

**Grundlegende
korrosionschemische
Eigenschaften
von
Kupferwerkstoffen**

Dr. Manfred Pötzschke*), vollständig überarbeitet
vom Deutschen Kupfer-Institut, Juli 1992

*) Metallgesellschaft AG, Metall-Laboratorium,
Frankfurt/Main

Herausgeber: Deutsches Kupfer-Institut, Auskunfts- und
Beratungsstelle für die Verwendung von Kupfer- und
Kupferlegierungen. Am Bonneshof 5, 40474 Düsseldorf,
Telefon: (0211) 4796300, Telefax: (0211) 4796310
Mailbox: (0211) 4788064 oder (0211) 4788065
E-Mail: dki@dki.d.eunet.de

1. **Einleitung – Allgemeines über Korrosion**
 - 1.1 Begriffe
 - 1.2 Korrosionsuntersuchungen
 - 1.3 Messen des Korrosionsvorganges und Festlegen der Korrosionsbeständigkeit
2. **Kurzübersicht – Korrosionsverhalten von Kupferwerkstoffen**
 - 2.1 Kupfer
 - 2.2 Kupfer-Zinn-Legierungen (Messing)
 - 2.3 Kupfer-Zinn-, Kupfer-Zinn-Zinn- und Kupfer-Blei-Zinn-Legierungen
 - 2.4 Kupfer-Aluminium- und Kupfer-Aluminium-Nickel-Eisen-Legierungen
 - 2.5 Kupfer-Nickel-Legierungen

3. **Werkstoffe für die Meerestechnik**
 - 3.1 Gleichmäßige Flächenkorrosion
 - 3.2 Lochkorrosion und Spaltkorrosion
 - 3.3 Erosionskorrosion
 - 3.4 Galvanische Korrosion
 - 3.5 Selektive Korrosion
 - 3.6 Spannungsrißkorrosion
 - 3.7 Schwingungsrißkorrosion
 - 3.8 Kavitationskorrosion
 - 3.9 Schutzschichtbildung und Wasser-
verunreinigungen
4. **Bildnachweis**

1. Einleitung: Allgemeines über Korrosion

1.1 Begriffe

In der Deutschen Norm DIN 50 900 sind die Begriffe für die Korrosion der Metalle festgelegt. Teil 1 befaßt sich mit den allgemeinen, Teil 2 mit den elektrochemischen Begriffen und Teil 3 mit den Begriffen der Korrosionsuntersuchung.

Folgend werden einige Begriffe, die für das hier vorliegende Thema wichtig sind, kurz erläutert:

Korrosion ist nach DIN 50 900 Teil 1 (04. 1982) „die Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine meßbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann“. Der Begriff Korrosion ist völlig wertfrei. Die Reaktion des metallischen Werkstoffes kann erwünscht sein, z. B. beim Beizen von Metallen, sie kann so langsam verlaufen, daß sie toleriert werden kann, z. B. beim Anlaufen silberner Gebrauchsgegenstände oder zunächst langsam verlaufen und dann zum Stillstand kommen wie z. B. bei der erwünschten Patinabildung auf Kupfer. Erst wenn die Funktionsfähigkeit eines Bauteils beeinträchtigt wird, stört uns die Korrosion und wir sprechen vom **Korrosionsschaden** (Beispiel: undichter Behälter). Dieser ist zugleich auch ein volkswirtschaftlicher Schaden; deshalb betreiben wir Korrosionsschutz.

Hinsichtlich der **Korrosionsart** wird zunächst unterschieden, ob die Korrosion ohne oder mit gleichzeitiger mechanischer Beanspruchung abläuft (Beispiele vgl. Abb. 1). Bei der Beschreibung des Erscheinungsbildes einer Korrosion werden folgende **Korrosionsformen** unterschieden (Abb. 2):

1. gleichmäßiger Flächenabtrag:
Diese Korrosionsform ist am leichtesten in den Griff zu bekommen, sie ist berechenbar. In der Praxis wird ihr vielfach durch entsprechende lebensdauerverlängernde Korrosionszuschläge, z. B. in der Wanddicke, begegnet. Außerdem ist der gleichmäßige Flächenabtrag bei Kupferwerkstoffen meist so gering, daß er oft vernachlässigt werden kann.
2. muldenförmiger Angriff:
Hierbei ist der Durchmesser des Angriffes größer als die Lochtiefe (Abb. 3).

KORROSION

Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung

KORROSIONSSCHADEN

Beeinträchtigung der Funktionsfähigkeit eines metallischen Bauteils

KORROSIONSART

Korrosion ohne gleichzeitiger mechanischer Beanspruchung
mit

ohne: z.B. Flächenkorrosion
Muldenkorrosion
Lochkorrosion
Spaltkorrosion

mit: z.B. Spannungsrißkorrosion
Schwingungsrißkorrosion
Erosion
Kavitation

Abb. 1: Allgemeine Begriffe zur Korrosion der Metalle (DIN 50 900, Teil 1, 04.82)

KORROSIONSFORM

gleichmäßiger Flächenabtrag
muldenförmiger Angriff
Lochfraß
selektiver Angriff
Korrosionsrisse

ENTSTEHUNG DER KORROSION

z.B. Spaltkorrosion
Kontaktkorrosion
Kavitationskorrosion
Erosionskorrosion
Spannungsrißkorrosion

KORROSIONSPRODUKTE

feste, flüssige oder gasförmige Reaktionsprodukte

REAKTIONSSCHICHT

z.B. Deckschicht, Passivschicht, Schutzschicht

Abb. 2: Allgemeine Begriffe zur Korrosion der Metalle (zum Teil nach DIN 50 900, Teil 1, 04.82)



Abb. 3: Muldenfraß auf der Rohroberfläche eines Trafoölkühlers. Rohroberfläche geätzt. Kühlmittel: Flußwasser. Werkstoff: CuNi10Fe1Mn.

3. Lochfraß (Lochkorrosion, pitting):
Der Korrosionsangriff geht tiefer als der Durchmesser der Angriffstellen. Es handelt sich um eine gefährliche Korrosionsart, da sie meist zum Korrosionsschaden führt (Abb. 4 und 5).
4. selektiver Angriff:
Bei der selektiven Korrosion werden bestimmte Gefügebestandteile oder nur die Korngrenzen der Werkstoffe angegriffen.
5. Korrosionsrisse:
Rißbildung mit inter- oder transkristallinem Verlauf entsteht beim Zusammenwirken von chemischer und mechanischer Beanspruchung, z. B. Spannungsrißkorrosion beim Vorliegen statischer Zugspannungen, z. B. Schwingungsrißkorrosion („Korrosionsermüdung“) unter Wechselbelastung und Einwirken korrosiver Agenzien.

Die **Entstehung der Korrosion** wird vielfach in die Beschreibung mit aufgenommen, so

z. B. Erosionskorrosion, d. h. mechanischer Oberflächenabtrag und Korrosion durch Zerstörung der Schutzschichten.

Erosionskorrosion tritt bei zu hohen Strömungsgeschwindigkeiten, bei schmirgelnden Bestandteilen in der Flüssigkeit (z. B. Sand) und bei turbulenter Strömung infolge von Querschnittsveränderungen, Umlenkungen und Strömungsstörungen, z. B. durch Lotperlen auf (Abb. 6 und 7).

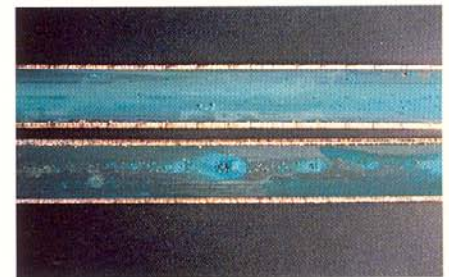


Abb. 4: Lochfraß Typ 1 an einem Kupfer-Installationsrohr



Abb. 5: Schnitt durch eine Lochfraßstelle

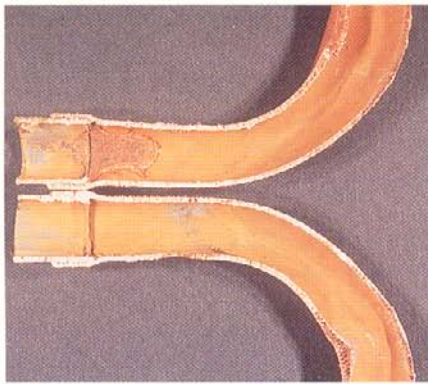


Abb. 6: Erosionskorrosion im Bereich einer Rohrverbindung. Turbulente Strömung hervorgerufen durch eine Lotperle

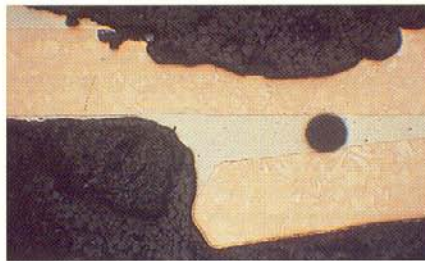


Abb. 7: Schliff durch den Erosionsangriff am Rande einer Lotperle

ANODE : OXIDATION



KATHODE : REDUKTION



ODER

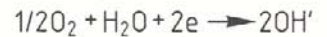


Abb. 8: Elektrochemische Begriffe zur Korrosion der Metalle (DIN 50 900, Teil 2, 01.84)

bezogene Massenverlustrate die Größe $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$ eingeführt und als Abtragungsgeschwindigkeit der Wert mm/Jahr . Man kann dadurch die Werkstoffe in bestimmte Beständigkeitsklassen einteilen, die in Abb. 9 zusammengestellt sind.

Bei ungleichmäßiger Korrosion ist die Ermittlung weiterer Größen erforderlich, wie z. B. Angriffstiefe, Zahl und Fläche des örtlichen Angriffs.

2. Kurzübersicht: Korrosionsverhalten von Kupferwerkstoffen

Ehe auf die besonderen Bedingungen der Werkstoffkorrosion in der Meerestechnik (Schiffbau, Offshoretechnik, Meerwasserentsalzung) näher eingegangen wird, werden noch einige Erläuterungen zum allgemeinen Korrosionsverhalten der Kupferwerkstoffe sowie zu ihrem unterschiedlichen Verhalten gegeben.

z. B. Kavitationskorrosion, d. h. mechanische Beanspruchung durch Flüssigkeitskavitation und Korrosion durch örtliche Verformung und Zerstörung der Schutzschichten.

Schließlich sind die **Korrosionsprodukte** zu nennen, die sowohl fest, flüssig als auch gasförmig sein können. Schichten aus festen Reaktionsprodukten („**Reaktions-schichten**“) bedecken die metallische Oberfläche und schützen vor weiterem Korrosionsangriff.

Die meisten Korrosionsreaktionen sind elektrochemischer Natur (Abb. 8), die in Gegenwart eines Elektrolyten ablaufen. Die Reaktionen erfolgen zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten, wobei Ladungsträger durch die Phasengrenzen hindurchtreten. Ein **elektrochemisches Element** besteht aus Anode, Kathode und Elektrolyt.

Von einem **Lokalelement** spricht man, wenn Anode und Kathode klein und eng benachbart sind.

An der Anode wird Metall oxidiert, es gibt Elektronen ab.

An der Kathode wird H^+ -Ion reduziert zu Wasserstoff H_2 oder Sauerstoff O_2 wird zu O^{2-} -Ion oder OH^- -Ion reduziert.

Bezüglich der wichtigen elektrochemischen Kenngrößen sei auf die DIN 50 900, Teil 2, verwiesen.

1.2 Korrosionsuntersuchungen

Um das zu erwartende Korrosionsverhalten eines metallischen Werkstoffes unter bestimmten praktischen Bedingungen zu ermitteln, ist der Praxisversuch bzw. Naturversuch meist zu zeitraubend, so daß beschleunigte Versuche, Kurzzeitversuche im Laboratorium und Schnellkorrosionsversuche herangezogen werden müssen.

1.3 Messen des Korrosionsvorganges und Festlegen der Korrosionsbeständigkeit

Für eine quantitative Auswertung ist neben einer Beurteilung der Werkstoffoberfläche vor allem die Bestimmung der Veränderung des Gewichtes oder der Materialdicke von Bedeutung. Diese Größen stellen aber nur bei gleichmäßigem Flächenabtrag ein echtes Maß der eingetretenen Schädigung dar. Als Meßgrößen haben sich für die Flächen-

Korrosionsgeschwindigkeit flächenbezogene Massen- verlustrate $\text{g/m}^2 \text{ Tag}$	lineare Korrosions- geschwindigkeit Abtragsrate mm/Jahr	Bewertung nach	
		F. Tödt	Dechema-Tabelle
0,021	0,001	Korrosionsfest	praktisch beständig
0,21	0,01	beständig, sehr gut verwendbar	
2,1	0,1	gut beständig, gut verwendbar,	
21	1,0	genügend beständig, verwendbar	ziemlich beständig
63	3,0	bedingt beständig, bedingt verwendbar	nicht besonders beständig
210	10,0	kaum beständig kaum verwendbar	nicht brauchbar
> 210	> 10,0	unbeständig unverwendbar	

Abb. 9: Meßgrößen der Korrosionsgeschwindigkeit bei gleichmäßigem Flächenabtrag

Kupfer - Werkstoffe

DIN 1787 Kupfer

17 660 Kupfer - Zink - Legierungen (Messing) (Sondermessing)

17 662 Kupfer - Zinn - Legierungen (Zinnbronze)

17 663 Kupfer - Nickel - Zink - Legierungen (Neusilber)

17 664 Kupfer - Nickel - Legierungen

17 665 Kupfer - Aluminium - Legierungen (Aluminiumbronze)

17 666 Niedriglegierte Kupfer - Knetlegierungen

Kupfer - Gußwerkstoffe

DIN 1705 Kupfer - Zinn und Kupfer - Zinn - Zink - Guß - Legierungen
(Guß - Zinnbronze und Rotguß)

1709 Kupfer - Zink - Gußlegierungen (Guß - Messing und Guß - Sondermessing)

1714 Kupfer - Aluminium - Gußlegierungen (Guß - Aluminiumbronze)

1716 Kupfer - Blei - Zinn - Gußlegierungen (Guß - Zinn - Blei - Bronze)

17 655 Kupfer - Gußwerkstoffe, unlegiert und niedriglegiert

Abb. 10: Technisch gebräuchliche Kupferwerkstoffe

Abb. 10 zeigt die Kupferwerkstoffe, die heute technisch gebräuchlich sind.

2.1 Kupfer

Kupfer ist das edelste unserer Gebrauchsmetalle.

Gegenüber Trinkwasser und vergleichbaren Wässern (Industriewässer) ist Kupfer weitgehend beständig. Es bildet eine oxidische Deckschicht. Freie Kohlensäure in den Wässern verlangsamt diese Deckschichtbildung, so daß es zunächst zu einer Kupferauflösung kommen kann. Diese ist jedoch insgesamt nicht gravierend und kann toleriert werden. Wenn in Wässern Korrosionsschäden an Kupfer auftreten, so sind meist Lokalelemente, z. B. durch Ablagerungen, die Ursache. Das Verhalten von Kupfer in Wasserleitungen ist im DKI-Sonderdruck s. 177 „Korrosion und Korrosionsschäden an Wasserleitungsrohren aus Kupfer“ von Dr. Otto von Franqué und Bernd Winkler und in der Veröffentlichung „Kupferrohre in der Hausinstallation – Einfluß von Produktqualität, Verarbeitungs- und Installationsbedingungen auf die Beständigkeit gegen Lochfraß Typ I“, von Dr. A. Baukloh, Dr. H. Protzer, Dr. U. Reiter und Dipl. Ing. (FH) B. Winkler, in: Metall, Heft 1, 1989, Metallverlag GmbH Berlin/Heidelberg, näher behandelt.

Gegenüber Meerwasser ist unlegiertes Kupfer zwar nicht völlig beständig, für verschiedene Anwendungen jedoch noch ausreichend. Die Beständigkeit gegenüber Chemikalien wird von der Normalspan-

nungsreihe bestimmt. Hier steht das Kupfer über dem Wasserstoff. Dies bedeutet, daß es von Säuren nicht direkt, sondern nur über eine Oxidation angegriffen werden kann, d. h. nur von oxidierenden Säuren (z. B. HNO_3 -Salpetersäure). Bei nicht oxidierenden Säuren wird Kupfer nur in Gegenwart zusätzlicher Oxidationsmittel angegriffen. Hierfür kommen allerdings auch schon der Luftsauerstoff oder z. B. Fe^{+++} -Ionen in Betracht. Ähnliches gilt auch für andere Salzlösungen und insbesondere auch für das Meerwasser.

Für das Korrosionsverhalten der Kupferlegierungen bildet das Verhalten des reinen Kupfers die Grundlage, es kann jedoch durch die zulegierten Elemente entscheidend beeinflusst – in vielen Fällen verbessert – werden. Die niedriglegierten Kupferlegierungen verhalten sich hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit im wesentlichen wie Kupfer, unlegiert. Durch Legierungselemente wie Ni, Si, Cr usw. wird die Beständigkeit leicht verbessert. Im folgenden wird auf das Korrosionsverhalten der verschiedenen Kupferwerkstoffe näher eingegangen.

2.2 Kupfer-Zink-Legierungen (Messing)

Die Kupfer-Zink-Legierungen sind in ihrem Korrosionsverhalten dem Kupfer um so ähnlicher, je höher ihr Kupfergehalt ist. Dabei kann α -Messing ungefähr dem Kupfer gleichgesetzt werden. Durch das Zulegieren weiterer Elemente kann die Beständigkeit sogar merklich verbessert werden; z. B. wird

im Sondermessing CuZn20Al2 durch den Aluminiumzusatz eine Verbesserung der Meerwasserbeständigkeit erreicht.

Die heterogenen ($\alpha + \beta$)-Messingsorten sind in ihrem Korrosionsverhalten dem reinen Kupfer unterlegen.

Bei den Kupfer-Zink-Legierungen müssen zwei spezielle Korrosionsarten besonders beachtet werden:

- die Entzinkung und
- die Spannungsrißkorrosion.

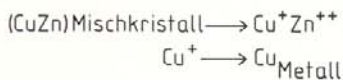
Bei Kupfer-Zink-Legierungen mit Zinkgehalten größer als 20 % Zink kann unter bestimmten Bedingungen selektive Korrosion, sogenannte **Entzinkung**, auftreten. Der Mechanismus der Entzinkung ist noch nicht vollständig geklärt.

Nach übereinstimmender Ansicht wird nicht nur das Zink, sondern auch das Kupfer gelöst. Nach Auflösung des Messings wird allerdings das Kupfer aufgrund seines edleren Potentials wieder in schwammiger Form abgeschieden, während das Zink in gelöster Form vom Korrosionsmedium weggeführt wird. Durch selektive Korrosion sind sowohl die α - wie auch die β -Phase des Messinggefüges gefährdet. Die Entzinkungsneigung der α -Phase läßt sich jedoch durch den Zusatz von Korrosionsinhibitoren entscheidend vermindern.

Entzinkung kann in schwach aggressivem Medium in Gegenwart von Sauerstoff, z. B. bei unterschiedlicher Belüftung unter Ablagerungen, auftreten. Maßgebend für die Entzinkung sind meist die Wasserverhältnisse. Als allgemeine Tendenz hat sich

ENTZINKUNG VON MESSING

Mechanismus:



UNGÜNSTIGE BEDINGUNGEN

- hohe Anteile der β -Phase
- β -Abscheidungen auf den Korngrenzen
- Ablagerungen bei geringer Bewegung des Mediums (Stagnation)
- behinderter O_2 -Zutritt
- höhere Chloridgehalte
- Kontakt zu edleren Bestandteilen
- nicht deckende, rissige oder poröse Deckschichten

GEGENMASSNAHME:

- Zusatz von Korrosionsinhibitoren z.B. von As zum Schutz der α -Phase

Abb. 11: Selektive Korrosion von Kupfer-Zinn-Legierungen (Entzinkung); Mechanismus, korrosionfördernde Bedingungen und Gegenmaßnahmen

herauskristallisiert, daß mit fallender Säurekapazität und steigendem Chloridgehalt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Entzinkung zunimmt. Weitere ungünstige Bedingungen, die das Auftreten von Entzinkung fördern, sind in Abb. 11 zusammengestellt.

Ein Zusatz von 0,02 bis 0,035 % As als Inhibitor bei Knetlegierungen und bis zu 0,2 % As bei Gußlegierungen kann die Neigung des α -Messings zur Entzinkung erheblich verringern. In der Regel bilden sich unter Einwirkung des Korrosionsmediums auf der Oberfläche As-inibierter Kupfer-Zinn-Legierungen beständige Schutzschichten. Dies gilt jedoch nicht für ($\alpha + \beta$)-Kupfer-Zinn-Legierungen, da sich die β -Phase nicht inhibieren läßt. ($\alpha + \beta$)-Messing sollte daher keiner erhöhten Korrosionseinwirkung ausgesetzt werden.

Um Messing – im Vergleich zu CuZn39Pb3 – gegen Entzinkung zu inhibieren, sind einerseits höhere Kupfergehalte und andererseits eine nachfolgende Wärmebehandlung erforderlich. Dadurch gelingt es, den β -Anteil des Gefüges zu Inseln im α -Gefüge, welches durch den Inhibitor geschützt ist, einzuformen. Diese Maßnahmen verursachen jedoch höhere Kosten und setzen außerdem die Spanbarkeit und Warmformbarkeit wesentlich herab.

In Abb. 12 und 13 ist die Korrosionsart „Entzinkung“ mit der beschriebenen Kupferabscheidung zu sehen.

Ferner neigen Kupfer-Zinn-Legierungen mit über 15 % Zn – wenn sie unter äußeren und/oder inneren Zugspannungen stehen – bei gleichzeitiger Einwirkung gewisser Korrosionsmedien (Ammoniak, Amine, Ammoniumsalze, Schwefeldioxid) zur „Spannungsrißkorrosion“. Neben den bevorzugt entstehenden interkristallinen Rissen wurden auch transkristalline Risse beobachtet. Zur Auslösung der Spannungsrißkorrosion genügen schon Spuren von

Ammoniak oder Ammonsalz in feuchter, sauerstoffhaltiger Atmosphäre.

Durch eine sachgemäße Wärmebehandlung (Entspannungsglühen) nach der letzten Verarbeitungsstufe lassen sich jedoch innere Spannungen weitgehend beseitigen, ohne daß die Festigkeitswerte nennenswert abfallen. Ist nach einer Kaltumformung eine Wärmebehandlung nicht möglich, müssen Werkstoffe, die nicht zur Spannungsrißkorrosion neigen, eingesetzt werden.

Abb. 14 und 15 zeigen die Erscheinungsform der Spannungsrißkorrosion. Die Risse können trans- oder interkristallin auftreten.

Da diese Schadensart gerade auch im Apparatebau sehr gefährlich ist, muß bei Messing – wenn eine Einwirkung von Ammonium nicht ausgeschlossen werden kann – streng auf Spannungsfreiheit geachtet werden.

Die Prüfung auf Freiheit von Eigenspannungen ist in DIN 1785 genormt. Die Korrosionsprüfung erfolgt nach DIN 50 911 „Prüfung von Kupferlegierungen; Quecksilbernitratversuch“ und DIN 50 916, Teil 1 „Prüfung von Kupferlegierungen, Spannungsrißkorrosionsversuch mit Ammoniak, Prüfung von Rohren, Stangen und Profilen“ und Teil 2 „Spannungsrißkorrosionsprüfung mit Ammoniak, Prüfung von Bauteilen“. Die Quecksilbernitratprobe führt, wenn Spannungen vorhanden sind, zwar sehr rasch zum Aufreißen der geprüften Teile, aber aus Gründen des Umweltschutzes werden die Prüfungen mit Ammoniak bevorzugt.

Durch Zulegieren von Ni zu den Kupfer-Zinn-Legierungen werden die Neusilber-Legierungen erhalten, die in ihrer Beständigkeit besser als Messing sind. Besonders verbessert ist die Witterungsbeständigkeit. Sie zeigen weniger Neigung zu örtlicher Korrosion und zur Spannungsrißkorrosion. Galvanische Schichten verbessern die Beständigkeit gegen Spannungsrißkorro-

sion, garantieren aber, da sie meist porig oder mikrorissig sind, – besonders bei dünnen Schichten – keinen absoluten Schutz gegen Spannungsrißkorrosion.

2.3 Kupfer-Zinn-, Kupfer-Zinn-Zinn- und Kupfer-Blei-Zinn-Legierungen

Die Kupfer-Zinn-Legierungen gehören neben den Kupfer-Aluminium- und Kupfer-Nickel-Legierungen zu den korrosionsbeständigsten Kupferwerkstoffen. Sie sind ausgezeichnet korrosionsbeständig in der Atmosphäre, in Industrie- und Seeatmosphäre und in wässrigen, schwach sauren bis schwach alkalischen Medien, insbesondere in nicht oxidierenden Säuren. Kupfer-Zinn-Legierungen sind hervorragend beständig, da sie sich mit einer festhaftenden, dichten Schutzschicht überziehen.

Die Beständigkeit nimmt bei den einphasigen Legierungen mit steigendem Sn-Gehalt zu. Die heterogenen Legierungen reichen, verglichen mit homogenen Kupfer-Zinn-Legierungen etwa gleichen Zinngehaltes, nicht an deren Korrosionsbeständigkeit heran. Aber auch bei den heterogenen Zinnbronzen steigt mit zunehmendem Zinngehalt die Korrosionsbeständigkeit und erreicht bei 40 % Sn, bei der aus wirtschaftlichen Gründen technisch nicht genutzten Legierung mit der intermetallischen Verbindung Cu_3Sn , ein Maximum.

Kupfer-Zinn-Legierungen sind wenig lochfraßgefährdet und im Gegensatz zu den Kupfer-Zinn-Legierungen immun gegen Spannungsrißkorrosion.

Gut bewährt haben sich Kupfer-Zinn-Gußlegierungen im Apparatebau und bei Seewasserbeanspruchungen. Das gleiche gilt bei den Knetlegierungen insbesondere für die sogenannten Phosphorbronzen, denen bewußt 0,4 % Phosphor zugesetzt sind.

Beständig sind Kupfer-Zinn-Gußlegierungen gegenüber kohlenensäure- und salzhalti-

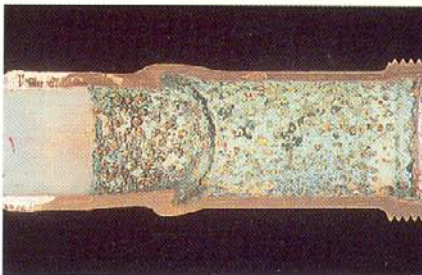


Abb. 12: Pfropfenentzinkung an einem Ventilgehäuse aus Messing. Draufsicht auf einen aufgeschnittenen Gewindeanschluß



Abb. 13: Pfropfenentzinkung eines Messing-Ventilgehäuses. Detail aus Abb. 12



Abb. 14: Spannungsrißkorrosion. Nachweis von Zugspannungen an CuZn37 mit der Quecksilbernitratprobe

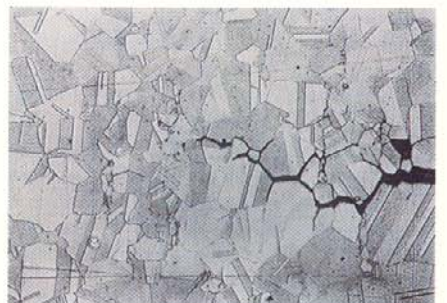


Abb. 15: Gefügebild einer Kupfer-Zinn-Legierung mit einem durch Spannungsrißkorrosion hervorgerufenen interkristallinen Riß

gen Grubenwässern und werden deshalb vielfach im Bergbau verwendet. Auch Gehalte an Schwefeldioxid (SO₂) und Kohlendioxid (CO₂) können das gute Korrosionsverhalten praktisch nicht beeinträchtigen. Sie sind ferner beständig gegen Sulfidlaugen, die als Abfallprodukte in der Papierindustrie und der Zuckerfabrikation auftreten. Bleigehalte von 14 bis 19 % haben eine günstige Wirkung auf die Widerstandsfähigkeit gegen Sulfidlaugen in der Zelluloseindustrie.

Bemerkenswert ist die Beständigkeit dieser Legierungen gegen Bodenkorrosion. Sie können jedoch in chloridhaltigen Böden, z. B. in Küstennähe, angegriffen werden. Sie sind gegen die üblichen Baustoffe beständig, nur in ammoniakalischem Milieu können Risse auftreten.

Von besonderer Bedeutung ist die Beständigkeit dieser Werkstoffe gegenüber Meerwasser, dadurch werden für diese Legierungen diverse Anwendungsgebiete, z. B. im Schiffbau, eröffnet.

Bleigehalte von etwa 6 bis 10 % erhöhen die Beständigkeit gegen schwache Säuren, z. B. Essig- und Phosphorsäure.

Mehr oder weniger stark angegriffen werden sie dagegen von Salz-, Schwefel- und Salpetersäure sowie von konzentrierten alkalischen Lösungen. Hohe Bleigehalte erhöhen die Beständigkeit gegen Schwefelsäure.

Der hohe Kavitationswiderstand der Kupfer-Zinn-Gußlegierungen wird durch höhere Bleigehalte herabgesetzt. Das in Kupfer-Zinn-Legierungen unlösliche Blei setzt den bei Kavitation in Mikrobereichen auftretenden hohen Schlagbeanspruchungen nur sehr geringen Widerstand entgegen.

2.4 Kupfer-Aluminium- und Kupfer-Aluminium-Nickel-Eisen-Legierungen

Die ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit der technischen Kupfer-Aluminium-Legierungen ist die Folge einer Verknüpfung der Beständigkeit der Legierungsbasis Kupfer mit der chemischen Resistenz eines sich auf der Werkstoffoberfläche schnell bildenden oxidischen Schutzfilms. Dieser verdankt seine Bildung in erster Linie der großen Affinität des Hauptlegierungszusatzes Aluminium zu Sauerstoff und besteht somit im wesentlichen aus Al₂O₃. Die Beständigkeit nimmt im Bereich des homogenen α -Mischkristalls mit steigendem Al-Gehalt zu. Die chemische Instabilität einer solchen oxidischen Deckschicht in stark sauren Medien mit hohem Oxidationsvermögen erklärt andererseits den nur geringen Korrosionswiderstand auch der Kupfer-Aluminium-Legierungen in Salpetersäure.

Zu beachten ist ferner die Abhängigkeit des Korrosionsverhaltens der heterogenen Kupfer-Aluminium-Legierungen vom Gefügeaufbau. Durch weitere Zusätze, wie z. B. Nickel und/oder Mangan sowie Eisen, wird die Korrosionsbeständigkeit gesteigert. Sie ist nicht nur abhängig von der Legierungszusammensetzung sondern auch von der Abkühlungsgeschwindigkeit aus dem Hochtemperaturbereich etwa bei der Abkühlung von Gußteilen oder nach einer Wärmebehandlung. So setzt ein optimales Korrosionsverhalten der nickelfreien Mehr-

stoff-Legierungen mit Aluminiumgehalten über 9 % eine möglichst schnelle Abkühlung voraus. Sinn dieser Maßnahme ist die möglichst weitgehende Vermeidung von δ_2 -Ausscheidungen im Gefüge. In den nickel- und damit üblicherweise auch eisenhaltigen Werkstoffen dieser Legierungsgruppe soll bei Korrosionsbeanspruchung der Aluminiumgehalt kleiner sein als die Summe aus dem halben Nickelgehalt plus 8,5 (Al $\leq$ 8,5 + Ni/2). Diesen Hinweis enthält DIN 1714 für die nickelhaltigen Gußlegierungen G-CuAl9Ni, G-CuAl10Ni und G-CuAl11Ni und DIN 17 665 für CuAl10Ni5Fe4.

Die Neigung zur selektiven Korrosion (Entaluminierung) ist zwar sehr klein. In bestimmten, meist leicht oxidierenden Medien kann diese Korrosionsart jedoch auftreten. Befallen wird davon vor allem der heterogene, in seinem Potential unedlere Gefügebestandteil. Auch um selektive Korrosionen zu vermeiden, soll die Bedingung Al-Gehalt $\leq$ 8,5 + Ni/2 eingehalten werden.

Die Kupfer-Aluminium-Legierungen bewähren sich in Berührung mit einer Vielzahl von Medien, die für andere Kupferwerkstoffe zu aggressiv sind. Hierbei sind für die heterogenen Mehrstoff-Legierungen noch deren überragende Festigkeitseigenschaften in Verbindung mit ihren relativ niedrigen spezifischen Gewichten zu nennen.

Kurz verwiesen sei auf die Bewährung dieser Werkstoffgruppe gegenüber leicht sauren bis schwach alkalischen Salzlösungen (Sulfit- und Bleichlaugen, Kalisalzlösungen) und industriellen Abwässern, gegenüber Meerwasser sowie organischen (u. a. Essigsäure) und reduzierenden oder leicht oxidierenden Mineralsäuren (verdünnte Salz-, Fluß-, Phosphorsäure), insbesondere Schwefelsäure bei Raum- und erhöhten Temperaturen.

Zu erwähnen ist ferner die Beständigkeit in der aggressiven meeresnahen Atmosphäre oder Schwefeldioxid enthaltenden Industrieatmosphäre.

Kupfer-Aluminium-Legierungen, insbesondere der Zusammensetzung CuAl10Ni5Fe4 und CuAl11Ni6Fe5, zeichnen sich durch außerordentlich hohe Kavitationsbeständigkeit in Flüssigkeiten aus. Sie übertreffen in dieser Hinsicht viele andere in der Technik gebräuchlichen Werkstoffe (Abb. 16). Auch

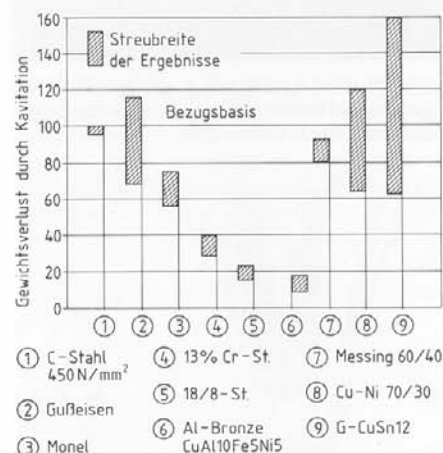


Abb. 16: Kavitationswiderstand von CuAl10Ni5Fe4 (mit ca. 5 % Fe und 5 % Ni). Bezugswerkstoff ist Stahl St 42, dessen Kavitationsverschleiß mit 100 bewertet wurde

haben sie im Vergleich zu anderen Kupferlegierungen eine hohe Abriebfestigkeit. Außerdem hat der Al-Gehalt in den Cu-Al-Legierungen einen hemmenden Einfluß auf die Verzunderung. Die sich bildende festhaltende Schicht aus Al₂O₃ erhöht die Oxidationsbeständigkeit der Kupfer-Aluminium-Legierungen. Sie können bis zu Temperaturen von 800 °C als zunderbeständig angesehen werden (Abb. 17).

2.5 Kupfer-Nickel-Legierungen

Die Kupfer-Nickel-Legierungen gehören zu den korrosionsbeständigsten Kupferwerkstoffen. Sie sind beständig gegen Feuchtigkeit, nicht-oxidierende Säuren, Laugen und Salzlösungen, organische Säuren und gegen trockene Gase wie Sauerstoff, Chlor, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Schwefeldioxid und Kohlendioxid. Die Gefahr einer Spannungsrißkorrosion besteht bei ihnen nicht, die Neigung zu selektiver Korrosion ist äußerst gering und auch Lochfraß wird selten beobachtet. Die Beständigkeit dieser Legierungen beruht – ähnlich wie auch bei den Cu-Al-Legierungen – auf einer stabilen Deckschicht der Oberfläche durch das zulegierte Metall.

Da Kupfer und Nickel eine lückenlose Mischkristallreihe bilden, kann bei diesen Legierungen kein heterogenes Gefüge, das meistens schlechte Korrosionsbeständigkeit aufweist, auftreten. Legierungen mit 10 % und mit 30 % Ni haben gute Beständigkeit, auch gegen heißes Meerwasser und bei hoher Strömungsgeschwindigkeit. So sind diese Legierungen, abhängig vom Nickelgehalt, bis zu mittleren Strömungsgeschwindigkeiten von 6 m/s beständig. Zur Vermeidung von Korrosionsproblemen ist auch die Aufrechterhaltung einer Mindestströmungsgeschwindigkeit von 0,6 m/s zu empfehlen. Es handelt sich bei den Geschwindigkeiten um Richtwerte.

Die manganhaltigen Legierungen CuNi44 Mn1 und CuNi30Mn1Fe werden als Werkstoffe für elektrische Widerstände von verdünnten Säuren kaum, von Säuredämpfen – insbesondere Salzsäuredämpfen – stärker angegriffen. Gegen ammoniakhaltige Luft sind sie gut beständig. In DIN 17 471 ist die Beständigkeit dieser Widerstandslegierungen gegenüber verschiedenen Atmosphären angegeben. Außerdem ist

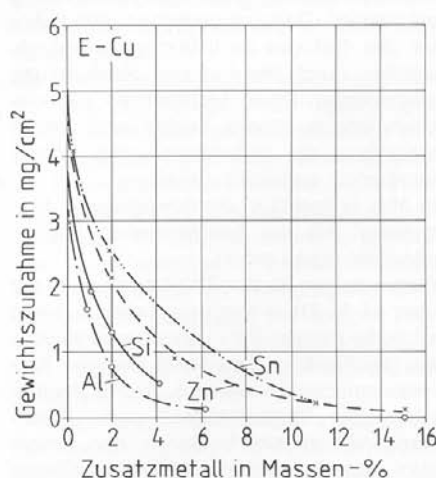


Abb. 17: Einfluß von Legierungszusätzen auf die Verzunderung (Gewichtszunahme ΔG) von Kupfer bei 500 °C (Glühdauer 8 h) bei Glühungen an Luft

CuNi44Mn1 auch gegenüber Alkalimetallen bis etwa 600 °C beständig. Von den **eisenhaltigen** Knetlegierungen enthält CuNi10Fe1Mn außer 0,5 bis 1,0 % Mn noch 1,0 bis 2,0 % Fe und CuNi30Mn1Fe außer 0,5 bis 1,5 % Mn noch 0,4 bis 1,0 % Fe. Eisengehalte in dieser Höhe verbessern die Haftfestigkeit der Korrosionsschutzschichten erheblich und damit die Beständigkeit gegen Erosionskorrosion, insbesondere in Meerwasser und sonstigen aggressiven Wässern, z. B. Brack- und Grubenwässern, entscheidend. Wenn die Eisengehalte in diesem optimalen Bereich liegen, zeigen die Kupfer-Nickel-Legierungen auch keinerlei selektive Korrosion. Zu niedrige Eisengehalte beeinträchtigen die Beständigkeit gegen Kavitation in strömendem Meerwasser, zu hohe Eisengehalte vermindern die Beständigkeit gegen Korrosion unter Ablagerungen in stehendem Meerwasser. CuNi30Mn1Fe ist auch beständig gegen ammoniakalische Kondensate. Durch die Erhöhung der Eisen- und Mangangehalte in der Legierung mit 30 % Ni auf je 2 % wird der mechanische Abrieb durch im Kühlwasser enthaltene Feststoffe (z. B. Sand) weiter vermindert.

Die Anlaufbeständigkeit der Kupfer-Nickel-Legierungen wird durch **Zinn** zusätzlich gesteigert. Die Beständigkeit insbesondere gegenüber schnellströmendem Meerwasser kann durch Zusatz von **Chrom** noch weiter erhöht werden. Die chromhaltigen Kupfer-Nickel-Legierungen lassen sich sehr schwer herstellen und verarbeiten wie auch schlecht schweißen. Deshalb konnten sie sich im Markt bisher nicht durchsetzen. **Aluminium**gehalte haben auf die Korrosions- und Zunderbeständigkeit der Kupfer-Nickel-Knetlegierungen und Gußlegierungen einen günstigen Einfluß. Auf die Kupfer-Nickel-Legierungen wird

später bei der Behandlung der Werkstoffe für die Meerestechnik noch näher eingegangen.

Die Beständigkeit der Kupferwerkstoffe gegenüber zahlreichen Medien ist oft in Tabellenwerken zusammengestellt. Grundsätzlich können diese Tabellen jedoch nur orientierende Hinweise liefern. Für das Verhalten eines Werkstoffes sind noch weitere Größen maßgebend. Das sind außer der Temperatur und Konzentration des Mediums, Strömungsgeschwindigkeit, Ablagerungen, Wärmedurchgang sowie mechanische, statische und dynamische Spannungen.

Hier müssen dann entsprechende Korrosionsversuche dazu dienen, das Werkstoffverhalten in der Praxis näher zu ergründen (vgl. Abschnitt 1.2).

3. Werkstoffe für die Meerestechnik

Folgende Werkstoffarten sind in der Anwendung:

- Stähle und Gußeisen,
 - nichtrostende Stähle,
 - Kupferlegierungen,
 - Nickellegierungen,
 - Aluminiumlegierungen,
 - Titanlegierungen,
 - Kupferwerkstoffe, insbesondere Kupfer-Nickel-Legierungen, wie z. B. CuNi10Fe1Mn und CuNi30Mn1Fe und aluminiumlegiertes Sondermessing CuZn20Al2 (SoMs76) wurden bereits angesprochen. Anwendungsgebiete sind z. B.:
 - Wärmeaustauscher
 - Seewasserleitungen
 - Dampf- und Hydraulikleitungen
 - Schweißkonstruktionen sowie
 - Meerwasserentsalzungsanlagen
- Bei der Anwendung in Meerwasser können

Werkstoffe folgenden Einflüssen einzeln oder in Kombination ausgesetzt sein:

- Gasgehalt des Meerwassers: O₂, CO₂
 - Gehalt der Verunreinigungen: Sulfide, Ammoniak
 - Strömungsgeschwindigkeit
 - erhöhter Temperatur
 - Bewuchs durch Meeresfauna und -flora.
- Folgende Korrosionsarten sind zu beobachten:
- gleichmäßige Flächenkorrosion
 - Spaltkorrosion
 - Erosionskorrosion
 - Kontaktkorrosion (galvanische Korrosion)
 - selektive Korrosion (Entzinkung, Entaluminierung)
 - Spannungsrisskorrosion
 - Schwingungsrißkorrosion (Korrosionermüdung)
 - Kavitationskorrosion

Anschließend wird nun eine Standortbestimmung für die Kupferwerkstoffe vorgenommen, und es werden einige Korrosionsarten in Abhängigkeit von den äußeren Einflüssen näher erläutert.

3.1 Gleichmäßige Flächenkorrosion

Typische Abtragungsgeschwindigkeiten für die wichtigsten Werkstoffe sind Abb. 18 (linke Seite) zu entnehmen. Bei ruhendem Meerwasser, d. h. < 0,6 m/s Strömungsgeschwindigkeit, liegen die Kupferlegierungen in einem mittleren Bereich der korrosiven Abtragung:

Kupfer-Nickel-Legierungen: 2–10 µm/Jahr.
Sondermessing: 8–40 µm/Jahr
Wesentlich besser sind nur die hochlegierten nichtrostenden Stähle im passivierten Zustand und teilweise auch die Nickel-Kupfer-Legierungen, z. B. NiCu30Fe. Schlechter verhalten sich die Bronzen, die normalen Messingqualitäten, Gußeisen und unlegierter Stahl.

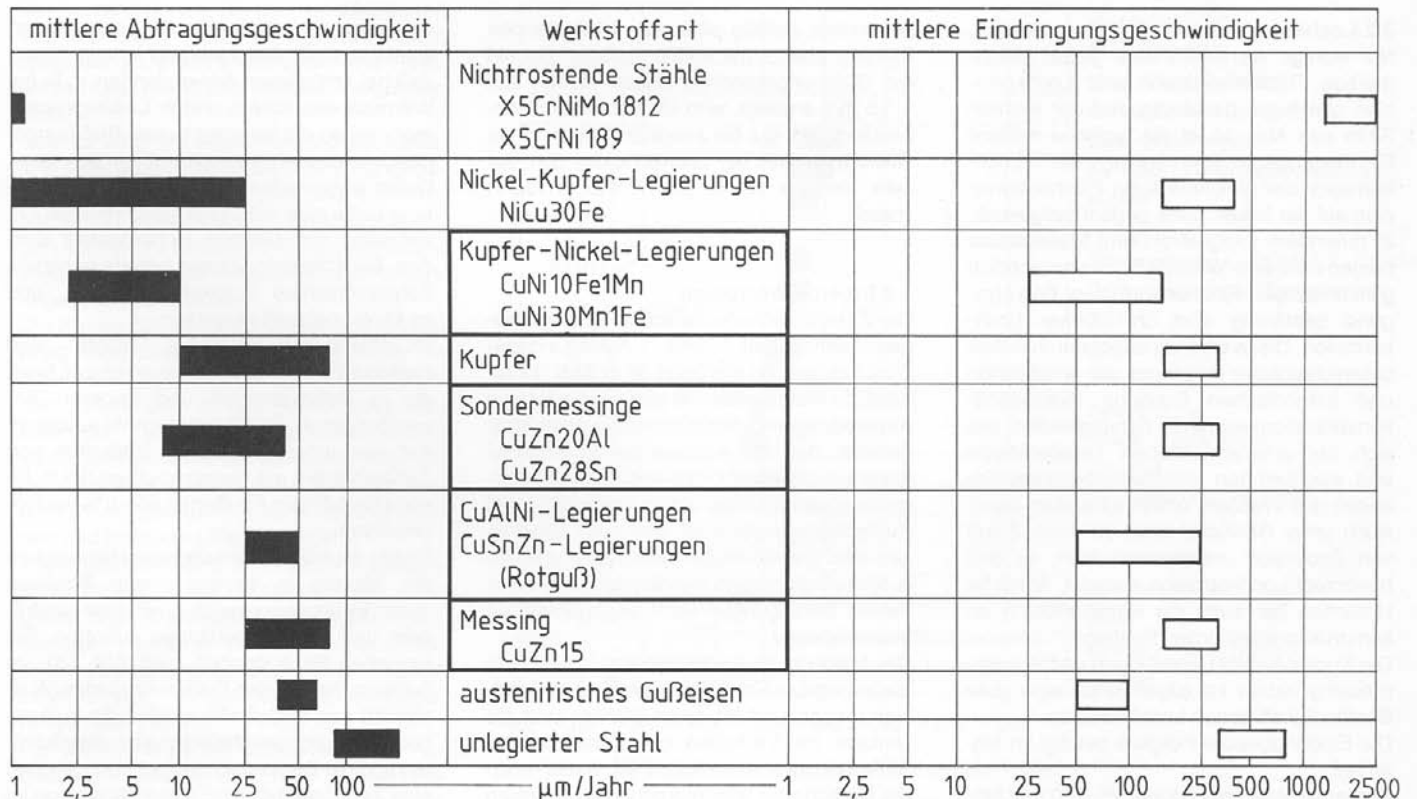


Abb. 18: Abtragungsgeschwindigkeit (gleichmäßige Flächenkorrosion) und Eindringungsgeschwindigkeit (Lochkorrosion) in stehendem Meerwasser (0–1 m/s)



Abb. 20: Erosionskorrosion am äußeren Durchmesserbereich eines Pumpenlaufrades (Ausschnitt) aus G-CuSn10



Abb. 21: Erosionskorrosion am Pumpengehäuse einer Kreiselpumpe (Ausschnitt). Werkstoff: G-CuSn10

digkeiten erfolgen konnte. Das Pumpengehäuse der gleichen Pumpe aus G-CuSn10 zeigt im Bereich der größten auftretenden Geschwindigkeiten das typische Schadensbild einer Erosionskorrosion (Abb. 21).

3.4 Galvanische Korrosion

Bei Konstruktionen, die aus verschiedenen Werkstoffarten zusammengesetzt sind, spielt die galvanische Korrosion eine Rolle, sofern die Werkstoffe leitend verbunden sind.

Abb. 22 zeigt die freien Korrosionspotentiale in Meerwasser bei mittlerer Strömungsgeschwindigkeit von 2–4 m/s und leicht erhöhten Temperaturen. Andere Bedingungen können zu anderen Potentialen führen; im Grundsatz bleibt die galvanische Reihenfolge jedoch bestehen.

Die Kupfer-Nickel-Legierungen sind geringfügig kathodischer – also edler – als die nickelfreien Messingqualitäten. Diese geringen Differenzen in den Korrosionspotentialen der Kupferwerkstoffe führen jedoch kaum zur galvanischen Korrosion. Dies gilt jedoch strenggenommen nur unter der Voraussetzung gleicher Flächenanteile von Anode und Kathode („Flächenregel“).

Allgemein gilt, daß z. B. CuNi10Fe kathodischer (edler) ist als verzinkter Stahl, unlegierter Stahl, Gußeisen und Al-Legierungen. Dagegen verhält sich CuNi10Fe1Mn anodischer (unedler) gegenüber Nickel-Kupfer-Legierungen, Nickel-Chrom-Eisen-Legierungen und Titan.

Für die hochlegierten Stähle ist in den Abbildungen sowohl das freie Korrosionspotential für den Passivbereich als auch für den Aktivbereich eingezeichnet. Man

erkennt, daß in belüftetem Meerwasser diese Stähle kathodischer (edler) als CuNi10Fe1Mn sind. Bei eingeschränkter Belüftung kann dagegen lokale Aktivierung eintreten. Dann sind die Korrosionspotentiale wesentlich anodischer (unedler) als von CuNi10Fe1Mn.

Die Vorhersage einer galvanischen Korrosion ist nicht einfach, da neben den Potentialdifferenzen noch andere Variablen eine Rolle spielen können:

- die Flächenverhältnisse Anode : Kathode
- die Belüftung
- die Strömungsgeschwindigkeit
- die Wassertemperatur
- der Grad der Wasserverunreinigung.

3.5 Selektive Korrosion

Kupferlegierungen sind in Seewasser nicht frei von selektiver Korrosion, wie bereits bei der Beschreibung der Kupferwerkstoffe erwähnt wurde:

- bei Kupfer-Zink-Legierungen kann Entzinkung beobachtet werden, der man mit As-Zusätzen zur Inhibierung der α -Phase zu begegnen versucht,
- bei Kupfer-Aluminium-Legierungen ist die Erscheinung der Entaluminierung bekannt. Sie läßt sich vermeiden, wenn die Bedingung: Aluminiumgehalt kleiner als die Summe aus halbem Nickelgehalt plus 8,5 ($Al < 8,5 + Ni/2$) eingehalten wird.

Kupfer-Nickel-Legierungen zeigen keine selektive Korrosion, wenn der Fe-Gehalt im Optimum liegt:

bei CuNi10Fe1Mn 1,5–2 % Fe

bei CuNi30Mn1Fe 0,3–1 % Fe

Ein merklicher Korrosionsangriff soll bei Fe-Gehalten > 4 % beobachtet worden sein. Nach Wärmebehandlungen sind dann oft Fe-Ni-Phasen ausgeschieden und die umgebende Matrix ist entsprechend verarmt.

3.6 Spannungsrißkorrosion

Spannungsrißkorrosion tritt nur bei der Kombination von Zugspannungen und korrodierendem Medium auf. In Meerwasser sind folgende Werkstoffe empfindlich gegenüber Spannungsrißkorrosion:

- hochfeste Stähle in abgeschrecktem und vergütetem Zustand
- martensitischhärtbare Stähle
- austenitische aushärtbare hochlegierte Stähle
- Kupfer-Zink-Legierungen

Kupfer-Nickel-Legierungen sind beständig gegen Spannungsrißkorrosion infolge von Chloriden und außerordentlich beständig gegen Spannungsrißkorrosion durch Ammoniakwirkung.

3.7 Schwingungsrißkorrosion

Bei zusätzlicher Korrosionsbeanspruchung und Dauerwechselbeanspruchung, wie sie z. B. in Meerwasser auftreten können, ist für die Auslegung die Dauerfestigkeit unter Einfluß des korrodierenden Mediums maßgebend. Beim Vergleich der in Luft und in Meerwasser ermittelten Wechselfestigkeitswerte schneiden Kupferlegierungen besser ab als Kohlenstoffstähle und auch deutlich besser als austenitische Stähle. Als Beispiel sei die Biegewechselfestigkeit der Kupfer-Aluminium-Legierung G-CuAl10Ni angegeben:

- Die Biegewechselfestigkeit bei 10^6 -Lastwechseln liegt in Luft bei 200 N/mm², in Brauchwasser ebenfalls bei 200 N/mm² und in Meerwasser bei 150 N/mm².

Da Schiffspropeller im Bereich des Übergangs Nabe zu Propellerflügel hohen Dauerwechselbeanspruchungen ausgesetzt sind, werden Schiffspropeller fast ausnahmslos aus meerwasserbeständigen Kupfer-Aluminium-Legierungen gefertigt.

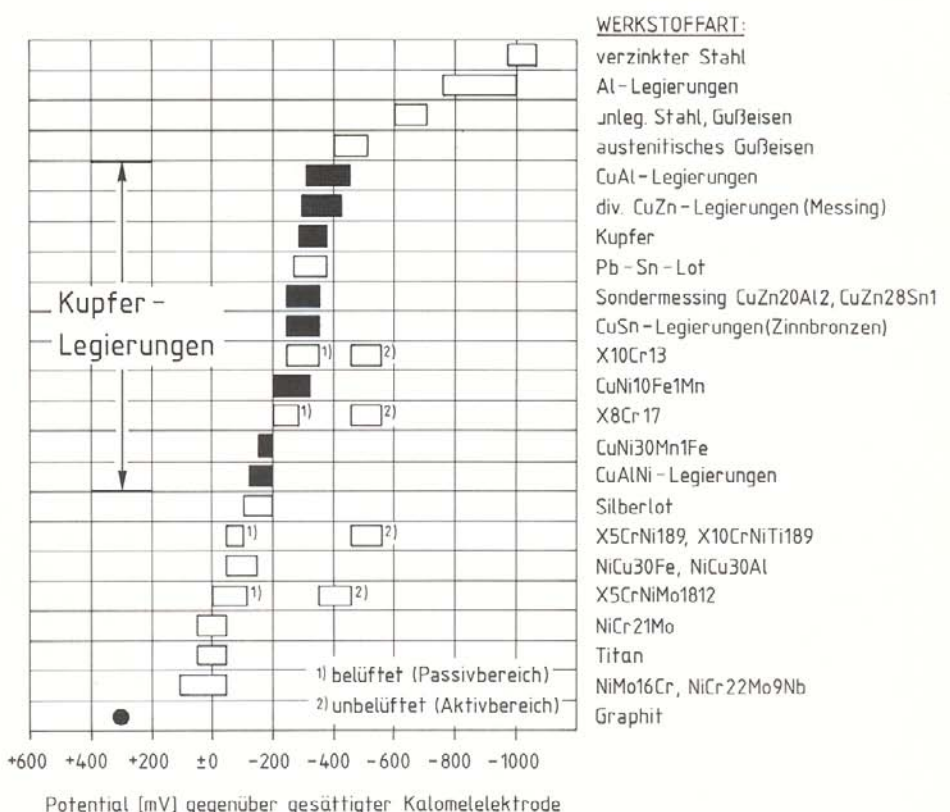


Abb. 22: Galvanische Spannungsreihe der Werkstoffe im strömenden Meerwasser (2–4 m/s, 20–30 °C). Quelle INCO

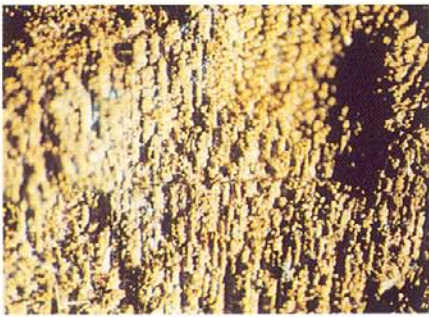


Abb. 23: Ausschnitt eines Pumpengehäuses aus G-CuSn10 mit Kavitationskorrosion; M 25 : 1

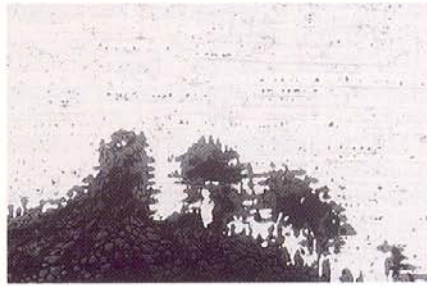


Abb. 24: Schliff durch die Schadensstelle des Pumpengehäuses der Abb. 23 (Kavitationskorrosion); M 30 : 1

3.8 Kavitationskorrosion

Bei der Kavitationskorrosion werden auf der Werkstoffoberfläche die Schutzschichten durch implodierende Dampfblasen (Schlagwirkung) zerstört, so daß ein Herauswaschen weicher Gefügebestandteile oder ein Korrosionsangriff durch Meerwasser erfolgen kann. Zu den kavitationsbeständigen Kupferwerkstoffen zählen die Kupfer-Aluminium-Legierungen. Diese sind sehr stoßunempfindlich, und zerstörte Schutzschichten heilen in sauerstoffhaltigem Meerwasser schnell wieder aus. Einer dauernden, meist durch Konstruktionsfehler bedingten Kavitationsbeanspruchung halten Metalle jedoch nicht stand.

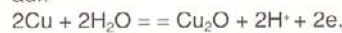
Wie verheerend sich das Auftreten von Kavitation in einem Pumpengehäuse aus G-CuSn10 auswirken kann, verdeutlichen die Abb. 23 und 24. Ersteres Bild zeigt einen Ausschnitt aus dem Schadensbild eines durch Kavitation hervorgerufenen Korrosionsschadens. Die Schadendiagnose wird durch einen durch die Schadenstelle gelegten Schliff (Abb. 24) bestätigt.

Die Kupfer-Zinn-Legierungen erstarren dendritisch. Das heißt, aus dem flüssigen

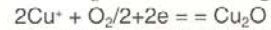
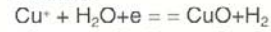
Zustand scheiden sich zuerst tannenbaumartig α -Mischkristalle aus, die im Verhältnis niedrige Zinngehalte aufweisen. An dieses weiche, kupferhaltige Skelett wachsen dann Zonen mit wachsendem Zinngehalt an. Diese Zonen enthalten nach außen zunehmend zinnreiche Mischkristalle, sogenannte δ -Mischkristalle. Diese Mischkristalle sind hart, haben hohe Festigkeit und wegen des zunehmenden Zinngehaltes bessere Korrosionsbeständigkeit. Die Abtragung der weichen α -Mischkristalle im Mikrobereich ist deutlich den Abb. 23 und Abb. 24 zu entnehmen.

3.9 Schutzschichtbildung und Wasser- verunreinigungen

Die hervorragenden Gebrauchseigenschaften der Kupfer-Nickel-Werkstoffe in Meerwasser werden in erster Linie durch die Ausbildung einer Schutzschicht aus Cu(I)-oxid gewährleistet (Abb. 25). Der Aufbau dieser Schicht erfordert eine gewisse Zeit. Durch anodische Auflösung von Cu wächst eine erste Schicht aus Cu_2O topotaktisch auf:



Eine anschließende kathodische Abscheidung von Cu-Ionen führt zu einer 2. Schicht aus $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$; diese Schicht entsteht epitaktisch:



Schließlich entstehen mit den Bestandteilen des Meerwassers und unter CO_2 -Einwirkung komplexe Cu-Verbindungen, in die bei FeSO_4 -Einwirkung auch nennenswerte Fe-Mengen eingebunden sind (z. B. FeCuO_2 Delafossit) oder die nur Fe enthalten (z. B. $\text{FeO}[\text{OH}]$ Lepidokrokit).

Die Betriebsbedingungen des Einfahrbetriebes einer neuen Anlage (stationäre Landanlage oder mobile Schiffsanlage) sind daher von ausschlaggebender Bedeutung für die Lebensdauer. Die Schutzschichtbildung setzt ein ausreichendes Angebot an gelöstem O_2 – vorzugsweise hohe pH-Werte und hohe Bikarbonatalkalität – voraus. Schutzschichten, die in verunreinigtem Meerwasser (z. B. Gehalt an Sulfiden, O_2 -Mangel) gebildet werden, sind meist weniger resistent. Sie werden unwirksam, wenn sie einer alternierenden Betriebsweise ausgesetzt sind (z. B. Wechsel in O_2 -Angebot). Insgesamt sind die Aussagen über das Werkstoffverhalten unter H_2S -, NH_3 - oder Cl_2 -Einfluß beim Anfahrbetrieb widersprechend, so daß Untersuchungen über die Zusammenhänge – besonders auch in Abhängigkeit von anderen Variablen (Strömungsgeschwindigkeit!) – notwendig erscheinen.

4. Bildnachweis

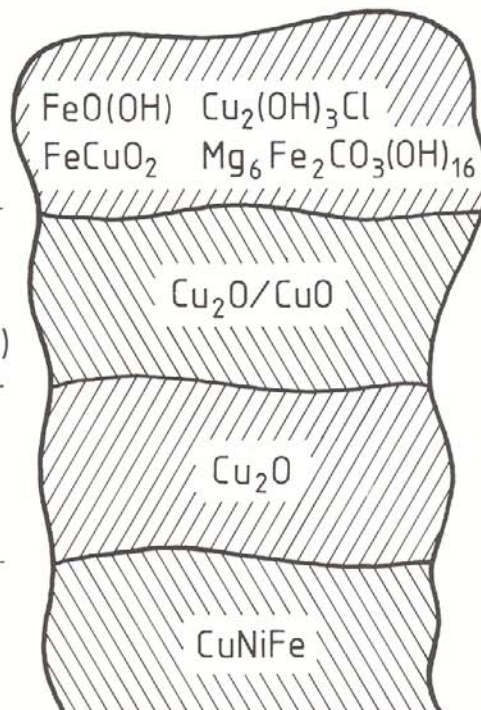
Autor:	1, 2, 8, 9, 10, 11, 18, 25
DKI:	3, 4, 5, 6, 12, 13, 15, 16, 17, 20, 21, 23, 24
INCO:	19, 22
KM-kabelmetal:	7
Wieland-Werke AG	14

SCHUTZSCHICHTBILDUNG:

Lepidokrokit
Delafossit

2. Schicht
(epitaktisch)
($\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ -Schicht)

1. Schicht
(topotaktisch)
(Cu_2O -Schicht)



FeSO_4 -Dosierung
Paratacamit
Pyroaurit

kathodische Reaktionen:
 $\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuO} + \text{H}_2$
 $2\text{Cu} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}$

anodische Reaktionen
 $2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Schichtdicke: ca. $75\mu\text{m}$

Abb. 25: Entstehung und Aufbau der Schutzschicht in Meerwasser auf Kupfer-Nickel-Werkstoffen