

Neuartige Schäden durch Lochkorrosion in Warmwasser-Zirkulationsleitungen aus Kupfer

A. Becker, Mülheim an der Ruhr

1 Einführung in das Thema

Kupfer und Kupferlegierungen sind bevorzugte Installationsmaterialien für den Einsatz sowohl in Kaltwasser- als auch in Trinkwarmwasser-Installationen. Bei den Wechselwirkungen von Kupfer mit Trinkwasser sind im Wesentlichen zwei Korrosionsarten von Bedeutung; es sind dies die Flächenkorrosion und die Lochkorrosion.

Während Probleme mit Lochkorrosion in den letzten Jahrzehnten immer wieder einmal eine mehr oder weniger große Rolle spielten, sind Vorgänge bei der Flächenkorrosion, durch die die Höhe der Kupferkonzentration im Trinkwasser bestimmt wird, erst im letzten Jahrzehnt verstärkt in den Blickpunkt des Interesses der Fachwelt gerückt. Dies liegt zum einen an den in den letzten Jahren noch weiter gestiegenen hygienischen Anforderungen an die Trinkwasserqualität bis hin zur Wasserentnahmestelle des Verbrauchers, zum anderen an gestiegenen ökologischen Anforderungen bezüglich der Kupferkonzentration im Klärschlamm.

Es gibt verschiedene Erscheinungsformen von Lochkorrosion an Kupfer in Trinkwasser-Installationen, die sich aufgrund der Morphologie der Lochkorrosionsangriffe von einander unterscheiden. Art und Erscheinungsform hängen dabei von der Wasserbeschaffenheit, der Wassertemperatur und den Betriebsbedingungen ab. Es wird unterschieden in Typ 1 (Kaltwasser), Typ 2 (Trinkwarmwasser), Typ 3 (modifizierte Art des Kaltwassertyps, begrenzt auf sehr weiche Wässer) und mikrobiologisch beeinflusste Lochkorrosion [1].

In den letzten zwei Jahrzehnten trat Lochkorrosion an Kupfer in der überwiegenden Mehrzahl der dokumentierten Schadensfälle in Kaltwasser-Installationen auf, in denen als Verbindungstechnik das Hartlöten eingesetzt wurde und/oder in denen die Kupferrohre zum Biegen weichgeglüht wurden. Seit Einführung des Hartlötverbotes im Jahr 1996 [2] ging die Schadenswahrscheinlichkeit bei neuen Installationen deutlich zurück. Aufgrund der Bedeutung und der hohen Anzahl von Schäden in einzelnen Versorgungsgebieten wurde in den vergangenen Jahrzehnten eine große Anzahl von Forschungsarbeiten durchgeführt, so dass die Ursachen und Mechanismen dieser Korrosionsart zwar noch nicht vollständig, aber zumindest in großen Teilen erklärt werden können [3]. Dies gilt vor allem für die Einflussfaktoren Werkstoffverhalten, Verarbeitungs-, Installations- und Betriebsbedingungen. Für den Einflussfaktor „Wasserbeschaffenheit“ sind bis heute die genauen Zusammenhänge hinsichtlich Initiierung, Wachstum und Repassivierung von Lochfraß allerdings immer noch nicht ausreichend gut bekannt. So ist es aufgrund des derzeitigen Standes des Wissens nicht möglich, einigermaßen zuverlässig Wässer zu benennen, in denen mit großer Wahrscheinlichkeit Lochkorrosion auftritt, sondern es werden lediglich Trendausa-

gen gemacht. Meist stützt man sich dabei auf qualitative Aussagen zum Einfluss einzelner Wasserparameter, nämlich Hydrogencarbonat, Chlorid, Sulfat, Nitrat [1]. Die Schwierigkeit besteht darin, dass nicht die absoluten Konzentrationen dieser Wasserparameter für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Lochkorrosion ausschlaggebend sind, sondern deren Verhältnis zueinander. Erschwerend kommt hinzu, dass die Wirksamkeit der oben genannten Parameter unterschiedlich stark ausgeprägt ist, was bei der Bewertung bzw. Abschätzung der lochkorrosionsfördernden bzw. lochkorrosionshemmenden Eigenschaften zusätzlich berücksichtigt werden muss. Bei der Formulierung eines Quotienten, der die lochkorrosionshemmenden Parameter (Chlorid, Hydrogencarbonat) und lochkorrosionsfördernden Parameter (Sulfat, Nitrat) in Beziehung setzt, müssten die einzelnen Wasserparameter noch mit unterschiedlichen Konstanten multipliziert werden, welche die unterschiedliche Wirksamkeit bzw. den unterschiedlichen Grad der Einflussnahme auf das Korrosionsgeschehen charakterisieren.

Noch komplizierter werden die Verhältnisse, wenn in einem Versorgungsgebiet die Wasserbeschaffenheit signifikant geändert werden soll, z.B. im Rahmen von Rückbau und/oder Optimierungsmaßnahmen von Wasserversorgungsanlagen oder der Erweiterung bestehender Wasseraufbereitungsanlagen z.B. durch eine Enthärtungsanlage. Diese Maßnahmen können zu einer deutlichen Änderung der korrosionschemischen Eigenschaften der Trinkwässer führen, so dass sich die Frage stellt, ob eine *signifikante* Veränderung der Wasserbeschaffenheit in *alten* bereits in unterschiedlicher Ausprägung vorgeschädigten Kupferhausinstallationen zu Problemen durch Lochkorrosion führen kann [4].

Die Auswertung von Schadensstatistiken in Deutschland insbesondere Ende der 60er bis Mitte der 70er Jahre zeigte zwar, dass etwa 2 bis 5 Jahre nach Inbetriebnahme einer Kupferinstallation die Schadenshäufigkeit in der Installation ein Maximum durchlief und danach stetig zurückging [5, 6]. Allerdings zeigen Erfahrungen aus den letzten Jahren, dass auch in alten Hausinstallationen, die jahrelang problemlos betrieben wurden, plötzlich Schäden durch Lochkorrosion auftreten können.

Anders sieht es bei Lochkorrosion Typ 2 im Trinkwarmwasser aus. Insbesondere in Deutschland, aber auch in anderen europäischen Ländern, spielte diese Korrosionsart in den letzten 3 bis 4 Jahrzehnten eine unbedeutende Rolle [5; 7]; Probleme traten im Wesentlichen in Skandinavien (insbesondere in Schweden [8;9]) auf. Daher wurde auf diesem Gebiet nur sporadisch geforscht, so dass die Ursachen und Mechanismen dieser Korrosionsart weitgehend unbekannt sind.

Während Lochkorrosion Typ 2 bisher fast ausschließlich bei weichen, sauren Wässern mit niedrigen pH-Werten beobachtet wurde, sind seit 1 bis 2 Jahren von Schäden auch Trinkwasser-Installationen in Versorgungsgebieten betroffen, deren Wasserbeschaffenheit sich deutlich von diesen Wässern unterscheiden.

2 Allgemeine Anmerkungen zur Kupferlochkorrosion Typ 2

Der aktuelle Stand des Wissens zur Abschätzung der Korrosionswahrscheinlichkeit von Kupfer und Kupferlegierungen in Wasserverteilungssystemen ist in der Informationsnorm DIN EN 12502-2 zusammengefasst, die seit März 2005 in Deutschland die DIN 50930-5 [10] ersetzt.

Als Haupteinflussfaktoren für Lochkorrosion Typ 2 gelten die Wasserbeschaffenheit und die Wassertemperatur (Tabelle 1). Die Wahrscheinlichkeit für Lochkorrosion steigt bei Wässern, die niedrige pH-Werte (< 7), niedrige Hydrogencarbonatgehalte ($< 1,5$ mmol/l) und gleichzeitig hohe Sulfatgehalte aufweisen. Die Korrosionswahrscheinlichkeit ist groß, wenn das Verhältnis der molaren Konzentrationen von Hydrogencarbonat- zu Sulfat-Ionen kleiner ist als 1,5. Die kritische Wassertemperatur liegt bei Temperaturen größer 60 °C.

Tabelle 1: Einflussfaktoren für Lochkorrosion an Kupfer im Warmwasserbereich nach DIN EN 12502-2

Parameter	Lochkorrosionsfördernde Bedingungen
pH	$< 7,0$
HCO_3^- [mmol/l]	$< 1,5$
$S = \frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{SO}_4^{2-})}$	$< 1,5$
T	> 60 °C

Entsprechend der Zusammensetzung bzw. Eigenschaften der Wässer (saure, weiche Wässer, oft Eigenwasserversorgungen, in denen die Anforderungen der Trinkwasserverordnung an den pH-Wert und die Calcitlösekapazität des Wassers nicht eingehalten werden), in denen bisher Lochkorrosion Typ 2 aufgetreten ist, sind auch die Empfehlungen zu den wasserseitigen Abhilfemaßnahmen zu sehen: es werden die Entsäuerung (Anhebung des pH-Wertes) und die Aufhärtung des Wassers (Erhöhung des Hydrogencarbonatgehaltes) als zielführend genannt [1].

Untersuchungen zur Morphologie der Lochkorrosionsangriffe zeigten, dass Lochkorrosion Typ 2 durch das Auftreten eng begrenzter Lochkorrosionsangriffe gekennzeichnet ist, die vollständig mit Kupfer(I)-oxid gefüllt und häufig mit Pusteln abgedeckt sind. Sie enthalten in der Regel als Hauptbestandteil basisches Kupfersulfat. Häufig sind die Lochkorrosionsangriffe nicht mit Krusten oder Pusteln abgedeckt, so dass die Oberfläche augenscheinlich ein unzerstörtes Aussehen zeigt. Damit ist die Variationsbreite der Erscheinungsformen deutlich größer als bei Lochkorrosion Typ 1. Die Korrosionsgeschwindigkeit ist im Warmwasser deutlich geringer als im Kalt-

wasser. Während in Kaltwasser-Installationsleitungen Schäden mit Perforation der Rohrwand und Leckage schon innerhalb weniger Monate nach Inbetriebnahme der Installation auftreten können, ist es nicht ungewöhnlich, dass Schäden in warmwassergehenden Installationen erst nach 6 bis 8 Jahren beobachtet werden [9]. Eine Beeinflussung der Schadenswahrscheinlichkeit durch die Beschaffenheit der Kupferoberfläche wurde bisher nicht beobachtet [1].

3 Ergebnisse von Untersuchungen zu Lochkorrosionsschäden in Warmwasser-Zirkulationsleitungen

Im Gegensatz zu den bisher in der Literatur angeführten, von der Zusammensetzung her als kritisch betrachteten Wässern [11], werden nunmehr Schäden in Versorgungsbereichen beobachtet, in denen Wässer verteilt werden, die deutlich höhere pH-Werte und Hydrogencarbonatgehalte (Härtebereich 2) aufweisen. Tabelle 2 zeigt beispielhaft eine Gegenüberstellung der als bisher lochkorrosionsfördernd betrachteten Wasserparameter und der in den Versorgungsbereichen A und B verteilten Trinkwässer. Bis auf den Einflussfaktor Wassertemperatur gehören beide Trinkwässer nicht zu der Gruppe von Wässern, die nach der derzeitigen Auffassung als lochkorrosionsbegünstigend bezeichnet werden können. Der pH-Wert liegt deutlich über 7, beide Wässer werden in der Regel (geringfügig) calcitabscheidend verteilt, der Faktor S als Maß zunehmender Korrosionswahrscheinlichkeit liegt signifikant oberhalb des als kritisch zu bewertenden Anionenverhältnisses (Sulfat und Hydrogencarbonat).

Tabelle 2: Bewertung der lochkorrosionsfördernden Tendenzen der Trinkwässer A und B

Parameter	Lochkorrosionsfördernde Bedingungen	Versorgungsbereich A	Versorgungsbereich B
pH	< 7,0	7,8 – 8,0	7,95 – 8,0
HCO ₃ ⁻ [mmol/l]	< 1,5	2,2 – 2,5	2,9 – 3,0
SO ₄ ²⁻ [mmol/l]	---	1,0	1,0
$S = \frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{SO}_4^{2-})}$	< 1,5	2,2	2,9
T	> 60 °C	60 °C	60 °C

Die von IWW im Rahmen von Schadensanalysen untersuchten Installationen waren 4 bis 10 Jahre alt, als die ersten Schäden auftraten. Bei den geschädigten Kupferrohren handelte es sich um handelsübliche Rohre mit DVGW-Prüfzeichen der Abmessung 15 x 1 mm und 22 x 1 mm, Festigkeitsstufe ziehhart (F 39 bzw. R 290). Die Trinkwassererwärmung erfolgte in den Kleinanlagen über Speicher-Trinkwasser-

erwärmer, in den Großanlagen über Trinkwassererwärmer mit einem Inhalt > 400 l. Die Wassertemperatur lag in allen Anlagen ≥ 60 °C; im zirkulierenden Warmwassersystem wurde die Warmwassertemperatur um nicht mehr als 5 K gegenüber der Speicheraustrittstemperatur unterschritten [12].

Bild 1 zeigt beispielhaft die auf der Innenoberfläche des Rohres ausgebildete Kupferdeckschicht nach Trennen des Rohres in Halbschalen. Die Deckschicht besteht außerhalb der Lochfraßstellen im Wesentlichen aus Kupferoxiden und Calciumcarbonat, wenig Silikat. Die Durchbruchstelle (obere Halbschale) liegt in 7-Uhr-Lage. Auf der unteren Halbschale sind eine Vielzahl kleinerer Angriffsstellen vorhanden, die – nach Abbeizen der Oberfläche – unterschiedliche Angriffstiefen aufweisen.

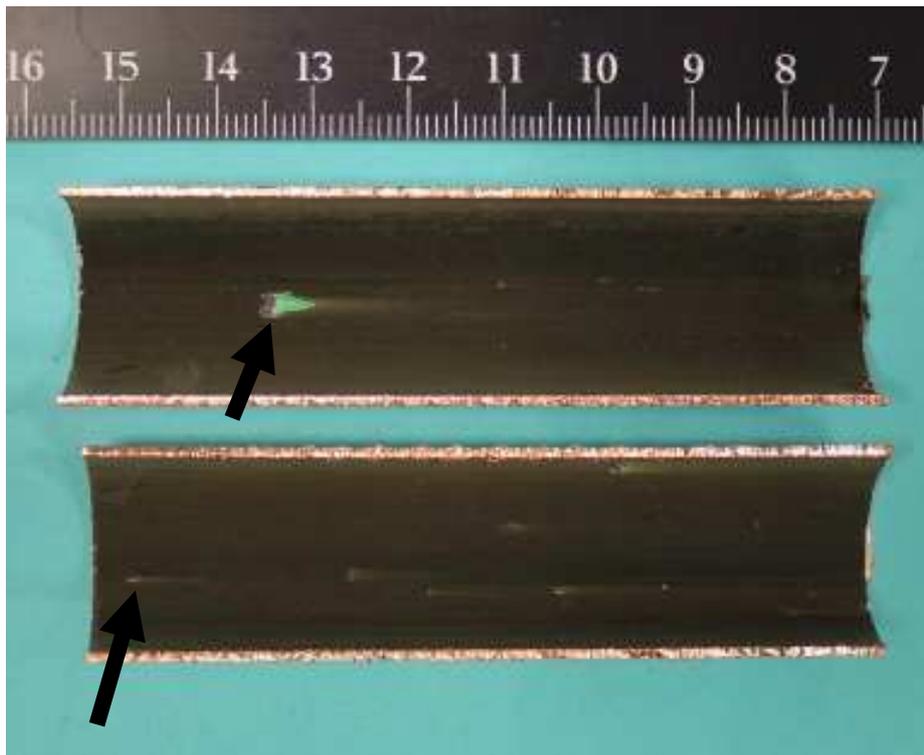


Bild 1: Innenoberfläche der Halbschalen eines Kupferrohres DN 20, Betriebsalter 7 Jahre, Versorgungsbereich A

Bild 2 enthält Detailaufnahmen der Lochfraßstellen, die mit einem Stereomikroskop aufgenommen wurden. Bild 2a ist eine Vergrößerung der Lochfraßstelle aus Bild 1; deutlich sind auf der rechten Seite der Lochfraßstelle massive Angriffe zu sehen. Im Vergleich hierzu sind die Angriffsstellen in Bild 2b und c eher als nadelstichtartig zu bezeichnen; die Lochfraßstellen stammen aus einer Installation jüngeren Datums aus dem gleichen Versorgungsbereich, die nach 4 Jahren Betriebszeit erste Schäden aufwies.

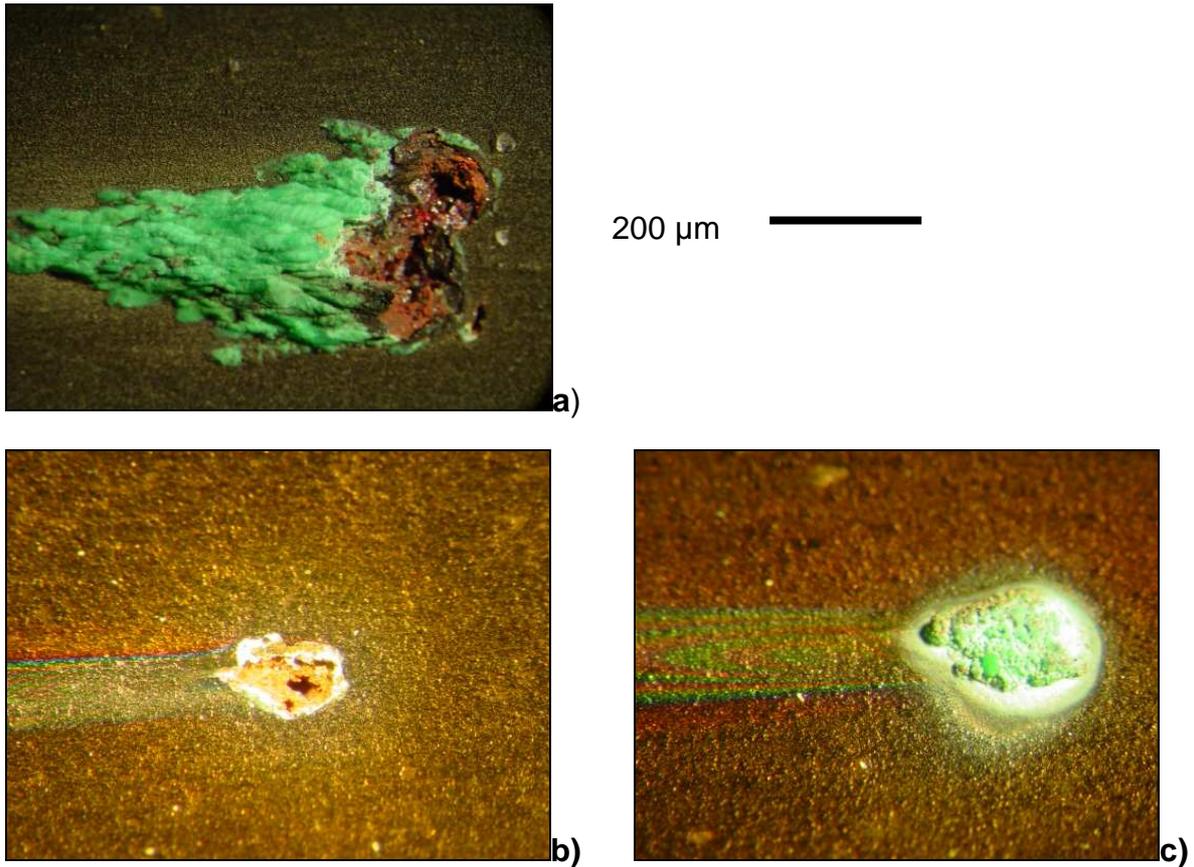


Bild 2: Detailaufnahmen der Lochfraßstellen, Versorgungsbereich A

Ebenfalls aus dem Versorgungsbereich A stammen die in Bild 3 dokumentierten Schäden. Das Alter der Installation beträgt 10 Jahre, es handelt sich im Gegensatz zu den beiden anderen Anlagen (Einfamilienhäuser) um eine Großanlage.

Die Deckschicht unterscheidet sich optisch signifikant durch die flächendeckende Ausbildung von kompakten Strukturen, die teilweise galert- und teilweise büschelartig ausgebildet sind. Auffallend ist ein breiter dunkler Streifen in der Mitte des Bildes 3a. Punktanalysen mit EDX ergaben, dass diese Schicht im Wesentlichen aus Kupferoxid und Silikatverbindungen (ggf. Kupfersilikate) besteht. Ein typisches Spektrum zeigt Bild 3c. Nach Abbeizen des Rohres wird im Bereich dieses Streifens ein massiver, die Werkstoffoberfläche unterhöhrender Lochfraß sichtbar (Bild 3d).

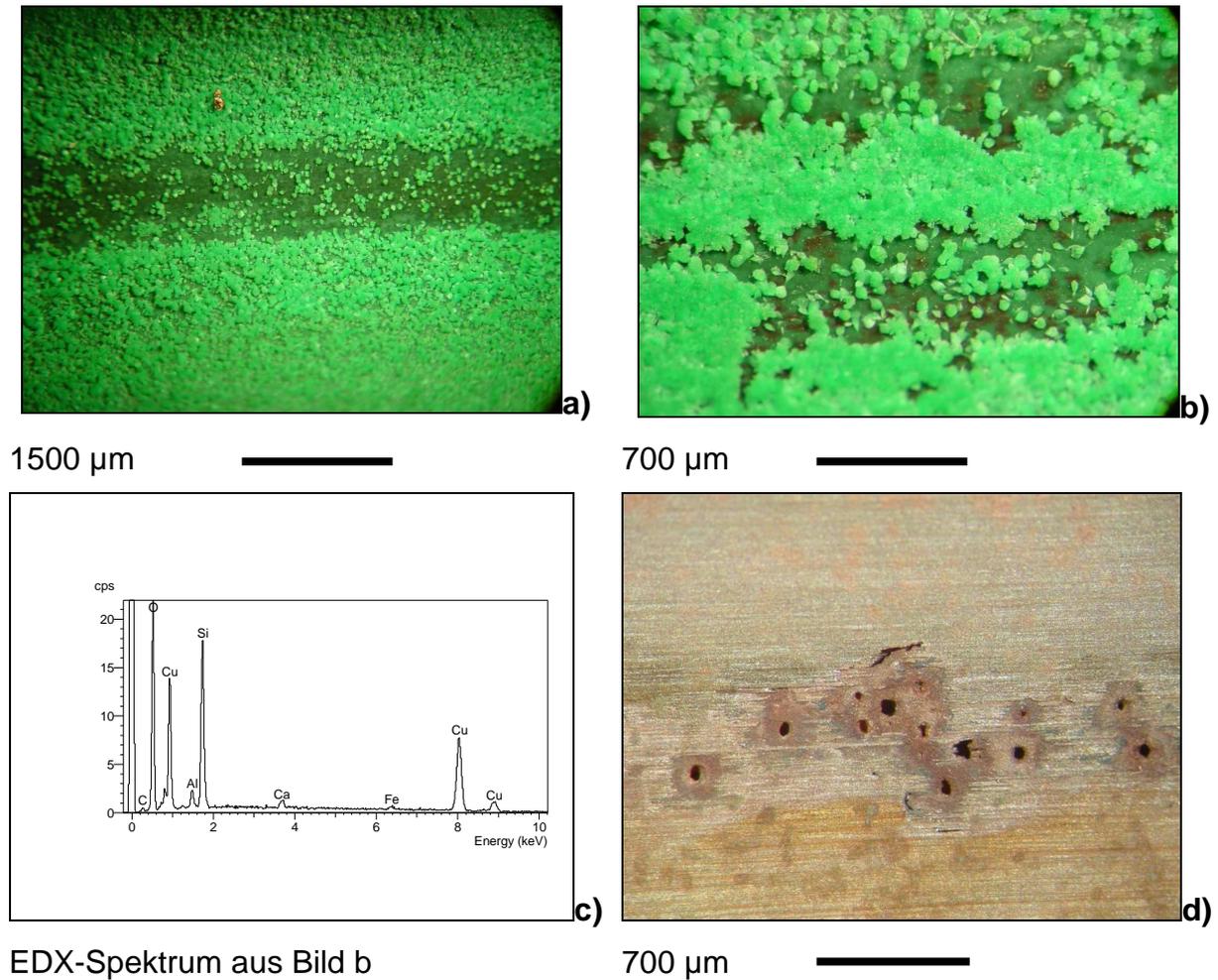


Bild 3: Innenoberfläche der Halbschalen eines Kupferrohres DN 20, Betriebsalter 10 Jahre, Versorgungsbereich A

4 Bewertung der Ergebnisse

Die Trinkwasseranalysen zeigen, dass nach dem derzeitigen Verständnis der Lochkorrosionsvorgänge im Warmwasserbereich wasserseitig sehr geringe lochkorrosionsfördernde Eigenschaften zu konstatieren sind, wobei der ausschlaggebende Faktor die vergleichsweise geringe Pufferungsintensität des Wassers sein dürfte. Diese potentielle Disposition kommt allerdings erst dann zum Tragen, wenn kritische Randbedingungen vorhanden sind.

Lochkorrosion wird entscheidend durch die Bedingungen für die kathodische Teilreaktion des Korrosionsprozesses bestimmt. Diese wird sowohl durch die mit zunehmender Temperatur zunehmende Leitfähigkeit des Halbleiters Kupferoxid (nur wenn der Halbleiter Kupfer(I)oxid eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweist, ist die Ausbildung bzw. die Stabilisierung von Korrosionselementen möglich) als auch die Minimierung der bei turbulenter Anströmung von Sauerstoff zu überwindende Diffusionsgrenzschicht begünstigt. Daher sollten unter den vorherrschenden Temperaturbedingungen Zirkulationsleitungen stärker von Schäden betroffen sein als Stichleitungen.

Die Deckschichtanalysen zeigen, dass unter den beschriebenen Bedingungen die Ausbildung von oxidischen Kupferdeckschichten und eines amorphen Silikatfilmes präferiert werden. Erstaunlich ist, dass in den vorgestellten Versorgungsbereichen A und B der natürliche Silikatgehalt des Wassers vergleichsweise gering ist und bei ca. 10 mg/l SiO_2 liegt. Dieser Silikatfilm wirkt nicht schützend, da unterhalb dieses Films ein massiver unterhöhrender Lochfraß zu verzeichnen ist. Auch neben und auf lokal auftretenden Lochfraßstellen konnte Silikat in größeren Mengen nachgewiesen werden. In Richtung Lochgrund wurden variierende Anteile an Sulfat und Chlorid nachgewiesen, die durch Überführung in die Lochfraßstelle gelangen. Es ist dann eine Frage des sich am Lochgrund einstellenden Potentials, ob ein stabiles Lochwachstum resultiert (die notwendige Ansäuerung im Lochelektrolyten wird durch die Hydrolyse von Kupfersalzen erreicht).

Die Auswertungen zeigen ebenfalls, dass auch Inhomogenitäten der Werkstoffoberfläche (Defekte der Oxidschicht, stärker ausgeprägte Ziehriefen) Einfluss auf die Anfälligkeit gegen Lochkorrosion (Abhängigkeit der Lage des Lochkorrosionspotentials von der Oberflächenbeschaffenheit) haben können. Aufgrund der beobachteten Effekte ist davon auszugehen, dass wesentliche Anschauungen über die entsprechenden Einflussfaktoren revidiert bzw. erweitert werden müssen.

5 Abhilfemaßnahmen und Ausblick

Wasserseitige Abhilfemaßnahmen können aufgrund der fehlenden Erfahrungen und Untersuchungen momentan nicht gegeben werden, so dass nur der Austausch geschädigter Rohrleitungsteile bleibt. Bei den betriebsseitigen Maßnahmen kann unter gewissen Randbedingungen die Senkung der Wassertemperatur auf ca. 55 °C zielführend sein (dies wurde im Übrigen auch als Abhilfemaßnahme in der DIN 50930-5, Ausgabe 1980 aufgeführt), allerdings sind in diesem Fall insbesondere bei Großanlagen wie Krankenhäuser, Altenheimen etc. u.a. die Vorschriften des DVGW Arbeitsblattes W 551 bezüglich eines hygienisch sicheren Betriebs unter dem Aspekt der Verminderung des Legionellenwachstums einzuhalten. Inwieweit sich der Zusatz eines Oxidationsmittels im Rahmen einer Desinfektion auf die Lochkorrosionswahrscheinlichkeit im Warmwasserbereich auswirkt, kann anhand des derzeitigen Kenntnisstandes nicht belastbar abgeschätzt werden. Es wäre hier u.a. anhand elektrochemischer Korrosionsuntersuchungen zu überprüfen, unter welchen Rahmenbedingungen das Korrosionspotential soweit verschoben wird, dass das Lochfraßpotential, oberhalb dessen Lochkorrosion auftritt, überschritten wird.

6 Literatur

- [1] N.N. DIN EN 12502: Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe – Hinweise zur Abschätzung der Korrosionswahrscheinlichkeit in Wasserverteilungs- und –

speichersystemen. Teil 2: Einflussfaktoren für Kupfer und Kupferlegierungen

- [2] **N.N.** DVGW-Arbeitsblatt GW 2: Verbinden von Kupferrohren für die Gas- und Wasserinstallation innerhalb von Grundstücken und Gebäuden
- [3] **Becker, A.; Overath H.** Untersuchungen zur Auswirkung von wasserseitigen Maßnahmen auf die Entwicklung von Schäden durch Lochkorrosion in Kupferleitungen. BMBF-Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 02WT9983/0. Mülheim an der Ruhr: IWW 2003
- [4] **Becker, A.; Overath H.** Durchführung von Versuchen zur Klärung des Einflusses einer zentralen Enthärtung und Entkarbonisierung des Trinkwassers auf das Verhalten von re-passivierten Lochfraßstellen in Kupferrohren. Berichte aus dem IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH. Mülheim an der Ruhr: IWW 1998, Band 24
- [5] **von Franqué, O.; Gerth, D.; Winkler, B.** Einzelergebnisse aus aufenden Untersuchungen zum verhalten von Kupferrohren in Trink- und Brauchwässern und Darstellung des neuste Standes der Gesamtschadensentwicklung von Kupferrohren. Werkstoffe und Korrosion 23(1972), 241-246
- [6] **von Franqué, O.; Gerth, D.; Winkler, B.** Ergebnisse von Untersuchungen an Deckschichten in Kupferrohren. Werkstoffe und Korrosion 26(1975), 255-258
- [7] **Campbell, H.S.** A Review: Pitting corrosion of copper and ist alloys. In: Straehle, R.W. (Ed): U.R. Evans Conference on Localized Corrosion. Houston: NACE 1974, 625-638 (NACE -3)
- [8] **Mattsson, E.** Counteraction of pitting in copper water pipes by bicarbonate dosing. Werkstoffe und Korrosion 39(1988), 499-503
- [9] **Oliphant, R.J.** Causes of copper corrosion in plumbing systems. A Review of current knowledge. FR/R0007. Foundation for Water Research 2003
- [10] **N.N.** DIN 50930: Korrosion der Metalle. Korrosion metallischer Werkstoffe im Innern von Rohrleitungen, Behältern und Apparaten bei Korrosionsbelastung durch Wässer. Teil 5: Beurteilung der Korrosionswahrscheinlichkeit von Kupfer und Kupferwerkstoff-

fen

- [11] **Edwards, M.; Ferguson, J.; Reiber, St.** The pitting corrosion of copper. Journal AWWA 86(7)1994, 74-90
- [12] **N.N.** DVGW-Arbeitsblatt W 551: Trinkwassererwärmungs- und Trinkwasserleitungsanlagen; Technische Maßnahmen zur Verminderung des Legionellenwachstums; Planung, Einrichtung, Betrieb und Sanierung von Trinkwasser-Installationen

Anschrift der Verfasserin:

Dipl.-Ing. Angelika Becker
IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung
Moritzstraße 26
45476 Mülheim an der Ruhr

E-mail-Adresse:

a.becker@iww-online.de