

Kupferlochkorrosion und Inhibitoren

– elektrochemische Untersuchungen

Im vorliegendem Beitrag werden **Ergebnisse eines Forschungsvorhabens** vorgestellt, in dem mit Hilfe von elektrochemischen Polarisationsversuchen an Kupferproben in Trinkwasser, gekoppelt mit Oberflächenanalysen, ein Screening-Verfahren für die Auswahl geeigneter Korrosionsinhibitoren entwickelt wurde. Diese Entscheidungsgrundlage kann für die **Planung von Detailuntersuchungen** herangezogen werden, mit dem Ziel, Schäden durch Kupferlochkorrosion zu minimieren bzw. zu sanieren.

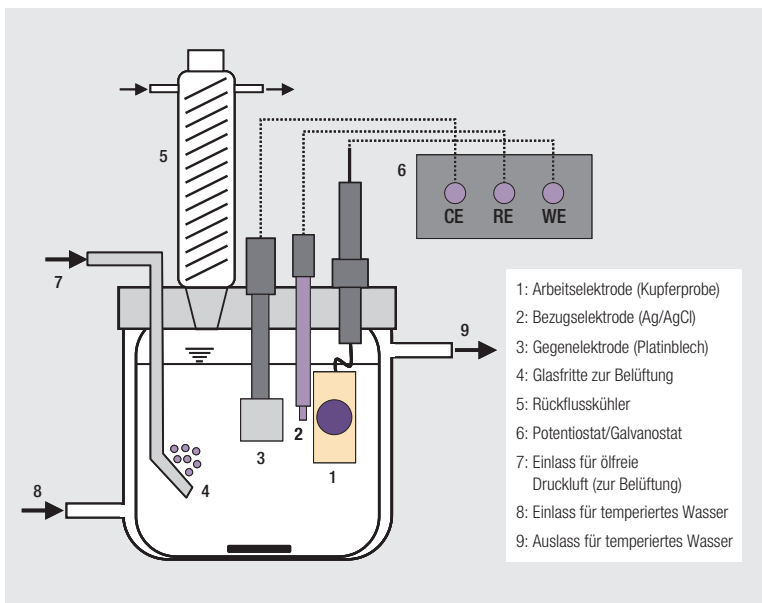
Der Grundgedanke von Untersuchungen in praxisnahen Versuchsanlagen oder im Labormaßstab besteht darin, dass im Vorfeld nicht für jedes Trinkwasser die optimale Zusammensetzung und Menge eines Inhibitors vorausgesagt werden kann. Unter dem Gesichtspunkt der Optimierung bei größtmöglichem Korrosionsschutz und unter Berücksichtigung des Minimierungsgebotes der Trinkwasserverordnung [1] sind in jedem Fall Untersuchungen anzuraten, wie dies auch in den technischen Regelwerken gefordert wird [2]. Für die Wasseraufbereitung zum Zwecke des Korrosionsschutzes dürfen nur Produkte auf Basis von Phosphat und/oder aktiviertem Silikat verwendet werden, die in der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 TrinkwV 2001 gelistet sind [3].

Während die Anwendung von Inhibitoren zur Verhinderung von Rostwasserproblemen in Verteilungsnetzen eine bewährte Methode ist [4], ist dies bei Trinkwasser-Installationen aus Kupfer

für den speziellen Fall der Kupferlochkorrosion nicht ausreichend erforscht. Zwar gibt es grundlegende Untersuchungen zu dem Thema, die zum Ergebnis haben, dass Inhibitoren zur Sanierung von Schäden durch Kupferlochkorrosion eingesetzt werden können. Allerdings lassen sich aufgrund der jeweils individuell gewählten Versuchsbedingungen keine allgemeingültigen Aussagen ableiten. Vielmehr setzt die Frage der Anwendbarkeit umfangreiche Untersuchungen in praxisnahen Testständen im jeweils zu bewertenden Trinkwasser voraus [5]. Was zurzeit fehlt, ist ein aussagekräftiges Kurzzeit-Untersuchungsverfahren.

Das Ziel der vorgestellten Untersuchungen war es, eine Methode zu entwickeln, die als Screeningtest verwendet werden kann, um das Lochkorrosionsverhalten von Kupfer in Trinkwasser unter variablen Bedingungen zu untersuchen. In diesem Fall bestand die Variation in der Dosierung unterschiedlicher Korrosionsinhibitoren zum untersuchten Trinkwasser.

Abb. 1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus (Messzelle)



Quelle: Timo Jentzsch, IWW

Versuchskonzept

Die Korrosion von Kupferrohren in Trinkwasser ist ein elektrochemischer Prozess. Dabei fungiert das Kupferrohr als heterogene Misch-elektrode in einem wässrigen Elektrolyten (hier: Trinkwasser). Die Elektrodenreaktion besteht aus einer anodischen Teilreaktion der Metallauflösung (Oxidation) und einer kathodischen Teilreaktion der Reduktion des im Wasser gelösten Sauerstoffs. Zusätzlich kommt es unter Beteiligung anderer Wasserinhaltsstoffe zur Ausfällung verschiedener Korrosionsprodukte, was zu einer Deckschichtbildung führt. Wegen der damit verbundenen verringerten Korrosionsströme spricht man dabei auch von einer sekundären Salzdeckschicht-Passivität [5, 6, 7]. Aufgrund der elektrochemischen Na-

Der Verlauf der Korrosionsreaktionen wird die Anwendung elektrochemischer Methoden als eine aussichtsreiche Vorgehensweise angesehen, um den Einfluss von Inhibitoren auf das Lochkorrosionsverhalten von Kupfer in Trinkwasser zu untersuchen.

Versuchsdurchführung

Die hier untersuchten Proben wurden aus handelsüblichen Kupferrohren hergestellt. Die elektrochemischen Messungen wurden in Glas-Messzellen im Zeitgleich-Parallelversuch mit der Ausführung als klassische Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt. Dabei diente die Kupferprobe als Arbeitselektrode, deren Potenzial gegen eine Silber/Silberchlorid-Bezugselektrode (Ag/AgCl) gemessen wurde, während ein Platinblech die Gegenelektrode bildete (Abb. 1). Die Temperatur der Versuchslösung wurde konstant gehalten, indem temperiertes Wasser durch den Doppelmantel der Messzelle gefördert wurde. Die Lösung wurde gerührt und zur Erreichung einer gleichmäßigen Sauerstoff-Sättigung mit ölfreier Druckluft belüftet.

Als Versuchslösung diente in den hier vorgestellten Untersuchungen ein natürliches Trinkwasser, in dessen Ver-

teilungsgebiet bereits Fälle von Kupferlochkorrosion aufgetreten sind. Diesem Wasser wurden für die einzelnen Versuche verschiedene Korrosionsinhibitoren auf Basis von Phosphat und carbonataktiviertem Silikat zugesetzt, um deren Effekt auf das Lochkorrosionsverhalten der jeweiligen Kupferprobe zu untersuchen. Es handelte sich um gebrauchsfertige Flüssigprodukte. Diese und deren eingesetzte Konzentrationen wurden auf Grundlage von praktischen Erfahrungen in Bezug auf die Flächen- und Lochkorrosion von Kupfer ausgewählt.

Als Messverfahren wurde hier die galvanodynamische Polarisation eingesetzt. Dabei wurde der Probe (Arbeitselektrode) ein schwacher Strom aufgeprägt und als Antwortsignal das Potenzial gemessen. Im Verlauf des jeweiligen Versuches, bei dem jedes Mal eine frisch hergestellte Probe zum Einsatz kam, wurde dieser Strom – ausgehend vom außen-stromlosen Ruhepotenzial – mit jeweils konstanter und geringer Vorschubgeschwindigkeit entweder in positiver (anodisch) oder in negativer Richtung (kathodisch) verstärkt. Die anodische Polarisation erfolgte jeweils über einen Zeitraum von 69 Stunden, die kathodische über 48 Stunden.

Bei der hier angewendeten Methode handelte es sich um die Abwandlung eines Messverfahrens, mit dem üblicherweise das Lochfraßpotenzial von Proben aus nichtrostendem Stahl in Wasser ermittelt wird [8]. Üblicherweise käme in diesem Verfahren die potentiodynamische Polarisation zum Einsatz, bei der der Probe ein Potenzial aufgeprägt und als Antwortsignal der Strom gemessen wird. Eigene Voruntersuchungen haben allerdings gezeigt, dass sich im anodischen Bereich durch galvanodynamische Polarisation ein differenzierterer Kurvenverlauf ergibt. Dies ist insofern von Bedeutung, da Kupfer, im Gegensatz zum nichtrostenden Stahl, ein Deckschicht-bildender Werkstoff ist. Diese Deckschichtbildung wird durch den Kurvenverlauf bei galvanodynamischer Polarisation deutlicher wiedergegeben als bei potentiodynamischer Polarisation.

Ergebnisse

Die galvanodynamischen Polarisationsversuche führten zu charakteristischen Strom-Potenzial-Kurven. In den zugehörigen Diagrammen ist jeweils der Strom (in μA) gegen das Potenzial (in mV gegen Ag/AgCl) in linearer Darstellung aufgetragen. ▶

Anzeige 1/3

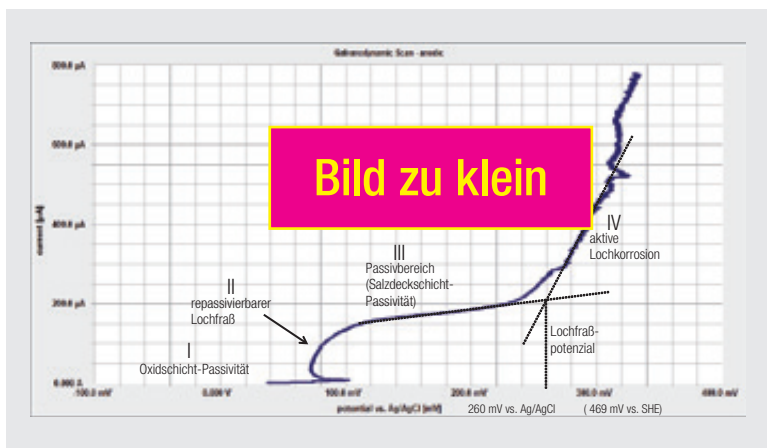


Abb. 2: Strom-Potenzial-Kurve nach galvanodynamischer Polarisation in anodischer Richtung

Quelle: Timo Jentzsch, IWW

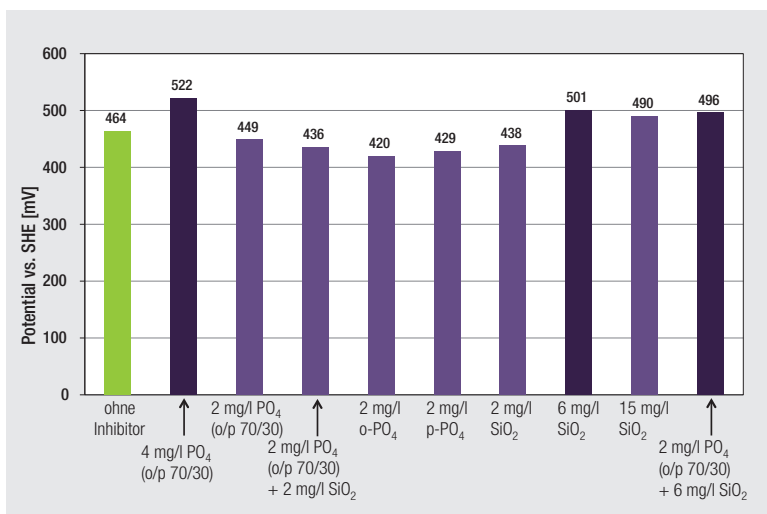


Abb. 3: Lochfraßpotenziale der anodischen Polarisationsversuche

Quelle: Timo Jentzsch, IWW

geprägt. Der anschließende Bereich IV, in dem die Kurve wieder steil ansteigt, spiegelt die aktive Lochkorrosion wider. Zur Ermittlung des Lochfraßpotenzials der jeweiligen Probe wurde in der entsprechenden Kurve jeweils eine Gerade an die Steigung von Bereich III und Bereich IV angelegt, was in **Abbildung 2** durch die gestrichelten Linien angedeutet ist. Deren Schnittpunkt lieferte das Lochfraßpotenzial (gegen Ag/AgCl).

Die so ermittelten Lochfraßpotenziale der untersuchten Proben – bezogen auf die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) – sind in **Abbildung 3** zusammenfassend dargestellt, um dadurch die Wirkung der eingesetzten Inhibitoren vergleichen zu können. Die Ergebnisse der Kombination Kupferprobe/Trinkwasser ohne Inhibitor können als Referenz für die Wirkung der hier eingesetzten Inhibitoren angesehen werden. Für die Bewertung der Ergebnisse ist zu beachten, dass ein höherer Wert des Lochfraßpotenzials eine geringere Anfälligkeit gegenüber Lochkorrosion bedeutet. Somit kann festgestellt werden, dass bei der anodischen Polarisation die besten Ergebnisse bei Zusatz des Mischinhibitors (Ortho- und Polyphosphat: 4 mg/l Gesamtphosphat) und des carbonataktivierten Silikats (6 mg/l) sowie in der Mischung 2 mg/l Phosphat und 6 mg/l Silikat erzielt wurden.

Anodische Polarisation

Stellvertretend für alle Polarisationsversuche in anodischer Richtung ist in **Abbildung 2** eine derartige Kurve dargestellt. Deren Verlauf lässt sich in vier Bereiche aufteilen, die zur besseren Orientierung mit römischen Ziffern versehen sind.

Die Kurve beginnt mit einem Plateau, welches die Oxidschicht-Passivität der Probe andeutet (Bereich I). Dabei handelte es sich allerdings um eine Oxidschicht, die nicht während des Versuches gebildet wurde, sondern herstellungsbedingt schon vorher auf der Rohroberfläche vorhanden war. Der folgende leichte Anstieg der Kurve (Bereich II) kann mit den Vorgängen bei repassivierbarem Lochfraß in Verbindung gebracht werden. Die hierbei entstehenden Mikropits bedecken sich sofort mit Kupferkorrosionsprodukten und werden dadurch inaktiv. Darauf folgt ein weiteres Plateau (Bereich III), das eine Salzdeckschicht-Passivität repräsentiert. Diese ist durch die Ausfällung von grünen Korrosionsprodukten (Malachit)

Kathodische Polarisation

Stellvertretend für alle Polarisationsversuche in kathodischer Richtung ist in **Abbildung 4** eine entsprechende Strom-Potenzial-Kurve dargestellt. Das deutliche Plateau repräsentiert den Sauerstoff-Diffusions-Grenzstrom. Dieser wiederum ist ein Indikator für die Intensität der kathodischen Teilreaktion. Je höher der Wert dieses Stromes ist, desto intensiver ist die Korrosionsreaktion. Für eine bessere Vergleichbarkeit der einzelnen Ergebnisse untereinander wurde in jeder dieser Kurven der Betrag des Strom-Wertes bei dem gleichen Potential von -1,0 V erfasst. Die Sauerstoff-Diffusions-Grenzströme der untersuchten Proben sind in **Abbildung 5** zusammenfassend dargestellt. Auch hier gelten die Ergebnisse der Kombination Kupferprobe/Trinkwasser ohne Inhibitor als Referenz. Bei Zusatz des Mischinhibitors (Ortho- und Polyphosphat: 4 bzw. 2 mg/l Gesamtphosphat) und des carbonataktivierten Silikats (6 mg/l) wurden die niedrigsten und somit die besten Ergebnisse erzielt. Zum Wirkmechanismus der In-

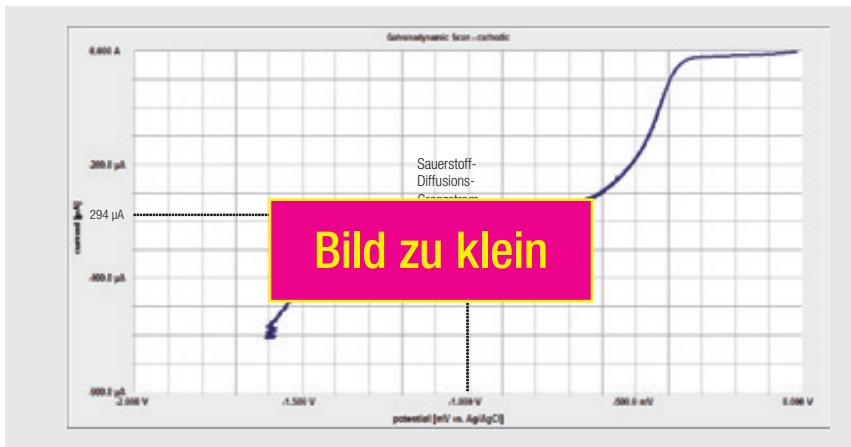


Abb. 4: Strom-Potenzial-Kurve nach galvanodynamischer Polarisation in kathodischer Richtung

Quelle: Timo Jentzsch, IWW

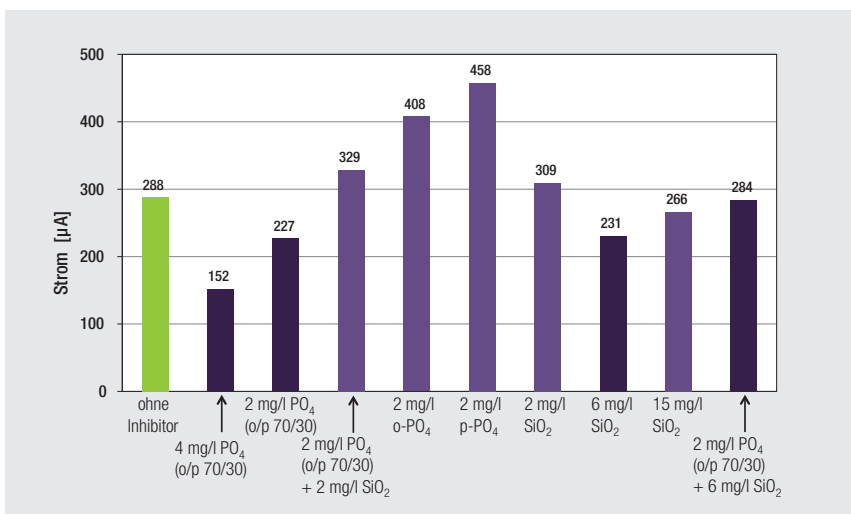


Abb. 5: Sauerstoff-Diffusions-Grenzströme der kathodischen Polarisationsversuche

Quelle: Timo Jentzsch, IWW

gesetzt war. Das dort gezeigte Loch erscheint deutlich breiter und flacher, was auch das zugehörige Lochprofil verdeutlicht. Die maximalen Lochtiefen lagen bei diesen Proben bei 75 bis 85 µm.

Diskussion

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass sich durch die hier verwendeten Untersuchungsmethoden Unterschiede in der Wirksamkeit der eingesetzten Inhibitoren erkennen lassen. Dass dabei die Variationsbreite der ermittelten Lochfraßpotenziale nicht so deutlich ausfällt wie die der Sauerstoff-Diffusions-Grenzströme, liegt daran, dass die meisten Inhibitoren eher die Deckschicht-Eigenschaften beeinflussen und somit die kathodische Teilreaktion. Zusammen mit der anschließenden Untersuchung der Oberflächen, insbesondere der Lochmorphologie, lassen sich daraus entsprechende Informationen über die Wirkung der getesteten Inhibitoren in dem gewählten Trinkwasser ableiten.

Die Oberflächenuntersuchungen nach anodischer Polarisation haben gezeigt, dass insbesondere die Proben, die dem Wasser ohne Inhibitor ausgesetzt wa-

hibitoren lässt sich sagen, dass unter den gewählten Bedingungen der Phosphatmischinhibitor überwiegend kathodisch wirkt, während der reine Silikatinhibitor anodisch/kathodisch wirkt.

Oberflächenanalyse

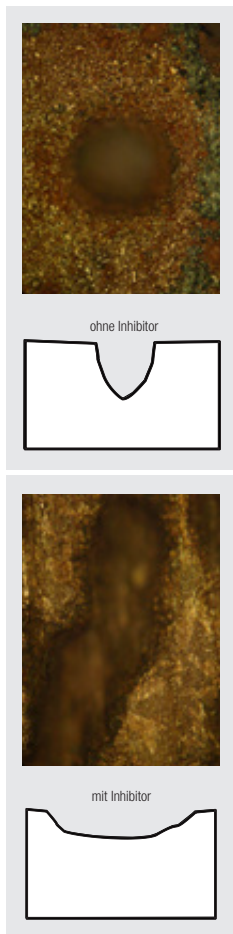
Als Ergänzung wurden die Oberflächen der einzelnen Kupferproben nach den Polarisationsversuchen optisch untersucht. Ein besonderes Augenmerk galt dabei den Proben nach anodischer Polarisation. Dort waren auf den Oberflächen voluminöse grünlich-bläuliche Korrosionsprodukte ausgefallen. Nachdem diese durch Beizen in verdünnter Säure entfernt wurden, konnten mit Hilfe eines Mikroskops (200-fache Vergrößerung) die Verteilung, Morphologie und Tiefe der während der Polarisations-

entstandenen Löcher untersucht werden. Die Lochtiefenmessung erfolgte dabei durch optische Fokussierung. Das bedeutet, dass zunächst auf den Lochrand, danach auf den Lochgrund fokussiert wird. Die sich dadurch ergebende Änderung der Höhe des Okulars wird dabei gemessen und gibt die Lochtiefe in µm an. In **Abbildung 6** sind als Beispiel zwei mikroskopische Aufnahmen abgebildet, jeweils auf den Lochrand fokussiert. Das linke Bild stammt von einer Probe, die bei der anodischen Polarisation dem Trinkwasser ohne Inhibitor ausgesetzt war. Darunter ist schematisch das zugehörige Lochprofil dargestellt. Die maximale Lochtiefe betrug 120 µm. Das rechte Bild in **Abbildung 6** zeigt stellvertretend für die anderen Proben eine solche, die dem Trinkwasser mit Inhibitor aus-

h. müller

hm pcc

1/8



Quelle: Timo Jentzsch, IWW

Abb. 6: Mikroskopische Aufnahmen von lokalen Angriffsstellen auf den Kupferoberflächen (oben) und schematische Darstellung der zugehörigen Lochprofile (unten)

ren, deutliche kreisrunde Löcher mit steilen Lochflanken und Tiefen von bis zu 120 µm aufwiesen. Bei den Proben, die dem Wasser mit Inhibitor ausgesetzt waren, traten keine dieser typischen Einzellöcher auf, sondern breite Mulden, die deutlich flacher waren und keine Tendenz zu lokalem Tiefenwachstum zeigten. Somit waren diese signifikant inaktiver als die Einzellöcher.

Dass es bei allen untersuchten Proben nach anodischer Polarisierung zu Lochkorrosion oder zumindest zu deutlichen lokalen Angriffen kam (unabhängig von der Inhibitorzugabe), liegt in der Methode begründet. Bei der Polarisierung wird der Probe stetig Strom aufgezwungen, bis die Passivschicht durchbrochen und Lochkorrosion initiiert wird. Die korrosionshemmende Wirkung zeigte sich zum Einen durch die unterschiedlichen Werte für Lochfraßpotenzial und Sauerstoff-Diffusions-Grenzstrom und zum Anderen durch eine deutlich andersgeartete Lochmorphologie. Daher kann man bei den Proben, die dem Wasser mit Inhibitor ausgesetzt waren, von repassivierendem Lochfraß, also einer Inaktivierung des Lochwachstums, sprechen. Die hier vorgestellte Kombination von Methoden stellt ein nützliches Tool dar, um in Form eines Screeningtests die Wirkung verschiedener Inhibitoren auf das Lochkorrosionsverhalten von Kupfer in einem bestimmten Trinkwasser zu untersuchen.

Aufgrund der Versuchsbedingungen und der Auswertungsmethoden sind die dabei ermittelten Werte weder als Absolutwerte noch als allgemeingültig zu sehen. Zum Beispiel lieferten eigene Untersuchungen in einem anderen Trinkwasser, das in seiner Zusammensetzung dem hier getesteten sehr ähnlich war, unter ansonsten gleichen Versuchsbedingungen Lochfraßpotenziale, die mehr als 100 mV niedriger waren. Somit ließen sich die hier gewonnenen Erkenntnisse nicht ohne weiteres auf dieses andere Trinkwasser übertragen. Vergleicht man allerdings die innerhalb einer Versuchsreihe im gleichen Trinkwasser ermittelten Werte, lassen sich deutliche Tendenzen aufzeigen. Diese können als Entscheidungsgrundlage für weitergehende detailliertere Untersuchungen in dem entsprechenden Trinkwasser genutzt werden, um beispielsweise im Fall einer signifikanten Änderung der wasserseitigen Korrosionsbedingungen als Folge einer Umgestaltung der Verfahrenstechnik der Was-

seraufbereitung die Schadenswahrscheinlichkeit bewerten und Abhilfemaßnahmen treffen zu können. ■

Quellen:

- [1] Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV 2001). Bundesgesetzblatt Jg. 2011 Teil I Nr. 61, Bonn: 06. Dezember 2011
- [2] DVGW-Arbeitsblatt W 215: Zentrale Dosierung von Korrosionsinhibitoren; Teil 1: Phosphate (2005); Teil 2: Silikat-Mischungen (2010). DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V., Bonn
- [3] Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 Trinkwasserverordnung 2001. Stand: November 2011
- [4] Becker, A.; Ruhrberg, U.; Jentzsch, T.; Hater, W.; Schmidt, P.; Garweg, A. (2011): Optimisation of a drinking water corrosion inhibitor with special regard to electrochemical investigation in field studies. EU-ROCORR 2011, paper 4845
- [5] Becker, A. (2009): Untersuchungen zum Einfluss von Inhibitoren auf die Lochkorrosion Typ I in Trinkwasser-Installationen aus Kupfer. Dissertation, RWTH Aachen (2009)
- [6] EN 12 502-2 (2005-03): Protection of metallic against corrosion – Guidance on the assessment of corrosion likelihood in water distribution and storage systems. Part 2: Influencing factors for copper and copper alloys
- [7] Kruse, C.-L.: Korrosion in der Sanitär- und Heizungstechnik. Krammer Verlag Düsseldorf (1991)
- [8] DVGW-Prüfgrundlage VP 370 (2008-03): Korrosionschemische Gleichwertigkeit von Grundwerkstoff und Schweißnaht des nichtrostenden Stahls 1.4521. DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V., Bonn

Die Autoren

Timo Jentzsch ist wissenschaftlicher Mitarbeiter im IWW Zentrum Wasser, Bereich Wassernetze, Geschäftsfeld Korrosionsschutz.

Dr.-Ing. Angelika Becker ist Leiterin des Bereiches Wassernetze im IWW Zentrum Wasser.

Dr. Ute Ruhrberg ist wissenschaftliche Mitarbeiterin im IWW Zentrum Wasser, Bereich Wassernetze, Geschäftsfeld Korrosionsschutz.

Dr. Carl-Ludwig Kruse ist Sachverständiger für Korrosionsschäden in der Sanitär- und Heizungstechnik.

Dr. Wolfgang Hater ist Technischer Leiter im Bereich Water Solutions der BK Giuliani GmbH.

Peter Schmidt ist Verkaufsleiter Trinkwasser im Bereich Water Solutions der BK Giuliani GmbH.

Kontakt:

Timo Jentzsch, M.Sc. Water Science
 IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser
 Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH
 Moritzstr. 26
 45476 Mülheim an der Ruhr
 Tel.: 0208 40303-262
 E-Mail: t.jentzsch@iww-online.de
 Internet: www.iww-online.de