malachitpusteln in Längsrichtung des Rohrquerschnittes, die ausschließlich im Oberflächenbereich der ehemaligen Dreiphasengrenze lokalisiert waren (Abbildung 5-26), wie dies schon bei den Proben nach Vor-Auslagerung unter Teilbefüllung mit Wasser zu beobachten war. Eine deutliche optische Hervorhebung dieses Bereiches der ehemaligen Dreiphasengrenze fand sich auch an den Rohroberflächen außerhalb der wärmebeeinflussten Zonen (Abbildung 5-26c).



- b)
- Bild a: 3-Uhr-Lage (Kennzeichnung der BS: Pfeil unten)
  - Bild b: Detailaufnahme von Bild a
  - Bild c: Oberflächenbereich außerhalb der WEZ

**Abbildung 5-26: Kupferdeckschicht, hartes Wasser, Betriebsdauer der Rohre in den Versuchsanlagen 49 Wochen**

Nach Abbeizen der Deckschicht und Abtasten der Oberfläche mit dem Perthometer wurden die Unterschiede auf der Werkstoffoberfläche deutlich (Abbildung 5-27). Die Aufnahme der Profile, die längs zur Fließrichtung des Wassers erfolgte, zeigte, dass an der Probe, die im *harten* Wasser eingesetzt war, ausschließlich im Bereich einer Mulde Löcher auftraten (Abbildung 5-27b), außerhalb dieses Bereiches die Oberfläche aber nur geringe Rauigkeiten aufwies. Im Gegensatz dazu war der abgetastete Oberflächenbereich der Probe, die aus dem *enthärteten* Wasser ausgebaut wurde, flächendeckend deutlich aufgeraut und wies eine größere Anzahl von Einzellöchern unterschiedlicher Tiefe auf (Abbildung 5-27a).



a) Enthärtetes Wasser

b) Hartes Wasser

### Abbildung 5-27: Topographische Aufnahme der Kupferoberflächen

#### 5.3.3.1 Zusammenfassung und Diskussion des Einflusses der Wasserbeschaffenheit auf die Oberflächenmorphologie und die Entwicklung der Kupferdeckschichten

Bei einem Vergleich der Morphologie der Kupferoberflächen und der Kupferdeckschichten nach Betrieb im harten bzw. enthärteten Wasser kann konstatiert werden, dass sich die lokalen Korrosionsintensitäten an den Proben nach Betrieb im enthärteten Wasser als Lochkorrosion darstellten, während sie nach Betrieb im harten Wasser überwiegend als Muldenkorrosion charakterisiert werden konnten.

Im *harten* Wasser zeigte sich ein signifikanter Einfluss der Vor-Auslagerung unter Teilbefüllung, da die Mulden, die unterhalb massiver Malachitpusteln lagen, ausschließlich im Bereich der ehemaligen Dreiphasengrenze auftraten. Die große Streubreite der lokalen Angriffe – tiefe Mulden unter massiven Malachitpusteln traten nicht an allen WEZ gleichermaßen intensiv auf – deutet darauf hin, dass tiefe Mulden nur an den Stellen auftraten, die durch die Vor-Auslagerung schon lokal deutlich angegriffen waren. Die Kontur der bei Betrieb der Rohre im harten Wasser auftretenden Mulden war geprägt durch einen unterschiedlichen Grad der Abtragung der Kupferoberfläche, der vom Angriffszentrum aus zum Rand der Mulde in der Regel geringer wurde; d.h., an der Peripherie der Mulde war die Stromdichte gering, so dass eine unbehinderte Ausdehnung des anodischen Angriffes zum Rand der Mulde möglich war und sich somit der Angriff auf ein großes Gebiet verteilen konnte.

Demgegenüber traten nach Betrieb im *enthärteten* Wasser Einzellöcher auf, die in der Regel relativ steile Flanken aufwiesen; d.h., die Stromdichte beschränkte sich auf ein eng begrenztes Gebiet. Ein Vergleich der Intensität des lokalen Angriffes anhand der Lochkontur weist darauf hin, dass bei Vorliegen von Mulden, wie im harten Wasser, weit weniger aktive Angriffsstellen vorliegen als bei Betrieb im enthärteten Wasser. Zwar nahm mit zunehmender Betriebszeit der Rohre im enthärteten Wasser nicht nur die Tiefe, sondern teilweise auch deutlich der Durchmesser der Einzellöcher zu, dies führte aber im wesentlichen zur Ausbildung konzentrischer Ringe; die Kontur der Löcher mit steil abfallenden Flanken blieb aber im Wesentlichen erhalten.

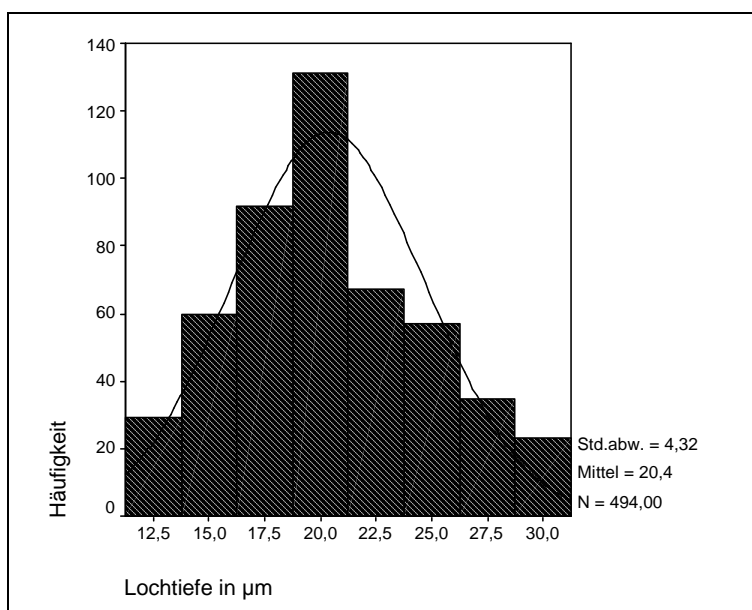
#### **5.3.4 Ergebnisse der Bestimmung der Gesamtzahl der Löcher pro Probe**

Von ca. 300 Halbschalen wurde die Tiefe von im Mittel ca. 350 Löchern pro Probe gemessen. Insgesamt wurde demnach die Tiefe von ca. 100.000 Löchern ermittelt. Die Messungen erfolgten jeweils an einem Oberflächenbereich mit einer Fläche von 2,5 cm<sup>2</sup> pro Halbschale.

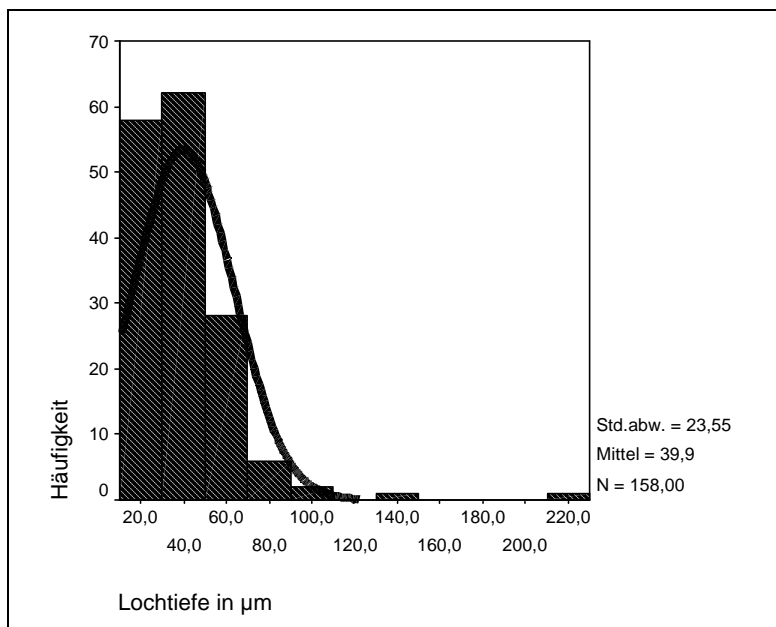
Die Messergebnisse wurden zunächst in Form eines Histogramms aufgetragen und die Verteilungen optisch beurteilt. Es zeigte sich, dass die Messergebnisse unabhängig von der Wasserbeschaffenheit grundsätzlich in zwei typische Verteilungsformen eingeteilt werden konnten, die in Abbildung 5-28 exemplarisch dargestellt sind. Als statistische Kennwerte wurden die Standardabweichung, der Mittelwert und die zugrunde liegende Anzahl der Messwerte N angegeben.

Die Häufigkeitsverteilung des Typs a (Abbildung 5-28a) ist Proben zuzuordnen, die *kein* aktives Lochwachstum aufweisen. D.h., die an diesen Proben auftretende Korrosionsart kann als ungleichmäßige Flächenkorrosion charakterisiert werden, wie sie für harte und mittelharte Wässer, wie sie bei diesen Versuchen eingesetzt wurden, typisch ist. Die Deckschichtbildung in diesen Wässern erfolgt in der Regel durch die Bildung kleiner Löcher, die sich mit zunehmender Betriebszeit mit Kappen aus Malachitpusteln bedecken und dadurch nicht mehr weiter wachsen, sie repassivieren. Neben diesen repassivierten Löchern entstehen neue kleine Löcher, die in der gleichen Weise wachsen und mit zunehmender Betriebszeit wieder repassivieren. Die hierdurch entstehenden Grabenstrukturen treten dabei bevorzugt entlang der Ziehriefen auf. Der arithmetische Mittelwert der Lochtiefen lag bei den innerhalb dieser Untersuchungen durchgeführten Messungen zwischen 20 und

40  $\mu\text{m}$ , die Standardabweichungen lagen zwischen 4 und 11 %. Typisch für diese Proben war auch, dass die maximalen Lochtiefen unterhalb von 100  $\mu\text{m}$  lagen. Die Häufigkeitsverteilung des Typs b (Abbildung 5-28b) ist durch ein bevorzugtes Wachstum einzelner Löcher gekennzeichnet.



Häufigkeitsverteilung Typ a



Häufigkeitsverteilung Typ b mit einzelnen sehr tiefen Löchern

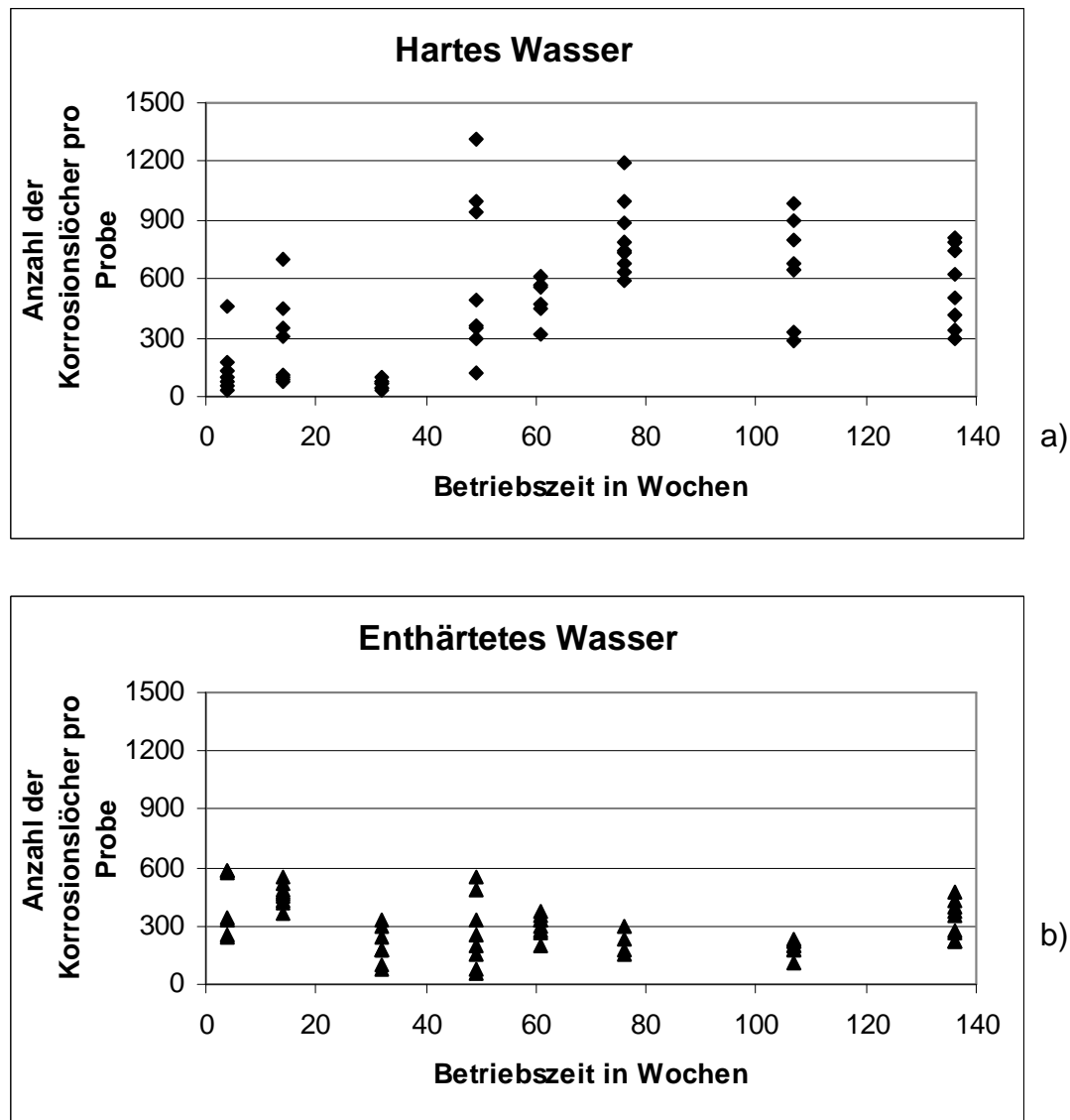
### Abbildung 5-28: Graphische Darstellung typischer Häufigkeitsverteilungen

Bei der weiteren Charakterisierung des Lochwachstums gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten: Entweder es liegt aktiver oder repassivierender Lochfraß vor. Zur



Unterscheidung wurde eine Charakterisierung des Lochwachstums durchgeführt; hierzu wurde die Extremwertstatistik eingesetzt (Kapitel 5.3.6).

Abbildung 5-29 zeigt den zeitlichen Verlauf der Anzahl der Korrosionslöcher pro Probe nach dem Betrieb der Rohre mit hartem (a) und enthärtetem (b) Wasser jeweils ohne Inhibitoren. Der Vergleich zeigt, dass mit zunehmender Betriebszeit der Kupferrohre im *harten* Wasser (Abbildung 5-29a) eine in der Regel größere Zahl von Löchern auftrat, die Loch*dichte* also anstieg. Die Streubreite der Lochzahl pro Probe war relativ groß. Der zeitliche Verlauf der Anzahl der Löcher pro Probe zeigte bei beiden Wässern keine eindeutige Tendenz. Allerdings ist die durchschnittliche Anzahl der Löcher bei den Proben, die im harten Wasser betrieben wurden, größer als bei denen, die mit enthärtetem Wasser beaufschlagt wurden.



**Abbildung 5-29: Zeitliche Entwicklung der Gesamtzahl der Korrosionslöcher pro Probe nach Betrieb im harten (a) und enthärteten (b) Wasser**

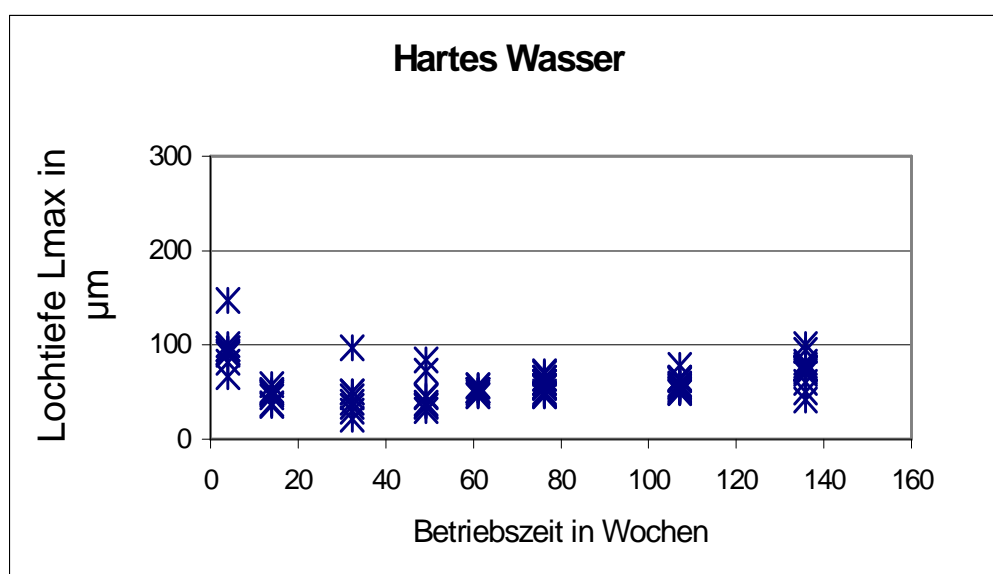
### 5.3.5 Zeitliche Entwicklung der maximalen Lochtiefen

Bei der Bestimmung der maximalen Lochtiefen wurden ca. 550 Proben in die Auswertung einbezogen. Bei 300 Proben ist jeder Datenpunkt das Resultat einer vollständigen Messung der Tiefe von Korrosionslöchern in dem gewählten Bereich,

d.h., es handelt sich um den größten Einzelwert aus jeweils ca. 100 bis 1300 Einzelmesswerten; bei 250 Proben wurde jeweils nur das tiefste Loch bestimmt.

### 5.3.5.1 Zeitliche Entwicklung der maximalen Lochtiefen nach Betrieb im harten und enthärteten Wasser ohne Inhibitoren

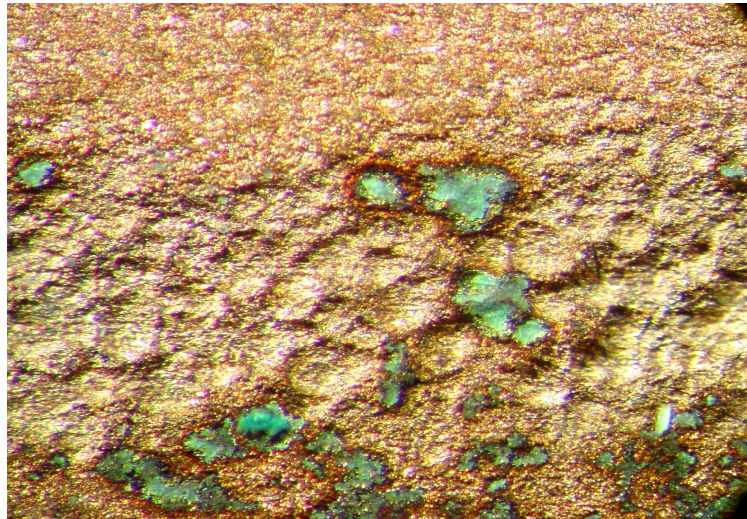
Abbildung 5-30 zeigt die zeitliche Entwicklung der maximalen Lochtiefen  $L_{\max}$  bei Betrieb der Rohre im *harten* Wasser. Die größten Lochtiefen wurden nach 4 Wochen Betriebszeit der Rohre gemessen, anschließend nahmen die Lochtiefen bis zur 60. Betriebswoche ab. Ab der 60. Betriebswoche veränderte sich die Tiefe der Löcher praktisch nicht mehr; auch nach insgesamt ca. 2,5 Jahren Betriebszeit (136 Wochen) blieben die Werte für  $L_{\max}$  unterhalb von  $100\ \mu\text{m}$ . Im harten Wasser spricht die zeitliche Entwicklung der Lochtiefen dafür, dass das Lochwachstum mit zunehmender Betriebsdauer der Rohre stoppt und die Löcher sich nicht weiter vertiefen.



**Abbildung 5-30: Zeitlicher Verlauf der maximalen Lochtiefen, hartes Wasser ohne Inhibitoren**

Betrachtet man die Lochfraßstellen nach Abbeizen unter dem Mikroskop (Abbildung 5-31), so zeigt sich, dass die im harten Wasser auftretenden Mulden aus einer Vielzahl von Löchern bestehen, die sich aneinander reihen. Mit zunehmender Betriebszeit findet nicht ein bevorzugtes Tiefenwachstum der Löcher statt, sondern

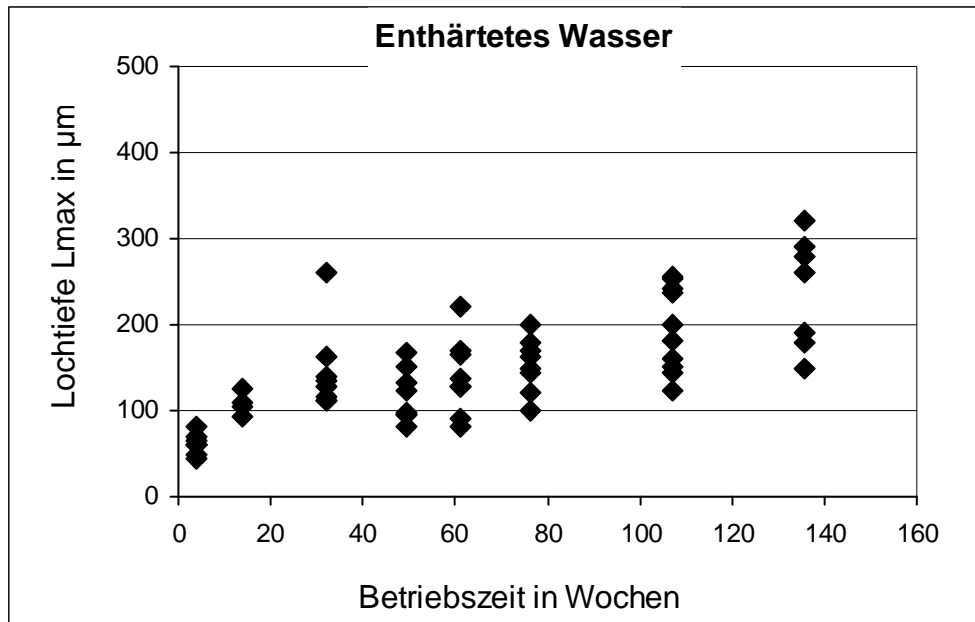
eine Verbreiterung der Mulde durch das Wachsen neuer Löcher am Rande der Mulde. Die Tiefe der Einzellöcher bleibt im Wesentlichen konstant. Typisch für diese Proben ist, dass die Einzellöcher mit einer Malachitschicht, die bis zum Boden der Löcher reicht, abgedeckt sind. Reste dieser Malachitschicht sind zum Teil auch noch nach dem Abbeizen auf der Oberfläche zu erkennen (Abbildung 5-31).



————— 250  $\mu\text{m}$

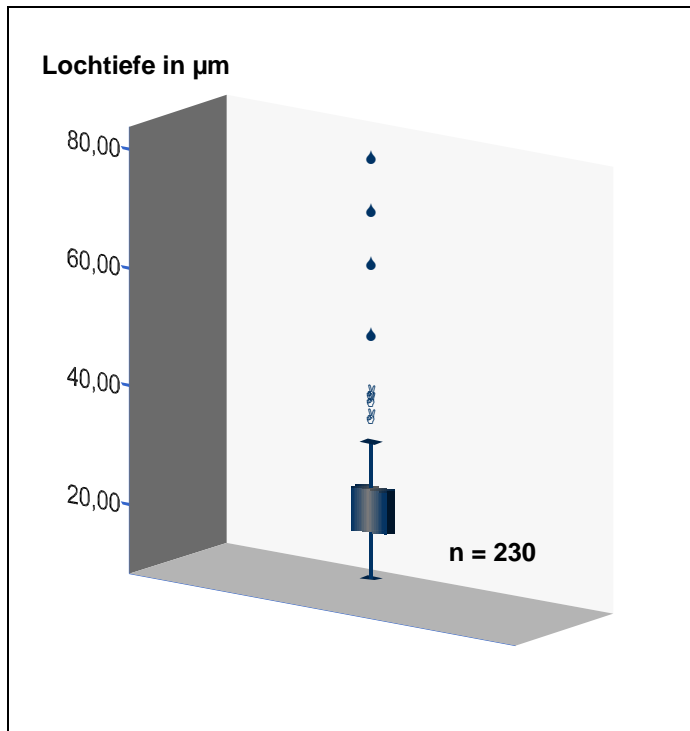
**Abbildung 5-31: Repassivierender Lochfraß, hartes Wasser; Kupferoberfläche nach Abbeizen mit Resten von grünen Malachitpusteln am Lochgrund, Betriebszeit ca. 2 Jahre**

Bei Betrieb der Rohre im *enthärteten* Wasser ohne Inhibitor zeigte sich mit zunehmender Betriebszeit eine signifikante Zunahme der maximalen Lochtiefen, d.h., es lag offensichtlich aktiver Lochfraß vor (Abbildung 5-32).

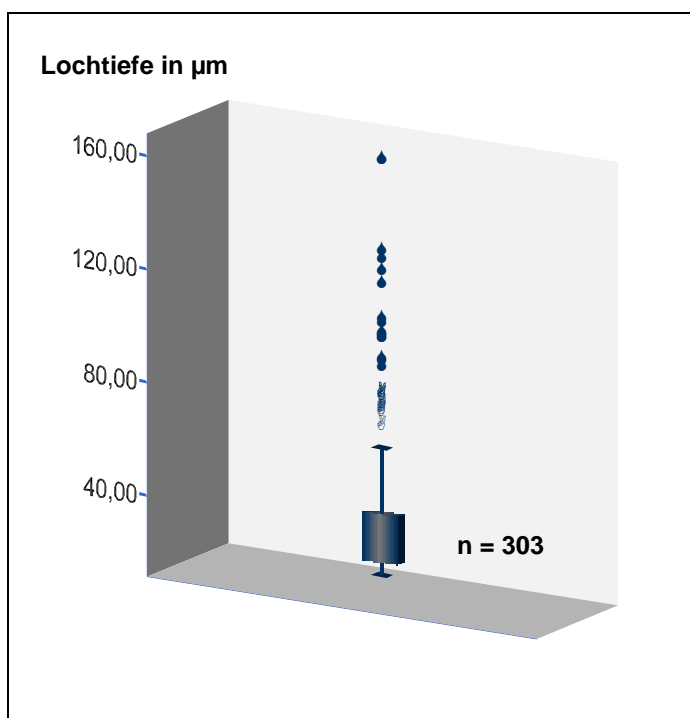


**Abbildung 5-32: Zeitliche Entwicklung der maximalen Lochtiefen, enthärtetes Wasser ohne Inhibitoren**

Mit der Betriebszeit nahm nicht nur die maximale Lochtiefe zu, sondern auch die Anzahl der bevorzugt wachsenden Löcher bzw. Lochgruppen. Dies wird verdeutlicht durch die graphische Darstellung der Verteilung der Gesamtzahl der Löcher, die in Abbildung 5-33 als Boxplot exemplarisch dargestellt ist. Die Box umfasst jeweils das 1. bis 3. Quartil der Messwerte, zusätzlich wurden der niedrigste und größte Wert als Federbalken eingetragen, wobei es sich allerdings bei dem größten Wert nicht um die tatsächlich gemessene maximale Lochtiefe handelt, wenn diese als Ausreißer oder Extremwert charakterisiert werden kann. *Ausreißer*, die anderthalb Boxenlängen außerhalb liegen, wurden als Kreis gekennzeichnet, *Extremwerte*, die mehr als drei Boxenlängen außerhalb liegen, als Sterne. In diesem Beispiel nahm mit der Betriebszeit nicht nur die Anzahl der Ausreißer und Extremwerte zu, sondern auch deren Tiefe: Von der 4. bis zur 76. Betriebswoche stieg die Tiefe der Ausreißer und Extremwerte um das Doppelte.



a) Betriebsdauer der Rohrprobe 4 Wochen (Gesamtzahl der ausgewerteten Lochtiefen  $n = 230$ , Ausreißer  $> 40 \mu\text{m}$ , Extremwerte  $> 50 \mu\text{m}$ )



b) Betriebsdauer der Rohrprobe 76 Wochen (Gesamtzahl der ausgewerteten Lochtiefen  $n = 303$ , Ausreißer  $> 70 \mu\text{m}$ , Extremwerte  $> 90 \mu\text{m}$ )

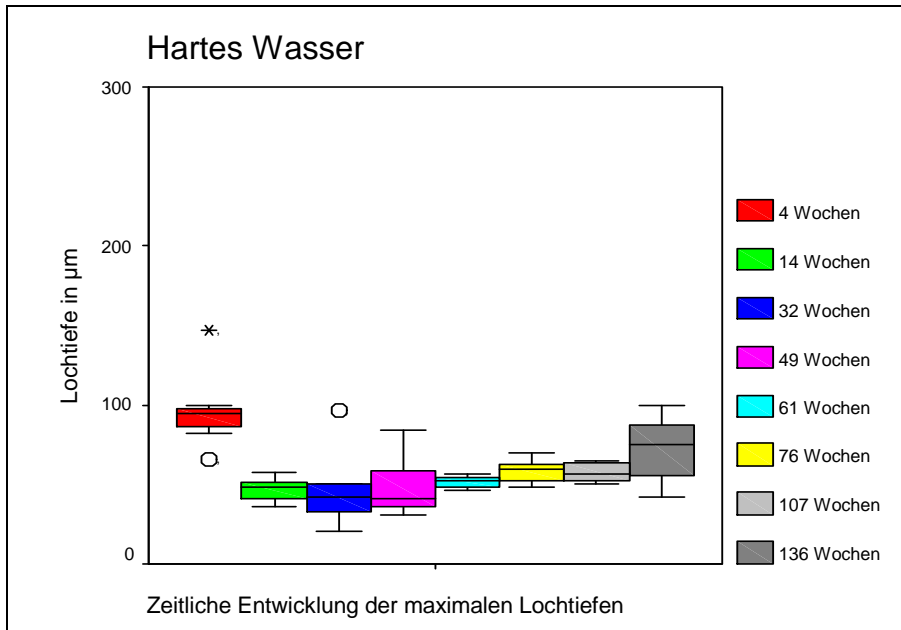
**Abbildung 5-33: Boxplot mit Ausreißern (o) und Extremwerten (\*)**

Zum besseren Vergleich der unterschiedlichen Entwicklung der Tiefe der maximalen Löcher  $L_{\max}$  in den mit hartem und enthärtetem Wasser (ohne Inhibitoren) betriebenen Proben, wurden die maximalen Lochtiefen in Abbildung 5-34 in Abhängigkeit von den jeweiligen Betriebszeiten als gruppierte Boxplots dargestellt. In den Boxen wurde die Lage des Median jeweils als vertikale Linie gekennzeichnet, die Federbalken, die jeweils den Minimal- bzw. Maximalwert markieren, zeigen die Spannweite der Maximaltiefen  $L_{\max}$ . Der Median ist definitionsgemäß derjenige Wert, unterhalb und oberhalb dessen jeweils 50 % der ihrer Größe nach geordneten Messwerte liegen.

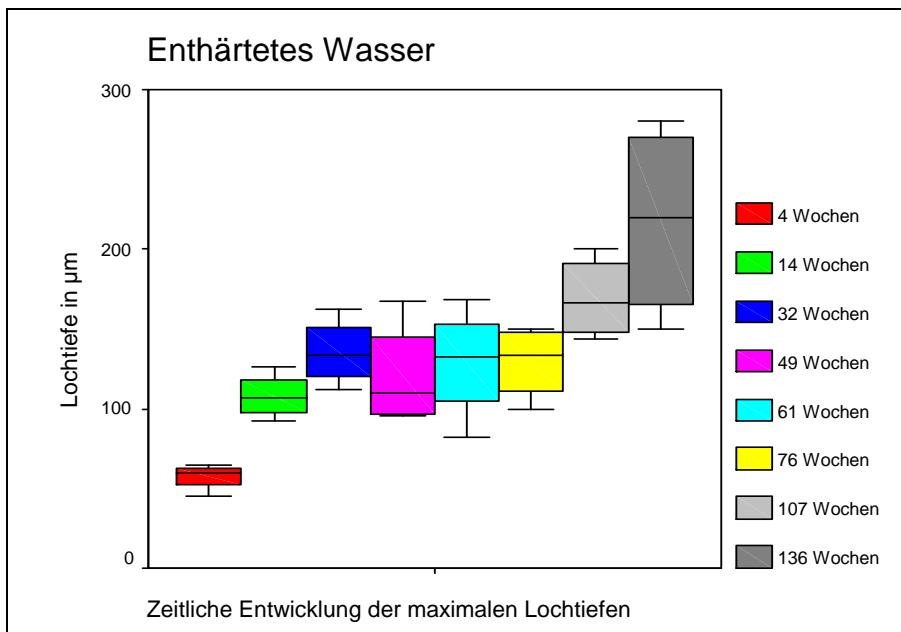
Im *harten* Wasser (Abbildung 5-34a) war die relative Spannweite der Werte größer als bei Betrieb im *enthärteten* Wasser (Abbildung 5-34b). Mit zunehmender Betriebszeit stiegen die maximalen Lochtiefen im harten Wasser zwar an, aber der Anstieg war nicht signifikant. Bei dieser Darstellung wird deutlich, dass auch zum Ende der Untersuchungen Lochtiefen von ca. 100  $\mu\text{m}$  nicht überschritten wurden.

Bei Betrieb der Rohre im *enthärteten* Wasser wurde eine deutliche Zunahme der maximalen Lochtiefen insbesondere in den ersten 32 Wochen beobachtet. Im Zeitraum von der 32. bis 76. Woche blieben die Lochtiefen im Wesentlichen konstant, eine signifikante Zunahme wurde wieder ab der 107 Betriebswoche gemessen. Nach 14 Wochen lagen die maximalen Lochtiefen bei Betrieb der Rohre im *enthärteten* Wasser bereits über 100  $\mu\text{m}$ , also der Tiefe, die im *harten* Wasser maximal erreicht wurde.

Zusammenfassend kann konstatiert werden: Bei Betrieb der Rohre im *harten* Wasser wurde direkt nach Inbetriebnahme ein aktives Lochwachstum beobachtet. Mit zunehmender Betriebszeit nahm die Tiefe der Löcher jedoch nur noch geringfügig zu. Das Lochwachstum war offensichtlich gehemmt. Bei Betrieb der Rohre im *enthärteten* Wasser lag aktiver Lochfraß vor, der sich durch ein deutliches Lochwachstum bis zum Ende der Versuche zeigte.



a)



b)

**Abbildung 5-34: Vergleich der zeitlichen Entwicklung der maximalen Lochtiefen in Abhängigkeit von der Wasserbeschaffenheit, dargestellt als gruppierte Boxplots**

### 5.3.5.2 Einfluss der Inhibitoren auf die zeitliche Entwicklung der maximalen Lochtiefen

Abbildung 5-35a-c zeigt eine Gegenüberstellung der zeitlichen Entwicklung der maximalen Lochtiefen bei Einsatz der Rohre im *harten* Wasser mit verschiedenen

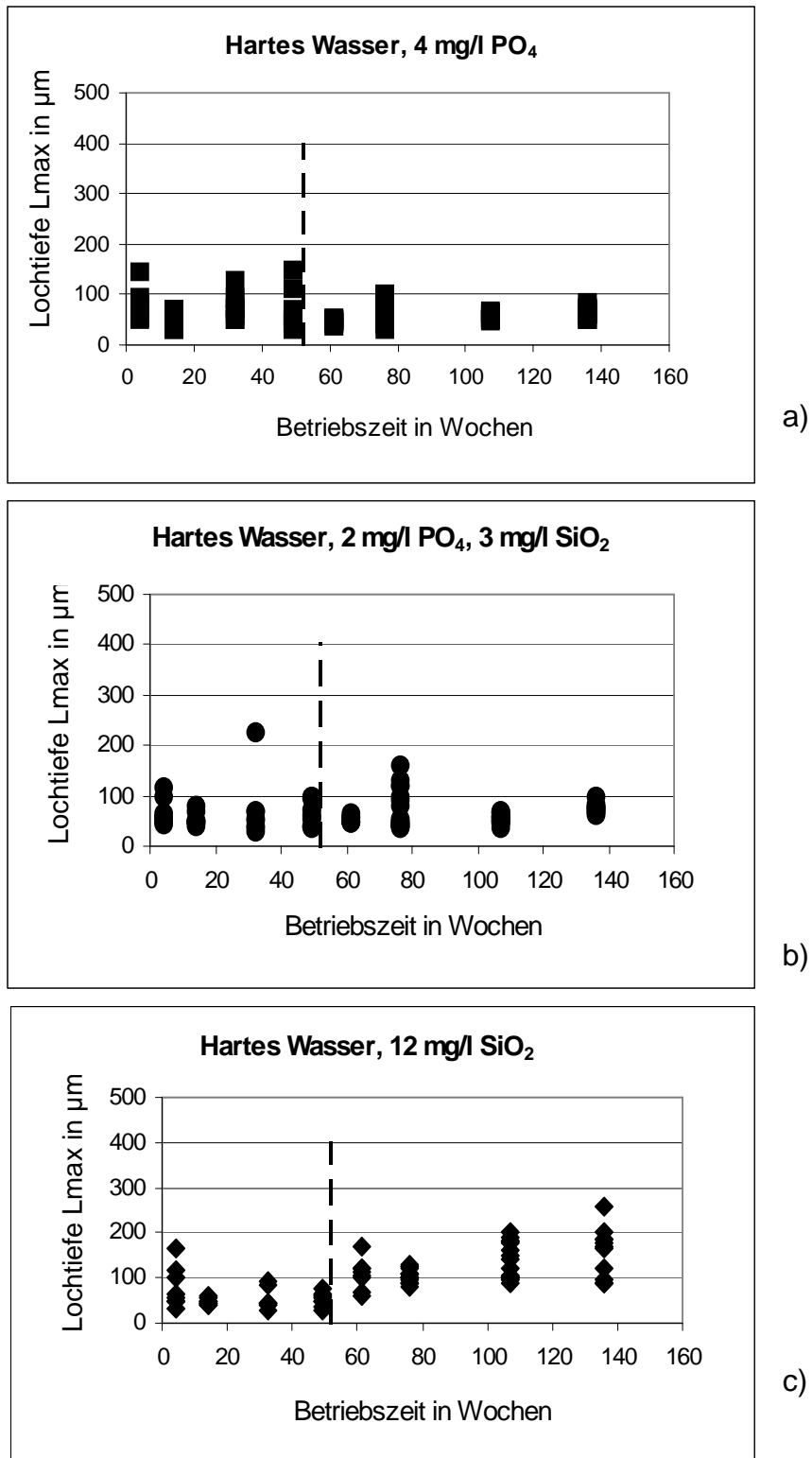


Inhibitoren. Der Zeitpunkt der Wasserumstellung durch Inbetriebnahme der Inhibitor dosierung wurde in den Grafiken jeweils durch eine senkrechte, gestrichelte Linie gekennzeichnet. Bis zur Inbetriebnahme der Inhibitor dosierung wurden die Kupferrohre jeweils ca. 1 Jahr mit unbehandeltem Wasser betrieben. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Flächenkorrosion zeigen, dass sich nach diesem Zeitraum hinsichtlich des Bildungs- und Auflösungsverhaltens der Kupferdeckschichten quasistationäre Zustände eingestellt haben und sich die Struktur der Deckschicht nicht mehr signifikant ändert.

Betrachtet man die Entwicklung nach Zusatz des reinen *Phosphat*-Inhibitors (Abbildung 5-35a), so lagen die maximalen Lochtiefen mit zunehmender Betriebszeit ebenso wie im Wasser ohne Inhibitor unterhalb von 100 µm. Im Unterschied zu der Entwicklung im Wasser ohne Inhibitor stiegen die Lochtiefen bis zum Ende des Versuchszeitraums nicht an.

Eine vergleichbare Entwicklung zeigte sich bei Zusatz des Mischinhibitors aus *Phosphat/Silikat* (Abbildung 5-35b). Der deutliche Anstieg der Lochtiefen bei dem Ausbaudatum 76. Woche mit maximalen Lochtiefen, die zum Teil deutlich über 100 µm lagen, wurde bei Einsatz des reinen Phosphatinhibitors allerdings nicht beobachtet. Mit zunehmender Betriebszeit lagen aber auch bei den Proben aus dieser Versuchsanlage die maximalen Lochtiefen bei maximal 100 µm; insgesamt ist die zeitliche Entwicklung der maximalen Lochtiefen mit der Entwicklung im Wasser ohne Inhibitor vergleichbar (Abbildung 5-30).

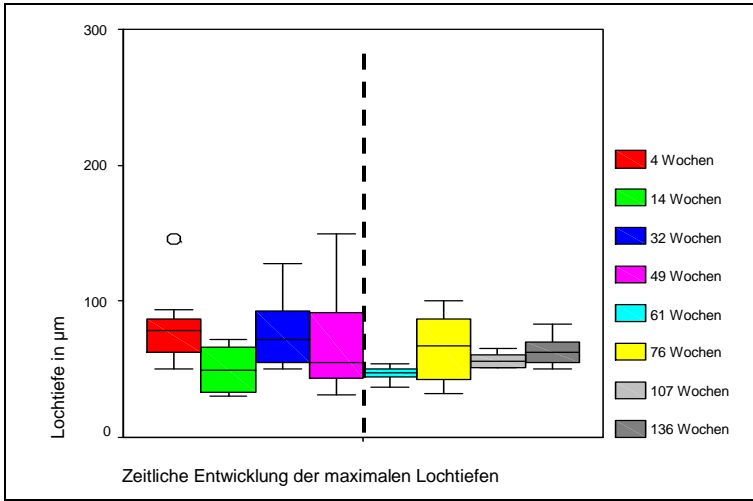
Ein anderes Verhalten zeigten die Proben bei Zusatz des reinen *Silikat*-Inhibitors zum harten Wasser (Abbildung 5-35c). Mit zunehmender Betriebszeit stiegen die maximalen Lochtiefen signifikant an. Nach 76 Betriebswochen lagen nahezu alle maximalen Lochtiefen bei Werten >100 µm. Am Ende der Versuchszeit wurden maximale Tiefen von 250 µm erreicht. Insofern ist beim Einsatz dieses Inhibitors von einer Stabilisierung des Lochwachstums zu sprechen.



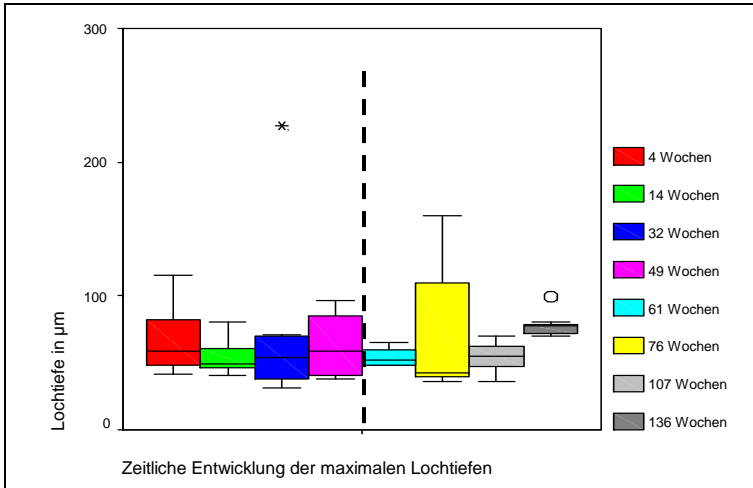
**Abbildung 5-35: Zeitliche Entwicklung der maximalen Lochtiefen, hartes Wasser, Einsatz verschiedener Inhibitoren**

Deutlicher zeigen sich die Unterschiede in der zeitlichen Entwicklung des Lochwachstums in Abhängigkeit von der Art des Inhibitors beim Vergleich der Verteilung der maximalen Lochtiefen, dargestellt als gruppierter Boxplot (Abbildung 5-36a-c). Die Darstellung zeigt, dass die Inhibitoren zu einem Zeitpunkt zugesetzt wurden, als die Ausgangsbedingungen in den drei Versuchsanlagen (und in der Versuchsanlage, die mit hartem Wasser ohne Inhibitor betrieben wurde (Abbildung 5-34a)) vergleichbar waren. Der reine *Phosphat*-Inhibitor (Abbildung 5-36a) führte dann zu einer deutlichen Hemmung des Lochwachstums, was sich an den nahezu konstanten maximalen Lochtiefen und der geringen Streubreite der Werte zeigt. Der Zusatz des Misch-inhibitors aus *Phosphat/Silikat* (Abbildung 5-36b) führte im ersten halben Jahr zu einer signifikanten Aktivierung des Lochwachstums (siehe die Messergebnisse der Proben, die nach 76 Betriebswochen ausgebaut wurden). Dieser Trend setzte sich jedoch nicht fort; mit zunehmender Betriebszeit war die Entwicklung mit der im Wasser ohne Inhibitor vergleichbar (Abbildung 5-30), so dass von diesem Zeitpunkt an auch hier von einer Hemmung des Lochwachstums zu sprechen ist. Die Aktivierung des Lochwachstums innerhalb der ersten 12 Wochen nach Inbetriebnahme der Dosierung des reinen *Silikat*-Inhibitors und die nachfolgende Stabilisierung aktiven Wachstums wird durch die Auftragung als Boxplot besonders deutlich (Abbildung 5-36c).

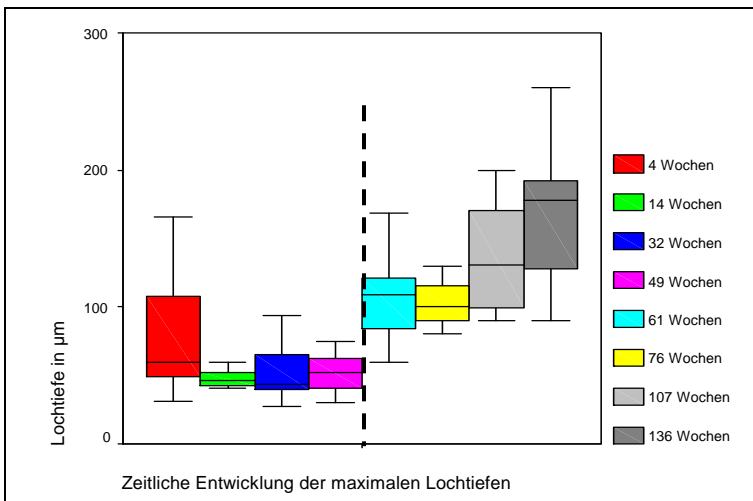
Untersuchungsergebnisse - Darstellung und Diskussion



a) 4 mg/l  $\text{PO}_4$



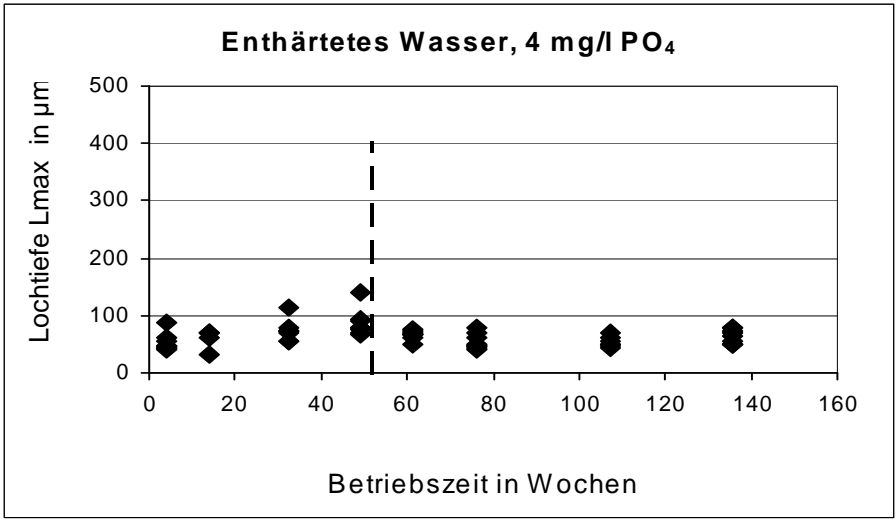
b) 2 mg/l  $\text{PO}_4$  / 3 mg/l  $\text{SiO}_2$



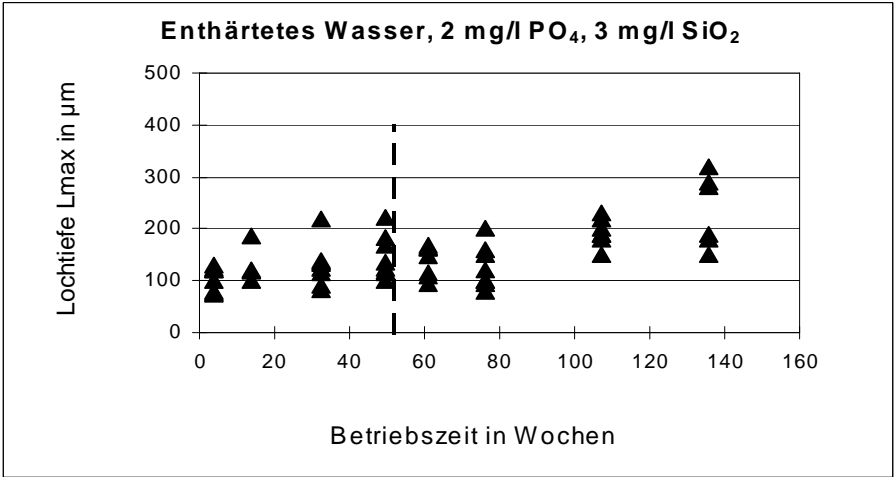
c) 12 mg/l  $\text{SiO}_2$

**Abbildung 5-36: Vergleich der zeitlichen Entwicklung der maximalen Lochtiefen bei Betrieb im harten Wasser in Abhängigkeit von der Art des Inhibitors, dargestellt als gruppierte Boxplots**

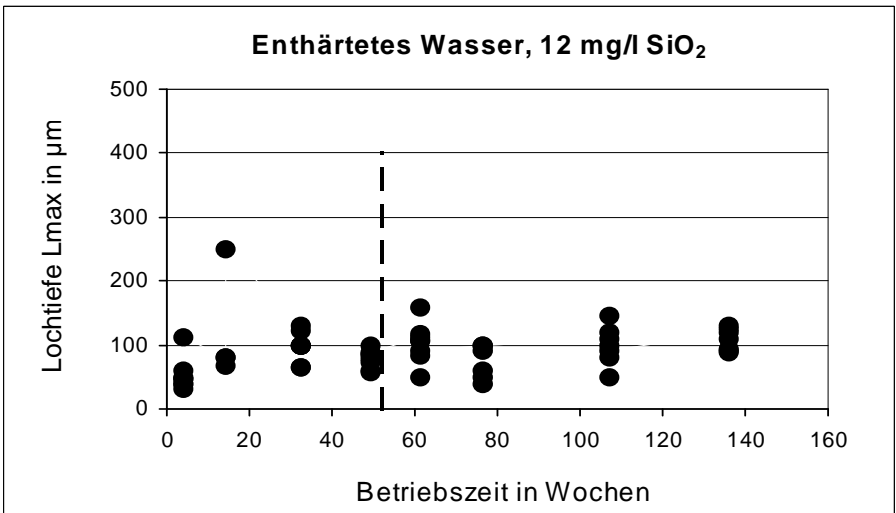
Abbildung 5-37a-c enthält eine Gegenüberstellung der zeitlichen Entwicklung der maximalen Lochtiefen bei Einsatz der Kupferrohre im *enthärteten* Wasser in Abhängigkeit von der Art des eingesetzten Inhibitors. Bis zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme der Dosierung wurden die Kupferrohre ca. 1 Jahr im enthärteten Wasser ohne Inhibitor betrieben. Nach Zusatz des reinen *Phosphat*-Inhibitors (Abbildung 5-37a) blieben die Lochtiefen im Wesentlichen unverändert und lagen bis zum Ende der Untersuchungen nach ca. 2,5 Jahren in der Regel unterhalb von 100  $\mu\text{m}$ . Bei Zusatz des Mischinhibitors aus *Phosphat/Silikat* (Abbildung 5-37b) stiegen die maximalen Lochtiefen mit zunehmender Betriebszeit an. Die zeitliche Entwicklung ist vergleichbar mit den Proben, die über den gesamten Versuchszeitraum mit enthärtetem Wasser *ohne* Inhibitor betrieben wurden (Abbildung 5-32). Nach dem Zusatz des reinen *Silikat*-Inhibitors (Abbildung 5-37c) blieben die Lochtiefen im wesentlichen über ein halbes Jahr konstant und lagen in der gleichen Größenordnung wie bei Betrieb mit dem Wasser ohne Inhibitor. Nach 107 Wochen nahm allerdings der Anteil der Proben zu, bei denen maximale Lochtiefen zwischen 100 und 150  $\mu\text{m}$  gemessen wurden. Am Ende der Versuche lagen über 90 % der tiefsten Löcher über 100  $\mu\text{m}$ .



a)



b)

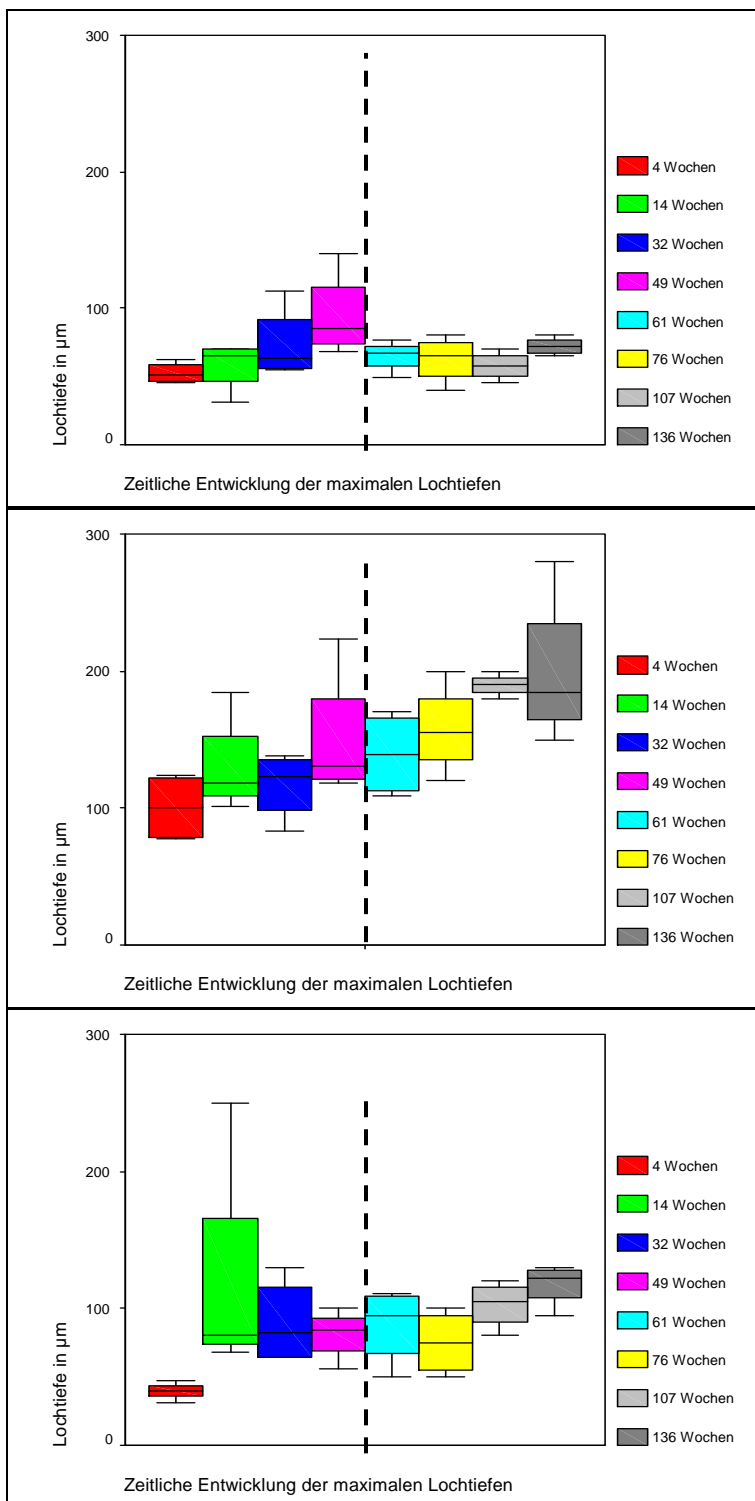


c)

**Abbildung 5-37: Zeitliche Entwicklung der maximalen Lochtiefen, enthärtetes Wasser mit Inhibitorzusatz**

Die Auftragung der Verteilung der maximalen Lochtiefen in Form eines gruppierten Boxplots verdeutlicht die Unterschiede der Wirkung der 3 Inhibitoren etwas besser (Abbildung 5-38). Die Proben aus den Anlagen, die auf *Phosphat-* bzw. *Phosphat/Silikat*-behandeltes Wasser umgestellt wurden, zeigen in der Zeit davor (Betrieb der Rohre über 1 Jahr im unbehandelten enthärteten Wasser) ein vergleichbares Verhalten (vergleiche Abbildung 5-38a und Abbildung 5-38b). Die Lochtiefen stiegen bis zum Einsatz der Inhibitoren an, allerdings ist zu beachten, dass das Niveau der Lochtiefen bei den Proben aus der Versuchsanlage, deren Wasser auf den Mischinhibitor umgestellt wurde (Abbildung 5-38b), deutlich höher lag und dem Verhalten der Proben vergleichbar war, die ausschließlich mit unbehandeltem Wasser betrieben wurden (Abbildung 5-34b).

Ein etwas anderes Verhalten zeigten die Proben, denen nach 1 Jahr der reine *Silikat*-Inhibitor zugesetzt wurde (Abbildung 5-38c). Innerhalb der ersten 14 Betriebswochen im enthärteten Wasser *ohne* Inhibitor nahm die Lochtiefe signifikant zu, was auf eine hohe Lochwachstumsgeschwindigkeit schließen lässt. Im Gegensatz zur Entwicklung der Proben in den anderen Versuchsanlagen wurden innerhalb des nächsten halben Jahres Lochtiefen gemessen, die signifikant unterhalb derjenigen lagen, die nach 14 Wochen Betriebszeit gemessen wurden. Die Größenordnung der Lochtiefen ist aber mit der vergleichbar, die an Proben gemessen wurden, die zum gleichen Zeitpunkt aus der Versuchsanlage ausgebaut wurden, deren Wasser später auf den Phosphat-Inhibitor umgestellt wurde (Abbildung 5-38a). Nach Inbetriebnahme der Silikatdosierung blieben die Lochtiefen weiterhin über einen Zeitraum von einem halben Jahr nahezu konstant auf diesem Niveau. Mit zunehmender Betriebsdauer war jedoch wieder ein Anstieg der Lochtiefen zu verzeichnen, wobei ab 107 Wochen die Lochtiefen deutlich oberhalb derjenigen lagen, die an den Proben gemessen wurden, die mit dem Wasser beaufschlagt wurden, dem ein reiner Phosphat-Inhibitor zugesetzt wurde (Abbildung 5-38a).



**Abbildung 5-38: Vergleich der zeitlichen Entwicklung der maximalen Lochtiefen bei Betrieb im *enthärteten* Wasser in Abhängigkeit von der Art des Inhibitors, dargestellt als gruppierter Boxplot**



Zusammenfassend kann hinsichtlich des Einflusses der *Inhibitoren* auf das Lochtiefenwachstum folgendes festgestellt werden:

Im *harten* Wasser führte der Einsatz des reinen *Phosphat*-Inhibitors innerhalb von 2,5 Monaten zu einer ausgeprägten Hemmung des Lochwachstums, die sich durch relativ konstante Lochtiefen bis zum Ende der Versuche äußerte. Der Einsatz von *Phosphat/Silikat* zum harten Wasser scheint erst mittelfristig zu einer Hemmung des Lochwachstums zu führen, denn innerhalb des ersten halben Jahres nach Beginn der Dosierung war eine Aktivierung des Wachstums festzustellen, wobei allerdings die maximalen Lochtiefen deutlich unterhalb derjenigen lagen, die im enthärteten Wasser *ohne* Inhibitor und bei Einsatz des reinen Silikat-Inhibitors gemessen wurden. Der reine *Silikat*-Inhibitor führte im harten Wasser zu einer deutlichen Stabilisierung des Lochwachstums, was sich in einer signifikanten Zunahme der Lochtiefen bis zum Ende der Versuche zeigte.

Im *enthärteten* Wasser führte der Zusatz des reinen *Phosphat*-Inhibitors zu einer signifikanten Hemmung des Lochwachstums, was sich an der Konstanz der Lochtiefen auf einem deutlich niedrigeren Niveau äußerte, wenn man die Entwicklung aller anderen Proben, die in den enthärteten Wässern (mit und ohne Inhibitor) betrieben wurden, hiermit vergleicht. Die Entwicklung der Lochtiefen nach Zusatz von *Phosphat/Silikat* erfolgte analog der Entwicklung der Proben, die mit dem enthärteten Wasser *ohne* Inhibitor beaufschlagt wurden und unterschied sich damit ebenfalls deutlich von dem Einfluss, den der *Phosphat/Silikat*-Inhibitor im harten Wasser ausübte. Die Wirkung des reinen *Silikats* ist als indifferent zu bezeichnen. Direkt nach Inbetriebnahme blieben die Lochtiefen im Wesentlichen auf einem konstanten Niveau, so dass zunächst von einem instabilen Wachstum der Löcher auszugehen ist. Mit zunehmender Betriebsdauer trat dann eine Aktivierung des Lochwachstums ein, die sich in dem Zeitraum von 107 bis 136 Wochen als stabiles Wachstum zeigte. Das Niveau der Lochtiefen war aber am Ende der Untersuchungen noch deutlich unterhalb dessen, was in dem enthärteten Wasser *ohne* Inhibitor bzw. nach Zusatz von *Phosphat/Silikat* gemessen wurde. Die deutliche Stabilisierung des Lochwachstums, wie dies bei Zusatz des Silikat-Inhibitors zum harten Wasser beobachtet wurde, konnte im enthärteten Wasser nicht nachgewiesen werden.

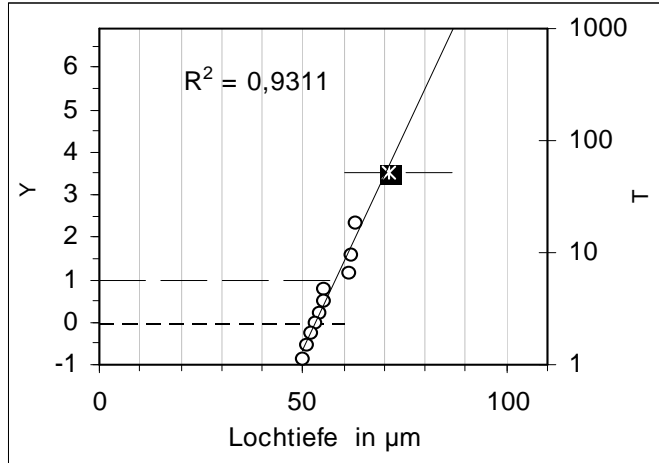
### 5.3.6 Ergebnisse der Extremwertstatistik

Vergleicht man die *tatsächlich gemessene Lochtiefe*  $L_{\max}$  mit der *statistisch nach GUMBEL bestimmten maximalen Lochtiefe*  $L_{\max\text{stat}}$ , so können grundsätzlich drei Fälle unterschieden werden (Abbildung 5-39):

- a) Die Verteilung der Tiefe der Korrosionslöcher kann sehr gut mit einer linearen Regression angepasst werden und  $L_{\max}$  entspricht dem statistisch bestimmten Maximalwert  $L_{\max\text{stat}}$ . Alle Löcher wachsen nach dem gleichen Lochtiefenverteilungsgesetz (Abbildung 5-39a).
- b) Das tiefste Loch  $L_{\max}$  ist kleiner als der statistisch bestimmte Maximalwert  $L_{\max\text{stat}}$ . Das Lochwachstum bricht bei einer bestimmten Tiefe ab (Abbildung 5-39b).
- c) Das tiefste Loch  $L_{\max}$  ist größer als der statistisch bestimmte Maximalwert  $L_{\max\text{stat}}$ . Das Lochtiefenwachstum konzentriert sich auf ein einzelnes Loch bzw. auf eine Lochgruppe (Abbildung 5-39c).

Der Wert von  $L_{\max\text{stat}}$  entspricht in den Diagrammen jeweils dem Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der vertikalen gestrichelten Linie; die Lage von  $L_{\max}$  entspricht dem Viereck auf der vertikalen Linie. Zusätzlich wurde im Diagramm das Bestimmtheitsmaß ( $r^2$ ) der Regressionsgeraden angegeben.

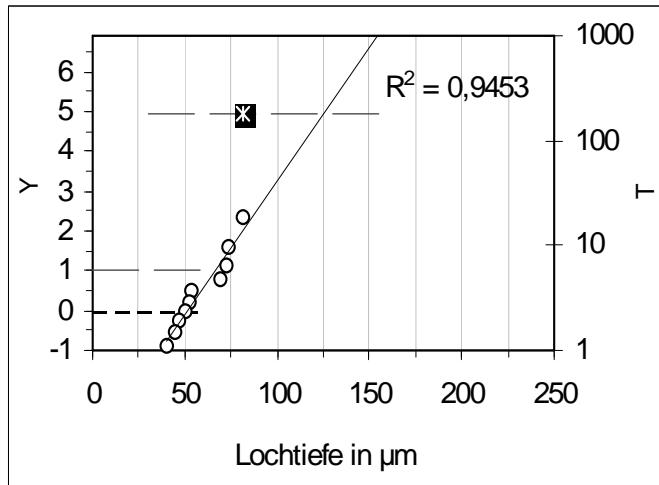
In Abbildung 5-39a liegen alle Lochtiefen annähernd auf der Regressionsgeraden, der aus dem Bestimmtheitsmaß berechnete Korrelationskoeffizient  $r = 0,96$  zeigt an, dass die Verteilung durch eine lineare Regression sehr gut beschrieben wird. Die gemessene maximale Lochtiefe  $L_{\max}$  und die aus der Verteilung bestimmte maximale Lochtiefe  $L_{\max\text{stat}}$  stimmen überein, d.h., alle Löcher wachsen nach dem gleichen Lochwachstumsgesetz. Die maximale Tiefe von 71  $\mu\text{m}$  wurde im vorliegenden Fall nach einer Betriebsdauer der Rohrprobe im harten Wasser ohne Inhibitor von 107 Wochen bestimmt, d.h., die Lochwachstumsgeschwindigkeit ist zu diesem Zeitpunkt so langsam, dass das Schadensrisiko als gering zu bezeichnen ist.



$$L_{\max} = 71 \mu\text{m}$$

$$L_{\max\text{stat}} = 71 \mu\text{m}$$

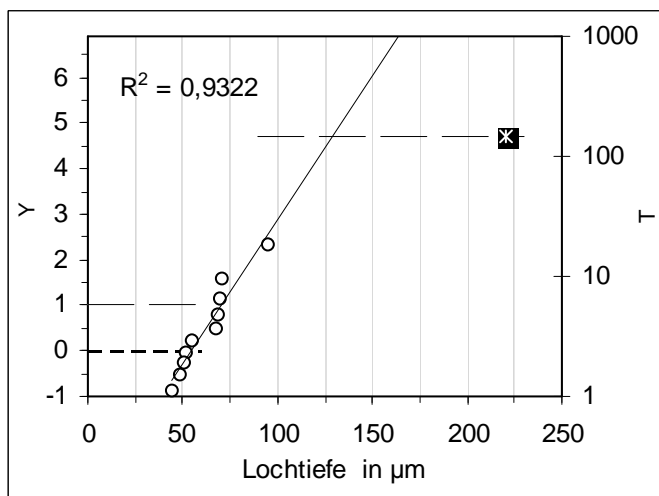
a) Typ a:  $L_{\max} = L_{\max\text{stat}}$



$$L_{\max} = 80 \mu\text{m}$$

$$L_{\max\text{stat}} = 125 \mu\text{m}$$

b) Typ b:  $L_{\max} < L_{\max\text{stat}}$



$$L_{\max} = 220 \mu\text{m}$$

$$L_{\max\text{stat}} = 127 \mu\text{m}$$

c) Typ c:  $L_{\max} > L_{\max\text{stat}}$

Abbildung 5-39: Lochtiefenverteilung nach Gumbel

Abbildung 5-39b zeigt ein Beispiel für eine Verteilung des Typs b. Die statistisch ermittelte Lochtiefe  $L_{\max\text{stat}}$  ist deutlich größer als der real gemessene Wert  $L_{\max}$ . Das Lochwachstum erfolgt also bei dieser Probe langsamer als aus der Verteilung ermittelt wird. Dieses Verhalten ist auf eine beginnende Hemmung der Lochwachstumsgeschwindigkeit zurückzuführen.

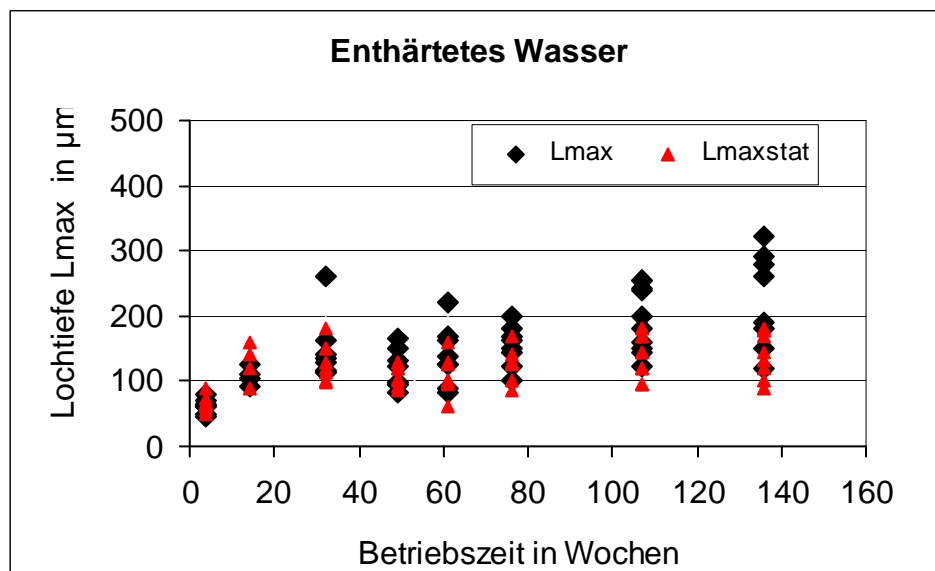
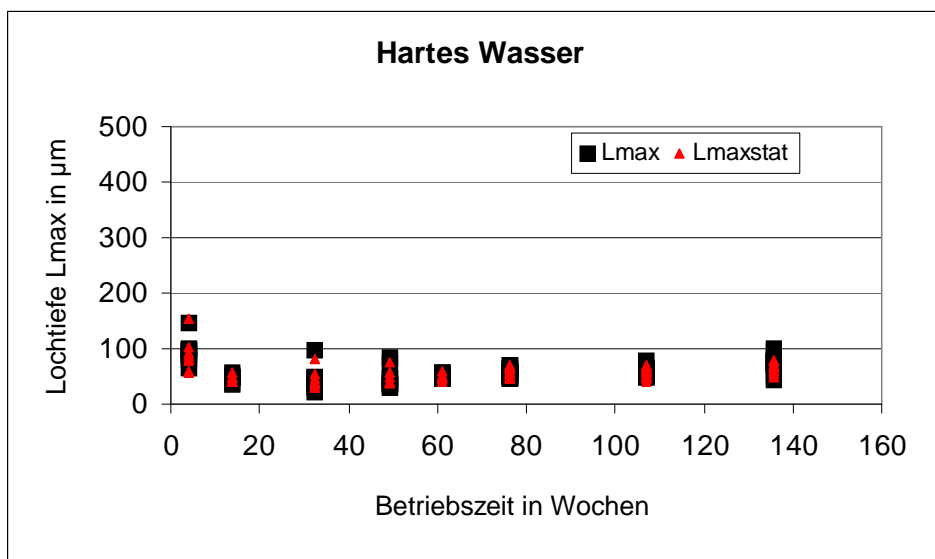
Ein typisches Beispiel für den Verteilungstyp c) wird in Abbildung 5-39c dargestellt;  $L_{\max}$  ist wesentlich größer als  $L_{\max\text{stat}}$ , d.h., das gemessene Korrosionsloch  $L_{\max}$  wächst nach einem anderen Wachstumsgesetz als dies die Verteilung der Lochtiefen erwarten ließe. In diesem Fall liegt ein bevorzugtes Wachstum eines einzelnen Loches vor, d.h., es liegt aktiver Lochfraß vor. Die Bewertung des Gefährdungspotentials durch Lochkorrosion richtet sich danach, nach welcher Betriebszeit diese Probe ausgebaut wurde. Da diese Probe nach 14 Wochen ausgebaut wurde, besteht prinzipiell ein hohes Schadensrisiko.

Alle drei Verteilungstypen wurden an Proben beobachtet, die mit hartem Wasser mit und ohne Inhibitoren bzw. enthärtetem Wasser mit und ohne Inhibitoren betrieben wurden.

### **5.3.7 Vergleich der zeitlichen Entwicklung der gemessenen und statistisch bestimmten maximalen Lochtiefen im harten und enthärteten Wasser ohne Inhibitoren**

Abbildung 5-40 enthält einen Vergleich der zeitlichen Entwicklung der maximalen Lochtiefen  $L_{\max}$  und  $L_{\max\text{stat}}$ , die an den Proben gemessen wurden, die über den gesamten Versuchszeitraum mit dem harten bzw. enthärteten Wasser jeweils ohne Inhibitoren betrieben wurden.

Im *harten* Wasser (Abbildung 5-40a) stimmen die gemessenen Lochtiefen  $L_{\max}$  mit den statistisch bestimmten maximalen Lochtiefen  $L_{\max\text{stat}}$  sehr gut überein. Eine davon abweichende Entwicklung zeigte sich nach Betrieb der Rohre im *enthärteten* Wasser (Abbildung 5-40b). Bis zu einer Betriebszeit von 76 Wochen stimmte der zeitliche Verlauf von  $L_{\max}$  und  $L_{\max\text{stat}}$  bei dem größten Teil der Proben recht gut überein; nur bei wenigen Proben lagen die statistisch ermittelten Lochtiefen ( $L_{\max\text{stat}}$ ) unter den gemessenen Lochtiefen ( $L_{\max}$ ). Mit zunehmender Betriebszeit stieg der Anteil der Proben an, bei denen  $L_{\max\text{stat}}$  signifikant unterhalb von  $L_{\max}$  lag.

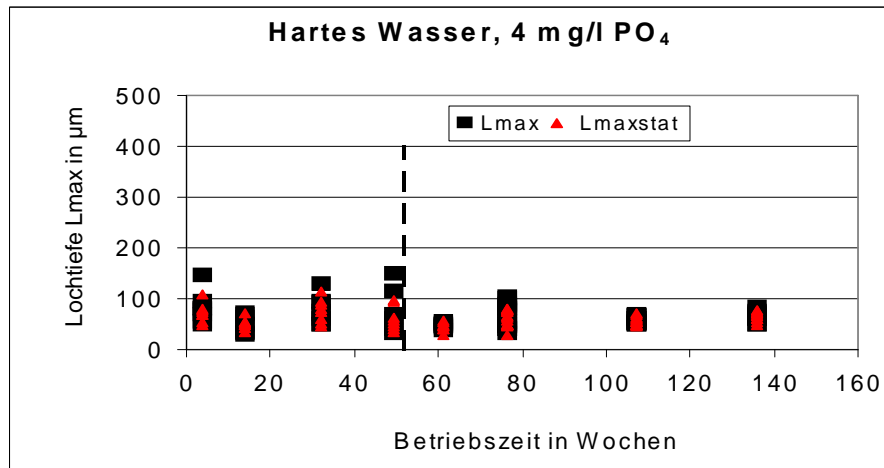


**Abbildung 5-40: Vergleichende Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der maximalen Lochtiefen  $L_{\max}$  und  $L_{\max\text{stat}}$ , hartes (a) und enthärtetes (b) Wasser ohne Inhibitoren**

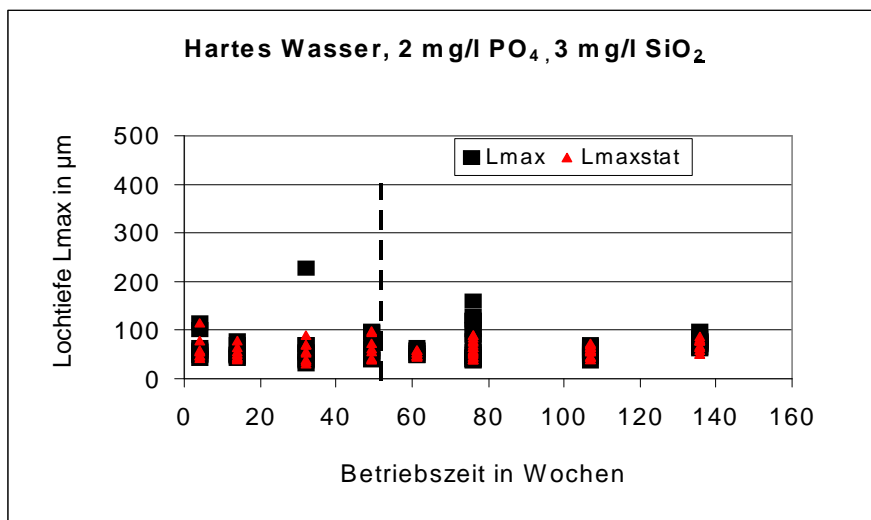
Dabei handelte es sich im Wesentlichen um diejenigen Proben, bei denen Lochtiefen von oberhalb 200  $\mu\text{m}$  gemessen wurden. Die zeitliche Entwicklung von  $L_{\max}$  und  $L_{\max\text{stat}}$  deutet darauf hin, dass bei Betrieb der Rohre im enthärteten Wasser mit zunehmender Betriebszeit der Anteil der Proben zunahm, bei denen einzelne Löcher oder Lochgruppen bevorzugt wuchsen.

### 5.3.8 Einfluss der Inhibitoren auf die zeitliche Entwicklung der gemessenen und der statistisch bestimmten maximalen Lochtiefen

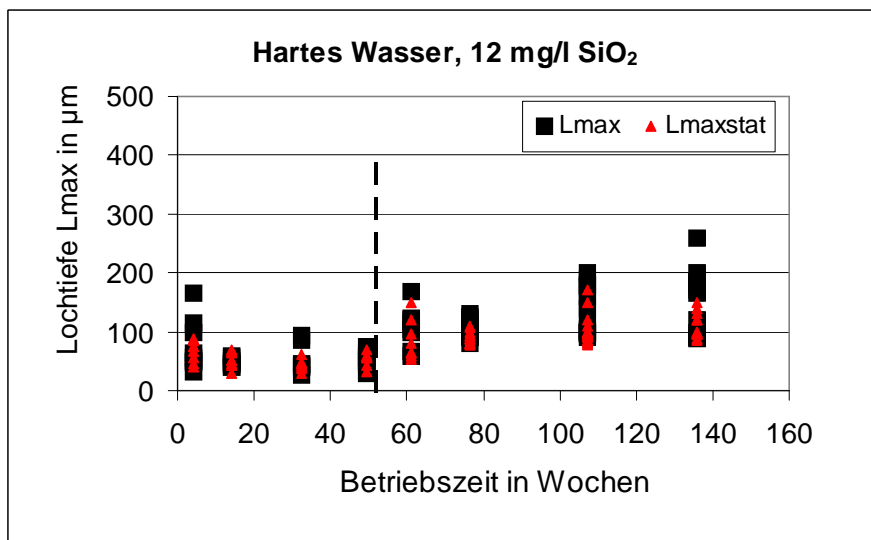
Abbildung 5-41 zeigt einen Vergleich der zeitlichen Entwicklung der gemessenen maximalen Lochtiefen  $L_{\max}$  und der statistisch ermittelten Lochtiefen  $L_{\max\text{stat}}$  nach Betrieb der Rohre im *harten Wasser mit Inhibitoren*. In Abbildung 5-41a ist der Einfluss des *Phosphat*-Inhibitors zu erkennen. Betrachtet man die zeitliche Entwicklung von  $L_{\max}$  und  $L_{\max\text{stat}}$ , so stimmen die Werte gut überein. Sowohl  $L_{\max}$  als auch  $L_{\max\text{stat}}$  liegen unterhalb von ca. 100  $\mu\text{m}$  Lochtiefe. Bei Zusatz des *Phosphat/Silikat*-Inhibitors (Abbildung 5-41b) zeigte sich bei den Proben, die nach 80 Wochen ausgebaut wurden – die Inhibitor dosierung war zu diesem Zeitpunkt ca. 6 Monate in Betrieb – eine deutliche Abweichung zwischen  $L_{\max}$  und  $L_{\max\text{stat}}$ . Die Messwerte von  $L_{\max\text{stat}}$  lagen zu diesem Zeitpunkt deutlich unter den Messwerten, die für  $L_{\max}$  bestimmt wurden, d.h., dass anhand der Verteilung der Lochtiefen geringere Lochtiefen erwartet als tatsächlich gemessen wurden. Ein Vergleich der Daten für  $L_{\max}$  und  $L_{\max\text{stat}}$  zeigt, dass es sich bei den Messwertabweichungen um diejenigen Proben handelt, bei denen Lochtiefen  $>100 \mu\text{m}$  gemessen wurden. Das bedeutet, dass bei diesen Proben ein aktives Lochwachstum vorherrschte. Mit zunehmender Betriebszeit der Rohre trat aber in diesem Wasser eine Hemmung des Lochwachstums ein. Bei Zusatz des *Silikat*-Inhibitors (Abbildung 5-41c) lagen die für  $L_{\max\text{stat}}$  ermittelten Werte mit zunehmender Betriebszeit signifikant unterhalb der Werte für  $L_{\max}$ . Hieraus folgt, dass bei diesen Proben bevorzugt wachsende Löcher oder Lochgruppen existierten, also aktives Lochwachstum vorlag.



a)



b)



c)

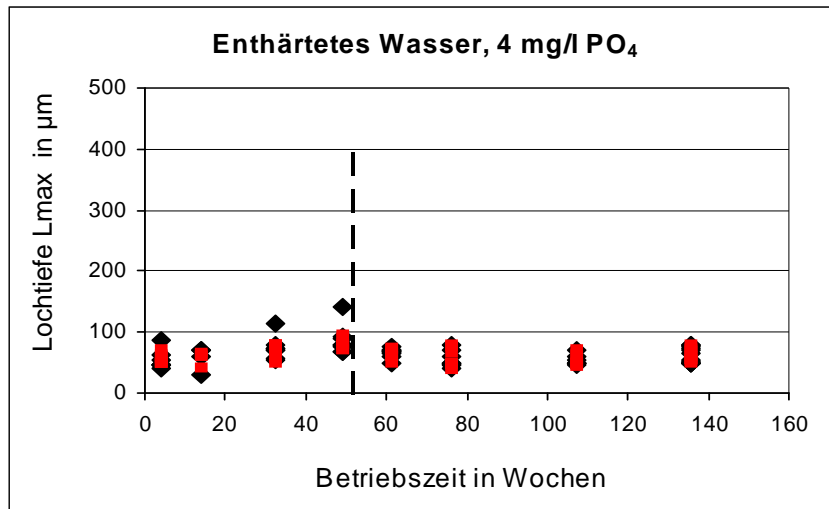
**Abbildung 5-41: Vergleichende Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der maximalen Lochtiefen  $L_{\max}$  und  $L_{\max\text{stat}}$ , Einfluss der Inhibitoren bei Betrieb der Rohre im harten Wasser**

Abbildung 5-42 zeigt einen Vergleich der zeitlichen Entwicklung der maximalen Lochtiefen  $L_{\max}$  und der statistisch ermittelten Lochtiefen  $L_{\max\text{stat}}$  nach Betrieb der Rohre im *enthärteten* Wasser mit Inhibitoren. In Abbildung 5-42a ist der Einfluss des *Phosphat*-Inhibitors zu erkennen. Betrachtet man die zeitliche Entwicklung von  $L_{\max}$  und  $L_{\max\text{stat}}$ , so stimmen die Werte gut überein, d.h., aktives Lochwachstum trat nicht auf.

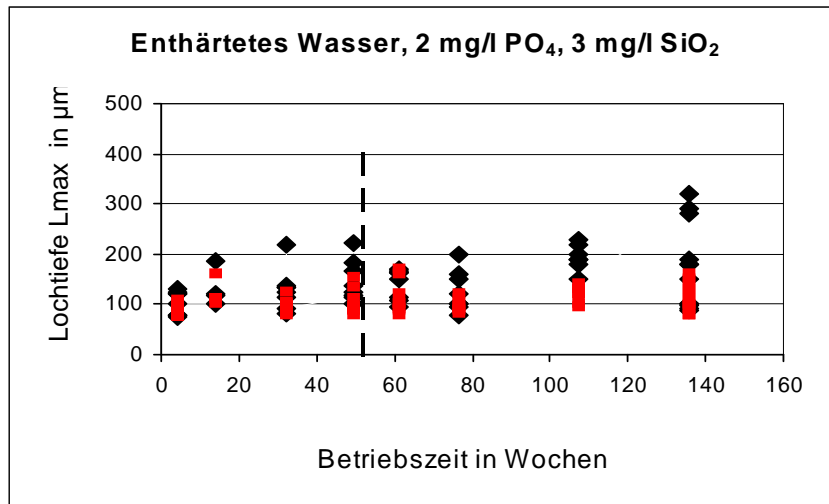
Ein anderes Bild zeigt die zeitliche Entwicklung von  $L_{\max}$  und  $L_{\max\text{stat}}$  bei Zusatz des *Phosphat/Silikat*-Inhibitors (Abbildung 5-42b). Mit zunehmender Betriebsdauer lagen die berechneten Werte für  $L_{\max\text{stat}}$  deutlich unterhalb derjenigen von  $L_{\max}$ , d.h. bei einem größeren Teil der Proben fand ein aktives Lochwachstum statt. Die Entwicklung des Lochwachstums dieser Proben ist mit derjenigen der Proben vergleichbar, die über die gesamte Versuchsdauer mit dem *enthärteten Wasser ohne* Inhibitor beaufschlagt wurden (Abbildung 5-40b).

Nach Zusatz des *Silikat*-Inhibitors (Abbildung 5-41c) lagen die für  $L_{\max\text{stat}}$  ermittelten Werte mit zunehmender Betriebszeit ebenfalls unterhalb der Werte für  $L_{\max}$ , wobei bevorzugt dann niedrigere Werte bestimmt wurden, wenn die Lochtiefen deutlich über 100  $\mu\text{m}$  lagen. Das heißt, dass bei diesen Proben bevorzugt wachsende Löcher oder Lochgruppen existierten, also bei einem Teil der Proben aktives Lochwachstum vorlag.

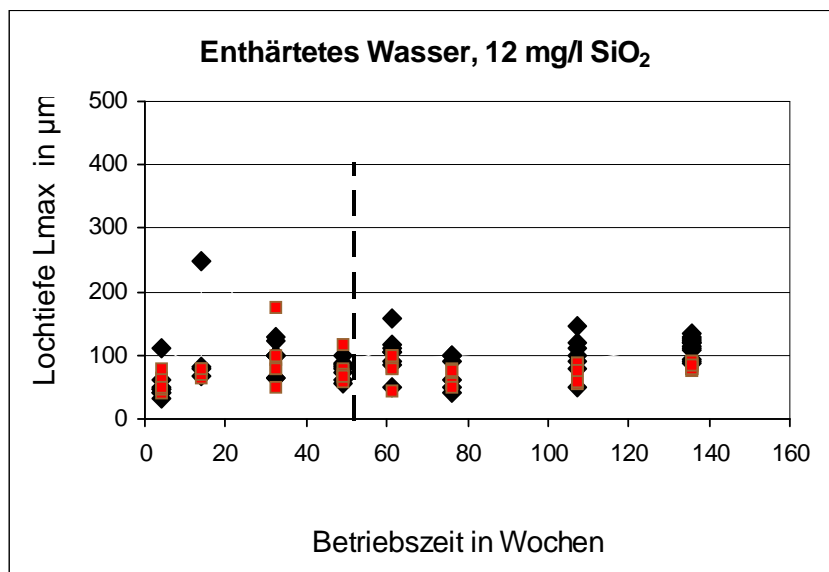




a)



b)



c)

**Abbildung 5-42: Vergleichende Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der maximalen Lochtiefen  $L_{\text{max}}$  und  $L_{\text{maxstat}}$ , Einfluss der Inhibitoren bei Betrieb der Rohre im enthärteten Wasser**

### 5.3.9 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse zur Lochtiefenmessung

Bei dem Lochtiefenwachstum kann grundsätzlich zwischen *repassivierendem* und *aktivem* Lochfraß unterschieden werden. Bei *aktivem* Lochfraß kann die Bedeutung der Flächenkorrosion für das Lochtiefenwachstum vernachlässigt werden, da die Lochwachstumsgeschwindigkeit bezogen auf die Entwicklung eines Loches oder einer Lochgruppe deutlich über der Stoffabtragungsgeschwindigkeit durch die Flächenkorrosion liegt. Bei *repassivierendem* Lochfraß kann die Bedeutung der Flächenkorrosion für die *Lochtiefe* unterschiedlicher Natur sein, wobei im wesentlichen zwei Fälle unterschieden werden können: Ist die Geschwindigkeit der Flächenkorrosion größer als die Lochwachstumsgeschwindigkeit, so nehmen die Tiefen der Löcher mit steigendem Alter bzw. zunehmender Betriebszeit ab. Wenn die Geschwindigkeit von Flächenkorrosion und Lochwachstum im Wesentlichen gleich ist, so bleiben die Lochtiefen im Mittel mit zunehmender Betriebsdauer ungefähr konstant.

Bei Betrieb der Rohre im *harten* Wasser *ohne* Inhibitoren trat bevorzugt nach Inbetriebnahme der Rohre in den Versuchsanlagen aktiver Lochfraß auf, der sich durch eine hohe Lochwachstumsgeschwindigkeit an einem Teil der Proben bemerkbar machte. Mit steigender Betriebszeit der Rohre setzte jedoch eine zunehmende Hemmung des Lochwachstums ein, die sich ab einer Betriebszeit von ca. 1 Jahr in konstanten Lochtiefen äußerte. Auffallend ist, dass auch nach über zwei Jahren Versuchsdauer eine maximale Lochtiefe von 100 µm nicht überschritten wurde. Bei Betrieb der Rohre im *enthärteten* Wasser ohne Inhibitoren trat aktiver Lochfraß auf, die Lochtiefen nahmen bis zum Ende der Versuche signifikant zu und lagen deutlich über den Lochtiefen, die im harten Wasser gemessen wurden.

Dieses unterschiedliche Verhalten – im harten Wasser repassivierender Lochfraß, im enthärteten Wasser aktiver Lochfraß – wird durch die Charakterisierung der Art des Lochwachstums mit Hilfe der Extremwertstatistik bestätigt. Die zeitliche Entwicklung der maximalen Lochtiefen  $L_{\max}$  und der statistisch bestimmten maximalen Lochtiefen  $L_{\max\text{stat}}$  stimmte bei den Proben, die ausschließlich mit dem harten Wasser beaufschlagt wurden, gut überein. Das heißt, auch bei den aus der Verteilung tiefer Löcher erwarteten Werten lag die maximale Lochtiefe unterhalb von 100 µm. Bei Betrieb der Rohre im enthärteten Wasser ohne Inhibitoren lag  $L_{\max\text{stat}}$  mit zunehmender Betriebszeit unterhalb von  $L_{\max}$ ; d.h., in diesem Fall liegen

Lochtiefenverteilungen des Typs c (Abbildung 5-39c) vor mit der Folge von aktivem Lochfraß von einzelnen Löchern oder Lochgruppen.

Teilt man die einzelnen Stadien des Lochwachstums entsprechend der zeitlichen Entwicklung der Lochtiefen in den beiden Wässern auf, dann ergibt sich folgender Zusammenhang: Bei Betrieb der Rohre im *harten* Wasser setzte nach der Lochkeimbildung zunächst ein *instabiles* Lochwachstum ein, welches durch einen häufigen Wechsel zwischen örtlicher Aktivierung und Repassivierung gekennzeichnet ist (Aktiv/Passiv-Element). Die Koexistenz beider Zustände auf der Metalloberfläche kann durch die Änderung der Elektrolytlösung im Bereich der Metallauflösung und die Absenkung des pH-Wertes des Lochelektrolyten durch Hydrolyse (z.B. des Kupferchlorids) erklärt werden. Aufgrund der guten Pufferung des Wassers und der hohen Konzentration an Hydrogencarbonationen wird die Absenkung des pH-Wertes allerdings in Grenzen gehalten, so dass im weiteren Verlauf zunehmend eine Hemmung des Lochwachstums beobachtet werden konnte, die in eine Repassivierung der aktiven Oberflächenbereiche mündete. Das äußere Merkmal dieses Ablaufes sind im wesentlichen die konstanten Lochtiefen. Die Teilschritte dieses Ablaufes sind:

Lochkeimbildung → instabiles Wachstum → Hemmung des Lochwachstums → Repassivierung

Im *enthärteten* Wasser wurde nach den Prozessen der Lochkeimbildung und dem zunächst instabilen Lochwachstum eine Stabilisierung der Lochkorrosion beobachtet. Diese Stabilisierung ist eine Folge der durch die Hydrolysereaktion eintretenden Verschiebung des Aktivierungspotentials und Steigerung der notwendigen Passivierungsstromdichte im Bereich des Lochbodens, die eine Größenordnung erreicht, die eine Repassivierung nicht mehr ohne weiteres zulässt und damit das Element aktive Lochinnenoberfläche/passive Metalloberfläche stabilisiert. Die Stabilisierung der Lochkorrosionsvorgänge zeigte sich aber zunächst in einem Anstieg der Zahl der Löcher, nicht so sehr in einer signifikanten Tiefenzunahme bevorzugt wachsender Löcher. Mit zunehmender Betriebszeit erfolgte nach dem Prozess der Stabilisierung ein aktives Lochwachstum bis zum Ende der Versuche. Die Teilschritte dieses Prozesses können wie folgt zusammengefasst werden:

Lochkeimbildung → instabiles Wachstum → Stabilisierung des Lochwachstums und lokaler Korrosionsprozesse → aktives Lochwachstum bzw. aktive Lochkorrosion

Nach dem Zusatz der unterschiedlichen *Inhibitoren* zum harten bzw. enthärteten Wasser zeigt sich folgendes Bild:

Bei Betrieb der Rohre im *harten* Wasser mit Phosphat (3 mg/l o-PO<sub>4</sub>, 1 mg/l p-PO<sub>4</sub>) lagen die maximalen Lochtiefen bis zum Ende der Untersuchungen unterhalb von 100 µm; die Lochtiefen waren nach Inbetriebnahme der Dosierung im wesentlichen konstant. Vergleicht man die Lochtiefen vor und nach Zusatz des Phosphatinhibitors, so lagen die maximalen Lochtiefen in den mit phosphathaltigem Wasser betriebenen Proben etwas unter denen, die an den Proben gemessen wurden, die im unbehandelten Wasser betrieben wurden. Die Dosierung von Phosphat führte bei dem harten Wasser zu einer deutlichen Hemmung des Lochwachstums, was durch die Entwicklung von  $L_{\max\text{stat}}$  bestätigt wird. Noch deutlicher war die Wirkung des Phosphats bei Zusatz zum *enthärteten* Wasser. Auch im enthärteten Wasser trat eine Hemmung des Lochwachstums ein, was insbesondere durch die Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Lochtiefen als gruppierte Boxplots (Abbildung 5-38a) und die zeitliche Entwicklung von  $L_{\max\text{stat}}$  (Abbildung 5-42a) unterstrichen wird. Die Entwicklung dieser Proben unterschied sich somit signifikant von derjenigen der Proben, die mit dem unbehandelten Wasser bzw. nach Zusatz der Inhibitoren auf Silikatbasis betrieben wurden.

Zeitgleich im harten Wasser durchgeführte Untersuchungen zur Lochkorrosion an *Kupferingproben* nach der Ringsäulenmethode zeigten, dass auf der Kupferoberfläche bei Zusatz von Phosphat eine ca. 10 nm dicke Schicht aus sekundärem Calciumphosphat (CaHPO<sub>4</sub>) gebildet wird, welches langsam in Hydroxylapatit (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH) übergeht. Diese Schicht ist in Gegenwart von 4 mg/l PO<sub>4</sub> sehr stabil und hemmt die anodische Teilreaktion der Metallauflösung. Wird der Inhibitor bei bereits ausgebildeten Deckschichten zugesetzt, d.h. bei Ausbildung in inhibitorfreiem Wasser, so scheint er sich bevorzugt an den Oberflächenbereichen anzulagern, die nach anfänglicher Deckschichtbildung aufgrund der vorliegenden Deckschichtstruktur noch aktiv sind [Plagemann, 2001]. Durch Adsorption des Phosphats auf der Deckschichtoberfläche und/oder durch Einbindung in die Deckschicht kann so die Hemmung des Stofftransports vergrößert

werden. Zusätzlich kann der Inhibitor auch durch Poren in der Deckschicht an die Werkstoffoberfläche gelangen und dort über die Wechselwirkung mit dem Metall den Ladungs- und Stoffübergang (in Form von Metallionen und Elektronen) behindern. Vor diesem Hintergrund können auch mechanistische Überlegungen zur Wirkungsweise des Phosphats angestellt werden.

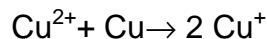
Nach KRUSE kann man die Vorgänge im Anodenraum unterhalb der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht als Kettenreaktion ansehen; Voraussetzung ist, dass die Oxidschicht entsprechend leitfähig ist [Kruse u. a., 1997]. Nach der Startreaktion



wird das  $\text{Cu}^+$ -Ion an der Unterseite der Oxidschicht zu  $\text{Cu}^{2+}$  oxidiert



Das gebildete  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion reagiert mit metallischem Kupfer zu  $\text{Cu}^+$



Die Geschwindigkeit der Kupferauflösung wird dabei durch die Geschwindigkeit der Aufnahme der an die Kupferoxidschicht abgegebenen Elektronen begrenzt. Dies ist aber nur in dem Maße möglich, wie der Sauerstoff aus dem Wasser zur Aufnahme der Elektronen, die im elektrischen Feld des Korrosionselementes an die Oberfläche diffundieren, herantransportiert wird. Das bedeutet, dass auch die Aktivität der Anode von der Geschwindigkeit des Stoffumsatzes abhängt. Zur Aufrechterhaltung der Aktivität der Anode ist es erforderlich, dass die anodisch gebildeten Kationen abtransportiert werden, ansonsten kann das Loch zuwachsen. Eine Verringerung der Aktivität der Anode kann demnach erfolgen, wenn die Geschwindigkeit des Stoffumsatzes beeinflusst wird, z.B. durch Blockierung aktiver Zentren durch Ausfällung von Calciumphosphat. Die dadurch bewirkte Transporthemmung führt dazu, dass die im Anodenraum entstehenden Korrosionsprodukte nicht mehr schnell genug abtransportiert werden können; die an der Anode entstehenden Kupfer(I)-Ionen können im weiteren Verlauf zu unlöslichen Verbindungen reagieren (z.B.  $\text{CuCl}$ ) und stehen somit als Reaktionspartner nicht mehr zur Verfügung.

Reaktionen, die zur Inaktivierung der Anode führen können, können nach Kruse als „Kettenabbruchreaktionen“ angesehen werden. Hierzu gehört die Bildung von  $\text{CuCl}$  und dessen Hydrolyse zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  [Kruse u. a., 1997; Siedlarek u. a., 1993]. Diese Reaktion wird begünstigt, wenn die dabei entstehenden Wasserstoffionen durch Hydrogencarbonat- oder Phosphationen abgefangen werden. Beide Verbindungen,  $\text{CuCl}$  in Form eines fest haftenden Films und große regelmäßig geformte Kristalle aus  $\text{Cu}_2\text{O}$ , werden regelmäßig als Bestandteile in Lochfraßstellen nachgewiesen und können somit ggf. als Begleiterscheinung einer beginnenden Repassivierung angesehen werden.

Der Zusatz des *Phosphat/Silikat-Inhibitors* (1,5 mg/l o- $\text{PO}_4$ , 0,5 mg/l p- $\text{PO}_4$ , 3 mg/l  $\text{SiO}_2$ ) führte im *harten* Wasser erst längerfristig zu einer Hemmung des Lochwachstums, was durch die Charakterisierung der Art des Lochwachstums über die zeitliche Entwicklung von  $L_{\text{maxstat}}$  bestätigt wird. Im Unterschied zur Entwicklung der Proben im ausschließlich mit Phosphat behandelten Wasser traten nach ca. einem halben Jahr nach Inbetriebnahme der Inhibitor dosierung noch Proben mit aktivem Lochfraß auf, was darauf hindeutet, dass zu diesem Zeitpunkt das instabile Wachstum teilweise von einer Aktivierung des Lochwachstums überlagert wird, das sich im weiteren Verlauf aber nicht stabilisiert. Die Verzögerung der Hemmung des Lochwachstums kann auf den geringeren Anteil an Orthophosphat zurückgeführt werden, der im Wesentlichen die wirksame Komponente bei der Behinderung des weiteren Lochwachstums darstellt. Bei geringeren Orthophosphatanteilen scheinen sich die komplexierenden Eigenschaften des Polyphosphats, die zu einer Verzögerung bzw. Behinderung der Ausbildung von Calciumphosphat und Calciumcarbonat führen, zunächst ungünstig bemerkbar zu machen. Dieser Effekt scheint mit steigender Betriebsdauer der Rohre an Bedeutung zu verlieren, da im *harten* Wasser mit zunehmender Alterung der Deckschicht im phosphat- und silikathaltigen Wasser eine Hemmung des Lochwachstums einsetzte.

Der negative Einfluss, den der reine *Silikat*-Inhibitor auf das Lochwachstum im *harten* Wasser ausübte, wurde bei der Kombination mit Phosphat nicht beobachtet, was zum einen an der deutlich geringeren Dosiermenge liegen kann. Zum anderen können aber auch hier die gleichen Mechanismen einsetzen, wie sie bei Untersuchungen zur *Flächenkorrosion* an Kupfer festgestellt wurden. Die Wirksamkeit des Silikats beruht auf der Ausbildung eines Silikatfilmes auf der Kupferoberfläche, der zu einer chemischen Stabilisierung des wasserseitigen Teils der Kupferdeckschicht führt; die Austauschprozesse an der Werkstoffoberfläche bzw.

am werkstoffseitigen Teil der Deckschicht werden durch das Silikat nicht beeinflusst. Bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Phosphat verhindert das Phosphat die Ausbildung eines Silikatfilmes auf der Kupferdeckschicht und behindert auf diese Weise die Wirksamkeit des Silikats [Becker, 2002].

Ein völlig anderes Bild zeigte sich nach Zusatz des *Phosphat/Silikat-Inhibitors* zum *enthärteten* Wasser. Die Entwicklung der Lochtiefen ( $L_{\max}$  und  $L_{\max\text{stat}}$ ) erfolgte analog zu derjenigen der Proben, die mit unbehandeltem Wasser betrieben wurden, d.h. auch nach Einsatz des Inhibitors lag aktives Lochwachstum vor. Allerdings führte der Inhibitor nicht zu einer zusätzlichen Aktivierung des Lochwachstums, die sich im Vergleich zum unbehandelten Wasser in einer deutlichen Zunahme der Lochtiefen geäußert hätte, sondern es ist davon auszugehen, dass der Inhibitor im enthärteten Wasser *keinen* Einfluss auf das Lochwachstum ausübt. Unter der Voraussetzung, dass auch im enthärteten Wasser das Orthophosphat die wirksame Komponente des Inhibitors darstellt, kann ein möglicher Grund für dieses Verhalten sein, dass es wahrscheinlich eine Mindestkonzentration gibt, die für eine ausreichende Wirksamkeit notwendig ist. Dies wird dann verständlich, wenn man berücksichtigt, dass ein Teil der Wirkung des Phosphats u.a. auf eine Erhöhung der Pufferkapazität zurückzuführen ist.

Die Dosierung des reinen *Silikats* (12 mg/l  $\text{SiO}_2$ ) führte im *harten* Wasser sofort zu einer Aktivierung und im weiteren Verlauf zur Stabilisierung aktiver Lochkorrosion, was insbesondere durch den Vergleich des zeitlichen Verlaufs von  $L_{\max}$  und  $L_{\max\text{stat}}$  gezeigt werden kann. Damit unterscheidet sich die Entwicklung dieser Proben deutlich von derjenigen der Proben aus den anderen Versuchsanlagen. Eine mögliche Erklärung für diesen ungünstigen Einfluss kann in der Morphologie des sich auf der Deckschichtoberfläche ausbildenden Silikatfilmes liegen. Wird dieser Silikatfilm nur unvollständig ausgebildet und weist er Fehlstellen auf, so können an diesen Stellen die Austauschprozesse an der Werkstoffoberfläche nicht nur ungehindert weiterlaufen, sondern es kann im Extremfall auch eine deutliche Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit resultieren. Zwischen den Oberflächenbereichen, bei denen eine optimale Inhibition vorliegt, d.h. an denen der Silikatfilm gut ausgebildet ist, und Oberflächenbereichen, an denen der Silikatfilm durchbrochen ist, resultiert eine Potentialdifferenz, die das freie Korrosionspotential im Bereich der Fehlstellen zu positiveren Werten verschiebt, mit der Folge einer Erhöhung der lokalen Metallauf Lösungsgeschwindigkeit. Der Oberflächenbereich, der

durch den schützenden Silikatfilm abgedeckt ist, wird dabei zur Kathode, die Oberfläche im Bereich der Fehlstelle zur Anode.

Im *enthärteten* Wasser ist die Wirkung des Silikats nicht so ungünstig wie bei Dosierung im harten Wasser. Aufgrund der geringeren Pufferung des enthärteten Wassers kann sich bei einem Teil der Proben der durch die Silikatdosierung bewirkte pH-Wert-Anstieg günstig, d.h. hemmend, auf das Lochwachstum auswirken. Zumindest in den ersten 6 Monaten nach Beginn der Dosierung kann von einem instabilen Lochwachstum ausgegangen werden, in dessen Folge auch bei einem größeren Teil der Proben eine Hemmung der Lochwachstumsgeschwindigkeit zu beobachten war. Allerdings scheint sich mit zunehmender Betriebsdauer auch wieder eine Stabilisierung des Lochwachstums einzustellen, was sich an den am Ende der Untersuchungen erfolgten Anstieg der Lochtiefen erkennen lässt. Dies kann auf einen wie im harten Wasser nicht vollständig ausgebildeten Silikatfilm hinweisen.

Der Einfluss der Inhibitoren auf die Lochkorrosion lässt sich abschließend - in Teilschritte unterteilt - wie folgt zusammenfassen (Abbildung 5-43):

<b>Phosphat</b>	
Hartes Wasser	Hemmung des Lochwachstums → Repassivierung
Enthärtetes Wasser	Hemmung des Lochwachstums → Repassivierung
<b>Phosphat/Silikat</b>	
Hartes Wasser	Instabiles Lochwachstum → Hemmung des Lochwachstums → Repassivierung
Enthärtetes Wasser	Stabilisierung des Lochwachstums → Lochkorrosion
<b>Silikat</b>	
Hartes Wasser	Stabilisierung des Lochwachstum → Lochkorrosion
Enthärtetes Wasser	Instabiles Lochwachstum → Hemmung des Lochwachstums → Stabilisierung des Lochwachstums

**Abbildung 5-43: Stadien des Lochwachstums in Abhängigkeit von der Art des eingesetzten Inhibitors und der Wasserbeschaffenheit**



Interessant ist die Beobachtung, dass bei Betrieb der Kupferrohre in den Wässern, in denen eine Hemmung des Lochwachstums festgestellt werden konnte, Lochtiefen von 100 µm nicht oder nur geringfügig überschritten wurden. Dies lässt den Schluss zu, dass erst nach Überschreiten dieser Lochtiefe eine Stabilisierung des Lochwachstums erfolgen kann, d.h., die Korrosionsstromdichte so groß ist, dass eine Repassivierung nicht mehr ohne weiteres zugelassen wird. Diese Beobachtung stimmt mit Ergebnissen überein, die bei elektrochemischen Untersuchungen zur Lochwachstumskinetik in Elektrolytlösungen gewonnen wurden [Siedlarek u.a., 1993; Wagner u.a., 1997].

### 5.3.10 Untersuchungen zur Elementverteilung in den Deckschichten

Die früher beobachteten Einflüsse von Inhibitorzugaben auf die Morphologie und die Erscheinungsform von Deckschichten (Abbildung 3-15) ließen vermuten, dass die zugegebenen Additive auch zum Aufbau der Deckschicht beitragen. Um dies genauer festzustellen, wurden charakteristische Deckschichten (Tabelle 5-5) auf Kupferrohrabschnitten durch Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) im Oberflächenbereich untersucht.

**Tabelle 5-5: Matrix der XPS-Untersuchungen**

Nr.	Wasser-Typ	Inhibitor <sup>a)</sup>		
		ohne	4,0 mg/L Ges-PO <sub>4</sub>	12 mg/l SiO <sub>2</sub>
1	hart	(4 Wochen)		
2	enthärtet	(4 Wochen)		
3	hart		48 Wochen	
4	enthärtet		48 Wochen	
5	hart			48 Wochen
6	enthärtet			48 Wochen

<sup>a)</sup> Die Angaben in Klammern geben die Laufzeit der Auslagerung an.

Hierbei interessierte vorzugsweise der metallnahe Deckschichtbereich. Da die Deckschichten für die gewählte oberflächenanalytische Methode zu dick waren, wurde der wasserseitige Teil der Deckschicht so weit als möglich jeweils mit einem Pinsel entfernt. Hierdurch sollte der metallnahe Deckschichtbereich freigelegt werden. Erwartet wurden in der XPS-Analyse Signale für die

Deckschichtkomponenten  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , C, Ca sowie Cu. Dabei sollten die Mengenverhältnisse mit der Wasserzusammensetzung korrelieren, insbesondere bezüglich der Komponenten Phosphat und Silikat. Für die Untersuchungen wurden Proben der unbehandelten Wässer und der reinen Phosphat- bzw. Silikatinhibitoren ausgewählt, da sich bei deren Einsatz die größten Unterschiede im Verlauf des Lochtiefenwachstums zeigten. Bei dem Mischinhibitor kann anhand der mechanistischen Betrachtungen der Wirkungsweise der Einzelkomponenten bei der Flächenkorrosion und der Charakterisierung des Lochtiefenwachstums davon ausgegangen werden, dass das Phosphat - vergleichbar zu der Wirkungsweise bei der Flächenkorrosion - die Einlagerung des Silikats behindert. Daher wurde auf detailliertere Auswertungen verzichtet.

Die Proben wurden jeweils 0, 10 und 30 bzw. 90 sec. mit 3,5 kV Ar+ gesputtert. Die Sputterrate betrug 3,5 nm/min (kalibriert auf  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ). Nach einer Sputterzeit von 10 sec. sollten in der Regel oberflächennahe Verunreinigungen entfernt sein. Als Elemente wurden jeweils Cu, Ca, P, Si, C und O bestimmt. Die Scanfläche betrug ca.  $1 \text{ mm}^2$ . Die auf dieser Fläche insgesamt messbaren Informationen wurden als Summsignal aufgetragen.

In Tabelle 5-6 wurden die aus den XPS-Analysen bestimmten atomaren Mengenanteile der oben genannten Elemente zusammengestellt.

**Tabelle 5-6: Atomare Mengenanteile in Deckschichten (aus XPS-Analysen)**

Atom- indikation	Anteile in Atom-% <sup>a)</sup>					
	hart ohne <sup>b)</sup>	enthärtet ohne	hart $\text{PO}_4$	enthärtet $\text{PO}_4$	hart $\text{SiO}_2$	enthärtet $\text{SiO}_2$
C1s	0	8,9	22,6	11,8	19,8	31,1
O1s	55,3	36,3	34,6	50,5	31,6	36,9
Cu2p3	42,3	38,5	35,6	17,6	39,5	21,9
Ca2p3	2,4	6,6	3,9	3,9	3	3,7
P2p	0	0	3,4	3,7	0	0
Si2p	0	9,9	0	2,5	3,6	6,5

<sup>a)</sup> Ermittelt nach 90 s Sputterzeit <sup>b)</sup> Ermittelt nach 30 s Sputterzeit

In Tabelle 5-6 wurde zahlenmäßig nur ein Überblick über die Zusammensetzung der Deckschicht nach der längsten Sputterzeit von 90 sec dargestellt, also nach Abtrag von ca. 5,25 nm. Eine Ausnahme bildet die Probe aus dem harten Wasser ohne Inhibitor; hier wurden die nach 30 sec Sputterzeit, also nach einem Abtrag von 1,75 nm erhaltenen Ergebnisse dargestellt. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Tiefenverteilung der Elemente (ausgehend von unterschiedlich langen Sputterzeiten) können die aus den Untersuchungen erhaltenen Informationen wie folgt zusammengefasst werden:

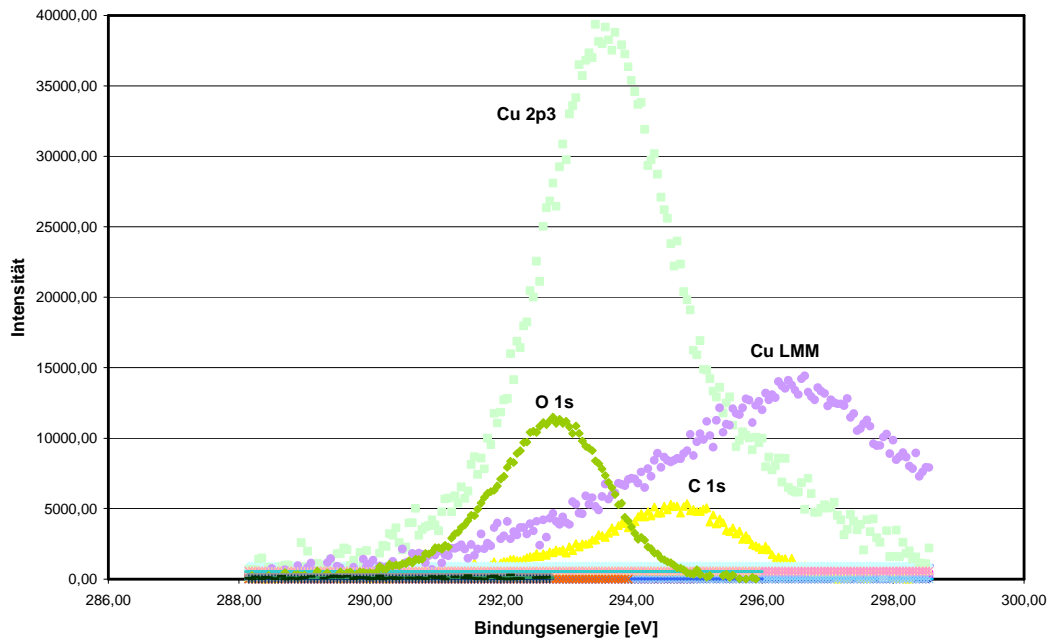
- Im harten Wasser ohne Inhibitor wiesen die Deckschichten im äußeren, wasserseitigen Bereich zu Beginn höhere Anteile an C, O und Cu auf. C war nach 10 sec nicht mehr nachweisbar. Ca war in geringen Anteilen detektierbar, Silikat (Si) und Phosphat (P) waren nicht nachweisbar.
- Im enthärteten Wasser ohne Inhibitor wiesen die Deckschichten zu Beginn höhere Anteile an C, O und Cu auf. Der Anteil an C nahm mit zunehmendem Abtrag der Deckschicht deutlich ab, war aber nach 90 sec Sputterzeit immer noch nachweisbar. Die Anteile an Ca und Si nahmen mit zunehmendem Abtrag der Deckschicht deutlich zu. P war nicht nachweisbar. Da Cu<sup>0</sup> bei der Messung detektiert wurde (hoher Peak im Kupferspektrum bei 932 eV), ist davon auszugehen, dass die Kupfer(I)-oxidschicht dünner als 8 bis 10 nm war. Die XPS-Analysen wiesen darauf hin, dass Kupfer teilweise als Kupfercarbonat vorlag.
- Im harten Wasser mit Phosphat wiesen die Deckschichten höhere Anteile an C, O und Cu auf. Der Anteil an Ca nahm mit dem Abtrag der Deckschicht zu. P war nachweisbar und blieb auch nach einem Abtrag von 5 nm in der gleichen Größenordnung wie bei der Ausgangsmessung. Si war nicht nachweisbar.
- Im enthärteten Wasser mit Phosphat war Cu in deutlich geringerem Anteil, O in deutlich höheren Anteilen vorhanden als bei Betrieb mit hartem Wasser. Ca lag zu Beginn in höheren Anteilen vor und nahm mit zunehmender Sputterzeit deutlich ab. P lag in der gleichen Größenordnung und nahm auch mit zunehmendem Abtrag der Deckschicht in der Menge nicht weiter ab. Si war in deutlich geringeren Anteilen vorhanden als im Betrieb mit unbehandeltem Wasser.

- Im harten Wasser mit Silikat nahm mit zunehmendem Abtrag der C-Anteil ab, O, Cu und Ca nahmen signifikant zu. Si konnte deutlich detektiert werden, wobei der höchste Si-Anteil nach 10 sec Sputterzeit vorlag.
- Im enthärteten Wasser mit Silikat konnten signifikante Anteile an Si nachgewiesen werden, aber deutlich weniger als bei Betrieb im unbehandelten Wasser. Die Anteile an Ca und Cu nahmen mit zunehmendem Schichtabtrag zu, der Anteil an O blieb in der gleichen Größenordnung, der Anteil an C wurde etwas geringer.

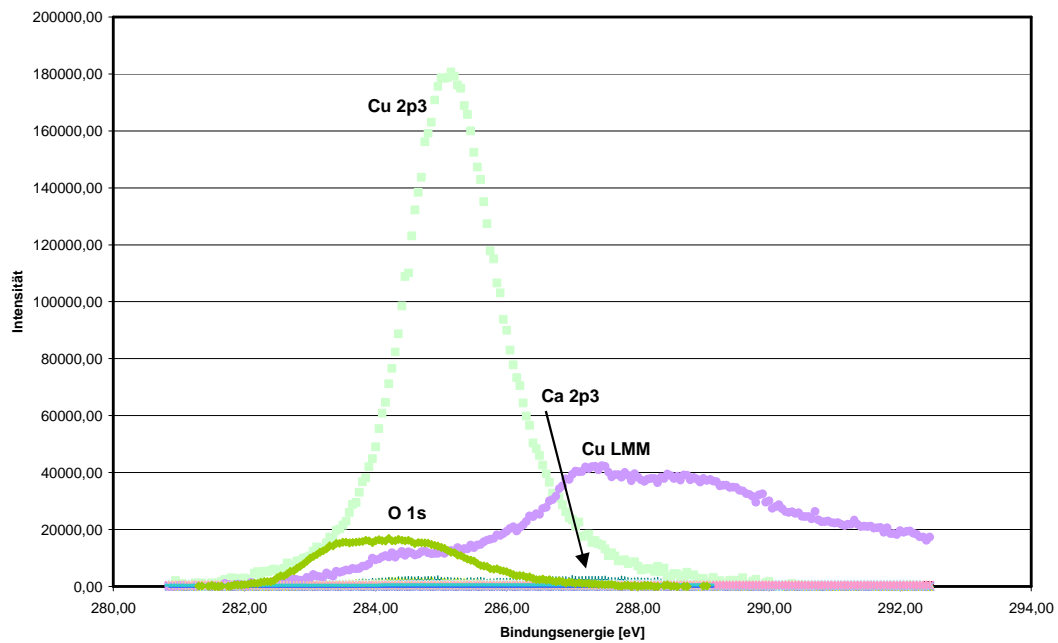
Unter dem Blickwinkel des Einflusses der Inhibitoren auf das Lochkorrosionsverhalten von Kupfer sind zunächst der signifikante Einfluss des Phosphats auf die Deckschichtbildung im enthärteten Wasser und der des Silikats auf diejenige im harten Wasser hervorzuheben. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die Inhibitoren bei bereits gealterten Deckschichten zugesetzt wurden. Die Ergebnisse der XPS-Analysen bestätigen anhand der Spektrallagen, dass die Wirkung des Phosphats insbesondere im enthärteten, aber auch im harten Wasser, auf der Ausbildung einer stabilen Calciumphosphatschicht beruht, die insbesondere im enthärteten Wasser stark isolierend wirkt. Gleichzeitig zeigt sich, dass der Zusatz von Phosphat einerseits die Anlagerung von Silikat behindert, andererseits auch wohl zur Verdrängung des Silikats (hierbei handelt es sich im Wesentlichen um das monomere Silikat, das im Trinkwasser vorliegt) aus der Deckschicht führt. Interessant ist, dass bei Zusatz des Silikatinhibitors deutlich geringere Silikatanteile in der Deckschicht detektiert wurden, als bei Betrieb mit dem unbehandelten Wasser. Gegebenenfalls ist hier auch die Erklärung zu suchen, dass hinsichtlich der Lochtiefenentwicklung der Silikatinhibitor ein indifferentes Ergebnis gezeigt hat, nämlich das gleichzeitige Vorliegen aktiver und repassivierter Lochfraßstellen auf der Werkstoffoberfläche. Die Aktivierung des Lochwachstums bei Zusatz des Silikatinhibitors zum harten Wasser scheint eine Folge des sich signifikant in die Deckschicht einlagernden Silikats zu sein. Unter mechanistischen Gesichtspunkten wäre hier die Hydrolyse des polymeren Silikats (als Inhibitorkomponente) zum monomeren Silikat (vergleichbar mit der Entwicklung im unbehandelten enthärteten Wasser) mit Ausbildung einer Membran über Lokalanoden und Behinderung der Austauschprozesse zu nennen.

In den folgenden Grafiken (Abbildung 5-44 bis Abbildung 5-49) wurden die Detailspektren in einer Übersicht zusammengestellt.

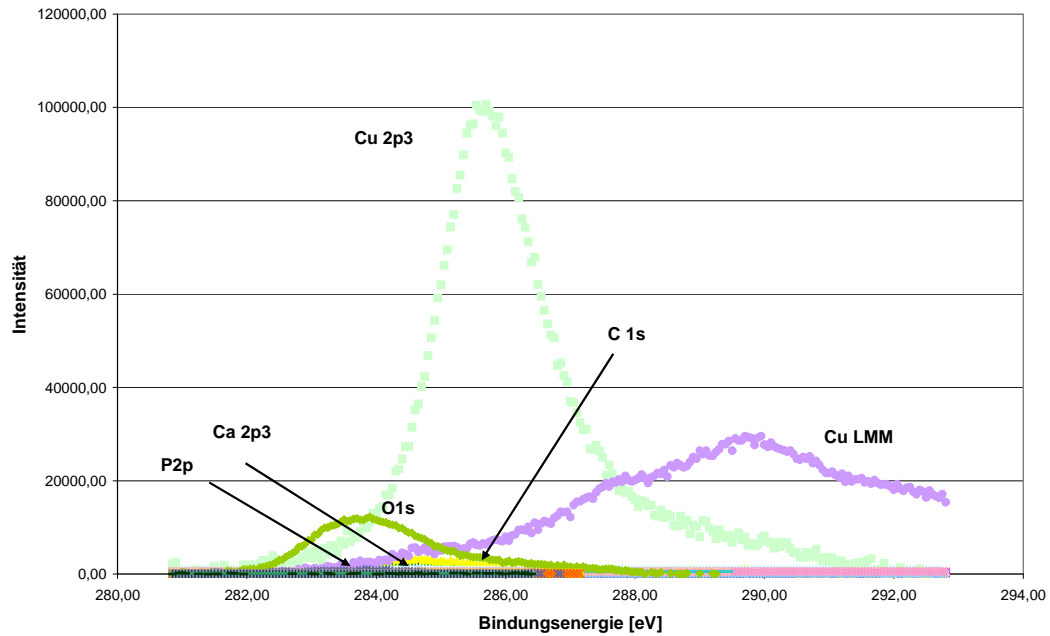




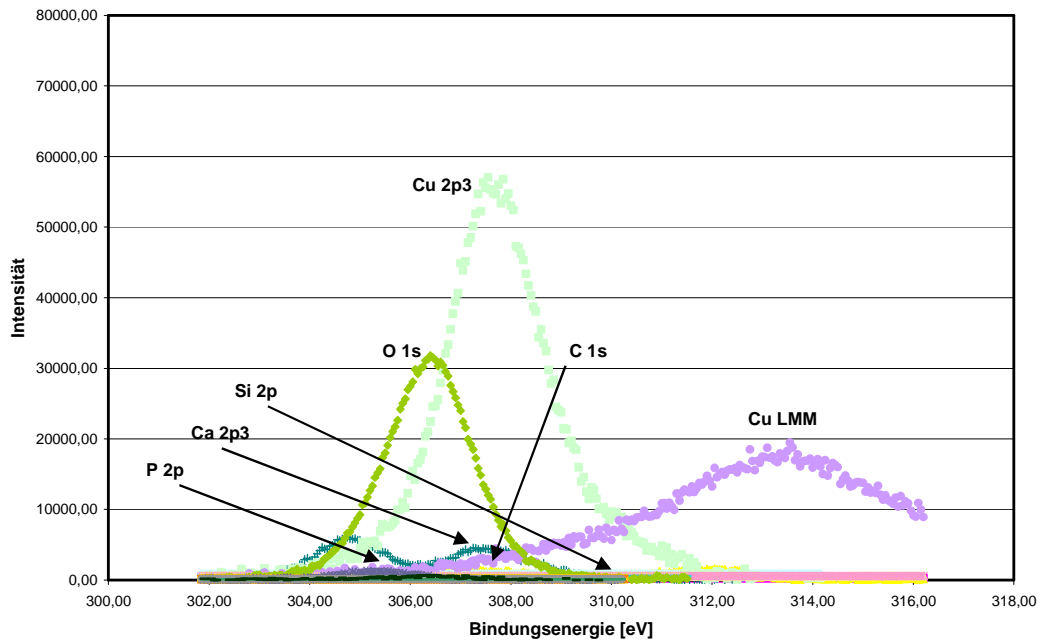
**Abbildung 5-44:** Detailspektren der am Deckschichtaufbau beteiligten Elemente; hartes Wasser ohne Inhibitor



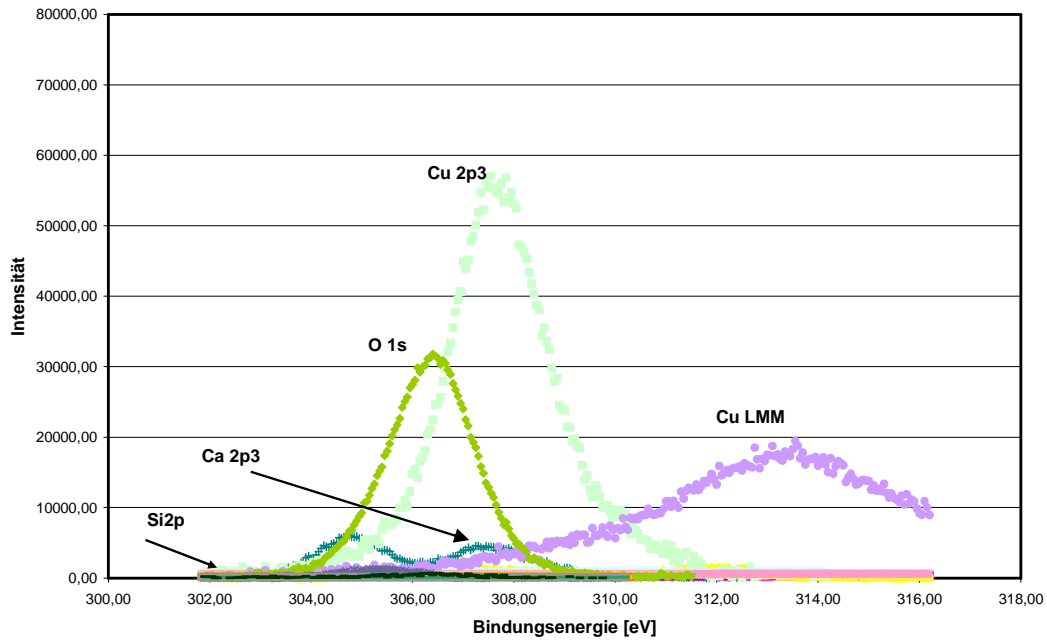
**Abbildung 5-45:** Detailspektren der am Deckschichtaufbau beteiligten Elemente; enthärtetes Wasser ohne Inhibitor



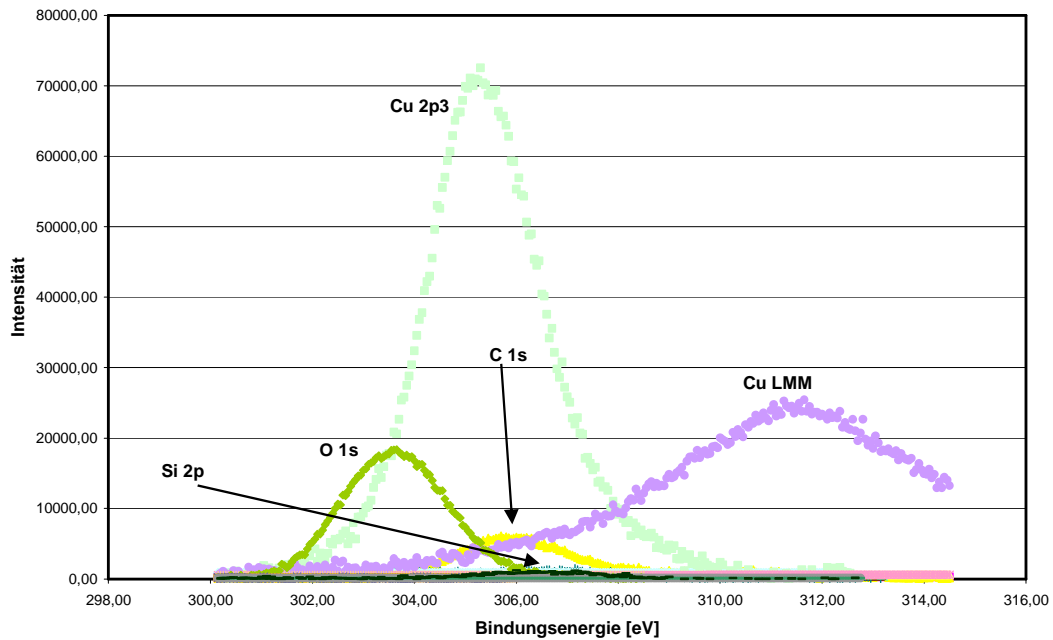
**Abbildung 5-46: Detailspektren der am Deckschichtaufbau beteiligten Elemente; hartes Wasser mit Phosphat**



**Abbildung 5-47: Detailspektren der am Deckschichtaufbau beteiligten Elemente; enthärtetes Wasser mit Phosphat**



**Abbildung 5-48: Detailspektren der am Deckschichtaufbau beteiligten Elemente; hartes Wasser mit Silikat**

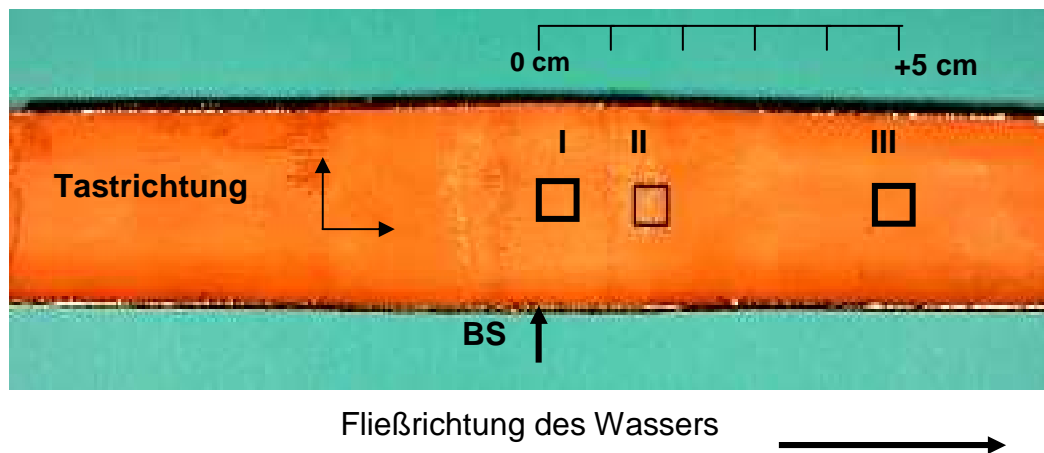


**Abbildung 5-49: Detailspektren der am Deckschichtaufbau beteiligten Elemente; enthärtetes Wasser mit Silikat**



### 5.3.11 Ergebnisse der Messungen zur Rauigkeit der Kupferoberflächen nach Betrieb in den Versuchsanlagen

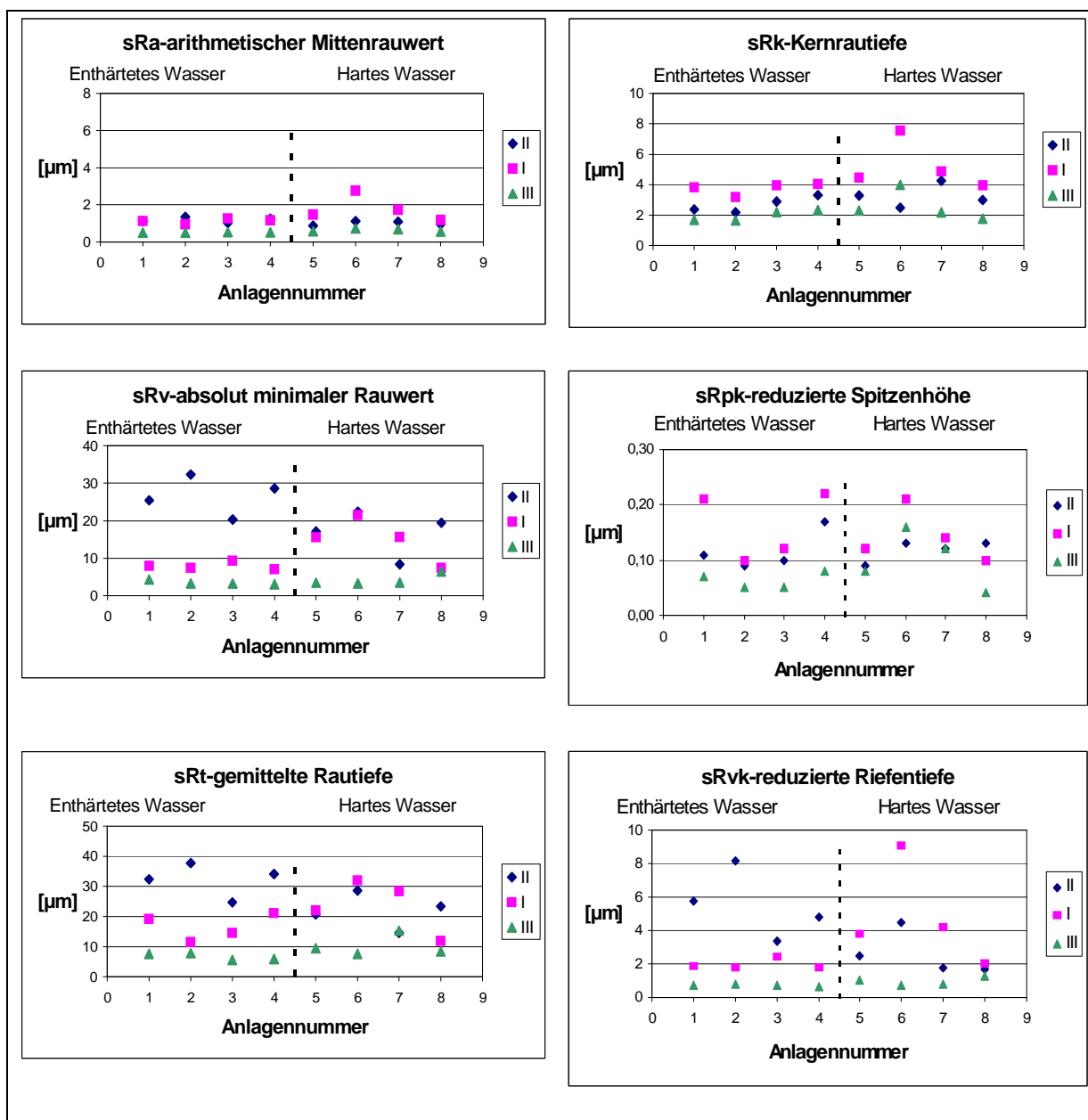
Messungen zur Oberflächentopographie wurden an drei charakteristischen Oberflächenbereichen durchgeführt, deren Lage in Abbildung 5-50 gekennzeichnet wurde. Der Bereich I entsprach der BS, der Bereich II lag 1 bis 2 cm neben der BS und der Bereich III ca. 5 bis 6 cm neben der BS, also in einem Bereich, der kaum von der Wärmebehandlung beeinflusst wurde.



**Abbildung 5-50: Lage der ausgewerteten Bereiche auf der Rohrprobe**

Die im folgenden exemplarisch dargestellten Ergebnisse sind für die Oberflächentopographie der jeweiligen Proben charakteristisch und geben einen repräsentativen Überblick über den Einfluss der einzelnen Wässer auf die Entwicklung der Rauigkeit der Kupferoberflächen nach Betrieb in den entsprechenden Versuchsanlagen. Es wurde jeweils die 3-Uhr-Lage untersucht und 201 Einzelprofile über eine Fläche von 5,6 x 5,6 mm aufgenommen.

Abbildung 5-51 zeigt eine Zusammenstellung von Rauheitskennwerten für Proben, die mit hartem bzw. enthärtetem Wasser *ohne* Inhibitoren beaufschlagt wurden; in den Grafiken wurden die Rohre der Anlagen 1 bis 4 mit dem *enthärteten*, die Rohre der Anlagen 5 bis 8 mit dem *harten* Wasser betrieben. Das Betriebsalter der Proben betrug 4 Wochen.



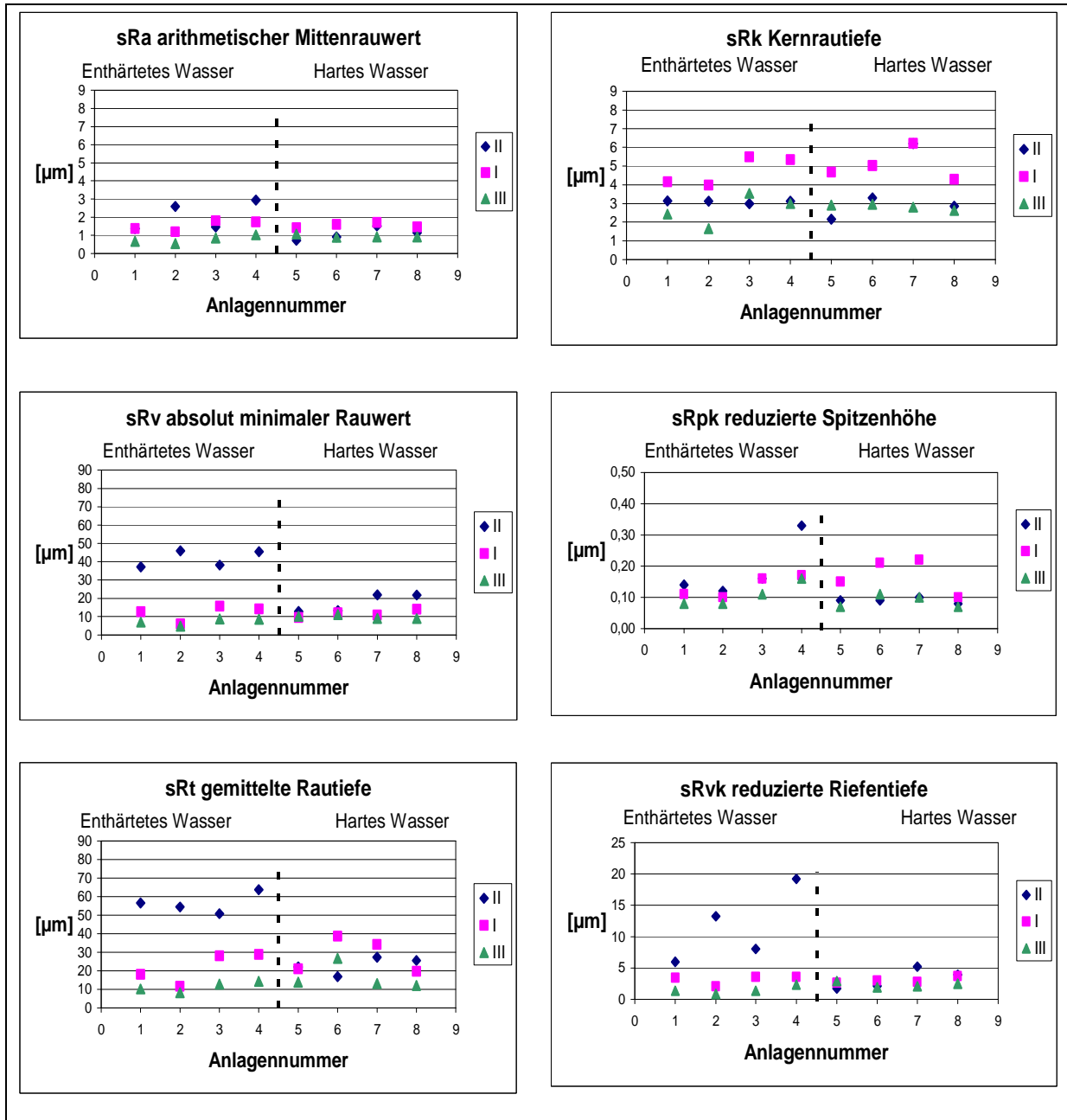
**Abbildung 5-51: Darstellung der Rauheitskennwerte, Betriebsdauer der Rohre: 4 Wochen; ohne Inhibitoren**

Betrachtet man die Messergebnisse für den Mittenrauwert  $sR_a$ , der als arithmetisches Mittel der Profilabweichungen von der mittleren Linie innerhalb der Messstrecke definiert ist, und die Kernrautiefe  $sR_k$  (Tiefe des Rauheitsprofils unter Ausschluss von herausragenden Spitzen und tiefer Riefen), so nahmen die Werte bei allen Proben von der BS (Bereich I) in Längsrichtung des Rohres mit zunehmendem Abstand von der BS ab (Bereich III). Unterschiede zeigten sich bei den  $sR_v$ -Werten, die der maximalen Profiltiefe entsprechen. Die mit dem enthärteten Wasser

betriebenen Proben zeigten höhere  $sR_v$ -Werte im Bereich II, der 1 bis 2 cm neben der BS lag; bei Betrieb der Rohre im harten Wasser unterschieden sich die Werte nicht signifikant, es war keine eindeutige Tendenz zu erkennen.

Mit zunehmender Betriebsdauer der Rohre wurden die Unterschiede in der Oberflächentopographie deutlicher. Abbildung 5-52 zeigt eine Gegenüberstellung der Daten nach einer Betriebszeit der Rohre von 14 Wochen in den beiden Wässern ohne Inhibitoren.

Besonders auffällig sind die Unterschiede bei den Kennwerten  $sR_t$ ,  $sR_v$  und  $sR_{vk}$ , was darauf schließen lässt, dass bei Betrieb der Rohre im enthärteten Wasser einzelne tiefere Löcher vorlagen, die die zum Teil mehr als doppelt so großen Werte der Profiltiefen erklären. Bei dem Vergleich der Mittenrauwerte ( $sR_a$ ) und der Kernrautiefen ( $sR_k$ ) lassen sich zu diesem Zeitpunkt keine signifikanten Unterschiede in Abhängigkeit von der Wasserbeschaffenheit feststellen. Die graphische Darstellung der Verteilung von  $sR_v$ ,  $sR_t$  und  $sR_{vk}$  verdeutlicht aber, dass die lokalen Angriffe bei Betrieb im enthärteten Wasser bevorzugt im Bereich II, also 1 bis 2 cm neben der BS auftraten.



**Abbildung 5-52: Darstellung der Rauheitskennwerte, Betriebsdauer der Rohre: 14 Wochen; ohne Inhibitoren**

Mit zunehmender Betriebszeit nahm auch bei den Proben, die mit dem *harten* Wasser beaufschlagt wurden, die Rauigkeit der Oberfläche zu, was z.B. an den höheren Werten für die gemittelte Rautiefe ( $sR_t$ ) und reduzierte Riefentiefe ( $sR_{vk}$ ) deutlich wird (Abbildung 5-53). Bei dem Vergleich des Rauwertes ( $sR_v$ ) mit dem

Mittenrauwert ( $sR_a$ ) oder der Riefentiefe ( $sR_{vk}$ ) mit der Kernrautiefe ( $sR_k$ ) wird deutlich, dass zwar auch bei einem Teil der Proben die lokalen Angriffe bevorzugt 1 bis 2 cm von der BS entfernt (Bereich II) erfolgten, allerdings war die Tendenz nicht so signifikant wie bei den Proben, die im enthärteten Wasser betrieben wurden. Vergleicht man die Entwicklung der Probenoberflächen im harten und enthärteten Wasser, so war die Rauigkeit im enthärteten Wasser deutlich größer als im harten.

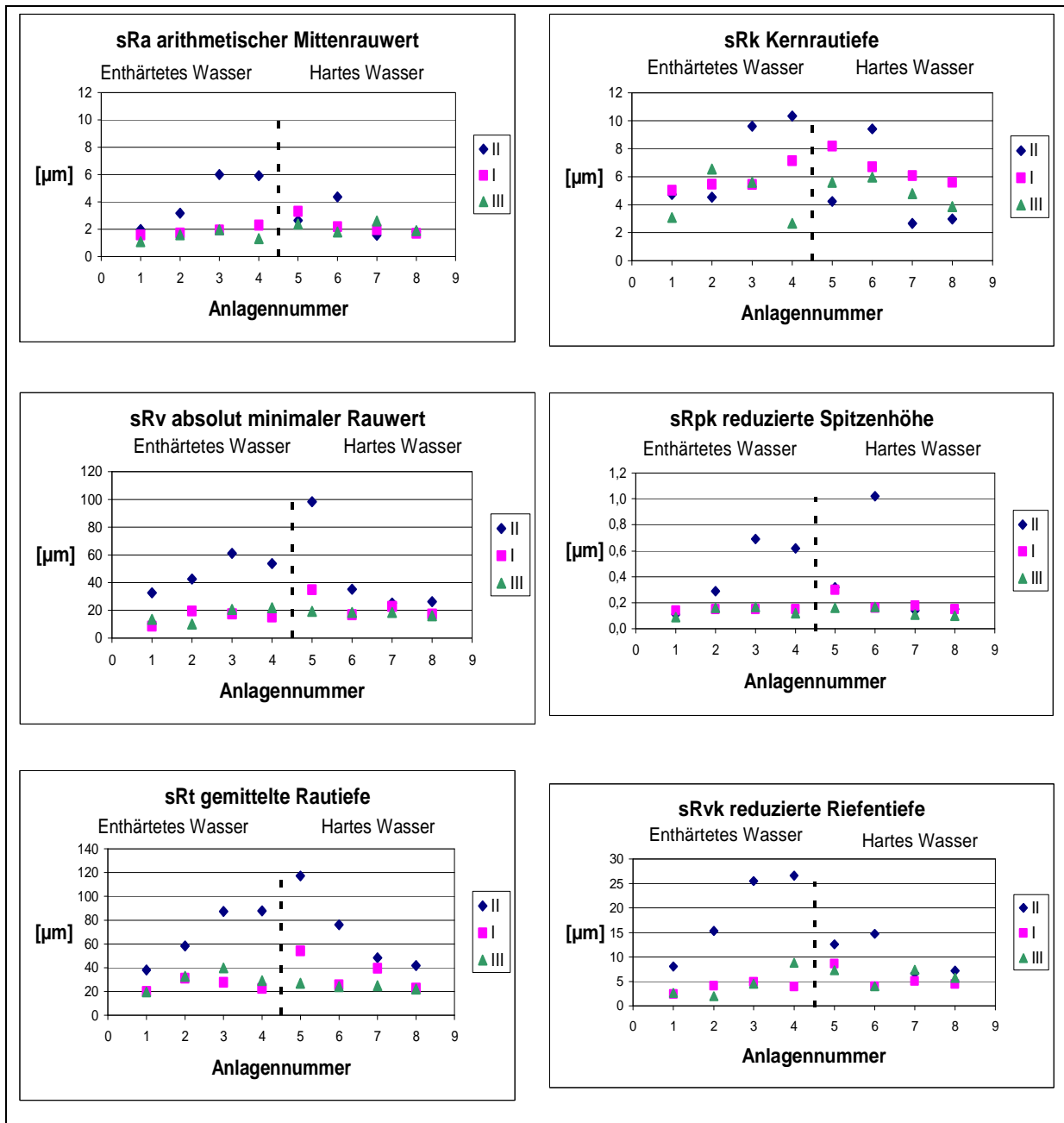
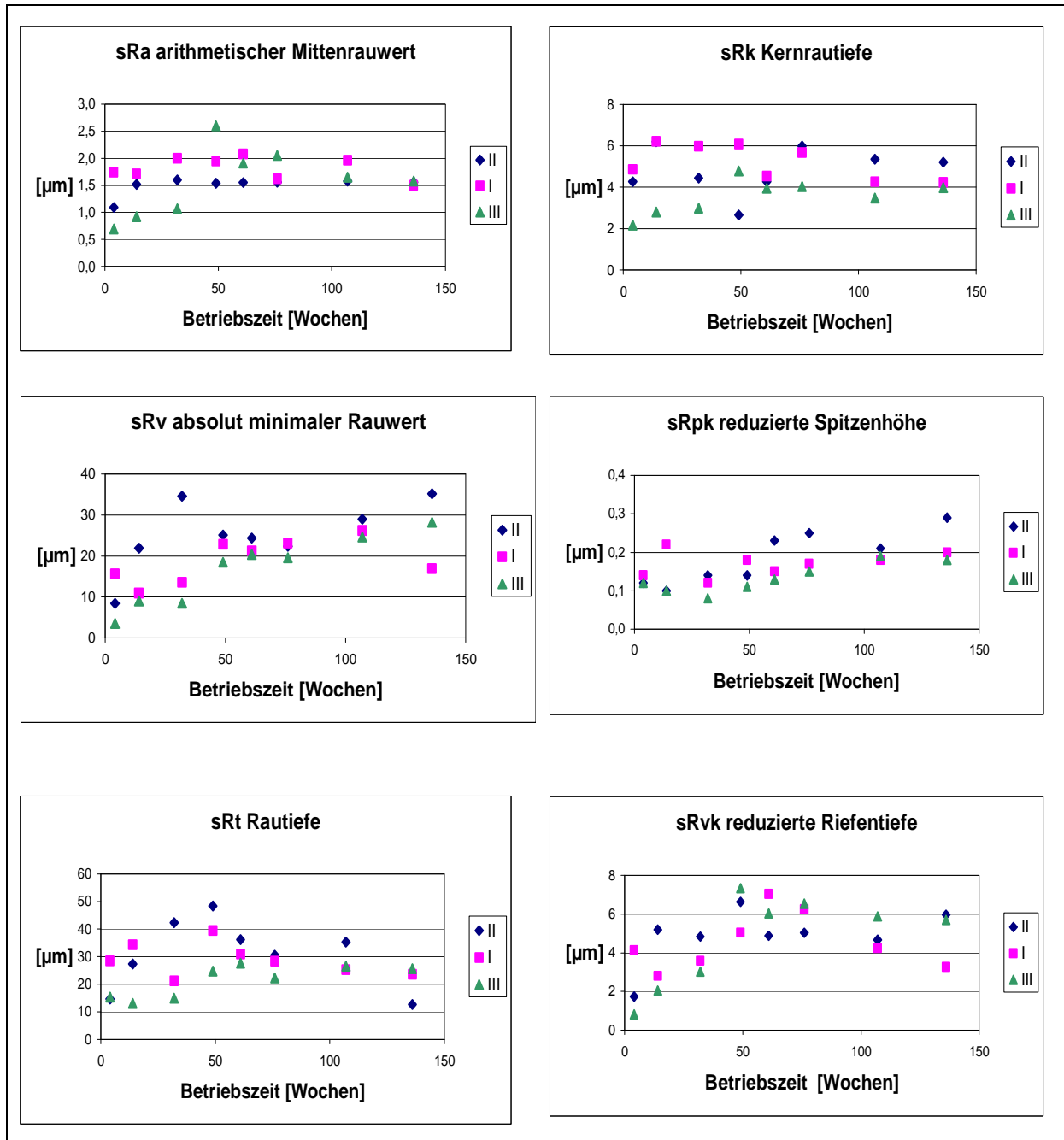


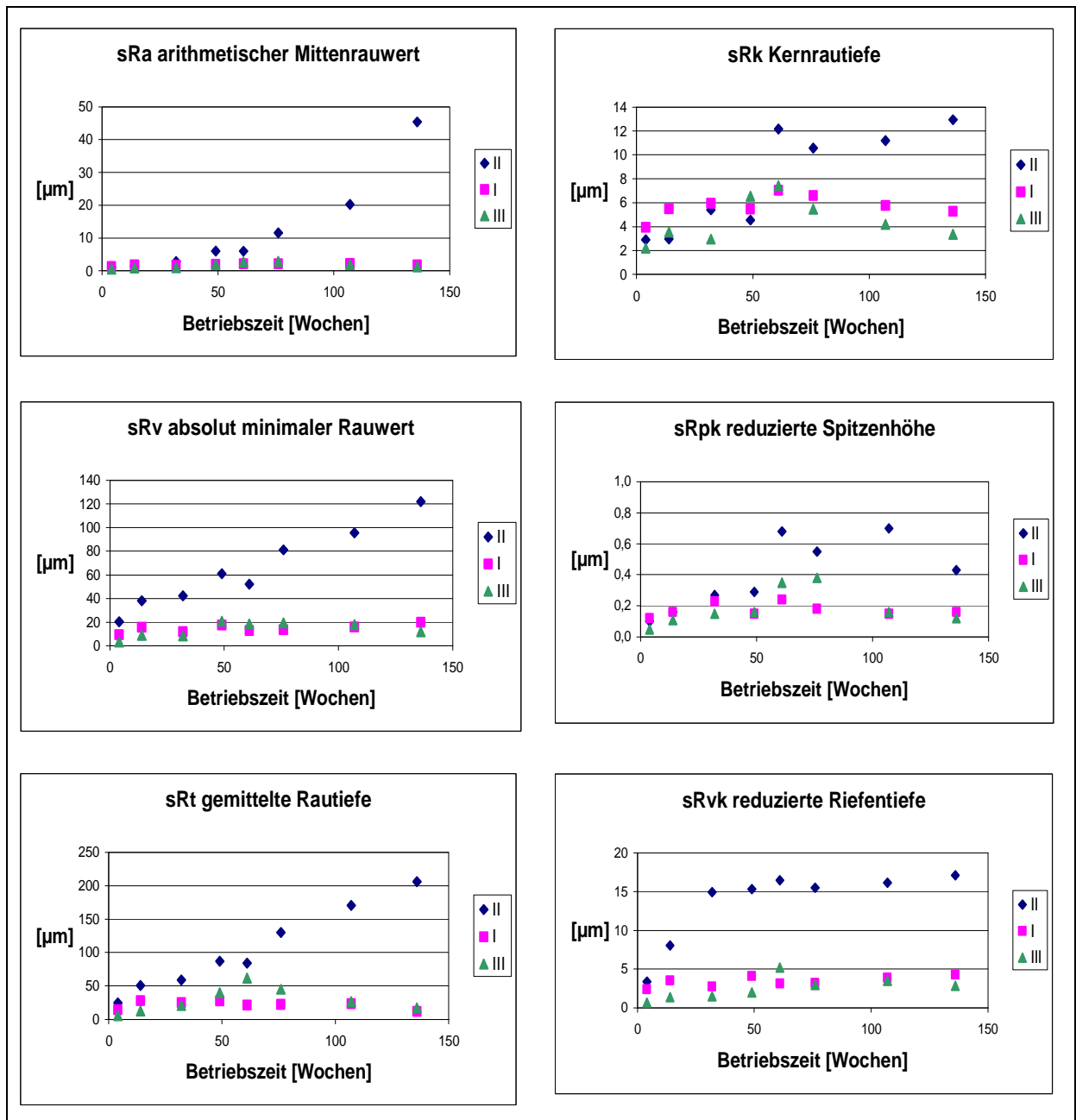
Abbildung 5-53: Darstellung der Rauheitskennwerte, Betriebsdauer der Rohre: 49 Wochen

Deutlicher wird der Einfluss der beiden Wässer auf die Oberflächentopographie bei der Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Rauheitskennwerte. Abbildung 5-54 zeigt die Ergebnisse nach Betrieb der Rohre in dem *harten* Wasser ohne Inhibitoren.



**Abbildung 5-54: Zeitliche Entwicklung der Rauheitskennwerte bei Betrieb der Rohre im *harten* Wasser ohne Inhibitoren**

Die graphische Darstellung der Messdaten verdeutlicht, dass eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit bevorzugt über das erste Betriebsjahr erfolgte, danach änderten sich die Werte nicht mehr, sondern blieben im Wesentlichen konstant. Während im ersten Betriebsjahr durchaus einzelne, tiefere Löcher gemessen wurden ( $sR_v$ ,  $sR_t$ ), waren mit zunehmender Betriebsdauer der Rohre keine deutlichen Unterschiede zwischen den drei Oberflächenbereichen mehr festzustellen. Ein von der Entwicklung im harten Wasser signifikant unterschiedliches Verhalten zeigten die Rohre bei Betrieb im *enthärteten* Wasser ohne Inhibitoren (Abbildung 5-55).



**Abbildung 5-55: Zeitliche Entwicklung der Rauheitskennwerte bei Betrieb der Rohre im *enthärteten* Wasser ohne Inhibitoren**

Mit zunehmender Betriebszeit stiegen alle Werte, die im Bereich II gemessen wurden, deutlich an. Die Werte für die Bereiche I und III blieben demgegenüber im Wesentlichen konstant und lagen in der gleichen Größenordnung wie im harten Wasser.



Der Einfluss der *Inhibitoren* auf die Oberflächentopographie wird im Folgenden exemplarisch an der Entwicklung der Kennwerte Rauwert  $sR_v$  und Kernrautiefe  $sR_k$  verdeutlicht. Der Zeitpunkt der Inbetriebnahme der Inhibitor dosierung wurde in den Grafiken jeweils durch eine vertikale Linie gekennzeichnet. Abbildung 5-56 enthält eine Gegenüberstellung der Daten nach Betrieb im *harten* Wasser mit und ohne Inhibitoren. Nach Zusatz der Inhibitoren auf *Phosphatbasis* nahm die Rauigkeit der Oberfläche ab und änderte sich bis zum Ende der Versuche nicht wesentlich. Die  $sR_v$ - und  $sR_k$ -Werte lagen etwas unterhalb derjenigen Werte, die an Proben gemessen wurden, die ausschließlich mit dem harten Wasser ohne Inhibitoren betrieben wurden. Die unterschiedlichen Oberflächenbereiche wiesen keine Unterschiede bei den Rauigkeitsparametern auf. Der reine *Silikatinhibitor* führte im harten Wasser ausschließlich im Oberflächenbereich II zu einem deutlichen Anstieg der Rauigkeit. Vergleicht man die  $sR_k$ -Werte für die Bereiche I und III, so lagen diese etwas höher als bei Zusatz der Inhibitoren auf Phosphatbasis.

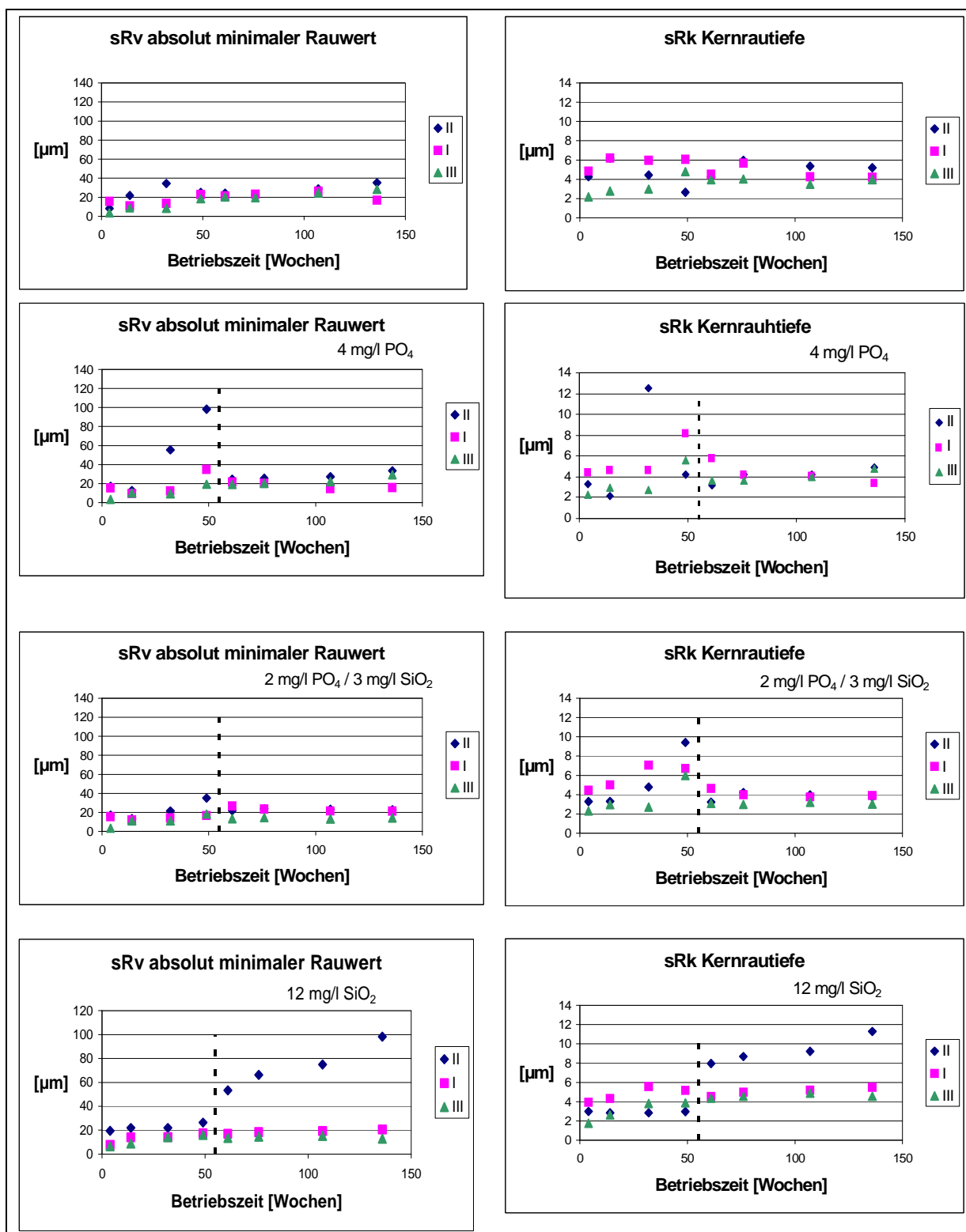


Abbildung 5-56: Einfluss der Inhibitoren auf die Oberflächentopographie, hartes Wasser

Abbildung 5-57 zeigt analog die Ergebnisse nach Einsatz der Inhibitoren im *enthärteten* Wasser. Nach Zusatz des reinen *Phosphatinhibitors* blieb die Rauigkeit der Kupferoberfläche in allen drei Oberflächenbereichen im Wesentlichen zeitlich konstant. Die gleiche Entwicklung zeigten die Proben, die mit dem reinen *Silikatinhibitor* beaufschlagt wurden; die Rauigkeitskennwerte lagen in der gleichen Größenordnung wie bei Zusatz des reinen Phosphatinhibitors. Damit unterschied sich die zeitliche Entwicklung der Oberflächen deutlich von derjenigen, die im unbehandelten Wasser bzw. nach Zusatz des *Phosphat/Silikat*-Mischinhibitors beobachtet wurde. Die  $sR_v$ -Werte steigen in der gleichen Weise deutlich an wie im unbehandelten Wasser, wobei die Zunahme der Rauigkeit ausschließlich im Bereich II zu verzeichnen war.

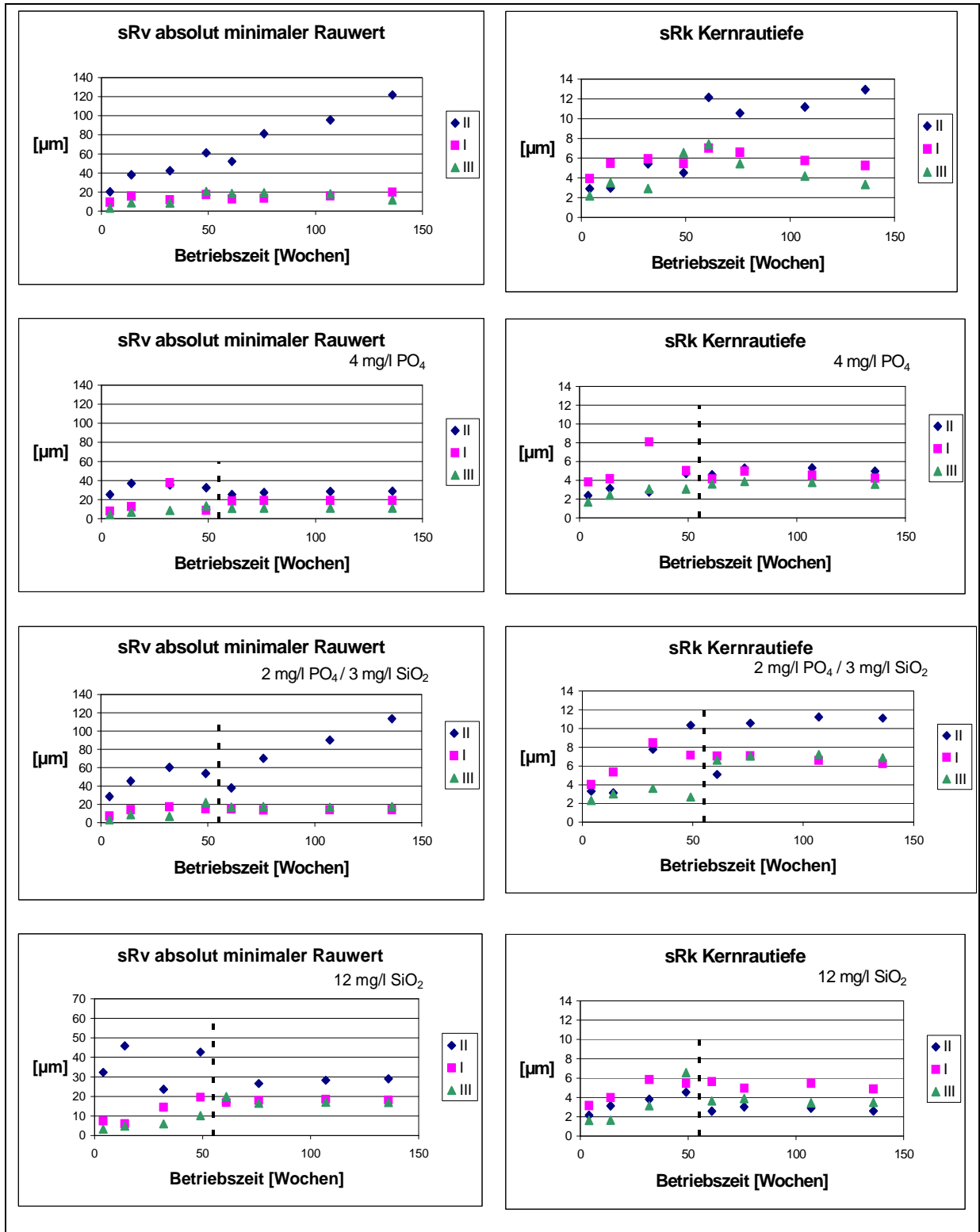


Abbildung 5-57: Einfluss der Inhibitoren auf die Oberflächentopographie, enthärtetes Wasser

### 5.3.11.1 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Messung der Oberflächenrauheit

Die Messungen zur Ermittlung der Rauigkeit der Kupferoberflächen geben einen aussagekräftigen Eindruck von der Topographie der Werkstoffoberfläche in Abhängigkeit von der jeweiligen Wasserbeschaffenheit und stimmen *tendenziell* mit den Ergebnissen der Lochtiefenmessungen durch optische Fokussierung überein. Allerdings ist bei den Perthometermessungen zu berücksichtigen, dass kein direkter Vergleich der durch Abtastung der Oberfläche ermittelten Lochtiefen (ausgedrückt als Kennwert  $sR_v$ ) und der durch optische Fokussierung ermittelten Lochtiefen  $L_{max}$  möglich ist, da die Messung der Lochtiefen mit einer Tastnadel in besonderer Weise von der Geometrie der zu vermessenden Löcher bzw. Oberflächenrauigkeiten abhängt. Die horizontale Auflösung ist bei der Messung begrenzt durch den Spitzenradius der Tastnadel (bei den vorliegenden Messungen  $5\ \mu\text{m}$ ) und dem Kegelwinkel (z.B.  $60^\circ$  oder  $90^\circ$ ; bei den vorliegenden Messungen  $90^\circ$ ), so dass insbesondere bei schmalen Löchern mit einer stark abfallenden Flanke und Profilhinterschneidungen grundsätzlich das Problem einer Nichterfassung der tatsächlichen Profiltiefe besteht. Die Methode ist aber gut geeignet, Unterschiede in der Oberflächenstruktur der Proben in Abhängigkeit von den einzelnen Wässern zu kennzeichnen.

Vergleicht man die Rauheitskennwerte nach Betrieb der Kupferrohre im harten bzw. enthärteten Wasser ohne Inhibitoren, so kann festgestellt werden, dass die Rauigkeit der Kupferoberfläche bei Betrieb im *enthärteten* Wasser in allen drei untersuchten Oberflächenbereichen signifikant größer war als im *harten*. Dies wurde insbesondere mit zunehmender Betriebsdauer der Rohre deutlich. Während nach Betrieb im enthärteten Wasser die größten Rauigkeiten bzw. detektierte tiefe Einzellöcher bevorzugt im Bereich II, also 1 bis 2 cm neben der BS auftraten, waren im harten Wasser mit zunehmender Betriebsdauer der Rohre die Unterschiede zwischen den drei zur Untersuchung ausgewählten Oberflächenbereichen nicht signifikant. Der Vergleich der Messwerte, die für die Kenngrößen  $sR_v$  und  $sR_t$  im harten Wasser und im ersten Versuchsjahr im enthärteten Wasser ermittelt wurden, mit den Messergebnissen der Lochtiefenbestimmung mit optischer Fokussierung zeigt, dass die  $sR_v$ - und  $sR_t$ -Werte in der Größenordnung der *mittleren* Lochtiefen lagen.

Der Einfluss der *Inhibitoren* auf die Oberflächentopographie kann wie folgt zusammengefasst werden: Im *harten* Wasser führte der Zusatz der Inhibitoren auf *Phosphatbasis* zu einer geringfügigen Abnahme der Rauigkeit im Vergleich zum unbehandelten Wasser; in allen drei Oberflächenbereichen lagen die Kennwerte in der gleichen Größenordnung. Der Zusatz des reinen *Silikatinhibitors* führte zu einer deutlichen Zunahme der Rauigkeiten, allerdings nur im Bereich II. Die Kennwerte für die Bereiche I und III lagen in der gleichen Größenordnung wie bei den Proben, die mit dem unbehandelten Wasser bzw. den Inhibitoren auf Phosphatbasis betrieben wurden.

Im *enthärteten* Wasser führte der Zusatz des reinen *Phosphat-* bzw. des reinen *Silikatinhibitors* zu einem Rückgang der Rauigkeit der Oberfläche, die Unterschiede zwischen den Bereichen I, II und III waren nicht signifikant. Ein deutlich anderes Verhalten zeigten die Oberflächen bei Betrieb im enthärteten Wasser bei Zusatz des *Phosphat/Silikat-Inhibitors*. Bei diesen Proben wurde ausschließlich im Oberflächenbereich II eine starke Zunahme der  $sR_v$ -Werte beobachtet, die auf das Vorliegen einzelner tiefer Löcher zurückzuführen ist. Damit entsprach das Aussehen dieser Proben der Entwicklung derjenigen Proben, die mit dem unbehandelten enthärteten Wasser beaufschlagt wurden. Als Fazit kann zusammengefasst werden, dass nur der *reine Phosphatinhibitor* in beiden Wässern eine günstige Wirkung ausübte.

## 6 Zusammenfassung

In den letzten drei Jahrzehnten traten immer wieder z. T. massive Probleme mit Lochkorrosion an Trinkwasserhausinstallationen aus Kupfer auf. Diese Erscheinung wird in komplexer Weise durch werkstoff-, trinkwasser-, verarbeitungs- und betriebsseitige Einflussgrößen bestimmt, wobei allerdings erst eine Kombination mehrerer ungünstiger Systemzustände zum Schaden führt. Bis heute sind nicht alle zu Lochkorrosion führenden Grenzbedingungen bekannt. Zusätzlich ist derzeit weitgehend unbekannt, ob Kupferlochkorrosion durch wasserseitige Maßnahmen, wie die Dosierung von Korrosionsinhibitoren (Phosphat und/oder Silikat) minimiert oder saniert werden kann.

Kupferlochkorrosion ist ein Multifaktorenproblem, so dass bei praxisnahen Untersuchungen in Versuchsanlagen die Begleitparameter genügend verschärft sein

müssen, damit Lochkorrosion unter definierten Bedingungen erzeugt und insbesondere stabilisiert werden kann. Unter korrosionsfördernden Bedingungen, die durch eine örtliche, das Hartlöten simulierende Wärmebehandlung von Kupferrohren und deren anschließende Vor-Auslagerung über 20 Wochen unter Teilbefüllung mit Wasser eingestellt wurden, wurde das Korrosionsverhalten der Kupferrohre in praxisnah betriebenen Testanlagen über einen Zeitraum von 2 Jahren studiert. Dabei wurden 256 wärmebehandelte Kupferstangenrohre in einem harten neutralsalzreichen Wasser und dem gleichen Wasser nach chemischer Enthärtung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  betrieben. Die Versuchsbedingungen berücksichtigten das Verbraucherverhalten mit dem typischen Wechsel von kurzen Fließ- und langen Stagnationszeiten des Wassers in der Hausinstallation. Nach steigenden Betriebszeiten wurden Rohre ausgebaut und untersucht. Dies umfasste vergleichende morphologische Messungen der Oberfläche, wie z.B. der Oberflächenrauheit und der Lochtiefen. Letztere wurden mit einer Extremwertstatistik (Gumbel) bewertet.

Lokale Korrosionsangriffe traten nur in den wärmebehandelten Oberflächenbereichen auf, wobei in der Anfangsphase hohe Lochwachstumsgeschwindigkeiten beobachtet wurden. Mit zunehmender Betriebszeit zeigten sich hierbei deutliche Unterschiede in Abhängigkeit von der Wasserbeschaffenheit. Beim Betrieb der Rohre im harten Wasser wurde Muldenkorrosion beobachtet, im enthärteten Wasser dagegen Lochkorrosion. Die Muldenkorrosion trat ausschließlich im Bereich der ehemaligen Dreiphasengrenze auf, die durch die Teilbefüllung zu Beginn der Versuche erzeugt wurde. Insofern spielte die Inbetriebnahme der Rohre für das (weitere) Korrosionsverhalten eine ausschlaggebende Rolle. Im enthärteten Wasser waren die Löcher statistisch über den Rohrdurchmesser verteilt. Mit zunehmender Betriebszeit trat im enthärteten Wasser eine Stabilisierung der Lochkorrosion ein, während im harten Wasser eine Repassivierung der Löcher festgestellt werden konnte. Anhand der Lochtiefenmessungen konnte gezeigt werden, dass das Lochtiefenwachstum unterschiedliche Phasen durchläuft. Zur Bewertung des Lochwachstums, d.h. ob aktive oder repassivierende Lochkorrosion vorliegt, ist die Extremwertstatistik nach GUMBEL gut geeignet. Anhand beider Methoden – Lochtiefenmessung und Extremwertstatistik - konnte gezeigt werden, dass ein stabiles, bevorzugtes Wachstum der Löcher erst vorlag, wenn die Lochtiefen deutlich über 100  $\mu\text{m}$  lagen; somit überwiegt bei repassivierender Lochkorrosion im Trinkwasser der Chlorideinfluss.

Betrachtet man die wasserseitigen Einflussfaktoren, so wird Lochkorrosion an Kupfer begünstigt, wenn die passivierende Wirkung von Chlorid durch eine kritische Sulfatkonzentration beeinträchtigt wird und die Hydrogencarbonatkonzentration für eine erforderliche Pufferung im Lokalanodenbereich nicht ausreicht. Im harten Wasser ist davon auszugehen, dass aufgrund der guten Pufferung des Wassers der Einfluss des Sulfats verringert wird. Das heißt auf der anderen Seite, dass bei dem enthärteten Wasser, das eine deutlich geringere Pufferung aufweist, das Sulfat das Lochtiefenwachstum dominiert.

Parallel wurden Untersuchungen zum Einfluss von Korrosionsinhibitoren auf Phosphat- und Silikatbasis auf das Lochkorrosionsverhalten der Kupferrohre in beiden Wässern durchgeführt. Sie führten zu dem eindeutigen Ergebnis, dass der reine Phosphatinhibitor (4,5 mg/l Ges.-PO<sub>4</sub>, davon 75 % ortho- 25 % poly-PO<sub>4</sub>) in beiden Wässern die Repassivierung von Lochfraßstellen förderte. Die Wirksamkeit des Phosphats ist dabei auf die Ausbildung von Calciumphosphatschichten und die Erhöhung der Pufferung im Lokalanodenbereich zurückzuführen, die in Gegenwart von 4 mg/l PO<sub>4</sub> sehr stabil ist. Der reine Silikatinhibitor (12 mg/l SiO<sub>2</sub>) hingegen führte im harten Wasser zu einer Aktivierung von Lochkorrosion, während im enthärteten Wasser beide Oberflächenzustände, d.h., sowohl aktive als auch repassivierende Lochkorrosion beobachtet werden konnte. Der Kombinationsinhibitor (2 mg/l PO<sub>4</sub>/3 mg/l SiO<sub>2</sub>) zeigte im enthärteten Wasser keine – vom unbehandelten Wasser abweichende - Wirkung, während im harten Wasser ebenfalls eine Repassivierung der lokalen Korrosionsstellen einsetzte, allerdings im Vergleich zur Entwicklung der Proben nach Einsatz des reinen Phosphatinhibitors mit deutlicher Zeitverzögerung.

## **7 Schlussfolgerungen für die Praxis**

Die Untersuchungen zum Einfluss der Inhibitoren auf Phosphat- und Silikatbasis haben gezeigt, dass der reine Phosphatinhibitor in der im Rahmen dieses Forschungsvorhabens getesteten Zusammensetzung von 75 % Ortho- und 25 % Polyphosphat sowohl im harten als auch im enthärteten Wasser im Hinblick auf das Lochkorrosionsverhalten von Kupfer im Vergleich zu den anderen Inhibitoren zu den positivsten Ergebnissen geführt hat. Dieses äußert sich insbesondere im *enthärteten* Wasser in einer signifikanten Hemmung der Lochwachstumsgeschwindigkeit und dem Einsetzen einer Repassivierung aktiver Lochfraßstellen. Die Wirksamkeit hängt



allerdings von einer entsprechenden Mindestkonzentration des Inhibitors ab, deren optimale Höhe bei den hier durchgeführten Untersuchungen in beiden Wässern bei ca. 4 mg/l  $\text{PO}_4$  lag. Die Wirksamkeit des Phosphatinhibitors beruht dabei im Wesentlichen auf der Ausbildung einer Calciumphosphatdeckschicht.

Die Repassivierung der Lochfraßstellen erscheint im *harten* Wasser, in dem die unterschiedliche Entwicklung des Lochwachstums nicht so deutlich war, da das harte unbehandelte Wasser schon selbst zu einer Repassivierung neigte, mit dem Phosphatinhibitor unter sonst gleichen Betriebsbedingungen nachhaltiger zu sein als bei Betrieb im harten Wasser ohne Inhibitor. Das bedeutet: Bei einer drastischen Änderung der Wasserbeschaffenheit (z.B. bei Rückbaumaßnahmen oder Mischung von Wässern bei Änderung der Versorgungsstruktur), die unter ungünstigen Bedingungen zu einer Aktivierung der Lochfraßstellen führen kann, ist dann mit Phosphatzusatz der Lochwachstumsprozess gehemmter als ohne Phosphat. Dies ist insofern von Bedeutung, als in alten, potentiell gefährdeten Hausinstallationen Löcher unterschiedlicher Tiefe existieren können, die bereits zu einer deutlichen Verringerung der Rohrwanddicke geführt haben können. Bei einer entsprechenden Zunahme der Lochwachstumsgeschwindigkeit kann dann in kurzer Zeit eine Perforation der Rohrwand resultieren. Wenn auch im Einzelfall ein Schaden durch Undichtigkeit der Installation nicht ganz vermieden werden kann, so ist es doch wahrscheinlich, dass eine sonst üblicherweise auftretende Häufung von Schäden durch Einsatz von Phosphat vermeidbar ist. Die optimale Strategie und insbesondere die Einsatzmenge sind allerdings für jedes Wasser einzeln in Versuchsanlagen abzuklären.

Für die Praxis ist zu überlegen, ob nicht im Vorfeld einer solchen, mit einer deutlichen Änderung der korrosionschemischen Eigenschaften verbundenen Maßnahme, in potentiell gefährdeten Versorgungsbereichen schon vor einer geplanten Umstellung der Wasserbeschaffenheit die Dosierung eines Phosphatinhibitors sinnvoll ist, um ein etwaiges Schadensrisiko zu minimieren. Es wäre dann zusätzlich zu prüfen, ob dies eine temporäre Maßnahme sein, d.h. der Inhibitor nach einer entsprechenden Laufzeit wieder abgesetzt werden kann, wenn die Deckschichtumbildungsprozesse, die zu Beginn des Wasserwechsels einsetzen, im Wesentlichen abgeschlossen sind. Aufgrund der in diesem Vorhaben gewonnenen Erkenntnisse sollte mit der Inhibitor dosierung ca. 6 Monate vor Beginn des Wasserwechsels begonnen werden.

Die Untersuchungen zur Flächenkorrosion nach dem derzeit geltenden Prüfprogramm der DIN 50931-1 haben gezeigt, dass der Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 2 mg/l Cu am Zapfhahn der Verbraucher in beiden Wässern deutlich unterschritten wird. Damit kann die Prüfung der Kupferkonzentration in der Hausinstallation, die nach den Vorgaben der Trinkwasserverordnung aufgrund des unterhalb von 7,4 liegenden pH-Wertes gefordert wird, entfallen. Sowohl das enthärtete als auch das harte Wasser gehören zu der Gruppe von Wässern, für die aufgrund des unter 1,5 mg/l liegenden TOC-Gehaltes der erweiterte Anwendungsbereich für Kupfer gilt. Somit bestätigen die hier vorliegenden Untersuchungen die dieser Erweiterung zugrunde liegende Einschätzung der zu erwartenden mittleren Kupferkonzentration. Dabei darf allerdings der Einfluss des niedrigen Sauerstoffgehaltes in beiden Wässern nicht unberücksichtigt bleiben. Dieser wirkt sich bei beiden Wässern positiv aus, da eine Proportionalität zwischen der Abtragsrate bei der Flächenkorrosion und der Sauerstoffkonzentration besteht und die Kathodenreaktion durch die im Mittel bei nur ca. 3 mg/l O<sub>2</sub> liegende Sauerstoffkonzentration limitiert wird. Insofern wirken sich auch größere Schwankungen der anderen Wasserparameter zwar grundsätzlich störend auf die Deckschichtbildung aus, allerdings ist hierdurch eine Verschiebung der für den Verbraucher unter hygienischen Gesichtspunkten relevanten mittleren Kupferkonzentration in Richtung einer Überschreitung des Grenzwertes bei der hier getesteten Wasserqualität nicht zu befürchten. Die hier vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass in der Praxis für eine Einschätzung der am Zapfhahn des Verbrauchers auftretenden Kupferkonzentrationen auch der Sauerstoffgehalt des Wassers ausreichend berücksichtigt werden muss.

## **8 Ausblick**

Die zentrale Dosierung eines Phosphatinhibitors zur Eindämmung von Lochkorrosionsschäden an Kupfer ist eine vielversprechende Maßnahme. Mit den im Rahmen des Forschungsvorhabens angewendeten Methoden konnte mit Erfolg nachgewiesen werden, dass eine Inhibitor dosierung – im vorliegenden Fall unabhängig von der Wasserbeschaffenheit ein reines Phosphat (75 % Ortho- / 25 % Polyphosphat) – sich insgesamt positiv auf das Korrosionsverhalten des Werkstoffes Kupfer im Trinkwasserbereich auswirkt.

Die in diesem Forschungsvorhaben angewandte Methodik der Vorbehandlung der Kupferrohre und deren Betrieb unter Praxisbedingungen in Durchflussanlagen hat sich bewährt, sollte aber für Optimierungsaufgaben und die weitere Klärung mechanistischer Vorgänge zukünftig mit elektrochemischen Messungen, insbesondere der Rauschdiagnostik, die auch bei Kupfer erfolgreich angewendet wurde, gekoppelt werden.

## 9 Literaturverzeichnis

AbfKlärV (1992)

Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 15.04.1992. BGBl 1992. Teil I, 912-934

Ackfeld, C.; von Franqué, O.; Siedlarek, W. (1997)

Elektrochemische Untersuchungen von handelsüblichen Kupferrohren mit verschiedenen Oberflächenzuständen. *Materials and Corrosion* 48 (1997), 624-630

Adeloju, S. B.; Duan, Y. Y. (1994a)

Corrosion resistance of  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{CuO}$  on copper surfaces in aqueous media. *British Corrosion Journal* 29(4)1994, 309-314

Adeloju, S. B.; Duan, Y. Y. (1994b)

Influence of bicarbonate ions on the stability of copper oxides and copper pitting corrosion. *British Corrosion Journal* 29(1994), 315-320

Alex, T.; Johannsen, K. (2000)

Kupfer im Trinkwasser aus Hausinstallationen – Entwicklung eines kinetischen Modells zur Beschreibung der Kupferfreisetzung in Korrosionsversuchen nach DIN 50931-1. *Vom Wasser* 95(2000), 25-36

Alex, T. (2002)

Beurteilung des Korrosionsverhaltens in Trinkwasserleitungen aus Kupfer. Dissertation: Technische Universität Hamburg-Harburg 2002

Al-Kharafi, F. M.; Shalaby, H. M.; Gouda, V. K. (1989)

Pitting of copper under laboratory and field conditions. *British Corrosion Journal* 24(1989), 284-290

Al-Kharafi, F. M.; Shalaby, H. M. (1995)

Corrosion behaviour of annealed and hard-drawn copper in soft tap water. *Corrosion* 51(1995), 469-481

Alhajji, J. N.; Reda, M. R. (1996)

The role of solution chemistry on the corrosion of copper in tap water: The effect of dissolved silica on uniform and localized attack. *Materials and Corrosion* 47(1996), 559-567

Anonymus (1982)

Bisher kein Lochfraß an den neuen Kupferrohren. *Sanitär- und Heizungstechnik* 47(1982), 555

Anonymus (1983)

Lochfraß bei Kupferrohren in bestehenden Installationen. Noch kein Gegenrezept gefunden. *Sanitär- und Heizungstechnik* 48(1983), 70-72

Anonymus (1987)

Erste Erfolge gegen Lochfraß. *Sanitär- und Heizungstechnik* 1987, 292-296

Anonymus (1988)

Korrosion der Metalle, Begriffe, Korrosionsarten und -formen, Elektrochemie, Untersuchungen (DIN 50900 Teile 1 bis 3 und ISO 8044; Korrosionsschutz durch anorganische Schichten (DIN 50902). In: Fischer, W. (Hrsg.): *Korrosionsschutz durch Information und Normung. Kommentar zum DIN-Taschenbuch 219*. Bonn: Kuron 1988 (Schriftenreihe der Arbeitsgemeinschaft Korrosion e.V.), 19-36

Baba, H.; Kodama, T.; Fujii, T. (1987)

Effect of silicate and polyphosphate on pitting corrosion of copper tubes in hot water. *Corrosion Engineering* 36(1987), 217-226

Baukloh, A.; Protzer, H.; Reiter, U.; Winkler, B. (1989)

Kupferrohre in der Hausinstallation - Einfluß von Produktqualität, Verarbeitungs- und Installationsbedingungen auf die Beständigkeit gegen Lochfraß Typ I. *Metall* 1989, 26-35

Becker, A.; Kruse, C. L.; Patzelt, T.; Overath, H. (1996)

Wasserseitige Möglichkeiten zur Reduzierung der Kupferabgabe aus Hausinstallationen in das Trinkwasser. *Materials and Corrosion* 47(1996), 89-95

Becker, A.; Overath, H. (1998a)

Durchführung von Versuchen zur Klärung des Einflusses einer zentralen Enthärtung und Entkarbonisierung des Trinkwassers auf das Verhalten von repassivierten Lochfraßstellen in Kupferrohren. Berichte aus dem IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH. Mülheim an der Ruhr: IWW 1998, Band 24

Becker, A.; Patzelt, T.; Overath, H. (1998b)

Durchführung von Versuchen zur Klärung des Einflusses einer Senkung der Gesamthärte und Karbonathärte auf Rohre aus metallischen und asbestzementhaltigen Werkstoffen. In: Zentrale Enthärtung und Entkarbonisierung von Trinkwasser. Stand des Wissens und neuere Entwicklungen. Achtes Mülheimer Wassertechnisches Seminar vom 11. Januar 1994. Berichte aus dem IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH. Mülheim an der Ruhr: IWW 1998, Band 12, 47-89

Becker, A. (2002)

Corrosion inhibitors in drinking water installations of copper. *Materials and Corrosion* 53(8)2002, 560-567

Becker, A. (2006)

Neuartige Schäden durch Lochkorrosion an Warmwasser-Zirkulationsleitungen aus Kupfer. *GWA Gewässerschutz-Wasser-Abwasser* 202 (2006), 23/1-23/9

Billiau, M.; Drapier, C. (1983)

La tenue a la corrosion perforante du cuivre dans les installations d'eaux sanitaires. *Matériaux et Techniques* 1983, 11-15

Blümmel, G.; Seyfarth, R.; Steuernagel, G. (1983)

Untersuchungen zum Lochkorrosionsverhalten von Kupfer in Trinkwasser. *Zeitschrift für Werkstofftechnik* 14(1983), 322-323

Broo, A.E.; Berghult, B.; Hedberg, T. (1999)

Drinking water distribution – the effect of natural organic matter (NOM) on the corrosion of iron and copper. *Water Science and Technology* 40(9)1999, 17-24

Bühl, A.; Zöfel, P. (1999)

SPSS, Version 10. Einführung in die moderne Datenanalyse unter Windows. München u.a.: Addison-Wesley, 7. überarb. u. erw. Auflage 1999

Callot, P; Jaegle, A.; Kal, A.; Nanse, G. (1978)

Lochfraß an Kupferrohren und oberflächlicher Kohlenstoff: ESCA-Untersuchungen. Werkstoffe und Korrosion 29(1978), 519-522

Campbell, H. S. (1950)

Pitting corrosion in copper water pipes caused by films of carbonaceous material produced during manufacture. Journ. Inst. Metals 77(1950), 345-356

Campbell, H. S. (1954a)

A natural inhibitor of pitting corrosion of copper in tap-waters. J. apply. Chem. 4(1954), 633 – 647

Campbell, H.S. (1954b)

The influence of the composition of supply waters, and especially of traces of natural inhibitor, on pitting corrosion of copper water pipes. Proc. Soc. Of Water Treatment and Exam. 8(1954), 100-116

Campbell, H. S. (1968)

Corrosion of metals in the water supply industry. London: British Non-Ferros Metals Research Association 1968 (Miscellaneous Publication 574)

Campbell, H. S.; Chamberlain, A. H. L.; Angell, P. J. (1993)

An usual form of micobially induced corrosion in copper water pipes. In: McIntyre, P.; Mercer, A. D. (Ed.): Corrosion and Related Aspects of Materials for Potable Water Supplies. London: The Institute of Materials 1993, 222-231

Campbell, H. S. (1994)

A review: Pitting corrosion of copper and its alloys. In: Strahle, R.W. (Ed.): U.R. Evans Conference on Localized Corrosion. Houston: NACE 1994, 625-638 (NACE-3)

Castillo, E. (1988)

Extreme value theory in engineering. Boston et al: Academic Press 1988 (Statistical modeling and decision science)

Cohen, A. (1993)

Corrosion by potable waters in building systems. *Materials Performance* 32(8)1993, 56-61

Cohen, C. (1991)

Truncated and censored samples: theory and applications. New York: Marcel Dekker 1991 (Statistics, textbooks and monographs vol. 119)

Cohen, A.; Myers, J. (1996)

Overcoming corrosion concerns in copper tube systems. *Materials Performance* 34(1996), 53-55

Cornwall, F. J.; Wildsmith, G.; P. T. Gilbert, P. T. (1973)

Pitting corrosion in copper tubes in cold water service. *British Corrosion Journal* 8(1973), 202-209

Cruse, H.; Pomeroy, R. D. (1974)

Corrosion of copper pipes. *JAWWA* 66(1974), 479-483

Cruse, H.; von Franqué, O.; Pomeroy, R. D. (1985)

Corrosion of copper in potable water systems. In: AWWA Research Foundation (Ed.): Internal corrosion of water distribution systems. Cooperative research report. Denver: AWWA Research Foundation 1985, 317-411

Davies, P. L. (1997)

Empirische Verteilungsfunktionen, Extremwertstatistiken und Lochtiefen in Kupferrohroberflächen (unveröffentlicht)

DE 197 06 410 A1 (1998)

Verfahren und Mittel zur Korrosionsschutzbehandlung wasserführender Metallsysteme. Patentanmelder: Metakorin Wasser-Chemie GmbH, Bergisch-Gladbach 07.98

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Physikalische, chemische, biologische und bakteriologische Verfahren (DEV). Herausgegeben von der Wasserchemischen Gesellschaft – Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Gemeinschaft mit dem Normenausschuss



Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Berlin u.a.: Beuth, 54. Auflage 2002

DePommier, C. (1984)

Cost effective treatments for supply waters causing pitting corrosion of copper tubes. ATB metallurgie XXIV(4)1984, 387-408

Diegle, R. B.; Berry, W. E. (1980)

Computer analysis of factors related to the pitting corrosion of copper tubing by potable well water. Final Report. INCRA Project No. 272. Columbus: Battelle 1980

DIN 1786 (1980)

Installationsrohre aus Kupfer, nahtlosgezogen

DIN 1988 (1988-12)

Technische Regeln für Trinkwasser-Installationen (TRWI)

DIN 4762 (1989-01)

Oberflächenrauheit, Begriffe, Oberfläche und ihre Kenngrößen

DIN 4760 (1982)

Gestaltabweichungen, Begriffe, Ordnungssystem

DIN 19635 (1992-11)

Dosiergeräte zur Behandlung von Trinkwasser. Anforderungen, Prüfung, Betrieb

DIN 38404-4

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C) – Teil 4: Bestimmung der Temperatur (C 4)

DIN 38404-5

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C) – Teil 5: Bestimmung des pH-Wertes (C 5)

## DIN 38404-10

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C) – Teil 10: Calcitsättigung eines Wassers (C 10)

## DIN 38405-1

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Anionen (Gruppe D) – Teil 1: Bestimmung der Chlorid-Ionen (D 1)

## DIN 38405-5

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Anionen (Gruppe D) – Teil 5: Bestimmung der Sulfat-Ionen (D 5)

## DIN 38405-9

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Anionen (Gruppe D) – Teil 9: Bestimmung des Nitrat-Ions (D 9)

## DIN 38405-21

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Anionen (Gruppe D) – Teil 21: Photometrische Bestimmung von gelöster Kieselsäure (D 21)

## DIN 38406-3

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Kationen (Gruppe E) – Teil 3: Bestimmung von Calcium und Magnesium (E 3)

## DIN 38406-9

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Kationen (Gruppe E) – Teil 9: Photometrische Bestimmung von Aluminium (E 9)

## DIN 38406-13

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Kationen (Gruppe E) – Teil 13: Bestimmung von Kalium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Luft-Acetylen-Flamme (E 13)

## DIN 38406-14

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Kationen (Gruppe E) – Teil 14: Bestimmung von Natrium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Luft-Acetylen-Flamme (E 14)

## DIN 38406-25

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Kationen (Gruppe E) – Teil 25: Bestimmung von Aluminium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Luft-Acetylen-Flamme (E 25)

## DIN 38409-6

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Teil 6: Härte eines Wassers (H 6)

## DIN 38409-7

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Teil 7: Bestimmung der Säure- und Basekapazität (H 7)

## DIN 50900-1 (1982)

Korrosion der Metalle. Begriffe. Teil 1: Allgemeine Begriffe

## DIN 50900-2 (1984)

Korrosion der Metalle. Begriffe. Teil 2: Elektrochemische Begriffe

## DIN 50920-1 (1985)

Korrosion der Metalle. Korrosionsuntersuchungen in strömenden Flüssigkeiten. Teil 1: Allgemeines

## DIN 50905-3 (1987)

Korrosion der Metalle. Korrosionsuntersuchungen. Korrosionsgrößen bei ungleichmäßiger und örtlicher Korrosion ohne mechanische Belastung

## DIN 50930-2 (1993)

Korrosion der Metalle. Korrosion metallischer Werkstoffe im Innern von Rohrleitungen, Behältern und Apparaten bei Korrosionsbelastung durch Wässer. Teil 2: Beurteilung der Korrosionswahrscheinlichkeit von unlegierten und niedriglegierten Eisenwerkstoffen

## DIN 50930-5 (1993)

Korrosion der Metalle. Korrosion metallischer Werkstoffe im Innern von Rohrleitungen, Behältern und Apparaten bei Korrosionsbelastung durch Wässer. Teil 5: Beurteilung der Korrosionswahrscheinlichkeit von Kupfer und Kupferwerkstoffen

## DIN 50930-6 (2001)

Korrosion der Metalle. Korrosion metallischer Werkstoffe im Innern von Rohrleitungen, Behältern und Apparaten bei Korrosionsbelastung durch Wässer. Teil 6: Beeinflussung der Trinkwasserbeschaffenheit

## DIN 50931-1 (1999)

Korrosion der Metalle. Korrosionsversuche mit Trinkwässern. Teil 1: Prüfung der Veränderung der Trinkwasserbeschaffenheit

## DIN EN 1057 (1996)

Kupfer und Kupferlegierungen. Nahtlose Rundrohre aus Kupfer für Wasser- und Gasleitungen für Sanitärinstallationen und Heizungsanlagen

## DIN EN 1189 (1996)

Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Phosphor – Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat

## DIN EN 1198 (1998-01)

Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Mononatriumdihydrogenphosphat

## DIN EN 1199 (1998-01)

Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch – Dinatriummonohydrogenphosphat

DIN EN 1200 (1998-01)

Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch -  
Trinatriumphosphat

DIN EN 1201 (1998-01)

Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch -  
Monokaliumdihydrogenphosphat

DIN EN 1202 (1997-12)

Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch -  
Dikaliummonohydrogenphosphat

DIN EN 1203 (1997-12)

Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch -  
Trikaliumphosphat

DIN EN 1204 (1998-01)

Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch -  
Monocalciumphosphat

DIN EN 1209 (2003)

Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch -  
Natriumsilikat

DIN EN 1212 (1998-01)

Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch -  
Natriumpolyphosphat

DIN EN 1484 (1997)

Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des  
gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)

DIN EN 12502-2 (2005-03)

Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe – Hinweise zur Abschätzung der  
Korrosionswahrscheinlichkeit in Wasserverteilungs- und –speichersystemen.

Teil 2: Einflussfaktoren für Kupfer und Kupferlegierungen

DIN EN 25813 (1992)

Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des gelösten Sauerstoffs, Iodometrisches Verfahren (ISO 5814, 1990)

DIN EN 25814 (1990)

Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des gelösten Sauerstoffs, Elektrochemisches Verfahren (ISO 5814, 1990)

DIN EN 27888 (1993)

Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (ISO 7888,1985)

DIN EN ISO 4287 (1998)

Geometrische Produktspezifikationen. Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren. Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit

DIN EN ISO 4288 (1998)

Geometrische Produktspezifikationen (GPS). Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren. Regeln und Verfahren für die Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit

DIN EN ISO 8044 (1999)

Korrosion von Metallen und Legierungen. Grundbegriffe und Definitionen

DIN EN ISO 11885 (1996)

Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ISO 11885, 1996)

Dodrill, D.M.; Edwards, M. (1995)

Corrosion control on the basis of utility experience. AWWA Journal 87(7)1995, 74-85

Drogowska, M.; Brossard, L.; Menard, H. (1994)

Comparative study of copper behaviour in bicarbonate and phosphate aqueous solutions and effect of chloride ions. Journal of Applied Electrochemistry 24(4)1994, 344-349

Duthil, J. P.; Mankowski, G.; Giusti, A. (1996)

The synergetic effect of chloride and sulphate on pitting corrosion of copper. Corrosion Science 38(10)1996, 1839-1849

Duthil, J. P.; Mankowski, G. (1996)

Pitting corrosion of copper: Synergetic effect of chloride and sulphate ions. Corrosion, Nice 1996, Session VIII: Mechanisms of localized corrosion

DVGW-Arbeitsblatt GW 2 (1996)

Verbinden von Kupferrohren für die Gas- und Wasserinstallation innerhalb von Grundstücken und Gebäuden

DVGW-Arbeitsblatt GW 2 (2002)

Verbinden von Kupferrohren für die Gas- und Wasserinstallation innerhalb von Grundstücken und Gebäuden

DVGW-Arbeitsblatt GW 7 (2002)

Lote und Flussmittel zum Löten von Kupferrohren für die Gas- und Wasserinstallation

DVGW-Arbeitsblatt GW 392 (1981)

Nahtlosgezogene Rohre aus Kupfer für Gas- und Wasserinstallationen, 05.1981  
Änderung zum DVGW-Arbeitsblatt GW 392, Ausgabe 05.1981 durch Ausgabe 03.1982

DVGW-Arbeitsblatt GW 392 (2002)

Nahtlosgezogene Rohre aus Kupfer für Gas- und Trinkwasser-Installationen und nahtlosgezogene, innenverzinnete Rohre aus Kupfer für Trinkwasserinstallationen; Anforderungen und Prüfungen

DVGW-Arbeitsblatt W 215 (2005-07)

Zentrale Dosierung von Korrosionsinhibitoren. Teil 1: Phosphate

DVGW-Arbeitsblatt W 216 (2004-08)

Versorgung mit unterschiedlichen Wässern

Erber, M. (1991)

Analyse zum Werkstoffeinsatz in der Trinkwasserinstallation. Leipzig: ICL 1991

Edwards, M.; Ferguson, J. F.; Reiber, St. H. (1994a)

The pitting corrosion of copper. Journal AWWA 86(7)1994, 74-90

Edwards, M.; Meyer, T.; Rehring, J. (1994b)

Effect of selected anions on copper corrosion rates. AWWA Journal 86(12)1994, 73-81

Edwards, M.; Rehring, J.; Meyer, T. (1994a)

Inorganic anions and copper pitting. Corrosion 50(1994), 366-372

Edwards, M.; Hidmi, L.; Gladwell, D. (2002)

Phosphate inhibition of soluble copper corrosion by-product release. Corrosion science 44(5)2002, 1057-1071

EU-Trinkwasserrichtlinie (1998)

Richtlinie des Rates über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (80/778/EWG). Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft 229(1980), 11-29

Feng, Y.; Teo, W.-K.; Siow, K.S.; Hsieh, A.K. (1996)

The corrosion behaviour of copper in neutral tap water. Part II: Determination of corrosion rates. Corrosion Science 38(3), 1996, 387-395

Fernandes, P. J. (1998)

Type I pitting of copper tubes from a water distribution system. Engineering Failure Analysis 5(1)1998, 35-40

Feser, R. (2001)

Die Auswirkungen der Hartlötgrenze für Rohre im Trinkwasser. In: Kupferwerkstoffe – bewährt und zukunftsorientiert. Jahrestagung der GfKORR Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V., 13. und 14. Oktober 2001 in Frankfurt am Main. Frankfurt am Main: GfKORR 2001, 27-35

Feser, R.; von Franqué, O.; Siedlarek, W. (2001)

Einfluss der Oberflächenbehandlung auf den Fotoeffekt und die Potentialverteilung an Kupferrohren. Materials and Corrosion 52(2001), 362-367



Fischer, W. (1982)

Grundlagen der Deckschichtbildung auf metallischen Werkstoffen. Werkstoffe und ihre Veredlung 1982, 101-107

Fischer, W.; Paradies, H. H.; Wagner, D.; Hänßl, I. (1992)

Copper deterioration in a water distribution system of a country hospital in Germany caused by microbially induced corrosion - I. Description of the problem. Werkstoffe und Korrosion 43(1992), 56-62

Fischer, W. R.; Wagner, D.; Siedlarek, H. (1995)

Microbiologically influenced corrosion in potable water installations. An engineering approach to developing countermeasures. Materials Performance 34(10)1995, 50-54

von Franqué, O. (1968)

Über Bedeutung, Umfang und Stand der Untersuchungen des Lochfraßes bei Kupferrohren. Werkstoffe und Korrosion 19(1968), 378-384

von Franqué, O.; Gerth, D.; Winkler, B. (1972)

Einzelergebnisse aus laufenden Untersuchungen zum Verhalten von Kupferrohren in Trink- und Brauchwässern und Darstellung des neusten Standes der Gesamtschadensentwicklung von Kupferrohren. Werkstoffe und Korrosion 23(1972), 241-246

von Franqué, O.; Gerth, D.; Winkler, B. (1975)

Ergebnisse von Untersuchungen an Deckschichten in Kupferrohren. Werkstoffe und Korrosion 26(1975), 255-258

von Franqué, O. (1984)

Lochkorrosion Typ I bei Kupferrohren. In: Kruse, C.L. (Hrsg.): Korrosion in Kalt- und Warmwassersystemen der Hausinstallation. Oberursel: DGM 1984, 233-255

von Franqué (1986)

Kupfer als Werkstoff für Wasserleitungen. Berlin: DKI 1986

von Franqué; Hüsken, J.; Sadowski, A. (1996)

Influence of anions and surface conditions on the photoresponse of corrosion layers on copper tubes in aqueous solutions. 13<sup>th</sup> International Corrosion Congress, 25.-29. November 1996, Melbourne, Australia, paper 135

Frommeyer, G. (1980)

Oberflächenanalytische Deckschichtuntersuchung der Lochkorrosion (Typ I) an Kupfer. Werkstoffe und Korrosion 31(1980), 114-118

Gerlach, D. (1995)

Lichtmikroskopie. In. Robeneck, H. (Hrsg.): Mikroskopie in Forschung und Praxis. Darmstadt: GIT-Verlag 1995, 13-85

Grauer, R. (1980)

Feste Korrosionsprodukte – I. Magnesium, Zink, Cadmium, Blei und Kupfer. Werkstoffe und Korrosion 31(1980), 837-850

Graefen, H.; Holm, R.; Holtkamp, D.; Kuron, D.; Rother, H.J.; Storp, S. (1987)

Einsatz von Oberflächen- und Mikroanalyseverfahren bei der Untersuchung von Inhibitoren. Werkstoffe und Korrosion 38(11)1987, 659-667

Gütegemeinschaft Kupferrohr (1982)

Güte- und Prüfbestimmungen (Gütebedingungen) für das Gütezeichen Kupfer/RAL der Gütegemeinschaft Kupferrohr e.V. RAL-RG 641/1. Düsseldorf: Gütegemeinschaft Kupferrohr e.V., Ausgabe 11.1982

Gumbel, E. J. (1954)

Statistical theory of extreme values and some practical applications. New York: National Bureau of Standards 1954 (Applied Mathematics Series 33)

Habib, K. (1998)

In-situ monitoring of pitting corrosion of copper alloys by holographic interferometry. Corrosion Science 40(1998), 1435-1440

Hahn, J.-U.; H.-F. Schöler, H. F. (1985)

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an Installationsrohren aus Kupfer. Zeitschrift für Wasser- und Abwasserforschung 18(1985), 117-120

Harrison, D. B.; Nicholas, D. M.; Evans, G. M. (2000)

Pitting corrosion of copper tubes in soft drinking waters- corrosion mechanism. ACC Conference proceedings 2000

Hartung, J. (1999)

Statistik. Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik. München: Oldenbourg, 12. Auflage 1999

Haynie, F. H. (1995)

Statistical treatment of data, data interpretation, and reliability. In: Baboian, R. (Ed.): Corrosion tests and standards: Application and interpretation. Philadelphia: ASTM 1995 (ASTM Manual Series MNL 20), 62-67

Hawn, D. E. (1977)

Extreme value prediction of maximum pits on pipelines. Materials Performance 1977, 29-32

Heitz, E. (1968)

Korrosionsprüfung durch Stromdichte-Potential-Messungen in flüssigen Medien. Werkstoffe und Korrosion 19(9)1968, 773-781

ISO/DIS 14 802- Entwurf (1996)

Corrosion of metals and alloys - Guidelines for applying statistics to analysis of corrosion data

Ives, D.J.G.; Rawson, A.E. (1962)

Copper Corrosion. I. Thermodynamic aspects. Journal of the Electrochemical Society 109(6)1962, 447-466

Kaesche, H. (1990)

Die Korrosion der Metalle. Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme. Berlin u.a.: Springer, 3. Auflage 1990

Kasahara, K.; Komukai, S. (1987)

Case studies of pitting corrosion of copper tubes in central hot-water supply systems. Corrosion Engineering 36(1987), 453-459

Kasahara, K.; Komukai, S.; Fujiwara, T. (1988)

Preventing copper-pipe pitting in central hot water supply by residual-chlorine UV photolysis. *Corrosion Engineering* 37(1988), 361-370

Kimmerle, F. (1997)

Lochkorrosion von Kupferrohren in Köln-Ossendorf. *HLH* 48(9)1997, 64-65

King, F.; Litke, C. D.; Quinn, M. J.; LeNeveu, D. M. (1995)

The measurement and prediction of the corrosion potential of copper in chloride solutions as a function of oxygen concentration and mass-transfer coefficient. *Corrosion Science* 37(5)1995, 833-851

KIWA (1999)

Doseren van inhibitoren voor vermindering koperafgifte door waterleidingbuizen. Nieuwe mogelijkheden door fosfaat-vrije inhibitoren. Nieuwegein: KIWA 1999 (SWE 99.008)

Kowaka, M. (Ed.) (1994)

Introduction to life prediction of industrial plant materials. Application of the extreme value statistical method for corrosion analysis. New York: Allerton Press 1994

Kruse, C. L. (1984)

Erfahrungsbericht zum Korrosionsschutz mit Polyphosphaten. *DVGW Schriftenreihe Wasser* Nr. 39(1984), 87-92

Kruse, C. L.; Ensenaer, P. K. J. (1987)

Korrosionsschutz in Trinkwasserleitungen der Hausinstallation durch Veränderung der Wasserbeschaffenheit mit Anionenaustauschern. *Sanitär- und Heizungstechnik* 52(12)1987, 758-763

Kruse, C. L. (1990)

Korrosionsverhalten von Kupferrohren in Trinkwasser-Installationen – unter Einbeziehung neuer Erkenntnisse. Vortrag anlässlich der DKI-Fachtagung „Kupferrohre in der Hausinstallation“ am 4. Mai 1990 in Deggendorf

Kruse, C. L. (1991)

Korrosion in der Sanitär- und Heizungstechnik. Düsseldorf: Krammer-Verlag 1991

- Kruse, C. L.: nach: von Franqué, O.; Fischer, W. R. (1994)  
Kupferwerkstoffe. In: Gräfen, H.; Rahmel, A. (Hrsg.): Korrosion verstehen - Korrosionsschäden vermeiden. Bonn: Kuron Verlag 1994, Band 1, 183-195
- Kruse, C. L.; van Loyen, D. (1997)  
Werkstoffeinsatz in Trinkwasserinstallationen. In: Korrosion und Korrosionsschutz in wasserführenden Anlagen. Teil 1: Trinkwasser. 3. Dresdner Korrosionsschutztag 17. und 18. April 1997. Frankfurt am Main: GfKORR-Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V. 1997, 51-92
- Lehrmann, L.; Shuldener, H.L. (1951)  
The role of sodium silicate in inhibiting corrosion by film formation on water piping. AWWA Journal 43(3)1951, 175-188
- Lihl, F.; Klamet, H. (1969)  
Zur Frage des Lochfraßes bei Kupferrohren. Werkstoffe und Korrosion 20(1969), 108-118
- Liste der Aufbereitungsmittel und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 Trinkwasserverordnung 2001, Stand Dezember 2007
- van Loyen, D.; Schubert, P. (1987)  
Untersuchungen zu Einfluss von Polyphosphat auf das Korrosionsverhalten von Kupfer in Elektrolytlösungen. Werkstoffe und Korrosion 38(1987), 405-408
- Lucey, V. F. (1967)  
Mechanism of pitting corrosion of copper in supply waters. British Corrosion Journal 2(1967), 175-185
- Lucey, V. L. (1975)  
Lochkorrosion von Kupfer in Trinkwasser. Werkstoffe und Korrosion 26(1975), 185-192
- Mankowski, G.; Duthil, J. P.; Giusti, A. (1997)  
The pit morphology on copper in chloride- and sulphate-containing solutions. Corrosion Science 39(1)1997, 27-42

Mattsson, E.; Frederikkson, A. M. (1968)

Pitting corrosion in copper tubes - cause of corrosion and counter-measures. British Corrosion Journal 3(1968), 246-257

Mattsson, E. (1978)

Localized corrosion. British Corrosion Journal 13(1)1978, 5-12

Mattsson, E. (1980)

Corrosion of copper and brass: Practical experience in relation to basic data. British Corrosion Journal 15(1)1980, 6-13

Mattsson, E. (1988)

Counteraction of pitting in copper water pipes by bicarbonate dosing. Werkstoffe und Korrosion 39(11)1988, 499-503

May, R. (1953)

Some observations of the mechanism of pitting corrosion. Journal of The Institute of Metals 32(1953- 54) 65-74

Merkel, T (2003)

Untersuchungen zu den chemischen Reaktionen bei der Flächenkorrosion des Kupfers in Trinkwasserinstallationen. Dissertation: Universität Friedericiana Karlsruhe 2003

van Muylder, J. ; Pourbaix, M.; van Laer, P. (1965)

Caracteristiques electrochimiques des Piqures de corrosion du cuivre en presence d'eaux et de solutions aqueuses chlorures. Raport Technique CEBELCOR 127 (1965)

van Muylder, J. ; Pourbaix, M.; van Lae, P.; de Zoubov, N.; Pourbaix, A. (1965)

Relation entre la tension d'electrode et les circonstances de corrosion de cuivre electrolytique en presence d'eau des Bruxelles. Raport Technique CEBELCOR 126 (1965)

Müller, W.; Müller, J.U. (1995)

Löttechnik. Leitfaden für die Praxis. Düsseldorf: DVS Deutscher Verlag für Schweißtechnik 1995 (Fachbuchreihe Schweißtechnik, Band 127)

Mutschmann, J.; Stimmelmayer, F. (1991)

Taschenbuch der Wasserversorgung. Stuttgart: Franckh-Kosmos, 10., vollständig überarb. und aktual. Auflage 1991

Myers, J. R.; Cohen, A. (1995)

Pitting corrosion of copper in cold potable water systems. Materials Performance 34(10)1995, 60-62

Oertel jr., H. (2001)

Prandtl - Führer durch die Strömungslehre. Braunschweig/Wiesbaden: Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, 10. Auflage 2001, 114-116

Overath, H.; Becker, A.; Patzelt, T.; Nissing, W. (1997)

Abschätzung der Belastung des Klärschlammes mit Kupfer durch Trinkwasser aus Kupferinstallationen. Vom Wasser 89(1997), 63-82

Patzelt, T.; Becker, A.; Overath, H. (1998)

Untersuchungen zur Verminderung der Abgabe von Kupfer und Zink aus entsprechenden Werkstoffen an das Trink- und Abwasser durch Einsatz von Inhibitoren. Berichte aus dem IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH. Mülheim an der Ruhr: IWW 1998, Band 24

Plagemann, P.; Schmitt, G. (1997)

Deckschichtuntersuchungen an wärmebehandelten Kupferrohren und in der Versuchsanlage Grevenbroich betriebenen Kupferrohren mittels REM und EDX. Abschlussbericht. Iserlohn: KST 1997

Plagemann, P. (2001)

Untersuchungen zur Lochkorrosion von Kupferrohren in Trinkwasserinstallationen. Dissertation: RWTH Aachen 2001

Porter, R.L.; Ferguson, J.F. (1995)

Improved monitoring of corrosion processes. AWWA Journal 87(11)1995, 85-95

Pourbaix, M; van Mulder, J; van Laer, P.(1965)

Sur la tension d'électrode du cuivre en presence d'eau de Bruxelles. Influence de la lumière et des conditions de circulation de l'eau. Raport Technique CEBELCOR 125 (1965)

Pourbaix, M. (1969)

Bestimmung und Anwendung von Gleichgewichtspotentialen. Werkstoffe und Korrosion 20(1969), 772-784

Pourbaix, M. (1986)

The electrochemical basis for localized corrosion. In: Straehle, R.W. (Ed.): U.R. Evans Conference on Localized Corrosion. Houston: NACE 1986, 12-33 (NACE-3)

Pourbaix, M. (1995)

Lectures on electrochemical corrosion. Houston: NACE 1995

Powell, R.M.; Yousef, Y.A. (1994)

Comparison of blended ortho-polyphosphate corrosion inhibitors. AWWA Proceedings 1994, 371-388

prEN 12502-2 (2001)

Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe. Korrosionswahrscheinlichkeit in Wasserleitungssystemen. Teil 2: Übersicht der Einflussfaktoren für Kupfer und Kupferlegierungen (Entwurf September 2001)

Qafsaoui, W.; Mankowski, G.; Dabosi, F. (1993)

The pitting corrosion of pure and low alloyed copper in chloride-containing borate buffered solutions. Corrosion Science 34(1)1993, 17-25

Rahmel, A.; Schwenk, W. (1977)

Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen. Weinheim u.a.: Verlag Chemie 1977

Reda, M. R.; Alhajji, J. N. (1996)

Role of solution chemistry on corrosion of copper in tap water: Effect of sulfate ion concentration on uniform and localized attack. Corrosion 52(2)1996, 232-239



Reiber, St. H. (1989)

Copper plumbing surfaces: An electrochemical study. AWWA Journal x(7)1989, 114-122

Ribotta, S.B.; Folquer, M.E.; Vilche, J.R. (1995)

Influence of bicarbonate ions on the stability of repassive layers formed on copper in carbonate-bicarbonate buffers. Corrosion 51(9)1995, 682-688

Rother, H.-J. (1981)

Korrosionsschutz durch Inhibitoren. In: Gräfen, H. (Hrsg.): Die Praxis des Korrosionsschutzes. Grafenau/Württ.: expert Verlag 1981 (Kontakt & Studium; Band 64), 250-266

Royuela, J. J.; Otero, E. (1993)

The assessment of short term data of pipe corrosion in drinking water – copper. Corrosion Science 34(19)1993, 1595-1606

Ryder, R. A.; Wagner, I. (1985)

Corrosion Inhibitors. In: AWWA Research Foundation (Ed.): Internal corrosion of water distribution systems. Cooperative research report. Denver: AWWA Research Foundation 1985, 513-616

Sachs, L. (1999)

Angewandte Statistik. Anwendung statistischer Methoden. Berlin: Springer, 9. überarb. Auflage 1999

Sathiyarayanan, S.; Sahre, M.; Kautek, W. (1999)

In-situ grazing incidence X-ray diffractometry observation of pitting corrosion of copper in chloride solutions. Corrosion Science 41(1999), 1899-1909

Scharmann, R. (1988)

Korrosionsschutz und Sanierungsmaßnahmen in Trinkwasserleitungssystemen. Sbz 43(17)1988, 1085-1094

Schmitt, G. (1989)

Anwendungsprobleme bei Inhibitoren. Vortrag anlässlich der VDKORR-Jahrestagung am 14./15. November 1989 in Iserlohn

Schmitt, G. (1990)

Inhibition und Inhibitoren in Kühlkreisläufen. In: Schmitt, G. (Hrsg.): Korrosion in Kühlkreisläufen. Tagungshandbuch zum 5. Korrosionum 15./16.März 1990 in Iserlohn. Bonn: Kuron 1990, 106-126

Schmitt, G. (1992)

Grundlagen, Mechanismen und Schutzmaßnahmen der strömungsinduzierten Lokalkorrosion. Vortrag anlässlich der VDKORR-Jahrestagung 1992 in Iserlohn

Schmitt, G.; Plagemann, P. (1998)

Untersuchungen zur Einsetzbarkeit elektrochemischer Rauschmessungen zum Studium des Korrosionsverhaltens von Kupferrohren in Trinkwasserinstallationen. *Materials and Corrosion* 49(1998), 677-683

Schmitt, G.; Slavcheva, E.; Plagemann, P. (2001a)

ECN-measurements at copper in artificial tap water – investigation of anion-effects. *Materials and corrosion* 52(2001), 439-444

Schmitt, G.; Plagemann, P. (2001b)

Neue Ergebnisse zur Lochkorrosion von Kupfer in Trinkwässern. *Budenheimer Wassertage* 20./21.09.2001

Schumann, H. (1991)

Metallographie. Stuttgart: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 13. Auflage 1991

Sequeira, C. A. C. (1995)

Inorganic, physicochemical, and microbial aspects of copper corrosion: literature survey. *British Corrosion Journal* 30(2)1995, 137-153

Seyfahrt, R.; Steuernagel, G.; Blümmel, G. (1981)

Lochkorrosion durch Flussmittel an Kupferrohren in der Trinkwasserinstallation. *Zeitschrift für Werkstofftechnik* 12(1981), 402-407

Shalaby, H. M.; Al-Kaharafi, F.M.; Said, A.J. (1990)

Corrosion morphology of copper in dilute sulphate, chloride, and bicarbonate solutions. *British Corrosion Journal* 25(1990), 292-298

Siedlarek, H.; Füßinger, B.; Hänßel, I.; Fischer, W.R. (1994)

Characterisation of reaction layers on copper surfaces formed in aqueous chloride and sulphate ion containing electrolytes. *Werkstoffe und Korrosion* 45(1994), 654-662

Siedlarek, H.; Wagner, D.; Kropp, M.; Füßinger, B.; Hänßel, I.; Fischer, W. R. (1993)

Effects of water composition and operating conditions on the corrosion behaviour of copper in potable water. *In*: McIntyre, P.; Mercer, A. D. (Ed.): *Corrosion and Related Aspects of Materials for Potable Water Supplies*. London: The Institute of Materials 1993, 122-139

Sosa, M.; Patel, S.; Edwards, M. (1999)

Concentration cells and pitting corrosion of copper. *Corrosion* 55(1999), 1069-1076

Strehblow, H.H.; Speckmann, H.D. (1984)

Corrosion and layer formation of passive copper in alkaline solutions. *Werkstoffe und Korrosion* 35(1984), 512-519

Strehblow, H.H. (1984)

Breakdown of passivity and localized corrosion: Theoretical concepts and fundamental experimental results. *Werkstoffe und Korrosion* 35(1984), 437-448

Szklarska-Smialowska, Z. (1986)

Pitting corrosion of metals. Houston: NACE 1986, 255-261

Taxén, C. (1996)

Pitting corrosion of copper – an equilibrium mass transport study. 13<sup>th</sup> International Corrosion Congress, 25.-29. November 1996, Melbourne, paper 141

Taxén, C. (2000)

Pitting corrosion of copper. Equilibrium mass transport limitations. *Mat. Res.Soc.Symp.Proc* 608(2000), 103-108

Trabanelli, G. (1993)

Fundamental and general aspects of inhibition science. *In*: Raman, A.; Labine, P. (Ed): *Reviews on corrosion inhibitor science and technology*. Houston: NACE 1993, I-2-1 – I-2-14

TrinkwV (1990)

Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 05.12.1990. BGBl I Nr. 66 (1990), 2612-2629

TrinkwV (2001)

Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21.05.2001. BGBl I Nr. 24 (2001), 959-980

Tostmann, K.-H. (2001)

Korrosion. Ursachen und Vermeidung. Weinheim u.a.: Wiley-VCH 2001

VDI/VDE 2601 (1991)

Anforderungen an die Oberflächengestalt zur Sicherung der Funktionstauglichkeit spanend hergestellter Flächen. Zusammenstellung der Kenngrößen

Wagner, D.; Fischer, W. R.; Paradies, H. H.; Chamberlain, A. H. L. (1996a)

Zum Einfluss extrazellulärer polymerer Substanzen bei der mikrobiologisch beeinflussten Korrosion. *Materials and Corrosion* 47(1996), 83-88

Wagner, D.; Peinemann, H.; Siedlarek, H.; Fischer, W. R. (1996b)

Correlation of damage in copper potable water installations with laboratory data with emphasis on operating conditions and design parameters. *Materials and Corrosion* 47(1996), 552-558

Wagner, D.; Chamberlain, A. H. L.; Fischer, W. R.; Wardell, J. N.; Sequeira, C. A. C. (1997)

Microbiologically influenced corrosion of copper in potable water installations – a European project review. *Materials and Corrosion* 48(1997), 311-321

Wagner, I. (1989)

Die Behandlung von Trinkwasser in der Hausinstallation. DVGW-Schriftenreihe Wasser 205, 1989, 16/1–16/18

Wagner, I. (1992)

Internal Corrosion in domestic drinking-water installations. *Aqua* 41(1992), 219-223

Wagner, W. (1997)

Strömung und Druckverlust. Würzburg: Vogel-Verlag, 4. Auflage 1997 (Kamprath-Reihe)

Weldes, H.; Lange, R. (1969)

Properties of soluble silicates. Industrial and Engineering Chemistry 61(4)1969, 29-44

Weltring, R.; Arlt, D. (1999)

Wirtschaftlichkeit und Langzeitbewährung von Wasserleitungs- und Entwässerungsrohren aus Kunststoffen im Vergleich unter Einbeziehung technischer, ökologischer, hygienischer und toxikologischer Aspekte. Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag 1999, 149

Wendler-Kalsch, E.; Gräfen, H. (1998)

Korrosionsschadenkunde. Berlin u.a.: Springer 1998 (VDI-Buch)

Werner, W. (1992)

Untersuchungen zum Mechanismus der Flächenkorrosion in Trinkwasserleitungen aus Kupfer. Dissertation Universität Karlsruhe 1992

Werner, W.; Groß, H.-J.; Gerlach, M.; Horvath, D.; Sontheimer, H. (1994)

Untersuchungen zur Flächenkorrosion in Trinkwasserleitungen aus Kupfer. Gwf Wasser/Abwasser 135(1994), 92-103

Werner, W.; Groß, H.-J.; Merkel, T.; Eberle, S. H. (2000)

Korrosionsforschung. Einfluss von Wasserinhaltsstoffen auf die Abgabe von Kupfer aus Trinkwasserleitungen. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser Karlsruhe 13(2000), 71-90

Winkler, B. (1994)

Korrosion an Kupfer. sbz 49(20)1994, 58-66; sbz 49(21)1994, 90-101; sbz 49(22)1994, 61-63

Wollrab, O. (1989)

Über den Einfluss der Wasserbeschaffenheit auf die Lochkorrosion in Trinkwasserinstallationen aus Kupfer. Schadenprisma 18(3)1989, 45-48

De Zoubov, N.; Vanleughenaghe, C.; Pourbaix, M [1974]

Copper. In: Pourbaix, M.: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.  
Houston: NACE international 1974, 384-392

---

**Lebenslauf:**

## Persönliche Daten:

Name	Becker
Vorname	Angelika
Geburtstag	08.02.1956
Geburtsort	Castrop-Rauxel
Staatsangehörigkeit	Deutsch

**Qualifikationen:**

1975	Abitur
1975 bis 1983	Geschichte/Chemie Lehramt Sekundarstufe II Geschichte/Chemie Lehramt Sekundarstufe I Erste und Zweite Staatsprüfung für das Lehramt für die Sekundarstufen I und II
1990 bis 1996	Weiterbildendes Studium Korrosionsschutztechnik Korrosionsschutzingenieurin (FH)
2000	Beginn der Promotion

**Berufstätigkeit**

1984 bis 1986	Referendariat im Studienseminar Bocholt
1987 bis 2000	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am IWW Rheinisch- Westfälisches Institut für Wasserchemie und Wassertechnologie GmbH, Mülheim an der Ruhr
seit 2000	Leiterin des Geschäftsfeldes Korrosionsschutz am IWW Zentrum Wasser, Mülheim an der Ruhr