

C.-L. Kruse<sup>2)</sup>, Kh. G. Schmitt-Thomas<sup>3)</sup>, H. Gräfen<sup>4)</sup>

# Korrosionsverhalten von feuerverzinktem Stahl in erwärmtem Wasser<sup>1</sup>

Bericht Nr. 87  
des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e. V.

# Korrosionsverhalten von feuerverzinktem Stahl in erwärmtem Wasser<sup>1</sup>

## Corrosion behaviour of hot galvanized steel in warm water

C.-L. Kruse<sup>2</sup>, Kh. G. Schmitt-Thomas<sup>3</sup>, H. Gräfen<sup>4</sup>

Bericht Nr. 87 des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e. V.

Es wurden Untersuchungen an Rohrproben aus handelsüblich verzinktem Stahl und Zink im Vergleich mit Rohrproben durchgeführt, die modifizierte Zinküberzüge aufwiesen. Die Korrosionsbelastung erfolgte in 11 Versuchsstrecken mit Warmwasser von etwa 60 °C und Kaltwasser mit ständigem und intermittierendem Durchfluß. Die Versuche wurden mit Dortmunder Leitungswasser durchgeführt, dem in einzelnen Versuchsstrecken Polyphosphat bzw. Orthophosphat zugefügt wurde. Eine Versuchsstrecke wurde mit Warmwasser aus einem Wassererwärmer mit kathodischem Behälterschutz nach dem Guldager-Verfahren betrieben. Die Untersuchungen beinhalteten visuelle Beurteilung, Massenverlustbestimmungen und elektrochemische Messungen. Die wichtigsten Ergebnisse sind:

1. Die Neigung für örtliche Korrosion wird nicht durch das Ausmaß der Potentialveredelung bestimmt, sondern durch die an der kathodischen Stromdichte-Potential-Kurve abzulesende Hemmung der Kathodenreaktion an der gebildeten Deckschicht. Die Hemmung der Kathodenreaktion kann sowohl durch Veränderungen am Werkstoff als auch durch Veränderungen am Wasser beeinflusst werden.

2. Die geprüften Werkstoffe mit modifizierten Überzügen zeigen durchweg ein schlechteres Korrosionsverhalten als handelsübliche Zinküberzüge nach DIN 2444.

3. Die für die Untersuchung verwendeten Phosphate bewirken bei Zink eine Hemmung der Kathodenreaktion. Bei Zink-Eisen-Legierungsphasen ist keine ausreichende Wirksamkeit gegeben. Eine Wasserbehandlung nach dem Guldager-Verfahren bewirkt sowohl bei Zink als auch besonders bei Zink-Eisen-Legierungsphasen eine starke Hemmung der Kathodenreaktion. Hierdurch wird eine wesentliche Verbesserung des Korrosionsverhaltens von feuerverzinktem Stahl in erwärmtem Wasser erreicht.

Pipe specimens made of commercial grade galvanized steel and zinc have been tested in comparison to pipe specimens having modified zinc coatings. The specimens were corroded in 11 test lines with warm water at approx. 60 °C and cold water with continuous and intermittent flow. Dortmund town water with polyphosphate and orthophosphate additions in individual test lines was used for the tests. One test line was operated with warm water from a water heater with cathodic vessel protection according to the Guldager method. The investigation included visual assessment, determination of mass loss, and electrochemical measurements. The main results were as follows:

1. The localised corrosion tendency is not determined by the amount of potential ennoblement, but rather by the inhibition of the cathode reaction on the surface layer formed, which can be read off the cathodic current density vs. potential curve. The inhibition of the cathode reaction can be affected both by variations of the material and by variation of the water quality.

2. The tested materials with modified coatings featured throughout a poorer corrosion behaviour in warm water than commercial zinc coatings according to DIN 2444.

3. The phosphates used for the investigation induce an inhibition of the cathode reaction in zinc. Zinc-iron alloy phases in warm water fail to ensure an appropriate effect. A treatment of the water according to the Guldager process ensures a strong inhibition of the cathode reaction both with zinc and especially with zinc-iron alloy phases and induces an important improvement of the corrosion behaviour of galvanized steel in warm water.

## 1 Einleitung

Die Verwendung von feuerverzinktem Stahl für die Bereithaltung und Verteilung von erwärmtem Trinkwasser ist in den vergangenen 20 Jahren erheblich zurückgegangen. Die selbständig oder in Verbindung mit Heizkesseln für die Raumheizung betriebenen Wassererwärmer bestehen heute überwiegend aus emailliertem Stahl oder nichtrostendem Stahl. Bei den Rohrleitungen ist feuerverzinkter Stahl in großem Umfang durch Kupfer ersetzt worden. Ursächlich für diese

Veränderung war die Zunahme von Korrosionsschäden in Form von Wanddurchbrüchen als Folge von örtlicher Korrosion an Bauteilen aus feuerverzinktem Stahl.

Für die Zunahme der Korrosionsschäden waren mehrere Faktoren verantwortlich. Durch den Fortschritt in der Heizungstechnik in Gestalt der Heizöl-befeuerten Kombinationskessel war die zentrale Versorgung mit erwärmtem Trinkwasser erst eigentlich Stand der Technik geworden. Als Material für die Brauchwassererwärmer wurde zunächst überwiegend Kupfer verwendet. Die im Prinzip schon 1935 bekannte Erkenntnis, daß Bauteile aus Kupfer, in Fließrichtung vor feuerverzinktem Stahl, dessen Korrosionsverhalten nachteilig beeinflussen, wurde durch eine Vielzahl von Schäden bestätigt und führte dazu, daß eine sog. „Kupfer-Zink-Mischinstallation“ fortan als Kunstfehler galt. Aufgrund der erhöhten Betriebstemperatur, die bei Heizöl-befeuerten Kesseln zur Vermeidung von Rauchgas-seitiger Korrosion notwendig war, war es auch generell zu einer Anhebung der Temperatur des

<sup>1</sup> Auszug aus der Dissertation C.-L. Kruse, München 1983.

<sup>2</sup> Dr. rer. nat. C.-L. Kruse, Staatl. Materialprüfungsamt NW, Postfach 410307, 4600 Dortmund 41.

<sup>3</sup> Prof. Dr.-Ing. Kh. G. Schmitt-Thomas, Lehrstuhl für Metallurgie und Metallkunde der TU München, Arcisstr. 21, 8000 München 2.

<sup>4</sup> Prof. Dr. rer. nat. H. Gräfen, Bayer AG, 5090 Leverkusen, Bayerwerk.

erwärmten Trinkwassers gekommen, wobei Temperaturen über 60 °C die Regel waren. Da die Schädlichkeit von Wassertemperaturen über 60 °C für feuerverzinkten Stahl, als Folge der bei dieser Temperatur auftretenden Potentialumkehr, sehr weitgehend bekannt war, wurden Maßnahmen zur Verringerung der Temperatur des erwärmten Brauchwassers entwickelt, die sich aber wegen des mit einer separaten Temperaturregelung oder der Zumischung von Kaltwasser verbundenen technischen Aufwandes nicht durchsetzen konnten. Auch durch Änderung der Wasserbeschaffenheit wurde versucht, das Korrosionsverhalten von feuerverzinktem Stahl zu verbessern. Vor allem die Zugabe von Phosphaten zum Trinkwasser wurde in sehr großem Umfang praktiziert, wobei die Verfahrenserfolge bis heute umstritten geblieben sind.

Bei dieser Sachlage erschien es wichtig, die Frage zu klären, auf welche Weise das Risiko von Korrosionsschäden bei der Verwendung von feuerverzinktem Stahl in Warmwasser verringert werden kann. Ziel der vorliegenden Arbeit war es vor allem zu klären, ob durch Modifizierung der Zinküberzüge ein besseres Korrosionsverhalten zu erreichen ist und wie die Wirksamkeit von Maßnahmen zur Trinkwasserbehandlung tatsächlich zu bewerten ist.

## 2 Versuchsdurchführung

Ein sehr wesentlicher Gesichtspunkt bei der Versuchsplanung war die Forderung, die Versuchsbedingungen so nah wie möglich an die Bedingungen im praktischen Einsatz anzunähern. Dies betraf vor allem die Art der Warmwasserbereitung, die mit handelsüblichen Doppelmantelboilern erfolgen sollte. Die Versuchseinrichtung wurde direkt an das Versorgungsnetz angeschlossen, damit das Wasser in den Warmwasserbereitern und in den Versuchsstrecken stets unter Druck stand. Auch bei der Wasserbewegung und der Wasserentnahme wurden die in der Praxis vorliegenden Bedingungen zugrundegelegt.

Bei den bisher durchgeführten Untersuchungen über das Korrosionsverhalten feuerverzinkter Stahlrohre wurden überwiegend handelsüblich feuerverzinkte Stahlrohre eingesetzt, deren Verzinkungsschicht dadurch gekennzeichnet ist, daß sie bei einer Dicke zwischen 50 und 100 µm jeweils etwa zur Hälfte aus Reinzink und Zink-Eisen-Legierungsphasen (Hartzink) besteht. Zinküberzüge mit einem anderen Aufbau lassen sich durch geringfügige Änderungen der Verzinkungstechnologie herstellen. Zinküberzüge mit vollständig durchgewachsenem Hartzink können durch verlängerte Tauchzeiten im Verzinkungsbad, durch eine Wärmebehandlung normaler Verzinkungsschichten (Galvannealing-Verfahren) sowie durch Einsatz von Stählen mit höherem Siliciumgehalt erzeugt werden. Hin und wieder entstehen derartige Schichten auch bei der heutigen Verzinkungsweise unbeabsichtigt und (teilweise ausgesprochen) örtlich ungleichmäßig verteilt. Zinküberzüge, die hauptsächlich aus Reinzink bestehen, ähnlich denen, die bei der kontinuierlichen Bandverzinkung entstehen, können durch Zugabe von Aluminium zum Verzinkungsbad erzeugt werden.

Neben der Frage nach dem Einfluß der Werkstoffbeschaffenheit sollte auch der Frage nach dem Einfluß der Wasserbeschaffenheit nachgegangen werden. Außer dem beim Materialprüfungsamt zur Verfügung stehenden Leitungswasser kamen deshalb modifizierte Wasserqualitäten zum Einsatz, die lediglich in bezug auf einen Parameter verändert waren. Da in der Praxis in vielen Fällen durch Zugabe von Phosphaten versucht wird, das Korrosionsgeschehen zu beeinflussen, jedoch keine hinreichende Klarheit über Wirkungsweise und

Wirksamkeit der verschiedenen Phosphate besteht, wurde einerseits ein reines Orthophosphat und andererseits ein langkettiges Polyphosphat eingesetzt. Außerdem wurde eine Wasserbeschaffenheit untersucht, bei der als Folge eines kathodischen Behälterschutzes mit fremdstromgespeisten Aluminiumanoden nach dem Guldager-Verfahren ein Gehalt des Wassers als kolloidal gelöstem Aluminiumhydroxid gegeben ist. Schließlich interessiert die Frage, ob das beim kathodischen Behälterschutz mit galvanischen Magnesiumanoden in das Wasser gelangende Magnesiumhydroxid ebenfalls eine korrosionshemmende Wirkung erkennen läßt.

### 2.1 Proben

Für die Versuche wurden folgende Werkstoffe eingesetzt:  
 Werkstoff Nr. 1 Verzinkungsschicht nach DIN 2444  
 Werkstoff Nr. 2 für siliciumreichen Stahl typische Verzinkungsschicht  
 Werkstoff Nr. 3 nach dem Galvannealing-Verfahren erhaltene Verzinkungsschicht

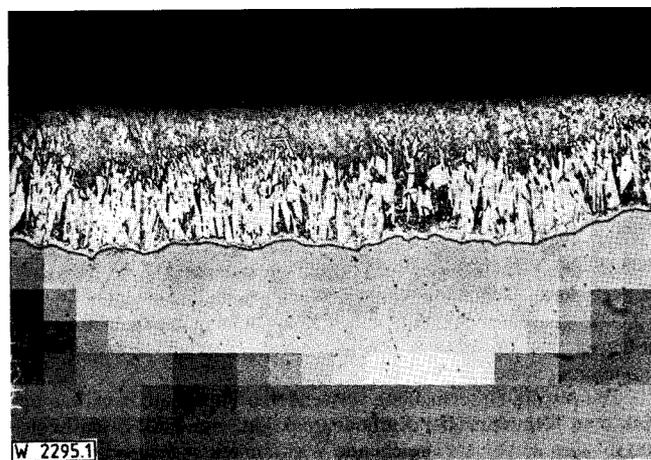


Abb. 1. Querschliff durch Werkstoff Nr. 1 (200:1): Verzinkungsschicht nach DIN 2444

Fig. 1. Section through material no 1 (200:1): zinc layer according to DIN 2244

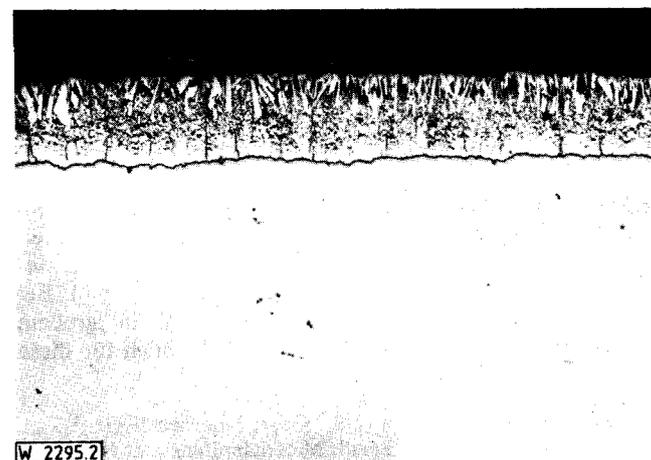
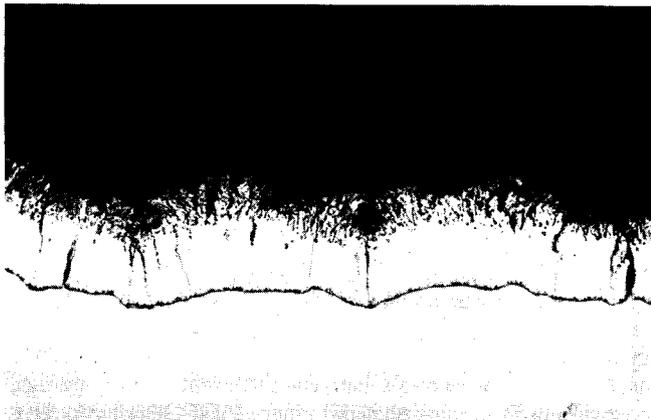


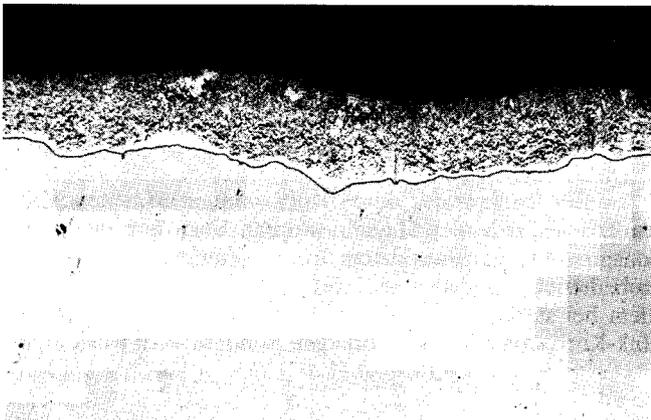
Abb. 2. Querschliff durch Werkstoff Nr. 2 (200:1): für siliciumreichen Stahl typische Verzinkungsschicht

Fig. 2. Section through material no 2 (200:1): zinc layer typical for Si-rich steel



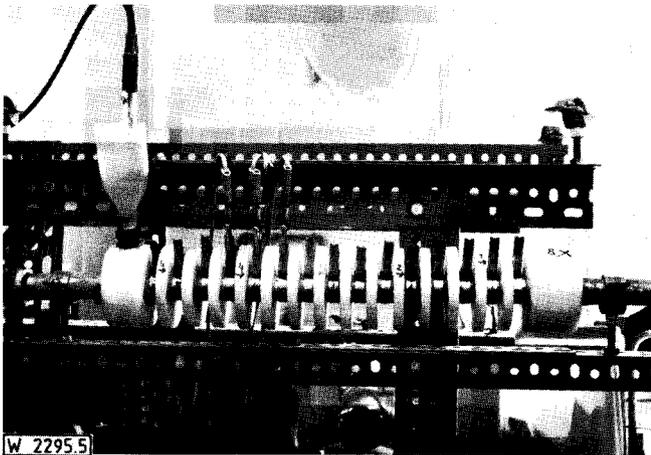
W 2295.3

Abb. 3. Querschliff durch Werkstoff Nr. 3 (200:1): nach dem Galvannealing-Verfahren erhaltene Verzinkungsschicht  
 Fig. 3. Section through material no 3 (200:1): galvannealing layer



W 2295.4

Abb. 4. Querschliff durch Werkstoff Nr. 4 (200:1): für aluminiumhaltige Schmelze typische Verzinkungsschicht  
 Fig. 4. Section through material no 4 (200:1): zinc layer typical for aluminium containing melt



W 2295.5

Abb. 5. Ringsäule  
 Fig. 5. Anular column

Werkstoff Nr. 4 für aluminiumhaltige Schmelzen typische Verzinkungsschicht

Werkstoff Nr. 5 Reinzink

Der Schichtaufbau der Werkstoffe Nr. 1 bis Nr. 4 ist in den Abb. 1 bis 4 wiedergegeben.

Die Werkstoffproben wurden zu sog. Ringsäulen zusammengebaut und in 11 verschiedenen Versuchsstrecken betrieben. Jede Versuchsstrecke enthielt jeweils 11 Proben der 5 verschiedenen Werkstoffe. 7 Proben dienten der Bestimmung der Massenverluste und Deckschichtzusammensetzung nach 4, 8, 12, 24, 26, 48 und 72 Wochen, 4 Proben dienten der visuellen Beurteilung nach 12, 24, 36 und 72 Wochen. Abb. 5 zeigt eine Ringsäule, in der die 20 mm langen Rohrproben durch Scheiben aus Polyamid elektrisch isoliert eingebaut sind.

## 2.2 Betriebsweise

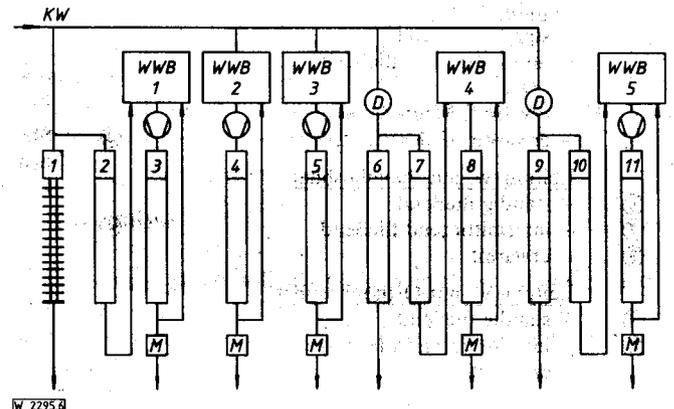
Die Versuche wurden im Korrosionslabor des Staatlichen Materialprüfungsamtes in Dortmund mit Dortmunder Leitungswasser durchgeführt, dessen Analysenwerte zum Zeitpunkt des Versuchsbeginns in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Es handelt sich um ein Oberflächenwasser, das im wesentlichen durch Uferfiltration gereinigt wird.

Abbildung 6 zeigt eine schematische Darstellung der Versuchsstrecken.

Tabelle 1. Wasseranalyse

Table 1. Water analysis

pH-Wert:		6,76	
Elektrische Leitfähigkeit bezogen auf 20 °C	mS/m:	37	= 370 µS/cm
Basekapazität bis pH 8,2	mol/m <sup>3</sup> :	0,43	= 19 mg CO <sub>2</sub> /l
Säurekapazität bis pH 4,3	mol/m <sup>3</sup> :	1,75	= 4,9 °d
Calcium Ca <sup>2+</sup>	mol/m <sup>3</sup> :	1,45	} = 9,6°d
Magnesium Mg <sup>2+</sup>	mol/m <sup>3</sup> :	0,27	
Natrium Na <sup>+</sup>	mol/m <sup>3</sup> :	0,91	= 21 mg/l
Sulfat SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mol/m <sup>3</sup> :	0,55	= 53 mg/l
Chlorid Cl <sup>-</sup>	mol/m <sup>3</sup> :	1,16	= 41 mg/l
Nitrat NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mol/m <sup>3</sup> :	0,35	= 22 mg/l
Silikat SiO <sub>2</sub>	mg/l:	5,4	
Phosphat PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/l:	0,35	
Sauerstoff O <sub>2</sub>	g/m <sup>3</sup> :	7,4	
KMnO <sub>4</sub> -Verbrauch	mg/l:	5,4	



W 2295.6

Abb. 6. Schema der Versuchsstrecken  
 Fig. 6. Schematic view of experimental rigs

Die Versuchsstrecken Nr. 1, Nr. 6 und Nr. 9 wurden ständig von frischem Wasser mit einer Geschwindigkeit von 2 l pro Minute (entsprechend etwa 0,1 m pro Sekunde) durchflossen. Die Versuchsstrecken Nr. 2, Nr. 7 und Nr. 10 wurden nur zeitweilig von frischem kaltem Wasser durchflossen, nämlich jeweils 10 min in einer Stunde während 12 h pro Tag. Die übrigen 12 h stand das Wasser in den Rohren. Diese Versuchsstrecken befanden sich in der Zuleitung zu den Warmwasserbereitern. Die Warmwasser-Versuchsstrecken Nr. 3, Nr. 4, Nr. 5, Nr. 8 und Nr. 11 wurden ständig von Wasser durchflossen. Mit Hilfe von Umwälzpumpen und Durchflußbegrenzern wurde eine Geschwindigkeit von 4 l pro Minute (entsprechend etwa 0,2 m pro Sekunde) eingestellt. Die Warmwasserentnahme erfolgte über Magnetventile, die über eine Zeitschaltuhr gesteuert wurden, entsprechend dem Zeitprogramm der Versuchsstrecken Nr. 2, Nr. 7 und Nr. 10.

Bei den Warmwasserbereitern für die Versuchsstrecken Nr. 3, Nr. 4, Nr. 8 und Nr. 11 handelt es sich um emaillierte Doppelmantelboiler der Firma Buderus von 150 l Wasserinhalt, wie sie zur Warmwasserbereitung in Kombinations-Heizkesseln verwendet werden. Die zum kathodischen Schutz der Fehlstellen eingebauten Magnesiumanoden wurden bei den Warmwasserbereitern für die Versuchsstrecke Nr. 3, Nr. 8 und Nr. 11 ausgebaut. Nur der Warmwasserbereiter für die Versuchsstrecke Nr. 4 wurde mit eingebauter Magnesiumanode betrieben. Bei dem Warmwasserbereiter für die Versuchsstrecke Nr. 5 handelt es sich um einen Doppelmantelboiler von 150 l Wasserinhalt aus ungeschütztem Stahl. Der Warmwasserbereiter war mit einer Anlage der Firma Guldager-Electrolyse zum kathodischen Behälterschutz ausgerüstet. Der kathodische Schutz erfolgt über eine mit Gleichstrom beaufschlagte Aluminiumanode. Der Gleichrichter wurde über die Zeitschaltuhr für die Wasserentnahme so geregelt, daß der Schutzstrom während der 12 Stunden ohne Frischwasserzufuhr auf die Hälfte reduziert wurde.

Dem Wasser für die Versuchsstrecken Nr. 6 bis Nr. 11 wurden über handelsübliche Dosiergeräte Phosphate zugefügt. Da die Dosierleistung der zuerst verwendeten Geräte im Laufe der Versuchszeit zurückging, mußte die Konzentration der Dosierlösung ständig korrigiert werden, um den angestrebten Phosphatgehalt von 3 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pro Liter aufrecht erhalten zu können. Nachdem schließlich bei dem Wasserdurchsatz von 120 l pro Stunde überhaupt keine Dosierung mehr erfolgte, wurden die Geräte ausgetauscht. Für die Versuchsstrecken Nr. 6, Nr. 7 und Nr. 8 wurde dem Wasser ein Polyphosphat zugefügt, und zwar ein langkettiges Alkalipolyphosphat mit einem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt von 68% und einem pH-Wert in 1%iger Lösung von etwa 5,6. Für die Versuchsstrecken Nr. 9, Nr. 10 und Nr. 11 wurde dem Wasser ein Orthophosphat zugefügt, und zwar ein Monophosphat mit einem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt von 59% und einem pH-Wert in 1%iger Lösung von etwa 4,7. Bei den Phosphaten handelte es sich um Produkte der Chemischen Fabrik Budenheim.

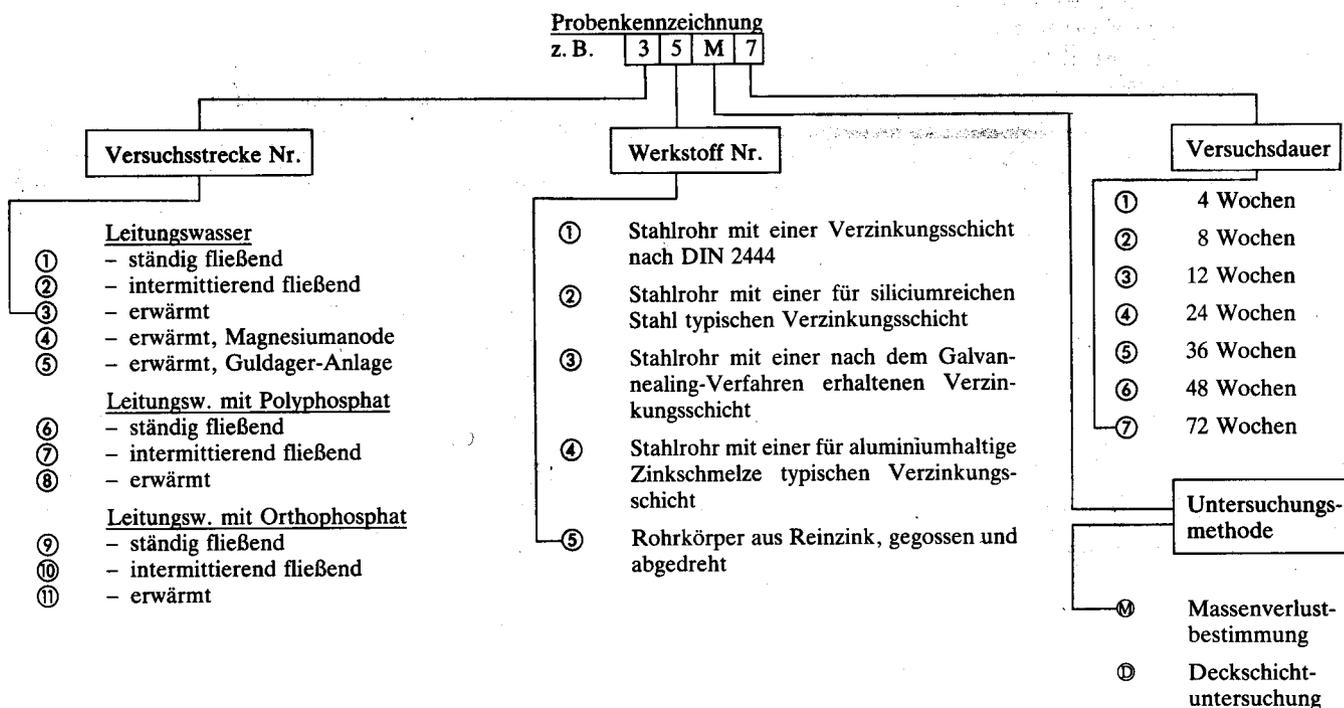
Die maximale Wassertemperatur war in den Warmwasserbereitern auf 70 °C eingestellt. Wegen der während 12 h stündlich erfolgenden Wasserentnahme sank die Wassertemperatur zeitweise bis auf 55 °C ab.

Tabelle 2 zeigt den Probenkennzeichnungsplan, der gleichzeitig als zusammenfassende Übersicht über die Versuchsbedingungen dienen kann.

### 2.3 Massenverlustbestimmungen

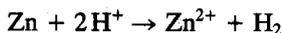
Zur Bestimmung des durch Korrosion verursachten Massenverlustes, d. h. der Masse des durch Korrosion in Korrosionsprodukte umgewandelten Metalls, müssen die auf der Probe befindlichen Korrosionsprodukte abgelöst werden. Vor allem bei stärker korrodierten Proben, bei denen nicht nur Zink-Korrosionsprodukte vorliegen, sondern auch Rost, erge-

Tabelle 2. Probenkennzeichnungsplan  
Table 2. Specimen identification scheme



ben sich mit den üblichen zum Ablösen verwendeten Lösungen wie 5%iger Essigsäure oder gesättigter Ammoniumacetat-Lösung Schwierigkeiten, weil die zur Entfernung der Rostprodukte erforderliche Zeit so groß wird, daß der in dieser Zeit ablaufende Angriff auf das noch vorhandene Zink nicht mehr vernachlässigt werden kann. Bei sehr stark eisenhaltigen Korrosionsprodukten gelingt ein vollständiges Ablösen auf diese Weise überhaupt nicht mehr. Bei Verwendung von Chromsäure sind die Schwierigkeiten nicht wesentlich geringer. Darüber hinaus kann die Lösung der Korrosionsprodukte nicht in einfacher Weise zur Analyse der chemischen Zusammensetzung benutzt werden.

Wegen dieser Schwierigkeiten wurde für die Bestimmung der Massenverluste im Rahmen dieses Vorhabens ein Verfahren entwickelt, bei dem die Korrosionsprodukte mit Sauerstoff-freier Salzsäure abgelöst werden. Hierbei findet zwar eine Reaktion des noch nicht korrodierten Zinks statt, dies ist durch die Entwicklung von Wasserstoff nach der Reaktion



gekennzeichnet, durch gasvolumetrische Bestimmung der Menge des entwickelten Wasserstoffs kann dieser Anteil am Massenverlust jedoch errechnet und zur Korrektur des durch Wägung ermittelten Wertes für den Massenverlust verwendet werden. Durch das Arbeiten mit Salzsäure können auch die stärker eisenhaltigen Korrosionsprodukte in verhältnismäßig kurzer Zeit abgelöst werden. Die Lösungen mit den Korrosionsprodukten können ohne weitere Aufarbeitung direkt zur Analyse der Gehalte an Zink, Eisen, Aluminium, Magnesium und Phosphat verwendet werden. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß auch der Anteil an Carbonaten in der Deckschicht auf einfache Weise ermittelt werden kann. Aus den Carbonaten bildet sich nach



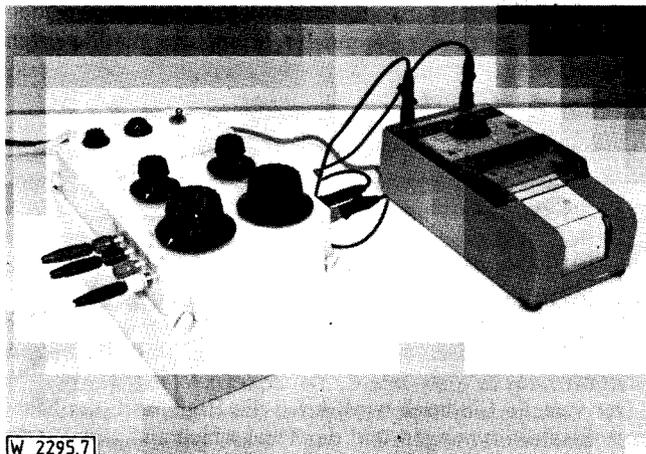
Kohlendioxid, das mit dem Wasserstoff entweicht. Die Menge an Kohlendioxid ergibt sich aus der Verringerung des Gasvolumens nach Absorption des Kohlendioxids in Kalilauge.

## 2.4 Elektrochemische Messungen

Die in einer früheren Untersuchung [1] beschriebene Versuchsanordnung zur Durchführung elektrochemischer Messungen an feuerverzinkten Stahlrohren unter Betriebsbedingungen wurde weiterentwickelt und sowohl in bezug auf die Handhabung als auch in bezug auf den erforderlichen apparativen Aufwand erheblich vereinfacht.

Abbildung 7 zeigt eine Ansicht der Polarisationsapparatur mit einem passenden einfachen Punktschreiber Multscript der Firma Metrawatt.

Die Polarisationsapparatur wird an 220 V Wechselstrom angeschlossen. Sie hat auf der linken Seite 4 Eingangsbuchsen für die als Bezugs- und Meßelektrode außerhalb der Rohrstrecke angeordnete Kalomelektrode und 3 nebeneinanderliegende Rohrproben, von denen, in Fließrichtung des Wassers gesehen, die erste Probe als Bezugs- und Meßelektrode und die dritte als Gegenelektrode bezeichnet wird. Auf der rechten Seite befinden sich 2 Ausgangsbuchsen zum Anschluß des Punktschreibers. Die Funktion des Gerätes wird durch den rechten unteren Drehschalter bestimmt. In Position 1 ist das Gerät ausgeschaltet. In Position 2 ist der eingebaute Verstärker (Typ 73 Y der Firma Knick) betriebsbereit, der



W 2295.7

Abb. 7. Ansicht der Polarisationsapparatur mit Punktschreiber  
Fig. 7. Polarization equipment with a logger

Verstärkereingang ist zur Einstellung des Nullpunktes kurzgeschlossen. In Position 3 wird das Ruhepotential der Meßelektrode gegen die Kalomelektrode gemessen. Der Schreiber- ausgang ist in dieser Position so angepaßt, daß der 12-mV-Bereich des Schreibers einem Bereich von 0 bis 1200 mV entspricht. In Position 3 kann der Polarisationsstrom über die beiden linken Drehknöpfe (Grob- und Feineinstellung) einreguliert werden. Als Stromquelle dient eine 90-V-Trockenbatterie. Die Einregulierung erfolgt über einen Meßwiderstand von 1 kΩ im Gerät. Der Schreiber- ausgang ist in dieser Position so angepaßt, daß 1 μA eine Ausgangsspannung von 1 mV erzeugt.

In Position 4 wird die normalerweise geringe Differenz im Elektrodenpotential zwischen den als Bezugs- und Meßelektrode bezeichneten Proben mit dem rechten oberen Drehknopf abgeglichen bzw. auf einen bestimmten Bereich auf dem Punktschreiber eingestellt. Bei dieser und bei allen folgenden Positionen erzeugt 1 mV eine Ausgangsspannung von 1 mV am Schreiber- ausgang.

In Position 5 wird der in Position 3 eingestellte Polarisationsstrom zwischen Meßelektrode und Gegenelektrode galvanostatisch so aufgebracht, daß die Meßelektrode kathodisch polarisiert wird. Gemessen wird die Potentialdifferenz zwischen der Meßelektrode und der als Bezugs- und Meßelektrode bezeichneten benachbarten Probe.

Position 6 entspricht Position 4. Position 7 entspricht Position 5 mit dem Unterschied, daß in dieser Stellung die Meßelektrode anodisch polarisiert wird.

Die Aufzeichnung der Polarisations-Zeit-Kurven für einen Meßpunkt erfolgt üblicherweise über eine Zeit zwischen 15 und 30 min, wobei in Kauf genommen wird, daß auf diese Weise keine exakt stationären Verhältnisse ermittelt werden.

## 3 Ergebnisse

An dieser Stelle soll über die Versuchsergebnisse in den Warmwasserstrecken Nr. 3, Nr. 4, Nr. 5, Nr. 8 und Nr. 11 berichtet werden. Eine ausführliche Darstellung aller Versuchsergebnisse ist in [2] und [3] gegeben.

In den Versuchsstrecken Nr. 3, Nr. 4, Nr. 8 und Nr. 11 haben alle Werkstoffe einen mehr oder weniger ausgeprägten örtlichen Angriff erfahren. Der Angriff ist überwiegend vom Spaltbereich zwischen der Probe und der Polyamid-Scheibe

ausgegangen. Die Korrosionserscheinungen sind bei den Werkstoffen Nr. 2, Nr. 3 und Nr. 4 mit den modifizierten Zinküberzügen deutlich stärker ausgeprägt als bei dem Werkstoff Nr. 1 mit der normalen Verzinkung nach DIN 2444. Die Ergebnisse in den Versuchsstrecken Nr. 3 und Nr. 4 unterscheiden sich praktisch nicht, ein Einfluß der im Warmwasserbereiter der Versuchsstrecke Nr. 4 eingebauten Magnesiumanode ist nicht zu erkennen.

Ein völlig anderes Aussehen zeigen die Proben aus der Versuchsstrecke Nr. 5 mit der Guldager-Anlage. Hier ist kein vom Spalt ausgehender Angriff erkennbar. Die gebildeten Deckschichten sehen zwar zunächst heterogener aus. Am Ende der Versuchszeit erweisen sie sich jedoch als die mit der besten Schutzwirkung.

Der visuelle Eindruck wird durch die Ergebnisse der Massenverlustbestimmungen und der Deckschichtanalysen bestätigt. Die geringsten Massenverluste sind beim Werkstoff Nr. 5 Reinzink aufgetreten. Die größeren Massenverluste bei den verzinkten Werkstoffen Nr. 1 bis Nr. 4 sind auf die Beteiligung des Grundwerkstoffes Stahl an der Korrosion zurückzuführen. Dies ist an den Eisengehalten in der Deckschicht zu erkennen, die bei den Werkstoffen Nr. 2, Nr. 3 und Nr. 4 bereits nach einer Versuchszeit von 24 Wochen deutlich ansteigen. Auch hier ist erkennbar, daß sich der Werkstoff Nr. 1 mit der normalen Verzinkung nach DIN 2444 etwas besser verhält als die Werkstoffe Nr. 2, Nr. 3 und Nr. 4.

Auch bei den Massenverlusten ist das andersartige Verhalten der Werkstoffe in der Versuchsstrecke Nr. 5 erkennbar. Wie aus Abbildung 8 und 9 zu ersehen ist, sind hier die Massenverluste der Werkstoffe Nr. 2, Nr. 3 und Nr. 4 nicht nur erheblich niedriger als in der Versuchsstrecke Nr. 4, auffällig ist auch, daß sie niedriger sind als die der Werkstoffe Nr. 1 und Nr. 5, die sich in der gleichen Größenordnung bewegen, wie bei Werkstoff Nr. 5 in nicht behandeltem Warmwasser, also ohne Angriff auf einen Stahluntergrund. Es hat hiernach den Anschein, als ob das Guldager-Verfahren im Hinblick auf eine Verringerung des Massenverlustes bei den Werkstoffen mit freiliegender Zink-Eisen-Legierungsphase besonders wirksam ist, bei den Werkstoffen Nr. 1 und Nr. 4 erst nach Abtrag der Reinzinkphasen wirksam wird und bei Reinzink in dieser Beziehung von geringerer Wirkung ist.

In Übereinstimmung mit dem Aussehen der Proben zeigen auch die Massenverlust-Zeit-Kurven, daß in den mit Phosphat behandelten Warmwasser-Versuchsstrecken Nr. 8 und Nr. 11

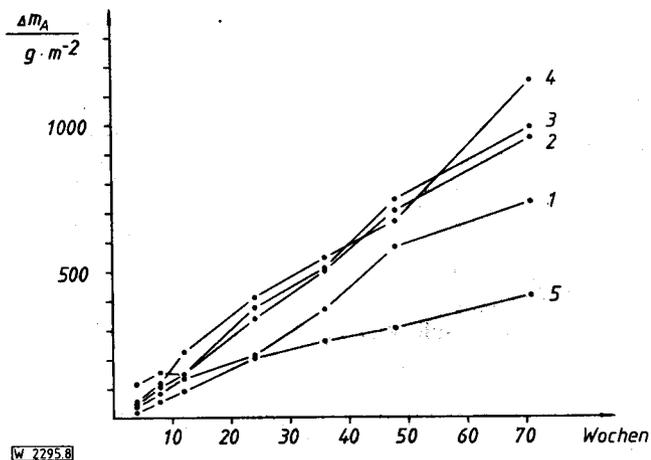


Abb. 8. Massenverluste in Versuchsstrecke Nr. 4  
Fig. 8. Mass-loss in experimental rig no 4

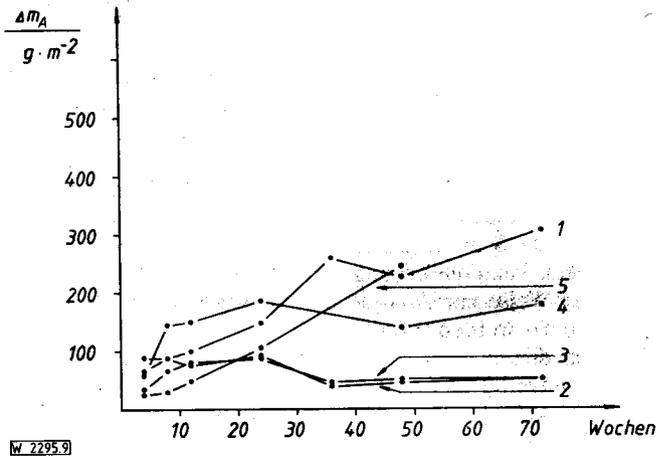


Abb. 9. Massenverluste in Versuchsstrecke Nr. 5  
Fig. 9. Mass-loss in experimental rig no 5

geringere Korrosionserscheinungen aufgetreten sind als in den Versuchsstrecken Nr. 3 und Nr. 4. Dies ist jedoch nicht ausschließlich auf die Phosphatzugabe zurückzuführen, sondern auch darauf, daß die Versuche mit den Versuchsstrecken Nr. 8 und Nr. 11 zeitlich nach den Versuchen mit den Versuchsstrecken Nr. 3 und Nr. 4 durchgeführt wurden. In diesem Zeitraum ist häufiger Wasser mit einem höheren pH-Wert vom Wasserwerk eingespeist worden. Der Vergleich mit den Massenverlusten der Werkstoffe Nr. 1, Nr. 3 und Nr. 5, die gleichzeitig in einem Kontrollversuch in den Versuchsstrecken Nr. 4 und Nr. 5 mitliefen, ist in Abbildung 10 dargestellt und ermöglicht die Beurteilung des tatsächlichen Einflusses der Phosphatzugabe auf den Massenverlust. Danach ist die Verringerung des Massenverlustes beim Werkstoff Nr. 3 durch Polyphosphat und etwas stärker durch Orthophosphat deutlich erkennbar. Bei den Werkstoffen Nr. 1 und Nr. 5 ist der Effekt weniger ausgeprägt. Auch hier ist jedoch erkennbar, daß die Wirkung von Orthophosphat in bezug auf den Massenverlust etwas besser ist als die von Polyphosphat.

Deutlicher als an den Massenverlusten ist das gegenüber Werkstoff Nr. 1 schlechtere Verhalten der Werkstoffe Nr. 2, Nr. 3 und Nr. 4 in den mit Phosphat behandelten Warmwasser-Versuchsstrecken Nr. 8 und Nr. 11 an den vom Kartenbereich ausgehenden Korrosionserscheinungen zu erkennen.

Erste Hinweise auf die Ursachen des unterschiedlichen Korrosionsverhaltens der Werkstoffe in den verschiedenen Warmwasserstrecken sind Abbildung 11 zu entnehmen. Die Veredelung des Freien Korrosionspotentials erfolgt beim Werkstoff Nr. 3 mit der an der Oberfläche liegenden Zink-Eisen-Legierungsphase sehr viel schneller als beim Werkstoff Nr. 1 mit der an der Oberfläche liegenden Reinzinkschicht. Auch das Ergebnis, wonach die Potentialveredelung stets in der Warmwasserstrecke Nr. 4 mit nicht behandeltem Wasser am stärksten ausgeprägt ist und hier auch die stärksten Korrosionserscheinungen aufgetreten sind, könnte die Ansicht bestätigen, daß tatsächlich das Ausmaß der Potentialveredelung die Korrosion bestimmt. Nicht in dieses Bild paßt jedoch das Ergebnis, wonach die Unterschiede des Potentials des Werkstoffes Nr. 3 in den Versuchsstrecken Nr. 5, Nr. 8 und Nr. 11 nicht nennenswert sind, während das Korrosionsverhalten in bezug auf die vom Spalt ausgehende Rostbildung und nach Abbildung 10 in bezug auf die Massenverluste recht unterschiedlich ist.

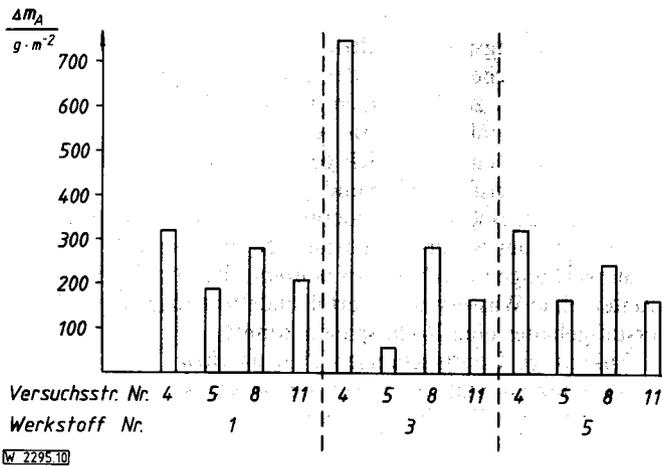


Abb. 10. Vergleich der Massenverluste nach 72 Wochen für die Werkstoffe Nr. 1, Nr. 3 und Nr. 5 in den Versuchsstrecken Nr. 4, Nr. 5, Nr. 8 und Nr. 11

Fig. 10. Comparison of mass-losses after 72 weeks for materials nos 1, 3 and 5 in the experimental rigs nos 4, 5, 8 and 11

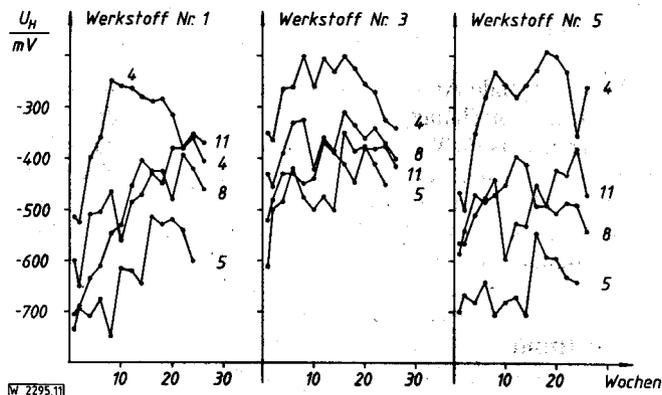


Abb. 11. Freie Korrosionspotentiale der Werkstoffe Nr. 1, Nr. 3 und Nr. 5 in den Versuchsstrecken Nr. 4, Nr. 5, Nr. 8 und Nr. 11

Fig. 11. Free corrosion potential of materials nos 1, 3 and 5 in the experimental rigs nos 4, 5, 8 and 11

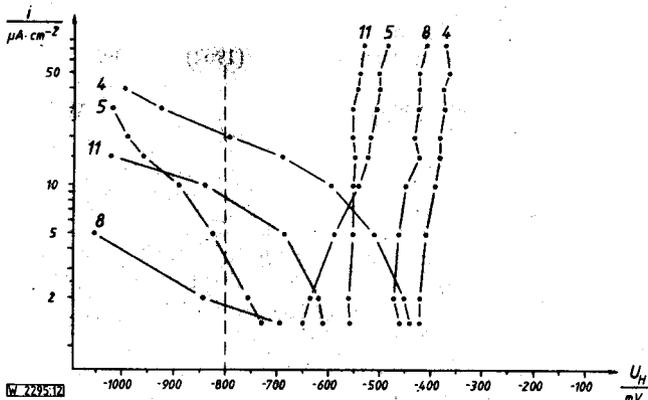


Abb. 12. Stromdichte-Potential-Kurven von Werkstoff Nr. 1 in den Versuchsstrecken Nr. 4, Nr. 5, Nr. 8 und Nr. 11 nach einer Versuchszeit von 4 Wochen

Fig. 12. Current density potential curves of material no 1 in the experimental rigs nos 4, 5, 8 and 11 after 4 weeks' test duration

Tatsächlich verständlich werden die Unterschiede im Korrosionsverhalten erst aufgrund der Stromdichte-Potential-Kurven. Abbildung 13 läßt deutlich erkennen, daß Werkstoff Nr. 3 in der Versuchsstrecke Nr. 5 mit der Guldager-Anlage ein grundlegend anderes Verhalten zeigt als in den Versuchsstrecken Nr. 4, Nr. 8 und Nr. 11. Der kathodische Zweig der Stromdichte-Potential-Kurve zeigt eine sehr starke Hemmung der kathodischen Teilreaktion in der Versuchsstrecke Nr. 5 an, während dies in den Versuchsstrecken Nr. 4, Nr. 8 und Nr. 11 nicht zu erkennen ist.

Die Abbildungen 12 und 14 zeigen, daß die kathodische Teilreaktion auch im Vergleich zu Werkstoff Nr. 1 mit der normalen Verzinkung nach DIN 2444 und zu Werkstoff Nr. 5 Reinzink bei Werkstoff Nr. 3 mit den an der Oberfläche befindlichen Zink-Eisen-Legierungsphasen deutlich weniger gehemmt ist. Bei Ausbildung eines Korrosionselementes mit Zink, das z. B. in einem Spaltbereich bei etwa  $-800$  mV anodisch aufgelöst wird, kann die kathodisch wirksame Oberfläche des Werkstoffes Nr. 3 in den Versuchsstrecken Nr. 4, Nr. 8 und Nr. 11 einen deutlich größeren Elementstrom liefern als die Oberfläche von Werkstoff Nr. 1 oder Werkstoff Nr. 5. Die Verhältnisse bei der Ausbildung eines derartigen Korrosionselementes sind in den Abbildungen 12 bis 14 durch die gestrichelte Linie bei  $-800$  mV deutlich gemacht. Der bei diesem Potential aus den Stromdichte-Potential-Kurven zu entnehmende Wert für die kathodische Stromdichte kann als Kennwert für die Gefährdung durch örtliche Korrosion verwendet werden. In bester Übereinstimmung mit dem Aussehen der Proben und den festgestellten Massenverlusten erklären diese Werte das, gegenüber den Werkstoffen mit modifizierter Verzinkungsschicht, bessere Verhalten der normalen Feuerverzinkung im Hinblick auf die gefährliche örtliche Korrosion. Auch die unterschiedliche Wirksamkeit der Verfahren zur Wasserbehandlung wird anhand dieser Werte verständlich. Während die Wasserbehandlung nach dem Guldager-Verfahren eine Hemmung der kathodischen Teilreaktion sowohl bei Reinzink als auch noch besser bei den Zink-Eisen-Legierungsphasen bewirkt, sind die Phosphate nur bei Reinzink wirksam.

Hinsichtlich der Wirksamkeit der unterschiedlichen Phosphate ist nach den erhaltenen Ergebnissen davon auszugehen, daß das Polyphosphat zur Vermeidung von örtlicher Korrosion bei verzinktem Stahl etwas besser wirksam ist als das Orthophosphat.

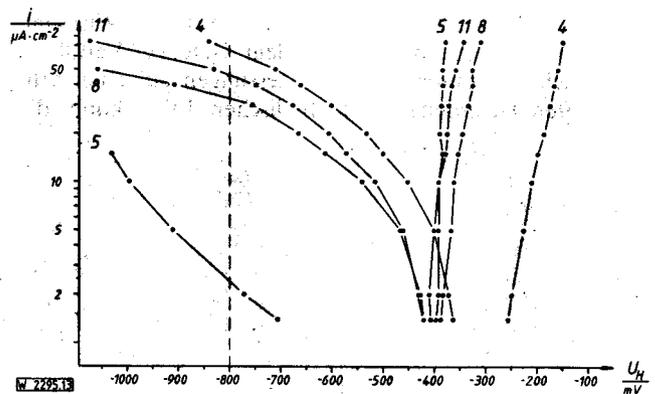


Abb. 13. Stromdichte-Potential-Kurven von Werkstoff Nr. 3 in den Warmwasser-Versuchsstrecken Nr. 4, Nr. 5, Nr. 8 und Nr. 11 nach einer Versuchszeit von 4 Wochen

Fig. 13. Current density potential curves of material no 3 in the experimental warm water rigs nos 4, 5, 8 and 11 after 4 weeks' test duration

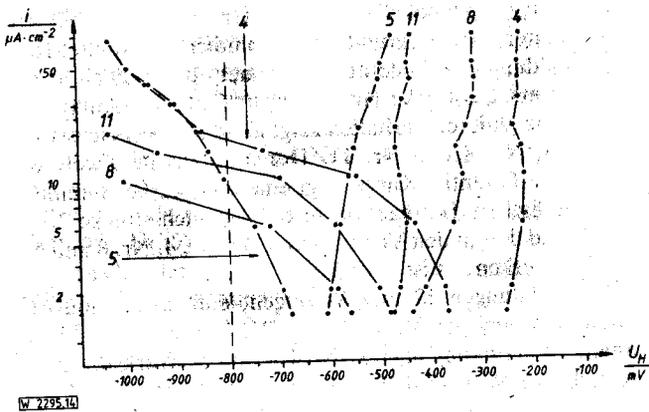


Abb. 14. Stromdichte-Potential-Kurven von Werkstoff Nr. 5 in den Warmwasser-Versuchsstrecken Nr. 4, Nr. 5, Nr. 8 und Nr. 11 nach einer Versuchszeit von 4 Wochen

Fig. 14. Current density potential curves of material no 5 in the experimental warm water rigs nos 4, 5, 8 and 11 after 4 weeks' test duration

Der Befund, wonach generell die kathodische Teilreaktion an der Zink-Eisen-Legierungsphase weniger gehemmt ist, deutet im übrigen auch die von Stichel [4] mitgeteilten Ergebnisse, wonach bei seinen Versuchen örtliche Korrosion erst nach Abzehrung der Reinzinkschicht aufgetreten ist. Formal kann dieser Effekt mit dem verglichen werden, mit dem Kaesche [5] die Wirkung der sog. „Kupfer-Zink-Mischinstallation“ gedeutet hat.

#### 4 Schlußfolgerungen

Aus den erhaltenen Ergebnissen kann gefolgert werden, daß die untersuchten modifizierten Verzinkungsschichten, die verhältnismäßig einfach herzustellen wären, kein besseres, sondern vor allem im Warmwasserbereich ein deutlich schlechteres Korrosionsverhalten aufweisen, als die Verzinkungsschicht nach DIN 2444, deren Korrosionsverhalten bei Wassertemperaturen um 60 °C wegen der ausgeprägten Neigung zu örtlicher Korrosion jedoch ebenfalls als unbefriedigend anzusehen ist.

Bei den Verfahren zur chemischen Wasserbehandlung ist davon auszugehen, daß die kathodische Wirksamkeit der Verzinkungsschicht nach DIN 2444 zwar deutlich verringert werden kann, daß die Wirksamkeit bei freiliegenden Zink-Eisen-Legierungsphasen jedoch nicht ausreichend ist. Die Wirksamkeit der Wasserbehandlung nach dem Guldager-Verfahren beruht nach den durchgeführten Messungen auf einer sehr ausgeprägten Hemmung der kathodischen Teilreaktion, die

nicht nur bei Reinzink, sondern vor allem auch bei den Zink-Eisen-Legierungsphasen auftritt.

Die eigentliche Ursache der Hemmung der kathodischen Teilreaktion ist zunächst noch nicht geklärt. Es ist denkbar, daß die unter Einlagerung von Aluminiumhydroxid gebildeten Deckschichten eine erheblich geringere Leitfähigkeit aufweisen als die sonst überwiegend aus halbleitendem Zinkoxid gebildete Deckschicht. Andererseits deuten orientierende Messungen der Sauerstoffzehrung, die nach Abschluß dieser Untersuchungen durchgeführt wurden, darauf hin, daß die in Zeiten ohne Wasserwechsel erfolgende Verringerung des Sauerstoffgehaltes eine Rolle spielen könnte.

Zukünftige Untersuchungen über das Korrosionsverhalten von verzinktem Stahl in erwärmtem Wasser sollten davon ausgehen, daß die Neigung für örtliche Korrosion nicht so sehr durch das Ausmaß der Potentialveredelung bestimmt wird, sondern durch die aus dem Verlauf der kathodischen Stromdichte-Potential-Kurve zu ersehende Eigenschaft, als Kathode in einem Korrosionselement mit einem anodischen Bereich, z. B. in einem Spalt oder unter einer Ablagerung zu wirken. Die Möglichkeit für örtliche Korrosion kann zuverlässig nur dann unterbunden werden, wenn es gelingt, die kathodische Teilreaktion entsprechend stark zu hemmen. Dies erscheint sowohl durch Änderungen am Werkstoff als auch durch Änderungen am Wasser möglich. Welcher Weg letztlich erfolgreicher sein wird, kann heute noch nicht beurteilt werden.

Die vorliegende Arbeit wurde von der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsgemeinschaften (AIF) aus Mitteln des Bundesministers für Wirtschaft (BMWi) und von der Europäischen Gemeinschaft für Kohle und Stahl gefördert. Die administrative Betreuung erfolgte durch den Gemeinschaftsausschuß Verzinken e. V. (GAV) und durch den Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh).

#### 5 Schrifttum

1. C.-L. Kruse: Werkst. Korros. 26 (1975) 454-460.
2. C.-L. Kruse: Korrosion feuerverzinkter Stahlrohre; Bericht über das Forschungsvorhaben Nr. 6210.KB/1/101, Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Technische Forschung Stahl EUR 7742.
3. C.-L. Kruse: Korrosionsverhalten von Zink und feuerverzinktem Stahl in kaltem und erwärmtem Trinkwasser unter besonderer Berücksichtigung des Transportes in Rohrleitungen; Dissertation Technische Universität München 1983.
4. W. Stichel: Werkst. Korros. 26 (1975) 258-269.
5. H. Kaesche: Heiz.-Lüft.-Haustechnik 13 (1962) 332-339.

(Eingegangen: 04. 07. 1983)

W 2295