

Untersuchungsmethoden zur Beurteilung der Wirksamkeit von Wasserbehandlungsmaßnahmen auf die Korrosionsvorgänge im Versorgungsnetz und in Trinkwasser-Installationen

Assessment Methods of Water Treatment Techniques for Controlling Corrosion in Service Lines and Drinking Water Installations

Wolfgang Werner, Josef Klinger, TZW Karlsruhe, Germany

Introduction

Corrosion damages in drinking water distribution systems and house installations can cause serious economic losses. Qualified methods are required for damage survey, corrosion control and basic research for prevention purpose.

The occurrence of red water at the consumers tap caused by corrosion processes in iron and steel pipes is a substantial deterioration of drinking water quality. The formation of red water depends both on water quality and operation conditions. Qualified methods have been developed in order to gain essential information of the behaviour of ferrous materials in contact with drinking water and for the assessment of the layers built up from corrosion products. These methods are applied in sanitation of existing service lines and in changes of water quality.

During recent years, numerous damage has been reported concerning dezincification corrosion on construction products made of copper-zinc-alloys after water supply has been changed. In order to prevent adherent effects corrosion tests are recommended if changes of water quality are planned.

Examples concerning corrosion monitoring of unalloyed steel pipes and brass materials with different water qualities are presented.

Einleitung

Korrosionsschäden im Versorgungsnetz und in den Hausinstallationen bedeuten einen beträchtlichen volkswirtschaftlichen Schaden. Zur Aufklärung der Ursachen und zur Vermeidung zukünftiger Schadensfälle ist eine qualifizierte Schadens- und Grundlagenforschung mit aussagekräftigen Untersuchungsmethoden erforderlich.

Das Auftreten von Rostwasser in Rohrleitungen aus ungeschützten Eisenwerkstoffen stellt eine gravierende Beeinträchtigung des verteilten Trinkwassers dar und steht im Gegensatz zu den hohen Qualitätsanforderungen, die an dieses Nahrungsmittel gestellt werden. Mit den hier beschriebenen Verfahren kann eine qualifizierte Untersuchung der Korrosionseigenschaften des Korrosionssystems Eisenwerkstoff/Trinkwasser und eine Bewertung der gebildeten Deckschichten im Hinblick auf das Auftreten von Rostwasser durchgeführt werden. Diese Methoden werden erfolgreich bei der Sanierung bestehender Versorgungsleitungen und bei Umstellungen der Wasserbeschaffenheit eingesetzt.

Umfangreiche Schäden durch Entzinkungskorrosion an Bauteilen aus Messingwerkstoffen nach Umstellung der Wasserbeschaffenheit im Versorgungsgebiet werden seit einigen Jahren vermehrt berichtet [1]. Im Vorfeld der Umstellungen werden deshalb Untersuchungen zur Entzinkungskorrosion durchgeführt.

Im Folgenden wird das Korrosionsverhalten von unlegiertem Stahl und Messing bei unterschiedlichen Wasserqualitäten berichtet.

Verfahren zur Bestimmung der Korrosions- und Metallabgaberraten sowie der mechanischen Deckschichtstabilität

Modellsysteme

Die hier vorgestellten Untersuchungen zum Korrosionsverhalten metallener Werkstoffe im Kontakt mit Trinkwasser werden an speziellen Modellsystemen, mit denen die charakteristischen Eigenschaften und Betriebsbedingungen von Versorgungsleitungen und Trinkwasserinstallationen nachgebildet werden können, durchgeführt. Die Testrohre werden dazu in einem speziellen Versuchsstand unter definierten Bedingungen betrieben.

Bei Untersuchungen von unlegierten und niedrig legierten Eisenwerkstoffen, die für Versorgungsleitungen im Verteilungsnetz verwendet werden, werden unlegierte Stahlrohre mit einer Länge von 1 m und einem Innendurchmesser von 21,6 mm eingesetzt. Die Testrohre werden im Dauerdurchfluss betrieben.

Bei Untersuchungen von Kupferrohren in Trinkwasser-Installationen werden Kupferrohre mit einem Innendurchmesser von 13 mm und einer Länge von 5 m verwendet. Die Testrohre werden intermittierend entsprechend dem Betriebsprotokoll der DIN 50931-1 betrieben.

Kreislaufmessapparatur zur Bestimmung der Korrosions- und Metallabgaberraten sowie der mechanischen Deckschichtstabilität

Zur Messung der Korrosions- und Metallabgaberraten sowie der mechanischen Deckschichtstabilität werden die Testrohre kurzzeitig zu bestimmten, dafür vorgesehenen Zeitpunkten aus den Versuchsständen ausgebaut und in eine Kreislaufmessapparatur überführt.

Die Kreislaufmessapparatur stellt im Prinzip ein geschlossenes System dar, in dem das Versuchswasser kontinuierlich im Kreis gepumpt wird und die Veränderungen der Wasserbeschaffenheit gemessen werden, die sich durch die im Testrohr ablaufenden Korrosionsprozesse ergeben.

Die Kreislaufmessapparatur besteht aus einer Magnet gekuppelten Kreiselpumpe, einem Strömungsmesser, einem Glaskühler, dem zu untersuchenden Testrohr, Messsystemen und einer Probenahmestelle. Alle Rohrleitungen und verbindende Teile der Versuchsanlage, mit Ausnahme des Testrohres, sind aus nichtmetallinen, beständigen Werkstoffen (PVC, Glas, Polysulfon, Polyacrylat) gefertigt. Bild 1 zeigt

eine schematische Darstellung der verwendeten Kreislaufmessapparatur. Zusätzlich zu den im Schaubild angegebenen Komponenten verfügt die Messeinrichtung über Anordnungen zum Reinigen und Spülen des Messkreislaufes.

Die Temperatur des Versuchswassers in der Versuchsapparatur wird mit einem Kühlsystem konstant gehalten. Die durch die Pumpe eingebrachte Verlustwärme wird über den Glaskühler abgeführt. Die Temperatur des Versuchswassers in der Kreislaufapparatur kann in einem Temperaturbereich von 5 bis 35°C eingestellt werden. Bei Untersuchungen in Wasserwerken wird in der Regel die Betriebstemperatur des Testrohres im Versuchsstand gewählt.

Temperatur, Sauerstoffkonzentration im Kreislaufwasser und der pH-Wert werden kontinuierlich erfasst und aufgezeichnet. Zur Bestimmung der Metallkonzentrationen kann an der Probenahmestelle Kreislaufwasser entnommen werden.

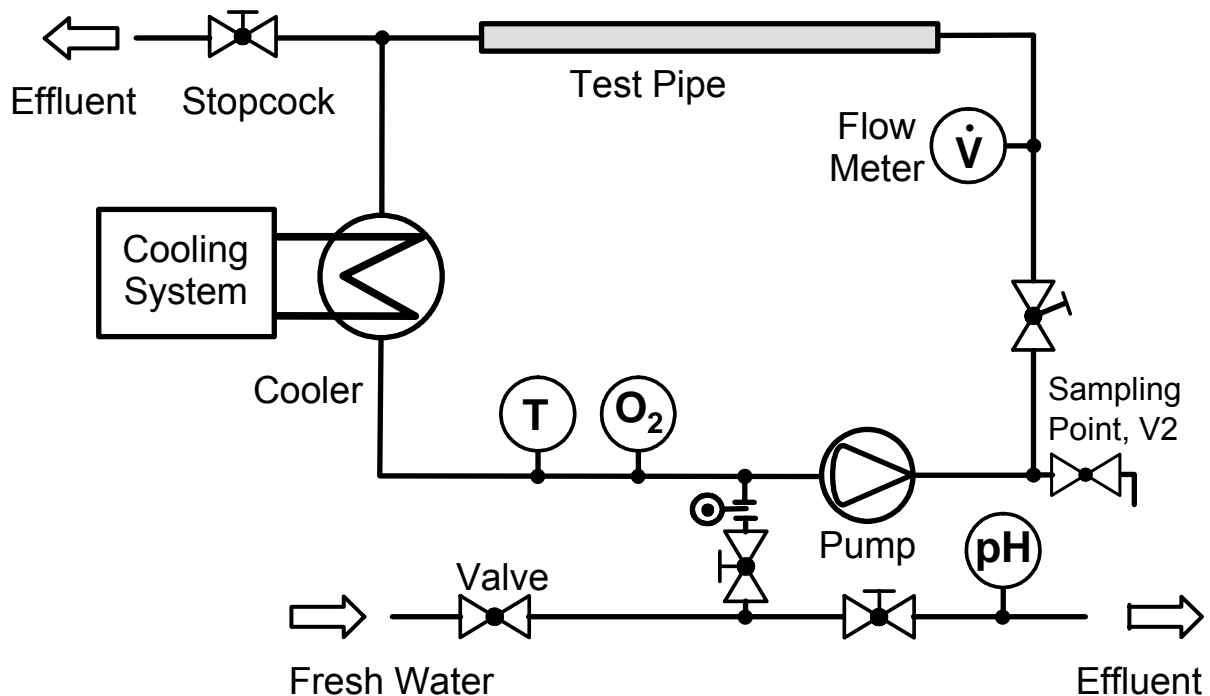


Bild 1: Schematische Darstellung einer Kreislaufmessapparatur zur Bestimmung der Korrosions- und Metallabgaberraten sowie der mechanischen Deckschichtstabilität

Fließgeschwindigkeit

Die Messungen in der Kreislaufmessapparatur werden in der Regel mit konstanter Fließgeschwindigkeit durchgeführt. Bei den eingestellten Fließgeschwindigkeiten stellt sich im Testrohr eine turbulente Strömung ein. Die wählbare Fließgeschwindigkeit in der Kreislaufmessapparatur ermöglicht es, Messungen am Testrohr unter den gleichen hydrodynamischen Bedingungen, wie sie bei der Bildung der Deckschichten vorlagen, durchzuführen.

Zur Bestimmung der mechanischen Deckschichtstabilität wird die Fließgeschwindigkeit für einen definierten Zeitraum gegenüber dem Regelbetrieb erhöht.

Bestimmung der Korrosionsrate

Die Korrosionsrate, d.h. die pro Flächen- und Zeiteinheit vom Korrosionssystem verbrauchte Sauerstoffmenge wird mit der so genannten Sauerstoffdifferenzmessung ermittelt. Bei dieser Methode wird die Sauerstoffkonzentration im Kreislaufwasser kontinuierlich mit einer Präzisions-Sauerstoffelektrode gemessen und aufgezeichnet. Aus der ersten Ableitung der Sauerstoffkonzentrations-/Zeitkurve und den spezifischen geometrischen Eigenschaften des Testrohres und der Kreislaufmessapparatur wird die aktuelle Korrosionsrate ermittelt. Die gemessenen Korrosionsraten werden in eine entsprechende Metallabgaberate umgerechnet und in der Einheit $\text{g/m}^2\text{d}$ Metall angegeben.

Das beschriebene Messverfahren wurde von WERNER [2, 3] zur Untersuchung der Korrosionsvorgänge bei verzinkten Stahlrohren entwickelt, von RUDEK [4] zur Messung von schwarzen Eisenrohren modifiziert und von KUCH [5-7] zur derzeitigen Anwendungsform gebracht.

Spezifische Erweiterungen und Anpassungen des apparativen Messaufbaus zur Untersuchung der Vorgänge beim Kupfer wurden von EISOLD [8], WERNER [9] und MERKEL [10] vorgenommen.

Da sich die anodische Oxidation der metallenen Werkstoffe Zink, Eisen und Kupfer im Kontakt mit Trinkwasser im Wesentlichen auf die kathodische Reduktion des im Wasser enthaltenen Sauerstoffs zurück führen lässt, ist die Korrosionsrate ein Maß für die Geschwindigkeit der beteiligten Korrosionsreaktionen. Aus Bilanzierungsbetrachtungen kann aus dem gemessenen Sauerstoffverbrauch der resultierende Metallabtrag berechnet werden. Die bei der Oxidation freigesetzten Metallionen können sowohl in die Deckschicht eingebaut als auch in das Wasser übergehen.

Zwischen der verbrauchten Sauerstoffmenge und der ins Wasser abgegebenen Metallmenge besteht, wie Untersuchungen von KUCH [5-7] und WERNER [9] gezeigt haben, keine direkte Abhängigkeit. Um die Veränderung der Wasserbeschaffenheit durch den Eintrag von Metallionen bewerten zu können, ist deshalb die Bestimmung der Metallabgaberate erforderlich.

Bestimmung der Metallabgaberate

Zur Bestimmung der Metallabgaberate wird in regelmäßigen Zeitabständen die Metallkonzentration im Kreislaufwasser gemessen. Die Bestimmung der Metallkonzentrationen kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich erfolgen. Bei der „diskontinuierlichen“ Probenahme wird am Ausgang von Ventil (V2), das sich direkt nach der Pumpe befindet, bei jeder Probenahme ein Probevolumen bis ca. 30 mL aus dem Messkreislauf entnommen. Bei der „kontinuierlichen“ Probenahme wird an dieser Stelle ein kleiner Volumenstrom abgezogen und vor Ort in einer automatischen Analyseeinheit praktisch in Echtzeit analysiert. Zur Bestimmung der Eisen- und Kupferkonzentrationen wurden photometrisch arbeitende

Analyseeinheiten entwickelt und erfolgreich eingesetzt. Das dem System entnommene Probevolumen wird durch Frischwasser aus dem Nachspeisesystem ersetzt. Der resultierende „Verdünnungsfehler“ ist vergleichsweise klein und kann bei Bedarf herausgerechnet werden.

Aus dem Volumen der Kreislaufapparatur, der vom Wasser berührten Innenoberfläche des Testrohres und der ersten Ableitung der Metallkonzentrations-/Zeitkurve wird die momentane Eisenabgaberate berechnet. Die Korrosionsraten werden als Metallabgaberate in der Einheit $\text{g/m}^2\text{d}$ Metall angegeben.

Bestimmung der mechanischen Deckschichtstabilität

Ein wichtiges Kriterium für die Qualität einer Deckschicht ist ihre Stabilität gegenüber mechanischen Belastungen. Bei instabilen Deckschichten können oberflächlich angelagerte Partikel bei mechanischer Belastung abgerissen werden und zum Auftreten von Rostwasser führen. Mechanische Belastungen treten z.B. bei Erhöhung der Fließgeschwindigkeit, bei Fließrichtungsumkehr und bei Druckstößen auf. Um das Verhalten von Deckschichten aus Eisenkorrosionsprodukten gegenüber mechanischer Belastung quantitativ beschreiben zu können, wurde vom TZW Karlsruhe ein Verfahren zur Bestimmung der „mechanischen Deckschichtstabilität“ entwickelt. Bei diesem Verfahren werden die Untersuchungen in der Kreislaufapparatur ca. 3 Minuten lang mit der doppelten Fließgeschwindigkeit durchgeführt. Die Erhöhung der Fließgeschwindigkeit führt bei mechanisch wenig stabilen Deckschichten zur Ablösung von Korrosionsprodukten in partikulärer Form. Die innerhalb der Messzeit abgelösten Eisenverbindungen werden analysiert und die erhaltenen Eisenkonzentrationen analog der Eisenabgaberate in eine entsprechende „Stabilitäts-Rate“ mit der Einheit $\text{g/m}^2\text{d}$ Fe umgerechnet. Je höher dieser Wert ist, desto instabiler verhält sich eine Deckschicht gegenüber mechanischer Beanspruchung.

Die beschriebenen Messungen werden in regelmäßigen Zeitabständen und bei Bedarf, der sich z.B. bei einem geplanten Wasserwechsel ergibt, durchgeführt. Mit den Ergebnissen aus diesen Untersuchungen kann die zeitliche Entwicklung des untersuchten korrodierenden Systems beschrieben werden.

Praktische Durchführung der Untersuchungen

Da sich bei vielen Versuchswässern die Korrosionsraten von unlegierten Stahlrohren in einem niedrigen Bereich bewegen und nur mit messtechnisch großem Aufwand bestimmt werden können, müssen die Randbedingungen konstant gehalten werden. Da die Sauerstoffmessung mit einer Sauerstoffelektrode stark temperaturabhängig ist und die Temperaturkompensation der Sauerstoffelektroden vergleichsweise langsam reagiert, muss die Temperatur des Kreislaufwassers während der Versuchsdurchführung auf $\pm 0,5$ K konstant gehalten werden. Störende Einflüsse müssen erfasst und eliminiert werden. Aus diesem Grund wird der Zustand der Messapparatur und der Messgeräte vor jeder Versuchsreihe überprüft und die Messeinrichtungen kalibriert. Die Überprüfung erfolgt als Vergleichsmessung mit einem Kunststoffrohr, das an Stelle des Stahlrohres in die Versuchapparatur

eingebaut wird. Im Anschluss an die Überprüfung und Kalibrierung erfolgen die Messungen mit den Testrohren.

Untersuchungen zur Kristallstruktur von Deckschichten aus Eisenkorrosionsprodukten

Das Korrosionsverhalten von unlegierten und niedrig legierten Eisenwerkstoffen wird im Wesentlichen von den Eigenschaften der auf den Innenoberflächen gebildeten Deckschichten bestimmt. Seit den grundlegenden Arbeiten von KUCH et al. [5-7] ist bekannt, dass abhängig von der Wasserbeschaffenheit und den Betriebsbedingungen in den Deckschichten thermodynamisch stabile und weniger stabile Eisenverbindungen gebildet werden, die im Hinblick auf die Eisenabgabe ein unterschiedliches Verhalten aufweisen. Zu den thermodynamisch stabilen Eisenverbindungen, die in Deckschichten gefunden wurden, gehören z.B. Magnetit (Fe_3O_4) und Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$), während Lepidokrokit ($\gamma\text{-FeOOH}$) zu den instabileren Rostspezies zählt. Bei Letzteren können, nachdem der Sauerstoff im Wasser verbraucht ist, die dreiwertigen Eisenionen reduziert werden und als zweiwertige Ionen in höheren Konzentrationen ins Wasser übergehen. Bei Zufuhr von sauerstoffhaltigem Wasser werden die im Wasser gelösten zweiwertigen Eisenionen wieder zu dreiwertigen Eisenionen oxidiert, fallen als schwerlösliche Eisenhydroxide aus und treten so als Rostwasser in Erscheinung. Dieses Korrosionsverhalten wird als „instationäre Korrosion“ bezeichnet.

Röntgendiffraktionsanalyse

Zur Identifizierung der kristallinen Festphasen wird die Röntgendiffraktionsanalyse eingesetzt. Zu festgelegten Zeiten und am Versuchsende werden aus den Versuchsstrecken Rohrstücke entnommen und die im Rohrinne gebildeten Deckschichten auf ihre kristalline Zusammensetzung untersucht.

Untersuchungen zum Einfluss der Wasserbeschaffenheit auf das Korrosionsverhalten von Messingwerkstoffen im Kontakt mit Trinkwasser

Der Einsatzbereich von Messingwerkstoffen in Trinkwasser-Installationen wird durch die Korrosionsform der so genannten „Entzinkung“ eingeschränkt.

In der DIN 50930, Teil 5 [11] wird als „Entzinkung“ der selektive Angriff auf den Werkstoff beschrieben, der durch eine von der Oberfläche ausgehende Zinkverarmung, Kupferanreicherung und eine damit verbundene Farbänderung gekennzeichnet ist. Die resultierende rötlich gefärbte poröse Struktur ist charakteristisch für diese Korrosionsform. Die Entzinkung kann gleichmäßig flächenhaft als Lagenentzinkung und örtlich als Pfropfenentzinkung auftreten. Häufig sind Mischformen beider Entzinkungsarten feststellbar. Die Veränderung des Werkstoffs und der damit verbundene Verlust der Festigkeit können zur Beeinträchtigung der Funktion und unter ungünstigen Bedingungen auch bis zum

Totalausfall des Bauteils führen. Bei gleicher Werkstoffzusammensetzung wird die Neigung zur Entzinkung wesentlich vom Gefüge bestimmt. Die β -Phase ist anfälliger für Entzinkung als die α -Phase. Ein Werkstoff mit dendritischer Struktur der β -Phase verhält sich ungünstiger als ein Werkstoff mit kugelige Struktur der β -Phase.

Nach den bisherigen Erfahrungen, die in der DIN 50930, Teil 5 zusammengestellt sind, nimmt die Korrosionswahrscheinlichkeit für Entzinkung mit zunehmendem Neutralsalzgehalt und abnehmender Säurekapazität zu. Von besonderem Einfluss ist nach TURNER [12] der Gehalt an Chlorid-Ionen. Darüber hinaus können erhöhte Temperatur und geringe Bewegung des Mediums den Korrosionsvorgang begünstigen. Zur Abschätzung der Korrosionsbeständigkeit von Messingbauteilen in Trinkwasser-Installationen wird vielfach das so genannte Turner-Diagramm herangezogen.

In diesem Diagramm sind die Korrosionserscheinungen, die bei Labor- und Praxisuntersuchungen an Standardmessingwerkstoffen festgestellt worden sind, als Funktion der Chloridkonzentration und der Karbonathärte markiert.

Durch die Entwicklung neuer entzinkungsbeständigerer Werkstoffe und durch eine geeignete Wärmeführung bei der Produktion konnte der Einsatzbereich gegenüber den Standardwerkstoffen erweitert werden. Das ursprüngliche Turner-Diagramm ist durch die Arbeiten von LADEBURG [13] und anderer Autoren [14] erweitert worden. Die Anfälligkeit eines Werkstoffes gegen Entzinkung wird in Laborexperimenten nach DIN EN ISO 6509 [15] beurteilt.

Anwendungsbeispiele – Untersuchungen an praktischen Systemen

Auf den folgenden Seiten werden beispielhaft einige Ergebnisse aus einer Untersuchung, die sich mit den Folgen einer geplanten Wasserumstellung befasste, dargestellt.

Da die meisten Verbraucher ein weiches Trinkwasser bevorzugen, sehen sich Kommunen und Wasserversorger, die harte Trinkwässer verteilen, verstärkt mit der Forderung nach einem weicheren Wasser konfrontiert. Im vorgestellten Beispiel wurde vom Wasserversorger eine Enthärtung des vorhandenen Rohwassers geplant. Aufgrund des geogen bedingten relativ starken Neutralsalzgehaltes wurde zur Aufbereitung ein Membranverfahren (Umkehrosiose) vorgeschlagen. Da sich Änderungen der Wasserbeschaffenheit auf das Korrosionsverhalten von metallenen Installationswerkstoffen im Versorgungsnetz und in den Trinkwasser-Installationen auswirken können, sollten die möglichen Folgen einer Wasserumstellung vorab überprüft und die Umstellung durch aussagekräftige Untersuchungen flankierend begleitet werden. In diesem Fall galt die spezielle Aufmerksamkeit dem Korrosionsverhalten von ungeschützten Stahl- und Gussrohren im Hinblick auf das Auftreten von Rostwasser sowie dem Entzinkungsverhalten von Messingwerkstoffen.

Charakterisierung der Versuchswässer

Die wichtigsten Parameter der verwendeten Versuchswässer sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Versuchswasser 1 (Netzwater)

Versuchswasser 1 ist das bisher verteilte Netzwater. Mit einer Gesamthärte ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) von 4,7 mmol/L ist das Netzwater der Härtestufe 4 gemäß deutschem Wasch- und Reinigungsmittelgesetz zuzuordnen. Aufgrund des ungünstigen Verhältnisses von Neutralsalzgehalt zur Säurekapazität zum pH 4,3 wird dem Wasser zum Schutz der Versorgungsleitungen aus unlegierten Eisenwerkstoffen am Ausgang des Wasserwerks ein technischer Korrosionsinhibitor zugesetzt [16-18].

Bei den beiden Versuchswässern 2 und 3 handelte es sich um die beiden Alternativen zum gegenwärtig verteilten Netzwater. Beide wurden mit dem Permeatwater einer Umkehrosrosepilotanlage hergestellt. Bei den aufbereiteten Trinkwässern sollte kein Korrosionsinhibitor zugegeben werden.

Versuchswasser 2 (Teilentztes Netzwater)

Versuchswasser 2 ist ein Mischwater aus 70 % Netzwater und 30 % Permeatwater. Das so erhaltene Water wurde mechanisch entsäuert und ins Calciumcarbonatgleichgewicht gebracht. Mit einer Härte von 1,6 mmol/L ist das Water der Härtestufestufe 2 zuzuordnen. Das ungünstige Verhältnisses von Neutralsalzgehalt zur Säurekapazität zum pH 4,3 wird durch die Verdünnung praktisch nicht geändert. Ein Korrosionsinhibitor wurde hier nicht zugesetzt.

Versuchswasser 3 (aufgehärtetes Permeatwater)

Dieses Versuchswater wurde vollständig aus Umkehrosrosewater hergestellt. Das Permeatwater wurde nach mechanischer Teilentzuerung über ein Calciumcarbonatfilter geleitet und bis zum Calciumcarbonatgleichgewicht aufgehärtet. Mit einer Härte von 0,6 mmol/L ist das so aufbereitete Water der Härtestufe 1 zuzuordnen. Dem Versuchswater wurde ebenfalls kein Korrosionsinhibitor zugesetzt.

Tabelle 1: physikalisch-chemische Teilanalyse der Versuchswässer

Wasserparameter	Einheit	Versuchswasser 1	Versuchswasser 2	Versuchswasser 3
		Netzwater mit Inhibitor	Teilentztes Netzwater ohne Inhibitor	Aufgehärtetes Permeatwater
el. LF	mS/m	148 -164	55 - 59	13 - 18
pH		7,3 - 7,4	7,6 – 7,9	8,2 – 8,5
$K_{S\ 4.3}$	mmol/L	5,1	1,6	1,2
$K_{B\ 8.2}$	mmol/L	0,6	0,05	0,02
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	mmol/L	4,7	1,6	0,6

Na ⁺	mg/L	130	45	6
Cl ⁻	mg/L	310	100	3
SO ₄ ²⁻	mg/L	70	20	< 1
NO ₃ ⁻	mg/L	30	10	2
PO ₄ ³⁻ total	mg/L	1,2	0,01	0,01
Si	mg/L Si	5	2	0,1
DOC	mg/L C	0,6 - 1,8	0,4	0,2 - 0,4

Einfluss der Wasserbeschaffenheit auf das Korrosionsverhalten von ungeschützten Stahlrohren

Zur Vermeidung von Einfahreffekten wurden die Testrohre in der sogenannten „Vorkorrosionsphase“ 45 Tage lang mit Netzwasser ohne Inhibitorzusatz betrieben. Im Anschluss an diese Phase wurden die Testrohre dann mit den eigentlichen Versuchswässern beaufschlagt.

Korrosionsraten

Die zeitliche Entwicklung der Korrosionsraten ist in Bild 2.a grafisch dargestellt. Nach vergleichsweise hohen Werten während der Vorkorrosionsphase gingen die Korrosionsraten nach Beaufschlagung mit Versuchswasser 3 (aufgehärtetes Permeatwasser) deutlich zurück. Nach einer Laufzeit von 220 Tagen lagen die Korrosionsraten bei ca. 0,3 g/m²d Fe. Ein deutlich anderes Verhalten zeigten die Testrohre mit den Versuchswässern 1 und 2 in der eigentlichen Versuchsphase. Die Korrosionsraten des Netzwassers mit Inhibitorzusatz (Versuchswasser 1) und des teilentsalzten Netzwassers ohne Inhibitorzusatz (Versuchswasser 2) variierten im Versuchszeitraum zwischen 2 bis 3 g/m²d Fe und lagen damit fast eine Größenordnung über den Werten von Versuchswasser 3.

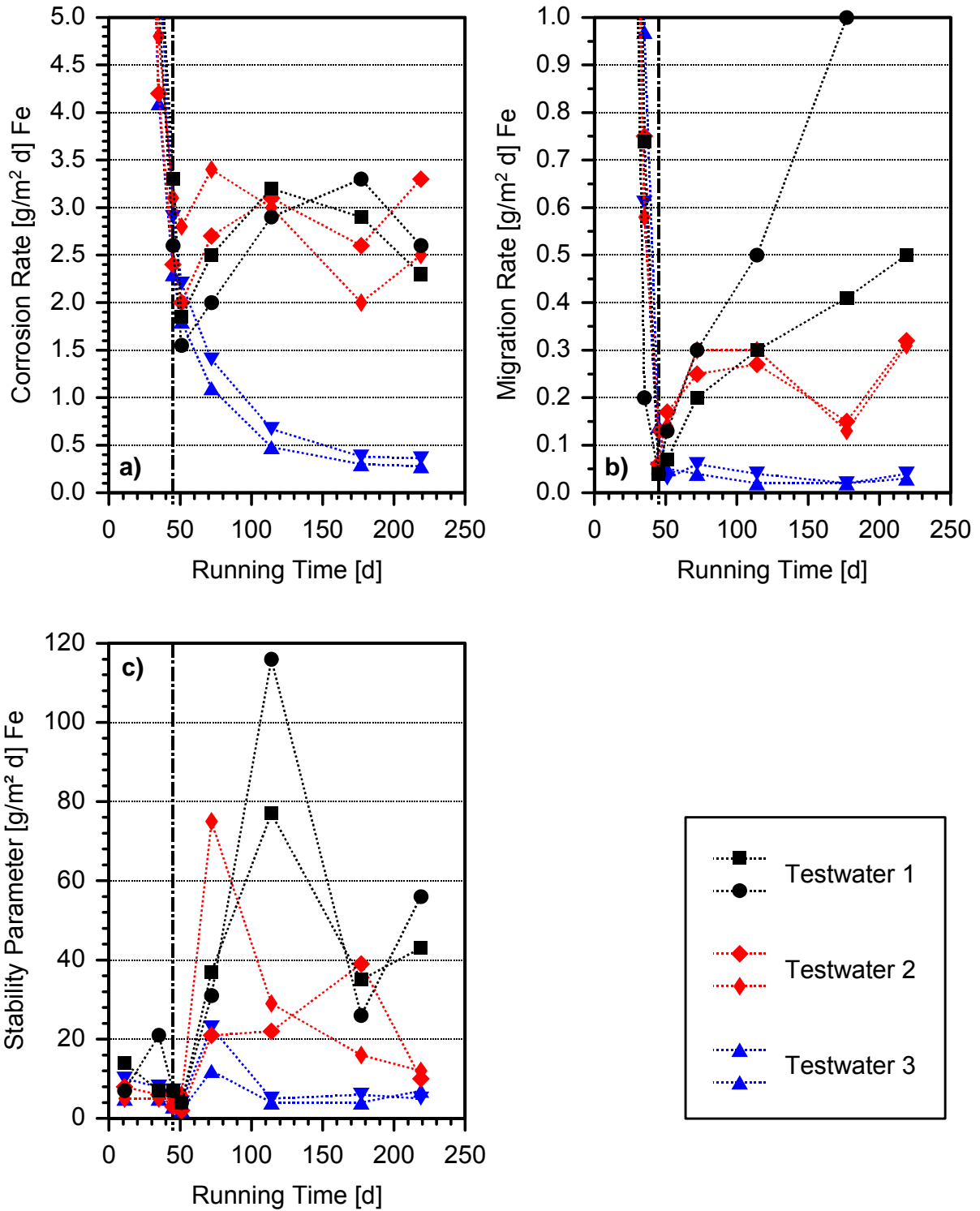
Im Hinblick auf das Korrosionsverhalten von ungeschützten Stahlrohren war Versuchswasser 3 als am günstigsten zu bewerten. Die Teilentsalzung des Netzwassers führte hingegen zu keiner Verbesserung gegenüber dem derzeitigen Zustand mit dem inhibierten Netzwasser.

Eisenabgaberraten

Bei den Eisenabgaberraten (Bild 2.b) war erwartungsgemäß ebenfalls ein deutlicher Einfluss der Wasserbeschaffenheit festzustellen. Die niedrigsten Werte wurden beim Versuchswasser 3 (aufgehärtetes Permeatwasser) gemessen. Die Eisenabgaberraten lagen nach der Vorkorrosionsphase durchweg nahe bzw. unter der analytischen Bestimmungsgrenze von 0,02 g/m²d Fe und bestätigten die positive Wirkung des aufgehärteten Permeatwassers, die bereits beim Verhalten der Korrosionsraten beobachtet wurde. Für das teilentsalztes Netzwasser (Versuchswasser 2) wurden Werte im Bereich von 0,1 bis 0,3 g/m²d Fe ermittelt. Beim Netzwasser mit Inhibitorzusatz (Versuchswasser 1) stiegen die Eisenabgaberraten nach der Vorkorrosionsphase wieder stark an und erreichten Werte zwischen 0,5 und 1,4 g/m²d Fe.

Da die Eisenabgaberraten deutlich unter den Korrosionsraten liegen, wird nur ein kleiner Anteil der gebildeten Korrosionsprodukte an das Trinkwasser abgegeben. Der

überwiegende Teil des korrodierten Eisens wird in Form von Eisenkorrosionsprodukten in die Deckschicht eingebaut.



Bilder 2.a bis 2.c: Korrosions- und Eisenabgaberraten sowie Deckschichtstabilitäten in Abhängigkeit von der Versuchslaufzeit.

a) Versuchswasser 1 (Netzwasser mit Inhibitor),

- b) Versuchswasser 2 (teilentsalztes Netzwasser ohne Inhibitor),
 c) Versuchswasser 3 (aufgehärtetes Permeatwasser)

Mechanische Deckschichtstabilität

Das zeitliche Verhalten des Messparameters der mechanischen Deckschichtstabilität ist in Bild 2.c dargestellt. Auch bei diesem Parameter wird das günstige Verhalten von Versuchswasser 3 im Vergleich zu den beiden anderen Versuchswässern bestätigt. Die Messwerte lagen ab einer Laufzeit von 100 Tagen durchweg unter $10 \text{ g/m}^2\text{d Fe}$. Diese Werte entsprechen nach den bisherigen Erfahrungen dem Verhalten einer sehr guten Deckschicht.

Beim Versuchswasser 2 streuten die Werte ab einer Laufzeit von 70 Tagen zwischen 20 und $80 \text{ g/m}^2\text{d Fe}$. Beim Versuchswasser 1 zeigte sich in diesem Zeitraum mit Werten zwischen 20 und $120 \text{ g/m}^2\text{d Fe}$ eine noch größere Streubreite.

Untersuchungen zur Struktur der gebildeten Deckschichten

Am Versuchsende wurden die Testrohre ausgebaut und die auf den Innenoberflächen gebildeten Deckschichten mittels Röntgendiffraktometrie analysiert. Stellvertretend sind hier die beiden Diffraktogramme der beiden Versuchswässer 2 und 3 in den Bildern 3.a und 3.b dargestellt.

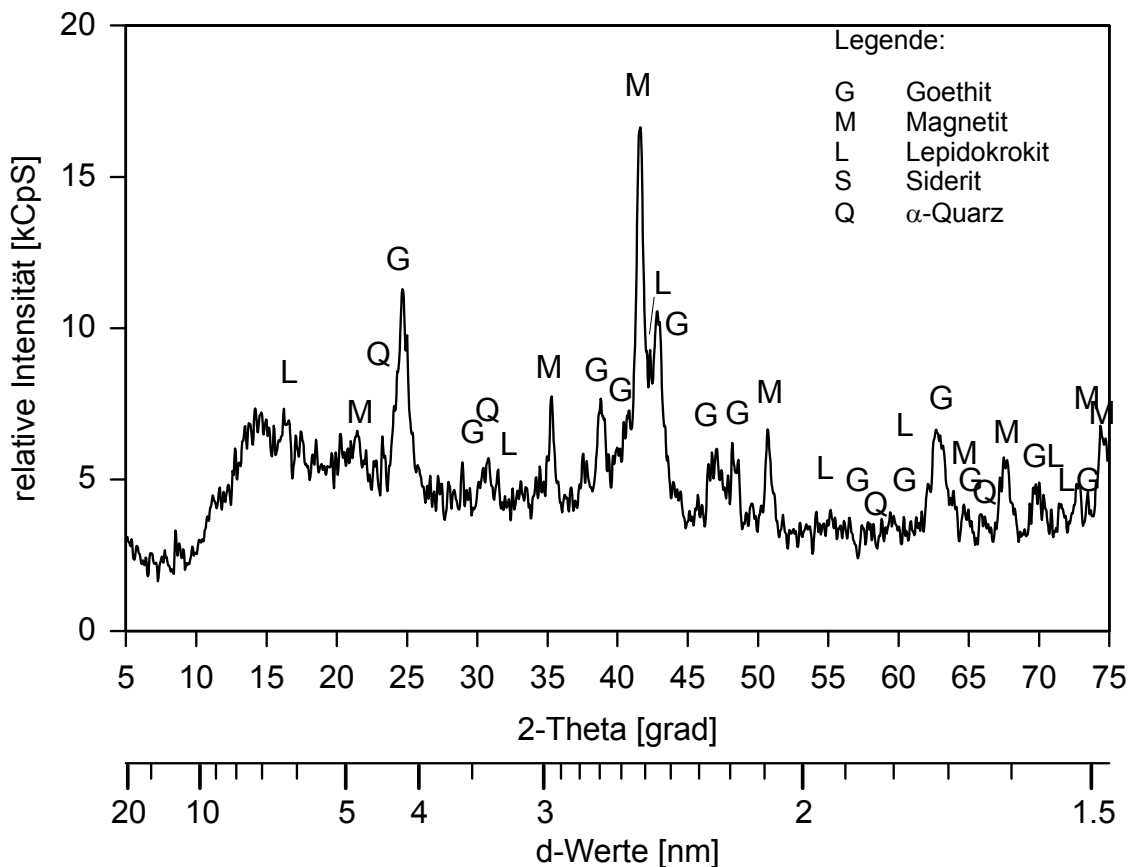


Bild 3.a: Röntgendiffraktogramm der beim Testrohr mit Versuchswasser 2 (teilentsalztes Netzwasser ohne Inhibitorzusatz) gebildeten Deckschicht nach einer Laufzeit von 220 Tagen

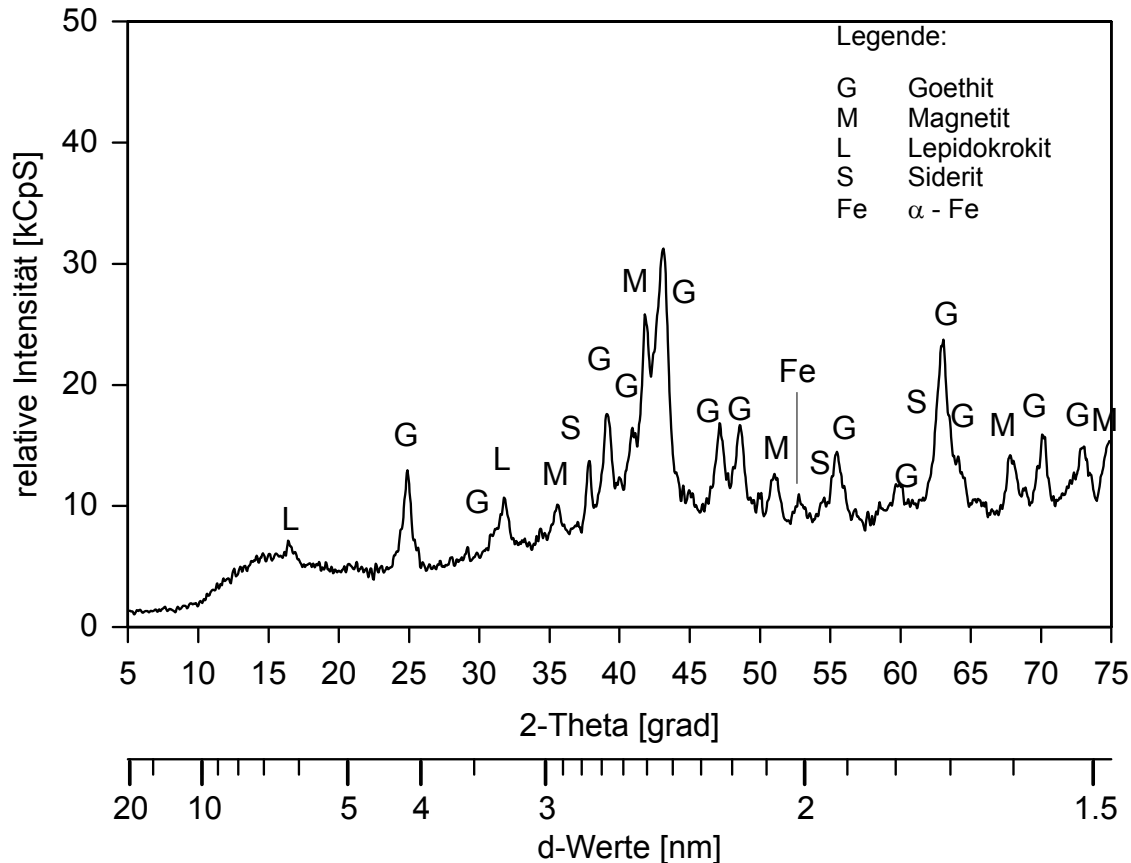


Bild 3.b: Röntgendiffraktogramm der beim Testrohr mit Versuchswasser 3 (aufgehärtetes Premeatwasser) gebildeten Deckschicht nach einer Laufzeit von 220 Tagen

Bei allen drei Versuchswässern wurden als überwiegende Kristallmodifikationen Magnetit (Fe_3O_4) und Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) nachgewiesen. Darüber hinaus wurde bei der beiden Versuchswässern 1 und 2 Lepidokrokit ($\gamma\text{-FeOOH}$), das unter instationären Betriebsbedingungen zur Bildung von Rostwasser führen kann, gebildet. Bei Wasser 3 hingegen wurde Lepidokrokit nicht eindeutig identifiziert.

Untersuchungen zum Einfluss der Wasserbeschaffenheit auf das Korrosionsverhalten von Messingwerkstoffen

Da bei Anwendung der in der Literatur existierenden Turner-Diagramme bei Versuchswasser 1 keine Vergleichsdaten vorlagen und bei Versuchswasser 2 eine Gefährdung von Messingwerkstoffen durch Entzinkung abgeleitet werden konnte, sollte das Korrosionsverhalten der Werkstoffe gegenüber den verwendeten Wasserbeschaffenheiten durch orientierende Untersuchungen unter praxisnahen Bedingungen abgeschätzt werden.

Messingwerkstoffe und Probekörper

Für die praktische Durchführung der Untersuchungen wurden handelsübliche, im Trinkwasserbereich verwendete Messingwerkstoffe eingesetzt. Neben dem Standard Duplexmessingwerkstoff (CuZn40Pb2) mit α - und β -Phasen wurde ein mit Arsen stabilisierter Werkstoff (CuZn36Pb2As) gewählt, der ausschließlich aus der kristallinen Form der α -Phase bestand. Die Probekörper wurden aus Stangenmaterial hergestellt. Der Innendurchmesser der Probekörper betrug 17 mm, die vom Wasser berührte Länge 10 cm.

Da bei Duplexmessingwerkstoffen im Wesentlichen die β -Phase angegriffen wird und bei einer dendritischen Struktur dieser Phase der Korrosionsangriff durch die Wand von der Innen- zur Außenseite erfolgen kann, wurde ein Teil der Probekörper aus dem Werkstoff CuZn40Pb2 einer gezielten Wärmebehandlung zur bevorzugten Bildung dieser Phase unterzogen. Mit dieser Behandlung wurden die Auswirkungen einer ungünstigen Wärmeführung bei der Produktion von Bauteilen simuliert, die zu einem hohen Anteil der β -Phase und zur Ausbildung einer dendritischen Struktur im Werkstoff des Bauteil führen kann.

Versuchsdurchführung

Die Probekörper wurden in die Versuchsanlage eingebaut und kontinuierlich mit einem Durchfluss von ca. 0,3 m³/h mit den 3 Versuchswässern betrieben. Nach einer Betriebszeit von 6 Monaten wurden die Probekörper aus der Versuchsanlage ausgebaut, metallographisch präpariert und mikroskopisch auf Korrosionserscheinungen untersucht. Die Ergebnisse wurden qualitativ miteinander verglichen und beurteilt.

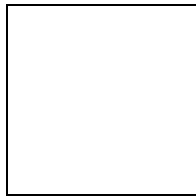
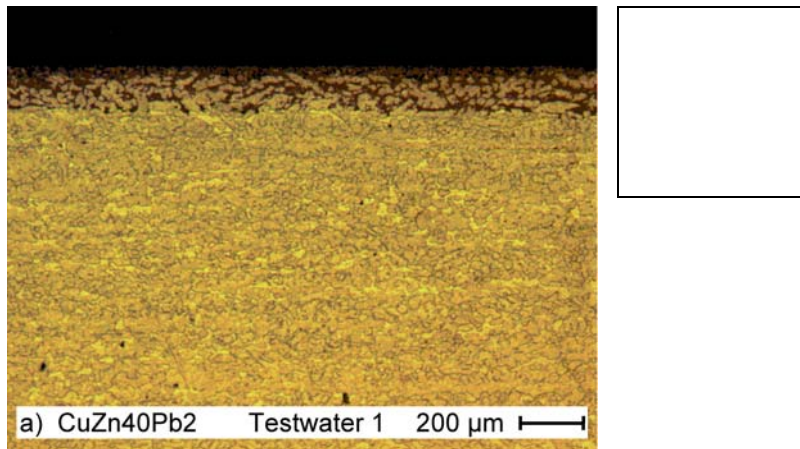
Ergebnisse

In den Bildern 15.a bis 15.c sind die Ergebnisse des unbehandelten Duplexwerkstoffs CuZn40Pb2 bei gleicher Vergrößerung dargestellt. Bei den beiden Versuchswässern 1 (Netzwater mit Inhibitorzusatz) und 2 (teilentsalztes Netzwater ohne Inhibitorzusatz) konnte in näherungsweise gleichem Umfang Flächenkorrosion (Lagenentzinkung) festgestellt werden. Die angegriffenen Bereiche sind jeweils am oberen Bildrand durch die tiefrote Farbe zu erkennen. Bei Versuchswasser 3 (aufgehärtetes Permeatwater) ist das Ausmaß der Flächenkorrosion deutlich geringer.

Bei den Probekörpern aus dem Arsen stabilisierten Werkstoff CuZn36Pb2As mit ausschließlich α -Phase waren bei keinem der 3 Versuchswässer Entzinkungserscheinungen festzustellen. Dieser Befund ist in Bild 16 stellvertretend für Versuchswasser 2 (teilentsalztes Netzwater ohne Inhibitorzusatz) dargestellt.

Bei den Wärme behandelten Probekörpern aus CuZn40Pb2, die ausschließlich aus β -Messing bestanden, zeigten sich insbesondere bei den Versuchswässern 1 und 2 deutlich pfropfenförmige Korrosionsangriffe. Dies ist an den wellenförmig ausgebildeten, dunkelroten Kupferschwämmen, welche beispielhaft für Wasser 2 in

Bild 17 dargestellt sind, zu erkennen. Bei Versuchswasser 3 hingegen ist der pfropfenförmige Korrosionsangriff qualitativ betrachtet weitaus geringer ausgeprägt, und es überwiegt hier die gleichmäßige Flächenkorrosion.



Bilder 4.a bis 4.c: Metallographische Schiffe der Probekörper aus CuZn40Pb2 nach einer Laufzeit von 220 Tagen

- a) Versuchswasser 1 (Netzwater mit Inhibitor),
- b) Versuchswasser 2 (teilentsalztes Netzwater ohne Inhibitor),
- c) Versuchswasser 3 (aufgehärtetes Permeatwater)

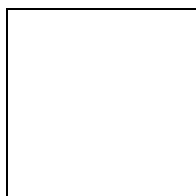
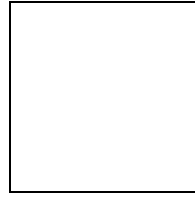
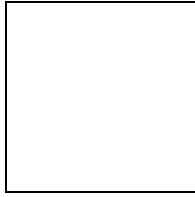


Bild 5: Metallographischer Schliff eines Probekörpers aus CuZn36Pb2As nach einer Laufzeit von 220 Tagen

Versuchswasser 1 (Netzwater mit Inhibitor)



Bilder 6.a und 6.b: Metallographische Schliffe der wärmebehandelten Probekörper aus CuZn40Pb2 nach einer Laufzeit von 220 Tagen.

- a) Versuchswasser 1 (Netzwasser mit Inhibitor),
- b) Versuchswasser 2 (Teilentsalztes Netzwasser ohne Inhibitor),

Bewertung der Versuchsergebnisse

Im Vergleich der 3 untersuchten Versuchswässer schnitt Versuchswasser 3 (aufgehärtetes Permeatwasser) am günstigsten ab. Im Hinblick auf die Eisenabgaberraten konnte bei Versuchswasser 2 (teilentsalztes Netzwasser ohne Inhibitorzusatz) eine messbare Verbesserung gegenüber dem derzeitigen Stand - Versuchswasser 1 (Netzwasser mit Inhibitorzusatz) - festgestellt werden.

Literatur

[1] V. LOYEN, D.; NISSING, W.: Entzinkung von Messing in Trinkwasserinstallationen, Tagungsband 3-Länder-Korrosionstagung, GfKORR, Berlin, 2004

[2] WERNER, G.; WURSTER, H.; SONTHEIMER, H.: Korrosionsversuche des Zweckverbandes Landeswasserversorgung mit feuerverzinkten Stahlrohren, Gas- und Wasserfach, 118, 1973

[3] WERNER, G.: Untersuchungen zum Korrosionsverhalten feuerverzinkter Installationsrohre in kalten Trinkwässern. Dissertation, Universität Karlsruhe 1976

[4] RUDEK, R.: Untersuchungen zum Einfluss von natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen auf die Vorgänge bei der Korrosion in Trinkwasserinstallationen, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1979

[5] KUCH, A.; SONTHEIMER, H.; WAGNER, I.: Die Messung der Aufeisung im Trinkwasser – Ein neues Verfahren zur Beurteilung von Deckschichten in schwarzen Stahlrohren. Werkstoffe und Korrosion, 34, 1983

- [6] KUCH, A.: Untersuchungen zum Mechanismus der Aufeisung in Trinkwasserverteilungssystemen, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1984
- [7] KUCH, A.: Investigations of the Reduction and Re-Oxidation Kinetics of Iron(III) Oxides Scales Formed in Waters, Corrosion Science, 28, 1988, No. 3
- [8] EISOLD, P.: Untersuchungen zum Einfluss von Trinkwasserparametern auf die Korrosion von Kupferrohren, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1983
- [9] WERNER, W.: Untersuchungen zum Mechanismus der Flächenkorrosion in Trinkwasserleitungen aus Kupfer, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1992
- [10] MERKEL, T.: Untersuchungen zu den chemischen Reaktionen bei der Flächenkorrosion des Kupfers in Trinkwasserinstallationen, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2002, Schriftenreihe des Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe, 2003
- [11] DIN 50930, Teil 5: Korrosion der Metalle. Korrosion metallischer Werkstoffe im Innern von Rohrleitungen, Behältern und Apparaten bei Korrosionsbelastung durch Wasser. Beurteilung der Korrosionswahrscheinlichkeit von Kupfer- und Kupferwerkstoffen, Berlin, 1993
- [12] TURNER, M. E. D.: Further Studies on the Influence of Water Composition on the Dezincification of Duplex Brass Fittings. Proc. Soc. Water Treatment and Examination. 14, 1965
- [13] LADEBURG, H.: Untersuchungen von Entzinkungserscheinungen an Fittings aus Kupferlegierungen, Metall 20, 1996
- [14] SEPPELFRICKE, Internet Homepage, 2004
- [15] DIN EN ISO 6509: Korrosion von Metallen und Legierungen – Bestimmung der Entzinkungsbeständigkeit von Kupfer-Zink-Legierungen, (ISO 6509:1981), 1995
- [16] WAGNER, I.; GERBER, S.; KUCH, A.: Der Einfluss von Neutralsalzen auf das Korrosionsverhalten unlegierter Eisenwerkstoffe in gut gepufferten Trinkwässern, Werkstoffe und Korrosion, 36, 1985
- [17] BENJAMIN, M. M.; SONTHEIMER, H.; LEROY, P.: Corrosion of Iron and Steel. Internal Corrosion of Water Corrosion Systems, Cooperative Research Report, AWWA, 1996
- [18] DIN 50930, Teil 2: Korrosion der Metalle. Korrosion metallischer Werkstoffe im Innern von Rohrleitungen, Behältern und Apparaten bei Korrosionsbelastung durch Wasser. Beurteilung der Korrosionswahrscheinlichkeit unlegierter und niedriglegierter Eisenwerkstoffe, Berlin, 1993