

# Einfluß des pH-Wertes, des Sauerstoffgehaltes und der Strömungsgeschwindigkeit von kaltem Trinkwasser auf das Korrosionsverhalten und die Schutzschichtbildung bei feuerverzinkten Stahlrohren

Influence of pH-value, oxygen content and flow velocity of cold drinking water on corrosion behaviour and surface layer forming of galvanized steel tubes

Von J. Rückert<sup>\*</sup>)

Bericht Nr. 78 des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e. V.

## Kurzfassung

Im Verlauf eines 28monatigen Versuchsprogramms zeigten Bestimmungen des Massenverlustes, metallographische und Deckschichtuntersuchungen, daß im Rahmen der gewählten Variationsbreite hauptsächlich der pH-Wert für das langfristige Verhalten und die zu erwartende Lebensdauer feuerverzinkter Stahlrohre von Bedeutung ist. Niedrige pH-Werte von 6,9 führen zu schnellem Zinkabtrag und schlecht schützenden Deckschichten, während erhöhte pH-Werte von 7,9 neben geringeren Korrosionsraten die Ausbildung wirksamer Schutzschichten begünstigen. Sauerstoffgehalt und Strömungsgeschwindigkeit spielen nur eine untergeordnete Rolle in der Anfangsphase der Zinkkorrosion. Durch ergänzende elektrochemische Messungen konnte ein qualitativer Überblick über den Verlauf des Zinkabtrags, die Form des Korrosionsangriffs und die Eigenschaften der sich bildenden Deckschichten gewonnen werden.

## Summary

During a test program of 28 months determinations of weight loss, metallographical examinations and chemical analysis data of surface layers showed clearly that in the chosen variation range mainly the pH is important for the longterm behaviour and the expected working life of galvanized steel tubes. Lower pH-values of 6.9 lead to increased rates of Zinc attack and to inhomogeneous, disturbed surface layers, whereas higher pH-values of 7.9 show decreased Zinc loss and favour the forming of well protecting layers. Oxygen content and flow velocity become important only in the early stage of Zinc corrosion. Additional electrochemical measurements gave a good impression of Zinc corrosion rate development, corrosion attack morphology and properties of surface layers.

## 1. Einführung

Über das Korrosionsverhalten von Zink in Wässern sind zahlreiche Schrifttumsangaben bekannt, die sich jedoch in der Mehrzahl auf Modellversuche im Labormaßstab beziehen und deren Ergebnisse demzufolge nur im beschränkten Maße auf die Praxis übertragen werden können. Erst in den letzten Jahren ist dem Realverhalten von feuerverzinktem Stahl als Rohrwerkstoff in der Hausinstallation verstärkt Beachtung geschenkt worden, und es sind Arbeiten erschienen, bei denen versucht wurde, auf betriebsnahe Weise bestimmte Eigenschaften des korrodierenden Systems Wasser/verzinkter Stahl, wie Qualität der Verzinkung, Installationsbedingungen, Betriebsweise, Strömungsgeschwindigkeit und spezielle Brauchwasserzusammensetzung im Hinblick auf das Langzeitverhalten zu berücksichtigen (1-8)\*\*). Nach bisher vorliegenden Erkenntnissen konnte u. a. ein entscheidender Einfluß des pH-Wertes bzw. des Sättigungsindex<sup>1</sup>, des Sauerstoffgehaltes und der Strömungsgeschwindigkeit auf die Abtragung der Zinkschicht, die Ausbildung von schützenden Deckschichten und damit auf die Betriebslebenserwartung von verzinkten Rohren vermutet werden. Zur Untersuchung der genannten Parameter wurde, um die sonstigen auf die Korrosion ein-

wirkenden Wassereigenschaften möglichst konstant zu halten, von Berliner Leitungswasser, dessen Durchschnittsanalyse in Tabelle 1 angegeben ist, ausgegangen. Durch Natronlauge-

Tabelle 1. Analysendaten des Berliner Leitungswassers während des Versuchszeitraumes

Table 1. Analysis of boiling tap-water during the test-period

|                                   |                                    |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| pH-Wert bei Entnahme (11,4-13 °C) | 7,35 bis 7,45                      |
| elektr. Leitfähigkeit bei 20 °C   | 53,2 bis 55,0 mS/m                 |
| Säurekapazität, pH 8,2            | -0,36 bis -0,21 mol/m <sup>3</sup> |
| Säurekapazität, pH 4,3            | 3,67 bis 3,74 mol/m <sup>3</sup>   |
| Summe Erdalkalien                 | 2,43 bis 2,90 mol/m <sup>3</sup>   |
| Calcium (Ca <sup>2+</sup> )       | 2,20 bis 2,51 mol/m <sup>3</sup>   |
| Magnesium (Mg <sup>2+</sup> )     | 0,23 bis 0,39 mol/m <sup>3</sup>   |
| Chlorid                           | 1,03 bis 1,20 mol/m <sup>3</sup>   |
| Sulfat                            | 0,94 bis 0,97 mol/m <sup>3</sup>   |
| Nitrat                            | 0,03 bis 0,096 mol/m <sup>3</sup>  |
| Silicium gesamt                   | etwa 350 mmol/m <sup>3</sup>       |

bzw. Kohlendioxid dosierung wurde der pH-Wert um 0,5 Einheiten gegenüber dem mittleren Ausgangswert von 7,4 erhöht bzw. erniedrigt, der Ausgangssauerstoffgehalt von im Mittel 6,5 bis 8 mg/l auf 2 mg/l und 0,5 mg/l durch Stickstoffspülung abgesenkt und die Strömungsgeschwindigkeit im Dauerdurchfluß mit 0,3; 0,1 und 0,03 m/s vorgegeben. Unter Einbeziehung der Ausgangswerte für den Sauerstoffgehalt und den pH-Wert ergaben sich somit insgesamt 27 verschiedene Angriffsbedingungen. Zu ihrer Bezeichnung

<sup>\*</sup>) Dr.-Ing. Joachim Rückert, Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM), Fachgruppe 1.3: Korrosion und Metallschutz, Unter den Eichen 87, 1000 Berlin 45.

<sup>\*\*</sup>) Bei G. Werner (6) findet sich eine umfassende Literaturübersicht zum Thema Wasser/verzinkter Stahl.

bei den Abbildungen und im Text ist eine Dreier-Zahlen-gruppierung nach folgendem Schema gewählt worden:

| x               | y                    | z                        |
|-----------------|----------------------|--------------------------|
| pH-Wert         | Sauerstoffgehalt     | Strömungsgeschwindigkeit |
| 1 $\hat{=}$ 7,9 | 1 $\hat{=}$ 8 mg/l   | 1 $\hat{=}$ 0,3 m/sec    |
| 2 $\hat{=}$ 7,4 | 2 $\hat{=}$ 2 mg/l   | 2 $\hat{=}$ 0,1 m/sec    |
| 3 $\hat{=}$ 6,9 | 3 $\hat{=}$ 0,5 mg/l | 3 $\hat{=}$ 0,03 m/sec   |

Da im Berliner Leitungswasser annähernd das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht eingestellt ist, sind die pH-Wertänderungen von  $\pm 0,5$  gleichbedeutend mit den entsprechenden Sättigungsindizes. Bei der zunächst geplanten Versuchsdauer von 18 Monaten wurde erwartet, über die Anfangsphase von Zinkangriff und Deckschichtbildung hinaus den hinsichtlich des Korrosionsablaufs stationären Endzustand bei vollständigem Zinkabtrag der Rohre zu erreichen. Wie sich zeigte, war dieser Endzustand jedoch nur in Einzelfällen innerhalb von 18 Monaten eingestellt, so daß die Versuche zwischenzeitlich auf 28 Monate verlängert wurden und auch z. Z. noch in einigen Fällen weiter fortgesetzt werden.

## 2. Meßanordnung und Versuchsprogramm

Jede der Meßstrecken bestand vom Wassereinlauf her gesehen aus einem etwa 90 cm langen verzinkten 1/2"-Rohr, normgerechter Ausführung (DIN 2444), einer Halterung für Bezugselektroden zur Potentialmessung, einer Meßzelle zur Aufnahme von sieben, durch Distanzstücke elektrisch voneinander getrennten, etwa 2 cm langen Rohrabschnitten und einem weiteren etwa 90 cm langen Rohr mit einer Kunststofflochlende am Wassereinlauf zur Erzeugung turbulenter Strömung. Das erste Rohr jeder Meßstrecke diente neben der Messung des zeitlichen Potentialverlaufs der Entnahme größerer Rohrstücke zur metallographischen Prüfung der Zinkschichtabzehrung und genaueren Untersuchung der Deckschicht durch chemische und Röntgenfeinstrukturanalyse. Bei vier der in der Meßzelle vorhandenen Rohrabschnitte wurde nach Entnahme gravimetrisch der Fortgang des Zinkabtrags und des Deckschichtwachstums bestimmt. An den restlichen drei bis zum Ende der Versuche verbleibenden Rohrabschnitten wurden elektrochemische Messungen in Form von Gleich- und Wechselstrompolarisation durchgeführt, wobei ein Abschnitt als Bezugselektrode geschaltet war. Durch diese Messungen, die Widerstandswerte bei Frequenzen im kHz-Bereich und Gleichstrom lieferten, sollten Aussagen über das Wachstum und die Wirkungsweise der Deckschichten und gegebenenfalls über Zusammenhänge zwischen Korrosionsgeschwindigkeit und Polarisationswiderstand getroffen werden. Das mit der Lochblende versehene Rohr blieb ohne zwischenzeitliche Probenahme im Versuch und sollte einen möglichen Einfluß turbulenter Strömung auf das Korrosionsverhalten des Zinks anzeigen.

## 3. Versuchsergebnisse

### 3.1. Zinkabtrag (gravimetrisch)

Die wegen der ursprünglichen Zeitplanung nur über 18 Monate gemessenen, flächenbezogenen Massenverlust/Zeitbeziehungen  $\Delta m_A(t)$  zeigen im Vergleich zu den bisher von anderen Autoren (1, 3-8) berichteten Ergebnissen bemerkenswerte Unterschiede. Charakteristisch für alle Angriffsbedingungen mit Ausnahme der sauren Wässer mit niedrigen Sauerstoffgehalten (332, 333) ist ein gleichartiger Kurvenver-

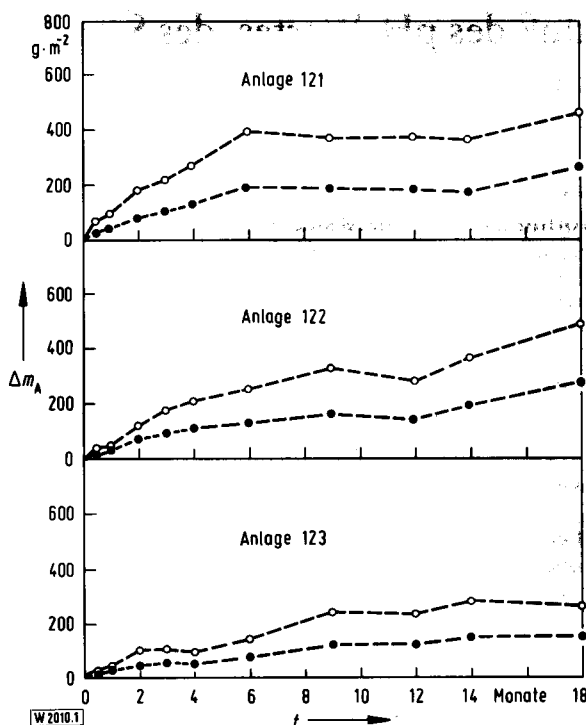


Abb. 1. Flächenbezogener Massenverlust (○) und Deckschichtzunahme (●) in Abhängigkeit von der Laufzeit, Beanspruchungsbedingungen 12 z

Fig. 1. Mass loss per unit area (○) and growth of surface layer (●) as a function of test duration, test conditions 12z

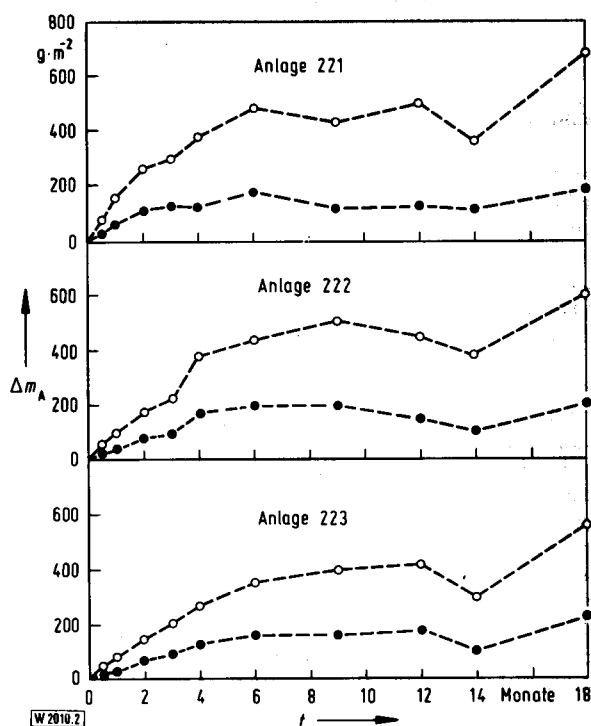


Abb. 2. Flächenbezogener Massenverlust (○) und Deckschichtzunahme (●) in Abhängigkeit von der Laufzeit, Beanspruchungsbedingungen 22 z

Fig. 2. Mass loss per unit area (○) and growth of surface layer (●) as a function of test duration; test conditions 22z

lauf, bei dem nach kurzzeitig steilerem Anstieg eine laufende Abflachung der Kurven, entsprechend einem ständigen Rückgang der differentiellen Korrosionsgeschwindigkeit bis zu einer Phase eines sehr geringen zeitlichen Massenverlustes, stattfindet. Der Bereich verminderten Zinkabtrags erstreckt sich über längere Zeiträume und scheint erst später in einen erneuten Anstieg der Abtragsrate überzugehen (typische Beispiele Abb. 1–3). Dieser Sachverhalt kann nicht durch das Übergreifen der Korrosionsvorgänge auf die Legierungsphase und deren geringerer Korrosionsgeschwindigkeit erklärt werden, da für eine solche Annahme das Niveau der deutlich verminderten Korrosionsgeschwindigkeit bei absoluten Zinkabtragswerten – zumal systematisch unterschiedlichen – liegt, die nicht dem in der Größenordnung bekannten Anteil von Legierungsphase und Reinzink entsprechen. Vielmehr muß als Erklärung der gefundenen Effekte das laufende Wachstum einer korrosionshemmenden Deckschicht angenommen werden. Allerdings gelingt es nicht, die Zeitabhängigkeit des Massenverlustes in einer einfachen mathematischen Gesetzmäßigkeit zu erfassen.

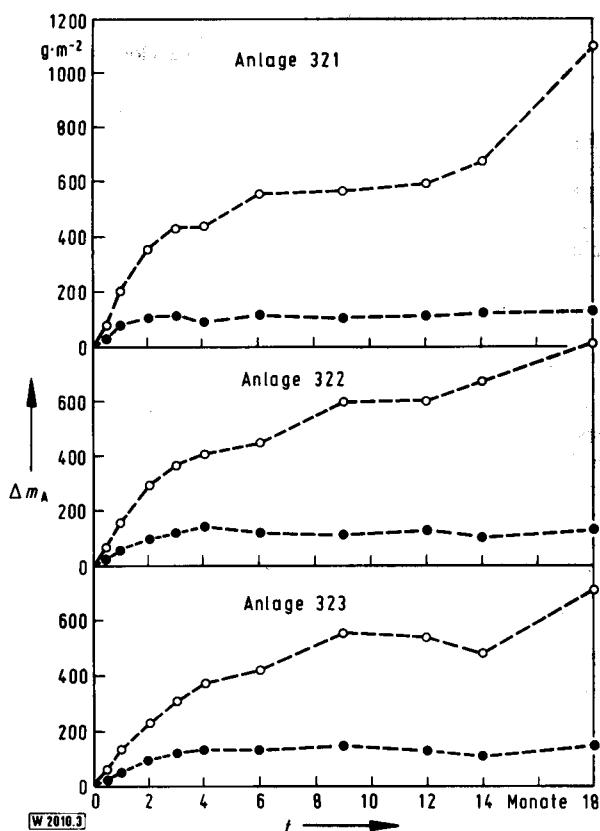


Abb. 3. Flächenbezogener Massenverlust (○) und Deckschichtzunahme (●) in Abhängigkeit von der Laufzeit, Beanspruchungsbedingungen 32 z

Fig. 3. Mass loss per unit area (○) and growth of surface layer (●) as a function of test duration; test conditions 32 z

Auf den Kurvenverlauf wirken sich die untersuchten Wasserparameter qualitativ in der Weise aus, daß Erniedrigung des pH-Wertes zu einer steileren Anfangssteigung und einem zeitlich früher einsetzenden, zweiten Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit führt. Außerdem liegt der Bereich vermindelter Abtragsrate auf höherem Niveau des absoluten Zinkverlustes (typisches Beispiel: Abb. 4). Ein gleichartiger Einfluß wird bei Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit festgestellt (typisches Beispiel: Abb. 5). Im Rahmen der

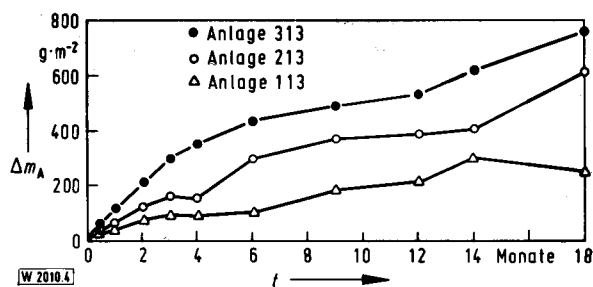


Abb. 4. Flächenbezogener Massenverlust in Abhängigkeit von der Laufzeit bei verschiedenen pH-Werten, Beanspruchungsbedingungen x 13

Fig. 4. Mass loss per unit area as a function of test duration at various pH-values; test conditions x 13

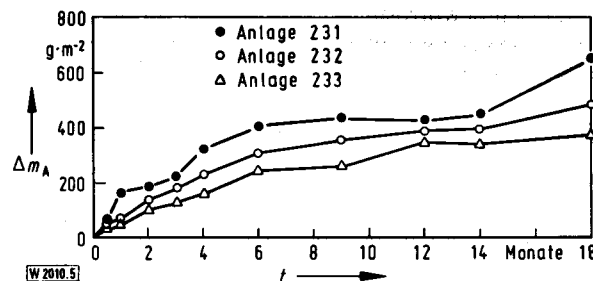


Abb. 5. Flächenbezogener Massenverlust in Abhängigkeit von der Laufzeit bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten, Beanspruchungsbedingungen 23 z

Fig. 5. Mass loss per unit area as a function of test duration at various flow velocities; test conditions 23 z

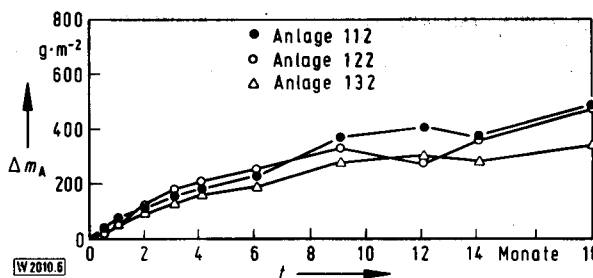


Abb. 6. Flächenbezogener Massenverlust in Abhängigkeit von der Laufzeit bei verschiedenen Sauerstoffgehalten, Beanspruchungsbedingungen 1 y 2

Fig. 6. Mass loss per unit area as a function of test duration at various oxygen contents; test conditions 1 y 2

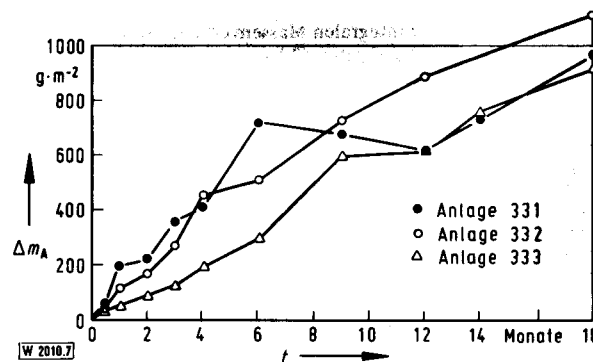


Abb. 7. Flächenbezogener Massenverlust in Abhängigkeit von der Laufzeit bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten, pH = 6,9, Sauerstoffgehalt 0,5 mg/l (33 z)

Fig. 7. Mass loss per unit area as a function of test duration at various flow velocities, pH 6.9, oxygen content 0.5 mg/l (33 z)

Meßgenauigkeit besteht bei Konstanz der anderen Angriffsparameter zwischen 2 und 8 mg Sauerstoff/l kein signifikanter Unterschied im Kurvenverlauf, bei 0,5 mg/l werden dagegen regelmäßig niedrigere Abtragungswerte beobachtet (typisches Beispiel: Abb. 6). Die erwähnten Ausnahmen der Anlagen 332 und 333 zeigen keine oder nur eine sehr geringfügige Verminderung der Korrosionsgeschwindigkeit im Verlauf der Zeit (Abb. 7).

Wegen des zunächst ständigen Rückganges und späteren erneuten Anstieges der Massenverlustrate und der erheblichen Streuungen der Einzelmesswerte im Kurvenverlauf  $\Delta m_A(t)$  lassen sich die differentiellen Korrosionsgeschwindigkeiten zu beliebigen Zeiten  $t$  nicht mit hinreichender Genauigkeit angeben. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, Zusammenhänge zwischen Zinkabtrag und den einzelnen Angriffsparametern eindeutig mathematisch zu formulieren und mit den, insbesondere von Kruse (3), Werner (6) und Schwenk (8) für zeitlich konstante Korrosionsraten gefundenen Ergebnissen und Abhängigkeiten und den daraus entwickelten theoretischen Vorstellungen quantitativ zu vergleichen. Die für die bestimmten Angriffsbedingungen lediglich errechenbaren integralen Korrosionsgeschwindigkeiten  $V_{\text{int}} = \frac{\Delta m_A}{t}$  können

kein exaktes Bild des zeitlichen Verlaufs der Korrosionsgeschwindigkeit vermitteln. So geht zwar  $V_{\text{int}}$  im Verlauf von 18 Monaten maximal um den Faktor 3 bis 4 zurück, ändert seine Abhängigkeit vom pH-Wert und Sauerstoffgehalt aber zeitlich auf unterschiedliche Weise. Nur die Strömungsabhängigkeit folgt in den meisten Fällen dem aus hydrodynamischen Überlegungen bei transportgesteuerten Reaktionen abgeleiteten  $\sqrt[3]{V_{\text{fl}}}$ -Gesetz, vermindert sich jedoch im Laufe der Zeit (typisches Beispiel: Abb. 8).

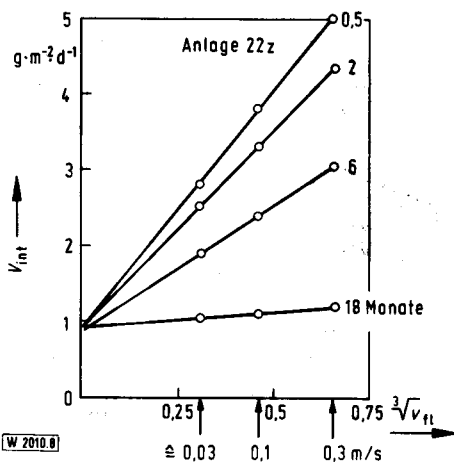


Abb. 8. Abhängigkeit der integralen Massenverlustrate von der  $\sqrt[3]{V_{\text{fl}}}$  nach verschiedenen Laufzeiten (22 z)

Fig. 8. Dependence on  $\sqrt[3]{V_{\text{fl}}}$  of the integral mass loss rate after various test durations (22z)

Für die pH-Abhängigkeit läßt sich qualitativ aussagen, daß mit sinkendem pH-Wert die integrale Korrosionsgeschwindigkeit ansteigt, wobei im Laufe der Versuchszeit sowohl logarithmische als auch lineare Beziehungen auftreten können (typisches Beispiel: Abb. 9). Die Erhöhung von  $V_{\text{int}}$  erreicht bei pH-Wertabsenkung um eine Einheit maximal den Faktor 2,5 bis 3. Ein Unterschied in der integralen Korrosionsgeschwindigkeit ist bei Sauerstoffgehalten zwischen 2 und 8 mg/l nicht zu erkennen, 0,5 mg/l führen zu einer Verminderung von  $V_{\text{int}}$  in der Anfangsphase der Zinkkorrosion. Nach 18 Monaten geht dieser Effekt des geringeren Sauerstoffgehaltes zurück (typisches Beispiel: Abb. 10). In angesäuertem Wasser

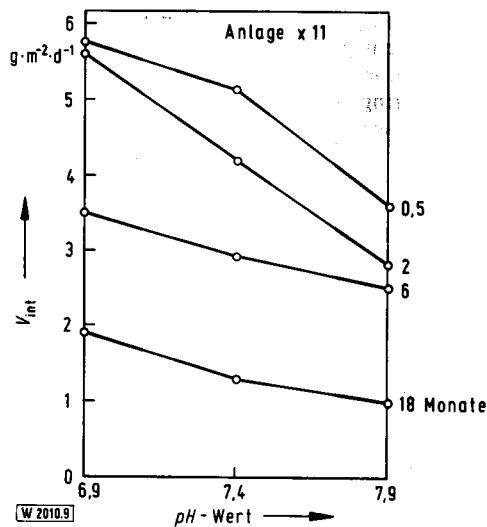


Abb. 9. Abhängigkeit der integralen Massenverlustrate vom pH-Wert nach verschiedenen Laufzeiten (x 11)

Fig. 9. Dependence on pH-value of the integral mass loss rate after various test durations (x 11)

wird für den niedrigsten Sauerstoffgehalt sogar die höchste integrale Massenverlustrate festgestellt (typisches Beispiel: Abb. 11).

Im Zusammenhang mit dem Sauerstoffgehalt wurde durch zusätzliche Massenverlustmessungen über kurze Zeiten unter den Beanspruchungsbedingungen 111, 211, 311 festgestellt, daß die integrale Korrosionsgeschwindigkeit bereits nach 12 h auf Werte abgesunken ist, die um mehr als den Faktor 5 unter den bei entsprechenden Strömungsverhältnissen und Sauerstoffgehalten aufgrund des Diffusionsgrenzstromes theoretisch zu erwartenden und auch mit Hilfe von Stromdichte-Potentialkurven gemessenen Anfangskorrosionsgeschwindigkeiten liegen. Interessant ist ferner, daß der pH-Einfluß in der Anfangsphase der Zinkkorrosion nur in geringem Maße vorhanden ist und sich erst im Verlauf der ersten 28 Tage deutlicher ausprägt (Tabelle 2). Die elektrochemisch an Zink gemessene Diffusionsgrenzstromdichte der Sauerstoffreduktion liegt unter äquivalenten Strömungsverhältnissen (0,3 m/s)

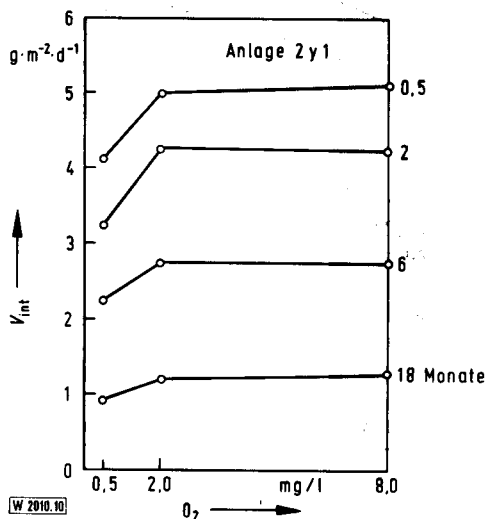


Abb. 10. Abhängigkeit der integralen Massenverlustrate vom Sauerstoffgehalt nach verschiedenen Laufzeiten (2 y 1)

Fig. 10. Dependence on oxygen content of the integral mass loss rate after various test durations (2 y 1)

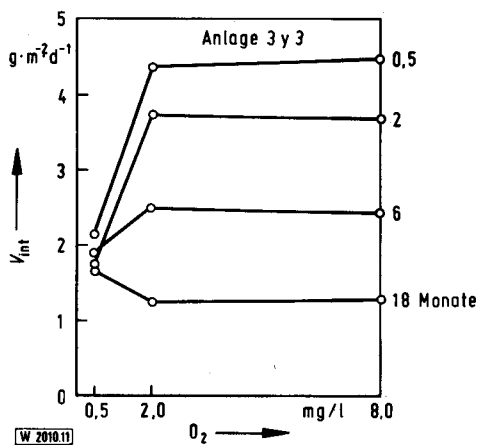


Abb. 11. Abhängigkeit der integralen Massenverlustrate vom Sauerstoffgehalt nach verschiedenen Laufzeiten, pH = 6,9 (3 y 3)

Fig. 11. Dependence on oxygen content of the integral mass loss rate after various test durations; pH 6.9 (3 y 3)

Tabelle 2. Integrale Massenverlustraten ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ) in der Anfangsphase der Zinkkorrosion

Table 2. Integral mass loss rates ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ) during the initial phase of zinc corrosion

| Zeit (d) | 1/2 | 1   | 2   | 4   | 14  | 28  |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Anlage   |     |     |     |     |     |     |
| 111      | 6,2 | 4,6 | 2,9 | 2,9 | 2,7 | 1,8 |
| 211      | 4,8 | 5,4 | 4,0 | 4,3 | 4,4 | 3,3 |
| 311      | 5,6 | 6,1 | 6,2 | 5,6 | 5,8 | 4,7 |

und Sauerstoffkonzentrationen (8 mg/l) unabhängig vom pH-Wert in der Größenordnung von mehr als  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , ein Wert, der einer Anfangskorrosionsgeschwindigkeit des Zinks von etwa 25 bis  $30 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  entspricht.

### 3.2. Metallographische Untersuchungen

Neben dem zeitlichen Massenverlust sind die Art und Form des Korrosionsangriffs und der sich ausbildenden Deckschichten von besonderer Bedeutung für die Lebenserwartung ver-

zinkter Rohre. Hierzu kann grundsätzlich festgestellt werden, daß wesentliche Unterschiede nur in Abhängigkeit vom pH-Wert auftreten, während Einflüsse von Strömungsgeschwindigkeit und Sauerstoffgehalt nicht deutlich werden. In Wasser mit erhöhtem pH-Wert zeigt sich anfangs ein stark ausgeprägter örtlicher Angriff, der stellenweise lochfraßähnlichen Charakter hat. Im metallographischen Querschliff erkennt man örtliche bis zur Legierungsphase reichende Angriffstellen neben Zonen unverändert gebliebenen Reinzinks (typisches Beispiel: Abb. 12), wobei diese Bereiche in stereomikroskopischer Aufsicht bei geringer Vergrößerung dem Anfangszustand entsprechend glänzend und völlig unangegriffen erscheinen. Dadurch lag der Schluß nahe, daß durch eine ausgeprägte Differenzierung in kathodische und anodische Bezirke die Gefahr echter Lochfraßkorrosion im Sinne von Aktiv/Passiv-Elementen gegeben sein könnte. Im Verlauf der weiteren Entwicklung ergab sich jedoch, wie schon Friehe und Schwenk (5) zeigen konnten, daß der örtliche Tiefenangriff an der Legierungsphase weitgehend zum Stillstand kommt und die Reinzinkschicht von den vorhandenen Angriffsstellen ausgehend zunehmend in der Breite abgetragen wird. Als Endzustand erhält man dann nach längeren Zeiten das Bild einer relativ homogen abgetragenen Reinzinkschicht und einer anschließend gleichmäßig korrodierenden Eisen-Zink-Legierungsphase. Die Beobachtung, daß die Korrosion zunächst an der Legierungsphase zum Stillstand kommt, steht nicht im Widerspruch zu der im Zusammenhang mit den Massenverlustbestimmungen getroffenen Feststellung, daß der zeitliche Rückgang der Abtragungsrate nicht auf eine verminderte Korrosionsgeschwindigkeit der freigelegten Legierungsphase zurückzuführen ist. Geht man von der Annahme aus, daß sowohl Reinzink als auch Legierungsphase trotz elektrochemisch unterschiedlichen Verhaltens, d. h. unterschiedlicher anodischer Teilstromdichte-Potentialkurven der Metallauflösung bei freien Korrosionspotentialen im Bereich der durch Transportvorgänge kontrollierten Sauerstoffreduktion korrodieren, so wird in beiden Fällen voneinander unabhängig die Korrosionsgeschwindigkeit den gleichen, durch den Antransport des Sauerstoffs bestimmten Wert aufweisen. Das unterschiedliche elektrochemische Verhalten macht sich erst als Kontaktkorrosion bzw. kathodischer Schutz der Legierungsphase bemerkbar, wenn örtlich freigelegte metallische Bereiche miteinander in Berührung stehen. Hierbei kann bei gleichbleibendem Gesamtmassenverlust vorübergehend bis zum vollständigen Abbau des Reinzinks eine verminderte Korrosion der Legierungsphase auf Kosten einer erhöhten Reinzinkkorrosion auftreten. Für die

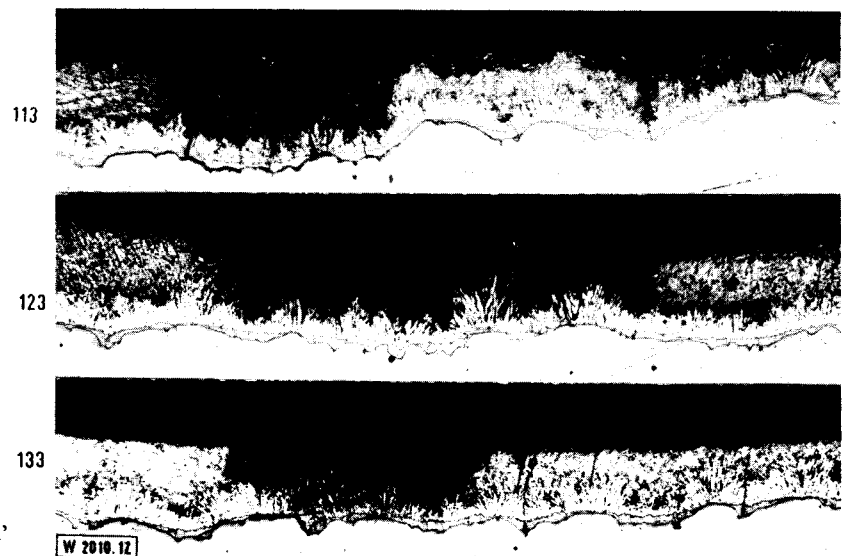


Abb. 12. Aussehen der Verzinkungsschicht nach 4monatiger Beanspruchung in Wasser mit pH = 7,9 (1 y 3). 100:1

Fig. 12. Appearance of the zinc layer after 4 month's exposure to water at pH = 7.9 (1 y 3); 100:1

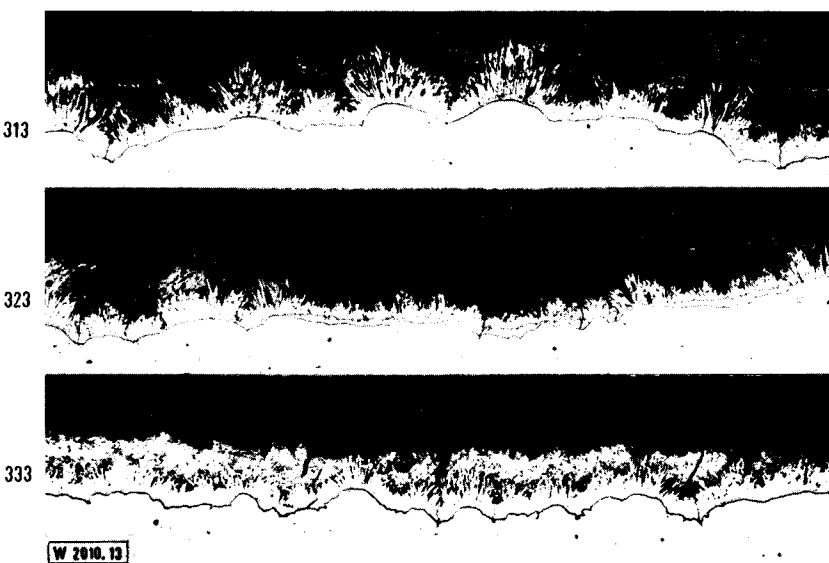


Abb. 13. Aussehen der Verzinkungsschicht nach 4monatiger Beanspruchung in Wasser mit pH = 6,9 (3 y 3). 100:1

Fig. 13. Appearance of the zinc layer after 4 month's exposure to water at pH = 6.9 (3 y 3); 100:1

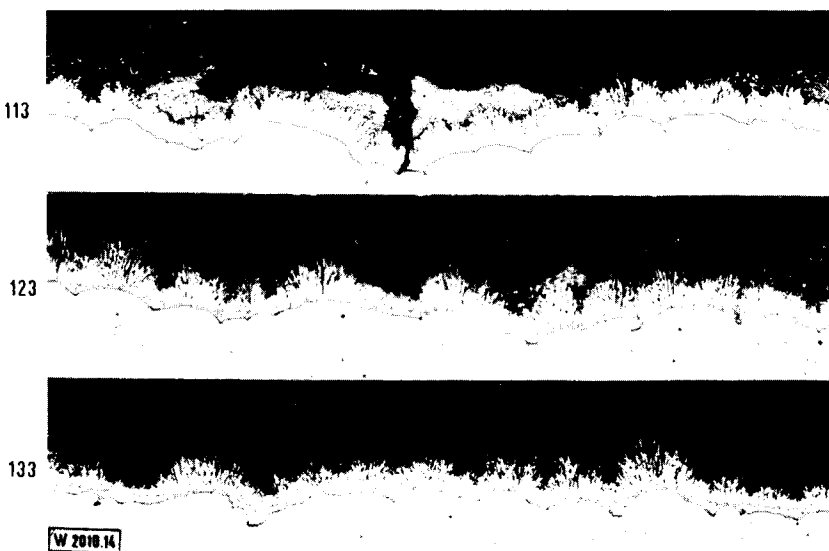


Abb. 14. Aussehen der Verzinkungsschicht nach 28monatiger Beanspruchung in Wasser mit pH = 7,9 (1 y 3). 100:1

Fig. 14. Appearance of the zinc layer after 28 month's exposure to water at pH = 7.9 (1 y 3); 100:1

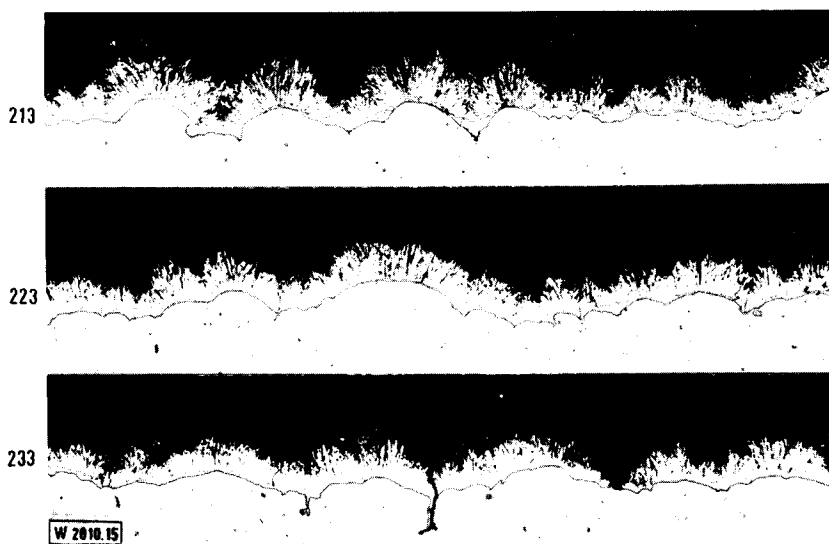


Abb. 15. Aussehen der Verzinkungsschicht nach 28monatiger Beanspruchung in Wasser mit pH = 7,4 (2 x 3). 100:1

Fig. 15. Appearance of the zinc layer after 28 month's exposure to water at pH = 7.4 (2 x 3); 100:1

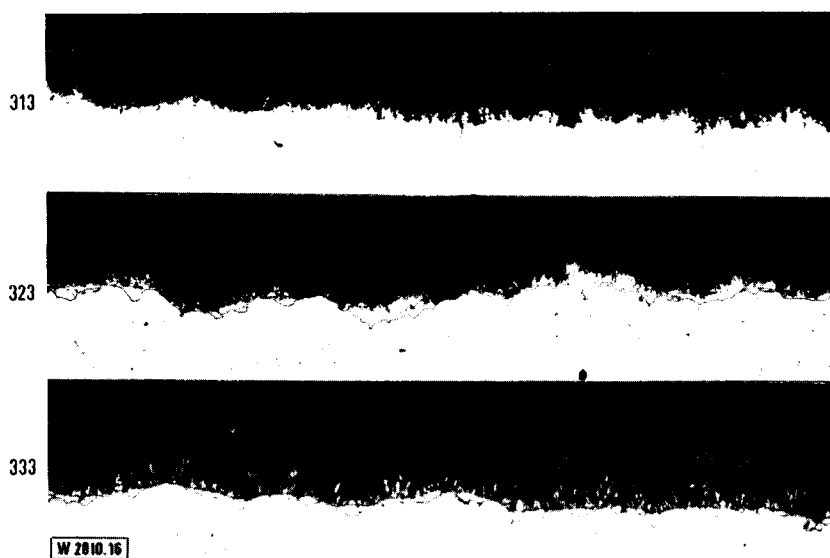


Abb. 16. Aussehen der Verzinkungsschicht nach 13 monatiger Beanspruchung in Wasser mit pH = 6,9 (3 y 3). 100:1

Fig. 16. Appearance of the zinc layer after 13 month's exposure to water at pH = 6.9 (3 y 3); 100:1

Abtragungsform in angesäuertem Wasser gilt, daß hier von vornherein ein wesentlich gleichmäßigerer Angriff der Reinzinkphase erfolgt, der sich in der gleichen Weise in der Legierungsphase fortsetzt (typisches Beispiel: Abb. 13). Wasser mit unverändertem Ausgangs-pH-Wert führt zu Angriffsformen, die zwischen dem anfangs stark lochfraßartigen Charakter in alkalisiertem und dem gleichmäßigen Abtrag in angesäuertem Wasser liegen.

Bei der stereomikroskopischen Betrachtung des Erscheinungsbildes der Zinkoberfläche fällt auf, daß in bestimmten aber nicht ausschließlich allen Fällen in der Anfangsphase der Korrosion zunächst ein bevorzugter Angriff an Korngrenzen bzw. an Dreierstößen von Körnern einsetzt. Dieser Tatbestand steht jedoch in keinem systematischen Zusammenhang mit den Beanspruchungsbedingungen, so daß hierfür mit größerer Wahrscheinlichkeit unterschiedliche Werkstoffeigenschaften aufgrund differierender, herstellungsbedingter Vorgeschichte oder Oberflächenbeschaffenheit als Ursache zu vermuten sind.

Bei dem relativ gleichmäßigen Abtrag in angesäuertem Wasser werden in derartigen Fällen die Kornflächen ebenfalls von der Korrosion erfaßt, so daß lediglich über kürzere Zeiträume ein geringfügiges Voreilen des Korngrenzenangriffs in grabenartiger Form zu beobachten ist. In Wasser mit erhöhtem pH-Wert, in dem anfangs weite Bereiche der Zinkoberfläche unangegriffen bleiben, dringt der örtliche Korngrenzenangriff bis zur Legierungsphase vor und erfaßt später über die Loch- oder Grabenwände das gesamte Korn. Korngrenzenangriff mit der Tendenz zu weitergehender interkristalliner Korrosion konnte in keinem Fall festgestellt werden.

Als vorläufiger metallographisch dokumentierter Endzustand der Verzinkungsschicht ergibt sich, daß nach 28 Monaten in allen Fällen der Wasser mit unverändertem und erhöhtem pH-Wert noch Eisen/Zink-Legierungsphase in gleichmäßiger Schicht erhalten ist, während im angesäuerten Wasser bereits nach 13 Monaten ein nahezu vollständiger Abtrag der Gesamtzinkschicht stattgefunden hat (typische Beispiele: Abb. 14–16).

### 3.3. Deckschichtmasse

Bei den in den Beispielen der Abb. 1–3 ebenfalls dargestellten flächenbezogenen Deckschichtmassen/Zeitkurven ist zu erkennen, daß in der Anfangsphase in allen Fällen die absolute Menge festhaftender Korrosionsprodukte mit der Zeit steigt und dem Zinkabtrag annähernd proportional ist. Diese Proportionalität bleibt bei dem Wasser mit erhöhtem

pH-Wert über den Meßzeitraum von 18 Monaten erhalten; man findet hierbei, daß die Deckschichtmassen generell zwischen 50 und 55% des Zinkabtrags liegen. In Wasser mit unverändertem pH-Wert geht die Proportionalität nach 6 bis 8 Monaten, in angesäuertem Wasser nach 4 bis 6 Monaten verloren, die relativen auf den Zinkabtrag bezogenen Deckschichtmengen sinken von 40 auf 25 bzw. von 35 auf 15% ab (typisches Beispiel: Abb. 17). Bei Proben aus den Anlagen

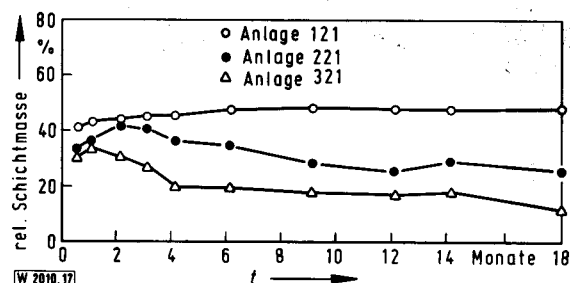


Abb. 17. Relative Deckschichtmasse in Abhängigkeit von der Laufzeit bei verschiedenen pH-Werten ( $\times 21$ )

Fig. 17. Relative mass of surface layer as a function of test duration at various pH values ( $\times 21$ )

332 und 333, deren zeitlicher Verlauf des Zinkabtrags bereits ein ungewöhnliches Verhalten aufwies, bleibt die Masse an festhaftenden Korrosionsprodukten des Zinks so gering, daß makroskopisch nicht von einer Deckschicht gesprochen werden kann. Erst nach Übergreifen der Korrosionsvorgänge auf die Legierungsphase und anschließend auf den Grundwerkstoff entstehen meßbare Schichten aus eisenhaltigen Korrosionsprodukten.

### 3.4. Morphologie der Deckschichten

Trotz der in Abhängigkeit vom pH-Wert des Wassers unterschiedlichen Art des Korrosionsangriffs finden sich hinsichtlich Oberflächenstruktur, Ausbildungsform und zeitlicher Entwicklung der Deckschichten wesentliche Gemeinsamkeiten, wobei, wie schon mehrfach erwähnt, die Anlagen 332 und 333 Ausnahmen darstellen. Bemerkenswert ist, daß in zunächst allen Fällen die Bildungsvorgänge der Deckschicht in der Weise ablaufen, daß aus dem von der Korrosion er-

faßten Zink in einer offenbar direkten Primärreaktion dichte, festhaftende, dunkelgraue Korrosionsprodukte gebildet werden. Es entsteht hierbei der Eindruck, daß eine Korrosionsfront langsam die Zinkschicht in Richtung Grundwerkstoff durchdringt und eine pseudomorphe Umwandlung in Korrosionsprodukte unter Beibehaltung des ursprünglichen Volumens und der Oberflächenstruktur des metallischen Zinks erfolgt. Bei Wässern mit erhöhtem pH-Wert und damit stark ausgeprägt örtlichem Angriff erscheint die Oberfläche der Reinzinkschicht nach zwei Monaten mit dunkelgrauen Flecken durchsetzt, während in angesäuertem Wasser und damit gleichmäßiger Korrosion eine homogene grauschwarze Schicht entsteht. Die in direkter Reaktion primär gebildeten Korrosionsprodukte erstrecken sich zu späteren Zeiten auch in alkalisiertem Wasser entsprechend der Ausbreitung des Korrosionsangriffs auf die gesamte Oberfläche und erhalten damit den Charakter einer Deckschicht. In Abhängigkeit von den Wasserparametern bleibt die Schicht aus primären Korrosionsprodukten in der ursprünglichen Ausbildungsform und Färbung unterschiedlich lange erhalten, wobei zunächst Veränderungen der Oberflächenstruktur nicht zu erkennen sind. Daraus muß



Abb. 18. Neues Rohrstück mit rippiger Erstarrungsstruktur, etwa 3,5 : 1

Fig. 18. New tube specimen with rib type solidification structure, appr. 3.5 : 1

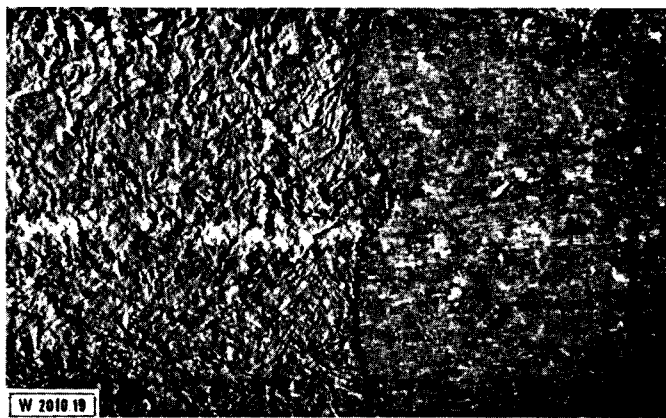


Abb. 19. Rohroberfläche mit ursprünglich rippiger Erstarrungsstruktur nach 6monatiger Beanspruchung in Anlage 211 (pH = 7,4), Deckschicht rechts abgebeizt, etwa 3,5 : 1

Fig. 19. Tube surface with originally rib type solidification structure after 6 month' exposure in installation 211 (pH = 7.4), surface layer at right side removed by pickling; appr. 3.5 : 1

geschlossen werden, daß eine Auflösung dieser Schicht an der Wasserseite nicht stattfindet, ihre Dicke jedoch entsprechend dem Fortgang der Korrosion durch Wachstum an der Phasengrenze zum metallischen Zink laufend zunimmt. Die Abb. 18 und 19 dokumentieren diesen Sachverhalt an einem Rohrabchnitt mit ausgeprägt rippiger Erstarrungsstruktur der Oberfläche. Nach sechsmonatiger Beanspruchung in Anlage 211 erkennt man deutlich die Ausbildung der primären Deckschicht mit allen Struktureinheiten der ursprünglichen metallischen Zinkoberfläche. Ein weiteres typisches Beispiel dafür, daß wasserseitig keine Deckschichtauflösung erfolgt, zeigen die Abb. 20, 21 und 22, die von demselben Rohrbereich nach unterschiedlichen Beanspruchungszeiten in der Anlage 212 stammen.

Auf bzw. aus der sehr festhaftenden kompakten Primärschicht bildet sich später eine lockere, poröse Sekundärschicht aus Korrosionsprodukten und Wasserinhaltsstoffen, die durch aus der Legierungsphase und dem Wasser stammendes Eisen zunehmend ocker-bräunlich angefärbt wird. Eine Trennung der beiden Schichten ist bequem möglich, da die wasserseitige Sekundärschicht leicht mit einem Pinsel oder einer Bürste entfernt werden kann, während die zinkseitige Primärschicht weiterhin mechanisch fest mit dem Untergrund verbunden bleibt. Abb. 23 zeigt exemplarisch den geschilderten zweischichtigen Aufbau (Anlage 212).

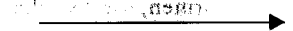


Abb. 20–22. Zeitliche Entwicklung derselben Stelle eines strukturierten Oberflächenbereiches in Anlage 212 (pH = 7,4), etwa 3,5 : 1

Fig. 20–22. Development in time of one and the same site of a structured surface zone in installation 212 (pH 7.4); appr. 3.5 : 1

Abb. 23. 2schichtiger Deckschichtaufbau nach 12monatiger Beanspruchung in Anlage 212 (pH = 7,4). Rechts: Deckschicht vollständig abgebeizt. Mitte: nur wasserseitige Deckschicht entfernt, etwa 3,5 : 1

Fig. 23. Duplex surface layer after 12 month' exposure in installation 212 (pH = 7.4). Right side: surface layer completely removed by pickling. Centre: Surface layer removed from water-side only; appr. 3.5 : 1

Abb. 24. Deckschicht nach 28monatiger Beanspruchung in Wasser mit pH = 6,9 und hohem Sauerstoffgehalt (311), etwa 3,5 : 1

Fig. 24. Surface layer after 28 month' exposure to water at pH 6.9 and high oxygen contents (311); appr. 3.5 : 1

Abb. 25. Deckschicht nach 28monatiger Beanspruchung in Wasser mit pH = 6,9 und mittlerem Sauerstoffgehalt (321), etwa 3,5 : 1

Fig. 25. Surface layer after 28 month' exposure to water at pH 6.9 and medium oxygen contents (321); appr. 3.5 : 1

Abb. 26. Deckschicht nach 28monatiger Beanspruchung in Wasser mit pH = 6,9 und niedrigem Sauerstoffgehalt (331), etwa 3,5 : 1

Fig. 26. Surface layer after 28 month' exposure to water at pH 6.9 and low oxygen contents (331); appr. 3.5 : 1

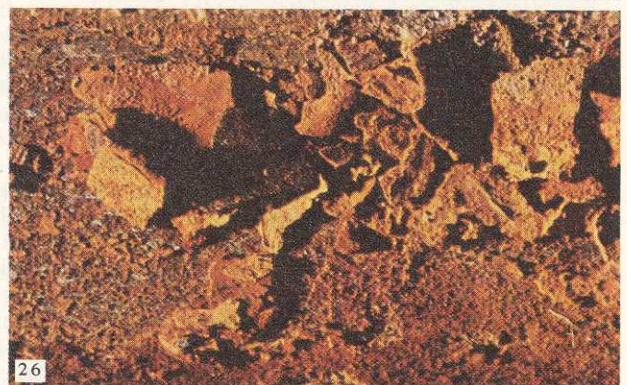
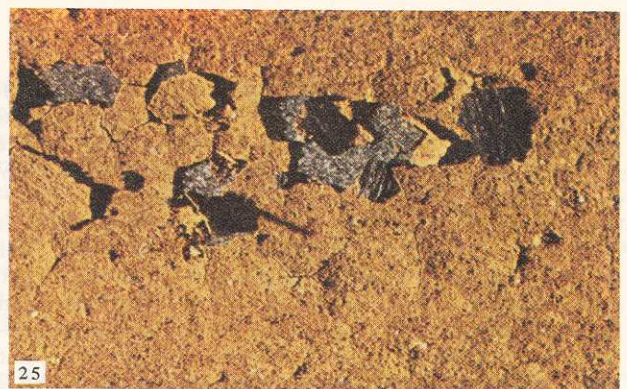
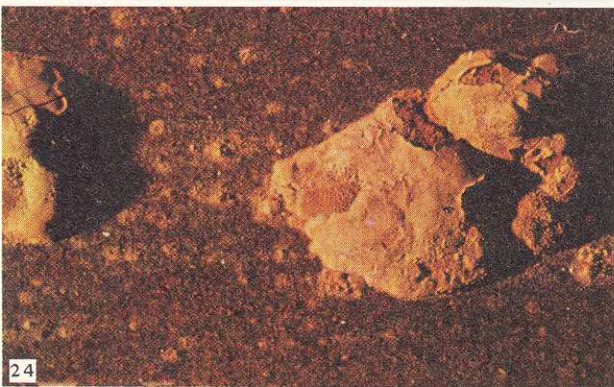
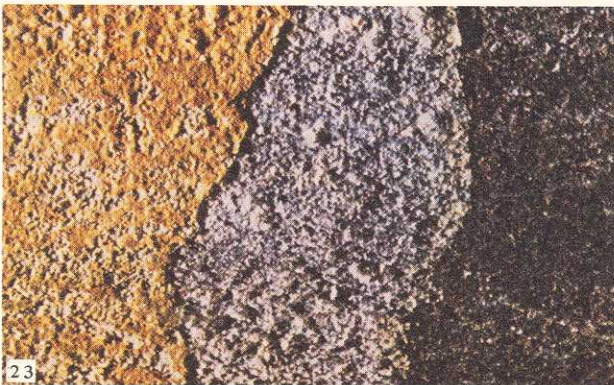
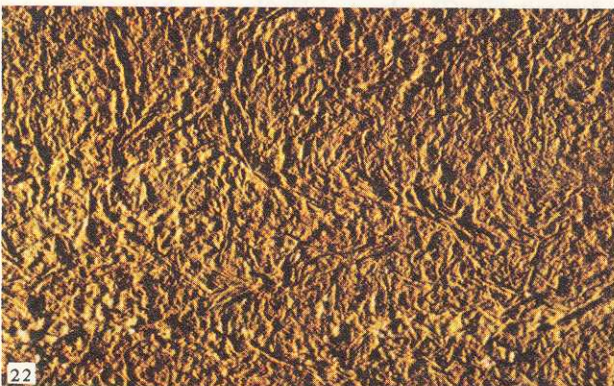
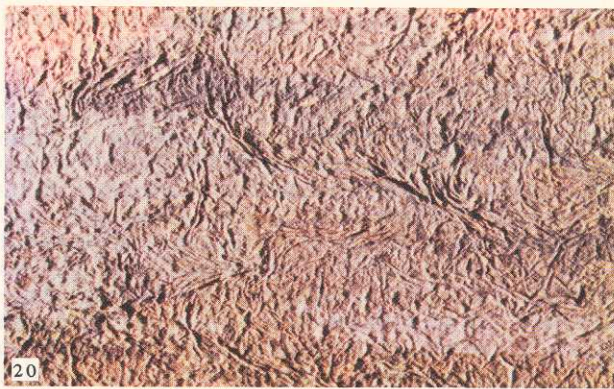
Abb. 27. Deckschicht nach 28monatiger Beanspruchung in Wasser mit pH = 7,4 (211), rechts gebeizt, etwa 3,5 : 1

Fig. 27. Surface layer after 28 month' exposure to water at pH 7.4 (211); right side pickled; appr. 3.5 : 1

Abb. 28. Deckschicht nach 28monatiger Beanspruchung in Wasser mit pH = 7,9 (111), rechts gebeizt, etwa 3,5 : 1

Fig. 28. Surface layer after 28 month' exposure to water at pH 7.9 (111); right side pickled; appr. 3.5 : 1





Legenden zu den Abb. 20–28 siehe Seite 16  
Captions to Figs. 20–28 see page 16



Die bisher dargestellten, für alle Beanspruchungsbedingungen mit Ausnahme der Anlagen 332 und 333 prinzipiell gleichen Anfangsvorgänge bei der Deckschichtbildung zeigen in ihrem zeitlichen Verlauf und hinsichtlich des nach 28 Monaten Versuchsdauer erreichten Endzustandes der Rohroberflächenbeschaffenheit erhebliche Abhängigkeiten vom pH-Wert. In saurem Wasser findet ein schneller Abbau bzw. Umbau der Primärschicht statt, und die ehemals zweischichtige Struktur der Oberfläche geht nach etwa 18 bis 24 Monaten verloren. Die verbleibende rotbraune, verfestigte Schicht ist in angesäuertem sauerstoffreichem Wasser (8 mg Sauerstoff/l) nach 28 Monaten von Rostpusteln und -blasen durchsetzt (Abb. 24).

Im Unterschied dazu treten in saurem Wasser mit 2 mg Sauerstoff/l keine Rostblasen auf; die vorhandenen Schichten sind in sich geschlossen, glatt und dicht, weisen jedoch nur eine schlechte Haftung zum Untergrund auf und platzen spröde von der Rohroberfläche in größeren Teilen ab (Abb. 25). Bei angesäuertem Wasser mit auf 0,5 mg/l vermindertem Sauerstoffgehalt (Anlagen 33z) werden in der Anfangsphase der Versuche keine im makroskopischen Sinne als Deckschicht anzusprechende, zusammenhängende Korrosionsprodukte des Zinks gebildet. Erst beim Übergang des Angriffs auf die Legierungsphase treten Korrosionsprodukte des Eisens auf – zunächst flugrostartig, später zu einer spröden, voluminös blättrigen Schicht verdickt. Die hierzu durch Abb. 26 dokumentierte Ausbildung der Deckschicht sollte daher dem Verhalten unverzinkter Rohre bei dauerndem Wasserdurchfluß ähnlich sein. Das Auftreten von blasenförmigen Rosterscheinungen nur in sauerstoffreichem Wasser ist mit dem Wirksamwerden von Belüftungselementen zu erklären, da hier naturgemäß eine stärkere Differenzierung der Sauerstoffkonzentration als in sauerstoffärmeren Wässern möglich ist.

In Wasser mit Ausgangs-pH-Wert tritt in der Endphase der Versuche ebenfalls eine deutliche Veränderung der Primärschicht ein, jedoch ist nach 28 Monaten die zweiphasige Deckschichtstruktur noch im wesentlichen erhalten. In allen Fällen zeigen sich wasserseitig gelb-bräunliche glatte Deckschichten mit insgesamt guter Haftung zum Untergrund und ohne wesentliche Störung der Oberflächenbeschaffenheit (Abb. 27).

Das gleiche Bild bietet sich in Wasser mit erhöhten pH-Werten, wo nach 28 Monaten in der Hauptsache glatte, dichte Deckschichtstrukturen vorherrschen (Abb. 28). In wenigen Fällen sind noch Reste von Unregelmäßigkeiten in den Schichten zu erkennen, die auf den anfänglich stark ungleichmäßigen Korrosionsangriff zurückzuführen sind.

### 3.5. Röntgenographische Untersuchungen

Die an einigen ausgewählten Proben durchgeführten Röntgen-Feinstrukturuntersuchungen der Oberflächenschichten ergaben, daß zunächst die Primärschicht – oder, sofern die Schichten nicht getrennt wurden, auch die Gesamtschicht – ausgeprägt kristallinen Charakter aufweist, der jedoch im Laufe der Zeit in Abhängigkeit von den Angriffsbedingungen mehr oder weniger schnell verloren geht. Bei der Sekundärschicht ist nur ein geringfügiger Kristallinitätsgrad zu erkennen, es herrscht ein im wesentlichen amorpher Zustand vor. Grundsätzlich konnte festgestellt werden, daß in angesäuertem Wasser die kristalline Schicht bevorzugt aus Zinkkarbonat, in Wasser mit Ausgangs-pH-Wert aus einem Gemisch von Zinkkarbonat und basischem Zinkkarbonat und in alkalisierendem Wasser hauptsächlich aus basischem Zinkkarbonat besteht. Wegen verschiedentlicher Abweichungen gegenüber der aus der Literatur zu entnehmenden Reflexabfolge und relativen Intensitätsverteilung muß allerdings geschlossen werden, daß es sich bei den hier gefundenen basischen Karbonat nicht um stöchiometrisch zusammengesetztes Pentazinkhexahydroxidcarbonat handelt. Im Fall des Wassers mit erhöhtem pH-Wert wurden nach 28 Monaten in der im übrigen amorphen Sekundärschicht starke Reflexe von Calciumkarbonat (Calcit) gefunden – einleuchtend begründet durch die infolge des positiven Sättigungsindex' erfolgte Kalkabscheidung. Beim Abtrennen der Primärschicht, die sehr fest mit dem Grundmaterial verbunden ist, wurden häufig Teile der noch in den Korrosionsprodukten vorhandenen metallischen Eisen/Zink-Legierungsphase mitgerissen, so daß deren Röntgenreflexe ebenfalls auftraten.

In saurem Wasser mit geringem Sauerstoffgehalt (Anlagen 332 und 333) entstehen, wie bereits mehrfach dargestellt, keine meßbaren Mengen an Korrosionsprodukten des Zinks. Die sich später bildende einschichtige Bedeckung mit Korrosionsprodukten des Eisens ist röntgenamorph. In der Anfangsphase von der Rohroberfläche isolierbare, pulverförmige Ablagerungen erwiesen sich als Eisen/Zink-Legierungsphase, bei denen es sich vermutlich um ursprünglich in die Reinzinkschicht eingebettete Partikel handelt, die beim Ablauf der Korrosionsvorgänge vorübergehend durch das Reinzink kathodisch geschützt bleiben und sich als Staub auf der Oberfläche absetzen.

### 3.6. Deckschichtzusammensetzung

Die in Tabelle 3 für bestimmte ausgewählte Angriffsbedingungen angegebenen Deckschichtgehalte an Eisen, Zink

Tabelle 3. Zeitlicher Verlauf der Gehalte verschiedener Deckschichten an Zn, Fe, Ca in %

Table 3. Time dependence of Zn, Fe and Ca contents (%) in various surface layers

| Anlage | Monate<br>Schicht | Zn    |    |     |     | Fe    |     |     |    | Ca    |     |     |     |
|--------|-------------------|-------|----|-----|-----|-------|-----|-----|----|-------|-----|-----|-----|
|        |                   | 4     | 9  | 13  | 28  | 4     | 9   | 13  | 28 | 4     | 9   | 13  | 28  |
| 122    | Primärsch.        | 59    | 58 | 61  | 54  | 1     | 1   | 1,5 | 5  | 0,3   | 0,5 | 0,7 | 1,2 |
|        | Sekundärsch.      | 36    | 19 | 25  | 8   | 2,5   | 7   | 9   | 17 | 9     | 20  | 13  | 21  |
| 222    | Primärsch.        | –     | 58 | 57  | 56  | –     | 0,9 | 1   | 4  | –     | 0,2 | 0,2 | 0,3 |
|        | Gesamtsch.        | 59    | –  | –   | –   | 1,5   | –   | –   | –  | 0,2   | –   | –   | –   |
|        | Sekundärsch.      | –     | 38 | 44  | 37  | –     | 4,0 | 4   | 10 | –     | 0,9 | 1,6 | 0,9 |
| 322    | Primärsch.        | 54    | 70 | 60  | –   | 1     | 5   | 6   | –  | 0,1   | 0,2 | 0,3 | –   |
|        | Gesamtsch.        | –     | –  | –   | 9   | –     | –   | –   | 39 | –     | –   | –   | 1,0 |
|        | Sekundärsch.      | 43    | 38 | 39  | –   | 3     | 9   | 7   | –  | 0,7   | 1,1 | 1,0 | –   |
| 332    | Gesamtsch.        | (72)* | 12 | 4,5 | 1,9 | (11)* | 25  | 37  | 41 | (0,1) | 0,9 | 1,1 | 0,9 |

\* metallische Fe/Zn-Partikel.

und Calcium bestätigen den bereits durch die verschiedenen anderen Untersuchungen gefundenen Einfluß des pH-Wertes auf Bildung, zeitliche Entwicklung und Zusammensetzung der Deckschichten. Soweit praktikabel und sofern eine zweischichtige Struktur vorhanden war, wurden auch hier die Analysen getrennt für Primär- und Sekundärschicht durchgeführt. Dabei ist zu beachten, daß, wie aus den röntgenographischen Untersuchungen ersichtlich, beim mechanischen Entfernen der Schichten bzw. beim alternativ dazu durchgeführten Ablösen mit Essigsäure verschiedentlich in die Primärschicht eingebettete bzw. aus dem Grundmaterial stammende metallische Partikel von Eisen/Zink-Legierungsphase zu höheren Zink- und Eisengehalten führten als es den theoretischen Korrosionsprodukten entspricht. Mit dieser Einschränkung ergeben sich für die Primärschichten, solange sie vorhanden und isolierbar sind, unabhängig von den Wasserparametern Zinkgehalte zwischen 55 und 75%, die darauf hinweisen, daß es sich hierbei vornehmlich um Verbindungen des Zinks handelt. Der Calciumgehalt dieser Schichten steigt mit der Zeit unwesentlich an und erreicht nach 28 Monaten mit 1,2% nur in alkalisiertem Wasser Werte über 1%. Ein ähnlicher Anstieg ist für die Eisengehalte zu beobachten, die max. 6% betragen können.

Hinsichtlich der Entwicklung der lockeren, wasserseitigen Sekundärschicht zeigen sich deutliche Abhängigkeiten vom pH-Wert. Aufgrund des positiven Sättigungsindex' werden hier bei Wasser mit erhöhtem pH-Wert (Anlage 122) hohe Calciumgehalte bis max. 33% gemessen. Der Eisengehalt der Schichten steigt im Verlauf von 28 Monaten bis 17% an. Wegen der zunehmenden Calciumkarbonatabscheidung und des erhöhten Eisenanteils sinken die rechnerischen Zinkgehalte dabei auf Werte in der Größenordnung von 10% ab. In Wasser mit Ausgangs-pH-Wert (Anlage 222) wird nach 28 Monaten ein wesentlich geringerer Calciumgehalt um etwa 1% gemessen. Der Zinkanteil liegt konstant bei etwa 40%, während Eisen auf etwa 10% zunimmt. Bei angesäuertem Wasser bleibt der Calciumgehalt ebenfalls niedrig. Die in Anlage 322 vorhandene Sekundärschicht der zunächst zweischichtigen Struktur weist in der Anfangsphase Zinkgehalte von etwa 40 und Eisengehalte um 9% auf. Nach 28 Monaten besteht die Bedeckung nur noch aus einer homogenen Schicht und zeigt Eisengehalte von 40%, Zinkgehalte von 10% und Calciumgehalte von 1%. In sauerstoffarmem, angesäuertem Wasser (Anlagen 332, 333), in dem primär keine Schichten aus Zinkkorrosionsprodukten auftreten, setzt sich die spätere Deckschicht hauptsächlich aus Eisenverbindungen mit geringen Calciumgehalten und schnell abnehmendem Zinkgehalt zusammen. Bei den nach vier Monaten analysierten staubförmigen Ablagerungen auf der ansonsten deckschichtfreien Oberfläche handelt es sich, wie bereits röntgenographisch nachgewiesen, im wesentlichen um metallische Partikel der Eisen/Zink-Legierungsphase.

Zusammenfassend kann aus den Analysen entnommen werden, daß die metallseitigen, festhaftenden Primärschichten homogen aus Zinkkorrosionsprodukten bestehen. Die Aufnahme von Calcium und Eisen bleibt über längere Zeit vergleichsweise gering. Die sich auf bzw. aus diesen Schichten wasserseitig bildende lockere Sekundärbefdeckung weist demgegenüber stärkere zeitliche Veränderungen, d. h. kontinuierlich zunehmende Eisen- und z. T. auch Calciumgehalte bei später abnehmenden Zinkanteilen auf. In Wasser mit erhöhtem pH-Wert kommt es zum Einbau größerer Anteile von Calciumkarbonat.

### 3.7. Deckschichtuntersuchungen mit der Mikrosonde

Um das Vorhandensein anderer interessierender, jedoch analytisch nicht bestimmter Elemente und im besonderen

ihre Verteilung in der Deckschicht aufzuzeigen, wurden ergänzend zu den chemischen Analysen Untersuchungen mit der Mikrosonde bei wiederum ausgewählten Angriffsbedingungen vorgenommen. Neben der Verteilung von Eisen, Zink, Sauerstoff und Calcium wurde dem Nachweis von Silicium und Phosphor besondere Bedeutung beigemessen, da die Vermutung bestand, daß diese Elemente als Silikat bzw. Phosphat wesentlich am Aufbau und an den Eigenschaften der Deckschicht beteiligt sein könnten. Darüber hinaus interessierte Chlor (Chlorid) und Schwefel (Sulfat) und aus wasserhygienischen Gründen der Verbleib der aus dem Zink stammenden Elemente Blei und Cadmium. Bei den Mikrosondenuntersuchungen ist zu beachten, daß lediglich ein Eindruck vom Vorhandensein und der Verteilung der Elemente wiedergegeben wird. Wegen der unterschiedlichen Aufnahmebedingungen für die verschiedenen Proben und Elemente ist ein quantitativer Rückschluß auf die Massenanteile nur relativ möglich. Im einzelnen wurde die Verteilung der angeführten Elemente in den Deckschichten unter den Angriffsbedingungen 112 und 212 nach 13 und 28 Monaten, bei Anlage 312 wegen der höheren Korrosionsgeschwindigkeit nach 6 und 28 Monaten und bei Anlage 332, die zu keinen sichtbaren Mengen primärer Korrosionsprodukte des Zinks führt, nach 6, 13 und 28 Monaten aufgenommen. Ein zu jeder Bildserie gehöriges Probenstrombild gibt analog einem metallographischen Querschliff einen Eindruck von der Schichtabfolge des Probenbereichs. Die untersuchten Elemente werden hell abgebildet.

Bei Anlage 112 (Abb. 29) erkennt man an Sauerstoff- und Zinkverteilung, daß nach 13 Monaten die gesamten Korrosionsprodukte überwiegend zinkhaltig sind, Eisen spielt in der Deckschicht nur eine untergeordnete Rolle und erscheint im wasserseitigen Bereich etwas stärker angelagert. Dagegen zeigen Calcium, Silicium und in gewissem Maße Phosphor eine deutliche Anreicherung im äußeren Schichtbereich, der hier durch Schrumpfen des Einbettmittels vom Untergrund abgetrennt ist. Schwefel und Chlor finden sich in der gesamten Deckschicht, bevorzugt jedoch im Innern in der Nähe der fortschreitenden Korrosionsfront, erkenntlich an der durch die Spalten in der Palisadenschicht bedingten strahlenartigen Anordnung. Wesentliches Ergebnis ist die Verteilung des Bleis, das im Vergleich zur Konzentration in der noch vorhandenen metallischen Zinkphase in der Deckschicht stark angereichert ist. Für Cadmium läßt sich keine Aussage treffen, da die Gehalte unterhalb der Ansprechempfindlichkeit der Mikrosonde liegen. Das gilt auch für alle anderen Proben, so daß auf die Darstellung der Cadmiumverteilung verzichtet wurde. Nach 28 Monaten haben sich keine wesentlichen Änderungen im Deckschichtaufbau ergeben. Die Korrosionsprodukte sind weiterhin stark zinkhaltig, Eisen tritt in punktuellen Anreicherungen innerhalb der Schicht auf. Calcium, Silicium und weniger deutlich Phosphor befinden sich weiterhin hauptsächlich auf der Wasserseite der Deckschicht. Sehr stark konzentriert sind wiederum Chlor und Schwefel an der Korrosionsfront im Schichtinneren. Die Bleianreicherung ist noch vorhanden, erscheint aber weniger stark ausgeprägt.

Einen mit 112 vergleichbaren Schichtaufbau zeigt die Probe 212 (Abb. 30) nach 13 Monaten. Die gesamten Korrosionsprodukte sind zinkreich, der Eisenanteil ist unbedeutend und befindet sich ebenso wie Calcium, Silicium und Phosphor nur im wasserseitigen Deckschichtbereich, während Chlor und Schwefel hauptsächlich an der Korrosionsfront konzentriert sind. Blei ist in der gesamten Deckschicht angereichert. Nach 28 Monaten ergeben sich wesentliche Änderungen im Schichtaufbau. Der Zinkgehalt der Korrosionsprodukte erscheint vermindert, die gesamte Deckschicht – nicht nur der wasserseitige Bereich – enthält jetzt Eisen, Calcium sowie Silicium und Phosphor in höherer Konzentration. Dieser Sachverhalt bestätigt die Annahme, daß die ursprüngliche

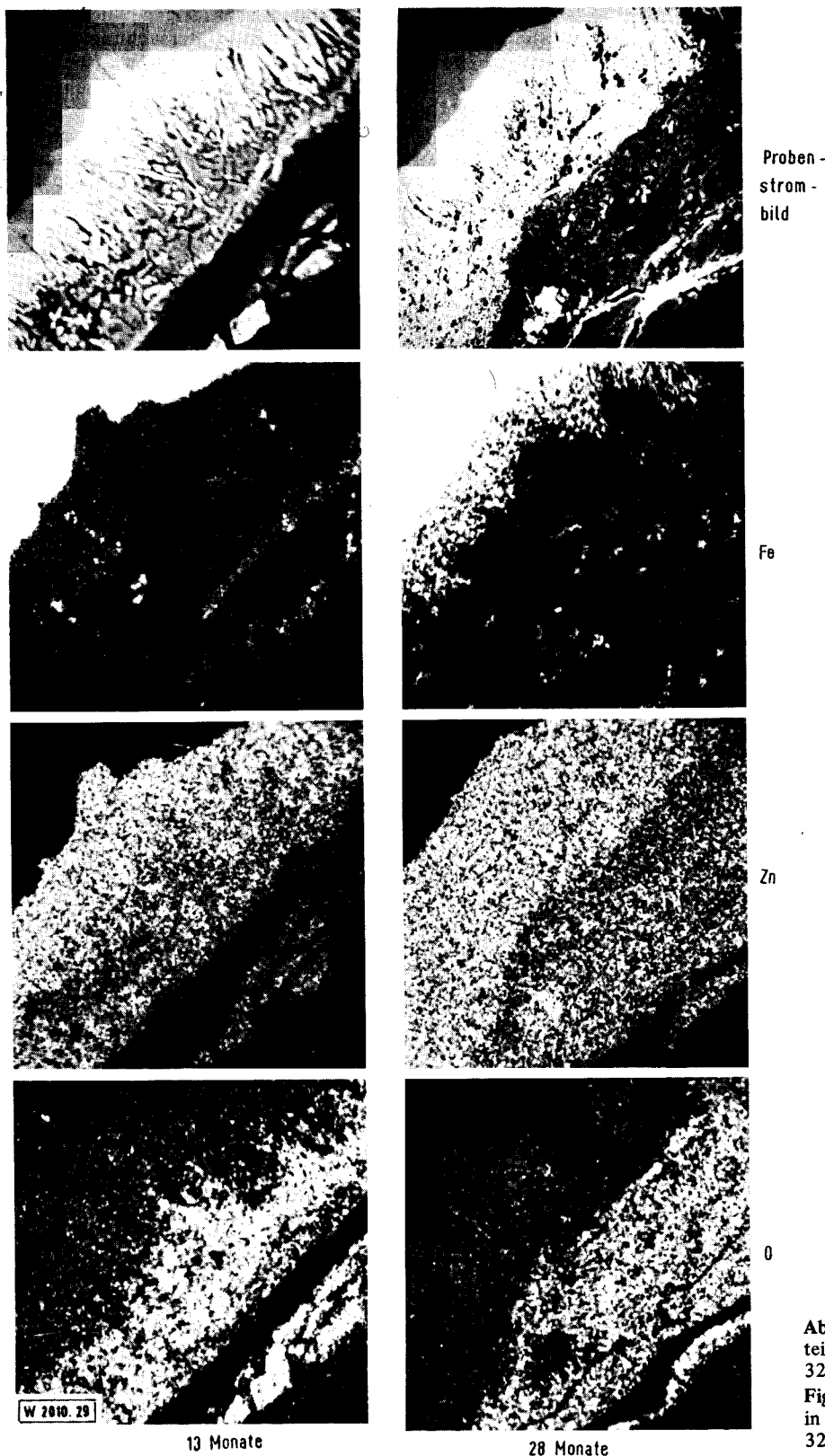


Abb. 29. Zeitliche Veränderung der Elementverteilung in Deckschichten der Anlage 112 (pH = 7,9), 320:1 (siehe auch Seite 21 und 22)

Fig. 29. Variation in: time of element distribution in surface layers from installation 112 (pH 7.9); 320:1 (see also pp. 21 and 22)

Primärschicht aus Zinkverbindungen eine von der Wasserseite beginnende Veränderung bzw. Umwandlung durchmacht, bei der letztlich nur noch Korrosionsprodukte des Eisens und die Wasserinhaltsstoffe Calcium, Silicium und Phosphor in größeren Mengen zurückbleiben (Sekundärschicht). Obwohl in der gesamten Deckschicht vorhanden, erkennt man in Spalten und Rissen der Legierungsphase, d. h. an der Korro-

sionsfront, gewisse Anreicherungen von Chlor und Schwefel. Auch Blei ist noch in größerer Konzentration in der Deckschicht enthalten.

Bei 312 (Abb. 31) zeigt sich, daß nach 6 Monaten die Korrosionsprodukte noch hauptsächlich aus Zinkverbindungen bestehen, Eisen ist nur in untergeordnetem Maße vorhanden. Im Gegensatz zu den bisher behandelten Fällen 112 und 212

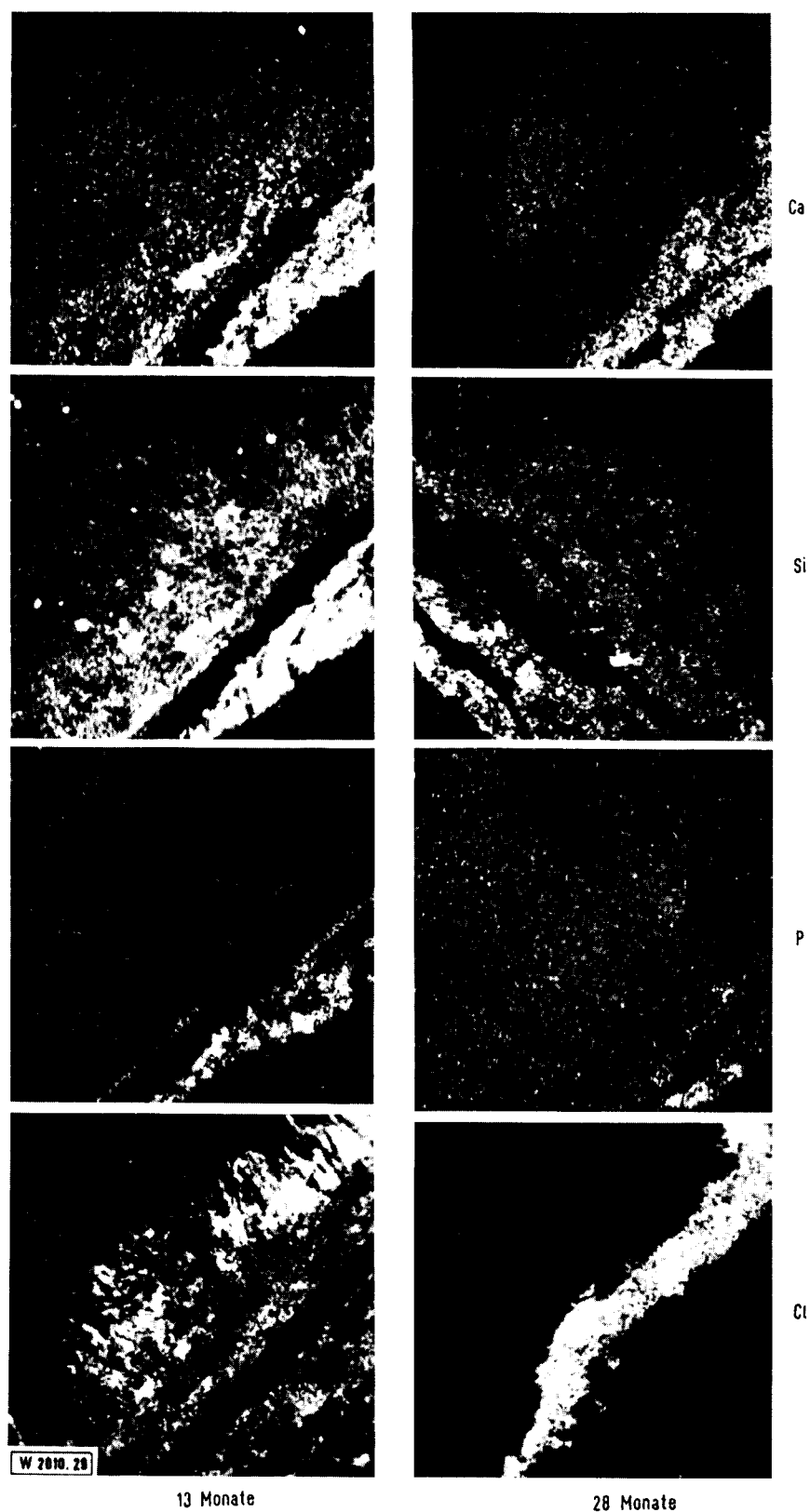


Abb. 29. Forts.)

Fig. 29. (Continued)

ist eine merkliche Ablagerung von Calcium, Silicium und Phosphor an der Wasserseite der Schicht noch nicht zu erkennen. Schwefel und Chlor sind sowohl in der Schicht als auch bevorzugt an der Korrosionsfront anzutreffen. Für Blei wird wiederum eine Anreicherung in den Korrosionsprodukten festgestellt. Nach 28 Monaten hat eine vollständige Änderung der Schichtzusammensetzung stattgefunden. Der Eisenanteil

in den Korrosionsprodukten überwiegt den nunmehr deutlich verminderten Zinkgehalt. Calcium, Silicium und Phosphor sind am Gesamtaufbau der Schicht beteiligt, während Chlor nur wenig und in etwas stärkerem Maße Schwefel auftreten, wobei Schwefel offenbar mit dem weiterhin in den Korrosionsprodukten angereicherten Blei vergesellschaftet ist.

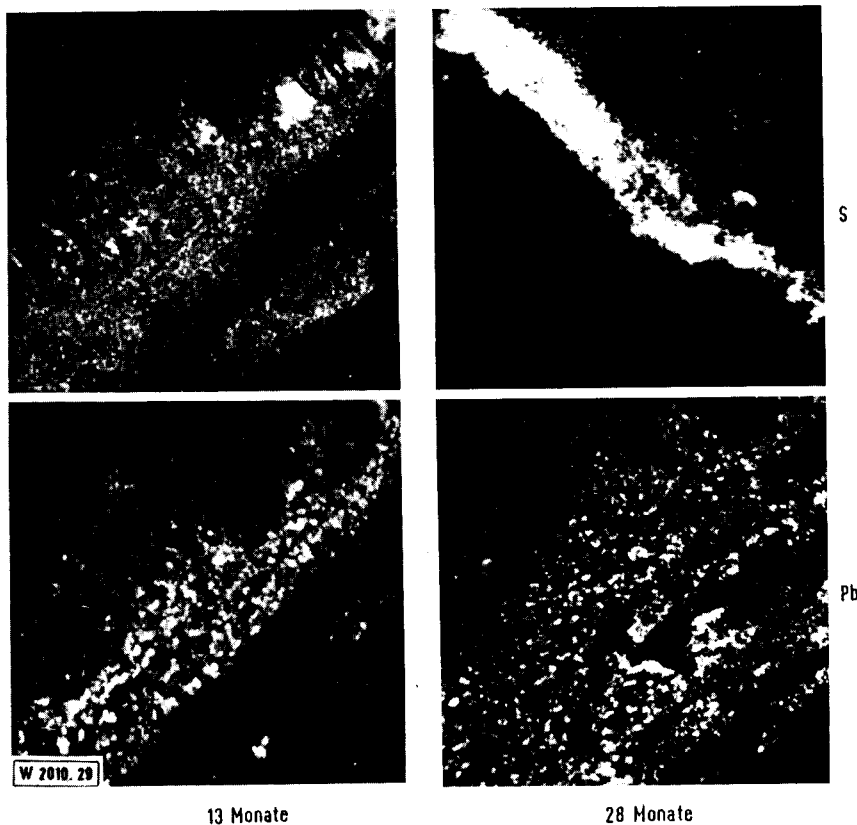


Abb. 29. (Forts.)

Fig. 29. (Continued)

Anlage 332 (Abb. 32), in der sich keine primären Korrosionsprodukte bilden, ist nach 6 Monaten lediglich insoweit interessant, als trotz des Fehlens von erkennbaren Deckschichten eine Anreicherung von Blei an der Phasengrenze metallisches Zink/Wasser auftritt. Andere Elemente außer Eisen und Zink sind nicht nachweisbar. In der nach 13 Monaten gebildeten spröden Deckschicht sind neben Zink und Eisen die Elemente Calcium, Silicium, Phosphor, Schwefel und Chlor enthalten. Besondere Konzentrationsgradienten treten jedoch nicht auf. Blei findet sich weiterhin an der Phasengrenze Metall/Korrosionsprodukte konzentriert. Nach 28 Monaten ist der Zinkgehalt in den Schichten zurückgegangen, sie bestehen vorwiegend aus Eisenverbindungen mit Anteilen von Calcium, Silicium und Phosphor. In den Korrosionsprodukten findet sich zusammen mit Schwefel eingelagertes Blei.

Auch die Mikrosondenuntersuchungen lassen allgemein den Schluß zu, daß die Korrosionsvorgänge mit Ausnahmen bei angesäuertem Wasser und niedrigstem Sauerstoffgehalt primär zu Deckschichten führen, die hauptsächlich aus Zinkverbindungen bestehen. Diese Primärschichten erfahren im Laufe der Zeit Veränderungen der Art, daß von der Wasserseite her eine Umwandlung einsetzt, bei der – mit der Tendenz zur Bildung einer einzigen homogenen, aus Korrosionsprodukten des Eisens und Wasserinhaltsstoffen bestehenden Deckschicht – zunehmend Eisen, Calcium, Silicium und Phosphor bei abnehmendem Zinkgehalt die neue Schichtzusammensetzung kennzeichnen. Der zeitliche Ablauf dieser Umwandlung ist eindeutig pH-Wert-abhängig. Während in saurem Wasser der Endzustand einer homogen zusammengesetzten Schicht bis auf noch vorhandene Restzinkgehalte nach 28 Monaten annähernd erreicht ist, hat zu diesem Zeitpunkt in alkalischem Wasser der Umwandlungsvorgang die Primärschicht nur im äußeren Bereich erfaßt. Bemerkenswert ist ferner die in der Anfangsphase immer wieder zu beobachtende Anreicherung von Schwefel und Chlor an der Korrosionsfront, wie sie auch von Stichel (9) in Warmwasser fest-

gestellt wurde. Als Erklärung hierfür muß die elektrolytische Überführung dieser Elemente in Form von Chlorid und Sulfat in Erwägung gezogen werden, sofern eine gewisse Elektrotenleitfähigkeit der Anfangsdeckschichten angenommen wird.

Bei sauren Wässern mit niedrigstem Sauerstoffgehalt fehlt die Phase der ausschließlich aus Zinkverbindungen bestehenden Deckschicht. Es bilden sich eisen-, silicium-, calcium- und phosphorhaltige Schichten, während die von vornherein wesentlich geringeren Zinkgehalte mit der Zeit schnell abnehmen.

Die hinsichtlich der Bleiverteilung in allen Fällen festzustellende Anreicherung in den Korrosionsprodukten läßt den Schluß zu, daß zunächst die Bleiabgabe an das Wasser nicht proportional zur Zinkauflösung erfolgt, ein Tatbestand, der trinkwasserhygienische Bedeutung haben kann.

### 3.8. Elektrochemische Messungen

Aus den Messungen des Potentialverlaufs geht hervor, daß in allen Fällen mit der Zeit eine Veredlung der freien Korrosionspotentiale um etwa 400 mV auftritt, die im wesentlichen nicht mit einer bevorzugten Hemmung der anodischen Teilreaktion infolge Deckschichtbildung bzw. Passivierung erklärt werden kann. Da die Potentialveredlung um so eher erfolgt, je größer die Massenverlustrate ist, muß davon ausgegangen werden, daß als Ursache für die Potentialveredlung das Freilegen der Eisen/Zink-Legierungsphase mit ihrem vom Reinzink abweichenden Potential verantwortlich ist – eine Ansicht, die bereits von Kruse (3) geäußert worden ist. Unter Zugrundelegung dieser Annahme gelingt es sehr gut, den Verlauf der Ruhepotentiale mit dem Erscheinungsbild des Reinzinkabtrags in zeitlichen Einklang zu bringen. Aus dem Vergleich von Wässern verschiedenen pH-Wertes, sonst aber gleichen Angriffsparmetern (typisches Beispiel: Abb. 33) er-

Proben-  
strom-  
bild

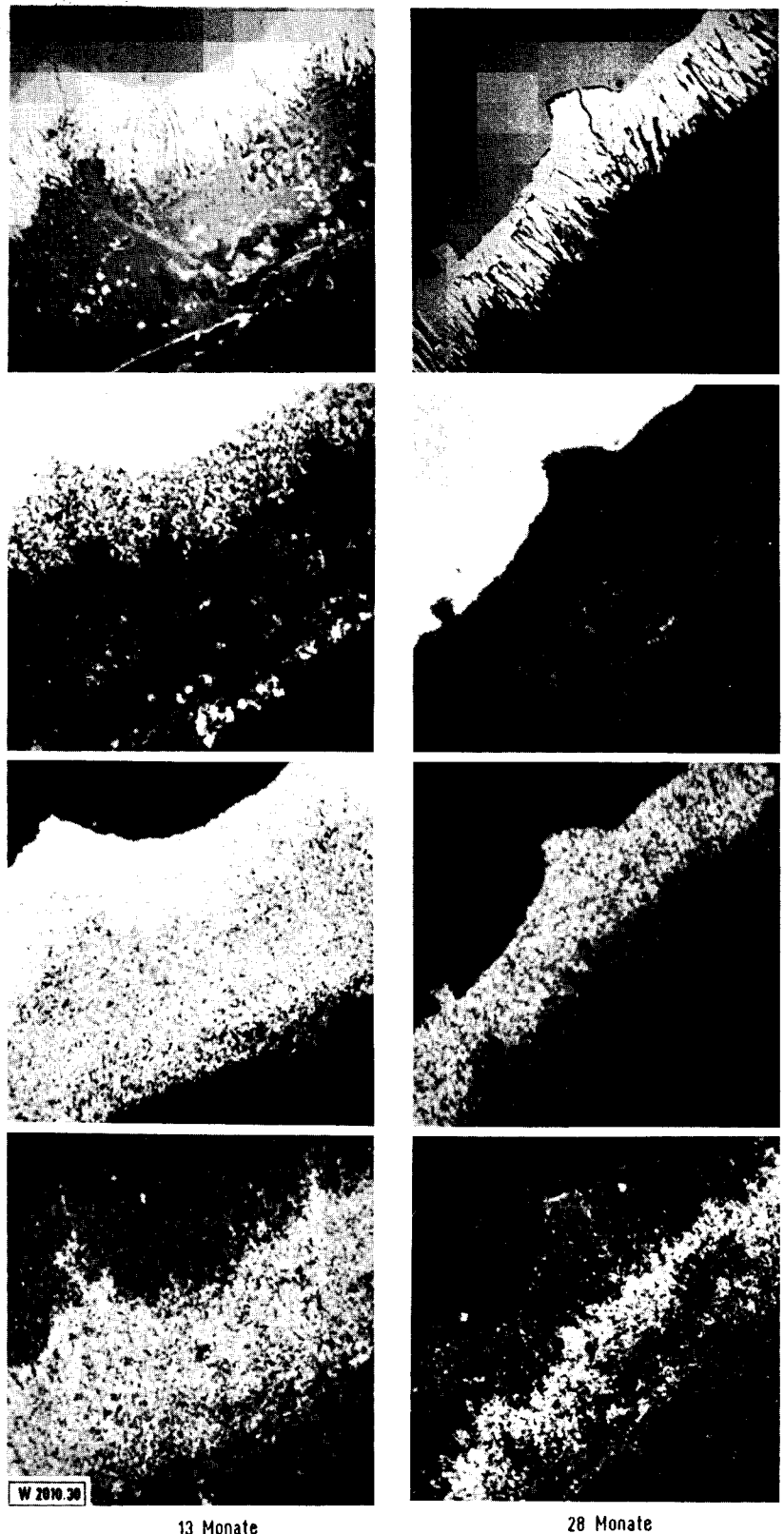


Abb. 30. Zeitliche Veränderung der Elementverteilung in Deckschichten der Anlage 212 (pH = 7,4), 320:1 (siehe auch Seite 24 und 25)

Fig. 30. Variation in time of element distribution in surface layers from installation 212 (pH = 7.4), 320:1 (see also pp. 24 and 25)

kennt man, daß in angesäuertem Wasser mit der höchsten Korrosionsgeschwindigkeit die Potentialveredlung am schnellsten und zu einem bestimmten Zeitpunkt sprunghaft, in alkalischem Wasser dagegen langsam und stetig erfolgt. Die durch die metallographische Untersuchung abgesicherte Erklärung dieser Erscheinung ist darin zu sehen, daß infolge des relativ gleichmäßigen Abtrags in angesäuertem Wasser die Legierungs-

phase plötzlich freigelegt wird, während die stärker örtliche Korrosion bei erhöhtem pH-Wert zu einer laufenden Abnahme des Flächenverhältnisses Reinzink/Legierungsphase und damit zu einer allmählichen Potentialerhöhung führt. Besonders gut läßt sich die Übereinstimmung der Potentialveredlung mit der Korrosionsgeschwindigkeit und dem Zeitpunkt des Freilegens der Eisen/Zink-Legierungsphase in den sauren

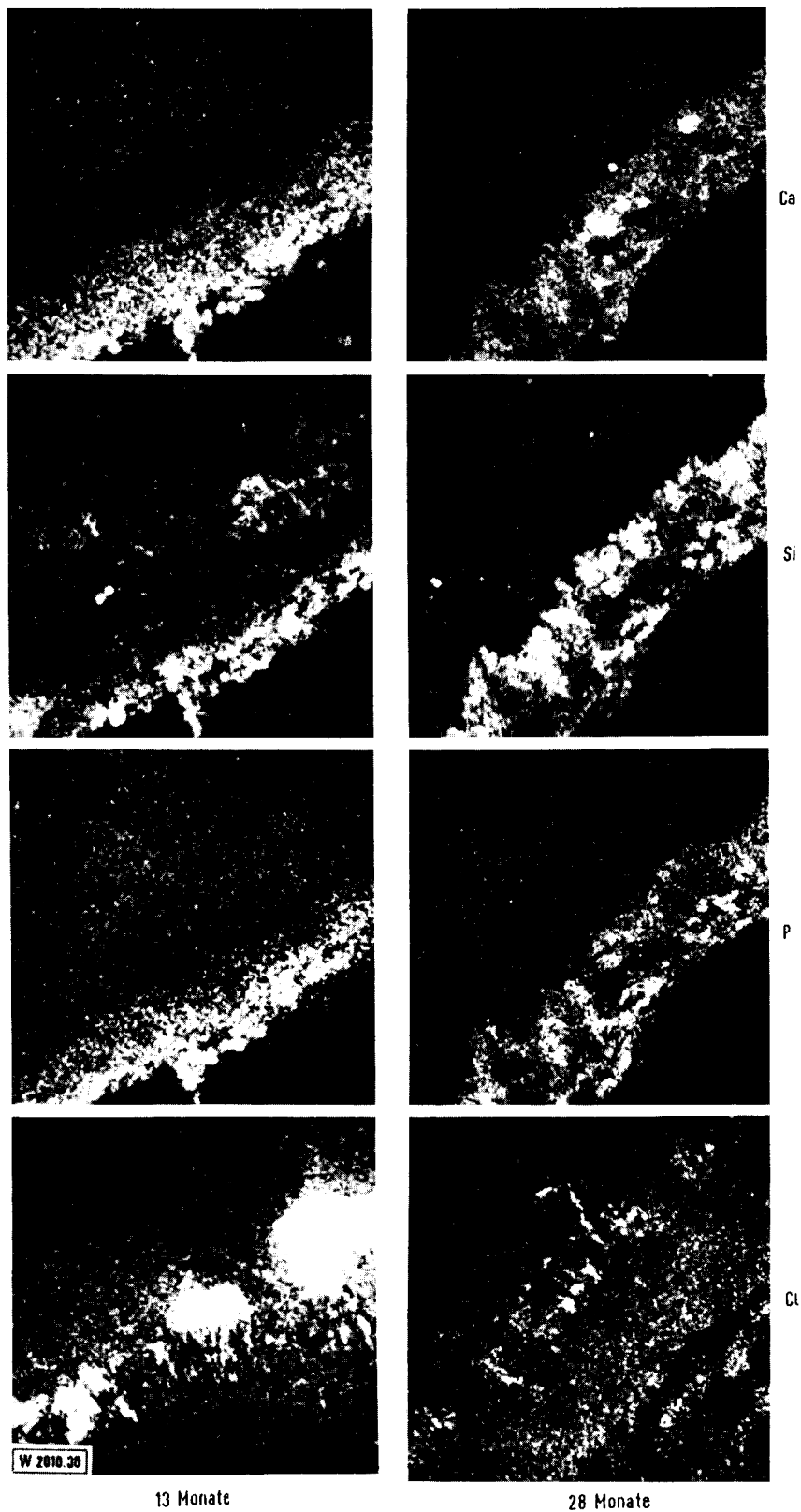


Abb. 30. (Forts.)

Fig. 30. (Continued)

Wässern mit gleichmäßigem Zinkabtrag der Anlagen 33z (Abb. 34) aufzeigen, bei denen unterschiedliche Zinkabtragungsraten als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit auftreten.

Die Polarisationswiderstandsmessungen mit Gleich- und Wechselstrom dienen dem Zweck, den Ablauf des Korrosionsgeschehens und die Bildung von schützenden Deckschich-

ten in Abhängigkeit von den Angriffsbedingungen zu verfolgen und, wenn möglich, quantitative Aussagen über die zeitliche Veränderung der Korrosionsgeschwindigkeit zu erhalten. Da bereits zu Beginn der Untersuchungen später bestätigte Hinweise (3, 5) darauf vorlagen, daß die speziellen Deckschichtverhältnisse bei verzinktem Stahl die einfache Anwendung der Stern-Geary-Beziehung zur Bestimmung der Korro-



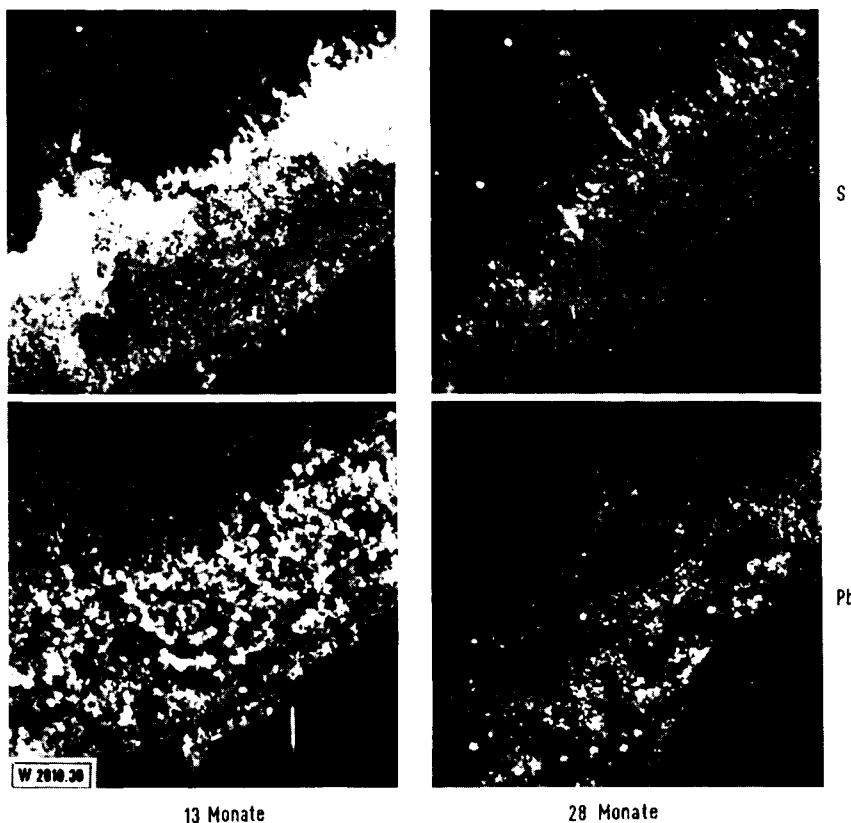


Abb. 30. (Forts.)

Fig. 30. (Continued)

sionsgeschwindigkeit aus Gleichstrom-Polarisationswiderständen nicht möglich machen, wurden zusätzliche Messungen des Wechselstromwiderstandes (Impedanz) bei höheren Frequenzen im Bereich von 1 bis 5 kHz vorgenommen. Hierbei lag die Überlegung zugrunde, die für die tatsächlichen, gravimetrisch gefundenen Korrosionsgeschwindigkeiten regelmäßig zu hohen Polarisationswiderstände mit Hilfe eines zusätzlichen Ohmschen Widerstandes der Deckschicht zu erklären und diesen Deckschichtwiderstand als Korrekturglied für die Polarisationswiderstände einzuführen (10). Die Frequenz wurde mit einem phasenempfindlichen Gleichrichter so gewählt, daß die Polarisationsimpedanz  $R_p$  über die vorhandenen Kapazitäten kurzgeschlossen und lediglich der zusätzliche Ohmsche Widerstand, in dem selbstverständlich der Wasserwiderstand enthalten ist, gemessen wird. Das entspricht dem Ersatzschaltbild eines Ohmschen Widerstandes in Reihe mit einer Impedanz, die aus einer Parallelschaltung von Ohmschem Widerstand und Kapazität besteht. Grundsätzlich wurde bei den galvanostatisch durchgeführten Messungen darauf geachtet, den Potentialabfall an der Meßelektrode auf 10 bis 20 mV zu begrenzen.

Die gewonnenen Ergebnisse zeigen, daß die Wechselstromwiderstände sehr viel geringer als die Gleichstromwiderstände sind und sich in ihrem zeitlichen Verlauf wesentlich von diesen unterscheiden. Bei den Wechselstromwiderständen wird nur eine geringfügige zeitliche Zunahme festgestellt, während die Gleichstromwerte maximal um den Faktor 10 bis 20 bis auf mehrere  $100 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  steigen. Hierfür findet sich bei Vetter (11) als Erklärung, daß bei Widerstandspolarisation neben einem rein Ohmschen Anteil Flüssigkeitsdiffusionspotentiale zu berücksichtigen sind, die erst durch Konzentrationsänderungen innerhalb der Diffusionsschicht infolge des Stromflusses entstehen und die gerade beim Vorliegen poröser, relativ dichter Deckschichten erhebliche Werte annehmen können. Demnach zeigen die Wechselstrommessungen lediglich die im Bereich der Deckschicht bewirkten Änderungen des Ohmschen Widerstandes an, die relativ gering sind gegen-

über den hohen Ausgangswerten des Wasserwiderstandes. Aus letzterem Grund sind bei der gegebenen Streubreite der Meßwerte keine deutlichen Tendenzen abzuleiten. Bei den Gleichstrommessungen dagegen bewirken hohe Werte der Flüssigkeitsdiffusionspotentiale eine Verstärkung der auf die Deckschichtbildung zurückzuführenden Effekte. Obwohl sich hiermit zwar die Korrosionsgeschwindigkeiten nicht quantitativ bestimmen lassen, geben die zeitlichen Veränderungen der Meßwerte deutliche Hinweise auf das Wachstum und die Eigenschaften, d. h. den Diffusionswiderstand und damit die Schutzwirkung der Deckschichten. In der Abb. 35, die typische Verläufe der Gleichstromwiderstände zeigt, erkennt man an den höheren Werten, daß bei sonst gleichen Angriffsbedingungen steigende pH-Werte zu dichteren, damit besser schützenden Deckschichten führen. Die Einflüsse von Sauerstoffgehalt und Strömungsgeschwindigkeit sind im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht signifikant, was zumindest für die Strömungsgeschwindigkeit darauf hindeutet, daß nach längeren Laufzeiten die Diffusionsvorgänge innerhalb der Schicht nur unwesentlich von den Strömungsverhältnissen an der Phasengrenze Schicht/Wasser beeinflusst werden. Aus Abb. 36 für Anlage 33z ohne primäre Deckschichten geht hervor, daß eine, wenn auch geringe Widerstandszunahme erst bei der Bildung von Eisenkorrosionsprodukten auf der Oberfläche einsetzt.

Da nach den vorliegenden Ergebnissen die Polarisationswiderstände lediglich ein Maß für die Dichte bzw. für den Diffusionswiderstand der Deckschicht sein sollten, wurden in einer weiteren Versuchsreihe die elektrochemischen Kennwerte von verschiedenen Rohrabschnitten nach unterschiedlichen Laufzeiten gesondert gemessen. Hierzu wurden die Proben aus dem eigentlichen Versuch entfernt und in eine Apparatur übergeführt, die elektrochemische Messungen mit homogener Stromdichteverteilung und bis kurz vor die Rohroberfläche reichender Haber-Luggin-Kapillare ermöglichte. Als Elektrolyt diente Leitungswasser im Ausgangszustand mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,1 m/s, so daß für

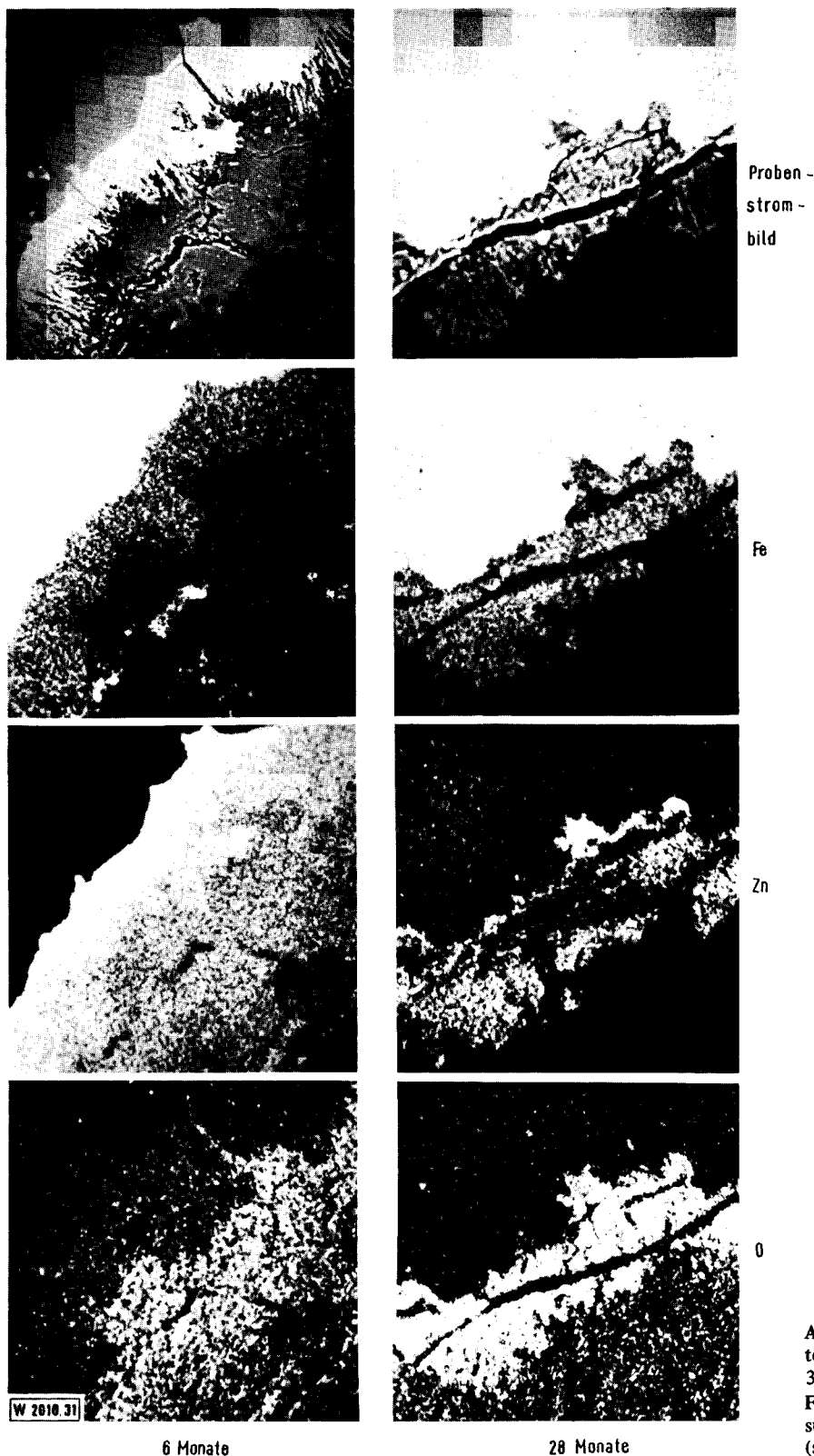


Abb. 31. Zeitliche Veränderung der Elementverteilung in Deckschichten der Anlage 312 (pH = 6,9), 320:1 (siehe auch Seite 27 und 28)

Fig. 31. Variation in time of element distribution in surface layers from installation 312 (pH 6.9); 320:1 (see also pp. 27 and 28)

die Proben unterschiedlicher Vorbeanspruchung nunmehr mediumseitig gleiche Angriffsbedingungen vorlagen. Daher wurde mit allen Einschränkungen und Einwänden gegen dieses Verfahren erwartet, daß die elektrochemischen Meßwerte in der Hauptsache die Eigenschaftsunterschiede der vorhandenen Schichten anzeigen. Tabelle 4 gibt die Ergebnisse wieder. Auch hierbei nehmen die Gleichstromwiderstände der Schichten mit der Zeit zu und erreichen in Wasser

mit erhöhtem pH-Wert die höchsten Werte. Die Wechselstromwiderstände zeigen jetzt ein ähnliches Verhalten, da die Änderungen relativ zum Wasserwiderstand (etwa 200 bis  $400 \Omega \cdot \text{cm}^2$  bei 1 bis 2 mm Abstand der Haber-Luggin-Kapillare) groß sind. Allgemein fällt auf, daß alle Widerstandswerte um mindestens eine Größenordnung niedriger als bei den Rohrzellenmessungen liegen, was darauf hinweist, daß die Absolutwerte der letzteren wegen der inhomogenen

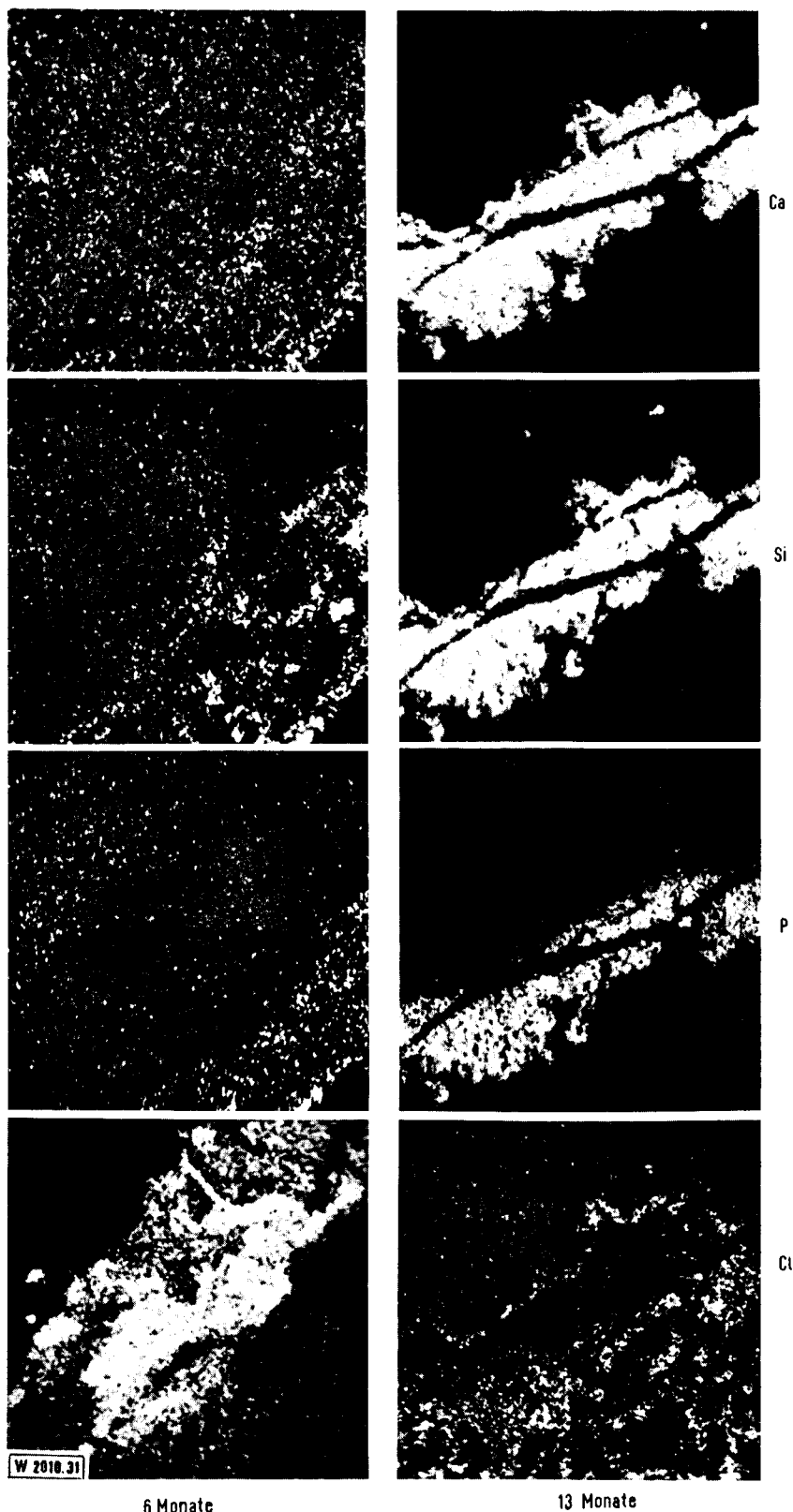


Abb. 31.(Forts.)

Fig. 31. (Continued)

Stromdichteverteilung und der Anordnung der Bezugselektrode nicht den wahren Verhältnissen entsprechen.

### 3.9. Einfluß turbulenter Strömung

Nach 28 Monaten waren weder mit unbewaffnetem Auge noch bei stereomikroskopischer Betrachtung wesentliche

Unterschiede der Rohroberflächenbeschaffenheit zwischen dem durch die Lochblende beeinflussten Einlaufbereich und weiter entfernten Rohrbereichen bzw. Rohrabschnitten ohne Lochblende zu erkennen. Metallographische Untersuchungen und die Bestimmung der Deckschichtmenge ergaben ebenfalls keine Hinweise auf irgendwelche besonderen Effekte beim Vorliegen turbulenter Strömungen. Daraus geht hervor,

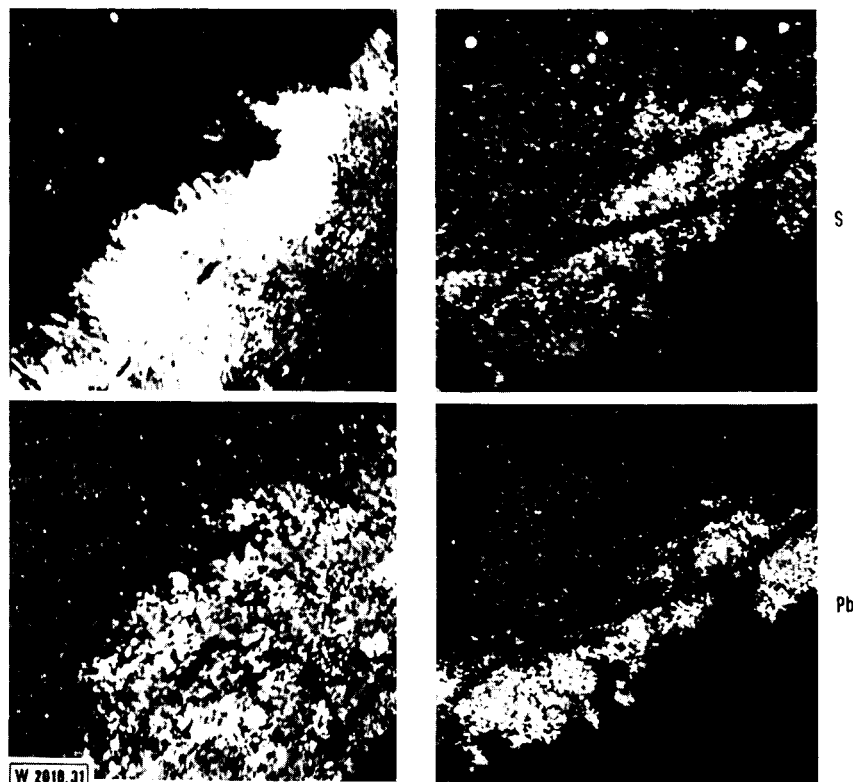


Abb. 31. (Forts.)  
Fig. 31. (Continued)

Tabelle 4. Gesondert gemessene Gleich- und Wechselstromwiderstände ( $k\Omega \cdot cm^2$ ) verschiedener Rohrproben in Leitungswasser ( $\kappa \approx 55 \text{ mS/m}$ )

Table 4. DC and AC resistances (measured separately) ( $k\Omega \cdot cm^2$ ) of various tube specimens in tap-water ( $\kappa \approx 55 \text{ mS/m}$ )

| Probe | Laufzeit<br>Monate | Wasser<br>$R_{\tilde{p}}$ | $R_{\bar{p}}$ |
|-------|--------------------|---------------------------|---------------|
| 112   | 2                  | 0,83                      | 9,6           |
|       | 6                  | 0,96                      | 18,7          |
|       | 13                 | 2,9                       | 19,3          |
| 132   | 2                  | 0,57                      | 7,1           |
|       | 6                  | 0,78                      | 12,1          |
|       | 13                 | 4,1                       | 22,5          |
| 212   | 2                  | 0,53                      | 8,1           |
|       | 6                  | 0,87                      | 10,5          |
|       | 13                 | 1,4                       | 10,6          |
| 232   | 2                  | 0,7                       | 2,3           |
|       | 6                  | 0,82                      | 7,9           |
|       | 13                 | 3,1                       | 12,5          |
| 312   | 2                  | 0,6                       | 4,0           |
|       | 6                  | 0,7                       | 4,0           |
|       | 13                 | 1,8                       | 9,5           |
| 332*  | 2                  | 0,60                      | 1,4           |
|       | 6                  | 0,59                      | 1,8           |
|       | 13                 | 0,61                      | 9,7           |

\* ohne primäre Zinkkorrosionsprodukte.

wie bereits aufgrund der verschiedenen anderen Messungen vermutet, daß Strömungsverhältnisse und -geschwindigkeiten im Rahmen der hier untersuchten Größenordnung lediglich

in der Anfangsphase der Korrosionsvorgänge eine Rolle spielen, für den Endzustand der Rohroberfläche nach längeren Zeiten aber ohne größere Bedeutung sind.

#### 4. Überlegungen zum Ablauf der Deckschichtbildung

Bereits von Kruse (3) sind Modellvorstellungen zum Korrosionsverhalten verzinkter Rohre und zur Schutzschichtbildung in Leitungswässern entwickelt worden. Unter der Voraussetzung geschwindigkeitsbestimmender Transportreaktionen wird die Deckschicht als dynamisches System angesehen, bei dem wasserseitig eine ständige Auflösung und an der Phasengrenze Zink/Deckschicht eine entsprechende Nachbildung stattfindet. Im stationären Zustand sind Auflösungsgeschwindigkeit und Nachbildungsgeschwindigkeit gleich groß. Da die Nachbildungsgeschwindigkeit durch den Transport des Sauerstoffs an die Phasengrenze Zink/Deckschicht bestimmt wird, muß für ein konstantes Sauerstoffangebot auch ein zeitlich konstanter Transport- bzw. Diffusionswiderstand der Deckschicht und damit auch eine zeitlich konstante Zinkabtragungsrate – abhängig jedoch vom absoluten Sauerstoffgehalt – postuliert werden. Diese einfache Modellvorstellung ist jedoch nicht in der Lage, die bei der vorliegenden Untersuchung gefundenen Ergebnisse befriedigend zu erklären. Insbesondere bedeutet die nicht vorhandene oder nur sehr geringe Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit vom Sauerstoffgehalt, daß der Transportwiderstand der Deckschicht proportional den Sauerstoffkonzentrationen sein müßte. Keine der an den Deckschichten vorgenommenen Messungen (Polarisationswiderstände, Masse, Zusammensetzung), die zumindest qualitativ Unterschiede im Transportwiderstand infolge unterschiedlicher Dicke, Menge oder Porosität anzeigen müßten, weisen Abhängigkeiten vom Sauerstoffgehalt in der notwendigen Größenordnung auf. Darüber hinaus widerspricht der ständige Rückgang der Korrosionsgeschwindigkeit und die laufende Deckschichtzunahme

Proben-  
strom-  
bild

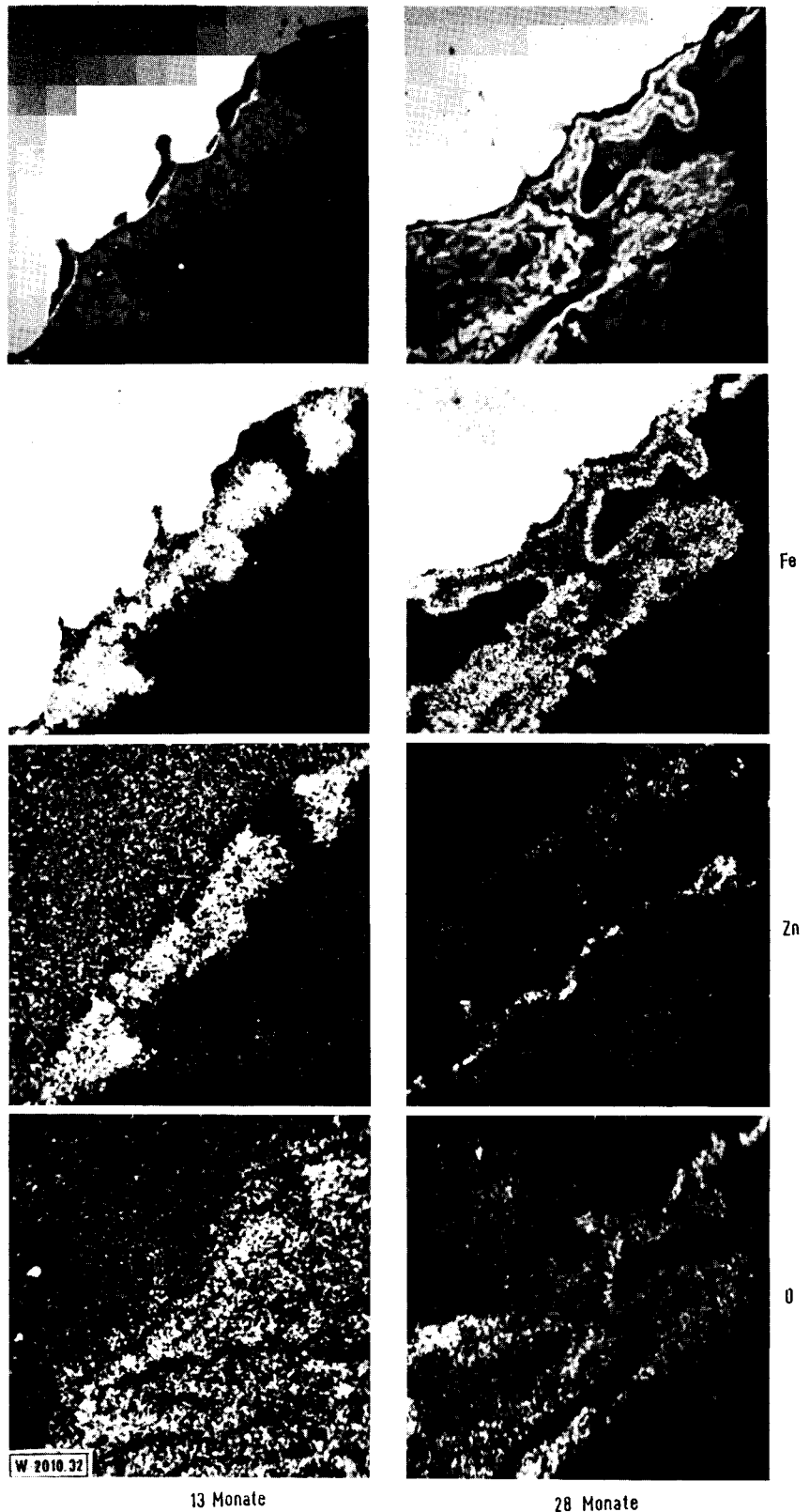


Abb. 32. Zeitliche Veränderung der Elementverteilung in Deckschichten der Anlage 332 (pH = 6,9), 320:1 (siehe auch Seite 30 und 31)

Fig. 32. Variation in time of element distribution in surface layers from installation 332 (pH = 6.9); 320:1 (see also pp. 30 and 31)

der Vorstellung, daß ein stationärer Zustand der Deckschichten vorliegt.

Ein später von *Werner* (6) entwickeltes, komplizierteres Modell ist dagegen in der Lage, diese Widersprüche weitgehend auszuräumen. Ebenfalls unter der Voraussetzung zeitlich konstanter, transportgesteuerter Korrosionsgeschwindigkeit geht *Werner* davon aus, daß eine in kurzer Zeit entstehende, wenige

100 Å dicke, mikroskopische Schicht aus vermutlich Zinkhydroxid für die Abtragsrate bestimmend ist, während die langfristig aufwachsenden makroskopischen Deckschichten zumindest bis zum Übergreifen der Korrosionsvorgänge auf die Legierungsphase und dem Einbau von Korrosionsprodukten des Eisens nur untergeordnete Bedeutung haben. Hierzu wird von *Werner* detailliert eine Zahl von für die Korrosions-

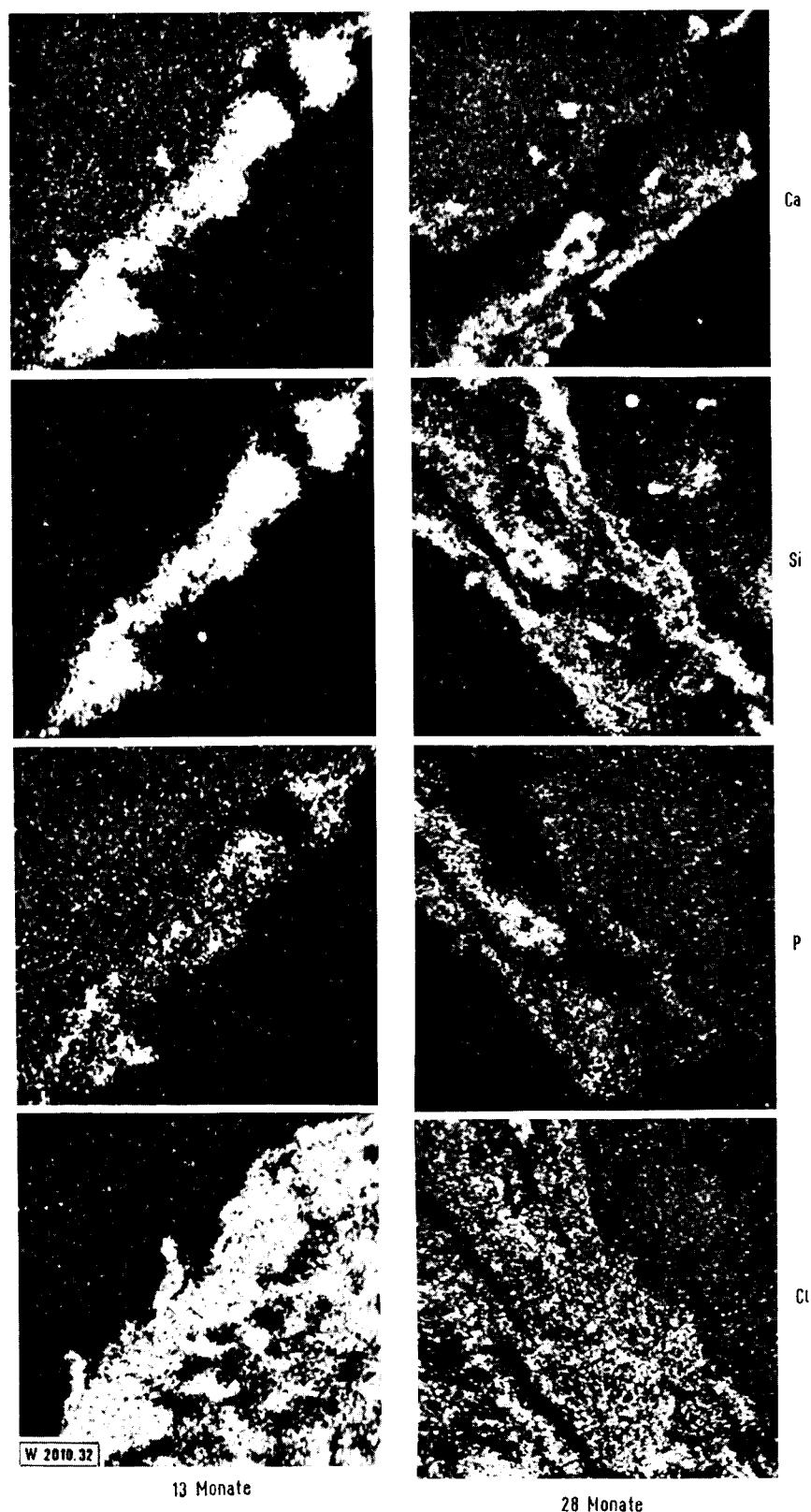


Abb. 32. (Forts.)

Fig. 32. (Continued)

geschwindigkeit und ihre Abhängigkeit von den Angriffsparmetern verantwortlichen Regelmechanismen diskutiert, die z. T. mit den Vorstellungen von *Kruse* – sofern diese auf eine mikroskopisch dünne (Passiv)-Schicht bezogen werden – übereinstimmen.

Die Anschauungen von *Werner* können auf die Berliner Verhältnisse übertragen werden, wenn man korrigierend an-

nimmt, daß hier die Bildung und das Wachstum makroskopischer Korrosionsprodukte zu Deckschichten führen, die eine echte Schutzfunktion, d. h. eine in der Größenordnung mit der mikroskopischen Passivschicht vergleichbare Hemmung der Transportvorgänge ausüben. Für den zeitlichen Ablauf des Korrosionsgeschehens lassen sich schematisch-qualitativ anhand der verschiedenen Meßergebnisse die folgenden An-

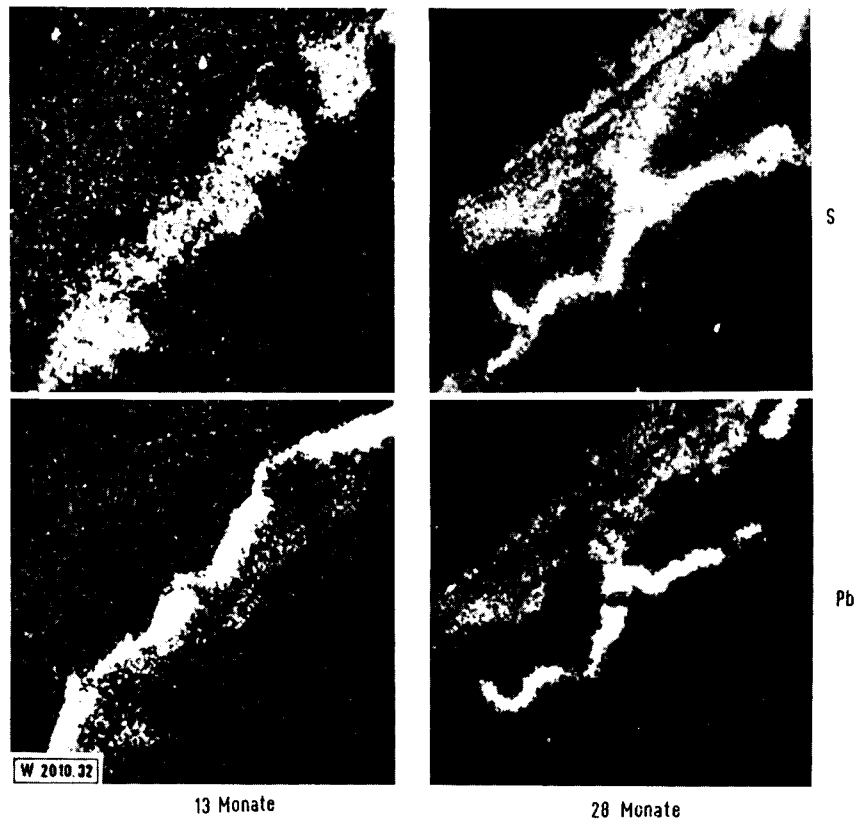


Abb. 32. (Forts.)

Fig. 32. (Continued)

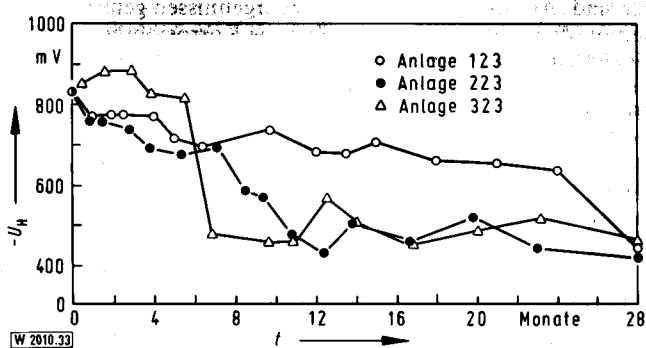


Abb. 33. Freies Korrosionspotential bei verschiedenen pH-Werten in Abhängigkeit von der Laufzeit (x 23)

Fig. 33. Free corrosion potential at various pH values, dependent on test duration (x 23)

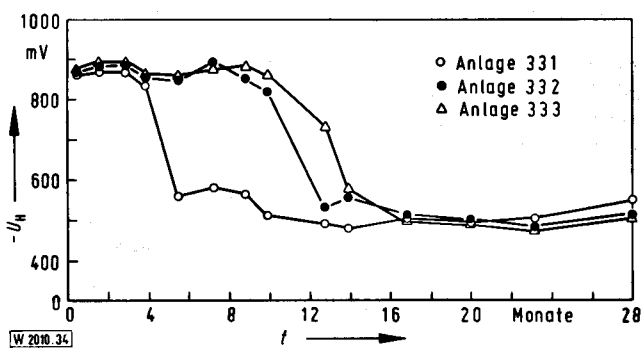


Abb. 34. Freies Korrosionspotential in Wasser mit pH = 6,9 und verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten (33z) in Abhängigkeit von der Laufzeit

Fig. 34. Free corrosion potential in water of pH 6.9 at various flow velocities (33z) depending on test duration

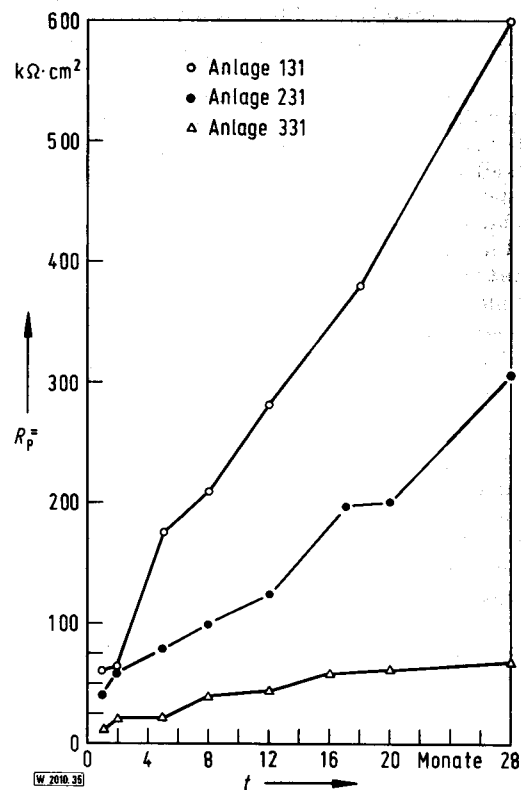


Abb. 35. Gleichstrompolarisationswiderstand bei verschiedenen pH-Werten in Abhängigkeit von der Laufzeit (x 31)

Fig. 35. DC polarization resistance at various pH values depending on test duration (x 31)

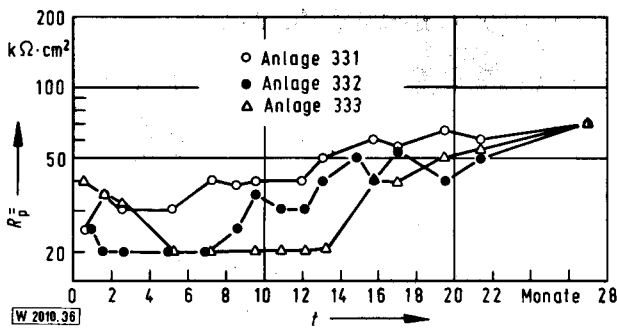


Abb. 36. Gleichstrompolarisationswiderstand bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten in Wasser mit pH = 6,9 und niedrigem Sauerstoffgehalt (33z) in Abhängigkeit von der Laufzeit

Fig. 36. DC polarization resistance at various flow velocities in water of pH 6.9 and low oxygen contents (33z) depending on test duration

sätze machen: Zur Zeit  $t = 0$  wird die Korrosionsgeschwindigkeit des als deckschichtfrei angenommenen Zinks vom Transport des Sauerstoffs durch die Flüssigkeitsdiffusionsschicht bestimmt. Die Anfangskorrosionsgeschwindigkeit ist demzufolge eine Funktion des Sauerstoffgehalts und der Strömungsgeschwindigkeit, eine Abhängigkeit vom pH-Wert kann nicht auftreten. Sofern die Anfangskorrosionsgeschwindigkeit die Auflösungsgeschwindigkeit einer potentiellen Zinkhydroxidschicht übersteigt, wird sich diese in kürzeren Zeiten ( $t > 0$ ) ausbilden. Wegen des nunmehr erheblich größeren Transportwiderstandes durch die entstandene Schicht vermindert sich das Sauerstoffangebot und die Korrosionsgeschwindigkeit sinkt stark ab. Es kommt zur Einstellung eines stationären Gleichgewichtes zwischen Auflösungs- und Korrosionsgeschwindigkeit, das durch konstante Schichtdicke und dieser Dicke proportionalen Transportwiderstand gekennzeichnet ist. In diesem Stadium wird der pH-Einfluss zunehmend relevant, da niedrigere pH-Werte höhere Auflösungsgeschwindigkeiten, geringere Schichtdicken und damit höhere Korrosionsgeschwindigkeiten zur Folge haben. Ähnliches gilt für die Strömungsgeschwindigkeit. Wegen des um eine Größenordnung höheren Transportwiderstandes der mikroskopischen Zinkhydroxidschicht wirken sich die strömungsbedingten Änderungen in der Flüssigkeitsdiffusionsschicht auf den Sauerstoffantransport zunächst kaum aus. Dagegen ist die Auflösungsgeschwindigkeit der Deckschicht direkt von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig, da hier außer der Diffusion über die Flüssigkeitsschicht keine weiteren Transporthemmungen vorliegen. Höhere Strömungsgeschwindigkeiten führen deshalb zu einer Verminderung der Schichtdicke, einer Erleichterung des Sauerstoffantransports und damit zur Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit bis zum stationären Endzustand einer konstanten Dicke. Verschiedene Sauerstoffgehalte machen sich in der Weise bemerkbar, daß bei durch pH-Wert und Strömungsverhältnisse vorgegebener Auflösungsgeschwindigkeit gerade solche Schichtdicken auftreten, daß die Sauerstofftransportgeschwindigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit angepaßt ist. Daraus resultiert die sehr geringe Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit vom Sauerstoffgehalt.

Die bisher beschriebenen, für eine mikroskopisch dünne Zinkhydroxidschicht geltenden Überlegungen führen zu zeitlich konstanten Abtragungsraten, die vom pH-Wert und der Strömungsgeschwindigkeit, nicht jedoch vom Sauerstoffgehalt abhängig sind. Für die Verhältnisse im Berliner Leitungswasser muß an diesen Vorstellungen eine Korrektur angebracht werden, die in der Lage ist, den über längere Zeiträume beobachteten ständigen Rückgang der Korrosionsgeschwindigkeit plausibel zu machen. Diese Korrektur besteht darin,

durch das Entstehen makroskopischer Mengen von Korrosionsprodukten eine zusätzliche, stärkere Hemmung der Transportvorgänge anzunehmen, die – zeitlich zunehmend – letztlich die Größenordnung der durch die mikroskopische Passivschicht bewirkten Hemmung erreichen kann. Dazu wird davon ausgegangen, daß die dünne hydroxidische Schicht nicht die bei vorgegebener Wasserzusammensetzung und pH-Wert thermodynamisch stabile Modifikation der möglichen Korrosionsprodukte darstellt (12), sondern wasserseitig beginnend einer fortschreitenden Karbonatisierung unterliegt. Die dadurch stark verminderte Löslichkeit bei anfangs noch gleichem Transportwiderstand führt zu einer Dickenzunahme der hydroxidischen Schicht an der Phasengrenze zum Zink mit regelnder Wirkung auf die Transportgeschwindigkeit des Sauerstoffs und damit auf die Korrosionsgeschwindigkeit. Als Konsequenz ergibt sich ein Fortschreiten der mikroskopischen Schicht in Richtung Zink, gefolgt von einer Karbonatisierungsfront. Unter Berücksichtigung der Beobachtung, daß wasserseitig keine Auflösung der karbonatisierten, makroskopischen Deckschicht stattfindet, müssen die Auflösung der Zinkverbindungen und der Transport der Zinkionen ins Wasser über einen Porenmechanismus erfolgen. Als Ursache für die Beständigkeit des wasserseitigen Deckschichtbereiches können die Ablagerung oder der Einbau von Calcium-, Silicium- und Phosphorverbindungen vermutet werden, wobei entweder eine mechanische Abdeckung erfolgt oder aber Zinkverbindungen geringster Löslichkeit entstehen. Die durch die Porendiffusion in der makroskopischen Schicht bestimmten Regelvorgänge auf die Korrosionsgeschwindigkeit sind unübersichtlich, da im einzelnen die Konzentration der Zinkionen und die sie bedingenden Konzentrationen an Wasserstoff- und Hydrogenkarbonationen nicht ohne weiteres überschaubar sind. Aus den gewonnenen Meßergebnissen geht jedoch hervor, daß mit zunehmender Zeit die Korrosionsgeschwindigkeit zurückgeht, wobei anfangs bei laufender Deckschichtzunahme der Abtransport von Zinkionen durch die Poren offenbar ausreicht, an jedem Ort die dem Löslichkeitsprodukt entsprechende Konzentration zu gewährleisten. Hierbei sind die notwendige Zinkionenkonzentration und daraus folgend der Porositätsgrad und die Korrosionsgeschwindigkeit Funktionen des pH-Wertes. Zu späteren Zeiten reicht die bei zunehmendem Transportwiderstand der Deckschicht abnehmende Korrosionsgeschwindigkeit zur Aufrechterhaltung der Zinkionenkonzentration in der Porenflüssigkeit nicht mehr aus, und es kommt zunächst zu einer im äußeren Deckschichtbereich beginnenden Porenauflösung, die als trichterförmige Aufweitung der Poren und allgemeine Auflockerung der Schicht verstanden werden kann. Dieser Vorgang hat erst langfristig eine regelnde Rückwirkung auf den für die Korrosionsgeschwindigkeit verantwortlichen Sauerstoffantransport, da anfangs der Gesamttransportwiderstand noch durch das wenig veränderte zinkseitige Schichtinnere bestimmt wird und zudem die Auflockerung des äußeren Bereiches pH-abhängig teilweise von der Ablagerung von Calcium-, Silicium- und Phosphor- und auch durch den Einbau von Eisenverbindungen kompensiert wird. Der geschilderte Mechanismus führt zu der weiter oben beschriebenen zweischichtigen Deckschichtstruktur mit einem lockeren äußeren Bereich, wobei nach längeren Zeiten bzw. völligem Abtrag der metallischen Zinkphase nach und nach die Zinkverbindungen der gesamten Deckschicht aufgelöst und durch Eisen-, Silicium-, Calcium- und Phosphorverbindungen ersetzt werden. Der zeitliche Ablauf dieser Umwandlung wird durch sinkenden pH-Wert beschleunigt, da dabei die Schichtauflösungsgeschwindigkeit größer ist und infolge der höheren Korrosionsgeschwindigkeit der Zeitpunkt des völligen Zinkabtrags wesentlich früher erreicht wird. Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit vermindert sich mit zunehmender Schichtdicke, da die Zinkauflösung über einen Porentransport innerhalb der Deck-



schicht erfolgt, auf den Veränderungen der äußeren Flüssigkeitsdiffusionsschicht nur noch abgeschwächt einwirken.

Für eine langfristig gute Schutzwirkung der endgültigen Deckschichten wird als Voraussetzung angenommen, daß die Umwandlung, d. h. der Zinkabbau in der makroskopischen Primärschicht so langsam erfolgt, daß ein sukzessiver Ersatz der aufgelösten zinkhaltigen Substanz durch Verbindungen der Wasserinhaltsstoffe Calcium, Silicium, Phosphor und durch aus dem Rohrwerkstoff stammendes Eisen erfolgen kann und damit eine weiterhin dichte, festhaftende Deckschicht erhalten bleibt – ein Fall, der bei niedrigen pH-Werten nicht gegeben ist.

Zusammengefaßt können also als maßgebend für den Korrosionsablauf, für die Deckschichtbildung und -umwandlung an verzinkten Stahlrohren im Berliner Leitungswasser schematisch die folgenden Vorgänge angenommen werden:

Die zunächst vom Sauerstoffgehalt und der Strömungsgeschwindigkeit abhängige, aber pH-unabhängige Anfangskorrosion führt in sehr kurzen Zeiten zu einer mikroskopischen Schicht aus Zinkhydroxid, die einen starken Rückgang der Korrosionsgeschwindigkeit bewirkt. Die Dicke dieser Schicht ist eine Funktion des Sauerstoffgehaltes, des pH-Wertes und der Strömungsgeschwindigkeit; ihre Auflösungsgeschwindigkeit und damit die Korrosionsgeschwindigkeit wird lediglich vom pH-Wert und der Strömungsgeschwindigkeit bestimmt. Hieraus sollte eine zeitlich konstante, sauerstoffunabhängige Korrosionsgeschwindigkeit resultieren.

Im Berliner Leitungswasser findet jedoch eine wasserseitige Karbonatisierung der Zinkhydroxidschicht und vermutlich eine Belegung mit Calcium-, Silicium- und Phosphorverbindungen statt, die eine Auflösung an der Phasengrenze Deckschicht/Wasser vollständig unterdrücken. Der Abtransport von Zinkionen erfolgt nur über einen Porenmechanismus. Infolge der stark verminderten Löslichkeit der Deckschicht ist für längere Zeit ihre Auflösungsgeschwindigkeit geringer als die Korrosionsgeschwindigkeit, und es kommt zu einem Deckschichtwachstum mit nachfolgender Karbonatisierung in Richtung metallisches Zink. Hierbei wiederum vermindert sich die Korrosionsgeschwindigkeit wegen der zunehmenden Hemmung des Sauerstoffantransports durch die Dickenzunahme, und das geringer werdende Angebot an Zinkionen reicht auf Dauer zur Stabilisierung der Deckschicht nicht mehr aus. Die über die Poren erfolgende Auflösung wird demgemäß größer als die Korrosionsgeschwindigkeit. Hieraus ergibt sich jedoch noch kein Regelmechanismus, der kurzzeitig über ein allgemein erweitertes Porenvolumen zu einer Anpassung der Korrosionsgeschwindigkeit führen würde. Wegen der unterschiedlich langen Diffusionswege kommt es zunächst nur im äußeren, wasserseitigen Deckschichtbereich zu einer Erweiterung der Poren und allgemeinen Auflockerung der Schicht. Im zinkseitigen Inneren bleibt die Deckschicht mit ihren Eigenschaften weitgehend erhalten, und es findet ein der Korrosionsgeschwindigkeit äquivalentes weiteres Wachstum statt. Erst wenn die Auflösungsvorgänge tiefer vordringen und den Gesamttransportwiderstand vermindern bzw. wenn nach vollständigem Abtrag des Zinks der Korrosionsvorgang keine Zinkionen mehr liefert und ein inneres Deckschichtwachstum nicht mehr möglich ist, kommt es allmählich zu einem erneuten Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit. Dieser Effekt kann jedoch weitgehend ausbleiben, wenn die Auflösung der Zinkverbindungen aus der Deckschicht durch Ablagerungen von Wasserinhaltsstoffen und Einbau von Eisenverbindungen kompensiert wird. Dieser Fall scheint im Wasser mit erhöhtem und auch zum Teil mit Ausgangs-pH-Wert gegeben zu sein, wo nach 28 Monaten die ursprüngliche Deckschichtmorphologie erhalten ist, während im Wasser mit vermindertem pH-Wert wahrscheinlich eine gegenüber dem Einbau anderer deckschichtbildender Substanzen schnellere Auflösung der Zinkverbindungen vorliegt,

aus der ein schlechteres Schutzverhalten der endgültigen Deckschichten resultiert.

In sauerstoffarmem, angesäuertem Wasser liegt der triviale Fall vor, daß die Auflösungsgeschwindigkeit der potentiellen Hydroxidschicht von Anfang an größer als die Korrosionsgeschwindigkeit ist, so daß eine Deckschichtbildung aus Korrosionsprodukten des Zinks nicht möglich ist.

Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Korrosionsvorgänge, die Deckschichtbildung und -umwandlung geht im Verlauf der Zeit in dem Maße zurück, wie Porentransportvorgänge mit wachsender Deckschicht geschwindigkeitsbestimmend werden, da Änderungen der Flüssigkeitsdiffusionschicht im Vergleich zu den wesentlich größeren Hemmungen in der Deckschicht nur geringe Rückwirkungen auf die Transportvorgänge haben.

## 5. Zusammenfassende Schlußfolgerungen

Die durchgeführten Untersuchungen haben neben einer großen Zahl von Detailergebnissen die für die Praxis wesentliche Erkenntnis gebracht, daß von den untersuchten Angriffsparametern pH-Wert, Strömungsgeschwindigkeit und Sauerstoffgehalt in den Grenzen der gewählten Variationsbreite und bei Konstanz aller sonstigen Wasserparameter hauptsächlich der pH-Wert für das langfristige Verhalten der verzinkten Rohre und die zu erwartende Lebensdauer von Einfluß ist. Niedrige pH-Werte von 6,9 führen zu schnellem vollständigem Zinkabtrag und nach 28 Monaten zu Deckschichten, deren äußeres Erscheinungsbild entweder durch eine lockere, blättrig-spröde Struktur oder blasenartigen Rost gekennzeichnet ist und nur ungünstige Prognosen für die weitere Beständigkeit und die Schutzwirkung zuläßt. Nach gleichen Laufzeiten liegen dagegen in Wässern mit pH-Werten von 7,4 und 7,9 bei noch vorhandener Eisen/Zink-Legierungsphase im wesentlichen gleichmäßige, festhaftende Deckschichten mit eindeutigen Schutzcharakter vor. Mit zunehmendem pH-Wert steigt also die Wahrscheinlichkeit für einen störungsfreien Betrieb und eine hohe Lebenserwartung verzinkter Installationsrohre. Einschränkend ist hier jedoch auf die stark ungleichmäßige Anfangskorrosion bei pH-Werten um 7,9 hinzuweisen, da nicht auszuschließen ist, daß sich diese Effekte bei noch höheren pH-Werten verstärken und möglicherweise langfristig stabilisieren. Für den pH-Einfluß ist die von der H-Ionenkonzentration abhängige, unterschiedliche Auflösungsgeschwindigkeit von primär gebildeten Deckschichten aus Zinkkorrosionsprodukten verantwortlich. Es wird angenommen, daß nur bei langsamer Schichtauflösung durch einen gleichzeitigen überlagerten Einbau von Wasserinhaltsstoffen und Eisenverbindungen eine weiterhin dichte Schutzschicht erhalten bleibt. Hierbei kann neben dem absoluten pH-Wert der Sättigungsindex im Hinblick auf die Calciumkarbonataufnahme der Deckschicht von Bedeutung sein.

Für den Sauerstoff ergibt sich insofern ein erforderlicher Mindestgehalt, der jedoch als Absolutwert nicht bestimmt werden kann, als das Sauerstoffangebot ausreichen muß, eine Anfangskorrosionsgeschwindigkeit zu gewährleisten, die die Auflösungsgeschwindigkeit einer potentiellen Deckschicht aus Zinkhydroxid übersteigt. Der für eine Deckschichtbildung notwendige Sauerstoffgehalt steigt deshalb mit fallendem pH-Wert. Bei schlechter schützenden Deckschichten, z. B. in sauren Wässern, können sich zu hohe Sauerstoffgehalte negativ auswirken, da offensichtlich die Ausbildung von Belüftungselementen begünstigt wird.

Ein Einfluß der Strömungsverhältnisse und -geschwindigkeiten auf das Erscheinungsbild der Deckschichten im Endstadium der Versuche nach 28 Monaten ist nicht feststellbar. Die häufig geäußerte Annahme, daß aus der integralen Anfangskorrosionsgeschwindigkeit Hinweise für das Langzeit-

verhalten verzinkter Rohre abzuleiten sind und dabei hohe Werte als ungünstig anzusehen sind, trifft in dieser allgemeinen Form nicht zu. Vielmehr muß die Relation zur Auflösungsgeschwindigkeit der zinkhaltigen Deckschichten berücksichtigt werden, wobei hohe Anfangskorrosionsgeschwindigkeiten bei geringer Auflösungsgeschwindigkeit eher eine günstige Wirkung in bezug auf eine schnelle Deckschichtbildung und einen schnellen zeitlichen Rückgang der Korrosionsrate ausüben.

Die elektrochemischen Messungen geben einen guten qualitativen Eindruck von Zinkabtrag und Deckschichteigenschaften und ermöglichen damit relative Rückschlüsse auf Korrosionsgeschwindigkeit und Langzeitverhalten verzinkter Rohre. So lassen sich anhand von Potentialmessungen der Abtrag der Reinzinkphase verfolgen und Aussagen über die Form des Korrosionsangriffs treffen. Die zeitliche Veränderung der Gleichstrompolarisationswiderstände ist ein Maß für die deckschichtbildenden Eigenschaften eines Wassers und zeigt qualitativ Dichte und Schutzwirkung der Deckschicht an.

Das Forschungsvorhaben wurde mit finanzieller Unterstützung des Ministers für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e. V., Düsseldorf, durchgeführt.

(Eingegangen: 28. 4. 1978)

#### Schrifttum

1. G. Werner, E. Wurster und H. Sontheimer: gwf Wasser-Abwasser 114 (1973) 105.
2. W. Friehe und W. Schwenk: Mannesmann Forschungsbericht 607 (1973); Heizung-Lüftung-Haustechnik 24 (1973) 13.
3. C. L. Kruse: Forschungsbericht Nr. 1668/2285 des Staatlichen Materialprüfamt Nordrhein-Westfalen, Dortmund 1974.
4. C. L. Kruse: Werkstoffe und Korrosion 26 (1975) 454.
5. W. Friehe und W. Schwenk: Mannesmann Forschungsbericht 676 (1975); Werkstoffe und Korrosion 26 (1975) 342.
6. G. Werner: Dissertation, Karlsruhe 1976, „Untersuchungen zum Korrosionsverhalten feuerverzinkter Installationsrohre in kalten Trinkwässern“.
7. G. Werner, E. Wurster und H. Sontheimer: gwf Wasser-Abwasser 117 (1976) 568.
8. W. Schwenk: Werkstoffe und Korrosion 27 (1976) 157.
9. W. Stichel: Werkstoffe und Korrosion, demnächst.
10. E. Heitz und W. Schwenk: Werkstoffe und Korrosion 27 (1976) 241.
11. K. J. Vetter: Elektrochemische Kinetik, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961, S. 293-299, S. 311-315.
12. R. Grauer und W. Feitknecht: Corr. Sci. 7 (1967) 629.

W 2010