

Korrosion der Metalle
Korrosion metallischer Werkstoffe im Innern von Rohrleitungen,
Behältern und Apparaten bei Korrosionsbelastung durch Wasser
Beurteilung der Korrosionswahrscheinlichkeit
von Kupfer und Kupferwerkstoffen

DIN
50 930
Teil 5

Corrosion of metals; Corrosion of metallic materials inside of tubes, tanks and apparatus under corrosion load by water; Evaluation of the corrosion likelihood of copper and copper alloys

Ersatz für Ausgabe 12.80

Corrosion des métaux; Corrosion des matériaux métalliques à l'intérieur des tuyauteries, réservoirs et appareils sous charge corrosive par des eaux; Evaluation de la probabilité de la corrosion du cuivre et des alliages de cuivre

1 Anwendungsbereich und Zweck

Die Aussagen und Festlegungen dieser Norm dienen zum Beurteilen der Korrosionswahrscheinlichkeit von Kupfer und Kupferwerkstoffen bei Korrosionsbelastung im Innern von Rohrleitungen, Behältern und Apparaten durch Trinkwasser und Wasser, die in der chemischen Zusammensetzung Trinkwasser ähnlich sind, aber nicht den Anforderungen der Trinkwasserverordnung entsprechen.

Die in dieser Norm zusammengefaßten Kenntnisse beruhen in erster Linie auf Untersuchungen und Erfahrungen über die Korrosion von Kupferwerkstoffen in der Trinkwasserinstallation von Gebäuden. Sie können jedoch sinngemäß auch auf andere Verwendungszwecke angewandt werden.

Die Korrosionsart, ihre Erscheinungsformen und deren Ausmaß werden durch die Eigenschaften des Werkstoffes, die Wasserbeschaffenheit, die Installationsausführung und die Betriebsbedingungen beeinflusst. Wegen der komplexen Zusammenhänge zwischen diesen Einflußgrößen und wegen der bei einigen Korrosionsarten ausgeprägten Abhängigkeit von zufälligen Ereignissen können über das Ausmaß von Korrosionserscheinungen im allgemeinen nur Wahrscheinlichkeitsaussagen gemacht werden.

2 Begriffe

Begriffe nach DIN 50 900 Teil 1 bis Teil 3 und DIN 50 930 Teil 1.

3 Korrosionserscheinungen

Bei Korrosionsbelastung von Kupferwerkstoffen durch Wasser findet zwangsläufig Korrosion statt. Sie ist stets mit der Abgabe von Kupfer-Ionen an das Wasser verbunden. Je nach Art und Ausmaß der Korrosion kommt es zur Ausbildung von Schutzschichten oder zu örtlicher Korrosion als Folge der Bildung und Stabilisierung von Korrosionselementen. Die verschiedenen Möglichkeiten sind in Bild 1 und Bild 2 schematisch dargestellt. Bei Kupferwerkstoffen kann auch selektive Korrosion und Korrosion unter Rißbildung eintreten.

3.1 Gleichmäßiger Flächenabtrag

Gleichmäßige Flächenkorrosion führt zu gleichmäßigem Flächenabtrag und üblicherweise zur Bildung von Schutzschichten aus Kupfer-Korrosionsprodukten.

In wenigen Fällen besteht die Schicht aus Kupfer(I)-oxid, ist sehr dünn, braun und homogen ausgebildet. Meistens

wird diese Kupfer(I)-oxid-Schicht jedoch in der ersten Betriebszeit punktförmig durchbrochen, und es entstehen viele sehr kleine, aus basischem Kupfercarbonat ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) bestehende Pusteln, die schließlich zu einer homogen erscheinenden grünen Schutzschicht über der Kupfer(I)-oxid-Schicht zusammenwachsen. Bei salzarmen Wässern können sich auch Schichten aus schwarzem CuO bilden.

Wegen der Löslichkeit der Kupfer-Korrosionsprodukte findet als Folge der gleichmäßigen Flächenkorrosion ein Übergang von Kupfer-Korrosionsprodukten in das Wasser statt. Das Ausmaß dieses Überganges wird durch die Löslichkeit der jeweiligen Verbindung, die Wasserbeschaffenheit, die Stagnationsdauer und das Alter der Installation bestimmt. Wenn sich eine Schicht aus basischem Kupfercarbonat bildet, geht die nach Stagnation zu messende Konzentration an gelösten Kupfer-Korrosionsprodukten mit der Zeit als Folge der geringeren Löslichkeit des basischen Kupfercarbonats deutlich zurück.

In Wässern mit sehr geringen Gehalten an Hydrogencarbonat ($K_{S4,3} < 1,0$) können andere Kupferverbindungen die schwerstlösliche Verbindung werden, z. B. basisches Kupfersulfat ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$). Diese locker aufliegenden Korrosionsprodukte werden leicht mit schnell strömendem Wasser abgetragen. In derartigen Fällen kann die im Wasser analytisch festzustellende Kupfer-Konzentration wesentlich größer werden als dies aufgrund der Löslichkeit der Korrosionsprodukte zu erwarten wäre. Der Nachweis von Kupfer-Ionen im Wasser sowie blaugrün gefärbte Kalkablagerungen auf Sanitär-Einrichtungsgegenständen können nicht als Hinweis auf einen Korrosionsschaden am Kupferwerkstoff gewertet werden.

3.2 Lochfraß

Unter kritischen Bedingungen hinsichtlich der Beschaffenheit der Innenoberfläche der Kupferrohre, der Wasserbeschaffenheit, der Betriebsweise und der Verarbeitung kann es zur Ausbildung von Korrosionselementen kommen, die dann Lochkorrosion verursachen.

Die Form des Lochfraßes ist abhängig von der Wassertemperatur, der Wasserbeschaffenheit und den Betriebsbedingungen.

Die in Kaltwasser zu beobachtende Form von Lochfraß ist durch verstärkte Bildung von Pusteln aus basischem Kupfercarbonat über der Angriffsstelle gekennzeichnet. Die gesamte Angriffsstelle ist fast immer in Höhe der ursprünglichen Kupferoberfläche durch eine zusammenhängende Kupfer(I)-oxid-Schicht abgedeckt, unter der sich am

Fortsetzung Seite 2 bis 7

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Documents

Grunde der Angriffsstelle grobkristallines Kupfer(I)-oxid und feinkristallines weißes Kupfer(I)-chlorid in wechselnden Mengenverhältnissen befinden.

Die Eindringgeschwindigkeit ist bei der Lochkorrosion in kaltem Wasser verhältnismäßig hoch, so daß es innerhalb weniger Jahre zu einem Korrosionsschaden durch Wanddurchbruch kommen kann. Die zeitliche Verteilung der Korrosionsschäden hat ein Maximum bei etwa zwei bis drei Jahren. Korrosionselemente, die zu Lochkorrosion führen, bilden sich unmittelbar nach Füllung der Installation mit Wasser. Auch wenn sich derartige Stellen gebildet haben, werden sie häufig inaktiv (repassivierbarer Lochfraß). Derartige Stellen können erst durch nachhaltige Änderungen der Wasserbeschaffenheit wieder aktiviert werden.

Die sehr viel seltener zu beobachtende Erscheinungsform von Lochfraß in Warmwasser ist durch das scheinbar unzerstörte Aussehen der Rohrrinnenfläche gekennzeichnet. Mit unbewaffnetem Auge sind bei den von der Innenseite ausgehenden Durchbrüchen auf der Außenseite feine nadelstichtartige Löcher zu beobachten. Die Innenseite ist meist mit amorphen Ablagerungen bedeckt. Unter ihnen liegen zahlreiche kleine Lochfraßstellen, in deren Mündungsbereich sich geringe Mengen grünblauer Korrosionsprodukte (meist basische Kupfersulfate) befinden. Im Gegensatz zu dem in Kaltwasser zu beobachtenden Lochfraß ist ferner die Variationsbreite der Erscheinungsformen größer (z. B. stärkere Ausbildung der blaugrünen Korrosionsprodukte, Fehlen der Ablagerungen). Wenig benutzte Warmwasserleitungen, die in der meisten Zeit abgekühltes Wasser enthalten, zeigen vielfach auch das Bild des Lochfraßes wie in Kaltwasser.

Eine weitere, sehr seltene Erscheinungsform von Lochfraß, die im Zusammenhang mit mikrobiologischen Vorgängen auftritt, ist durch Abdeckung von Lochfraßstellen mit voluminösen Korrosionsprodukten aus basischem Kupfersulfat gekennzeichnet.

Mehrere Lochfraßstellen können zu einer größeren Angriffsstelle zusammenwachsen, die einen muldenförmigen Abtrag bildet. Da aber auch in diesen Fällen immer die ursprüngliche Oberfläche teilweise erhalten bleibt, muß dieser Fall definitionsgemäß dem Lochfraß zugeordnet werden.

ANMERKUNG: Bei den Erscheinungsformen des Lochfraßes werden mit Blick auf die Erkennungsmerkmale zwei deutliche Grenzfälle unterschieden, die bisher in der Literatur auch mit Lochfraß Typ I (Kaltwasser) und Lochfraß Typ II (Warmwasser) bezeichnet wurden.

3.3 Abtrag durch Erosionskorrosion

Erosionskorrosion als Folge einer örtlich zu hohen Strömungsgeschwindigkeit des Wassers führt zu einem ungleichmäßigen Abtrag unter Bildung von kennzeichnenden Erscheinungsformen der Korrosion bei weitgehender Abwesenheit von festen Korrosionsprodukten.

3.4 Selektive Angriffsform

Die selektive Korrosion kann in Trinkwasser-Installationen zur Entzinkung bei Kupfer-Zink-Legierungen führen. Sie ist gekennzeichnet durch eine von der Oberfläche ausgehende Zinkverarmung, Kupferanreicherung und eine damit verbundene Farbänderung. Sie kann sowohl flächenhaft (sogenannte Lagenentzinkung) als auch örtlich (sogenannte Pfropfenentzinkung) auftreten.

3.5 Korrosionsrisse

Spannungsrißkorrosion tritt bei Kupfer und Kupferwerkstoffen in ammoniakfreiem und nitritfreiem Wasser nicht auf. Dehnungsinduzierte Rißkorrosion kann z. B. vereinzelt beobachtet werden, wenn sich die Längenänderungen (bei

Temperaturwechsel an größeren Längen von harten Rohren nur in einem kleinen Bereich, z. B. im Bereich von weichgeglühten Verbindungsstellen) auswirken können.

ANMERKUNG: Spannungsrißkorrosion, die von Außenoberflächen ausgeht, wird in DIN 50 929 Teil 3 behandelt.

3.6 Beeinträchtigung der Wasserbeschaffenheit

Als Folge der Korrosion nimmt das Wasser, das durch Kupferinstallationen geleitet wird, Kupfer-Korrosionsprodukte auf. Die an das Wasser abgegebene Kupfermenge hängt von der Beschaffenheit und der Verweildauer des Wassers in der Installation ab sowie von deren Alter, d. h. dem Fortschritt der Schutzschichtbildung. Das ausgetragene Kupfer kann in gelöster und ungelöster (partikulärer) Form vorliegen.

Eine Beeinträchtigung der Trinkwasserbeschaffenheit durch Korrosion kann durch den Austrag von Korrosionsprodukten des Kupfers und bei Kupferwerkstoffen zusätzlich durch den Austrag von Korrosionsprodukten der Legierungselemente erfolgen.

Auf das Ausmaß der Veränderungen des Wassers haben nicht nur Wasserparameter, sondern vor allem der Betriebszustand und das Alter der Installation einen Einfluß. Daher sind für die Beurteilung der Beeinträchtigung der Trinkwasserbeschaffenheit keine Ergebnisse von Einzelanalysen zugrunde zu legen, sondern Mittelwerte aus Analyseergebnissen, die die Entnahmegewohnheiten berücksichtigen, siehe Erläuterungen zu DIN 50 930 Teil 1.

Bei Entnahme von Wasser nach geringer Verweildauer in der Installation und bei Wässern aus älteren Anlagen mit ausgebildeten Schutzschichten liegt im allgemeinen keine Beeinträchtigung der Trinkwasserbeschaffenheit vor.

Kupfergehalte im Wasser können Einfluß auf die Korrosion von feuerverzinkten Eisenwerkstoffen haben (siehe DIN 50 930 Teil 3). Ebenso können sie Ursache für blaugrüne Verfärbungen an Sanitär-Komponenten bei tropfenden Ventilen (Zapfstellen) sein.

Kupfergehalte können sich geschmacklich bemerkbar machen. Der statistische Geschmacksschwellenwert hängt stark von den übrigen Wasserinhaltsstoffen ab. Die im Trinkwasser auftretenden Kupfergehalte fallen jedoch normalerweise geschmacklich nicht auf.

4 Werkstoffe und Innenoberflächen

4.1 Werkstoff für Rohre

Phosphordesoxidiertes Kupfer (SF-Cu Werkstoffnummer 2.0090 nach DIN 1787) in den Werkstoffzuständen: weich, hart.

Rohre werden nach DIN 1786 geliefert. Nach den Normen der Reihe DIN 1988 müssen sie den Qualitätsanforderungen des DVGW-Arbeitsblattes GW 392 entsprechen. Für Nichttrinkwasser werden auch Kupferrohre nach DIN 17 671 in den dort aufgeführten Werkstoffzuständen verwendet. Die Korrosionswahrscheinlichkeit bei Verwendung dieser Rohre kann sinngemäß nach dieser Norm beurteilt werden.

4.2 Werkstoffe für Armaturen und Fittings

Für Armaturen sind Kupfer-Zinn-Zink-Legierungen (Rotguß) oder Kupfer-Zink-Legierungen (Messing) üblich.

Als Werkstoffe für Rohrverbindungen sind Kupfer, Kupfer-Zinn-Zink-Legierungen (Rotguß) oder Kupfer-Zink-Legierungen (Messing) üblich.

Fittings aus Kupfer müssen den Anforderungen der DVGW-Arbeitsblätter GW 6 und GW 8 (z. Z. in Vorbereitung) entsprechen.

4.3 Lote und Flußmittel

Lote und Flußmittel für die Kupferinstallation sind im DVGW-Arbeitsblatt GW 2 aufgeführt. Das DVGW-Arbeitsblatt GW 7 beschreibt die Anforderungen an Flußmittel. Die im DVGW-Arbeitsblatt GW 2 genannten Lote sind in DIN 8513 Teil 1, Teil 2 und Teil 3, und in DIN 1707 festgelegt.

4.4 Einfluß der Beschaffenheit des Werkstoffes und der Innenoberfläche auf die gleichmäßige Flächenkorrosion

Innerhalb einer Legierungsgruppe haben Werkstoffzusammensetzung, Festigkeitszustand und fertigungsbedingte Unterschiede der Oberflächenbeschaffenheit keinen für die betriebliche Anwendung nennenswerten Einfluß auf die gleichmäßige Flächenkorrosion.

4.5 Einfluß der Beschaffenheit des Werkstoffes und der Innenoberfläche auf die Lochkorrosion

Innerhalb einer Legierungsgruppe haben Werkstoffzusammensetzung und Festigkeitszustand keinen für die betriebliche Anwendung nennenswerten Einfluß auf die Lochkorrosion.

Die Korrosionswahrscheinlichkeit für Lochkorrosion in kaltem Wasser wird wesentlich vom Zustand der Innenoberfläche bestimmt. Fertigungsbedingte kohlenstoffhaltige Filme können sie erhöhen. Kupferrohre, die dem DVGW-Arbeitsblatt GW 392 entsprechen, sind frei von solchen Kohlenstofffilmen. Zum Einfluß von verarbeitungsbedingten Filmen siehe Abschnitt 6.5.

Ein Einfluß der Werkstoffbeschaffenheit und der Oberflächenbeschaffenheit auf Lochkorrosion in Warmwasser ist nicht bekannt.

4.6 Einfluß des Werkstoffes auf die selektive Korrosion

Bei Kupfer-Zink-Legierungen (Messing) führt die selektive Korrosion zur Entzinkung. Die Neigung zur Entzinkung nimmt mit steigendem Kupfergehalt ab. Bei gleicher Werkstoffzusammensetzung wird die Neigung zur Entzinkung wesentlich vom Gefüge bestimmt. Die β -Phase ist anfälliger für Entzinkung als die α -Phase, außerdem verhält sich ein Werkstoff mit einer dendritischen Struktur der β -Phase ungünstiger als ein Werkstoff mit kugelige Struktur der β -Phase.

Es gibt Kupfer-Zink-Legierungen mit erhöhter Beständigkeit gegen Entzinkung. Die Anfälligkeit eines Werkstoffes gegen Entzinkung kann nach ISO 6509 : 1981 beurteilt werden.

Bei Kupfer-Zinn-Zink-Legierungen (Rotguss) ist die Wahrscheinlichkeit für Entzinkung äußerst gering.

5 Einfluß der Wasserbeschaffenheit

Für die Beurteilung des Einflusses der Wasserbeschaffenheit sind Angaben über die Wasserbeschaffenheit nach DIN 50 930 Teil 1 erforderlich. Maßgebend ist die Beschaffenheit des in die jeweilige Installation eingespeisten Wassers. Die Möglichkeit zeitlicher Schwankungen der Zusammensetzung ist zu berücksichtigen.

Neben den Analysendaten des Wassers sind deshalb Angaben über deren Schwankungsbreite erforderlich (siehe DIN 50 930 Teil 1).

Der Einfluß der Wasserbeschaffenheit auf die Korrosionswahrscheinlichkeit ist in Abhängigkeit von der Korrosionsart und von den Teilreaktionen der Korrosion gesondert zu betrachten.

5.1 Gleichmäßige Flächenkorrosion

Die Geschwindigkeit der gleichmäßigen Flächenkorrosion ist der Konzentration an Kohlenstoffdioxid proportional.

Bei Wässern ist erfahrungsgemäß nicht mit Korrosionsschäden durch gleichmäßige Flächenkorrosion zu rechnen.

5.2 Lochkorrosion

Der Einfluß der Wasserbeschaffenheit auf die Korrosionswahrscheinlichkeit ist für die Lochkorrosion in kaltem und warmem Wasser und in Abhängigkeit von den Teilreaktionen der Korrosion gesondert zu betrachten.

Die Wasserbeschaffenheit ist als eine Summe von Einflußgrößen aufzufassen. Diese müssen stets in ihrer Gesamtheit betrachtet werden und sind von Fall zu Fall unterschiedlich zu gewichten. Aus einem Wert allein lassen sich keine Schlüsse ziehen. Eine schematische Bewertung anhand fester Grenzwerte ist daher nicht möglich. Es lassen sich nur Tendenzen angeben, die aus wissenschaftlichen und betrieblichen Erkenntnissen abgeleitet sind.

5.2.1 Lochkorrosion in kaltem Wasser

Die Wasserbeschaffenheit hat bei der Lochkorrosion im kalten Wasser einen wesentlichen Einfluß und bestimmt die Korrosionswahrscheinlichkeit bei Vorliegen ungünstiger Betriebs- und Installationsbedingungen.

Bei günstiger Wasserbeschaffenheit kann die Korrosionswahrscheinlichkeit bereits so gering sein, daß auch ungünstige Betriebs- und Installationsbedingungen unkritisch sind. Auch bei ungünstigen Voraussetzungen von der Wasserbeschaffenheit her treten Korrosionsschäden immer nur dann auf, wenn mehrere ungünstige Umstände zusammentreffen.

Art und Konzentration der Anionen beeinflussen wesentlich die anodische Teilreaktion, dabei sind nicht so sehr die Konzentrationen einzelner Anionen, sondern das Verhältnis der Anionen maßgebend. Ein kritischer Anionenquotient wie in DIN 50 930 Teil 2 und Teil 3 kann zur Zeit nicht angegeben werden. Im einzelnen bestehen folgende Tendenzen:

– Hydrogencarbonat:

Hydrogencarbonat-Ionen vermindern die Korrosionswahrscheinlichkeit.

– Chlorid:

Anders als bei den anderen in dieser Norm behandelten metallischen Werkstoffen nimmt die Korrosionswahrscheinlichkeit mit ansteigendem Gehalt an Chlorid-Ionen ab.

– Sulfat:

Mit ansteigender Konzentration erhöhen Sulfat-Ionen die Korrosionswahrscheinlichkeit.

– Nitrat:

Nitrat-Ionen scheinen ähnlich wie Sulfat-Ionen zu wirken.

Die kathodische Teilreaktion bei der Lochkorrosion, die Sauerstoffreduktion, wird in dem Bereich der in Wässern üblicherweise vorliegenden Sauerstoffkonzentrationen ($> 3 \text{ g m}^{-3}$) durch den Sauerstoffgehalt praktisch kaum beeinflusst. Bei $c(\text{O}_2) \leq 0,1 \text{ g m}^{-3}$ tritt keine Lochkorrosion auf.

Erfahrungsgemäß ist die Korrosionswahrscheinlichkeit bei Lochkorrosion in kaltem Wasser in Grundwässern erheblich größer als in Oberflächenwässern. Dies wird auf den geringeren Gehalt an organischen Substanzen in Grundwässern zurückgeführt. Genaue Kenntnisse über die Natur dieser Stoffe liegen zur Zeit nicht vor. Die Wirkung der Spurenstoffe wird auf ihren Einfluß auf die Ausbildung der Oxidschicht und die dadurch bedingten Unterschiede in der Hemmung der kathodischen Teilreaktion zurückgeführt.

Die Korrosionswahrscheinlichkeit ist erhöht, wenn gleichzeitig kritische Verhältnisse der Anionenkonzentrationen und geringe Hemmung der kathodischen Sauerstoffreduktion vorliegen.