

J. Rückert und D. Stürzbecher

Langzeitverhalten feuerverzinkter Stahlrohre in Trinkwasser unterschiedlichen pH-Wertes und unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeit

**Long term performance of galvanized steel tubes in drinking water with different
pH-value and flow velocity**

„Werkstoffe und Korrosion“ 39 (1), S. 7–17 (1988)

Bericht Nr. 105
des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V.

Langzeitverhalten feuerverzinkter Stahlrohre in Trinkwasser unterschiedlichen pH-Wertes und unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeit

Long term performance of galvanized steel tubes in drinking water with different pH-value and flow velocity

J. Rückert** und D. Stürzbecher*

Herrn Professor Dr. G. W. Becker zum 60. Geburtstag gewidmet

10jährige Dauerversuche an verzinkten Stahlrohren in Berliner Leitungswasser ergaben, daß ein beeinträchtigungsfreier Betrieb nur so lange gewährleistet ist, wie sich metallisches Zink auf der Rohrwand befindet. Der zeitliche Verlauf des Zinkabtrags ist durch stetig abnehmende differentielle Korrosionsgeschwindigkeiten gekennzeichnet und läßt sich durch eine logarithmische Funktion des Typs

$$m = a \cdot \ln(bt + 1)$$

darstellen, die eine starke pH-Abhängigkeit aufweist. Der typische Verlauf der logarithmischen Beziehung in Verbindung mit der pH-Abhängigkeit hat zur Folge, daß mit geringer pH-Anhebung eine überproportionale Verlängerung der Lebensdauer der metallischen Zinkschicht erreicht werden kann. Eine pH-Absenkung um eine halbe Einheit auf 7 führt zu vollständigem Zinkabtrag bereits nach ca. 2 Jahren, während bei einer gleichartigen Erhöhung auf pH = 8 nach 10 Jahren noch Restzinkschichten von 25–40 µm vorhanden sind, die einen weiteren jahrzehntelangen, ungestörten Betrieb erwarten lassen.

A 10 years' test program on galvanized steel tubes exposed to Berlin drinking water produced evidence that an undisturbed operation can only be guaranteed as long as the inner surface of the tubes is coated by metallic zinc. The zinc loss with time strongly depends on the pH-value and can be expressed by the mathematical equation

$$m = a \cdot \ln(bt + 1).$$

Due to the typical shape of the logarithmical function and its dependence on the pH-value a small increase of pH-value leads to an overproportional increase in life-time of the zinc coating. pH = 7 leads to a total zinc loss within two years, whereas in the case of pH = 8 a zinc coating of 25–40 µm is still present after 10 years' time.

1 Einführung

In einer zurückliegenden Arbeit [1] ist in Berliner Leitungswasser unter Dauerdurchflußbedingungen der Einfluß von

pH-Wert, Strömungsgeschwindigkeit und Sauerstoffgehalt auf Zinkabtrag und Deckschichtbildung verzinkter Stahlrohre untersucht worden. Die Untersuchungen erstreckten sich über einen Zeitraum von etwa 28 Monaten in der Erwartung, einen stationären, aussagefähigen Zustand hinsichtlich des weiteren Korrosionsablaufs und der Lebenserwartung der Rohre zu erreichen. Da sich ein solcher Extrapolationsfähiger Endzustand nur in Einzelfällen eingestellt hatte, wurden die Versu-

* Dr.-Ing. J. Rückert, Dipl.-Ing. D. Stürzbecher, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Fachgruppe 1.3: Korrosion und Korrosionsschutz, Unter den Eichen 87, D-1000 Berlin 45.

che in eingeschränktem Umfang bis zu 10 Jahren fortgesetzt. Als wesentliches praxisrelevantes Ergebnis der damaligen Untersuchungen wurde festgestellt, daß von den drei variierten Angriffsparametern für das Langzeitverhalten verzinkter Rohre hauptsächlich der pH-Wert und die Strömungsgeschwindigkeit verantwortlich sind. Dieser Sachverhalt steht in Übereinstimmung mit den Angaben verschiedener anderer Autoren [2-6].

Ein gegenüber dem Ausgangs-pH-Wert des Berliner Wassers von etwa 7,5 um eine halbe Einheit auf 7,0 abgesenkter pH-Wert führte zu vollständigem Zinkabtrag bereits nach 18 Monaten und zu Deckschichten, deren äußeres Erscheinungsbild entweder durch eine lockere, blättrig-spröde Struktur oder örtlich blasenartigen Rost gekennzeichnet war. Im Ausgangswasser und im Wasser, dessen pH-Wert um eine halbe Einheit auf 8,0 erhöht war, lagen dagegen nach 28 Monaten dichte, festhaftende Deckschichten bei noch in gleichmäßiger Schicht vorhandenem metallischem Zink vor.

Massenverlust/Zeitkurven, die bis zu einem Zeitraum von 18 Monaten aufgenommen wurden, zeigten im wesentlichen für alle Angriffsbedingungen einen grundsätzlich gleichen Verlaufstyp, bei dem nach anfänglich stärkerem Massenverlust eine laufende Abflachung entsprechend einem ständigen Rückgang der differentiellen Korrosionsgeschwindigkeit bis zu einer vernachlässigbaren Größenordnung stattfindet. Auf den Kurvenverlauf wirkte sich der pH-Wert in der Weise aus, daß sinkender pH-Wert zu einer steileren Anfangssteigung und zu einem auf höherem Niveau des absoluten Massenverlustes liegendem Bereich der drastisch verminderten Abtragsrate führte. Ein tendentiell gleicher Einfluß war durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit gegeben. Dieser Effekt des ständigen Rückganges der Korrosionsgeschwindigkeit ließ eine Fortsetzung der Versuche sinnvoll und aufschlußreich erscheinen, da erwartet werden konnte, daß bei Rohren, die nach der ursprünglichen Versuchsdauer von 28 Monaten noch metallische Zinkschichten aufwiesen, nur ein geringer weiterer Zinkabtrag auftreten würde.

2 Versuchsdurchführung, Betriebsbedingungen, Versuchsmaterial, Auswertungsprogramm

Für die Langzeitversuche wurden 9 der ursprünglich 27 Versuchsstrecken weiter betrieben und als wasserseitige Einflußgrößen die pH-Wert- und Strömungsgeschwindigkeitsvariationen mit je 3 Werten beibehalten. Der Sauerstoffgehalt entsprach dem Anlieferungszustand ($6-8 \text{ g/m}^3$) und wurde nicht mehr verändert. In Analogie zu der ursprünglichen Arbeit [1] wurde die Bezeichnung der Versuchswässer bzw. Angriffsbedingungen in der 3er-Zahlengruppierung weiterverwendet:

	x	y	z
pH-Wert	Sauerstoffgehalt [g/m ³]	Strömungsgeschwindigkeit [m/sec]	
1 \triangleq 8	1 \triangleq 6-8*	1 \triangleq 0,3	
2 \triangleq 7,5*	2 \triangleq 2	2 \triangleq 0,1	
3 \triangleq 7	3 \triangleq 0,5	3 \triangleq 0,03	

Wegen des Fortfalls der Sauerstoffvariante ergeben sich daraus die Kombinationen:

$$x \ 1 \ z$$

* Ausgangswerte des Berliner Trinkwassers, langjährige Durchschnittsanalyse in Tabelle 1.

Tabelle 1. Langjährige Durchschnittsanalyse des Berliner Leitungswassers

Table 1. Average analysis of Berlin drinking water during the test period

pH-Wert	7,5		
K _S 4,3	3,7	mol	· m ⁻³
K _B 8,2	0,27	mol	· m ⁻³
K 20 °C	69	mS	· m ⁻¹
Ca ²⁺	2,3	mol	· m ⁻³
Mg ²⁺	0,4	mol	· m ⁻³
Na ⁺	1,7	mol	· m ⁻³
NO ₃ ⁻	0,04	mol	· m ⁻³
Cl ⁻	1,8	mol	· m ⁻³
SO ₄ ²⁻	0,7	mol	· m ⁻³
P _{ges}	0,5	mmol	· m ⁻³
org. C	2,5	g	· m ⁻³
O ₂	6-8	g	· m ⁻³

Werkstoffseitig stand jeweils ein etwa 90 cm langes, normverzinktes (DIN 2444) ½"-Rohr für die endgültige Auswertung zur Verfügung. Massenverlust/Zeit-Beziehungen an 15 cm langen Rohrabschnitten konnten lediglich in den Wässern 111, 211 und 311 verfolgt werden, da wegen der zunächst nur für 18 Monate vorgesehenen Versuchsdauer sämtliche anderen Massenverlustproben verbraucht waren. In diesen drei Wässern wurden Massenverlust/Zeit-Verläufe aus insgesamt 15 Wertepaaren bestimmt, wobei 12 Wertepaare den Zeitraum von 0,5 bis 28 Tagen umfaßten; die letzten drei Massenverlustmessungen erfolgten nach 2, 3 und 8,5 Jahren. Neben den Massenverlustbestimmungen in den drei genannten Wässern erstreckte sich die Auswertung auf die visuelle Beurteilung und Dokumentation der Rohrrinnenoberflächen, die metallografische Untersuchung im Hinblick auf vorhandene Restzinkauflage und Korrosionsangriff der eigentlichen Rohrwandung sowie auf die rasterelektronenmikroskopische Bestimmung der Elementverteilung in den Deckschichten aller neun Rohre. Alle Auswertungen erfolgten insbesondere unter dem Gesichtspunkt der zeitlichen Veränderungen zwischen 2,5 und 10 Jahren.

Eine ergänzende, mathematisch-statistische Auswertung betraf die Massenverlust/Zeit-Gesetzmäßigkeiten der 15 cm langen Rohrabschnitte.

3 Versuchsergebnisse

3.1 Massenverlustbestimmungen

In Abb. 1 ist der Massenverlust/Zeitverlauf bis zu 8,5 Jahren der Rohrabschnitte in Wässern mit pH = 8, pH = 7,5 und pH = 7 bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,3 m/s dargestellt (Versuchsparameter 111, 211, 311). Deutlich erkennbar ist, daß in den letzten 5-6 Jahren nur noch geringfügige Erhöhungen der Massenverluste aufgetreten sind. Entsprechend niedrig liegen demzufolge die Korrosionsgeschwindigkeiten. Die Endwerte der Massenverluste betragen 840, 700 und 420 g/m² für die pH-Werte 7, 7,5 und 8. Bei Ausgangszinkschichtdicken von 500-700 g/m² erwartet man für pH = 7 und 7,5 eine zinkfreie Rohroberfläche, für pH = 8 dagegen das Vorhandensein einer restlichen Zinkauflage.

3.2 Rohrrinnenoberflächen

Abb. 2 gibt nach pH-Wert und Strömungsgeschwindigkeit aufgliedert einen Gesamtüberblick der Innenoberflächen

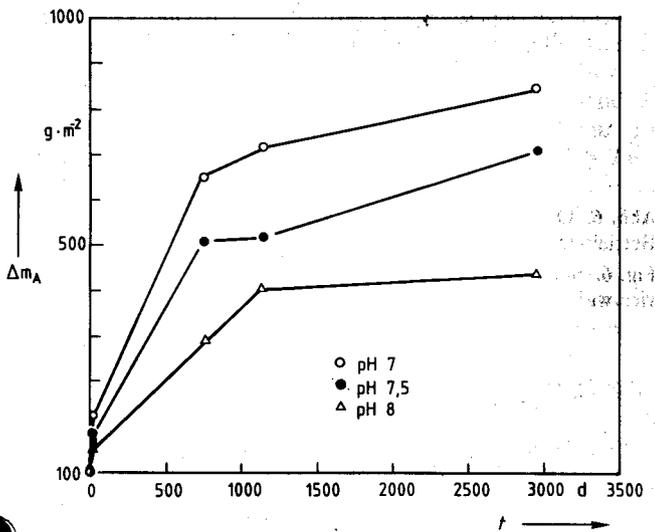


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf des flächenbezogenen Massenverlustes verzinkter Stahlrohre in Abhängigkeit vom pH-Wert ($v = 0,3 \text{ m/s}$)
 Fig. 1. Mass loss per unit area of galvanized steel tubes as a function of time with respect to pH-value ($v = 0.3 \text{ m/s}$)

der aufgetrennten neun Rohre nach 10jähriger Versuchszeit. Der hohe und der niedrige pH-Wert liefern im wesentlichen einheitliche, von der Strömungsgeschwindigkeit nicht merkbar beeinflusste Oberflächenstrukturen. Wasser von pH = 7 führt zu dunkelbraunen Rohrrinnenbelägen, die stark mit Rostpusteln durchsetzt sind. In Wasser mit pH = 8 finden sich dagegen glatte, festhaftende, hellockerfarbene Deckschichten, die frei von Oberflächenstörungen sind. Im Ausgangswasser mit pH = 7,5 treten in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit Übergangsformen auf. Das Rohr mit der niedrigeren Strömungsgeschwindigkeit (213) entspricht im Aussehen den Rohren aus dem Wasser mit pH = 8 (11z), während die höheren Strömungsgeschwindigkeiten (211, 212) zu dunkelbraunen Deckschichten ähnlich pH = 7 geführt haben. Vereinzelt treten hier bereits Rostpusteln auf. Anhand von Aussehen und Färbung der Rohrrinnenbeläge kann auf das Fehlen oder Vorhandensein metallischen Restzinks geschlossen werden. Helle Ockerfärbung ist ein Indikator für weiterhin vorhandene metallische Zinkschichten, während Dunkelbraunfärbung auf vollständigen Zinkabtrag hinweist. Die Abbildungen 3-5 zei-

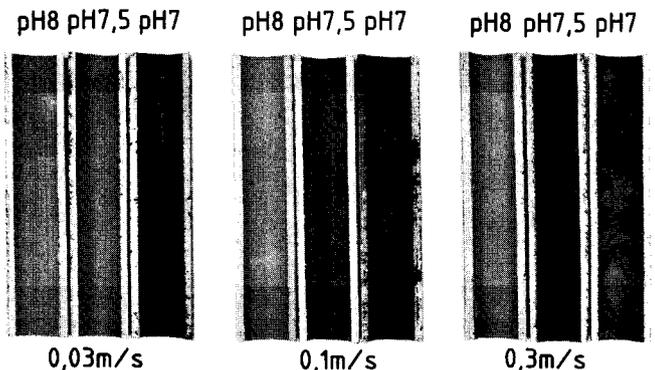
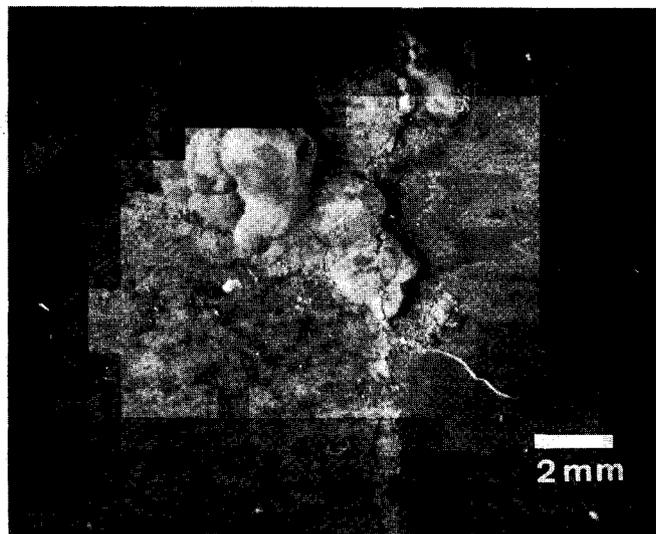
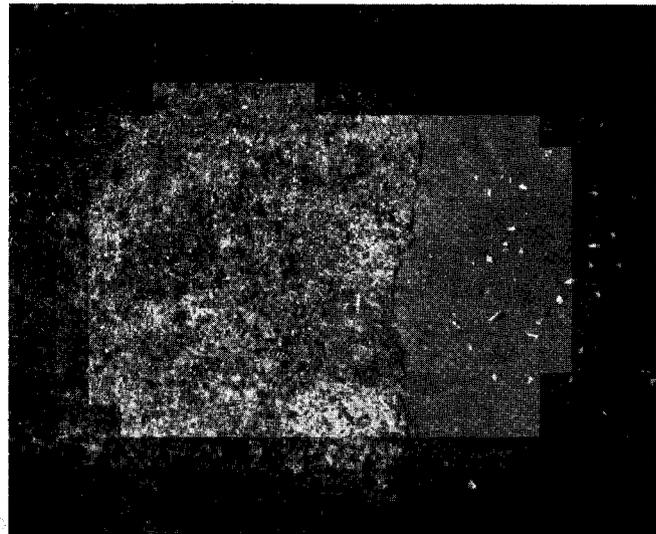
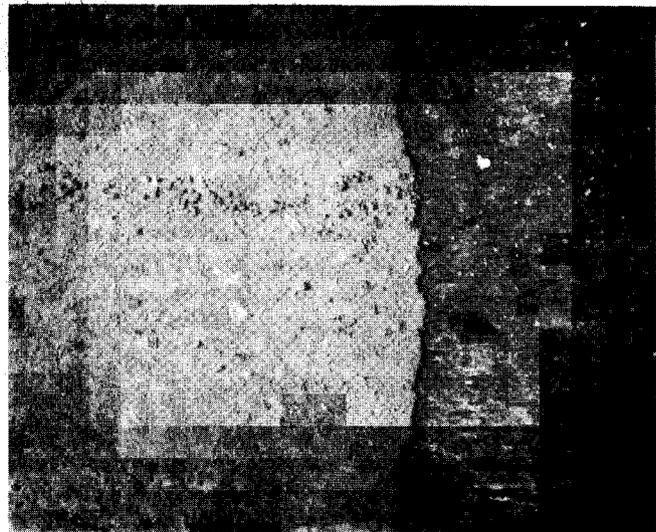


Abb. 2. Typisches Erscheinungsbild der Innenoberfläche verzinkter Stahlrohre nach 10jähriger Betriebszeit in Abhängigkeit von pH-Wert und Strömungsgeschwindigkeit
 Fig. 2. Characteristic appearance of inner surfaces of galvanized steel tubes after 10 years of service with respect to pH-value and flow velocity

Abb. 3-5. Deckschichten nach 10jähriger Betriebszeit in Abhängigkeit vom pH-Wert ($v = 0,3 \text{ m/s}$), rechte Seite gebeizt (Abb. 3.: pH = 8, Wasser 111, Abb. 4.: pH = 7,5, Wasser 211, Abb. 5.: pH = 7,0, Wasser 311)
 Fig. 3-5. Surface layers after 10 years of service with respect to pH-value ($v = 0.3 \text{ m/s}$), right side pickled

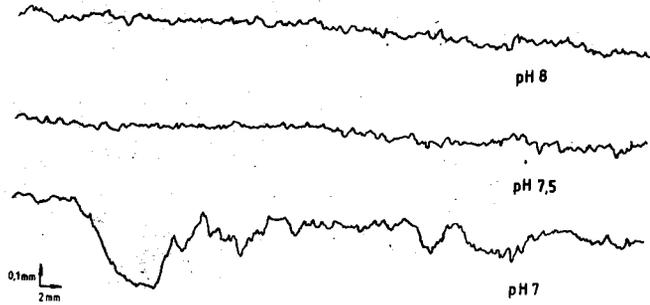


Abb. 6. Oberflächenprofile verzinkter Stahlrohre nach 10jähriger Betriebszeit in Abhängigkeit vom pH-Wert ($v = 0,3 \text{ m/s}$)
 Fig. 6. Surface profiles of galvanized steel tubes after 10 years of service with respect to pH-value ($v = 0.3 \text{ m/s}$)

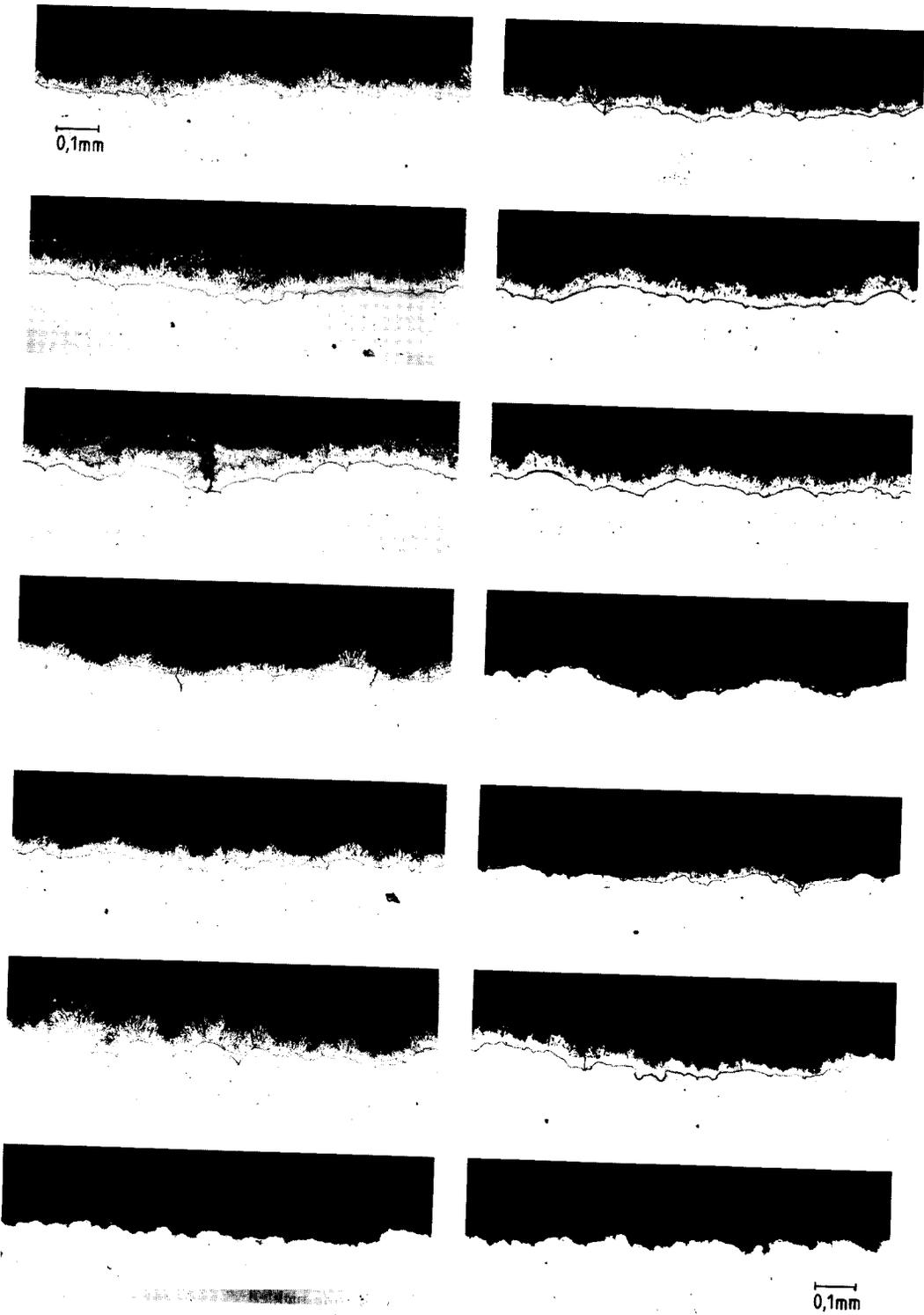


Abb. 7-13. Vergleich der Restzinkauflage nach 2,5 (links) und 10jähriger (rechts) Betriebszeit in Abhängigkeit von pH-Wert und Strömungsgeschwindigkeit
 (Abb. 7.: Wasser 11
 Abb. 8.: Wasser 11
 Abb. 9.: Wasser 11
 Abb. 10.: Wasser 21
 Abb. 11.: Wasser 21
 Abb. 12.: Wasser 21
 Abb. 13.: Wasser 31)
 Fig. 7-13. Comparison of the remained zinc coating after 2.5 and 10 years of service with respect to pH-value and flow velocity

gen in etwa 5facher Vergrößerung die typischen Merkmale der gebildeten Deckschichten, wobei jeweils ein Teilbereich des Rohres bis auf den metallischen Untergrund abgebeizt ist.

Gegenüber dem Erscheinungsbild und dem Zustand der Rohriinnenoberflächen nach 28 Monaten haben sich nur insoweit Veränderungen ergeben, als im Wasser mit $\text{pH} = 7$ eine Zunahme der Rostpustelbildung und im Ausgangswasser mit den beiden höheren Strömungsgeschwindigkeiten eine Dunkelbraunfärbung der Deckschichten unter vereinzelter Rostpustelbildung stattgefunden hat.

Zur Charakterisierung der Form des Korrosionsangriffs wurden Profile von gebeizten Rohriinnenoberflächen aufgenommen (Abb. 6). Während in den Wässern mit $\text{pH} = 7,5$ und $\text{pH} = 8$ bisher ein hauptsächlich gleichmäßiger Angriff erfolgte, zeigte sich bei vermindertem pH -Wert unter Rostblasen Muldenkorrosion mit maximaler Tiefe von 0,4 mm.

3.3 Metallografische Untersuchungen

Anhand von Schlibfbildern ergeben sich die folgenden Verhältnisse hinsichtlich vorhandener Restzinkschichten:

In allen alkalisierten Wässern ($\text{pH} = 8$) und im Ausgangswasser ($\text{pH} = 7,5$) mit geringer Strömungsgeschwindigkeit (0,03 m/s) finden sich weiterhin gleichmäßig deckende Schichten aus Eisen/Zink-Legierungsphase. Die an verschiedenen Stellen gemessenen Schichtdicken betragen zwischen

25 und 35 μm	für Wasser	111
35 und 40 μm	für Wasser	112
35 und 40 μm	für Wasser	113
30 und 35 μm	für Wasser	213

Bei Ausgangszinkschichtdicken zwischen 70 und 100 μm ist demnach nach 10jährigem Dauerbetrieb noch etwa ein Drittel des ursprünglichen Zinks erhalten geblieben. Weiterhin läßt der Vergleich mit Schlibfbildern nach 2,5 Jahren den geringen Fortgang der Zinkkorrosion während der vergangenen 7-8 Jahre in den genannten Fällen erkennen (Abb. 7, 8, 9, 12). In den Wässern mit Ausgangs-pH-Wert und den beiden höheren Strömungsgeschwindigkeiten (211, 212) ist das metallische Zink bis auf wenige inselförmige Reste abgetragen. Der Unterschied zum Zustand nach 2,5 Jahren mit seinerzeit noch vorhandener gleichmäßiger Restzinkschicht ist deutlich (Abb. 10, 11), bedeutet aber dennoch nur einen verhältnismäßig geringen Zinkabtrag in den letzten 7-8 Jahren. Rohre aus den Wässern mit vermindertem pH -Wert (312), die schon nach 18 Monaten kein Zink mehr aufwiesen, zeigen allenfalls im Vergleich einen fortgeschrittenen Korrosionsangriff der Rohrwand nach 10 Jahren (Abb. 13).

Die metallografischen Befunde stehen in guter Übereinstimmung mit dem bereits aus Färbung und Morphologie der Rohriinnenoberflächen abgeleiteten Aussagen zum Erhaltungszustand der Zinkschichten, insbesondere jedoch zu den Massenverlustkurven nach Abb. 1. Bei dem Wasser 111 liegen die Massenverlustendwerte noch deutlich unterhalb der ursprünglichen Zinkauflage von 500-700 g/m^2 - demzufolge wird eine Restzinkschicht erwartet und auch beobachtet. In Wasser 211 durchschreitet die Massenverlust/Zeitkurve zwischen 2 und 8,5 Jahren den Wert der Zinkauflage - größere zusammenhängende Zinkmengen sind nicht mehr vorhanden. Naturgemäß wird im Wasser 311, bei dem der Massenverlust bereits nach etwa 2 Jahren den Wert von 700 g/m^2 übersteigt, kein metallisches Zink mehr festgestellt.

3.4 Mikrosondenuntersuchungen

Zur näheren Charakterisierung der Deckschichten, d.h. zur Beschreibung der Verteilung der an ihrem Aufbau beteiligten Elemente wurden Untersuchungen mit der Mikrosonde durchgeführt.

Anmerkungen:

Bei der Präparation der Deckschichten im metallografischen Schlibf treten häufig durch Schrumpfen des Einbettmittels Trennungsrisse in der Deckschicht oder Spalten zwischen Einbettung und Deckschicht auf.

Die untersuchten Elemente werden in den Mikrosondenaufnahmen hell abgebildet. Über die zugehörigen Verbindungen lassen sich keine Angaben machen. Auch ist wegen der unterschiedlichen Aufnahmebedingungen für die einzelnen Proben und wegen der Wechselwirkungen der Elemente untereinander ein Rückschluß auf Massenanteile nicht möglich. Innerhalb einer Aufnahme ist lediglich das Vorhandensein und der Verteilungsgradient des abgebildeten Elementes feststellbar. Zur Verringerung der Schrumpfung enthält das Einbettmittel einen silikatischen Füllstoff, dessen starke Siliziumreflexe nicht zur Deckschicht gehören. Jede Aufnahme weist zum Größenvergleich eine 10 μm -Strichmarkierung auf.

Die Deckschichten aus den Wässern mit $\text{pH} = 8$ (111, 112, 113) und aus dem Ausgangswasser mit niedriger Strömungsgeschwindigkeit (213) zeigen untereinander im wesentlichen den gleichen Aufbau. Aus der zugehörigen Bildserie (Abb. 14) entnimmt man zunächst anhand des Probenbildes - ähnlich dem metallografischen Schlibf - das Vorhandensein von metallischer Eisen/Zinklegierungsphase in gleichmäßig deckender Schicht. An der Deckschichtbildung selbst ist Eisen nicht wesentlich beteiligt. Allenfalls ist eine Anreicherung an der wasserseitigen Deckschichtgrenze zu beobachten. Zink dagegen findet sich weitgehend homogen verteilt in den Korrosionsprodukten, deren Ort zusätzlich durch Sauerstoff markiert ist. Die Elemente Calcium, Silizium und Phosphor sind im gesamten Deckschichtbereich nahezu gleichmäßig vorhanden. Chlor ist bevorzugt an der Korrosionsfront im Inneren angereichert, während Schwefel eine gleichmäßigere Verteilung in der gesamten Deckschicht aufweist. Unterschiede zu der in [1] dokumentierten Elementverteilung nach kürzeren Versuchszeiten liegen in dem stärkeren Eindringen von Calcium, Silizium und Phosphor in die Deckschicht. Diese Elemente waren nach 2,5 Jahren lediglich in einer deutlich abgehobenen wasserseitig-äußeren Schicht vorhanden. Ebenso ist die früher beobachtete Anreicherung von Schwefel an der inneren Phasengrenze Zink/Deckschicht einer sich über die gesamte Deckschicht erstreckenden Verteilung gewichen.

Die Verhältnisse im Ausgangswasser mit $\text{pH} = 7,5$ und den beiden höheren Strömungsgeschwindigkeiten (Anlagen 211, 212) unterscheiden sich - bis auf die metallische Restzinkschicht - nur wenig von denen im alkalisierten Wasser. Die Bildserie (Abb. 15) zeigt, daß bei nur noch in Resten vorhandener Eisen/Zink-Legierungsphase die Deckschichten ebenfalls in gleichmäßig hoher Konzentration Zink enthalten. Zusätzlich ist jedoch in größerem Umfang Eisen vertreten, wie die etwa gleichen Eisenintensitäten in Legierungsphase und Korrosionsprodukten ausweisen. Die Elemente Calcium, Silizium, Phosphor und Schwefel sind weitgehend über das gesamte Deckschichtvolumen verbreitet. Erkennbare Veränderungen gegenüber dem Schichtaufbau nach 2,5 Jahren bestehen nur in einer Zunahme des Eisengehaltes - ein Vorgang, der auch durch die zunehmende Braunfärbung der Rohriinnenoberflächen anschaulich gemacht ist.

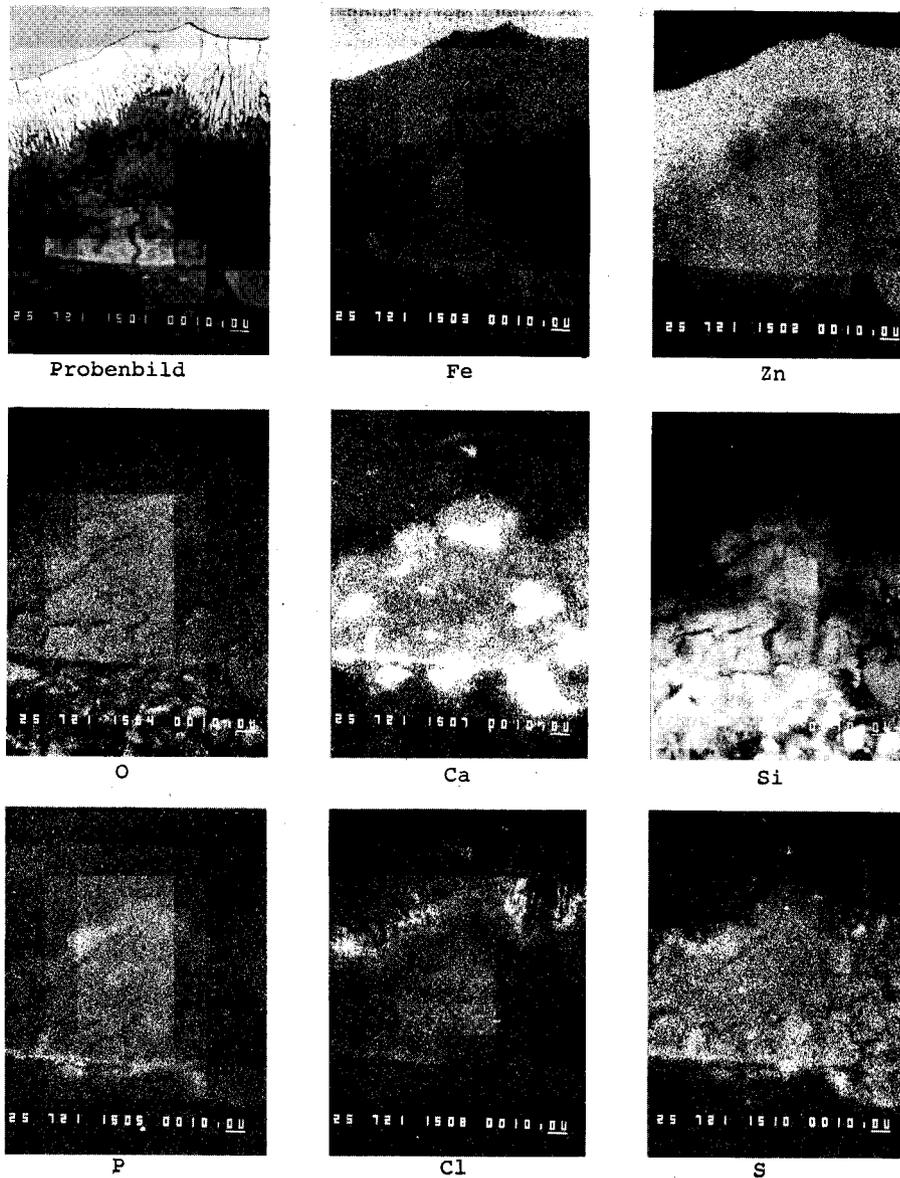


Abb. 14. Elementverteilung in der Deckschicht nach 10jähriger Betriebszeit, pH = 8, $v = 0,3$ m/s (Wasser 111)

Fig. 14. Element distribution in surface layer after 10 years of service in water 111 (pH = 8, $v = 0.3$ m/s)

Für die Anfertigung der Bildserie in Abb. 16 mit angesäuertem Wasser (pH = 7) wurde eine Stelle ausgewählt, die frei von den hier bereits häufig auftretenden Rostpusteln war und somit einen Bereich noch kompakter Deckschicht wiedergibt. Das Probenbild zeigt deutlich erkennbar die ursprüngliche, stenglige Struktur der Eisen/Zink-Legierungsphase; die Deckschicht besteht jedoch gleichmäßig und überwiegend aus Calcium- und Eisenverbindungen. Zink ist nur noch in Resten mit zur Wasserseite hin abnehmender Konzentration in den Korrosionsprodukten vorhanden. Die weiteren Elemente Silizium, Phosphor und Schwefel sind wiederum annähernd homogen in die Deckschicht eingebaut. Die merkbaren Unterschiede gegenüber dem Zustand nach 2,5 Jahren liegen in einer weiteren Abnahme der Zinkanteile und in einer Zunahme des Eisengehaltes.

4 Erörterung der Ergebnisse

Aus den Mikrosondenuntersuchungen nach 10 Jahren und zu früheren Zeiten und aus Deckschichtanalysen geht hervor,

daß in allen Wässern Deckschichtaufbau und zeitliche Veränderung qualitativ nach einem gleichartigen Mechanismus ablaufen. Wasser- und Betriebsparameter nehmen dabei starken Einfluß auf die Geschwindigkeit der Deckschichtentwicklung. Zunächst werden aus dem metallischen Zink Deckschichten aus karbonatischen Zinkverbindungen gebildet, die nur in geringem Maße einer Auflösung im Wasser unterliegen. Die Deckschichten enthalten lediglich 15–25% des ursprünglichen, metallischen Zinks. Die durch den Korrosionsprozeß gelieferten, darüber hinausgehenden Zinkionen reichen aus, eine dem Löslichkeitsprodukt der Zinkverbindungen entsprechende Zinkionenkonzentration in den Deckschichtporen zu gewährleisten. Dem Deckschichtwachstum überlagert, findet ein wasserseitiger Einbau von Verbindungen der Wasserinhaltsstoffe Calcium, Silicium (Silikat), Phosphor (Phosphat) und in unbedeutenden Mengen Eisen statt. Mit zeitlich fortschreitender Korrosion dringen diese Wasserinhaltsstoffe in den gesamten Schichtbereich ein. Die durch den Korrosionsprozeß gelieferten Reaktionsprodukte und die Einlagerung von Wasserinhaltsstoffen führen zu einer fortlaufenden Erhöhung des Transportwiderstandes für das Korrosionsmedium

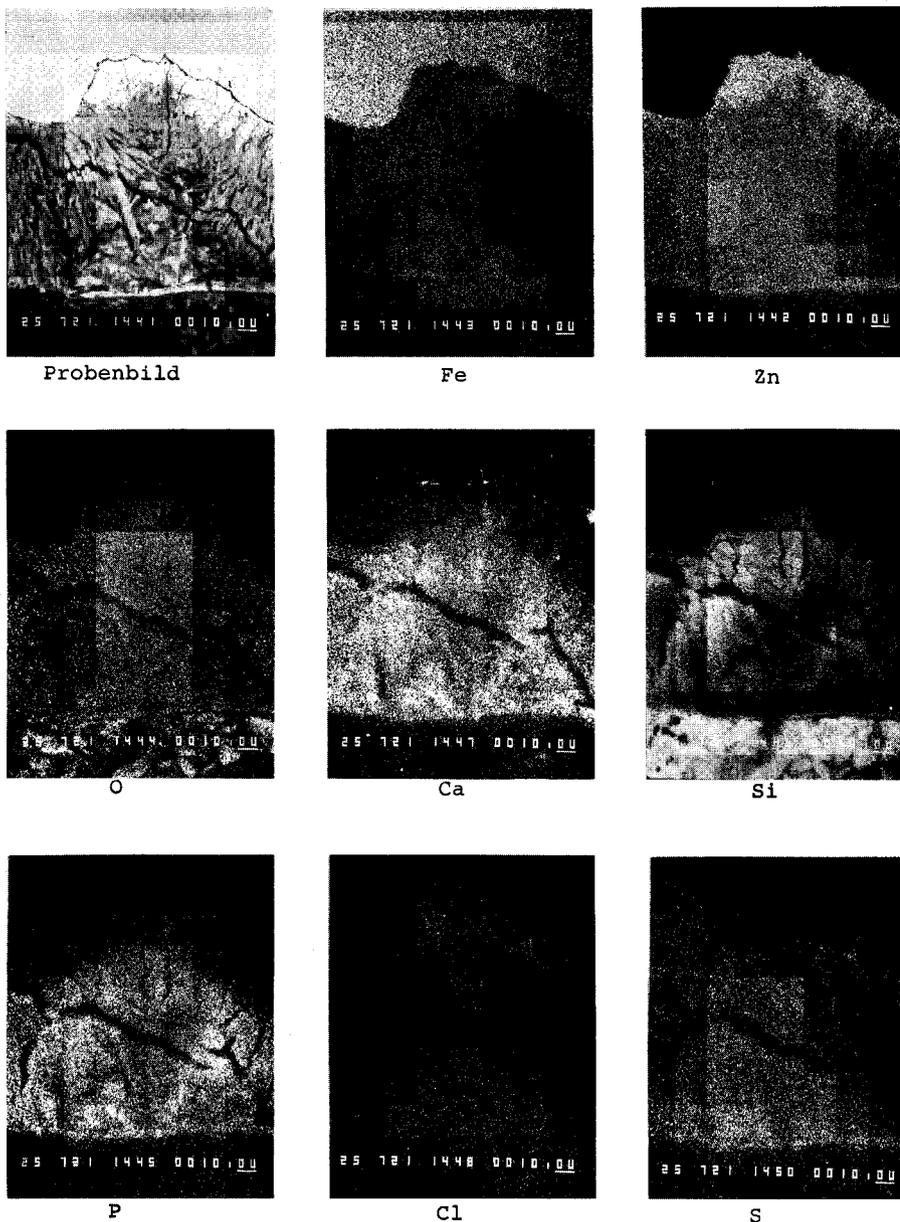


Abb. 15. Elementverteilung in der Deckschicht nach 10jähriger Betriebszeit, pH = 7,5, v = 0,3 m/s (Wasser 211)
 Fig. 15. Element distribution in surface layer after 10 years of service in water 211 (pH = 7.5, v = 0.3 m/s)

Sauerstoff und damit zu einer ständigen Abnahme der Korrosionsgeschwindigkeit. Beim Übergang der Korrosionsvorgänge auf die Eisen/Zink-Legierungsphase wird zunehmend Eisen in die Deckschicht eingebaut. Dieser Einbau von Eisen ist jedoch keine notwendige Voraussetzung für den Schutzcharakter der Deckschichten, wie der Gesamtverlauf aller Massenverlust/Zeitkurven im Verhältnis zum Eisengehalt der Deckschichten zeigt. Ist die Legierungsphase vollständig abgezehrt, werden keine Zinkionen zur Stabilisierung der Deckschicht nachgeliefert, und es beginnt eine wasserseitige Verarmung der Deckschicht an Zink. Als Endzustand resultiert eine zinkfreie Deckschicht. Nach Übergreifen der Korrosionsvorgänge auf die Rohrwand verliert die Deckschicht aufgrund der Zinkverarmung allmählich ihre Schutzwirkung, und es kommt zu der für unverzinkte Stahlrohre typischen Rostpustelbildung und Muldenkorrosion. Die günstigen Eigenschaften eines verzinkten Stahlrohres sind daher nur solange gegeben, wie sich metallisches Zink auf der Rohroberfläche befindet. Danach ist mit den bekannten Beeinträchtigungen im Korrosionsverhalten, d. h. Muldenkorrosion und Abgabe von Eisen oder Eisen-

korrosionsprodukten an das Wasser zu rechnen. Die vielfach postulierte, sekundäre Wirkung einer Verzinkung in dem Sinne, daß auch nach ihrem vollständigen Abtrag auf Dauer eisenoxidhaltige Deckschichten mit schützendem Charakter erhalten bleiben, konnte durch die vorgenommenen Untersuchungen nicht bestätigt werden.

Das zeitliche Erreichen des kritischen Endzustandes der zinkfreien Rohroberfläche ist in Berliner Leitungswasser stark abhängig vom pH-Wert und von der Strömungsgeschwindigkeit. Abb. 17 zeigt schematisch im Rahmen der gewählten Versuchsbedingungen die Grenzkurven 1 und 2 der Massenverlust/Zeitbeziehung in Relation zu der ursprünglich vorhandenen Verzinkungsschicht. Kurve 1 gilt für erhöhten pH-Wert und niedrige Strömungsgeschwindigkeit, Kurve 2 für niedrigen pH-Wert und hohe Strömungsgeschwindigkeit. Übergangsformen von Kurve 1 zu Kurve 2 ergeben sich mit fallendem pH-Wert und steigender Strömungsgeschwindigkeit. Kurven des Typs 1, die mit laufend abnehmender Korrosionsgeschwindigkeit unterhalb des Bereichs der ursprünglichen Zinkauflage verbleiben und die dazu führen, daß - wie in den

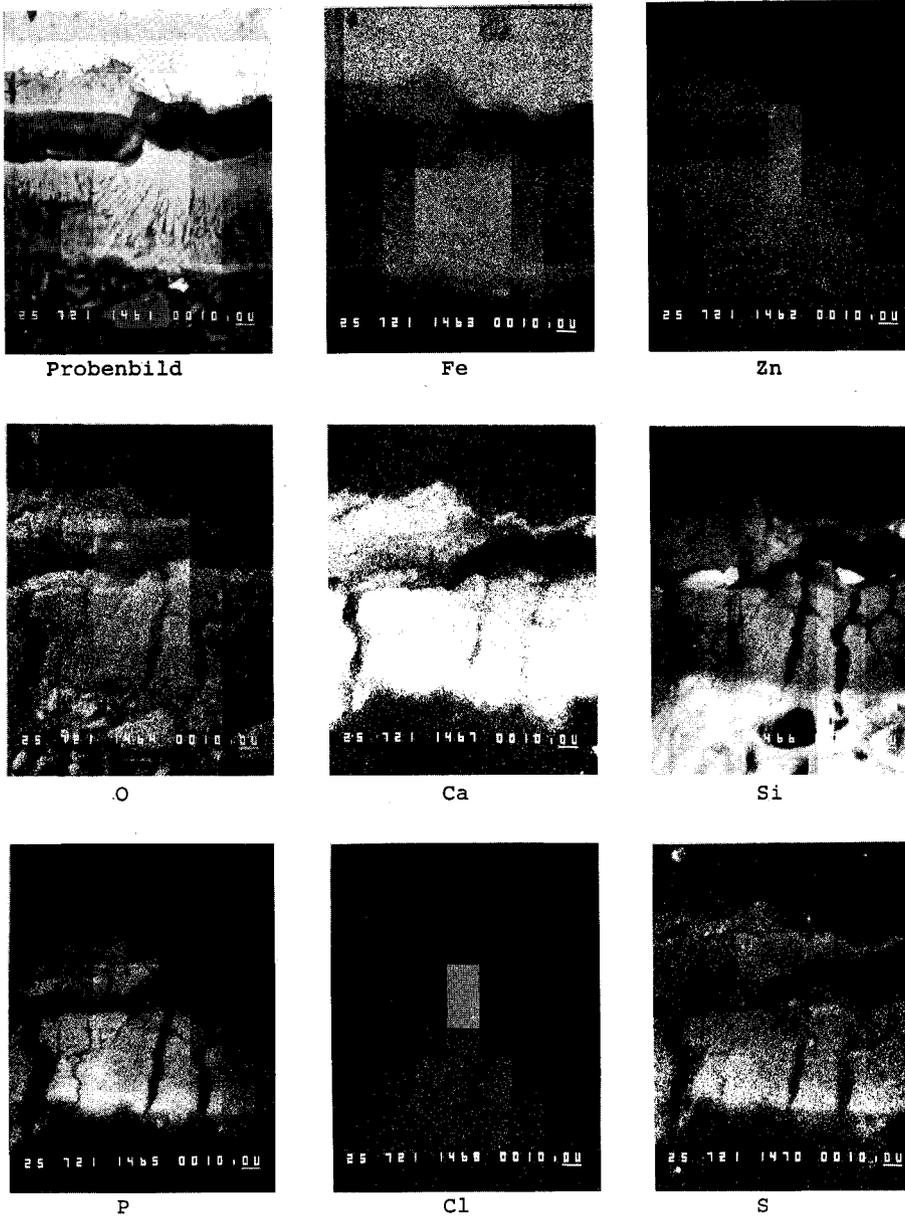


Abb. 16. Elementverteilung in der Deckschicht nach 10jähriger Betriebszeit, pH = 7, $v = 0,3$ m/s (Wasser 311)

Fig. 16. Element distribution in surface layer after 10 years of service in water 311 (pH = 7, $v = 0.3$ m/s)

vorliegenden Fällen der Wässer 111, 112, 113 und 213 – nach 10 Jahren noch durchgehende metallische Restzinkschichten vorhanden sind, lassen einen weiteren, jahrzehntelangen, störungsfreien Betrieb der Rohre erwarten. Bei Kurvenverläufen gemäß 2 ist dagegen bereits nach kurzen Zeiten, bevor der Bereich vernachlässigbarer Korrosionsgeschwindigkeit erreicht wird, die Zinkschicht restlos abgetragen, und das Rohr zeigt die Eigenschaften unverzinkten Stahles. Dieses typische Verhalten verzinkter Stahlrohre hat zur Folge, daß sowohl mit einer – möglicherweise geringen – Alkalisierung des Wassers als auch mit einer Erhöhung der Verzinkungsdicke eine überproportionale Verbesserung der Betriebseigenschaften und Lebensdauer erreicht werden kann. Damit findet auch die unerwartete, aber häufig gemachte Beobachtung, daß nicht normgerechte, luftausgeblasene Rohre langfristig ein günstigeres Verhalten als normverzinkte Rohre zeigen, ihre Erklärung. Sofern nicht Korrosionsvorgänge anderer Art („Zinkgeriesel“) eine Rolle spielen, führt die bei luftausgeblasenen Rohren in der Regel deutlich höhere Zinkauflage zu einer wesentlich erhöhten Lebenserwartung im obigen Sinn.

Einen weiteren Fall der Massenverlust-/Zeitbeziehung stellt Kurve 3 in Abb. 17 dar, die in Berliner Leitungswasser mit niedrigem pH-Wert und niedrigem Sauerstoffgehalt beobachtet wurde. Hierbei reicht die Anfangskorrosionsgeschwindigkeit nicht aus, eine Zinkionenkonzentration an der Phasengrenze Zink/Wasser zu liefern, die bei gegebenen Wasser- und Betriebsverhältnissen das Löslichkeitsprodukt einer potentiellen Zinkverbindung überschreitet. Das Rohr bleibt deckschichtfrei; es ergibt sich ein zeitlich linearer Massenverlust, der trotz vergleichsweise geringer (Anfangs-)Korrosionsgeschwindigkeit zu einem baldigen, vollständigen Zinkabtrag führt.

Insofern ist eine verallgemeinernde Aussage, daß geringe Anfangskorrosionsgeschwindigkeiten ein günstiges Langzeitverhalten bedeuten, nicht zutreffend. Der Umkehrschluß, daß die Korrosionsgeschwindigkeiten mit der Zeit um so stärker abnehmen, je größer die anfänglichen Korrosionsabträge sind, ist in einer Auswertung von umfangreichen Feldversuchen an feuerverzinkten Stahlrohren gezogen worden [7]. Er hat jedoch nur dann praktische Bedeutung, wenn die erhöhten

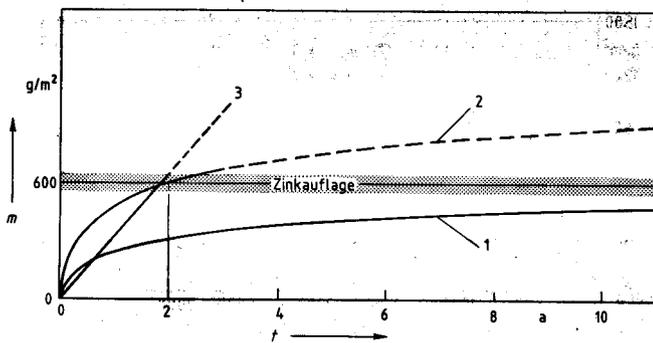


Abb. 17. Typischer Verlauf von Zinkabtragungskurven in Relation zur Zinkauflage

Fig. 17. Typical mass loss/time curves in relation to the primary zinc coating

- 3 Anfangskorrosionsraten tatsächlich zu einer beschleunigten Bildung schützender Deckschichten führen, d.h. mit einer geringen wasserseitigen Auflösung der Schichten zusammentreffen. Der Fall geringer Auflösungs geschwindigkeit ist in Wässern mit niedrigen pH-Werten ($\text{pH} \leq 7$) nicht immer gegeben bzw. der Rückgang der Abtragsrate fällt in Bereiche des absoluten Massenverlustes, bei denen das metallische Zink bereits weitgehend abgetragen ist. Umgekehrt können in Wässern mit höherem pH-Wert ($\text{pH} \geq 8$) trotz geringer Anfangskorrosionsgeschwindigkeiten – bei geringen Auflösungs geschwindigkeiten der Deckschichten – Schichten mit hervorragendem Schutzcharakter gebildet werden, die jahrzehntelang das Vorhandensein von metallischem Zink gewährleisten. Aus diesen Gründen lassen sich anhand von Anfangskorrosionsabträgen Aussagen über das betriebliche Langzeitverhalten verzinkter Stahlrohre nur bedingt und differenziert unter Berücksichtigung der von Betriebs- und Wasserparametern bestimmten Eigenschaften und Auflösungsgeschwindigkeiten der sich bildenden Deckschichten treffen.

de 5 Mathematische Auswertung der Massenverlust/Zeitmessungen

5.1 Allgemeines

Mit der mathematischen Formulierung von Massenverlust/Zeitgesetzen ist die Zielvorstellung verbunden, aus möglichst kurzzeitigen Massenverlustmessungen durch Extrapolation die Lebenserwartung der Verzinkungsschicht und damit die Dauer des günstigen Verhaltens eines verzinkten Stahlrohres in einem gegebenen Wasser zu bestimmen.

Setzt man den Transport von Sauerstoff durch die als porös und nicht elektronenleitend angesehene Deckschicht als geschwindigkeitsbestimmend für die Korrosionsreaktion voraus, so erhält man ein parabolisches Zeitgesetz

$$m = a \cdot t^{0,5} \quad (1)$$

unter der Annahme, daß die Querschnittsfläche der Poren zeitlich konstant bleibt, die Porenlänge aber proportional der Schichtdicke und diese wiederum proportional dem Korrosionsumsatz steigt. Das bedeutet in anderer Formulierung, daß sich der spezifische Transportwiderstand, bezogen auf ein Volumenelement, zeitlich nicht ändert, während der Gesamttransportwiderstand mit dem Schichtwachstum zunimmt.

Ein logarithmisches Zeitgesetz

$$m = a \ln(b t + 1) \quad (2)$$

ergibt sich beim Vorliegen eines Porentransportmechanismus, wenn bei Deckschichtbildung und -wachstum die Tendenz zur Verringerung des Porenquerschnitts bzw. der Porenanzahl besteht, d.h. wenn auch der spezifische Transportwiderstand proportional dem Korrosionsumsatz zunimmt. Gegenüber dem parabolischen Zeitgesetz weist der letztgenannte Fall einen schnelleren Rückgang der Korrosionsgeschwindigkeit entsprechend einer stärkeren Krümmung der $m(t)$ -Kurven auf. Logarithmische Zeitgesetze sind aus der Korrosionschemie für unterschiedliche Mechanismen der Korrosion unter Deckschichtbildung bekannt und in der Literatur [8] und [9] beschrieben.

Die in den vergangenen Jahren zahlreich vorgenommenen Untersuchungen zum Abtragsverhalten von Zinkschichten in Leitungswasser (DECHEMA FE-KKs „Feldversuche Trinkwasser“) ließen erkennen, daß durch ein parabolisches Zeitgesetz die tatsächlichen Gegebenheiten nur mangelhaft erfüllt werden. Das ist einsehbar, da wesentliche Voraussetzungen für die Gültigkeit einer solchen Gesetzmäßigkeit nicht vorliegen. So ist z.B., wie auch eigene Messungen zeigen [1], die zu fordernde Proportionalität zwischen Korrosionsumsatz (Massenverlust) und Zunahme der Deckschichtdicke (als Maß hierfür kann die Deckschichtmasse angesehen werden) nur über begrenzte Zeiten in Abhängigkeit von den Wasserparametern gegeben. Danach bleibt die Deckschichtmasse trotz weiter – allerdings mit abnehmender Geschwindigkeit – fortschreitenden Korrosionsabtrags in erster Näherung konstant. Stattdessen liefern sowohl Wechsel- als auch Gleichstrompolarisationswiderstandsmessungen Hinweise auf eine laufende Veränderung der spezifischen Transporteigenschaften der Deckschicht.

Eine bessere Anpassung der Meßwerte bringt eine Modifizierung des parabolischen Zeitgesetzes in Form des Funktionstyps

$$m = a \cdot t^b \quad (3)$$

$$(0 < b = \text{const} \leq 1 \neq 0,5).$$

Danach vorgenommene Auswertungen [4, 6, 7] zeigen jedoch, daß auch hiermit der Massenverlust einheitlich über längere Zeiträume (von einem halben Monat bis zu mehreren Jahren) nicht in hinreichend überzeugender Weise darstellbar ist. Zur formal weiter verbesserten Anpassung wurde deshalb eine Unstetigkeit im Kurvenverlauf postuliert, die auf eine diskontinuierliche Verringerung der b -Werte führt. Die Aufteilung der $m(t)$ -Kurve in einen Kurzzeit- und Langzeitbereich mit jeweils unterschiedlichen, aber konstanten b -Werten erfaßt zwar mit mathematisch höherer Korrelation die vorhandenen Meßwerte, läßt aber keine über den tatsächlich untersuchten Zeitraum hinausgehende Extrapolation zu.

In Übereinstimmung mit der Deutung von b als charakteristischer Wert für die korrosionshemmende Wirkung der entstehenden Deckschichten durch verschiedene Autoren [4, 5, 7] ist die Verringerung von b als eine Verstärkung der Schutzwirkung im Sinne einer Erhöhung des spezifischen Transportwiderstandes anzusehen.

Die Veränderung der Transporteigenschaften führt aber zu einem logarithmischen Zeitgesetz unter den in [10] für verzinkte Stahlrohre erörterten Voraussetzungen.

5.2 Ergebnisse an 15 cm langen Rohrabschnitten

Tabelle 2 enthält die statistisch-mathematische Auswertung der Meßreihen 111, 211, 311 bis zu einem Zeitraum von 2953 Tagen. Neben den a und b-Werten der einzelnen Funktionen ist jeweils das Bestimmtheitsmaß (r²) angegeben. Alle Werte beziehen sich auf die Massenverlustangabe in [g/m²] und die Zeitangabe in Tagen [d]. Bei allgemein hohem Bestimmtheitsmaß r² weist das logarithmische Zeitgesetz (2) den höchsten Wert – im Mittel 0,995 – auf. Für das Potenzgesetz (3) liegt der Mittelwert mit 0,971 deutlich niedriger; die schlechteste Korrelation zeigt das rein parabolische (1). Der Zusammenhang zwischen Massenverlust und Zeit wird also über den gesamten Versuchszeitraum durch die logarithmische Beziehung (2) am besten wiedergegeben.

In den Abb. 18–20 sind die Verläufe der Ausgleichsfunktionen (2) und (3) dargestellt. Der augenscheinliche Vergleich der Kurven zeigt ebenfalls die wesentlich bessere Näherung durch die logarithmische Funktion (2).

Die aus den Bestimmungsdaten a und b der Ausgleichsfunktionen (2) und (3) errechneten, differentiellen Korrosionsgeschwindigkeiten nach 3600 Tagen betragen:

Versuchsparameter	v 3600 in gm ⁻² d ⁻¹	
	Funktion (2)	Funktion (3)
111	0,039	0,081
211	0,043	0,100
311	0,050	0,117

Bei den geringen Absolutwerten der Korrosionsgeschwindigkeiten sind für Langzeitbetrachtungen die relativen Unterschiede ohne größere Bedeutung. Sehr wohl ist es aber wichtig, auf welchem Niveau des absoluten Massenverlustes die

Tabelle 2. Zusammenstellung der Kenndaten der Ausgleichsfunktionen (1), (2) und (3) für die Meßreihen 111, 211, 311
Table 2. Compilation of characteristic values for equations (1), (2) and (3), test conditions 111, 211, 311

Anpassungsfunktionen:

- (1) $m = a \cdot t^{0,5}$
- (2) $m = a \cdot \ln(bt + 1)$
- (3) $m = a \cdot t^b$

Versuchsparameter	Funktion	a	b	Bestimmtheitsmaß r ²
111	1	9,36		0,956
111	2	103,73	0,0267	0,988
111	3	15,01	0,4363	0,964
211	1	14,50		0,970
211	2	155,04	0,0303	0,998
211	3	23,42	0,4355	0,978
311	1	17,84		0,957
311	2	180,34	0,0382	0,999
311	3	32,69	0,4184	0,971

r²-Werte (Bestimmtheitsmaß):

Funktion	Anzahl	Mittelwert	Stand.abw.	Min.	Max.
(1)	3	0,961	0,008	0,956	0,970
(2)	3	0,995	0,006	0,988	0,999
(3)	3	0,971	0,007	0,964	0,970

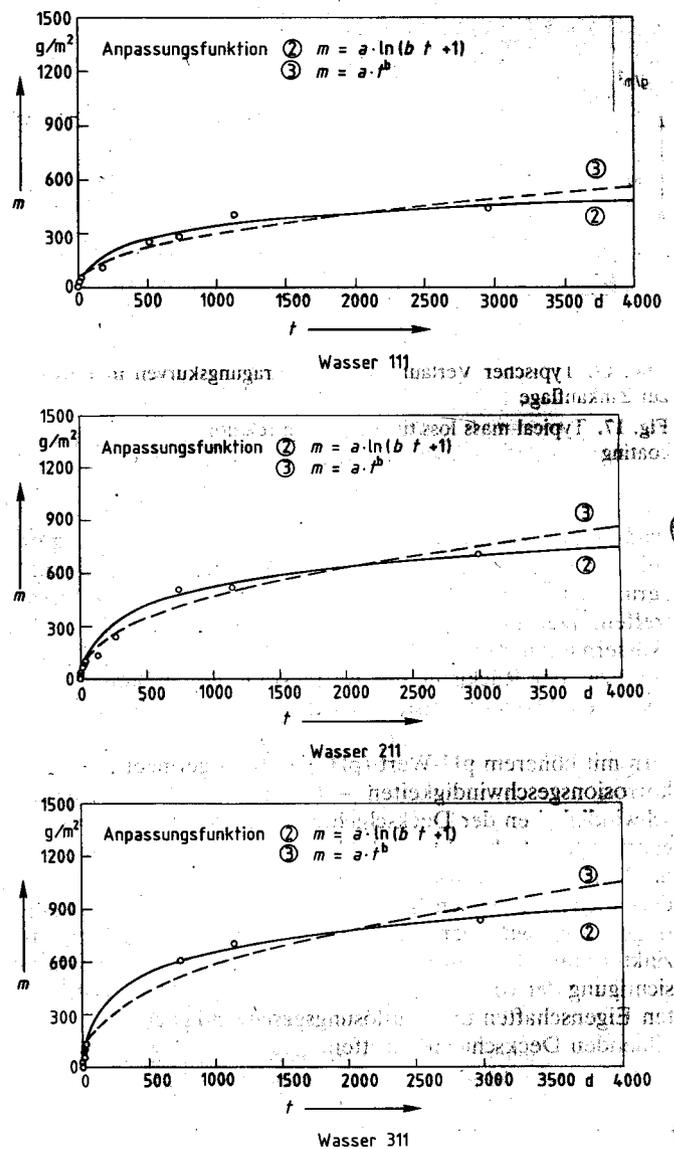


Abb. 18–20. Darstellung der Ausgleichsfunktion (2) und (3) für die Versuchsparameter 111, 211 und 311 unter Berücksichtigung aller Meßwerte

Fig. 18–20. Correlation functions (2) and (3) for test conditions 111, 211, 311; calculated using all test values

niedrige Korrosionsgeschwindigkeit erreicht wird. Deshalb wurde der Frage, mit welcher Ausgleichsfunktion nicht nur statistisch-mathematisch die beste Korrelation zu den Meßwerten zu erzielen ist, sondern mit der auch die realen Korrosionsabläufe am besten wiedergegeben werden, noch auf andere Weise nachgegangen. Liegt der betrachteten Ausgleichsfunktion wirklich ein definierter Korrosionsmechanismus mit Gültigkeit für den gesamten Versuchszeitraum zugrunde, sollte aus Kurzzeitmessungen eine zutreffende Extrapolation zu Massenverlusten nach beliebig langen Versuchszeiten möglich sein. Die Abb. 21–23 zeigen die Ausgleichsfunktionen (2) und (3), für deren Bestimmung lediglich Wertepaare aus den ersten 28 Versuchstagen verwendet wurden. Die dazu zusätzlich eingetragenen, gemessenen Langzeitwerte lassen die bessere Anpassung durch die logarithmische Funktion erkennen. Allerdings wird eine systematische Abweichung des extrapolierten Kurvenverlaufs von den wahr-

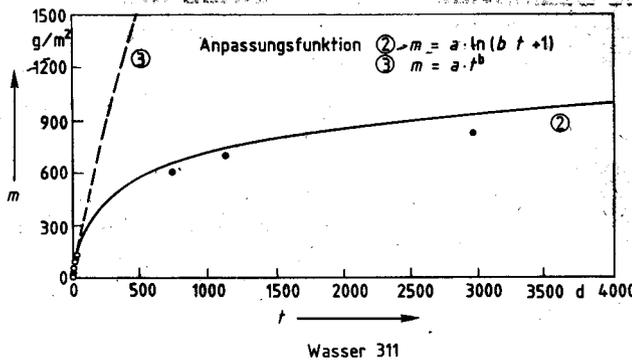
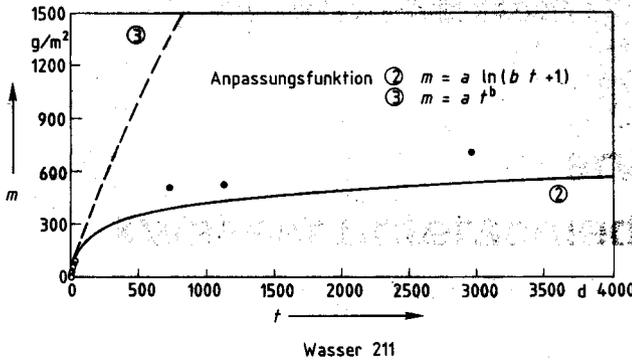
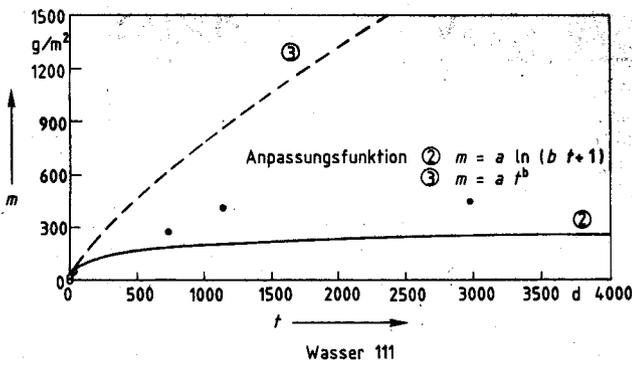


Abb. 21-23. Darstellung der Ausgleichsfunktion (2) und (3) für die Versuchsparameter 111, 211 und 311 unter ausschließlicher Berücksichtigung der Kurzzeitmeßwerte ($t_{max} = 28$ d)

Fig. 21-23. Correlation functions (2) and (3) for test conditions 111, 211, 311; calculated using short term values only ($t_{max} = 28$ d)

ren Meßwerten in Abhängigkeit vom pH-Wert festgestellt. Die beste Übereinstimmung findet sich bei dem niedrigen pH-Wert (Abb. 23), während mit zunehmendem pH-Wert (Abb. 22 und 21) zunehmende Abweichungen auftreten. Dennoch läßt sich festhalten, daß es möglich ist, mit Hilfe von verhältnismäßig kurzzeitigen Messungen verwertbare Aussagen über das Langzeitverhalten eines verzinkten Rohres zu treffen. Insbesondere lassen sich im vorliegenden Fall aufgrund der mathematischen Ansätze quantitative Abschätzungen zu dem weiteren Verhalten der 10 Jahre im Versuch gelaufenen Rohre vornehmen. Für die Rohre, die nach 10 Jahren noch kompakte Zinkschichten der Dicke 25 bis 40 μ m (180 bis 300 g/m^2) enthielten, ergibt sich – selbst bei Verwendung der ungünstigeren Potenzfunktion zur Extrapolation – eine weitere, errechenbare Lebensdauer der metallischen Zinkschicht von mehr als einem Jahrzehnt.

6 Zusammenfassung

In praxisnahen Untersuchungen wurden verzinkte Stahlrohre einer Dauerbelastung bis zu maximal 10 Jahren durch Berliner Trinkwasser unterzogen. Untersuchungsparameter waren der pH-Wert, dessen Größe gegenüber dem Ausgangswert (= 7,5) um $\pm 0,5$ Einheiten variiert wurde, und die Strömungsgeschwindigkeit, die mit drei Werten 0,3, 0,1, 0,03 m/s bei Dauerdurchfluß vorgegeben war. Laufende Untersuchungen des Zustandes der Rohre ergaben zum einen, daß störungsfreie Deckschichten mit Schutzcharakter nur solange vorliegen, wie metallisches Zink vorhanden ist und zum anderen, daß dieser Tatbestand auch nach 10 Jahren in Abhängigkeit von den Belastungsparametern in einigen Fällen erfüllt ist. Rohre, bei denen während der Versuchszeit das metallische Zink restlos abgetragen wurde, zeigten nach kurzen Übergangszeiten das charakteristische Verhalten unverzinkten Stahles mit locker-blasigem Rost und muldenförmigem Korrosionsangriff.

Die unter verschiedenen Belastungsbedingungen bis zu maximal 8,5 Jahren gemessenen Massenverlust/Zeitwerte werden am besten durch eine logarithmische Funktion der Art

$$m = a \ln(bt + 1)$$

angenähert. Die Konstanten a und b sind abhängig von den Wasserparametern pH-Wert und Strömungsgeschwindigkeit. Der typische Verlauf der gemessenen Massenverlust-/Zeitkurven – d.h. ständig abnehmende, differentielle Korrosionsgeschwindigkeit bis zu vernachlässigbar geringen Werten – im Verhältnis zur ursprünglich vorhandenen Zinkauflage führt dazu, daß unter den Bedingungen des Berliner Leitungswassers eine geringfügige Erhöhung des pH-Wertes oder Verminderung der Strömungsgeschwindigkeit eine weit überproportional erhöhte Beständigkeit der Zinkschicht und eine entsprechend erhöhte Dauer des beeinträchtigungsfreien Betriebes zur Folge haben. Bei den gegebenen Wasserverhältnissen müßte eine ebensolche überproportionale Verbesserung der Lebensdauer verzinkter Stahlrohre auch durch eine u.U. geringe Erhöhung der Zinkschichtdicke zu erzielen sein.

Die Durchführung der vorliegenden Untersuchung wurde mit Mitteln des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e.V., Düsseldorf, unterstützt.

Schrifttum

- [1] J. Rückert: Werkst. Korros. 30 (1979) 9.
- [2] C.-L. Kruse: Werkst. Korros. 26 (1975) 454.
- [3] G. Werner: „Untersuchungen zum Korrosionsverhalten feuerverzinkter Stahlrohre in kalten Trinkwässern“, Dissertation Universität Karlsruhe 1976.
- [4] W. Nissing, W. Friehe, W. Schwenk: Werkst. Korros. 33 (1982) 346.
- [5] I. Wagner, K. Kötter: „Einfluß von Sättigungsindex und pH-Wert auf das Korrosionsverhalten von verzinkten und schwarzen Stahlrohren“, Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben FE-KKs 5.2/1A.
- [6] C.-L. Kruse, W. Friehe, W. Schwenk: Werkst. Korros. 37 (1986) 12.
- [7] C. L. Kruse, W. Friehe, M. Schulze, W. Schwenk: Werkst. Korros. (38) (1987) 229.
- [8] U. R. Evans: „Einführung in die Korrosion der Metalle“, bearbeitet von E. Heitz, Verlag Chemie, Weinheim, 1965.
- [9] H. Fischer, K. Hauffe, W. Wiederholt: „Passivierende Filme und Deckschichten“, Springer-Verlag 1956, S. 160ff.
- [10] J. Rückert, M. Schulze, W. Schwenk: Werkst. Korros. 38 (1987) 307.

(Eingegangen: 22. 6. 1987)

W 2523