

J. Rückert\*, M. Schulze\*\* und W. Schwenk\*\*

## **Erörterungen zur Zeitabhängigkeit der Massenverluste von feuerverzinkten Stahlrohren in fließenden Wässern**

„Werkstoffe und Korrosion“ 35 (4), S. 150–156 (1984)

Bericht Nr. 104  
des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V.

# Erörterungen zur Zeitabhängigkeit der Massenverluste von feuerverzinkten Stahlrohren in fließenden Wässern

Discussion on the time dependence of corrosion rates in flowing waters of hot dip galvanized steel pipes

J. Rückert\*, M. Schulze\*\* und W. Schwenk\*\*

Korrelationsrechnungen über Zusammenhänge zwischen Massenabträgen bis zu 1,5 Jahren und Versuchsparametern zeigen, daß bei den vorliegenden Versuchsbedingungen die zeitliche Abnahme der Korrosionsrate um so größer ist, je größer auch die anfängliche Abtragsrate ist. Die Versuchsparameter (pH, Sauerstoffkonzentration und Strömungsgeschwindigkeit) haben hierbei keinen zusätzlichen Einfluß. Ergebnisse von 10-Jahre-Versuchen lassen aber einen deutlichen Einfluß des pH-Wertes erkennen, der trotz niedriger Anfangskorrosionsraten zu einer stärkeren Abnahme der Korrosionsrate führt. Die nur bei hohen pH-Werten begünstigte Wirkung von Schutzschichten kann erst nach längerer Versuchsdauer von einigen Jahren erkannt werden. Der Massenverlust folgt hierbei einem logarithmischen Gesetz und ist von den übrigen Versuchsparametern nicht erkennbar abhängig.

Statistical evaluations of the relationships between the metal losses in corrosion tests running up to 1.5 years and the testing parameters show that under the testing conditions employed the greater the initial corrosion rate the greater is the decrease in corrosion rate with time. The testing parameters (pH, oxygen concentration and the flow rate) do not have any additional influence. However, long term tests run up to 10 years show clearly that high pH values result in a strong decrease in the corrosion rates with time despite low initial corrosion rates. The influence of the protective layers formed at high pH values can only be observed in long term tests running at least for some years. The time dependence of the mass loss exhibits a logarithmic relationship and is not significantly influenced by other testing parameters.

## 1 Ziel der Untersuchung

In einer früheren Arbeit [1] wurde über das Korrosionsverhalten feuerverzinkter Stahlrohre in Berliner Leitungswasser mit unterschiedlicher pH-Einstellung, O<sub>2</sub>-Gehalten und Strömungsgeschwindigkeiten berichtet. In Anlehnung an andere Felduntersuchungen [2] sollte die Zeitabhängigkeit der Massenverluste in Abhängigkeit von den Versuchsparametern ausgewertet werden, wobei vor allem Abweichungen extrapolierte Meßwerte aus Kurzzeit- und Langzeitdaten in Zusammenhang mit der Wirkung von Deckschichten interessierten [3].

## 2 Untersuchungsergebnisse und ihre Auswertung

Die Untersuchungsparameter (x, y, z) umfassen folgende Daten:

x = 1, 2 bzw. 3 bedeutet pH = 7,9; 7,4 bzw. 6,9  
y = 1, 2 bzw. 3 bedeutet c(O<sub>2</sub>) = 8; 2 bzw. 0,5 mg/l  
z = 1, 2 bzw. 3 bedeutet Strömungsgeschwindigkeit = 0,3; 0,1 bzw. 0,03 m/s

Die Untersuchungsdauer betrug 18 Monate (540 d). Die Massenverluste wurden in Anlehnung an [3] nach folgendem Zeitgesetz

$$\frac{m(t)}{g \cdot m^{-2}} = a \left( \frac{t}{d} \right)^n \quad (1)$$

ausgewertet für zwei Versuchszeiträume:

1. bis zu 90 Tagen (Daten mit Index 1)
2. 120 bis 540 Tage (Daten mit Index 2)

Da die Meßwerte im doppeltlogarithmischen System schwach nach oben konvex gekrümmte Kurven ergeben, werden für die beiden Zeitabschnitte verschiedene Konstanten (a, n) ermittelt, die auf Schichtveränderungen zurückgeführt werden können. Diese Änderung kann am besten durch auf z.B. t = 1000 d extrapolierte m-Werte erkannt werden, die mit Hilfe der Konstanten für beide Versuchszeiträume nach Gl. (1) errechnet werden. Die Größe der Abweichung  $F = m_1/m_2$  ist ein Maß für die Veränderung der Schicht bzw. für die erhöhte zeitliche Abnahme der Korrosionsrate.

Die aus Ausgleichsgeraden erhaltenen Konstanten a und n sowie die daraus errechneten m-Werte für t = 1000 d sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

## 3 Korrelationsrechnungen

Entsprechend der Auswertung in [3] wird zur Prüfung auf Korrelation die Rangkorrelation nach Spearman angewendet.

\* Dr. J. Rückert, Bundesanstalt für Materialprüfung, Unter den Eichen 87, 1000 Berlin 45

\*\* Dr. M. Schulze und Prof. Dr. W. Schwenk, Mannesmann Forschungsinstitut GmbH, Postfach 25 11 67, 4100 Duisburg 25

**Tabelle 1.** Zusammenstellung der Konstanten nach Gl. (1) und der m-Werte**Table 1.** Constants for the eq. (1) and the values for m

Versuchs- parameter	Gruppe 1 (bis 90 d)			Gruppe 2 (120-540 d)			F = m <sub>1</sub> /m <sub>2</sub>
	a <sub>1</sub>	n <sub>1</sub>	$\frac{m_1(1000)}{g\ m^{-2}}$	a <sub>2</sub>	n <sub>2</sub>	$\frac{m_2(1000)}{g\ m^{-2}}$	
1.1.1	7,97	0,742	1343	43,23	0,399	681	1,97
1.1.2	3,22	0,867	1281	6,91	0,688	801	1,60
1.1.3	2,79	0,774	585	1,09	0,900	546	1,07
1.2.1	8,01	0,735	1280	90,93	0,252	520	2,46
1.2.2	2,24	0,964	1753	17,49	0,514	609	2,88
1.2.3	3,25	0,792	772	1,25	0,918	708	1,09
1.3.1	4,04	0,840	1341	44,35	0,342	470	2,85
1.3.2	3,57	0,814	986	14,07	0,518	503	1,96
1.3.3	3,22	0,753	583	8,01	0,558	377	1,55
2.1.1	7,17	0,848	2501	178,33	0,189	656	3,81
2.1.2	4,84	0,872	2004	57,84	0,350	649	3,09
2.1.3	4,65	0,784	1045	6,51	0,709	872	1,20
2.2.1	8,06	0,829	2469	183,31	0,166	576	4,29
2.2.2	6,35	0,793	1516	191,58	0,155	558	2,72
2.2.3	3,53	0,900	1765	59,04	0,331	580	3,04
2.3.1	14,65	0,621	1068	82,40	0,295	633	1,69
2.3.2	3,55	0,877	1522	30,11	0,439	625	2,44
2.3.3	2,84	0,848	996	6,61	0,658	624	1,60
3.1.1	6,27	0,954	4545	87,13	0,373	1145	3,97
3.1.2	3,82	1,049	5357	49,26	0,467	1244	4,31
3.1.3	3,38	1,013	3695	37,97	0,464	937	3,94
3.2.1	7,12	0,944	4826	43,18	0,472	1127	4,28
3.2.2	4,52	1,009	4796	61,86	0,398	969	4,95
3.2.3	3,92	0,992	3709	63,19	0,369	810	4,58
3.3.1	5,11	0,957	3794	119,64	0,306	991	3,83
3.3.2	3,30	0,985	2968	22,68	0,612	1553	1,91
3.3.3	2,42	0,879	1049	1,29	1,061	1958	0,54

Für N = 27 Kombinationen der Einflußgrößen ergibt sich bei R = 0,33 bzw. bei R = 0,46 eine Zutreffenswahrscheinlichkeit für Korrelation von 95 bzw. 99%. Solche Fälle werden in der Tabelle 2 fett bzw. kursiv gekennzeichnet. Diese Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Rangkorrelationskoeffizienten für die m- und F-Werte mit den Versuchsparametern und m<sub>1</sub>. In Übereinstimmung mit [2] und [3] besteht eine hohe Korrelation zwischen m-Werten und pH sowie der Strömungsgeschwindigkeit. Die letzte liegt allerdings für m<sub>2</sub> nicht mehr vor, d.h. die Strömungsabhängigkeit ist nur zu Beginn wirksam. Eine Korrelation mit c(O<sub>2</sub>) ist nicht deutlich, liegt aber für kleine c(O<sub>2</sub>)-Werte nach Tabelle 1 vor.

Ein vermuteter Einfluß der Versuchsparameter auf das Ausmaß der zeitlichen Verringerung der Korrosionsrate besteht nur scheinbar. Im wesentlichen ist dieser Effekt wegen der guten Korrelation zwischen m<sub>1</sub> und F nur auf den Korro-

**Tabelle 2.** Rangkorrelation zwischen m, F und den Versuchsparametern (Rangkorrelationskoeffizient R)**Table 2.** Rank correlation among m, F and the testing parameters (rank correlation coefficient R)

Rangkorrelationskoeffizient R: **0,46** 0,33  
Korrelationswahrscheinlichkeit: 99% 95%

	m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>	F
m <sub>1</sub>	–	<b>0,96</b>	<b>0,89</b>
pH	<b>0,76</b>	<b>0,79</b>	<b>0,56</b>
v	<b>0,43</b>	0,05	0,44
c(O <sub>2</sub> )	0,31	0,26	0,29

sionsabtrag selbst zurückzuführen mit der einfachen Deutung, daß bei erhöhter Anfangskorrosion Deckschichten entstehen, die geringere differentielle Korrosionsraten zulassen. Dies entspricht den Aussagen in [3] und ist in Abb. 1 veranschaulicht. In Abhängigkeit der m<sub>1</sub>(100)-Werte sind die Differenzen der m(1000)-Werte (m<sub>1</sub>–m<sub>2</sub>) aufgetragen. Es besteht ein recht guter Zusammenhang entsprechend der Korrelation zwischen m<sub>1</sub>(100) und F. Beim Versuchsparameter (3, 3, 3) liegt eine geringe Abweichung vor. Demnach entstehen in einem Wasser mit sehr niedrigem pH-Wert keine schützenden Deckschichten, wenn der Sauerstoffgehalt und die Strömungsgeschwindigkeit sehr gering sind.

Zu gleichen Ergebnissen führen auch übersichtliche Mittelwerte für die jeweiligen Versuchsparameter in Tabelle 3. Mit fallenden pH-Werten nehmen die m<sub>1</sub>-Werte stärker zu als die m<sub>2</sub>-Werte. Es besteht ein deutlicher Zusammenhang des pH-Wertes mit der Abweichung zwischen beiden m-Werten einerseits und m<sub>1</sub> andererseits. Das gleiche Ergebnis zeigen die Daten für unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeit. Es besteht aber nur ein Zusammenhang der Strömungsgeschwindigkeit mit m<sub>1</sub>, nicht dagegen mit m<sub>2</sub>. Desgleichen ist der

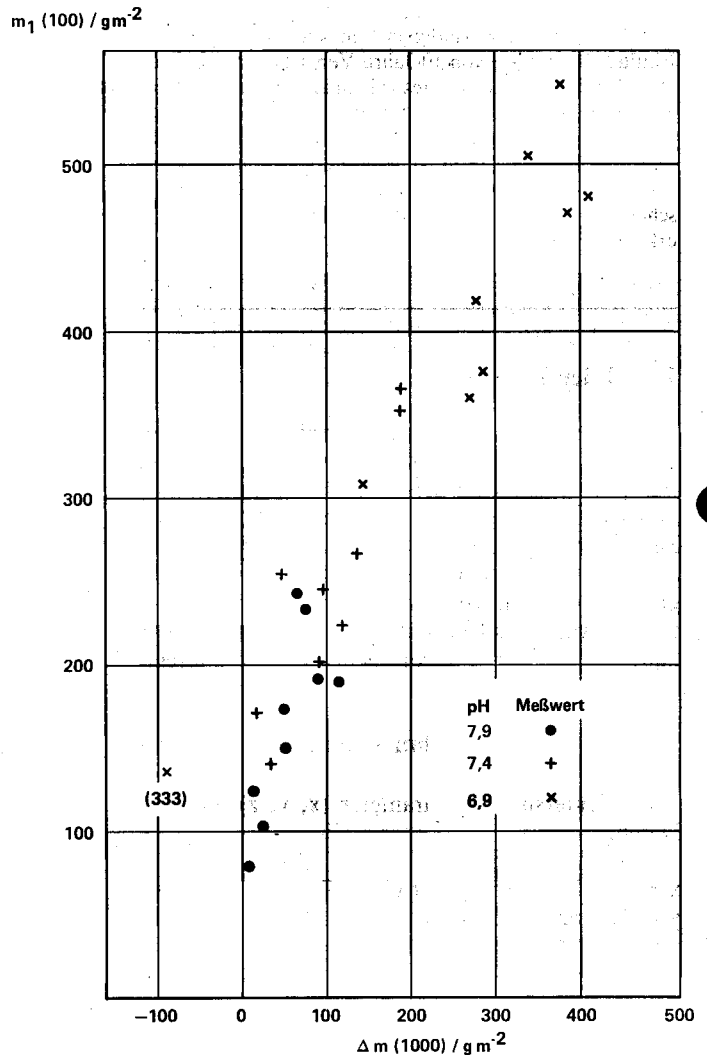
**Abb. 1.** Zusammenhang zwischen m<sub>1</sub>(100) und der Differenz der extrapolierten Abtragswerte (m<sub>1</sub>(1000) – m<sub>2</sub>(1000))**Fig. 1.** Relationship between the initial mass loss m<sub>1</sub>(100) and the difference between the extrapolated mass losses (m<sub>1</sub>(1000) – m<sub>2</sub>(1000))

Tabelle 3. Mittelwertbildungen für die Versuchsparameter  
Table 3. Mean values for the different testing parameters

		$m_1$	$m_2$	$F = m_1/m_2$
pH	7,9	1103	579	1,90
	7,4	1654	641	2,58
	6,9	3860	1193	3,24
$c(\text{O}_2)$	8	2484	837	2,97
	2	2543	717	3,54
	0,5	1590	859	1,85
$v$	0,3	2574	755	3,41
	0,1	2565	835	2,95
	0,03	1578	824	1,92

$c(\text{O}_2)$ -Einfluß bei kleinen Konzentrationen nur in  $m_1$  und nicht in  $m_2$  erkennbar. Allgemein besteht für die Mittelwerte analog zu Tabelle 2 eine gute Korrelation zwischen  $m_1$  und  $F$ .

#### 4 Erörterung der Korrelationen

Die vorliegenden Ergebnisse und die anderer Feldversuche [3] besagen übereinstimmend, daß die Massenverluste mit zunehmender Versuchsdauer um so stärker zu kleineren Werten abweichen, je größer die anfänglichen Abträge sind, siehe Abb. 1. Ein vermuteter zusätzlicher Zusammenhang mit Wasserparametern war in [3] statistisch nicht nachweisbar. Nur ein isolierter Stichvergleich wies einen positiven Einfluß erhöhten Phosphatgehaltes aus.

Die Ergebnisse der Weiterführung der Untersuchungen zu [1] für die Untergruppe mit  $y = 1$  bis zu einer Versuchsdauer von 10 Jahren zeigen aber, daß nach längeren Versuchszeiten doch wesentliche Abweichungen vorliegen, siehe Abb. 2 für ( $x = 1$  bis 3,  $y = 1$  und  $z = 1$ ). Ein Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit war hier kaum noch erkennbar [4]. Dieser

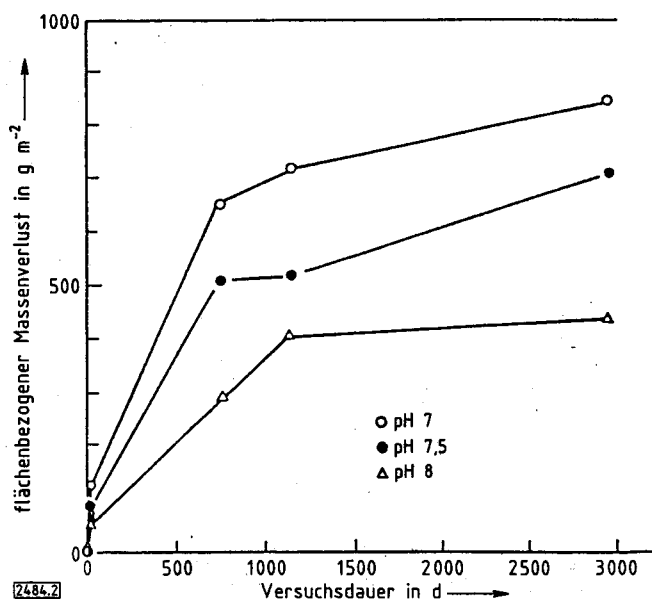


Abb. 2. Abhängigkeit des flächenbezogenen Massenverlustes von der Versuchsdauer ( $c(\text{O}_2) = 8 \text{ mg/l}$ ; Strömungsgeschwindigkeit =  $0,3 \text{ ms}^{-1}$ )

Fig. 2. Effect of time on the mass loss ( $c(\text{O}_2) = 8 \text{ mg/l}$ ; flow rate =  $0,3 \text{ ms}^{-1}$ )

starke Effekt des pH-Wertes war nach den Korrelationsergebnissen nach Tabelle 2 und nach [3] nicht zu erwarten.

Erörterungen dieses Befundes können zusammen mit Untersuchungen der  $m(t)$ -Funktion behandelt werden. Dazu haben rechnerische Anpassungsversuche gezeigt [4], daß für längere Versuchszeiten die  $m(t)$ -Werte am besten einem logarithmischen Zeitgesetz folgen:

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

Während das Potenzgesetz nach Gl. (1) kinetischen Vorstellungen über einen kontrollierenden Transport nahekommt [1], liegen dem Gesetz Gl. (2) andere Effekte zugrunde. Differenzieren führt zu

$$\frac{dm}{dt} = \frac{a}{\frac{1}{b} + t} \quad (3)$$

und besagt, daß die differentielle Korrosionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zur Zeit abnimmt, was auf Alterungseffekte o.ä. hindeutet. In der Literatur [5] werden solche Gesetze durch Abdecken aktiver Zentren der Querschnittsumme  $A$  in der Deckschicht beschrieben, auf welche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Korrosionsvorganges beschränkt ist:

$$\frac{dm}{dt} = k_1 A \quad (4)$$

Die Gl. (2) läßt sich aus Gl. (4) herleiten, wenn angenommen werden darf, daß die zeitliche Abnahme von  $A$  durch Abdecken aktiver Zentren sowohl von  $A$  als auch von der Korrosionsgeschwindigkeit abhängt:

$$-\frac{dA}{dt} = k_2 A \frac{dm}{dt} = k_1 k_2 A^2 \quad (5)$$

Ein solcher Mechanismus ist in der Literatur [5] nicht näher oder wenig verständlich behandelt, aber denkbar, wenn die Abnahme von  $A$  statistisch erfolgt. Dies setzt dann voraus, daß Korrosionsprodukte, die an den aktiven Zentren entstehen, an anderer Stelle zu passivierenden Stoffen umgewandelt werden. Dabei dürfen zwischen den Orten der Entstehung bzw. denen der aktiven Zentren und dem Ort der Umwandlung keine Zusammenhänge vorliegen. Im Detail kann man sich dies so vorstellen, daß Poren in einer isolierenden und nahezu unlöslichen Deckschicht durch solche Produkte verschlossen werden, die außerhalb derselben aus gelösten Korrosionsprodukten enthalten. Dabei kann die Größe  $k_2$  Wasserparameter (z.B. pH) enthalten.

Es soll noch darauf hingewiesen werden, daß die Gl. (2) experimentelle Befunde über nur bei kurzen Versuchszeiten wirksame Einflußgrößen nicht erklärt. Eine Integration im Gültigkeitsbereich  $t' = t - t_0 > 0$  und mit den Integrationskonstanten  $m = m_0$  sowie  $A = A_0$  bei  $t' = 0$  führt zu:  $m = m_0 + a \ln(1 + bt')$  mit  $a = 1/k_2$  und  $b = k_1 k_2 A_0$ .

#### 5 Schlußfolgerungen

Die Korrelationsuntersuchungen der  $m(t)$ -Werte für den Untersuchungszeitraum bis zu 540 Tagen führen zu dem Ergebnis, daß mit Ausnahme des pH-Wertes die Versuchspara-

parameter in verschiedenen Zeitphasen unterschiedlich wirksam sind. Die Abnahme der Korrosionsrate mit der Zeit richtet sich bei den vorliegenden Untersuchungsbedingungen wesentlich nach der Anfangskorrosion, wobei kein zusätzlicher Effekt durch Wasserparameter bestimmt werden kann.

Die Ergebnisse von 10-Jahre-Versuchen zeigen dagegen einen starken zusätzlichen Einfluß des pH-Wertes, der aus einer Extrapolation nicht vorhersehbar war. Daraus ist zu schließen, daß die Ergebnisse von Feldversuchen bis zu etwa 2 Jahren das Korrosionsverhalten verzinkter Stahlrohre in fließenden Wässern nur unvollständig beschreiben. Die Ausbildung von Langzeit-Schutzschichten wird erst bei längeren Versuchszeiten erkannt.

Weiterhin wird deutlich, daß der pH-Wert eine entscheidende Größe zur Beurteilung der Korrosionsschutzwirkung des Zinküberzuges ist.

## 6 Schrifttum

- [1] J. Rückert: Werkst. Korros. 30 (1979) 9-34.
- [2] W. Nissing, W. Friehe, W. Schwenk: Werkst. Korros. 33 (1982) 346-359.
- [3] C.-L. Kruse, W. Friehe, M. Schulze, W. Schwenk: Werkst. Korros. 38 (1987) Heft 5.
- [4] J. Rückert, D. Stürzbecher: BAM-Az 1.3/100 069, Werkst. Korros., demnächst.
- [5] H. Fischer, K. Hauffe, W. Wiederholt: Passivierende Filme und Deckschichten, Springer-Verlag 1956, S. 166ff.

(Eingegangen: 26. 01. 1987)

W 2484