

# Kühlwasserseitige Korrosion an Kondensatoren und Kühlern in Kraftwerken

*Von P. H. Effertz, W. Fichte und P. Forchhammer*

---

Überreicht durch:



**TAPROGGE Gesellschaft mbH**

Schliemannstraße 2-14  
58300 Wetter  
Deutschland

Tel.: +49 (0)2335 / 762-0  
Fax: +49 (0)2335 / 762-245

E-Mail: [info@taprogge.de](mailto:info@taprogge.de)  
Homepage: <http://www.taprogge.de>

## Kühlwasserseitige Korrosion an Kondensatoren und Kühlern in Kraftwerken

Von P. H. Effertz, W. Fichte und P. Forchhammer\*

### EINLEITUNG

Leckagen in Wärmetauschern mit Kühlung durch salzreiche Wässer haben fast immer schwerwiegende Auswirkungen auf den Kraftwerksbetrieb. Dabei steht der unmittelbare Schaden in keinem Verhältnis zum möglichen Folgeschaden. In extremen Fällen führen unerkannte Kühlwassereinbrüche zu Abschaltungen, z. B. wegen Rohrreißen in den Verdampferstrecken oder wegen Schaufelbrüchen im Bereich der beginnenden Dampfphase der Turbine. In der Regel ist jedoch eine Leistungsrücknahme und längere Lecksuche erforderlich.

Von den in den letzten fünf Jahren untersuchten Schäden an Kondensatoren und Kühlern war der überwiegende Teil (> 90%) durch ausschließliche oder wesentliche Beteiligung von kühlwasserseitiger Korrosion der Bohrung verursacht. Unsere Schadenerfahrung erstreckt sich auf fluß- und brackwassergekühlte Anlagen der Bundesrepublik mit bevorzugten Bohrungen aus Kupferlegierungen. Die Beschädigungen wurden durch lokalen Angriff auf die Bohrung ausgelöst [1 bis 8], wobei mit abnehmender Häufigkeit Lochfraß, Spannungsrißkorrosion, Erosionskorrosion, Entlegieren sowie Schwingungsrißkorrosion auftraten.

Die gute Korrosionsbeständigkeit der Kondensatorwerkstoffe auf Kupferbasis in Kühlwasser wird auf die Bildung einer zusammenhängenden, höchstens einige µm dicken Cu<sub>2</sub>O-Eigendeckschicht zurückgeführt, die Legierungselemente in untergeordneter Konzentration enthält (Deckschichtpassivität).

Für das Verständnis der zu Schäden führenden selektiven Korrosionsvorgänge ist es notwendig, die Entstehungsvorgänge ebenermäßiger Deckschichten und deren Beeinflussungsmöglichkeiten näher zu betrachten.

### EBENMÄSSIGE KORROSION

Die Oxidschichten auf Kupferlegierungen sind zweischichtig. Sie bestehen aus einer von der Ursprungs-

\* Dr.-Ing. P. H. Effertz, Chem.-Ing. W. Fichte und Dr.-Ing. P. Forchhammer, Allianz-Zentrum für Technik GmbH, Ismaning.

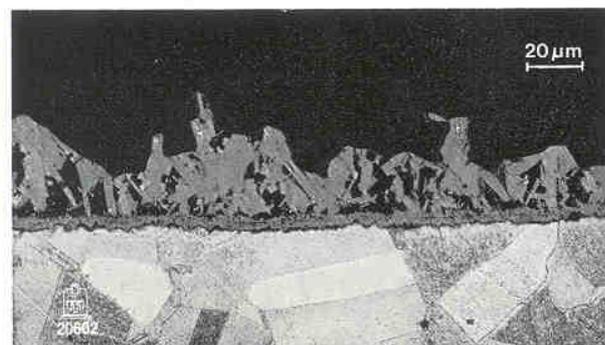
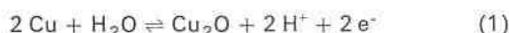


Bild 1. Doppelschichtige Cu<sub>2</sub>O/Cu<sub>2</sub>O-CuO-Deckschicht auf einem Wärmetauscherrohr aus CuZn 28 Sn.

oberfläche in die Legierung einwachsenden und einer aufwachsenden Schicht unterschiedlicher Dickenverhältnisse [9, 10]. Die Außenschicht wird meistens nur aus vereinzelt Kristalliten gebildet (Bilder 1 und 2).

Als anodische Reaktion an der Phasengrenzfläche Cu<sub>2</sub>O/Cu-Legierung (Anodenort) wird die topotaktische Umsetzung unter direkter anodischer Oxydation zu Cu<sub>2</sub>O entsprechend



angeführt. Daneben wird ein Teil des anodischen Stroms von der Auflösungsreaktion des Kupfers



bzw. seiner Legierungselemente (Zn, Ni usw.), z. B.



übernommen. Das Verhältnis von Cu<sub>2</sub>O-Bildung (1) zur Cu<sup>+</sup>- und Zn<sup>2+</sup>-Entstehung (2a und 2b) richtet sich nach der Legierung, weil das Volumen der korrodierten Legierungsschicht vom topotaktisch entstandenen, weitgehend reinen Cu<sub>2</sub>O ausgefüllt wird.

Topotaktische Umsetzungen der beschriebenen Art sind nur dann ständig möglich, wenn die oxydierenden Spezies (H<sub>2</sub>O oder OH<sup>-</sup>-Ionen) zur momentanen Phasengrenze gelangen und die ionalen Reaktionsprodukte (Cu<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup>) abdiffundieren können. Hierfür sind grundsätzlich zwei Transportmechanismen denkbar: Festkörperdiffusion von O<sup>2-</sup>- und Cu<sup>+</sup>-Ionen in den Cu<sub>2</sub>O-Schichten (Korn- oder Korngrenzendiffusion) oder Zutritt und Abführung der oxydierenden bzw. erzeugten Ionen über Porenkanäle der Cu<sub>2</sub>O-Schichten durch Flüssigkeitsdiffusion. In Anbetracht der temperaturbedingt niedrigen Diffusionsgeschwindigkeit von Ionen

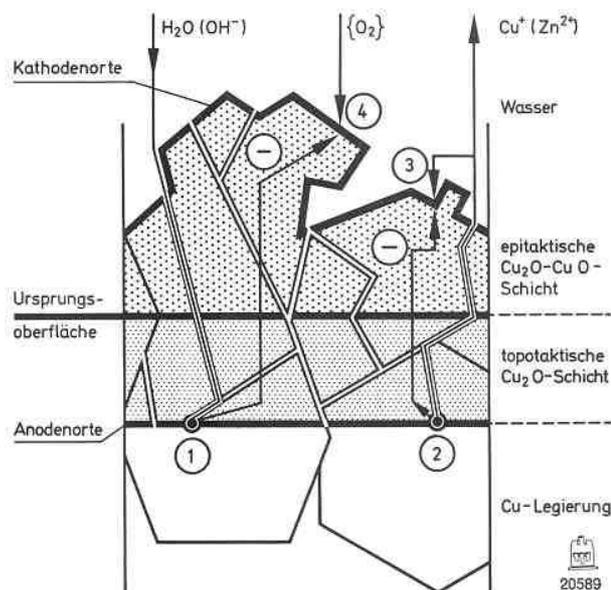
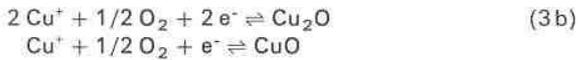
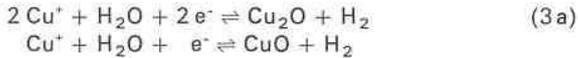


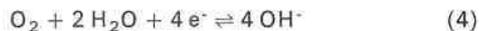
Bild 2. Bildung einer Deckschicht auf Cu-Legierung in Wasser (schematisch).

im  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Gitter wird die Porendiffusion vorherrschender Transportmechanismus sein. Für Mikroporen in der topotaktischen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht gibt es metallographische Hinweise. Die durch die anodischen Auflösungsreaktionen (2a und 2b) entstandenen Ionen gelangen also über die Porenkanäle an die äußere Oberfläche der topotaktischen Schicht. Ein Teil dieser Ionen wird vom Wasserstrom mitgenommen; für den anderen Teil besteht die Möglichkeit der kathodischen Abscheidung, in epitaktischer Verwachsung mit der Außenoberfläche der topotaktisch entstandenen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht, entsprechend den Bruttoreaktionen:



In dieser Weise entsteht die äußere  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ -Schicht. Ähnliches gilt grundsätzlich für die austretenden Legierungselemente (Zn, Ni, Fe, Al), deren Oxide somit in die epitaktische  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht in untergeordneter Menge eingebaut werden können. Zinn verbleibt in der topotaktischen Schicht.

Die Phasengrenze epitaktisches  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Wasser}$  ist damit als Kathodenort anzusehen. Neben den Reaktionen (3) wird als Hauptkathodenreaktion die Reduktion des im Wasser gelösten Sauerstoffs entsprechend



ablaufen, die die Anodenreaktionen ausgleicht. Der Elektronentransport vom Anodenort zum Kathodenort erfolgt in den elektronenleitenden  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten.

Die beidseitig der Oxiddoppelschicht gleichzeitig ablaufenden Anoden- und Kathodenreaktionen sind über elektrolytgetränkte und elektronenleitende  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten zu einem Korrosionselement kurzgeschlossen. Die in den zahlreichen, nebeneinanderliegenden Mikrokorrosionselementen fließenden, im Idealfall dem Betrage nach gleichen Kurzschlußströme bestimmen, bezogen auf die makroskopische Gesamtoberfläche, die momentane Korrosionsgeschwindigkeit der Legierung mit völlig gleichmäßiger Oxydationstiefe.

Die Kurzschlußstromdichten und damit die Oxydationsgeschwindigkeiten werden von der Differenz der Kathoden- und Anodenpotentiale, von der Diffusion der Reaktionsteilnehmer im Wasser von und zu den Kathodenorten sowie von dem inneren elektronischen und ionischen Widerstand der Korrosionselemente beeinflusst.

Bei der ebenmäßigen Korrosion kupferreicher Legierungen in belüftetem Wasser können als potentialbestimmend die anodische Reaktion der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Bildung (1) und die kathodische Reaktion der Sauerstoffreduktion (4) unterstellt werden. Die Leerlaufspannung ( $\Delta E = 0,757 - 0,0147 \log p_{\text{O}_2}$ ) einer solchen Zelle  $\text{Cu}, \text{Cu}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+/\text{O}_2 (\text{Cu}_2\text{O})$  wird formal ausschließlich von der Sauerstoffkonzentration im Kühlwasser bestimmt. Da im Kühlwasser die Konzentration nur innerhalb einer Größenordnung schwanken kann, ist ihr Einfluß auf die Leerlaufspannung unbedeutend (maximal 0,147 mV). Durch die räumliche Trennung der Kathoden- und Anodenorte ist zusätzlich ein gegenläufiger pH-Wert-Einfluß auf die Leerlaufspannung festzustellen, der sich in der Über-alles-Reaktion (1 und 4) aufhebt.

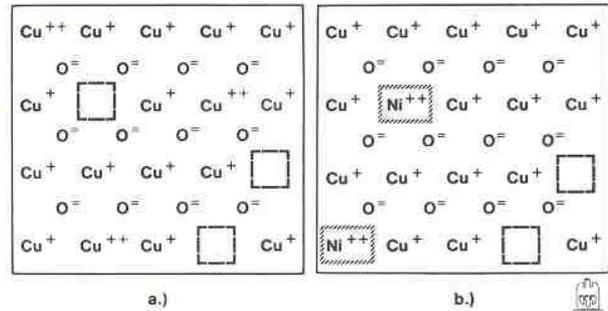


Bild 3. Schematische Darstellung der Fehlordnung in  
a) reinem  $\text{Cu}_2\text{O}$  b)  $\text{Cu}_2\text{O-NiO}$

Der Diffusion des im Wasser gelösten Sauerstoffs durch die adhärierende Flüssigkeitsgrenzschicht wird geschwindigkeitsbestimmende Bedeutung für das Deckschichtwachstum, zumindest im Anfangsstadium, beigemessen. Im durchströmten Rohr ist eine Steuerung des Vorganges nur in engen Grenzen möglich.

Wesentlich beeinflussbar ist der innere Widerstand der Korrosionselemente durch Änderung der Defektstruktur der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten. Im Gitter des Defektelektronenleiters  $\text{Cu}_2\text{O}$  fehlen  $\text{Cu}^+$ -Ionen (Bild 3a). Elektronenneutralität wird durch zusätzliche positive Ladungen in der Nähe der Kationenleerstellen hergestellt, wobei diese Ladungen mit einem benachbarten Kation als assoziiert betrachtet werden können. Die hohe Konzentration der Defektelektronen ist Ursache der guten elektronischen Leitfähigkeit von  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Werden in diese Defektstruktur höherwertige Kationen an Leerstellen oder anstelle von  $\text{Cu}^+$ -Ionen eingebaut (z. B. Zn, Ni, Fe, Sn), so erfolgt jeweils der Verbrauch von einem oder mehreren Defektelektronen und damit eine Zunahme des spezifischen elektronischen Widerstandes der Oxidschicht (Bild 3b). Die Folge ist bei gleicher Elektrodenpotentialdifferenz ein Abfall des Korrosionsstromes bzw. der Korrosionsgeschwindigkeit. Damit läßt sich die starke Abnahme der Korrosionsgeschwindigkeit durch Legieren von Ni und Fe in Cu-Ni-Legierungen bzw. von Zn, Sn und Al in Sondermessing gegenüber Reinkupfer erklären. Ein Einbau von höherwertigen Kationen in die Deckschicht kann auch über das Kühlwasser erfolgen. Der spezifische elektronische Widerstand auf CuNi 30 Fe gewachsener  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten nimmt gegenüber auf Reinkupfer in NaCl-Lösungen entstandenen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten um den Faktor 10 zu [44]. In entsprechendem Umfang wird die Korrosionsgeschwindigkeit verringert.

Der ungünstige Einfluß von Chloridionen auf die Korrosionsgeschwindigkeit von Cu-Legierungen wird ebenfalls durch Modifikation der Defektstruktur der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Deckschichten erklärt [44]. Hierbei ersetzen  $\text{Cl}^-$ -Ionen  $\text{O}^{2-}$ -Ionen im Oxidgitter. Die Herstellung der Elektronenneutralität wird bei jeder  $\text{O}^{2-}$ -Substitution durch den Übergang eines  $\text{Cu}^+$ -Ions in das wässrige Medium erreicht. Die dadurch zusätzlich gebildeten neutralen Kationenleerstellen erleichtern bzw. ermöglichen erst die Auswärtsdiffusion von  $\text{Cu}^+$ -Ionen im  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Gitter. Zusätzlich kann Elektroneutralität durch Überschusselektronen erzielt werden (erhöhte elektronische Leitfähigkeit). Durch Leerstellenanhäufungen und örtlich bevorzugten  $\text{Cl}^-$ -Ioneneinbau ( $\text{CuCl}$ ) können sehr mikroporige Deckschichten verbesserter Elektronenleitfähigkeit entstehen.

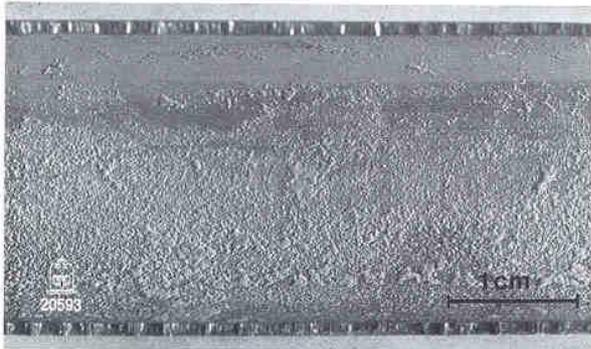


Bild 4. Nadelstichtartiger und großflächiger Angriff unter mikroporiger  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schutzschicht (geheiztes Rohr).

Zehn- bis zwanzigfach höhere Korrosionsgeschwindigkeiten in chloridhaltigen Wässern sind die Folge.

Aus diesen Ausführungen wird verständlich, daß die Korrosionsgeschwindigkeit von Kupferlegierungen in Kühlwasser wirkungsvoll über die Deckschichtstruktur beeinflussbar ist. Die dafür benutzten Modellvorstellungen beruhen auf Beobachtungen und teilgesichteten theoretischen Einzelvorstellungen.

#### LOCHFRASS [11 bis 16]

Bei mikroporigen Deckschichtstrukturen sind die in den einzelnen Flächenbereichen fließenden Kurzschlußströme nicht mehr gleich, weil der elektronische und ionische Widerstand der Deckschicht an Defektstellen im Vergleich zur Umgebung abfällt. Erhöhte Kurzschlußströme an diesen Orten sind identisch mit verstärktem Angriff. Rohre mit solchen Deckschichten weisen mehr oder weniger feinnarbige Oberflächen auf (Bild 4). Obwohl diese Korrosionserscheinung die Kennzeichen von Lochfraß (Lochdurchmesser gleiche Größenordnung wie Lochtiefe) aufweist, kann sie in Anbetracht der sehr kleinen absoluten Tiefen und etwa gleichmäßiger Verteilung der ebenmäßigen Korrosion zugeordnet werden. Erst ab etwa 0,1 mm Lochtiefe sollte bei Rohren mit 1 mm Wanddicke von Lochfraß gesprochen werden.

#### Lochfraßentstehung

Zur Entstehung solcher tiefen lokalen Beschädigungen ( $>0,1$  mm) sind neben aggressivem Kühlwasser\*) weitere Voraussetzungen nötig. Nach unseren Beobachtungen sind das in der ersten Betriebsphase neuer Rohre vornehmlich betriebsbedingte Feststoffablagerungen und herstellungsbedingte Oberflächeninhomogenitäten, nach langen Betriebszeiten (z. B.  $>10000$  h) vereinzelte ört-

\*) Der Ausdruck „aggressives Kühlwasser“ ist subjektiv. Man wird vom Korrosionsstandpunkt auf der sicheren Seite liegen, wenn man Wasser mit von Chloriden herrührenden elektrischen Leitfähigkeiten  $>1000 \mu\text{S}/\text{cm}$  und vorwiegend organischen Schwebstoffgehalten  $>10 \text{ mg}/\text{kg}$  dazuzählt.



Bild 5. Zahlreicher Lochfraß in einem Nebenkühlerrohr ( $\text{CuNi 10 Fe}$ ) nach den ersten Betriebsmonaten.



Bild 6. Vereinzelter Lochfraß in einem Kondensatorrohr ( $\text{CuZn 20 Al}$ ) nach sechs Betriebsjahren.

liche Beschädigungen durch Deckschichtabplatzen oder Kühlwasseraufkonzentration bei Betriebsstillständen. Dementsprechend weisen Neurohre in der ersten Betriebsphase oft zahlreiche nadelstichtartige Lochfraßstellen auf (Bild 5), während Lochfraß nach langen Betriebszeiten meistens nur vereinzelt beobachtet wird (Bild 6).

Betriebsbedingte Feststoffe (z. B. Schleim, Calcit) können sich gleichzeitig mit der Bildung mikroporiger Deckschichten schichtig auf den Rohren ablagern. Solche mehr oder weniger gut stromleitenden Beläge wirken als großflächige kathodische Bereiche, in denen kleine unbedeckte Flächen Anodenorte werden können (Bild 7). Die Abdeckung unterbindet weitgehend die anodischen Reaktionen an der Legierungsoberfläche durch Verstopfen der Porenkanäle in den noch dünnen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Eigendeckschichten. Im Gegensatz dazu laufen die anodischen Reaktionen unter den kleinen, von Feststoff unbedeckten Flächen beschleunigt ab, weil der gesamte kathodische Strom der Belagoberfläche für den anodischen Auflösungsstrom an dieser Stelle zur Verfügung steht (Flächenregel). Folge ist der Beginn von Lochfraß an solchen Stellen.

Weitere Orte für die bevorzugte Ausbildung von tiefen Löchern während der ersten Betriebsperiode von Neurohren mit mikroporigen Deckschichten sind zur Oberfläche durchtretende oxidische oder sulfidische Schlackenzeilen (Bild 8) und gecrackte Ziehmittlerückstände. An den Rändern der nichtmetallischen Einschlüsse bzw. der aufgesinterten Kohlepartikeln (Bild 9) entstehen zur wachsenden Eigendeckschicht Spalte, die einen weitgehend ungehinderten Zutritt von Kühlwasser bzw. kaum gehemmten Abtransport von Korrosionsprodukten ermöglichen. In Verbindung mit der relativ guten Elektronenleitfähigkeit des Einschlusses kommt es an diesen

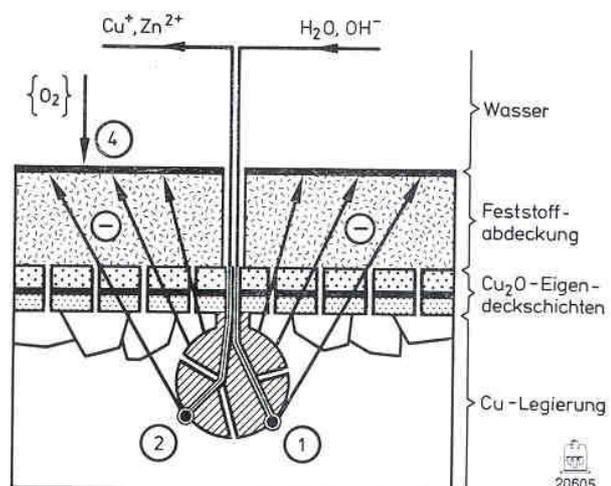


Bild 7. Entstehung von Lochfraß unter Fremdbelagschichten (schematisch).

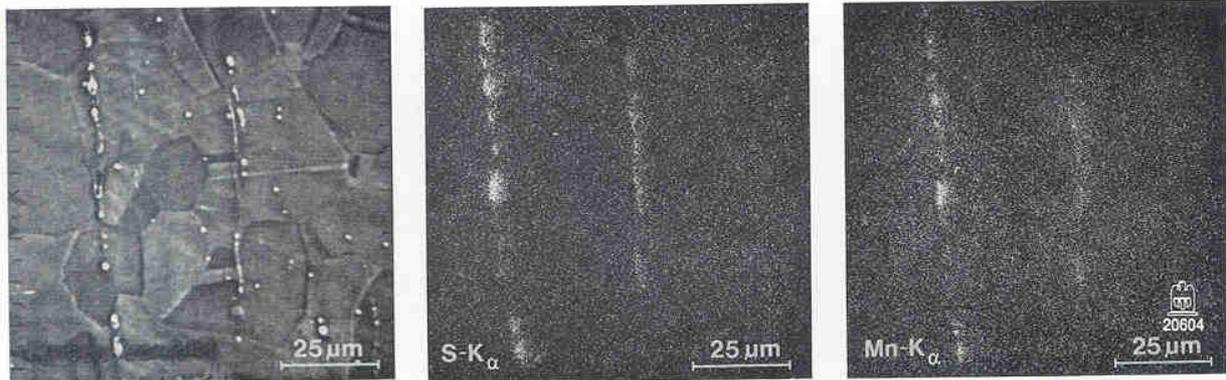


Bild 8. Mangansulfidzeilen in CuNi 30 Fe.

Rändern zu beschleunigtem Angriff. Diese Stellen sind deshalb lagebestimmend für Lochfraß.

Von Blockseigerungen herrührende Bandstrukturen in Wärmetauscherrohren sollen ebenfalls Orte für Lochkeimbildung sein (Bild 10).

Der frühen Lochfraßentstehung unter betriebsbedingten Ablagerungen und herstellungsbedingten Werkstoffoberflächeninhomogenitäten sollte durch möglichst frühzeitigen Einsatz einer kontinuierlichen Reinigung und Verwendung homogener, einschlußfreier Neurohre ohne Rückstände entgegengewirkt werden. Eine gleichmäßige Glühhaut ist vorteilhaft.

Die Haftung und mechanische Stabilität von Eigenoxiddeckschichten, die in Kühlwasser hoher Chloridleitfähigkeit entstehen, ist verhältnismäßig gering. Eintrocknung während Betriebsstillständen kann zu Aufplatzen bzw. Abhebung dieser Schichten führen. Örtliches Freilegen des metallischen Untergrundes innerhalb großer, weitgehend unbeschädigter Oberflächenbereiche führt bei Wiederinbetriebnahme zu einzelnen, sich stabilisierenden Anodenorten in großen Kathodenflächen und damit zu Ausgangspunkten von Lochfraß.

Unter eintrocknenden Kühlwassertropfen oder -lachen kann es zur direkten Zerstörung der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Deckschichten durch chemische Umsetzungen kommen, wobei Hydroxide, Chloride, Sulfide oder Carbonate gebildet werden. An derartigen Störstellen fixieren sich leicht die

anodischen Reaktionen des Legierungsangriffes. Sie wirken als Keimstellen für Lochfraß.

Lochentstehung nach längeren Betriebszeiten durch Deckschichtabplatzen und Aufkonzentrationen läßt sich weitgehend vermeiden, wenn bei Betriebsstillständen möglichst eine Teildurchströmung aufrechterhalten wird.

#### Lochwachstum

Die vier skizzierten Ausgangsstellen von gefährlichem Lochfraß sind gekennzeichnet als kleinflächige anodische Stellen, umgeben von mehr oder weniger deckschichtpassiven Oberflächen, wobei an diesen Orten beschleunigte Auflösung bzw. Oxydation der Legierung einsetzt. Die dadurch örtlich erhöhten Cu-Konzentrationen führen über Hydrolyse zur Ansäuerung des Lochelektrolyten. Damit ist eine weitere Beschleunigung der aktiven Korrosion (2a und 2b) gegeben. Die Legierungselemente Zn, Ni, Fe, Al sind, im Gegensatz zu Cu und Sn, bei den im Loch herrschenden Bedingungen nach pH-Wert und Potential nur in ihrer ionalen Form existent und können daher das Loch in Richtung Kathode verlassen (Kühlwasserstrom).

Durch elektrolytische Überführung werden Anionen im Lochelektrolyten angereichert. Mit Überschreitung des Löslichkeitsprodukts fällt z. B.  $\text{CuCl}$  als schwerlösliches Salz aus.

Diese Vorstellungen stimmen mit elektronenmikroanalytischen Untersuchungen von Lochfraßstellen bei Sonder-

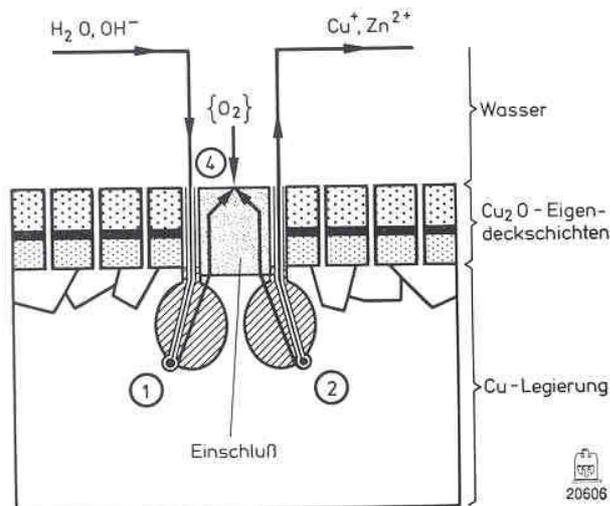


Bild 9. Entstehung von Lochfraß an einem Einschuß (schematisch).

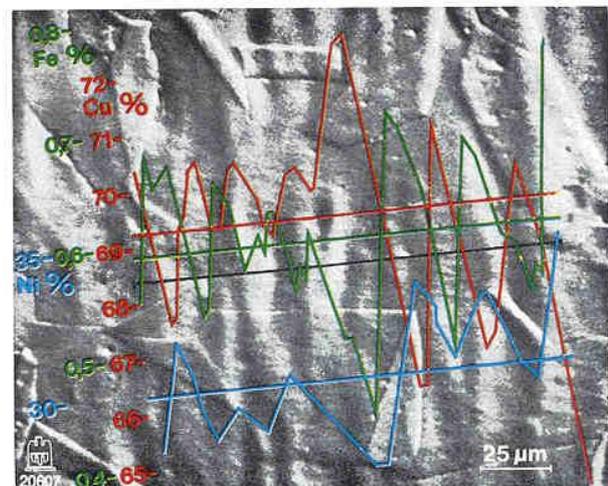


Bild 10. Konzentrationsschwankungen in CuNi 30 Fe-Rohren, von Blockseigerungen herrührend.

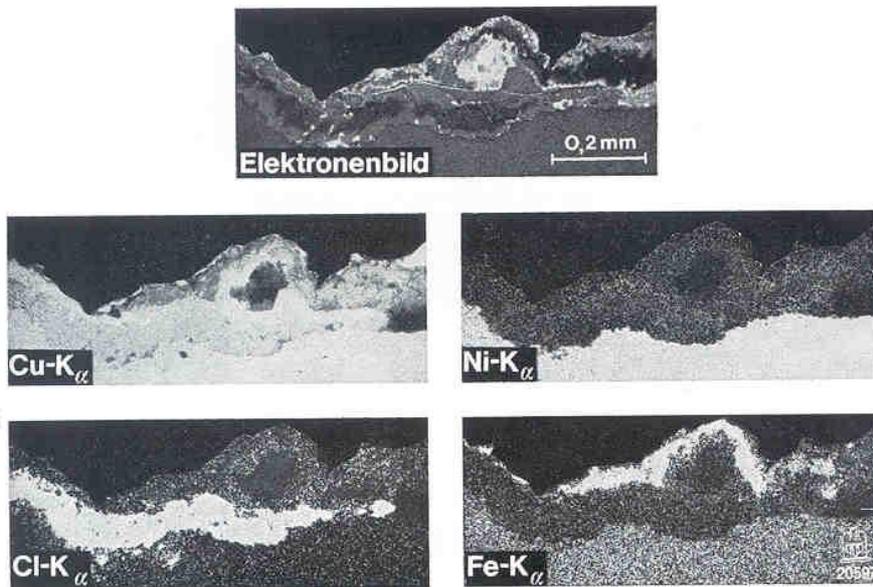


Bild 11. Verteilung der Elemente in einer Lochfraßstelle (NiCu 30 Fe).

messung, Cu-Ni- und sogar Ni-Cu-Legierungen überein (Bild 11).

Die Lochtiefe nimmt über längere Zeiträume nicht linear mit der Zeit zu. Zeiten des Wachstums und Stillstands wechseln einander unkontrolliert ab, wobei Diffusionshemmung und Änderung der Deckschichtgeometrie von großem Einfluß sind. Voraussagen über den Zeitpunkt des Lochdurchtritts sind bei solchen diskontinuierlichen Vorgängen unmöglich.

Die Wahrscheinlichkeit, aktiven Lochfraß im Wachstumstadium an allen Stellen der Berohrung zum Stillstand zu bringen, z. B. durch Aufbringen von Fremddeckschichten bei kontinuierlicher Reinigung, ist nicht groß. Deshalb sollten in jedem Fall die der Lochentstehung gegenwirkenden Maßnahmen konsequent angewendet werden.

#### SPANNUNGSRISSKORROSION [17 bis 21]

Spannungsrißkorrosion ist bei Wärmetauscherrohren nur an Messinglegierungen festzustellen. Während in frü-

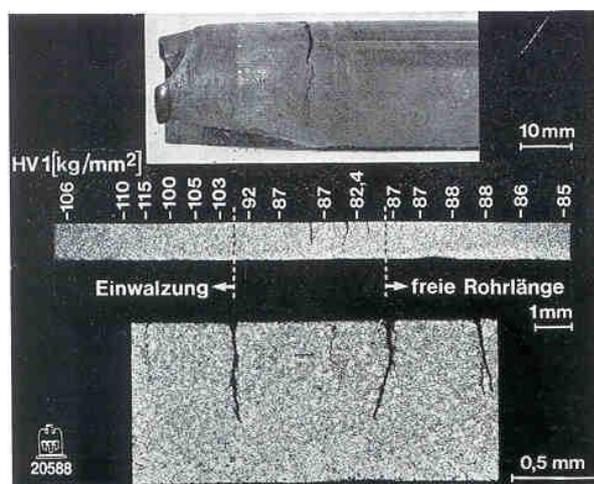


Bild 12. Spannungsrisskorrosion im Übergang Einwalzung/freie Rohrlänge.

heren Jahren des öfteren interkristalline Längsrisse in den ersten Betriebsphasen auftraten, die ihre Ursache in fertigungsbedingten Eigenspannungen hatten, werden solche Beschädigungen seit Einführung der entspannenden Schlußglühung und Anwendung des Ammoniakversuches als Abnahmeprüfung faktisch nicht mehr beobachtet. Dafür stellen sich heute – wenn man von einbau- und betriebsbedingten mechanischen Beschädigungen ausgehende Spannungsrisse außer Betracht läßt – nach längeren Betriebszeiten transkristalline Querrisse ein, etwa 3 bis 5 mm vom Einwalzende entfernt, die ein ernst zu nehmendes Problem für Wärmetauscher-

leckagen darstellen (Bilder 12 und 13). Diese Anrisse der Übergangszone liegen senkrecht zu den beim Einwalzvorgang eingebrachten Zugspannungen. Nur in den seltensten Fällen lassen sich derartige Beschädigungen unsachgemäßen Rohr- und Haftaufweitungen beim Einwalzen zuordnen. Es fällt auch meistens schwer, das als spannungsrißauslösend besonders bekannte Medium NH<sub>3</sub> über die immer vorhandenen Konzentrationen im Kühlwasser (<1 ppm NH<sub>3</sub>) oder im Belag (<1 Gew.-% NH<sub>3</sub>) nachzuweisen. Auffallend ist, wie insbesondere rasterelektronenmikroskopische Beobachtungen der interessierenden Oberflächenbereiche zeigen, daß derartige Trennungen ihren Ausgang von Orten feinsten Deckschichtbeschädigungen der Übergangszone nehmen.

Berücksichtigt man nun die Theorie der Spannungsrißkorrosion, wonach für ihr Auftreten die Elektrochemie der Korrosionsvorgänge, die atomistischen Vorgänge bei der Verformung am Rißkeim und die Spannungszustände im Bauteil wesentlich sind, so sind Risse nach dem Mechanismus der Spannungsrißkorrosion, ausgehend von Lochfraßgrübchen der Einwalzzone, erklärlich. Cu<sub>2</sub>O-Deckschichtbildung außerhalb und an den Wänden der Lochfraßstellen liegt immer neben Auflösung im Lochgrund vor. Die untere notwendige Grenzspannung für die Rißentstehung wird an den Versetzungsaufstauungen im

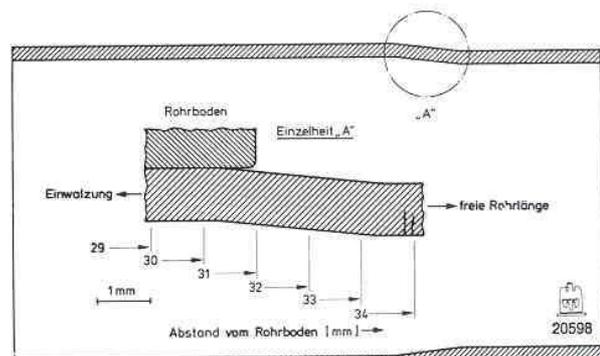


Bild 13. Einwalzübergang (schematisch).

Lochgrund nach Grobgleitung erreicht, weil sich dort Spannungserhöhungen durch Betriebsdruck und einwalzbedingte Eigenspannungen addieren.

Es verwundert keineswegs, wenn man Spannungsrißkorrosion in ammoniakfreien NaCl-Lösungen an verspannten Proben aus CuZn 28 Sn erzeugen kann, wenn gleichzeitig die Bedingungen für Lochfraß gegeben sind. Das Gleichgewichtspotential einer Lochfraßstelle liegt bei Koexistenz von Cu, Cu<sub>2</sub>O und CuCl in 0,1 M NaCl-Lösung von pH = 4,8 bei etwa 0,25 bis 0,27 V<sub>H</sub>, bei Werten also, die nach einigen hundert Stunden zu Spannungsrißkorrosion führen können.

Die transkristallinen Querrisse in den Übergangszonen bleiben meist etwa in der Mitte der Rohrwand stehen. Eine Erklärung hierfür ist der Eintritt in die scheinbar neutrale Verformungsfaser, an der die Eigenzugspannungen in Druckspannungen übergehen. Wir vermuten, daß deshalb nur wenige Anrisse zu Durchrissen und damit zu Rohrleckagen führen, weil für den Durchbruch normalerweise die Zusatzzugspannungen fehlen.

Neben den erwähnten Querrissen in den Übergängen der Einwalzungen lassen sich, insbesondere beim Mikroskopieren mit höheren Vergrößerungen, Netzwerke von Längsanrissen in dem konischen Aufweitbereich der Einwalzungen feststellen. Ihre Entstehung ist ebenfalls auf Spannungsrißkorrosion unter eingebrachten tangentialen Zugspannungen zurückzuführen. Solche Haarrisse erreichen kaum 100 µm Tiefe und sind deshalb ungefährlich.

Aus dem zur Spannungsrißkorrosion im Einwalzbereich Gesagten ergibt sich – wie beim Lochfraß – als praktikable Abhilfemaßnahme eine Verbesserung der Deckschichtqualität.

#### EROSIONSKORROSION [22 bis 24]

Die Forderung nach verbesserter kühlwasserseitiger Erosionskorrosionsbeständigkeit von Wärmetauscherwerkstoffen auf Cu-Basis hat ihren Niederschlag in der Entwicklung von Aluminium-Sondermessing und eisenhaltigen Cu-Ni-Legierungen gefunden.

Je nach Untersuchungsmethode, Prüfbedingung und Interpretationsart werden stark schwankende Intervalle für die zulässigen Kühlwassergeschwindigkeiten der einzelnen Werkstoffe angegeben. Solchen Zahlenwerten kommt nur Richtwertcharakter zu, weil im Einzelfall der Praxis variierende ionale Wasserzusammensetzung, wechselnde Konzentration und Form von Luftblasen und Feststoff im Kühlwasser, schwankende Temperaturen sowie bauteilabhängige Strömungsformen für das mechano-chemische Verhalten mitentscheidend sind.

Es herrscht die Vorstellung, daß Schäden durch Erosionskorrosion dann bevorzugt auftreten, wenn die Geschwindigkeit des Deckschichtabbaus größer als die der Deckschichtneubildung wird. Nach solchen die Lebensdauer bestimmenden Inkubationsphasen setzt der eigentliche erosionskorrosive Abtrag des blanken Rohres bis zum Durchbruch ein. Demnach ist die Erosionsbeständigkeit bei konstant vorausgesetzten Strömungsverhältnissen eine direkte Funktion der Natur der Deckschicht. Die Deckschichtstruktur und deren Neubildungsmöglichkeit sind bei den hier interessierenden Kupferlegierungen im engen Rahmen werkstoffspezifisch. In aggressiven Kühlwässern ist ihr Aufbau – wie bereits ausgeführt – mindestens ebenso von den Mediumbedingungen während

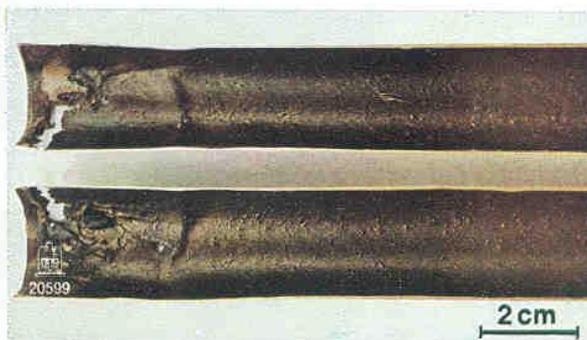


Bild 14. Erosionskorrosion auf der Kühlwassereintrittsseite eines Kondensatorrohres (CuZn 28 Sn) durch starke Sandführung.

ihrer Entstehung abhängig. Es kann deshalb sehr wohl der Fall eintreten, daß eine an sich bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten einsetzbare Legierung (z. B. CuNi 30 Fe) gegenüber einer niedriger klassifizierten (z. B. CuZn 28 Sn) unter gleichen strömungstechnischen Bedingungen versagt (erosionsbeeinflusster, flachmuldiger Lochfraß). Wir messen deshalb der Aufteilung der Legierungen nach zulässigen Kühlwassergeschwindigkeiten bei aggressiven Kühlwässern nur wenig Bedeutung zu.

Die von uns untersuchten Schäden durch Erosionskorrosion beschränken sich auf die Einlaufbereiche der ersten und zweiten Wasserwege, auf kleinflächige Erosionskorrosionsabtragungen in den freien Rohrlängen sowie auf die Einwirkung von Strömung an flachmuldigen Lochfraßstellen. Übereinstimmend wurden solche Beschädigungen an Rohren mit mangelnder Schutzschichtbildung, d. h. niedrigem Polarisationswiderstand der Deckschicht, bei errechneten mittleren Strömungsgeschwindigkeiten um 2,0 m/s festgestellt. Als Ursachen der etwa bis zu 10 cm in die Rohre reichenden Abtragungen wurden sporadische Sandführung (Bild 14) bzw. starke Luftblasenführung wegen erhöhter Kühlwassertemperatur in den Sommermonaten erkannt. Unter solchen Verhältnissen soll es am Rohreinlaß zu schraubenförmig rotierender Turbulenzströmung kommen.

Ungeklärt bleiben die Ursachen der Erosionskorrosionsstellen, die wahllos in den freien Rohrlängen verteilt sind (Bild 15). Man kann annehmen, daß dort temporär Fremdkörper fixiert waren, durch die die normale turbulente Strömung vom Reynolds-Typ gestört wurde.



Bild 15. Erosionskorrosionsstelle in der freien Rohrlänge (CuZn 28 Sn).

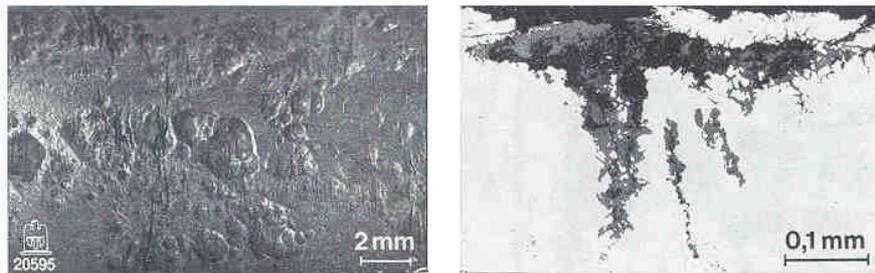


Bild 16. Niederzyklische Dehnungswechselrisse in einem Ölkühlerrohr (CuZn 20 Al), von Korrosionsgrubchen ausgehend.

Ein praktikabler Schutz von Wärmetauscherrohren gegen Erosionskorrosion ist der Aufbau von Fremdoxiddeckschichten in Anbetracht der nur beschränkten Beeinflussbarkeit der Eigenoxiddeckschichten.

#### SCHWINGUNGSRISSKORROSION [25, 26]

Schwingungsrißkorrosion (Korrosionsermüdung) – gekennzeichnet durch transkristalline Querrisse in Kondensator- und Kühlerrohren – kann grundsätzlich bei wechselnden mechanischen Beanspruchungen mit Zugspannungskomponenten bei jedem Kühlwasser und in jedem Rohrwerkstoff auftreten. Man unterscheidet je nach Wechselbeanspruchungsform zwischen Trennungen, die bei niederzyklischen Spannungswechseln kleiner Amplitude auftreten („low cycle corrosion fatigue“) und Rissen, die unter Schwingungsbeanspruchung bei hohen Frequenzen und Amplituden entstehen.

Bei der Ausbildung von Low-cycle-corrosion-fatigue-Rissen wird vorausgesetzt, daß sich der Werkstoff zumindest am Rißausgangspunkt im aktiven Zustand befindet. Es entstehen mehrere parallele Anrisse, die keilförmig beginnen und in den Rißspitzen feiner werden. Ihre Form hat eine große Ähnlichkeit mit Spannungsrißkorrosionsrissen, so daß ein ähnlicher Entstehungsme-

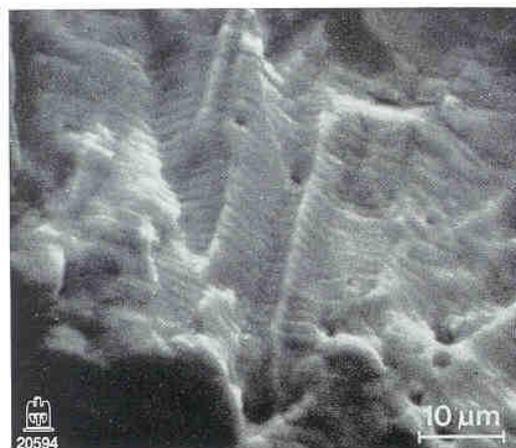
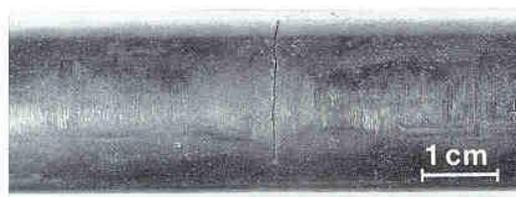


Bild 17. Schwingungskorrosionsriß in einem Gassenrohr (CuZn 28 Sn) zwischen Stützböden.

chanismus angenommen werden kann. Risse dieser Art werden des öfteren in Rohren von Ölkühlern des ersten Wasserweges beobachtet, ausgehend von großen Lochfraßstellen (Bild 16). Es liegt nahe, daß die Wechselbeanspruchung in solchen Fällen durch Temperaturschocks nach zahlreichen Zuschaltungen der Kühler auftritt.

Schwingungsrißkorrosionsrisse, die unter hohen Lastfrequenzen entstehen, können auch in völlig deckschichtpassiven Rohren auftreten. Oft wird nur ein Riß beobachtet, der spitzkerbig in den Werkstoff einläuft (Bild 17). Auf den Bruchflächen solcher Trennungen sind vereinzelt Schwingungsstreifen als typische Merkmale einer Schwingungsbeanspruchung erkennbar. Beschädigungen derartiger Ursache sind selten an Gassen- und Kappenrohren bei intensiver Anströmung durch Umleit- bzw. Überproduktionsdampf festzustellen.

#### ENTLEGIEREN [27 bis 33]

Sonderformen der ebenmäßigen Korrosion und des Lochfraßes von Kupferlegierungen sind die Lagen- und Pfropfenentlegierungen, die übereinstimmend zu einer Anreicherung von metallischem Kupfer an den korrodierten Stellen führen. Beispiele hierfür sind die bekannte Entzinkung von Messing, die Entnickelung von Cu-Ni-Legierungen sowie die Entaluminierung von Cu-Al-Legierungen. Während der Lagentypus dieser selektiven Korrosion durch Arsen-Inhibierung der Sondermessinge heute faktisch nicht mehr festgestellt wird, ist die Pfropfenart mit bemerkenswerten Lösungsgeschwindigkeiten bei den drei erwähnten Legierungsgruppen nicht ungewöhnlich.

Die seit Jahrzehnten bestehenden grundsätzlichen Unterschiede in der Erklärung der wirksamen Mechanismen werden in zwei scheinbar diametralen Standpunkten deutlich. Während die eine Vorstellung davon ausgeht, daß sich die gesamte Legierung im Verhältnis der Legierungselemente zuerst auflöst und dann Rückabscheidung der edleren Kupferkomponente erfolgt (Mechanismus I), spricht die andere Theorie von einer ausschließlichen Auflösung der unedleren Legierungskomponenten Zn, Ni bzw. Al, wobei eine feinporige Oberflächenschicht aus dem edleren Kupfermetall mit der Reliktstruktur der Ursprungslegierung verbleibt (Mechanismus II). In den letzten Jahren hat sich eine Annäherung der Standpunkte dahingehend ergeben, daß beide Mechanismen je nach äußeren Bedingungen der Elektrolytzusammensetzung und des Ruhepotentials (Bild 18) ablaufen können. Eine erste Abschätzung der thermodynamischen Möglichkeiten des Entlegierens einphasiger Kupferlegierungen ergibt sich aus der Überlagerung der theoretischen Potential-pH-Diagramme der beteiligten Legierungselemente Cu, Zn, Ni mit experimentell ermittelten Potential-pH-Diagrammen der interessierenden Legierungen (z. B. Cu-Zn, Cu-Ni) in chloridhaltigen Lösungen [32]. Unberücksichtigt bleiben bei solchen Betrachtungen die durch Legierungs- und Lösungsaktivitäten, Koppe-

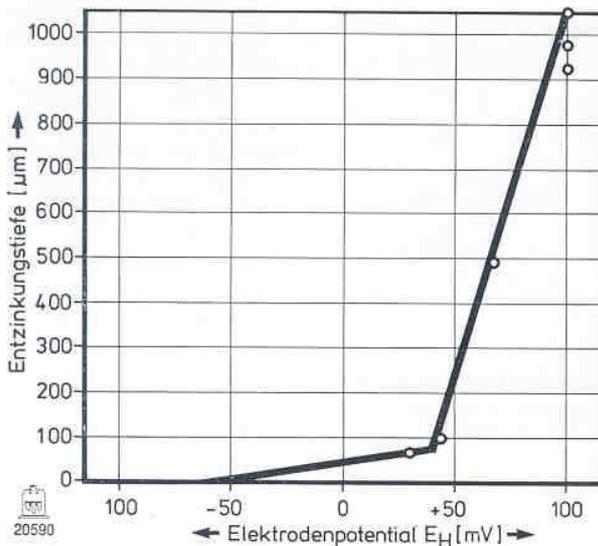


Bild 18. Entzinkungstiefe von CuZn 30 in  $\text{CuCl}_2$ -Lösung (5 g  $\text{CuCl}_2/l$ , 11 g  $\text{HCl}/l$ ) nach 48 h [29].

lungsvorgänge und Deckschichtbildung verursachten Potentialverschiebungen.

Ausschließlich selektive Auflösung der unedleren Komponenten Zn und Ni ist bei Korrosionspotentialen oberhalb der Auflösungspotentiale von Zn und Ni und unterhalb der Abscheidungspotentiale von Cu möglich (Bild 19). Für  $\alpha$ -Messing ist das der Bereich von +0,2 bis  $-0,94 V_H$ , wobei die Werte geringfügig von den Ionenkonzentrationen in der Lösung abhängen (thermodynamisch erklärbarer Entlegierungsbereich).

Oberhalb des Abscheidungspotentials von Cu ist mit der Ionisation von Zn und Ni und gleichzeitigem Inlösengehen des Cu als  $\text{CuCl}_2^-$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{++}$  neben Oxydation zu  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}$  bzw.  $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$  ohne Selektivität zu rechnen. Bevorzugtes Inlösengehen von Zn und Ni kann in diesem Potentialbereich nur erwartet werden, wenn die konkurrierenden Anodenreaktionen mit von der Legierungszusammensetzung abweichender Geschwindigkeit ablaufen (kinetisch erklärbarer Entlegierungsbereich). Wie bereits erwähnt, ist letzteres bei allen Kupferlegierungen der Fall (Zn- und Ni-freie topotaktische  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Deckschicht). Gleichzeitige Auflösung von Cu, Zn und Ni und Wiederabscheidung von metallischem Kupfer an der gleichen Probe ist aber nur möglich, wenn zwischen Auflösungs- und Abscheidungsort ein Potentialgefälle herrscht, was – wie bereits erklärt – zwischen dem Anodenort (topotaktisches  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Legierung}$ ) und Kathodenort (epitaktisches  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Medium}$ ) vorhanden ist. Je nach absoluter Potentialhöhe wird man rückabgeschiedenes metallisches Kupfer auf einer  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Deckschicht (Mechanismus I) oder durch selektive Auflösung entstandenes metallisches Kupfer in Verwachsung mit der Legierungsoberfläche (Mechanismus II) oder beides gleichzeitig finden.

Der thermodynamisch erklärbarer Entlegierungsvorgang durch selektive Lösung scheint

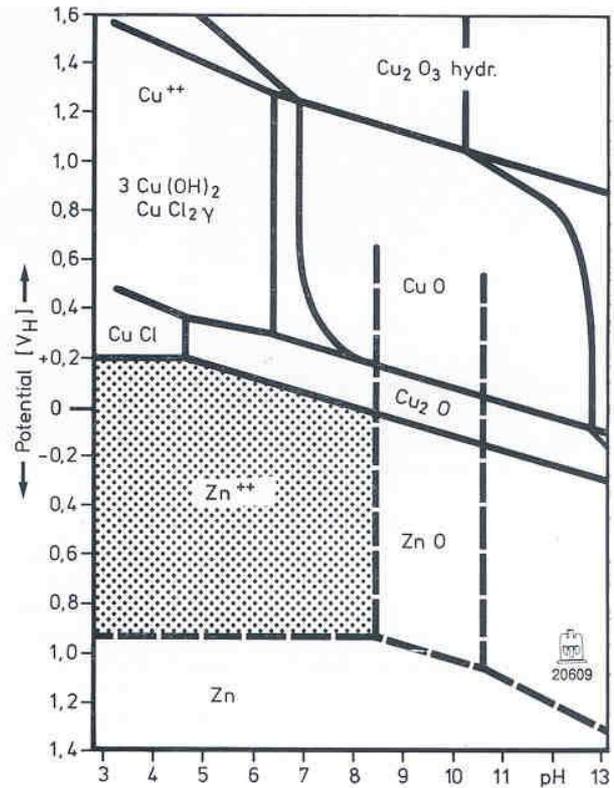


Bild 19. Vereinfachtes Cu-Cl- $\text{H}_2\text{O}$ - und Zn- $\text{H}_2\text{O}$ -Diagramm (0,1 M  $\text{Cl}^-$ - und  $10^{-6}$  M Cu- und Zn-Ionen).

langsam abzulaufen ( $< 0,05 \text{ mm/a}$ ). Er ist deshalb im Laborversuch nur nach langen Testzeiten metallografisch verfolgbar, während der kinetisch erklärbarer Rückabscheidungsmechanismus durch geeignete Wahl von Potential und Elektrolyt sehr beschleunigt erfolgt. Dadurch kann der Eindruck erweckt werden, daß dieser Vorgang allein relevant ist. In der Mehrzahl der von uns untersuchten Fälle betrieblicher Entzinkung und Entnickelung konnten wir durch Einsatz neuerer metallkundlicher Untersuchungsmethoden nachweisen, daß selektive Auflösungsmechanismen wirksam waren (Bilder 20a und 20b). In allen Fällen traten diese Vorgänge unter porigen Deckschichten auf, die in hochchloridhaltigem Kühlwasser gebildet worden waren.

#### KORROSIONSSCHUTZ DURCH FREMDDECKSCHICHTEN [34 bis 43]

Aus dem Bisherigen ergibt sich, daß das Versagen von Wärmetauscherrohren aus Kupferlegierungen durch Lochfraß, Spannungsrißkorrosion, Erosionskorrosion, Schwingungsrißkorrosion und Entlegieren seine wesent-

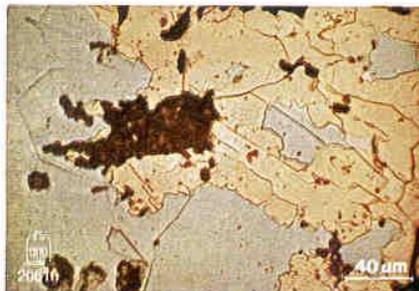


Bild 20a. Entnickelung von CuNi 30 Fe.

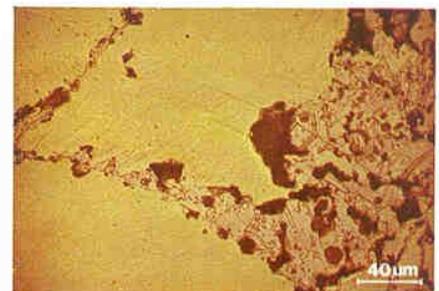


Bild 20b. Entzinkung von CuZn 28 Sn.

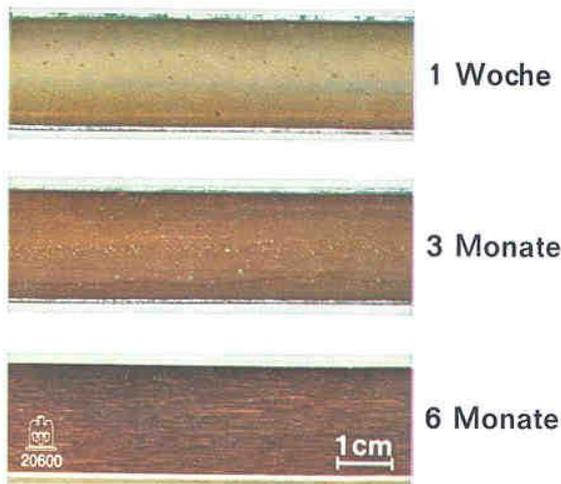


Bild 21. Farbveränderung von Kondensatorrohren (CuNi 30 Fe) durch  $\text{FeSO}_4$ -Dosierung.

liche Ursache in der unzulänglichen Qualität der in aggressiven Kühlwässern gebildeten Eigenoxiddeckschichten hat. Dabei soll nicht in Abrede gestellt werden, daß unzuverlässige – oft auch unvermeidbare – Betriebsweisen sowie Fertigungsmängel von einigem Einfluß auf Zeitpunkt und Grad der Schädigung sind.

Eine wesentliche Verbesserung dieser Deckschichtpassivität läßt sich heute durch legierungstechnische Maßnahmen bei Kupferlegierungen kaum noch ökonomisch erreichen [48]. Der Beeinflussung der Deckschichtpassivität durch ständige Kühlwasserbehandlung sind ebenfalls aus wirtschaftlichen Gründen enge Grenzen gesetzt. Technisch interessant sind Vorbehandlungen von Neurohren mit dem Ziel, möglichst defektstellenfreie Eigenoxidschichten zu erzeugen, die wenigstens während der kritischen Inbetriebnahmephase der Korrosionsbeanspruchung standhalten. Erste Ansätze in dieser Richtung wurden gemacht [35]. Anzunehmen, daß derartig definiert voroxydierte Rohre während der erwarteten Lebensdauer der Berührung voll wirksam bleiben könnten, ist jedoch zu optimistisch. Wir sind deshalb der Auffassung, daß in aggressiven Kühlwässern die Deckschichtpassivität der Eigenoxiddeckschichten durch Fremddeckschichten wesentlich verbessert werden muß, um sicher die kühlwasserseitigen Korrosionsvorgänge an Kupferlegierungen in aggressiven Wässern zu beherrschen. Dabei wird es unumgänglich sein, diese Schichten während der gesamten Dauer des Betriebes intakt zu halten. Es wird weniger bedeutend sein, ob diese Schichten oxydischer, silicatischer oder organischer Natur sind. Wichtig ist, daß ihr elektronischer und ionischer Widerstand hin-



Bild 22. Hydratisierte  $\text{FeO}$ -Deckschicht auf CuNi 30 Fe-Rohr.

reichend groß ist, ihre Verteilung gleichmäßig und festhaftend über die Rohrinneflächen erfolgt und eine Nachbildung während des Betriebes möglich ist.

Von den zahlreichen denkbaren und auch vielen vorgeschlagenen Systemen haben sich oxydische Deckschichten des Eisens vielfach bewährt. Dabei ist es prinzipiell unerheblich, ob diese Schichten bewußt, z. B. durch  $\text{FeSO}_4$ -Dosierung oder Betätigung von Fremdstromopferanoden, erzeugt werden oder unkontrolliert, z. B. über die Korrosion stählerner Kühlwasserzuleitungen, gebildet werden, sofern nur die Bedingungen der gleichmäßigen Verteilung, der guten Haftung und der Nachbildung gegeben sind.

Soweit das Aufbringen durch  $\text{FeSO}_4$ -Dosierung erfolgt, sind mehrere Verfahrensweisen erfolgreich für den Dauerbetrieb:

- einmaliges tägliches Dosieren auf 1 ppm  $\text{Fe}^{2+}$  im Kühlwasser während 1 h;
- zweimaliges tägliches Dosieren auf die gleichen Konzentrationswerte, jeweils während einer halben Stunde;
- kontinuierliches Dosieren auf Werte im 10-ppb-Bereich.

Welche Konzentrationen und Zeitfolgen gewählt werden, wird u. a. vom Organik- und Sulfidgehalt des Kühlwassers abhängen. Insbesondere wird man bei Rückkühlbetrieb wegen des Schlammanfalls möglichst kleine Mengen wählen.

Das Dosieren der konzentrierten  $\text{FeSO}_4$ -Lösungen (21%  $\text{FeSO}_4$ , 20° C) sollte kurz vor Eintritt in den Wärmetauscher erfolgen, da bei längeren Verweilzeiten vorzeitige Oxydation zu ausflockenden  $\text{Fe(III)}$ -Verbindungen erfolgt. Bei Großkondensatoren kann eine zusätzliche Dosierung in die Umkehrkammern zweckmäßig sein.

Je nach Dosiervorgängen bilden sich nach einigen Wochen auf den Innenflächen der Rohre braune, gleichmäßige Deckschichten unterschiedlicher Struktur mit Schichtdicken bis zu 75  $\mu\text{m}$  (Bild 21). Bei kontinuierlicher Reinigung mit Schwammgummikugeln oder Bürsten entstehen lackartig glänzende, nur wenige  $\mu\text{m}$  dicke Filme rötlichbrauner Farbe, deren Dicke und Rauheit mit der Länge des Reinigungsintervalls zunimmt. Automatische Reinigungsverfahren führen zu einer Verdichtung und Vergleichmäßigung der Fremddeckschichten. Unterschiedlich sind die Auffassungen hinsichtlich der Reinigungsintervalle bei Eisensulfatdosierung. Während die einen bei einer kontinuierlichen Reinigung die dünne, festhaftende und verdichtete Fremddeckschicht anstreben, sind andere der Meinung, daß höchstens stundenweiser Reinigungsbetrieb mit Rücksicht auf die Eigenoxiddeckschichtbildung zu vertreten ist.

Die Anlagerung des Eisens erfolgt über negativ oder positiv geladene Kolloide hydratisierter Eisenoxide, entweder unter Einfluß des elektrischen Feldes der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Deckschichten mit positivem  $\zeta$ -Potential oder durch elektrolytische Abscheidung auf den Kathodenflächen der epitaktischen Schicht. Eigene Versuche lassen letzteres annehmen. Es ist demnach unzuverlässig, auf eigendeckschichtfreie, d. h. gebeizte Rohre direkt zu dosieren

Die Deckschichten sind nach längerer Dosierung im metallografischen Bild zweiseitig (Bild 22). Über der

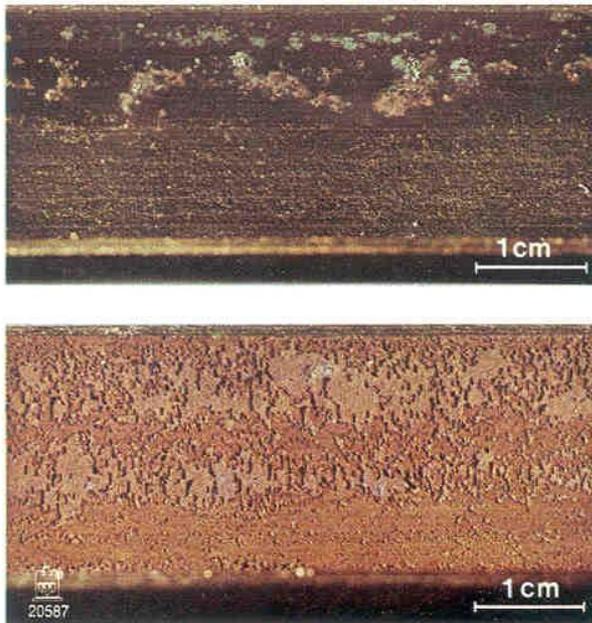


Bild 23. Kondensatorrohre vor und nach einjähriger  $\text{FeSO}_4$ -Dosierung.

$\text{Cu}_2\text{O}$ -Eigendeckschicht liegt in inniger Verzahnung eine homogene Eisenoxidschicht, deren kristalliner Anteil aus  $\gamma\text{-FeOOH}$  (Lepidokrokit) besteht. In einzelnen Fällen wurde außerdem röntgenografisch  $\text{FeCuO}_2$  (Delafossit) nachgewiesen. Nach elektronenmikroanalytischen Befunden scheint dieses Mischoxid als eine dünne Zwischenschicht aufzutreten, der haftverbessernde Eigenschaften zuzuschreiben sind.

Die Eisenoxidfremddeckschichten lassen sich auf alle Kondensatorrohrwerkstoffe, inklusive austenitischer Cr-Ni-Stähle und Rein-Titan, aufbringen. Es gibt Hinweise, daß Unterschiede in der Haftung auftreten. Das Aufbringen von Eisenoxiddeckschichten ist sowohl bei Neurohren als auch bei bereits durch Lochfraßkorrosion und Erosionskorrosion geschädigten Rohren mit Erfolg angewendet worden (Bild 23).

Im Falle der Eisensulfatdosierung muß die Zugabe während der gesamten Betriebszeit und nach Stillständen verstärkt erfolgen, weil z. B. die Schichten beim Eintrocknen aufreißen und stellenweise abplatzen (Bild 24).

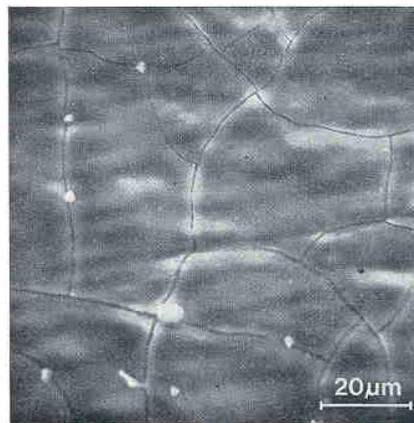
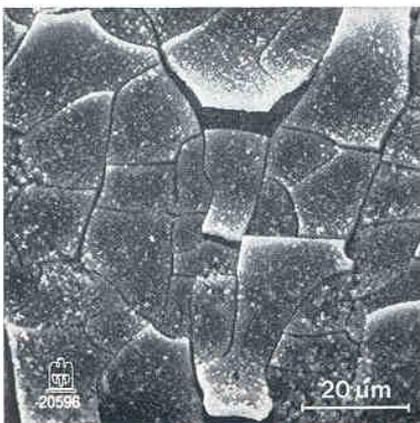


Bild 24. Durch Eintrocknung rissige Oxidschichten auf Kondensatorrohren bei  $\text{FeSO}_4$ -Dosierung.

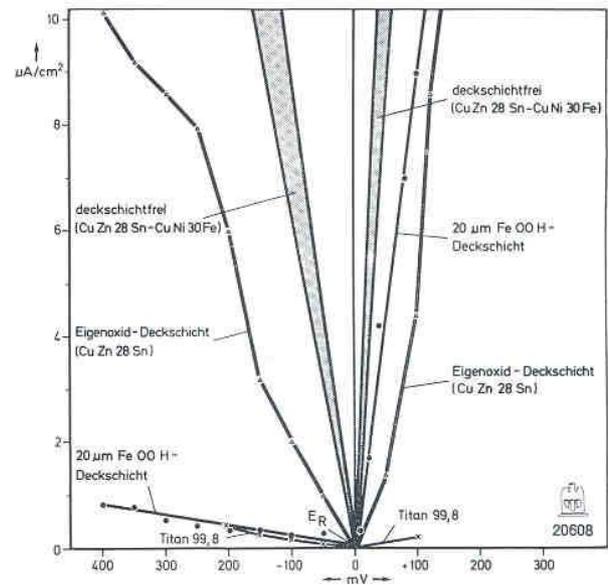


Bild 25. Potentiostatische Polarisationkurven von Betriebsrohren in 3% NaCl-Lösung in der Nähe des Ruhepotentials.

#### MESSUNG DER STABILITÄT VON DECKSCHICHTEN [44, 45]

Die objektive Beurteilung der Qualität der Deckschicht auf Kupferlegierungen ist für das allgemeine und selektive Korrosionsverhalten dieser Werkstoffe wichtig. Die metallografischen und optischen Untersuchungsverfahren geben nur Hinweise auf ihre Eigenschaften und ihr Verhalten. Dagegen erlaubt eine elektrochemische Meßmethode die Bestimmung des elektronischen und ionischen Widerstandes bzw. der Durchtrittspolarisation der anodischen und kathodischen Reaktion. In Untersuchungsrohren, die mit 3,4% NaCl-Lösung gefüllt sind, werden kathodische und anodische Polarisationskurven bis zu einer maximalen Stromdichte von  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  aufgenommen (Bild 25). Die Steigungen der kathodischen Äste sind direkt proportional dem elektronischen Widerstand, die Steigungen der anodischen Kurven entsprechen dem ionischen Widerstand.

Auffällig ist der hohe Wert des elektronischen Flächenwiderstandes der Eisenoxidfremddeckschichten (z. B.  $580 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ ) gegenüber geätzten Rohren ( $8 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ ) und fehlerhaften Eigenoxidschichten ( $11$  bis  $15 \text{ m}\Omega$  je  $\text{cm}^2$ ). Der Einfluß der Fremdoxiddeckschichten auf den ionischen Widerstand ist weniger ausgeprägt. Von Bedeutung scheinen dafür die Eigenoxiddeckschichten zu sein.

Das Merkmal des angewendeten Verfahrens liegt darin, daß diese Messung ohne großen Aufwand schnell mit handelsüblichen Komponenten durchzuführen ist. Da die Versuche an ausgebauten Betriebsrohren aus Kondensatoren ausgeführt wurden, spricht nichts dagegen, diese offenbar verlässliche Meßme-

thode auch an noch eingebauten Rohren auszuführen. Es wäre damit möglich, die Qualität von im Betrieb entstandenen Deckschichten quantitativ bei vorliegenden ausreichenden Meßergebnissen zu bestimmen und weiter zu verfolgen.

Eine Sonderstellung nehmen Rein-Titanrohre ein, da ihre sehr hohen elektronischen und ionischen Widerstände im gebeizten und im betriebspassiven Zustand infolge ihrer stabilen Passivität gleich sind. Der hervorragenden Korrosions- und Erosionsbeständigkeit von Rein-Titan unter den interessierenden Kühlwasserbedingungen steht der relativ hohe Preis von z. B. längsnahtgeschweißten Rohren entgegen, der allerdings mit den Kosten von CuNi-30-Fe-Rohren mittlerweile gleich ist (Wanddickenverhältnis 1:2).

#### ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNG

Das allgemeine und selektive Korrosionsverhalten von Wärmetauscherrohren aus Kupferlegierungen wird entscheidend von der Stabilität ihrer Deckschichten bestimmt. In aggressiven Kühlwässern reicht diese Deckschichtpassivität nicht aus, um sicher Korrosionsschäden zu vermeiden. Ein problemloser Einsatz scheint nur durch Aufbringen von Fremddeckschichten, gegebenenfalls mit kontrollierter Voroxydation, gewährleistet zu sein (z. B. hydratisierte Eisenoxiddeckschichten). Welche Rohrlegierung Verwendung findet, ist für die kühlwasserseitige Korrosion von sekundärer Bedeutung, sofern Gleichmäßigkeit, Haftfestigkeit und Dichte der Fremddeckschichten vergleichbar sind. Wir empfehlen aus heutiger Sicht, für Kondensatoren aus Gründen der besseren Lochfraßbeständigkeit CuZn 28 Sn und aus Gründen der besseren Erosionsbeständigkeit CuZn 20 Al zu wählen. In jedem Fall ist von Beginn an Eisensulfatdosierung mit kontinuierlicher Rohrreinigung vorzunehmen.

Für Berührungen in der Luftabsaugung der Kondensatoren und auch der Nebenkühler ist Rein-Titan wirtschaftlich vertretbar.

#### SCHRIFTTUM

##### Zusammenfassende Darstellungen

- [1] Nothing, F. W.: Korrosion, Rißbildung und Erosion an der Außenfläche von Kondensatorrohren aus Kupferlegierungen. Metall 10 (1956), S. 520–523 und 1033–1038.
- [2] Bird, D. B., and Moore, K. L.: Brackish Cooling Water Versus Heat Exchangers. Materials Protection, Okt. 1962, p. 70–77.
- [3] Splittgerber, E., und Börsig, F.: Schäden an Kondensatoren und Oberflächenkühlern. Der Maschinenschaden 37 (1964), S. 213–226.
- [4] Matthewman, W., and Evans, G. J.: Corrosion in Power Station Condensers. Corrosion Technology, July 1964, p. 15–17.
- [5] Fink, F. W.: Alloys for Sea Water Conversion. Copper-Base Alloys for Heat Exchange Equipment. Materials Protection May 1967, p. 40–43.
- [6] Eichhorn, K.: Kondensatorrohre aus Kupferwerkstoffen. Richtlinien für Werkstoffauswahl und Betriebsbedingungen. Werkstoffe und Korrosion 21 (1970), S. 535–553.
- [7] Heid, H. D.: Kühlwasser, Kap. 4–6. Vulkan-Verlag, Essen 1970.
- [8] Allianz-Handbuch der Schadenverhütung. 5.2. Kondensationsanlagen. S. 185–197, Allianz Versicherungs-AG, München 1972.

##### Ebenmäßige Korrosion

- [9] Kruger, J.: The Oxide Films Formed on Copper Single Crystal Surfaces in Pure Water. I. Nature of the Films Formed at Room Temperature. II. Rate of Growth at Room Temperature. J. electrochem. Soc. Vol. 106 (1959) p. 847–853; Vol. 108 (1961), p. 503–509.
- [10] Leidheiser, H.: The Corrosion of Copper, Tin and their Alloys. Part Oxidation, p. 28–50. John Wiley and Sons, Inc. New York 1971.

##### Lochfraß

- [11] May, R.: Some Observations on the Mechanism of Pitting Corrosion. J. Inst. Met., Vol. 82 (1953/54), p. 65–74.
- [12] Muyllder, J. V., Pourbaix, M., Laer, P. V.: Electrochemical Nature of the Pitting Corrosion of Copper in Water and Aqueous Solutions. Rapport Technique CEBELCOR RT. 127, Mai 1965.
- [13] Lucey, V. F.: Mechanism of Pitting Corrosion of Copper in Supply Waters. British Corrosion J. Vol. 2 (1967), p. 175–185.
- [14] Pourbaix, M.: Bestimmung und Anwendung von Gleichgewichtspotentialen. Werkstoffe und Korrosion 20 (1969), S. 772–784.
- [15] Retief, R.: Condenser Tube Corrosion Problems. Experienced in the Inland Power Stations of ESC. The Nat. Inst. Engg. Vol. 9 (1970), p. 1–10.
- [16] Szklarski-Smialowska, Z.: Review of Literature on Pitting Corrosion. Published Since 1960. Corrosion 27 (1971), p. 223–233.

##### Spannungsrißkorrosion

- [17] Perkins, R. N.: Stress Corrosion Cracking. Metals Rev. Vol. 9 (1964), p. 201–260.
- [18] Logan, H. L.: The Stress Corrosion of Metals. John Wiley and Sons, New York 1966.
- [19] Graf, L., und Wittich, W.: Untersuchungen von Sonderfällen der Spannungsrißkorrosion bei homogenen, nicht übersättigten Mischkristallen und der hierbei auftretenden elektrochemischen Prozesse. – Teil II: Weitere Untersuchungen zur Spannungsrißkorrosion des Messings. Werkstoffe und Korrosion 17 (1966), S. 471–476.
- [20] Scully, J. C.: The Mechanical Parameters of Stress-Corrosion Cracking. Corrosion Sci. Vol. 8 (1968), p. 759–769.
- [21] Engell, H. J., und Speidel, M. O.: Ursachen und Mechanismen der Spannungsrißkorrosion. Werkstoffe und Korrosion 20 (1969), S. 281–300.

##### Erosionskorrosion

- [22] Page, G. G.: Some Operating Conditions Influencing Attack of Nonferrous Tubular Condenser and Heat-exchange Equipment. First Intern. Congr. Metallic Corrosion, Butterworths London 1962, p. 613–618.
- [23] Sick, H.: Die Erosionsbeständigkeit von Kupferwerkstoffen gegenüber strömendem Wasser. Werkstoffe und Korrosion 23 (1972), S. 12–18.
- [24] Loss, C., und Heitz, E.: Zum Mechanismus der Erosionskorrosion in schnellströmenden Flüssigkeiten. Werkstoffe und Korrosion 24 (1973), S. 38–48.

##### Schwingungsrißkorrosion

- [25] Dies, K., und Jung-König, W.: Korrosionswechselfestigkeit von Kupfer und Kupferlegierungen, insbesondere von Mehrstoff-Aluminiumbronzen. Werkstoffe und Korrosion 17 (1966), S. 462–468.
- [26] Spähn, H., und Steinhoff, U.: Vergleichende Betrachtungen zur Spannungs- und Schwingungsrißkorrosion. Werkstoffe und Korrosion 20 (1969), S. 733–749.

##### Entlegieren

- [27] Feller, H. G.: Über die selektive Korrosion der Kupfer-Zink-Legierungen. Z. Metallk. 58 (1967), S. 875–885.
- [28] Heidersbach, R.: Clarification of the Mechanism of the Dealloying Phenomenon. Corrosion 24 (1968), pp. 38–44.
- [29] Langenegger, E. E., and Robinson, F. P. A.: A study of the Mechanism of Dezincification of Brasses. Corrosion 25 (1969), pp. 59–66.
- [30] Pickering, H. W., and Byrne, P. J.: Partial Currents During Anodic Dissolution of Cu-Zn Alloys at Constant Potential. J. Electrochem. Soc. Vol. 116 (1969), pp. 1492–1496.
- [31] Rothenbacher, P.: Zur Entzinkung von rekristallisierten und statisch belasteten Kupfer-Zink-Legierungen – mit 30 At-% Zink. Corrosion Sci. 10 (1970), pp. 391–400.
- [32] Verink, E. D., and Heidersbach, R. H.: Evaluation of the Tendency for Dealloying in Metals Systems. Localized Corrosion – Cause of Metal Failure. ASTM Spezial Technical Publication 516, 1972, pp. 303–322.
- [33] Heidersbach, R. H., and Verink, E. D.: The Dezincification of Alpha and Beta Brasses. Corrosion 28 (1972), p. 397–416.

##### Fremd- und Eigenoxiddeckschichten

- [34] Bostwick, T. W.: Reducing Corrosion of Power-Plant Condenser Tubing with Ferrous Sulfate. Corrosion Vol. 17 (1961), p. 12–19.
- [35] Serre, J., and Laureys, J.: Service Behaviour of Copper Alloy Tubes in Heat Exchangers. Corrosion Sci. 5 (1965), p. 135–155.

- [36] Lockhart, A. M.: Reducing Condenser Tube Corrosion at Kincardine Generating Station with  $\text{FeSO}_4$ . Proc. Inst. Mech. Engrs. Vol. 179 (1965), p. 495-512.
- [37] Horth, R. F., and Pryor, H. J.: The Protection of Cu by Ferrous Sulfate Additions. Corrosion Sci. 8 (1968), p. 149-157.
- [38] Ferrous Sulfate Treatment to Prevent Corrosion of Condenser and Heat Exchanger Tubes. Yorkshire Imperial Metals. Technical Bulletin TB/7, 1970.
- [39] Ionilli, E.: Mechanism of Protective Film Formation on Cu-Alloy Condenser Tubes with  $\text{FeSO}_4$ -Treatment. Corrosion Sci. 10 (1970), p. 157-163.
- [40] Zen-ichi Tanabe: Effect of Ferrous Ion on Corrosion of Condenser Tube Alloys. Sumitomo Light Metal Technical Reports Vol. 11 (1970), p. 42-48.
- [41] Shiro Sato, Koji Nagata and Akio Ogiso: Effect of Sponge Ball cleaning on the Corrosion of Condenser Tubes. Corrosion by Clean Sea Water (Rep. 1); Corrosion by Polluted Sea Water (Rep. 2); Sumitomo Light Metal Technical Reports Vol. 11 (1970), p. 1-20; Vol. 13 (1972), p. 3-12.
- [42] Noseani, T.: Der Einfluß verschiedener Faktoren auf das Betriebsverhalten von Kondensatorrohren aus Kupferlegierungen. Sumitomo Light Metal Technical Reports 12 (1971), S. 11-26.
- [43] Pearson, C.: Role of Iron in the Inhibition of Corrosion of Marine Heat Exchangers - A Review. Br. Corrosion J. 7 (1972), p. 61-68.
- Elektrochemische Messungen der Deckschichtstabilität
- [44] North, R. F., and Pryor, H. J.: The Influence of Corrosion Product Structure on the Corrosion Rate of Cu-Ni-Alloys. Corrosion Sci. 10 (1970), pp. 297-311.
- [45] Giuliani, L., and Bombara, G.: An Electrochemical Study of Copper Alloys in Chloride Solutions. Br. Corrosion J. 5 (1970), p. 179-183.
- Werkstoffe
- [46] Bailey, G. L.: Copper-Nickel-Iron Alloys Resistant to Sea Water Corrosion. J. Inst. Met. 79 (1951), p. 243-292.
- [47] Stewart, W. C., and Laque, F. L.: Corrosion Resisting Characteristics of Iron. Modified 90:10 Cupro-Nickel Alloy. Corrosion 8 (1952), p. 259-277.
- [48] Shiro Sato: Development of Copper Alloy Condenser Tubes Resistant to Polluted Water. Proc. Fourth Int. Congr. Metallic Corrosion Nat. Ass. Corr. Engrs. 1972, pp. 792-802.
- [49] ASTM-Designation B 338-65: Standard Specification for Seamless and Welded Titanium Tube for Concensers and Heat Exchangers.
- [50] Feige, N. G.: Titanium Tubing Proves Value in Estuary Application. Power Engineering, Jan. 1973, p. 52-54.