

Korrosion in Kupferrohrtrinkwasserinstallationen bei Verwendung phosphorhaltiger Hartlote

Otto Wollrab

Einleitung

Nach DIN 8505 „Löten metallischer Werkstoffe“ ist Löten ein thermisches Verfahren zum stoffschlüssigen Fügen und Beschichten von Werkstoffen, wobei eine flüssige Phase durch Schmelzen eines Lotes (Schmelzlöten) oder durch Diffusionen an den Grenzflächen (Diffusionslöten) entsteht. Die Solidustemperatur der Grundwerkstoffe wird dabei, im Gegensatz zum Schweißen, nicht erreicht.

Als Lot versteht man eine als Zusatzwerkstoff zum Löten geeignete Legierung oder ein reines Metall beispielsweise in Form von Drähten, Stäben, Stangen, Pulvern oder Pasten.

Lötverbindungen setzen metallisch blanke Oberflächen voraus, zu deren Gewährleistung man entweder unter Luftabschluß bzw. in Schutzgasatmosphäre arbeitet (Hochtemperaturlöten) oder sich sogenannter Flußmittel bedient. Flußmittel sind nichtmetallische Stoffe, die vorwiegend die Aufgabe haben, vorhandene Oxide von den Lötflächen zu beseitigen und ihre Neubildung zu verhindern.

Neben dem bereits angeführten Hochtemperaturlöten unterscheidet man zwischen Weichlöten mit Liquidustemperaturen der Lote unterhalb 450 °C und Hartlöten mit entsprechenden Temperaturen oberhalb 450 °C.

In der Kupferrohrtrinkwasserinstallation findet sowohl die Weich- als auch die Hartlottechnik Anwendung, wobei die Verbindung der Einzelsegmente durch Spaltlöten (Füllen enger Spalte durch kapillaren Fülldruck) und durch Fugenlö-

ten (Füllen breiter Spalte durch Schwerkraft) erfolgt. Dabei geriet offensichtlich im Installationsgewerbe das Weichlöten durch Verwendung stark chloridhaltiger Flußmittel (DIN 8511, Blatt 2, F-SW 21 u. 22) infolge der aus deren unsachgemäßer Anwendung resultierenden Lochfraßkorrosion derart in Verruf, daß sich ein starker Trend zum Hartlöten abzeichnete. Begünstigt wurde dieser Trend durch Hartlote vom Typ L-CuP6 (Kupferbasislot nach DIN 8513, Teil 1) und vom Typ L-Ag2P (silberhaltiges Lot mit weniger als 20 % Silber nach DIN 8513, Teil 2), bei denen aufgrund eines Zusatzes von Kupferphosphid die Verwendung separater Flußmittel entfällt. Da das Kupferphosphid darüber hinaus in den Lötdrähten bzw. -stäben in gleichmäßiger Verteilung als Quasilegierungsbestandteil vorliegt (im Gegensatz zu flußmittelumhüllten Lötstäben) wird vielfach die Auffassung vertreten, es handele sich um flußmittelfreies Material, bei dessen Verwendung

Otto Wollrab, Institut für Schadenverhütung und Schadenforschung der öffentlich-rechtlichen Versicherer e.V. (IFS), Kiel

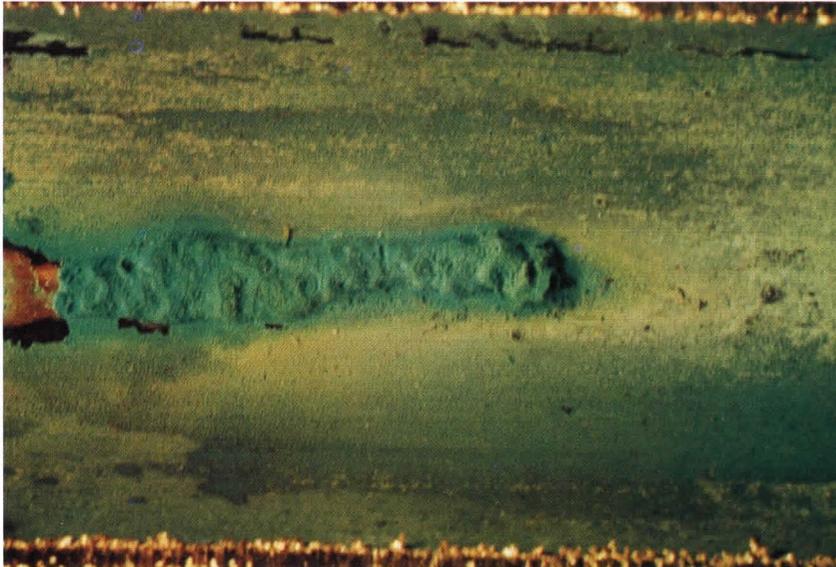


Abb. 1. Ausläufer einer langgestreckten Korrosion mit gewellt genarbter Oberfläche auf der Rohrsohle einer waagerechten Installation. Der durchschnittliche Phosphatgehalt beträgt 5,1 %. Die darunterliegende Rohrwand ist massiv lochfraßkorrodiert.

Korrosionen nicht zu befürchten seien. Die weitergehenden Auswirkungen davon sind häufig deutlich überhöhte Arbeitstemperaturen bzw. extrem verlängerte Arbeitszeiten mit der Folge starker Zunderbildung (Kupferoxid) und daraus resultierenden Korrosionen. Darüber hinaus werden jedoch immer wieder im

unmittelbaren Stoßbereich der Lötstellen markante Korrosionserscheinungen festgestellt, die sich weder aus den vorgenannten Ursachen noch aus Restwasser (der Druckprüfung) ableiten lassen.

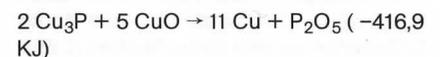
Schadenssymptome

Es handelt sich um raupenförmige bzw. warzige Korrosionen, deren Produkte

z. T. eine leicht genarbte oder geschuppte Oberfläche aufweisen. Sie besitzen ihren Ursprung eindeutig im Bereich der in die Fittings eingeschobenen Rohrenden und erstrecken sich sowohl auf die Fittings als auch auf die Rohrstümpfe. Sie treten in waagerechten und senkrechten Installationen gleichermaßen auf, wobei es bei nebeneinanderliegenden Lötstellen durchaus vorkommen kann, daß die eine davon betroffen ist, die andere jedoch nicht. In waagerechten Installationen erstrecken sie sich auf den Rohrsohlen vereinzelt in beachtlicher Länge bis zu mehreren Zentimetern, aber nur wenigen Millimetern Breite. In diesen speziellen Fällen kann jedoch eine Beteiligung von Restwasser bzw. Restfeuchtigkeit der Druckprüfung nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Vielfach stehen sie in unmittelbarem Zusammenhang mit nicht restlos mit Lot verfüllten Spalten, ohne daß jedoch Symptome von Spaltkorrosionen gegeben wären. Die Korrosionsprodukte zeichnen sich neben den üblichen Karbonat- und Chloridgehalten, selbst in phosphatarmen, nicht geimpften Wassern, durch einen gegenüber den übrigen Deckschichten deutlich erhöhten Phosphatgehalt aus, der Größenordnungen von 4–5 % erreichen kann.

Hypothese

In der Trinkwasserinstallation verwendete phosphorhaltige Hartlote nach DIN 8513 „Hartlote für Schwermetall“ enthalten einen Phosphoranteil von 5,9–6,5% in Form von Kupferphosphid. Kupferphosphid ist ein starkes Reduktionsmittel – es wird u. a. bei der Desoxidation des Kupfers verwendet (SF-Cu nach DIN 1787) – und vermag Kupferoxid, wie es zwangsläufig beim Vorwärmen der Lötstellen entsteht, wieder zu Kupfer zu reduzieren. Von den drei Kupferphosphiden ($\text{Cu}_3\text{P}_2 \cong 24,5\% \text{ P}$, $\text{Cu}_2\text{P} \cong 19,6\% \text{ P}$, und $\text{Cu}_3\text{P} \cong 14,0\% \text{ P}$) gelangt in erster Linie das Cu_3P zur Anwendung.



Die Reaktion verläuft exotherm, eine entsprechende lokale Temperaturerhöhung und resultierend daraus eine Verringerung der Viskosität der Schmelze kann daher die Folge sein. Als Nebenprodukt entsteht Phosphorpentoxid (Phosphorsäureanhydrid), eine schwerflüchtige Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 566°C , die jedoch bereits bei Temperaturen oberhalb von 358°C zu sublimieren beginnt. In der dampfförmigen Phase bildet es Doppelmoleküle (P_4O_{10}). Entsprechend dem so vergrößerten Molekulargewicht beträgt das Dichteverhältnis

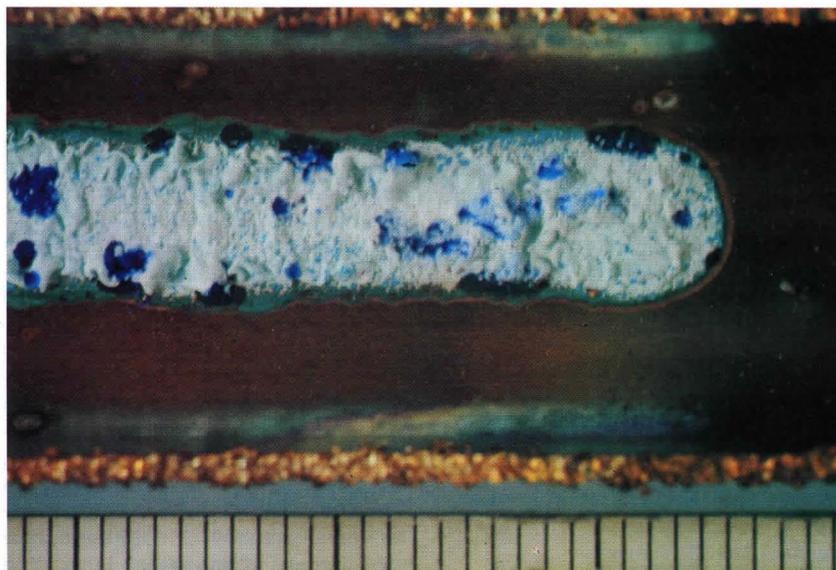
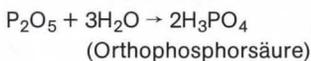
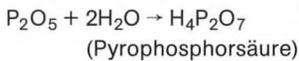
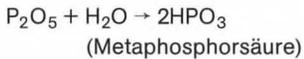


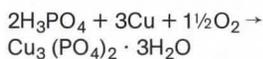
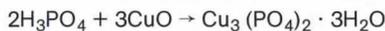
Abb. 2. Rekonstruktionsversuch zu Abb. 1 mit Orthophosphorsäure in der Flamme eines Kartuschenbrenners. Die als glasklare hellgrüne Schmelze erstarrenden Reaktionsprodukte verflüssigten sich innerhalb weniger Tage unter Feuchtigkeitsaufnahme, begannen im leicht geneigten Rohr abzufließen und erstarrten anschließend zu einer hellblauen Kruste mit gewellt genarbter Oberfläche. Die Rohrwand ist geringfügig, im Bereich der tiefblauen Punkte jedoch deutlich verstärkt angegriffen.

zur Luft 9,8 : 1, aus dem Reaktionsbereich ins Rohrinne entweichende P_4O_{10} -Dämpfe bewegen sich also primär im Bereich der Rohrsohlen.

Phosphorpentoxid zeichnet sich durch eine extrem starke Hygroskopie aus und entzieht der umgebenden Luft quantitativ die Feuchtigkeit. Seine Dämpfe lösen sich darüber hinaus spontan in Wasser, wobei sich je nach Wasserangebot (theoretisch) drei Säuren bilden.



In wäßriger Lösung stellt die Orthophosphorsäure grundsätzlich die Endstufe dar. Orthophosphorsäure ist mit einer Dissoziationskonstanten (K_d) von $10^{-2,05}$ stark dissoziiert; der pH-Wert einer 0,1 n Lösung (3,27g/l) beträgt 1,52. Sie setzt sich in wäßriger Lösung mit Kupfer-II-oxid zu kristallwasserhaltigem, aber wasserunlöslichem Kupferorthophosphat um, einem blaßblaugrün gefärbten Salz, das sich im Säureüberschuß mit tiefblauer Farbe löst. Mit metallischem Kupfer reagiert sie nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von (Luft-) Sauerstoff.



In wasserfreiem Zustand ist sie jedoch außerordentlich aggressiv, so daß bei Temperaturen oberhalb 100 °C selbst Gold und Platin angegriffen werden. Darüber hinaus ist aber auch Phosphorpentoxid im geschmolzenen Zustand in der Lage, sich sowohl mit Kupferoxid als auch mit Kupfer direkt umzusetzen. In allen drei letztgenannten Fällen bildet sich das aus der qualitativen Analytik bekannte Metasalz (Phosphorsalzperle). Das bei der Reaktion mit metallischem Kupfer entstehende Phosphortrioxid besitzt autoxidative Eigenschaften und setzt sich daher bei anschließendem Kontakt mit (Luft-) Sauerstoff wieder zu Phosphorpentoxid um.

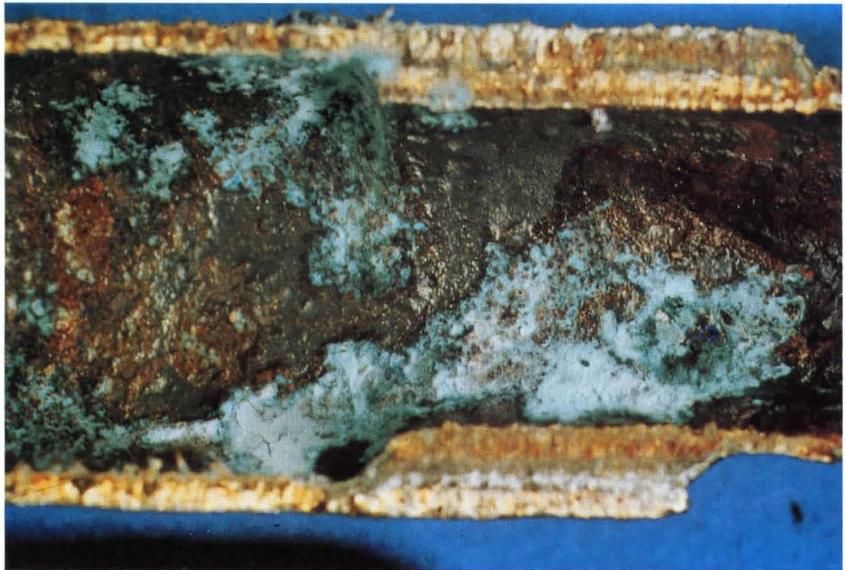
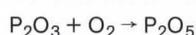
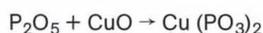
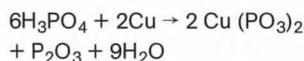


Abb. 3. Rohr-in-Rohr-Verbindung (15 x 1 / 18 x 1), L-CuP6, lange Vorwärm- und Arbeitszeit, erhöhte Arbeitstemperatur, waagerechte Versuchsanordnung, obere Hälfte. Die Oberfläche des aus dem Spalt ausgetretenen und in beide Rohre unregelmäßig eingeflossenen Lots ist teilweise mit einer dünnen hellgrünen Schicht erstarrter Salzschnmelze bedeckt, die sich analog Abb. 2 in eine zusammenhängende hellblaue Kruste umwandelte.

Das als hellgrüne Schmelze entstehende Kupfermetaphosphat ist leicht hygroskopisch, zieht Luftfeuchtigkeit an – wobei es in eine sirupöse Lösung übergeht – und wandelt sich im Laufe der Zeit in Orthophosphat um. Als Nebenprodukt entsteht Orthophosphorsäure, die ihrerseits sowohl mit Kupferoxid als auch bei Anwesenheit von (Luft-) Sauerstoff mit metallischem Kupfer reagiert, wobei das insgesamt entstehende Kupferorthophosphat erst nach weitgehender Umsetzung der Säure in die kristallwasserhaltige, wasserunlösliche Form übergeht.

senheit von (Luft-) Sauerstoff mit metallischem Kupfer reagiert, wobei das insgesamt entstehende Kupferorthophosphat erst nach weitgehender Umsetzung der Säure in die kristallwasserhaltige, wasserunlösliche Form übergeht.

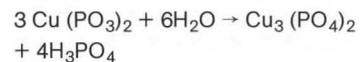


Abb. 4. Detail aus einem weiteren Versuch. Beim Auftrennen des Objekts gelangten kleine Sägespäne auf die erstarrte Salzschnmelze und wurden bei der anschließenden Verflüssigung durch Aufnahme von Feuchtigkeit in die Masse eingebettet. Nach 2 Monaten hatten sich diese Bereiche analog Abb. 2 intensiv blau gefärbt (lokale Folgekorrosion). Vergrößerung 14 : 1



Abb. 5. Rohr-in-Rohr-Verbindung (15 x 1 / 18 x 1), L-Cu₆, lange Vorwärm- und Arbeitszeit, waagerechte Versuchsanordnung.
Das Lot ist in starkem Maße ins Innere beider Rohre eingedrungen und mit einer Kruste aus überschüssigem Kupferoxid und Salzschnmelze überzogen. Die Grenzbereiche des Lots sind deutlich zu erkennen.

Auf die Praxis bezogen bedeutet dies jedoch, daß bei Anwesenheit größerer Kupferoxidemengen im Lötspalt erhebliche Mengen von Phosphorpentoxid und daraus resultierend Kupfermetaphosphat entstehen, welche durch das nachdrückende Lot zwangsläufig ins Rohrinnere gelangen. Aufgrund der letztgenannten Umsetzungsreaktion und der

dabei freiwerdenden Orthophosphorsäure ist daher sowohl von erheblichen lokalen Störungen der Deckschichtbildung auszugehen, als auch in der weiteren Folge durch das in massiver Form der Rohrwandung aufliegende unlösliche Orthophosphat entsprechende Spaltkorrosion in Betracht zu ziehen.

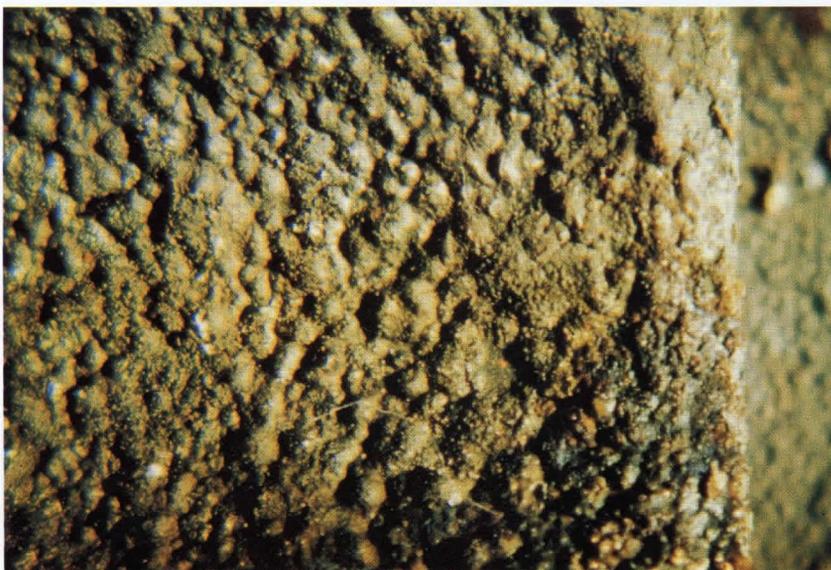


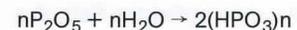
Abb. 6. Detail aus Abb. 5, obere Hälfte, eingeschobenes Rohr.
Die das Lot überdeckende Kruste ist als Folge der Reaktion mit dem Kupferoxid blasig aufgeworfen, wobei sich diese Struktur auf das Lot überträgt. Das bei der Reaktion gebildete Kupfer besitzt zum Teil schwammartigen Charakter.
Vergrößerung 14 : 1

Versuchsergebnisse

Orientierende Vorversuche:

Ein in Längsrichtung halbiertes 180 mm langes Kupferrohr 18 x 1 (F37) nach DIN 1786 „Rohre aus Kupfer“ wurde an seinem einen Ende mit ca. 1 ml 85%iger Orthophosphorsäure ($\gamma = 1,71$) beträufelt. Danach wurde die Rohrschale in diesem Bereich von unten solange mit der Flamme eines Kartuschenbrenners erhitzt, bis die Reaktion der Phosphorsäure sichtbar beendet war (Ende der Gasentwicklung und Schmelze bei Rotglut). Die Schmelze erstarrte anschließend zu einer glasklaren, hellgrünen Masse, die im Verlauf des Abkühlens von zahlreichen Kontraktionsrissen durchzogen wurde.

Mit der zweiten Hälfte wurde ein gleicher Versuch mit Phosphorpentoxidsublimat durchgeführt. Auch hierbei wurde als Endprodukt die o. a. Masse erhalten. Sie enthielt neben Kupfermetaphosphat deutliche Mengen vermutlich polymerisierter Metaphosphorsäure, wobei im Falle des Pentoxids die zu ihrer Bildung erforderliche Wasseraufnahme offensichtlich zunächst aus der Luftfeuchte und dann aus den wasserhaltigen Verbrennungsgasen der Brennerflamme erfolgte.



Die Massen verflüssigten sich durch Aufnahme von Luftfeuchtigkeit innerhalb weniger Tage zu sirupösen Lösungen und begannen langsam in den ca. 2° geneigten Rohrhälften abzufließen. Sie reagierten stark sauer ($\text{pH} \sim 1$). Im Verlauf weiterer Tage begannen sie sich zunehmend zu trüben, eine blaßblaugrüne Farbe anzunehmen und zu erstarren. Dabei bildeten sich auf ihren Oberflächen zahlreiche kleine Falten, so daß eine weitgehende Analogie zu den unter Abschnitt 2 beschriebenen Schadenssymptomen gegeben war. Sie waren darüber hinaus durch einzelne runde, intensiv blaue Flecken mit Durchmessern bis zu 2 mm gekennzeichnet. Bei der Salzmasse handelt es sich um kristallwasserhaltiges Kupferorthophosphat, in geringem Maße mit freier Orthophosphorsäure durchsetzt. Darüber hinaus enthielt sie jedoch nach wie vor noch Meta-Verbindungen. Die o. a. Faltenbildung ließ sich in einem ergänzenden Versuch mit leicht phosphorsaurem Kupferorthophosphat nach dem Verdampfen des überschüssigen Wassers gleichermaßen erzielen. Die Gesamtlänge der Ablaufbahnen betrug bei dem Phosphorsäureversuch ca. 120 mm, beim Phosphorpentoxid ca. 78 mm, die Breite ca. 5 mm bzw. (keilförmig verjüngt) ca. 15–7 mm. In beiden Fällen waren die unmittelbaren Randbereiche der erstarrten Salzlösung durch eine metallisch blanke Oberfläche der in den übrigen nicht bedeckten Bereichen leicht oxidierten Rohrwandungen gesäumt. Die Rohrwand unter der Kruste

erwies sich als leicht flächig, im Bereich der blauen Flecken jedoch lokal verstärkt angegriffen.

Das Rohrstück aus dem Phosphorsäureversuch wurde über einen Zeitraum von 6 Monaten in einer gläsernen Versuchsanlage mit Leitungswasser weitgehend laminar ($Re < 2 \cdot 10^3$) überströmt (8h Fluß, 16h Ruhe). Dabei wurde das als korrosionsinaktiv geltende Kieler Wasser (ca. $16^\circ KH$, $2^\circ NKH$, 30 mg SO_4 , 28 mg Cl) verwendet. Während des Versuches machte sich ein deutliches „Ausbluten“ der Salzkuste bemerkbar, das in Strömungsrichtung zur deutlich verstärkten Deckschichtbildung mit locker amorpher Oberfläche führte. Darüber hinaus machten sich zahlreiche Ablagerungen von Calciumphosphat bemerkbar. Die Kruste selbst reicherte sich an der Oberfläche deutlich mit Calcium an, wobei sich die tiefblauen Flecken zwar merklich entfärbten, sich nach wie vor jedoch gut erkennbar farblich von ihrer Umgebung abhoben. Bemerkenswert verhielt sich der o. a. metallisch blanke Saum der Salzkuste. Während er auf der einen Flanke der Ablaufbahn seine ursprüngliche Charakteristik weitgehend beibehielt, wurde er auf der anderen durch Calciumphosphat überlagert. Das Innere der Kruste reagierte noch schwach sauer (pH 3–4) und die darunter befindliche Rohrwandung zeigte sich geringfügig, im Bereich der tiefblauen Flecken deutlich stärker korrodiert. Ein Vergleich mit dem Objekt des Phosphorperoxydversuchs ergab jedoch keinen gravierenden Unterschied zwischen dem ursprünglichen Angriff und dem Leitungswasserversuch.

In halbierten Kupferrohrstücken wurde Kupfer-II-oxid in Drahtform und pulverförmig mit dem Kartuschenbrenner bis zur Rotglut erhitzt, mit flüssigem Hartlot (L-CuP₆) beträufelt und bis zum (sichtbaren) Reaktionsende erhitzt. In einer weiteren Versuchsreihe wurden Hartlotstücke in der Kupferrohrrinne mit Kupferoxid überschichtet und anschließend bis zum Schmelzfluß des Lots erhitzt. Bei sämtlichen Versuchen bildeten sich auf der Oberfläche der reagierenden Masse Salzschnmelzen, die z. T. in überschüssiges Kupferoxid hineinzogen und hier unter Bildung blasiger Aufwürfe weiterreagierten. Nach dem Erkalten waren die oxidfreien Bereiche der Reaktionszonen mit unterschiedlich dicken hellgrünen Salzschnmelzen bedeckt, die sich analog den v. g. Versuchen unter Aufnahme von Luftfeuchtigkeit verflüssigten und in zusammenhängende Krusten von Ortho-



Abb. 7. Rohr-in-Rohr-Verbindung (15 x 1 / 18 x 1), L-CuP₆, lange Vorwärm-, aber rel. kurze Arbeitszeit, waagerechte Anordnung, untere Hälfte.

In beiden Hälften und in beiden Rohrenden erfolgte lediglich ein geringer Loteinbruch, jedoch eine auf Kontraktion zurückzuführende markant scharfe Abgrenzung zur oxidhaltigen Salzschnmelze. Gleiche Ribbildungen wurden, bei verlängerten Arbeitszeiten, häufig auch bei Verwendung von L-CuP₆ vorgefunden. Die Schmelze zog sich darüber hinaus weit in die der Wandung aufliegende Oxidhaut hinein und führte hier zu lokal blasigem Abheben. Im Zentrum dieser Blasen war die Wandung vielfach mit einer dünnen Schicht von rotem Kupfer-I-oxid belegt.

phosphat übergangen. In den oxidhaltigen Bereichen führte es zu geringfügigen feinkristallinen Ausblühungen von Orthophosphat, wobei die blasig aufgeworfenen Reaktionsprodukte z. T. vom Untergrund abgehoben wurden.

Lötversuche

Die Versuche wurden mit harten und wei-

chen Rohren nach DIN 1786 aus SF-Kupfer (F 37 und F 22) durchgeführt. Dabei fanden sowohl Rohre der „alten“ als auch der „neuen“ Generation Anwendung.* Aber auch bereits längere Zeit im Betrieb gewesene Rohre mit natürlichen Deckschichten wurden in die Versuche einbezogen. Als Fittings wurden Muffen, Reduzierstücke und T-Stücke aus SF-Kupfer

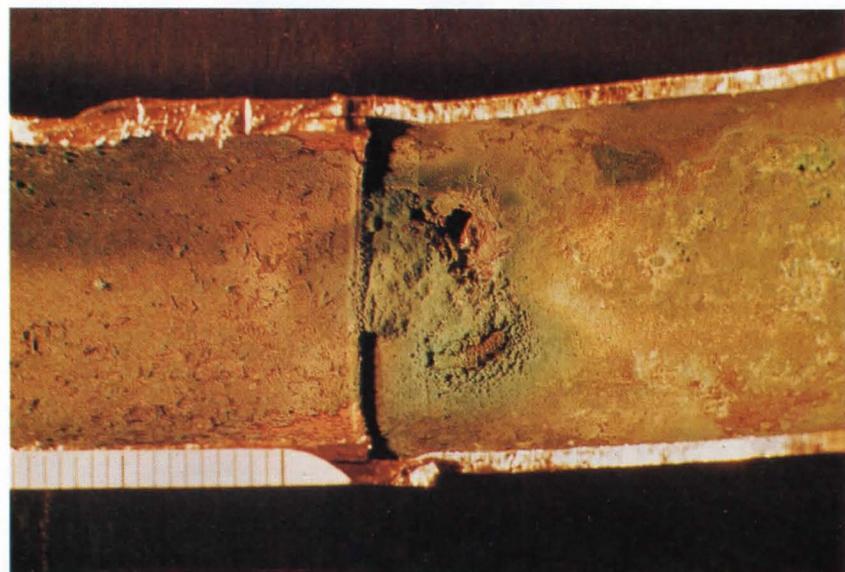


Abb. 8. Korrosion in einem 90°-Bogenfitting.

Es handelt sich, obwohl deutlich erkennbar ein nicht mit Lot verfüllter Spalt vorhanden ist, nicht um eine Spaltkorrosion. Die Korrosionsprodukte zeichnen sich durch einen erhöhten Phosphatgehalt aus. Eine Beteiligung von Restwasser der Druckprüfung am Primärangriff ist nicht gänzlich auszuschließen, aber wenig wahrscheinlich. Ähnliche Symptome wurden auch an anderen Stellen des Asservats, sowohl in den unteren als auch in den oberen Hälften, festgestellt.

* In den Güte- und Prüfbestimmungen für das Gütezeichen „Kupferrohr/RAL“ der Gütegemeinschaft Kupferrohre e. V. (November 1982) wurde der Ziehstoffgehalt auf den Rohrwandungen, gemessen als Kohlenstoff, auf maximal 1 mg/dm^2 festgelegt. Bei weichen Rohren darf die Menge des Kohlenstoffs auf der Innenoberfläche $0,2 \text{ mg/dm}^2$ nicht überschreiten.

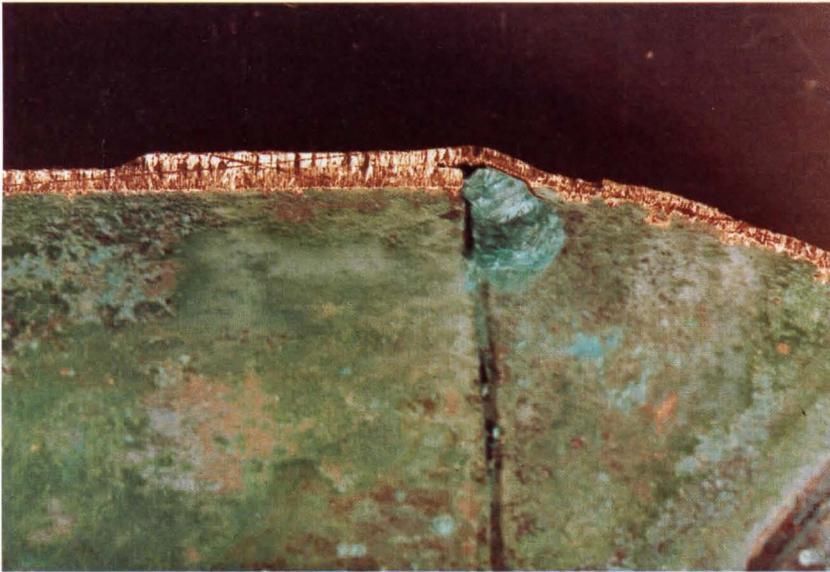


Abb. 9. Übergang aus der senkrechten in die waagerechte Rohrführung einer 54-mm-Installation. Die Korrosionsprodukte zeichnen sich durch einen Phosphatgehalt von 8,5 % aus. Beim Auftrennen des Asservats platzten sie heraus, wodurch ein nicht restlos mit Lot verfüllter Spalt freigelegt wurde. Merkmale einer Spaltkorrosion waren jedoch auch hier nicht gegeben. Es handelt sich also wie in Abb. 8 um eine Folgekorrosion von im Spalt verbliebenem Kupfermetaphosphat.

(Werkstoffgruppe 1) nach DIN 2856 „Fittings für Lötverbindungen“ eingesetzt. Als Lot wurde phosphorhaltiges Kupferbasislot vom Typ L-CuP₆ und L-CuP₈ verwendet. Die Lötarbeiten wurden mit einem Azetylen-Sauerstoffbrenner mit 1 mm Düse ausgeführt, wobei die Flammentemperatur variiert wurde.

Die Versuche wurden zum Teil in einer den Verarbeitungshinweisen entspre-

chenden Form durchgeführt, zum überwiegenden Teil jedoch als bewußte Leistungsmängel, wie sie in zahlreichen Schadenasservaten als „Muster“ vorlagen. Als Leistungsmängel in diesem Sinne wurden dabei überhöhte Arbeitstemperaturen (bis zum Solidus des Kupfers), extrem verlängerte Vorwärm- bzw. Arbeitszeiten (insbesondere bei T-Stück-



Abb. 10. Erosion in einer Warmwasserzirkulationsleitung im unmittelbaren Bereich einer Lötstelle.

Das Lot ist deutlich erkennbar aus dem Spalt ausgetreten und zeichnet sich durch eine bemerkenswert zerklüftete Oberfläche aus, d. h., es hat nach dem Austritt in starkem Maße mit überschüssigem Kupferoxid reagiert. Die Erosion beschränkt sich ausschließlich auf den Einzugsbereich der Reaktionsschmelze in die Oxidschicht. Von 3 weiteren Lötstellen dieses Asservats war eine weitere geringfügig von gleichen Symptomen betroffen, die beiden anderen jedoch nicht, hier lagen einwandfreie Lötverbindungen vor.

Verbindungen), unmittelbare Rohr-in-Rohr-Verbindungen, stumpf aufgesetzte Abzweige ohne Aushalsungen, nicht restlos mit Lot verfüllte Hohlräume und schräg abgetrennte und nicht entgratete Rohrenden angesehen. Ferner wurde z. T. bewußt dergestalt „fahrlässig“ gehandelt, daß Sägespäne aus den Rohren nicht entfernt wurden, sowie nach simulierten Druckprüfungen Restwasser in den Rohren verblieb.

Bei einwandfreier Ausführung der Lötarbeiten, d. h. unter Verwendung vorschriftsmäßiger Fittings und unter Einhaltung der erforderlichen Arbeitstemperaturen und -zeiten konnten keine negativen Nebenerscheinungen in Form übermäßig gebildeter Phosphorsalze festgestellt werden. Es zeigte sich dabei lediglich ein außerordentlich dünner und weitgehend gleichmäßiger Saum im unmittelbaren Grenzbereich der Rohrenden, der darüber hinaus auch noch von entsprechend geringen Lotmengen unterlagert wurde. Die Bildung von Phosphorsalzen verstärkte sich jedoch geringfügig mit zunehmender Anzahl von Lötverbindungen auf relativ engem Raum (Abzweige), und zwar in der Reihenfolge der Lötarbeiten. Bei Verwendung von L-CuP₈ machte sich insbesondere in den unteren Rohrhälften ein geringfügig verstärkter Eintritt von Lot ins Innere bemerkbar (niedriger Liquidus). Das gilt in besonderem Maße für Versuche, bei denen die freien Rohrenden mit wassergetränkten Wattestopfen verschlossen worden waren und bei denen infolge verdampfenden Wassers im Rohrinne eine stark sauerstoffverdünnte Atmosphäre mit geringer Oxidbildung auf den Wandungen hervorgerufen wurde. Dabei zeichnete sich die Oberfläche des ausgelaufenen Lots durch einen hauchdünnen Film von Kupferorthophosphat aus.

Massive Salzbildungen wurden jedoch erst erzielt, nachdem der Lötspalt auf ca. 1 mm erweitert wurde, wie beispielsweise bei direktem Verbund eines 18 mm mit einem 15 mm durchmessenden Rohr, wobei hier Temperaturerhöhungen, insbesondere aber verlängerte Vorwärm- bzw. Arbeitszeiten den Prozeß gravierend beeinflussten. In der ersten Phase des Lotauftrags machten sich ins Rohrinne eintretende weiße Dämpfe (P₄O₁₀) bemerkbar, die sich bevorzugt in den unteren Hälften von der Lötstelle fortbewegten. In Verbindung mit Luftfeuchtigkeit kondensierten sie in den kälteren Rohrteilen und vermochten an bevorzugten Kondensationspunkten (Unregelmäßigkeiten der Wandung, geringe Schmutzablagerungen u. ä.) mikroskopisch kleine Korrosionen hervorzurufen, die in Form von Kupferorthophosphatkristallen in Erscheinung traten. Die in flüssiger Form aus dem Lötspalt austretenden

Salze zeichneten sich durch ein beachtliches Kriechvermögen aus, wobei sie sich nicht nur ins Innere der übergreifenden Rohre bzw. Fittings fortbewegten, sondern bemerkenswerterweise in verstärktem Maße auch in entgegengesetzte Richtung in die eingeschobenen „kälteren“ Rohrenden. Das Kriechen der Schmelze wurde offensichtlich durch die Anwesenheit von Kupfer-II-oxid auf der Rohrrinnenwand begünstigt und war bei gebrauchten Rohren mit einer natürlichen Deckschicht extrem stark festzustellen. Die maximale Länge dieser Kriechstrecken betrug ca. 35 mm in jeder Richtung.

Das insbesondere bei Verwendung von L-CuP₈ bei erhöhten Temperaturen verstärkt aus dem Lötspalt austretende Lot reagierte mit dem im Rohrrinnen befindlichen Kupferoxid überaus heftig. Eine Folge davon war eine starke Blasenbildung an der Oberfläche, während die darunter liegende Rohrwand entsprechend stark genarbt wurde und der Eindruck eines massiven Korrosionsangriffs entstand. Teilweise lagerte sich das durch die Reduktion freiwerdende Kupfer im überschüssigen Kupferoxid bzw. in der Salzschnmelze auch in schwammähnlicher Form ab. Aber auch die vom Lot vor sich hergeschobene Salzschnmelze war durchaus noch in der Lage, mit dem Kupferoxid unter deutlicher Blasenbildung zu reagieren. Es erfolgte jedoch kein Abscheiden metallischen Kupfers, im Gegenteil wurde sogar die Rohrwandung geringfügig angegriffen (geschmolzenes Phosphorpentoxid?). Der Übergang vom ausgetretenen Lot zur weiter ins Rohrrinnere eingedrungenen Salzschnmelze war vereinzelt durch eine markante scharfe Grenzlinie gekennzeichnet, die vielfach den Eindruck einer Spaltrißbildung vermittelte.

Der weitaus größte Teil der Salzschnmelze wurde von überschüssigem Kupferoxid aufgenommen. Insbesondere jedoch, wenn Lot aus dem Spalt ausgetreten war und mit Kupferoxid der Rohrwandungen reagierte, bildeten sich lokal auf der Oberfläche unterschiedlich große Bereiche, in denen nach dem Erkalten die erstarrte Schmelze in glasklarer Form von hellgrüner Farbe vorlag. Sie war leicht hygroscopisch und verflüssigte sich, wie bereits in den Vorversuchen mit Phosphorsäure bzw. Phosphorpentoxid beschrieben, unter Aufnahme von Luftfeuchtigkeit zu einer stark sauer reagierenden Lösung, ohne jedoch bei entsprechender Rohrneigung abzufließen. Auch das mit der Salzschnmelze durchsetzte Kupferoxid zeichnete sich durch eine saure Reaktion aus.

Die Salzschnmelze bestand im wesentlichen aus Metaverbindungen, der Orthophosphatgehalt betrug weniger als 1%. Bei Lagerung der Versuchsobjekte in

wasserdampfgesättigter Atmosphäre (Zimmertemperatur) erfolgte jedoch eine relativ schnelle Umwandlung in feinkristallines Kupferorthophosphat, das insbesondere oberhalb des eingedrungenen Lots der Wandung relativ locker auflag. Lagen ursprünglich erstarrte Schmelzen vor, bildeten sich relativ fest zusammenhängende Krusten, die in einigen Fällen in Analogie zu den Vorversuchen kleine intensiv blau gefärbte Punkte aufwiesen. Sie besaßen ausnahmslos ihren Ursprung in kleinen Sägespänen, die beim Auftrennen der Rohre auf die Schmelze gelangten. Im Bereich der in das Kupferoxid vorgedrungenen Schmelze wurde z. T. die wellig-bläsig aufgeworfene Oberflächenhaut durch die im Untergrund entstehenden Orthophosphatkristalle zerstört. Teilweise bildeten sich jedoch auf der Oberfläche rubinrote Kupfer-I-oxid-Kristalle.

Vereinzelt traten unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit auch aus nicht restlos mit Lot verfüllten Spaltenden geringe Mengen von Metaphosphatlösungen aus und wandelten sich im Laufe der Zeit in Orthophosphat um. Dabei wurden die davon betroffenen Wandungen grundsätzlich blankgeätzt. Das gleiche war bei nicht mit Lot verfüllten Fehlstellen innerhalb des Spalts festzustellen, sofern diese beim Auftrennen des Objekts geöffnet wurden. Bei einigen Versuchen wurden die Lötstellen unmittelbar nach Beendigung der Arbeiten durch Eintauchen in kaltes Wasser abgeschreckt. Dabei platzte das gebildete Kupferoxid außen und innen ausnahmslos ab, nicht jedoch das von der ausgetretenen Schmelze durchdrungene Oxid im unmittelbaren Lötstellenbereich. Wurden jetzt an diesen Objekten weitere Lötarbeiten vorgenommen, machten sich deutlich verstärkte Orthophosphatanteile in den daraus resultierenden Wasserdampfkondensaten bemerkbar. Auch verlief die anschließende Feuchtigkeitsaufnahme der erstarrten Salzschnmelzen dieser „frischen“ Lötstellen wesentlich stärker.

Erkenntnisse

Schäden als Folge einer Verwendung phosphorhaltiger Hartlote bei der Kupferrohrinstallation sind in der Regel nicht zu befürchten, solange Arbeitstemperaturen von 710–730 °C (DIN 8513, Teil 1) nicht nennenswert überschritten und die Vorwärmzeiten nicht außergewöhnlich verlängert werden. In erster Linie sollten jedoch die mit Lot zu verfüllenden Spal-

ten so eng wie möglich gehalten werden, da mit zunehmender Spaltbreite nicht nur mehr Lot verbraucht wird, sondern auch entsprechend mehr Oxid gebildet werden kann. Dabei ist aufgrund der Doppelfunktion des Flußmittels (Reduktion von Kupferoxid und anschließende Umsetzung des gebildeten Phosphorpentoxids mit überschüssigem Kupferoxid zu Kupfermetaphosphat) und des primär im Spalt vorhandenen und zur Oxidbildung zur Verfügung stehenden (Luft-) Sauerstoffvolumens, der Verbrauch an reduzierendem Kupferphosphid und die Bildung von Kupfermetaphosphat zunächst außerordentlich gering.

Durch verlängerte Vorwärmzeiten, die sich bei Abzweigen gegebenenfalls wiederholen können, erfolgt jedoch eine (weitgehend) kontinuierliche Lüfterneuerung, so daß die Oxidbildung deutlich verstärkt wird. Das erfolgt insbesondere bei senkrechten Installationen durch Konvektion, wenn darüber hinaus auch noch mit deutlich verbreiterten Spalten gearbeitet wird. In massiver Form tritt jedoch die Bildung von Kupfermetaphosphat ein, wenn das Lot in größeren Mengen ins Rohrrinnere eindringt, da hier der für die Kupferoxidbildung erforderliche Sauerstoff in nahezu unbegrenzten Mengen vorhanden ist. Das Eindringen des Lots ist dabei sowohl von der Arbeitstemperatur (erhöhte Temperaturen verringern die Viskosität der Lotschnmelze) als auch von der Spaltbreite abhängig. Insbesondere bei senkrechten Installationen mit großen Spaltbreiten bewirkt dieses Eindringen am äußeren Spaltende häufig ein Absinken des Lots, so daß sehr leicht der Eindruck entsteht, der Spalt sei noch nicht verfüllt und weiteres Lot nachgegeben wird.

Durch die heftige Reaktion des ins Rohrrinnere eingedrungenen Lots mit dem Kupferoxid erfolgt ein äußerst unregelmäßiges Abscheiden des gebildeten Kupfers, teilweise in Form reaktiven Kupferschwamms, so daß die ursprünglich glatten Wandungen der Rohre bzw. Fittings in starkem Maße genarbt werden und somit einen beschleunigten Werkstoffangriff in der Folgezeit begünstigen. Die bei der Umsetzungsreaktion entstehende dünnflüssige Kupfermetaphosphatschnmelze dringt in starkem Maße in das angrenzende, den Wandungen aufliegende Kupferoxid ein und führt hier, vermutlich infolge überschüssigen Phosphorpentoxids, gleichfalls zu Reaktionen, mit der Folge einer den Wandungen fest

zu verbind. Teile	ange. Spaltbreite	Spaltvolumen bei 10 mm Einschub	Bildung von Cu-Metaphosphat res. a. d. O ₂ -Geh. d. Spaltvol.	theor. mögl. Bildung von Cu-Metaphosphat res. a. d. Lotvol.
Cu-Rohre 18 x 1 m. Fitting (Muffe)	ca. 0,05 mm	28,3 mm ³	0,117 mg	48,3 - 53,3 mg
Cu-Rohr 18 x 1 m. Cu-Rohr 15 x 1	ca. 1,0 mm	502,4 mm ³	2,08 mg	859 - 946 mg

anhaftenden, blasig oder wellig aufgeworfenen Kruste, die im Gegensatz zum ursprünglichen Kupferoxid selbst beim Abschrecken mit kaltem Wasser nicht beseitigt wird. Die darunterliegende Wand erweist sich dabei als unterschiedlich stark angegriffen. Offensichtlich aufgrund starker Kontraktionen der erstarrten Schmelzen entstehen in Einzelfällen im Grenzbereich des aus dem Lötspalt ausgetretenen Lots und der sich ins Kupferoxid hineinziehenden Salzschnmelze markant klaffende Risse. Die darunter liegenden Metallwandungen werden (in der Regel) in diese Ribbildung unmittelbar nicht mit einbezogen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die (gegenläufigen) Kontraktionskräfte beider Schmelzen gleichermaßen auch auf die Rohrwandungen einzuwirken vermögen und chemische Korrosionen zu begünstigen in der Lage sein dürften.

Liegt das als Nebenprodukt beim Lötvorgang gebildete Kupfermetaphosphat in Form einer erstarrten hellgrünen, glasklaren Schmelze vor, verflüssigt es sich unter Aufnahme von Luftfeuchtigkeit und wandelt sich in hellblaues Orthophosphat um. Aufgrund der dabei gebildeten Orthophosphorsäure reagiert diese Salzlösung stark sauer. Intensiv blaue Stellen in der sich bildenden Kruste weisen auf lokal verstärkte Korrosionen hin. Liegt in den Rohren bereits ein erhöhter Feuchtigkeitsgehalt vor, beispielsweise durch Abschrecken vorgefertigter Teilstücke mit kaltem Wasser, erfährt der Verflüssigungsprozeß eine deutliche Beschleunigung. Ist die Salzschnmelze während der Lötarbeiten jedoch in überschüssiges Kupferoxid eingedrungen, zeigt sich auf der Oberfläche der erstarrten Kruste lediglich ein leichter Feuchtigkeitsschimmer. Auch hier liegt eine deutliche saure Reaktion vor. Während es sich bei den im Laufe der Zeit auf der Oberfläche der Kruste bildenden mikroskopisch kleinen Kristallen von Kupferorthophosphat vermutlich um Umsetzungsprodukte der Orthophosphorsäure mit überschüssigem Kupferoxid handelt, ist bei den in Einzelfällen aufwachsenden Kupfer-I-oxidkristallen jedoch eine Folgekorrosion der Rohrwandung anzunehmen. Das gleiche gilt, wenn bei blasig aufgeworfener Oberfläche die Kruste durch den Druck des im Untergrund entstehenden Orthophosphats gesprengt wird.

Tritt aus nicht restlos mit Lot verfüllten Spalten unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit Metaphosphatlösung aus, wird die Rohrwandung im unmittelbaren Grenzbereich durch Korrosion blankgeätzt.

Bei keinem der Versuche entstand Kupfermetaphosphat in derart großen Mengen, daß nach erfolgter Feuchtigkeitsaufnahme die Salzlösung abzulaufen, geschweige denn längere Bahnen auf

den Sohlen der Fittings bzw. der Rohre zu bilden in der Lage gewesen wäre, wie es beispielsweise bei den Vorversuchen ein-drucksvoll gelungen war. Derartige Schadenssymptome aus der Praxis dürften daher nur in Zusammenhang beispielsweise mit in den Rohrleitungen verbliebenem Restwasser der Druckprüfung hervorgerufen worden sein. Andererseits zählen aber auch derart extrem von den Regeln der Technik abweichende Mängel, wie sie bei den Versuchen z. T. provoziert wurden, in der Praxis zu den Ausnahmefällen. Ungeachtet dessen ist jedoch zu berücksichtigen, daß, trotz der aus der Hygroskopie des Metaphosphats resultierenden guten Löslichkeit, sowohl die in massiver Form erstarrte Schmelze als auch das im Kupferoxid enthaltene Salz eines längeren Zeitraums zu ihrer restlosen Lösung bedürfen, als ihnen während der Druckprüfung gegebenenfalls zur Verfügung steht. Es ist also sehr wohl möglich, daß sich das in geringem Umfang auf den Sohlen verbliebene Wasser nachträglich noch mit Metaphosphaten bzw. Orthophosphorsäure anreichert. Aufgrund der umgebenden Rohrwandungen dürften sich diesbezügliche Auswascheffekte bei mit Lot unverfüllt gebliebenen nach innen offenen Lötspalten besonders schwierig gestalten, so daß hier vorhandenes Metaphosphat über einen sehr langen Zeitraum wirksam bleiben dürfte. Dabei kann die hohe Azidität der Phosphorsäure bestenfalls durch die, insgesamt gesehen, unwesentliche Karbonathärte des Wassers geringfügig gepuffert werden. Es liegt also eine mehr oder weniger saure Lösung vor, die in Zusammenhang mit dem Luftsauerstoff die Rohrwandung noch wesentlich stärker lokal anzugreifen in der Lage ist, als es üblicherweise bei den Restwasserkorrosionen der Fall ist.

Zusammenfassung

Das als mögliche Folge überhöhter Arbeitstemperaturen, verlängerter Vorwärm- bzw. Arbeitszeiten und vergrößerter Spaltbreiten beim Hartlöten von Kupferrohren mit phosphorhaltigen Loten entstehende Kupfermetaphosphat vermag im Inneren der Installation Korrosionen hervorzurufen. Dabei ist zwischen einem primären Werkstoffangriff des als Schmelze ins Innere der Rohre und Fittings eintretenden Salzes und einem Sekundärangriff (Folgekorrosion) durch die bei der Umwandlung des Meta- in Orthophosphat nach der Aufnahme von (Luft-) Feuchtigkeit entstehende Orthophosphorsäure zu unterscheiden. Der Sekundärangriff kann ferner im unmittelbaren Lötstellenbereich, vielfach direkt am Ende der in den Fittings eingeführten Rohrstümpfe, aber auch durch Verschleppen (Restwasser der Druckprüfung) angrenzend an die Lötstellen erfol-

gen. Sowohl der Primär- als auch der Sekundärangriff erfolgt unabhängig von der Werkstoffqualität. Eine bemerkenswerte Analogie des Werkstoffangriffs im unmittelbaren Bereich der Rohrenden in den Fittings – sowohl bei Kalt- als auch bei Warmwasserinstallationen – läßt darüber hinaus einen ursächlichen Zusammenhang spezieller Formen von Erosionskorrosionen in Warmwassersystemen mit ausgetretener Kupfermetaphosphatschnmelze vermuten.

Dringt die Phosphatschnmelze in größerem Umfang in das den Rohrwandungen aufliegende Kupferoxid ein, können durch Kontraktionen beim Erstarren im Grenzbereich zum Lot klaffende Ribbildungen auftreten, aus denen gegebenenfalls entsprechende Korrosionen abzuleiten sind.

Fließt Lot in größeren Mengen ins Innere der Fittings und Rohre ein und reagiert hier mit Kupferoxid, kann der Reaktionsprozeß die Ausbildung einer oberflächenrauen und somit korrosionsgefährdeten Wandung zur Folge haben.

Eine Beseitigung des ins Rohrinne eingedrungenen Kupfermetaphosphats durch langanhaltendes Durchspülen mit Wasser erscheint nur dann erfolgversprechend, wenn die Schmelze noch nicht in überschüssiges Kupferoxid eingedrungen ist, andernfalls wird der Lösungsprozeß durch die krustenartige Ausbildung dieser Bereiche außerordentlich erschwert. Als besonders kritisch ist in unverfüllten, nach innen offenen Lötspalten vorhandenes Metaphosphat anzusehen.

Die Untersuchungen und Versuche wurden 1982/83 im Institut für Schadenverhütung und Schadenforschung der öffentlich-rechtlichen Versicherer e. V. (IfS) in Kiel durchgeführt.

Literaturverzeichnis:

- D'Ans-Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker/Springer Verlag
DIN 1707, 1786, 1787, 8505, 8511, 8512, 8513 / Beuth Verlag
- H. Blaschke, K. Rustenbach/Die fachgerechte Kupferrohr-Installation
IKZ Fachzeitschrift für Sanitär, Heizung, Klima 1979
- O. v. Franqué, B. Winkler/Korrosion und Korrosionsschäden an Wasserleitungsrohren aus Kupfer
IKZ Fachzeitschrift für Sanitär, Heizung, Klima, Heft 23 und 24/1981 und 1/1982
- DVGW Arbeitsblatt GW 2/Hartlöten von Kupferrohren für Gas- und Wasserinstallation (7/1983)