

ISBN 388314-361-8

# **Forschungsbericht 107**

Bundesanstalt für  
Materialprüfung (BAM)  
Berlin

## **Korrosion von Stahlradiatoren**

von Dr.-Ing. Wolfgang Stichel  
Jörg Ehreke

Oktober 1984

15 Seiten, 39 Abbildungen, 1 Tabelle

Herausgegeben von der  
Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)  
Unter den Eichen 87, 1000 Berlin 45  
Telefon (030) 8104-1  
Telex 183 261 bamb d  
Telefax (030) 8 112 029

Copyright © 1984 by Wirtschaftsverlag NW  
Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven

Verlag und Vertrieb:  
Wirtschaftsverlag NW  
Verlag für neue Wissenschaft GmbH  
Postfach 10 11 10, 2850 Bremerhaven 1  
Telefon (0471) 46093/95

## Zusammenfassung

Anhand eines Modellkorrosionselementes ist durch Messen des Kurzschlußstromes der Einfluß von Sauerstoff, Salzgehalt, gelöstem Kupfer und Inhibitoren auf das Korrosionsverhalten von Stahlheizkörpern gegenüber Heizungswässern untersucht worden. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß Elementkorrosion bereits bei Sauerstoffgehalten einsetzt, die technisch oft gar nicht zu vermeiden sind. In vollentsalzten Wässern gibt es keine Elementkorrosion. Salze jeder Art erhöhen hingegen das Schadensrisiko. Enthärtete Wässer und Trinkwässer sind also korrosiver als salzfreie Heizungswässer. Gelöstes Kupfer übt an Heizungssystemen aus Stahl keinen korrosionsfördernden Einfluß aus. Jedoch können benzoat- und nitrihaltige Inhibitor-gemische die Elementkorrosion stimulieren. Heizkörper mit elementbegünstigenden Konstruktionsmerkmalen sind korrosionsanfälliger als solche ohne diese.

## Summary

By measuring the short-circuit current of a corrosion cell model the influence of oxygen, salts, copper and inhibitors on the corrosion behaviour of steel radiators against heating waters has been studied. The investigations have shown, that already very low concentrations of oxygen are able to build up effective corrosion cells. There is no cell corrosion in de-ionized waters, whereas each sort of salt raises the risk of corrosion failures. Softened and potable waters are therefore more corrosive than desalted heating waters. Dissolved copper does not promote corrosion in heating systems made of steel. Inhibitors containing benzoate or nitrite however can stimulate corrosion cells. Heating bodies with constructional features favoring corrosion cells are more endangered than those without.

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
<b>1. Einleitung</b>	1
<b>2. Korrosionschemische Grundlagen</b>	3
<b>3. Versuchsdurchführung</b>	4
3.1 Korrosionselement	4
3.2 Einstellung des Sauerstoffgehaltes	5
3.3 Heizkörperversuche	6
3.4 Belüftungselement	6
<b>4. Messungen und Ergebnisse</b>	7
4.1 Einfluß des Sauerstoffgehaltes	7
4.2 Einfluß der Temperatur	8
4.3 Einfluß der Spaltbreite	9
4.4 Einfluß der Wasserzusammensetzung	9
4.5 Einfluß von Salzen	9
4.6 Einfluß von Inhibitoren	10
4.7 Einfluß von Kupfer	11
4.8 Ergebnisse der Heizkörperuntersuchungen	11
4.9 Korrosion der Spaltelektrode	12
<b>5. Diskussion der Ergebnisse</b>	13
<b>Schlußbemerkung</b>	14
<b>Literatur</b>	15

## 1. Einleitung

Vor dem Beginn der Arbeiten zu diesem Vorhaben bis zum heutigen Tage mußte sich die BAM mit zahlreichen korrosionsbedingten Schäden an Stahlheizkörpern unterschiedlicher Bauart befassen. Diese Korrosionsschäden traten in Form von Undichtigkeiten an Radiatoren und Plattenheizkörpern auf, vereinzelt auch an Heizkörpern aus Aluminium. Hierbei handelte es sich nicht um Ausnahmefälle, also um einzelne Heizkörper aus einem Objekt, sondern oft um eine größere Zahl von Ausfällen innerhalb eines Gebäudekomplexes.

Die betroffenen Heizungssysteme waren überwiegend solche, bei denen enthärtetes Fernheizwasser direkt durch die Heizkörper floß. Wärmetauscher zur indirekten Wärmeübertragung durch gebäudeeigenes Heizwasser fehlten also. Anlässlich dieser Schadensfälle sind immer wieder Sauerstoffmessungen in den Fernheizwässern durchgeführt worden. Sie wiesen regelmäßig nach, daß diese Heizwässer auch über Meßzeiten von einigen Tagen nur sehr niedrige Sauerstoffgehalte enthielten. Sie lagen zum Zeitpunkt der Messung immer weit unter  $100 \mu\text{g/l}$ , meist sogar unter  $10 \mu\text{g/l}$ , also deutlich unterhalb von Sauerstoffgehalten, wie sie nach der VDI-Richtlinie 2035 [1] für das Auftreten von Korrosionsschäden notwendig sind. Die meisten der untersuchten Schäden sind in Fernheizwässern entstanden, die ohne Sauerstoffbindemittel betrieben wurden. Vereinzelt waren aber auch inhibierte Wässer betroffen, insbesondere solche, in denen Natriumsulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) als Sauerstoffbindemittel eingesetzt war.

Obwohl in den Heizungswässern also nur geringe Sauerstoffgehalte nachzuweisen waren, entstanden die Leckagen immer an solchen Stellen der Heizkörper, die eine Entstehung von Korrosionselementen direkt oder indirekt begünstigen. Bereiche mit direkter Begünstigung sind z. B. alle Spalte innerhalb eines Heizkörpers. Hierzu gehören solche um Punktschweißungen, an

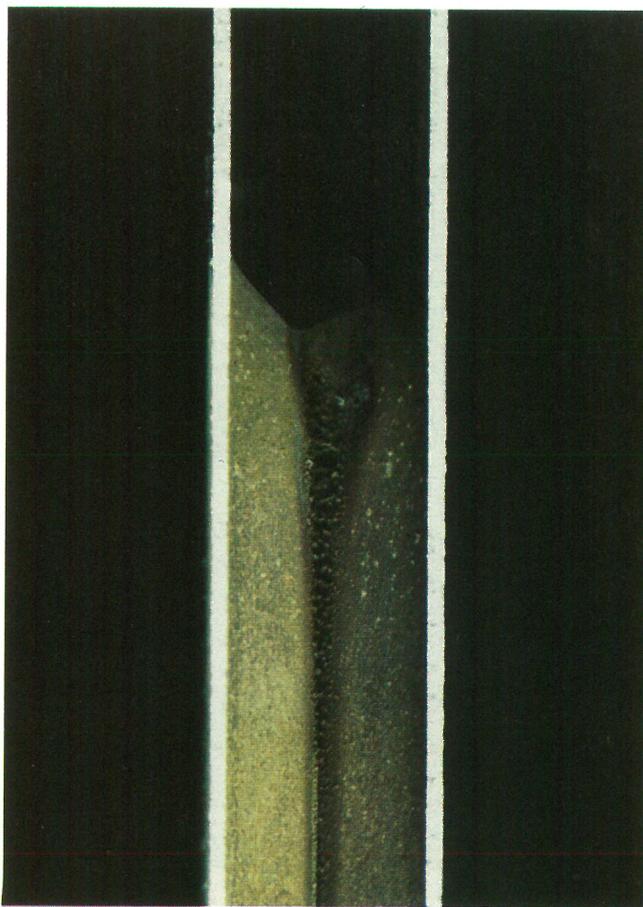


Abb. 2  
Rostbildung neben Spalten in Stahlheizkörpern

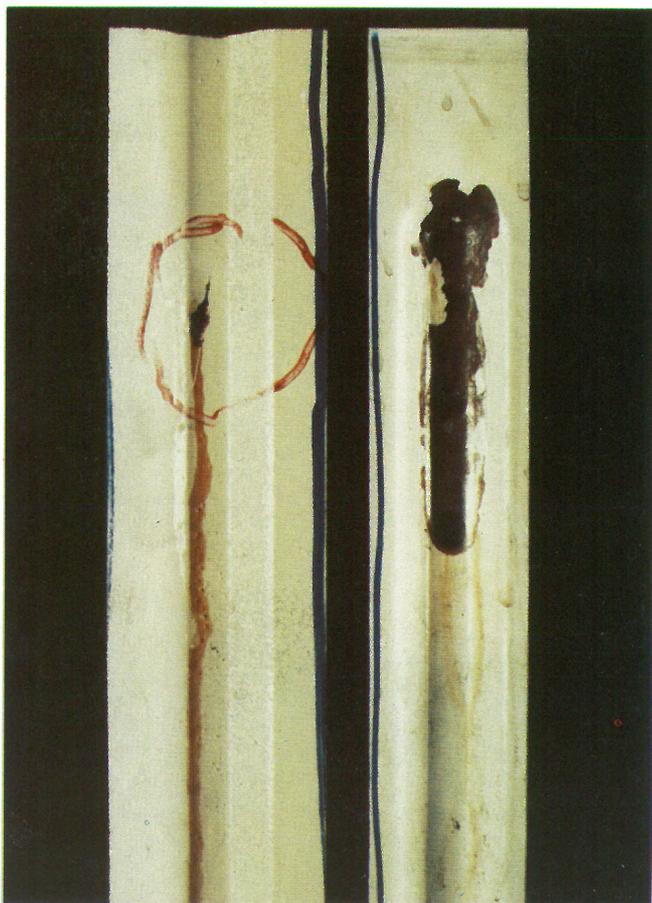


Abb. 1  
Äußeres Erscheinungsbild eines Innenkorrosionsschadens an Plattenheizkörpern

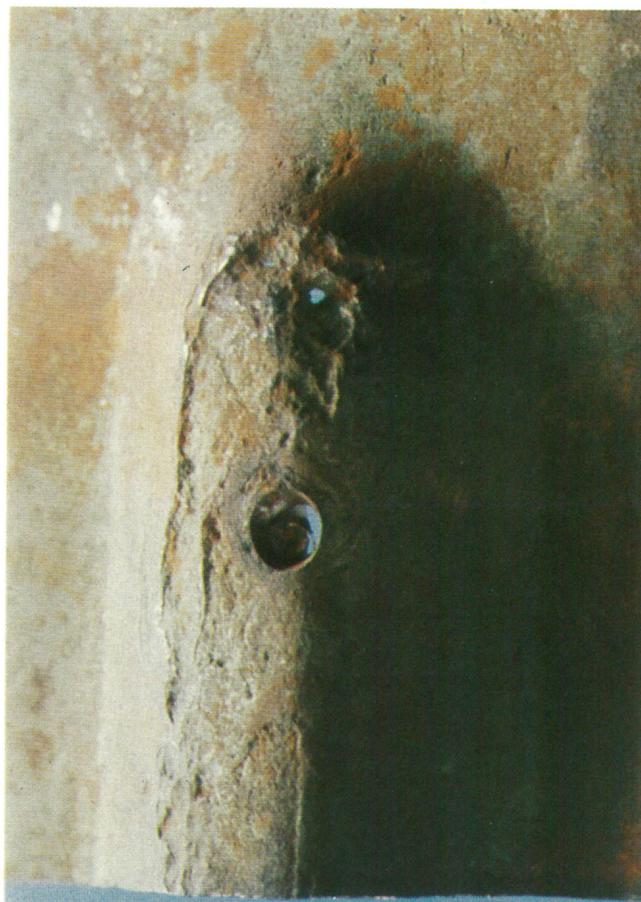


Abb. 3  
Spaltkorrosion neben einer Punktschweißung eines Plattenheizkörpers mit Leckage



Abb. 4 Spaltkorrosion an Berührungstellen von Stabilisierungshalbschalen und Heizkörper

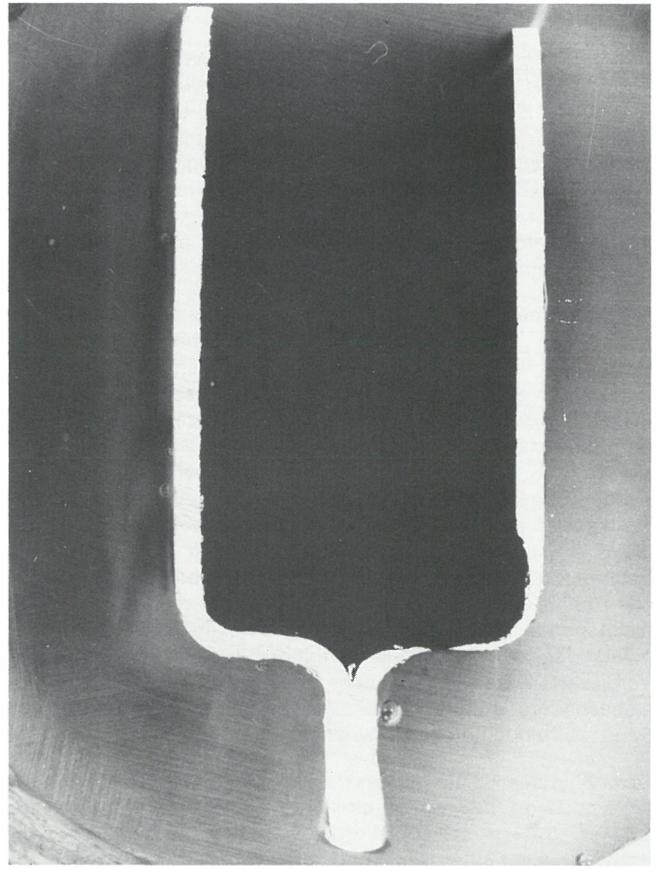


Abb. 6 Korrosion unter Ablagerungen in einem Plattenheizkörper



Abb. 5 Elementkorrosion in den Sicken von Stahlradiatoren mit Leckage



Abb. 7 Spaltkorrosion an Rohrverbindung eines Aluminiumröhrenheizkörpers

Rollschweißnähten oder an Berührungspunkten zwischen Heizkörper und Stabilisierungsblech. *Abb. 1* zeigt, wie sich derartige Schäden z. B. äußern können. Öffnet man den Heizkörper, erscheint auf den ersten Blick das in *Abb. 2* erkennbare Erscheinungsbild von Rostanlagerungen im Schadensbereich. Wird der Heizkörper aufgetrennt und der Rost entfernt, ergibt sich das in *Abb. 3* erkennbare Schadensbild neben der Punktschweißung eines Plattenheizkörpers. Ähnliche Schäden sind an Stabilisierungshalbschalen (*Abb. 4*) oder im klassischen Schadensfall in den Sicken von Stahlradiatoren nach Entfernen der Rostab- und -anlagerungen (*Abb. 5*) oder im unteren Bereich von Plattenheizkörpern (*Abb. 6*) zu beobachten.

Einen an Aluminiumröhrenheizkörpern aufgetretenen Spaltkorrosionsschaden zeigt *Abb. 7*. An der Verbindung von Rohrstützen mit den Rohren des Heizkörpers entwickelten sich in dem Spalt zwischen beiden Korrosionselemente mit den im metallographischen Querschliff (rechts oben) erkennbaren Folgen eines lochfraßartigen Angriffs des Rohres im Spalt und Leckbildung.

Die beschriebenen Beobachtungen sowie die niedrigen Sauerstoffgehalte in den Heizwässern waren der Anlaß, in dem Vorhaben der Bedeutung der Sauerstoffkonzentration für diese

Korrosionsschäden nachzugehen. Voruntersuchungen an Modellspaltkorrosionselementen [2] hatten bereits nachgewiesen, daß derartige Elemente bereits in warmen Wässern aktiv werden können, die mit Reinstickstoff gespült werden. Ausgehend von diesen Untersuchungen ist ein Modell für ein Spaltkorrosionselement entwickelt worden, mit dessen Hilfe es möglich war, die Elementaktivität anhand des Kurzschlußstromes dieses Elementes quantitativ zu verfolgen.

Um den Einfluß der Wasserzusammensetzung zu erfassen, sind diese Untersuchungen mit Leitungswasser, enthärtetem und vollentsalztem Wasser ausgeführt worden. Auch künstlich aufgesalzes Deionat sowie inhibierte Wässer wurden untersucht. Begleitend zu den Untersuchungen mit den zum Modell abstrahierten Heizkörperspalt sind Versuchsanlagen mit realen Rippenheizkörpern installiert und die Heizkörper untersucht worden.

Ein in einschlägigen Fachkreisen immer wieder und kontrovers diskutiertes Thema ist die Frage nach dem Einfluß von gelöstem Kupfer auf die Korrosion von stählernen Teilen einer Heizungsanlage. Auch dieser Problematik ist in dem Vorhaben nachgegangen worden.

## 2. Korrosionschemische Grundlagen

Korrosionselemente sind nach DIN 50 900 [3] solche galvanischen Elemente, deren anodische und kathodische Bereiche örtlich voneinander getrennt sind. Sie sind aber elektrisch miteinander verbunden. Die bekanntesten Korrosionselemente sind das Kontakt- und Belüftungselement. Bei dem ersteren bestehen Kathoden und Anoden z. B. aus verschiedenen edlen Metallen wie Eisen und Kupfer. Letztere entstehen, wenn der Zutritt des im Korrosionsmedium gelösten Sauerstoffs zu mediumberührten Oberflächen unterschiedlich stark gehemmt ist. Obwohl der Sachverhalt hierdurch nicht exakt beschrieben wird, spricht man von unterschiedlich starker Belüftung der kathodischen und anodischen Bereiche.

Solche Differenzen im Sauerstoffgehalt des Mediums können z. B. durch unterschiedlich starke Anströmung von Oberflächenbereichen entstehen. In engen Spalten und unter Ablagerungen ist die Strömungsgeschwindigkeit in strömenden Medien wesentlich geringer als an benachbarten, frei zugänglichen Oberflächen. In derart abgeschirmten Bereichen stagniert das Korrosionsmedium im Extremfall. Der gelöste Sauerstoff wird hier nach der Reaktion



verbraucht. Er verarmt, während er an den angeströmten Oberflächen durch das Medium ständig nachgeliefert wird.

In neutralen bis mäßig alkalischen Korrosionselementen, die auch frei von Kohlensäure sind, kommt die Korrosion nach dem Verbrauch des gelösten Sauerstoffes praktisch zum Erliegen. Entstehen hingegen Oberflächen mit unterschiedlichem Sauerstoffangebot durch das Medium, werden die schlecht mit Sauerstoff versorgten Bereiche zu Anoden, die besser „belüfteten“ zu Kathoden eines Korrosionselementes.

Im Anodenraum erfolgt dann vorwiegend die Metallauflösung nach der Reaktion



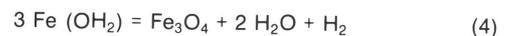
Hier bedeutet  $z$  die Wertigkeit des Metalles,  $\text{e}^-$  ist das Symbol für ein Elektron. Für die Korrosion des Eisens lautet die anodische

Teilreaktion des Korrosionsprozesses:



Metallisches Eisen geht also in Lösung. Die Elektronen bewegen sich durch das Metall von den anodischen zu den kathodischen Bereichen.

An den kathodischen Flächen überwiegt der Anteil der Reaktion (1) am Korrosionsgeschehen. In einer mit sauerstoffarmem Wasser befüllten Heizungsanlage entstehen auf den glatten, gleichmäßig von Heizungswasser umspülten Stahloberflächen magnetithaltige schwarze Deckschichten mit passivierendem Charakter. Als Zwischenprodukt entsteht zuerst durch Korrosion des Eisens Eisenhydroxid, das dann nach der Schikorr-Reaktion



bei Heizwassertemperaturen langsam in Magnetit umgewandelt wird. Diese Schichten hemmen zwar die anodische Auflösung des Eisens. Da sie elektronenleitend sind, erlauben sie aber den Ablauf der Reaktion (1), also der kathodischen Reaktion. Korrosionselemente in sauerstoffarmen Heizungswässern werden sich also dadurch auszeichnen, daß Anoden und Kathoden sehr deutlich voneinander getrennt vorliegen. Reaktion (1) überwiegt also im Kathoden-, Reaktion (2) im Anodenraum, jeweils in hohem Maße. Der Kurzschlußstrom gäbe, wäre er meßbar, ein recht gutes quantitatives Maß für die Korrosionsgeschwindigkeit des Eisens im Anodenraum. Mit seiner Hilfe lassen sich demnach nicht nur der Einfluß von gelöstem Sauerstoff, sondern auch anderer elementkorrosionsrelevanter Parameter, wie Salzgehalt und -art, Temperatur, Inhibitoren, Kupfer usw. erfassen. Je höher dieser Elementstrom ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Korrosionsschadens im Anodenbereich durch eine Leckage.

Nach den Faraday'schen Gesetzen läßt sich aus dem Kurzschlußstrom die Korrosionsgeschwindigkeit der Anode abschätzen. Als Faustregel für Stahl entspricht eine Zellenstromdichte von  $0,1 \text{ mA/cm}^2$  einer Abtragungsrate von  $1 \text{ mm/Jahr}$ . Bei gleichem Angebot an Sauerstoff steigt die Korrosions-

rate der Anode mit  $F_K : F_A$ , dem Flächenverhältnis von Kathode und Anode. Bei großem Flächenverhältnis können also unter Umständen kleine Sauerstoffgehalte bereits hohe Korrosionsraten der Anode zur Folge haben.

Mit zunehmender Elementaktivität überlagern sich den beschriebenen einfachen Korrosionsreaktionen aber zusätzliche, die Anodenkorrosion beschleunigende Vorgänge. Durch elektrolytische Überführung wandern in salzhaltigen Heizwässern die Anionen der Neutralsalze, wegen ihrer großen Beweglichkeit speziell die Chlorionen, in den Anodenraum. Die Migration führt zu einer Salzanreicherung an der Anode. Nach einer von Schwenk [4] anschaulich beschriebenen Hydrolyse-Reaktion



entstehen an den abgeschirmten Oberflächen demnach stark salzhaltige mineralsaure Elektrolyte. Diese Zusammensetzungsänderung erhöht die Korrosivität des Anolyten, so daß sich der Elementkorrosion im Laufe der Zeit eine beträchtliche  $\text{H}^+$ -induzierte Eigenkorrosion (Säurekorrosion) der Anode überlagert. Mit dem Elementstrom ist also nur die Mindestkorrosionsgeschwindigkeit der Anode meßbar. Ihre wahre Korrosionsrate liegt daher eher über der durch den Strom repräsentierten.

An der Kathodenoberfläche ist mit einer pH-Wert-Erhöhung durch die kathodisch entstehenden  $\text{OH}^-$ -Ionen zu rechnen. Hierdurch wird die passivierende Wirkung der dort entstehenden Schutzschicht verstärkt und die Elementaktivität stabilisiert. Triebkraft eines solchen Elementes ist anfangs der durch unterschiedliche Sauerstoffgehalte bedingte Potentialunter-

schied zwischen Kathode und Anode. Später überlagert sich diesem ein durch pH-Unterschiede verursachtes Potentialgefälle. Es ist auch denkbar, daß das Korrosionspotential der Kathode unterhalb desjenigen der Wasserzerersetzung liegt. Es war also auch die Frage zu klären, ob die Reaktion



in sauerstoffarmen Heizungswässern ebenfalls einen kathodischen Elementstrom liefern könnte, ob also auch in sauerstofffreien, warmen Heizwässern elementbedingte Korrosionsschäden entstehen können. Auf die Tatsache, daß Eisen auch in sauerstofffreien Wässern korrodieren kann, haben u. a. G. Bohnsack [5], A. Rahmel u. W. Schwenk [4] sowie G. Resch [6] hingewiesen.

Die in Spaltbereichen entstehenden zweiwertigen Eisenverbindungen können enge Spalte unter Umständen zustopfen und so die Korrosionsvorgänge hemmen. Sie können aber auch herauswandern, außen oxidiert werden und sich vor dem Spalt ablagern. Diese Ablagerungen sind ebenso elementfördernd wie Spalte. In praktischen Schadensfällen sind daher Leckagen oft nicht im Spalt selbst, sondern unter den nebenan entstandenen Rostablagerungen entstanden.

Der Mechanismus der Spaltkorrosionsvorgänge gleicht dem des Lochfraßes und der Muldenkorrosion. Weitere Ausführungen über die Vorgänge bei dieser Elementkorrosion finden sich in [4], [7] und [8]. Zusammenfassende Darstellungen mit weiteren Literaturangaben speziell über die Vorgänge bei der Spaltkorrosion sind in [8 — 11] zu finden.

### 3. Versuchsdurchführung

#### 3.1 Korrosionselement

Um die Elementkorrosionsvorgänge in Heizkörpern meßbar zu machen, ist ein Modellspaltkorrosionselement entwickelt worden. Es basiert auf dem in [2] beschriebenen Modellschlitz z. B. neben einer Punktschweißung. Wie Abb. 8 zeigt, besteht die Wunsch-anode dieses Elementes aus einem scheibenförmigen Stahlplättchen, das zwischen zwei Kunststoffstäben eingeschlossen ist. Diese Scheibe sitzt auf einer Gewindestange, die gleichzeitig den elektrischen Kontakt über ein Meßinstrument zur Wunsch-kathode vermittelt.

Mittels Abstandslehren und kleinen Abstandshaltern aus PTFE-Folie konnte die Spaltbreite zwischen der Elektrode und den beiden Gegenstücken beliebig variiert werden. In der Regel betrug die Spaltbreite 0,3 mm.

Als Elementkathode diente ein zylindrisches Stahlgefäß. Abb. 9 zeigt, daß dieses Gefäß gleichzeitig das Korrosionsmedium, ca. 6 l Heizwasser, aufnahm. Die Innenflächen dieses Stahltopfes sind vor jedem Versuch entweder abgedreht oder abgebeizt worden. Vor Versuchsbeginn wurde das Wasser entgast, indem sauerstofffreies Gas hindurchperlte. Erst wenn der Sauerstoff aus dem Wasser entfernt war, ist die Anodenhalterung über eine Schleuse in das Wasser abgesenkt worden. Durch Verbinden von Stahlgefäß und -elektrode über einen Meßverstärker mit sehr geringem Eingangswiderstand konnte der Kurzschlußstrom gemessen werden. Es wurden frei beschaltbare DC-Meßverstärker der Fa. Knick, Typ 20 001, eingesetzt. Als Stromverstärker bestückt, weisen diese Präzisions-Operationsverstärker einen Eingangswiderstand von

$$R_E < \frac{1 \cdot 10^{-6}}{J_E [\text{mA}]} [\Omega] \quad (7)$$

auf. Er beträgt mindestens 0,1  $\Omega$ . Die vom Präzisionsschaltwiderstand R abhängige Ausgangsspannung beträgt  $U_A = -J_E \cdot R$  ( $J_E$  = Eingangsstrom). Sie wurde mit einem Mehrkanal-Schreiber aufgezeichnet.

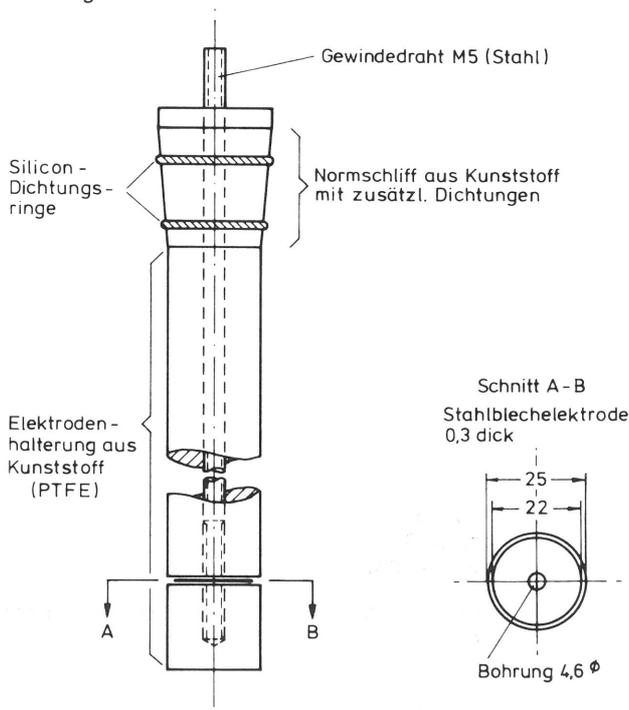


Abb. 8  
Modellspaltelektrode mit Halterung

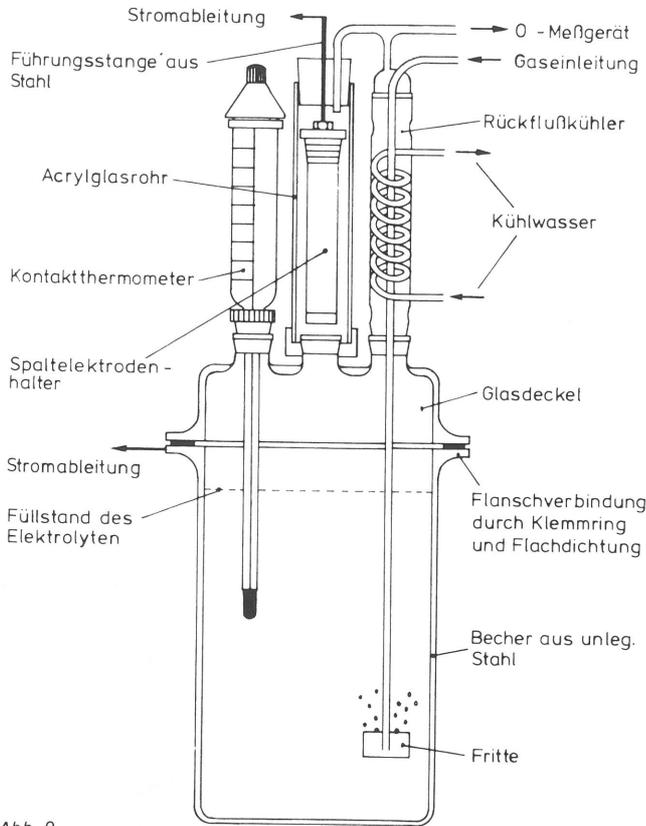


Abb. 9  
Prüfgefäß

Das Wasser ist von der Außenseite des Stahlgefäßes her mit einer das Versuchsgefäß umschließenden Heizhaube erwärmt worden. Die Temperaturregelung erfolgte über ein Kontaktthermometer mit einer Genauigkeit von  $\pm 1$  K, begünstigt durch die ständige durchgasungsbedingte Bewegung des Wassers.

Den Abschluß des Versuchsgefäßes bildete ein Glasdeckel, der mit einer Gummiflachdichtung gegen den Stahlgefäßkragen abdichtete. In dem mit einem Klemmring fixierten Deckel befanden sich die Gasein- und Gasableitung, das Thermometer sowie die Schleuse für die Elektrodenhalterung.

Die Anodenoberfläche betrug insgesamt  $7 \text{ cm}^2$ , das Flächenverhältnis zwischen wasserbeaufschlagter kathodischer Gefäßoberfläche zur Anodenoberfläche der Scheibe, also  $F_K : F_A$ , betrug  $180 : 1$ . Dies ist ein für Heizkörperverhältnisse durchaus realistischer Wert.

Als Korrosionsmedium, also als Modellheizwasser, sind Leitungswasser, enthärtetes Leitungswasser sowie vollentsalztes Wasser untersucht worden. Ihre Zusammensetzung wurde je nach Untersuchungsziel durch Zugabe von Neutralsalzen, Kupfersalzen oder Inhibitoren variiert. Einige charakteristische Analysendaten des verwendeten Trinkwassers sind:

pH-Wert	ca. 7,5
elektrische Leitfähigkeit	ca. 60 mS/m
Säurekapazität bis pH 4,3	ca. 4
Summe Erdalkalien	ca. 3
Chlorid	ca. $1,3 \text{ mol/m}^3$
Sulfat	ca. $1 \text{ mol/m}^3$

Als Ausgangswasser für die Enthärtung, d. h. den Austausch des Kalziums und Magnesiums gegen Natrium, wurde ebenfalls dieses Leitungswasser verwendet. Das eingesetzte vollentsalzte Wasser besaß eine Leitfähigkeit von  $< 0,5 \text{ mS/m}$  im Ausgangszustand.

### 3.2 Einstellung des Sauerstoffgehaltes

Die Konzentration eines in Wasser gelösten Gases ist mit der in der benachbarten Gasphase über das Henry'sche Gesetz und

den Bunsen'schen Löslichkeitskoeffizienten verknüpft. Die gelöste Gasmenge ist hiernach dem Teildruck des Gases in der Gasphase proportional. Nach Hömig [12] lautet die Nernst'sche Gleichung für die praktische Bestimmung der gelösten  $\text{O}_2$ -Menge in Abhängigkeit des  $\text{O}_2$ -Gaspartialdruckes:

$$\text{O}_2 = 1,43 \cdot 10^6 \cdot \alpha_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{O}_2} \quad (8).$$

Hierbei sind  $\text{O}_2$  der im Wasser gelöste Sauerstoffgehalt in  $\mu\text{g/l}$  (ppb),  $\alpha_{\text{O}_2}$  der Bunsen'sche Löslichkeits- oder Absorptionskoeffizient für Sauerstoff und  $p_{\text{O}_2}$  der Partialdruck des Sauerstoffs in at. Der Bunsen'sche Löslichkeitskoeffizient ist temperaturabhängig. Interpolationsformeln und Werte für ihn sind in [12 — 14] angegeben.

Wird das Heizwasser in dem Versuchsgefäß von einem Gasgemisch mit einem bestimmbar Sauerstoffgehalt durchströmt, so stellt sich eine Gleichgewichtssauerstoffkonzentration im Wasser ein, die nach Gleichung (8) berechenbar ist. Die Sauerstoffgehalte, die sich bei einer Konzentration von  $1 \text{ ppm O}_2$  im Spülgas im Wasser einstellen, sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 10 abzulesen. Bei  $60^\circ\text{C}$  ist also bei einer Sauerstoffkonzentration im Gas von  $1 \text{ ml/m}^3 \cong 1 \text{ ppm}$  mit einer Konzentration von  $2,8 \cdot 10^{-2} \mu\text{g/l}$  im Wasser zu rechnen.

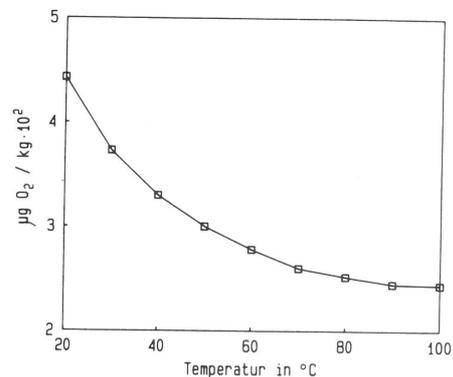


Abb. 10  
Sauerstofflöslichkeit in Wasser bei verschiedenen Temperaturen bei einer  $\text{O}_2$ -Gaskonzentration von  $1 \text{ ppm}$

In den Untersuchungen ist als Spülgas Formiergas, ein Gemisch aus ca. 95 % Stickstoff + 5 % Wasserstoff, verwendet worden. Der in diesem Gas enthaltene Restsauerstoffgehalt wurde mit einer DEOXO-Gasreiniger-Patrone katalytisch entfernt. Mit dieser Katalysator-Patrone wird Restsauerstoff quantitativ in  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf umgewandelt. Mit Hilfe dieses sauerstofffreien Nullgases konnte der Sauerstoffgehalt des Versuchswassers ausgetrieben werden. Dies gelingt nicht quantitativ, weil zwischen Patrone und Versuchsgefäß trotz der verwendeten Verbindungsleitungen aus rostfreiem Stahlrohr (Werkstoff Nr. 1.4301) über Dichtungen und Anschlüsse immer Spuren von Sauerstoff eindringen können. Der niedrigste erreichbare  $\text{O}_2$ -Gehalt im Wasser betrug  $< 0,1 \mu\text{g/l}$ .

Ausgehend von dem  $\text{O}_2$ -freien Nullgas konnte die Sauerstoffkonzentration des Wassers durch Dosieren geringster Mengen Luft in den mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit fließenden Gasstrom erhöht und eingestellt werden. Die Sauerstoffkonzentration des Spülgases ist im Abgasstrom mit einem Sauerstoff-Spurenanalysator Elcoflux C 5 der Fa. Hartmann u. Braun in ppm gemessen worden. Dieses Gerät hat einen Meßbereich bis  $1000 \text{ ppm}$ . Im Wasser konnten demnach bei  $60^\circ\text{C}$  maximal Sauerstoffgehalte von  $28 \mu\text{g/l}$  eingestellt und kontrolliert werden. Da die  $\text{O}_2$ -Konzentration im Abgas bestimmt wurde, entsprach die wahre Konzentration im Wasser entweder dem Meßwert, oder sie lag unter diesem. Keinesfalls lag sie über dem aus dem Gasmeßwert errechenbaren Gehalt.

Die Luftzufuhr zum Gasstrom erfolgte mit einem nach dem Prinzip des Nadelventils arbeitenden Dosierventil mit einer Mikrometerschraube und einer Eichkurve (Fa. Leybold-Heraeus). Da nur ein Sauerstoff-Meßinstrument für maximal acht

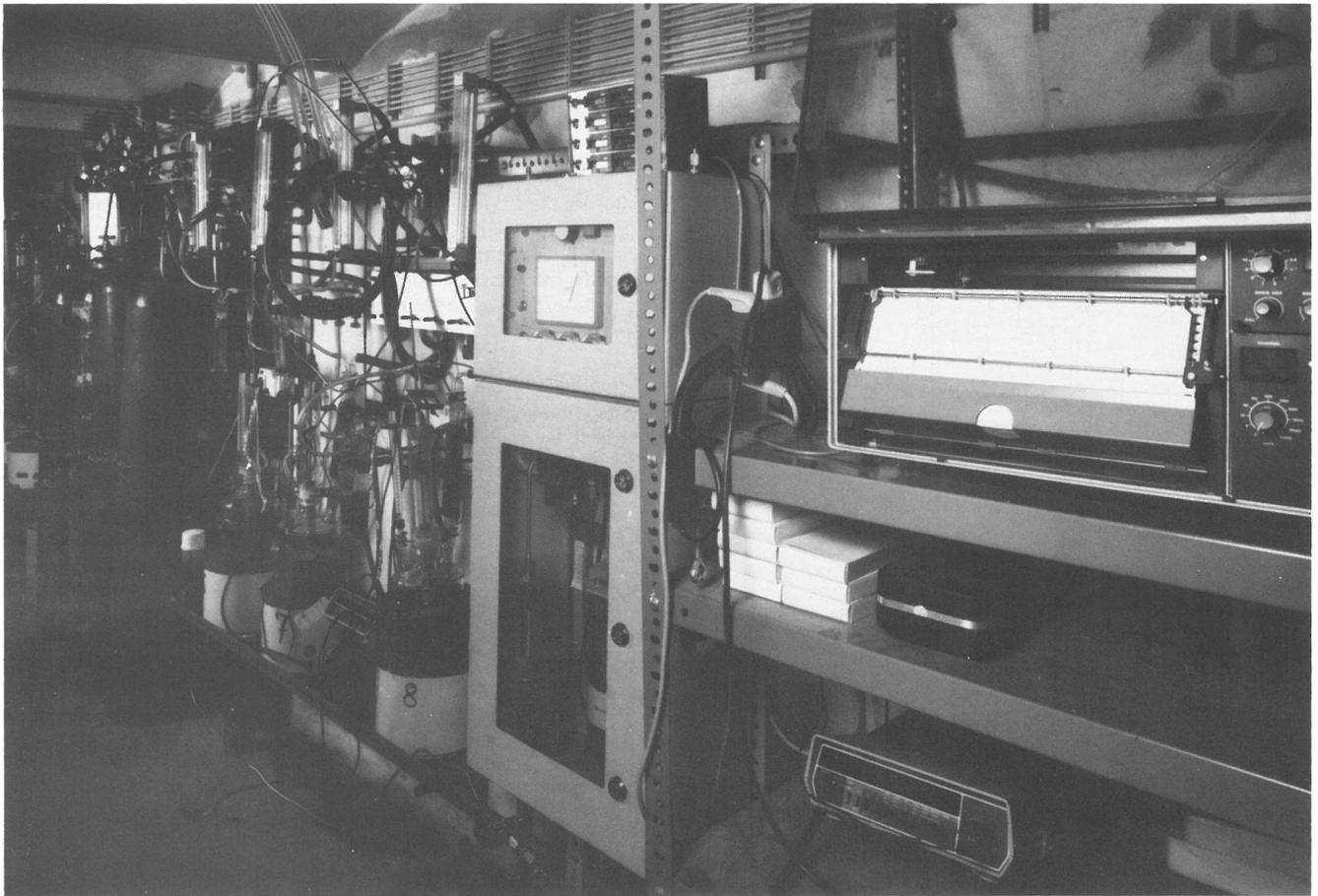


Abb. 11  
Versuchsanlage für Spaltkorrosionsuntersuchungen

Versuchsgefäße zur Verfügung stand, wurden diese in Abständen von einigen Stunden nacheinander an das Meßgerät geschlossen. Die Veränderungen der einmal eingestellten Gaskonzentration waren gering.

Eine Übersicht über die Versuchsanlage für die Spaltkorrosionsuntersuchungen zeigt Abb. 11.

### 3.3 Heizkörperversuche

Begleitend zu den Untersuchungen am Modellkorrosionselement sind solche an realen Gliederheizkörpern aus Stahl nach DIN 4722 [15] durchgeführt worden. Hierzu wurden Radiatoren mit fünf Gliedern, einer Bautiefe von 250 mm, einer Bauhöhe von 300 mm und einem Nabenabstand von 200 mm verwendet, die für einen Betriebsdruck bei max. 5 bar vorgesehen waren.

Die Anordnung der Heizkörper ist der Abb. 12, der Skizze der Versuchsanordnung, zu entnehmen. Insgesamt wurden drei solcher Anlagen erstellt, die mit Leitungswasser, enthärtetem Leitungswasser und vollentsalztem Wasser gefüllt wurden. Das Wasser wurde mit einem im untersten Heizkörper installierten Heizelement erhitzt, das über einem Temperaturbegrenzer geschaltet werden konnte. Die Wassertemperatur betrug etwa 65 °C. Umgewälzt wurde das Heizungswasser mittels einer Umwälzpumpe. Der obere Heizkörper war mit einem wassergefüllten Ausdehnungsrohr versehen. Seine Wassersäule war zur Vermeidung des Zutritts von Sauerstoff zum Heizungswasser mit Paraffin überschichtet. Zur Messung der Sauerstoffkonzentration im Heizwasser war die Rücklaufleitung mit Anschlüssen versehen. An diese wurde sporadisch das Sauerstoffmeßgerät, Typ Digox K 3 der Fa. Dr. Thiedig, angeschlossen.

Eine Ansicht einer Versuchsstrecke zeigt Abb. 13. Während der Versuchszeit waren die Heizkörper in eine wärmedämmende Glasfasermatte eingehüllt.

Um reale Heizkörperverschäden, wie Rostschlammablagerungen, zu simulieren, sind in je einen Heizkörper jeder Anlage Sandhäufchen in drei der unteren Sicken eingefüllt worden.

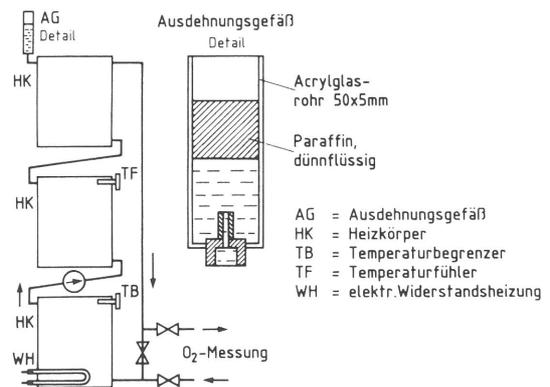


Abb. 12  
Anordnung der Heizkörperversuche

### 3.4 Belüftungselement

Um den Einfluß der Wasserzusammensetzung auf den Kurzschlußstrom eines Belüftungselementes messen zu können, wurde eine in Abb. 14 skizzierte Versuchsanordnung erstellt. In ihr wurden Stabstahlelektroden mit Wasser umströmt, das in einem Gefäß mit Luft, im anderen Gefäß mit Reinstickstoff gespült wurde. Die Untersuchungen sind mit Leitungswasser und enthärtetem Wasser durchgeführt worden. Der zwischen beiden Elektroden fließende Elementstrom ist mit einem DC-Meßverstärker des oben beschriebenen Typs gemessen und mit einem Schreiber aufgezeichnet worden.

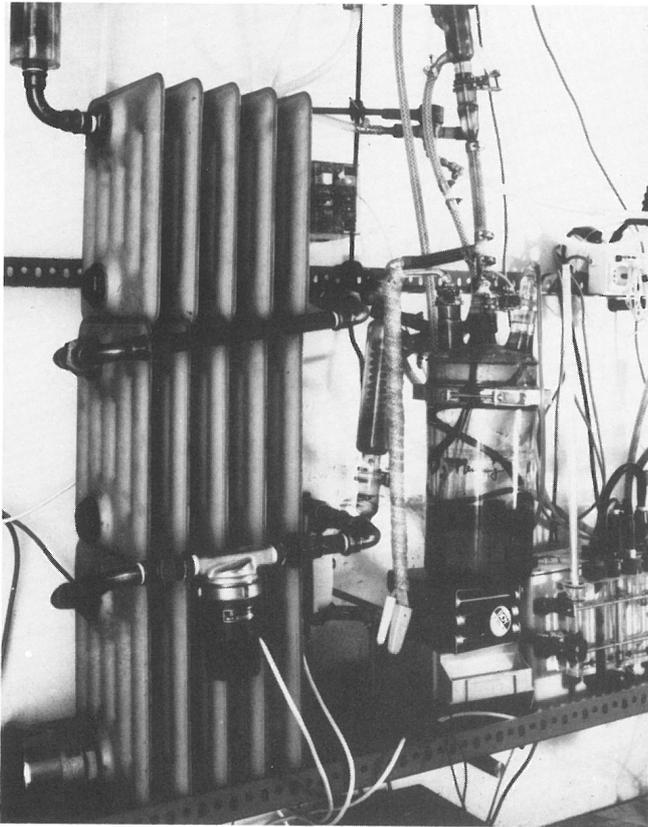
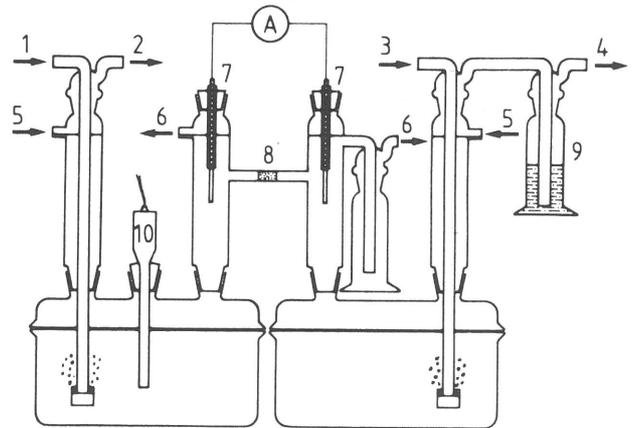


Abb. 13  
Ansicht der Heizkörperversuchsanlage mit Sauerstoffmeßeinrichtung



- |                             |  |
|-----------------------------|--|
| 1 Einleitung von Druckluft  | 7 Eisenelektroden, teilw. ummantelt                          |
| 2 Ableitung von Druckluft   | 8 Elektrolytbrücke mit Keramikritze                          |
| 3 Einleitung von Stickstoff | 9 Pyrogallol-Gaswaschflasche                                 |
| 4 Ableitung von Stickstoff  | 10 Bezugs-elektrode zur diskontinuierlichen Potentialmessung |
| 5 Wasserzulauf              |  |
| 6 Wasserablauf              |  |

Abb. 14  
Versuchsanordnung zur Messung des Kurzschlußstromes einer Belüftungszelle

## 4. Messungen und Ergebnisse

### 4.1 Einfluß des Sauerstoffgehaltes

Vorrangig mußte geklärt werden, ob der Modellsplatt unter Heizungswasserbedingungen tatsächlich als Anode eines Spaltkorrosionselementes aktiviert werden kann. Wenn dies gelingen sollte, erhebt sich die Frage nach der Höhe des Sauerstoffgehaltes, der in der Lage ist, schadenserzeugende Elementströme zu liefern.

Zur Klärung dieser Fragen ist das Wasser mit sauerstofffreiem Formiergas über mehrere Stunden so lange gespült worden, bis der Sauerstoffgehalt im Abgas konstant blieb. Der  $O_2$ -Gehalt dieses begasten Wassers lag dann unter  $0,1 \mu\text{g/l}$  bei  $60^\circ\text{C}$ . Erst dann wurde die Elektrodenhalterung aus der ebenfalls begasten Schleuse in das Heizungswasser abgesenkt. Die Aktivierung des Korrosionselementes mußte sich durch einen von der Spaltelektrode zum Stahlgefäß fließenden Elektronenstrom, also durch einen meßbaren Kurzschlußstrom zu erkennen geben. Bei diesen Versuchen ist als Modellheizungswasser enthärtetes Wasser wie in den meisten Fernheizsystemen verwendet worden.

Nachdem die Elektrode in das Wasser eingetaucht war, wurde der Elementstrom gemessen und der Sauerstoff nach Wartezeiten von jeweils etwa 24 h in kleinen unregelmäßigen Stufen erhöht. Hierzu wurde die zudosierte Luftmenge mit dem Dosierventil erhöht. Während beim Ausgangssauerstoffgehalt noch kein Kurzschlußstrom meßbar war, konnte bereits bei  $0,8 \mu\text{g/l}$  Sauerstoff ein in Abb. 15 erkennbarer Anstieg des Elementstromes bei einer Spaltbreite von  $0,3 \text{ mm}$  beobachtet werden. Wie auch die Abb. 16 zeigt, steigt der Elementstrom in allen Versuchen nach Inkubationszeiten von einigen Stunden bis zu mehreren Tagen kontinuierlich bis zu einem oberen

Grenzwert an. Bei einem Sauerstoffgehalt von 2 bis  $2,5 \mu\text{g/l}$   $O_2$  werden bereits recht hohe Zellenströme gemessen. Bei ca.  $10 \mu\text{g}$   $O_2/\text{l}$  fließen Zellenströme zwischen 100 und  $200 \mu\text{A}$ .

In einigen Versuchsreihen sind die mit einer Bezugs-elektrode im offenen Kreislauf gemessenen Einzelpotentiale von Anode (Spalt) und Kathode (Stahlgefäß) ermittelt worden. Einen repräsentativen Verlauf der Potentialdifferenz beider Elektroden zeigt Abb. 17. Der Vergleich mit dem Zellenstrom zeigt den gleichzeitigen Anstieg beider Elementkenngrößen bei der Aktivierung des Korrosionselementes nach einer längeren Inkubationszeit in Leitungswasser.

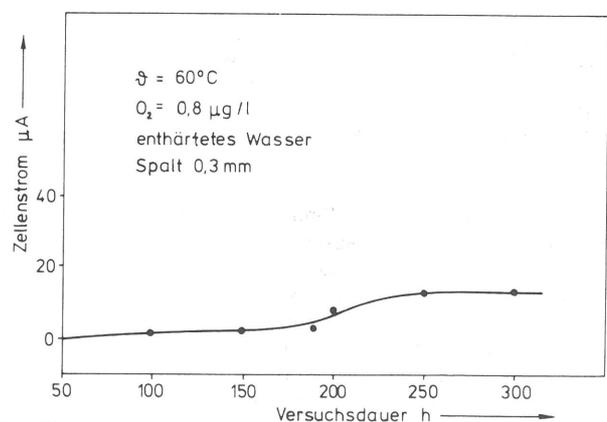


Abb. 15  
Kurzschlußstrom bei niedrigem Sauerstoffgehalt

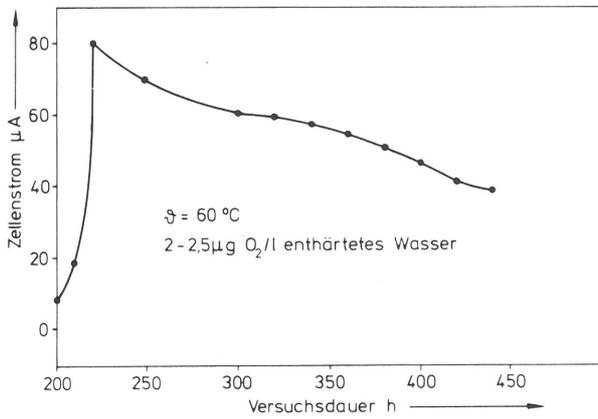


Abb. 16 Kurzschlußstrom bei Sauerstoffgehalt von 2 bis 2,5 µg/l, Spaltbreite 0,3 mm

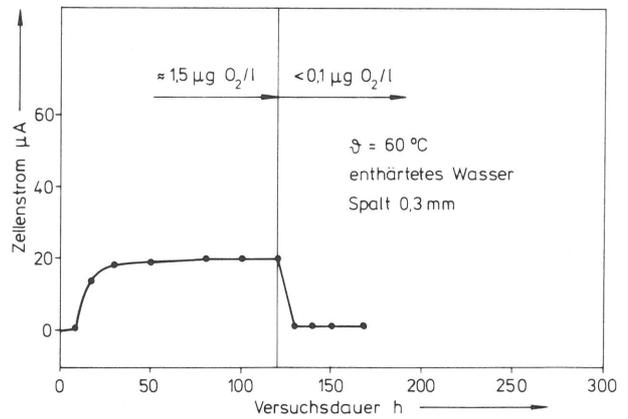


Abb. 19 Reaktion des Elementstromes auf Sauerstoffentzug

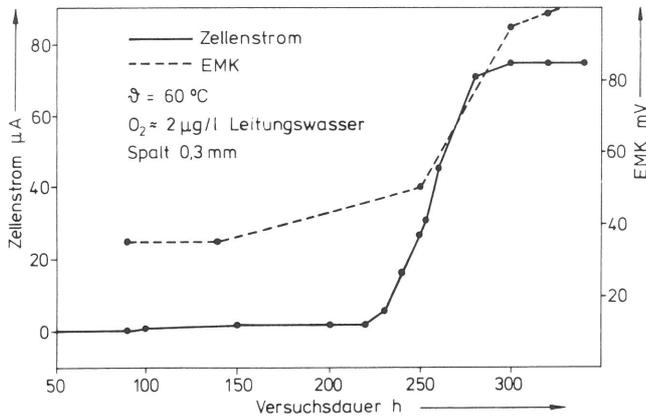


Abb. 17 Potentialdifferenz und Elementstrom zwischen Anode und Kathode, Leitungswasser, O<sub>2</sub>-Gehalt 2 µg/l

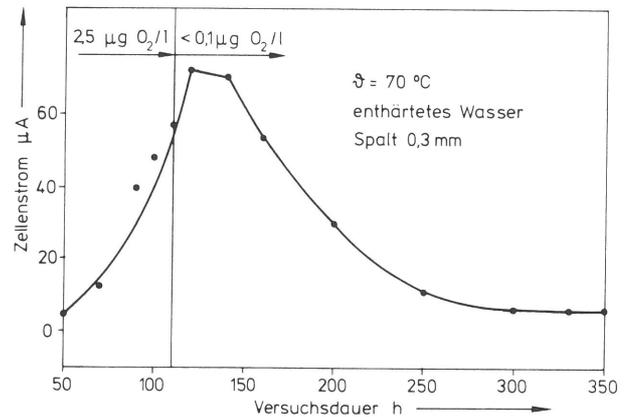


Abb. 20 Rückgang der Elementaktivität bei Drosselung der Sauerstoffzufuhr

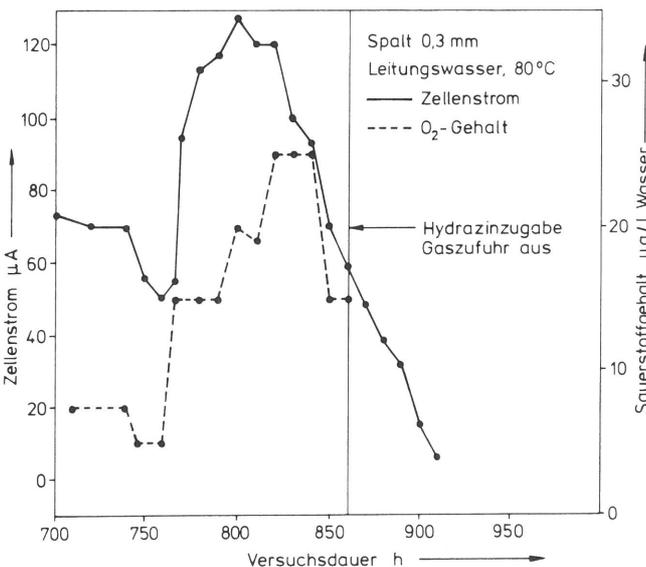


Abb. 18 Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf den Elementstrom

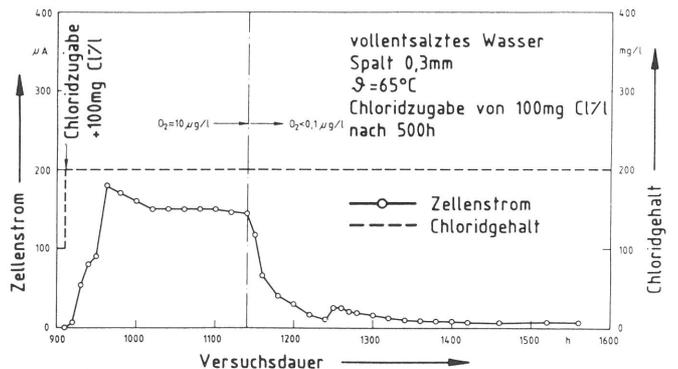


Abb. 21 Einfluß von Chloridgehalt und Sauerstoffkonzentration auf die Elementaktivität

#### 4.2 Einfluß der Temperatur

Sehr unsystematisch scheint sich der Einfluß von Temperaturschwankungen auf die Elementströme auszuwirken. Abb. 22 demonstriert, daß der Strom bei gleichbleibendem O<sub>2</sub>-Gehalt im Spülgas in der Regel bei steigender Temperatur sinkt und mit fallender Temperatur ansteigt. Von diesem zu erwartenden Einfluß gibt es aber auch Abweichungen, die auf elementinterne und sauerstoffunabhängige Vorgänge zurückzuführen sind. Temperaturänderungen bewirken nach Abb. 10 eine Veränderung des O<sub>2</sub>-Gehaltes im Wasser bei gleichbleibendem O<sub>2</sub>-Partialdruck im Spülgas, aber auch eine Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit. Bei Temperaturschwankungen überlagern sich diese Einflüsse gegenläufig. Hinzu kommt aber noch der Einfluß von Korrosionsprodukten, die unter Umständen den Spaltausgang verstopfen und die Elementaktivität behindern können.

Selbstverständlich ist die Höhe des Elementstromes vom Sauerstoffgehalt des Heizwassers abhängig. Eine Bestätigung liefert Abb. 18, in der der Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf dem Elementstrom sehr deutlich sichtbar wird. Um die Frage nach der Elementtätigkeit eines bereits aktiven Korrosionselementes in sauerstoffreiem Wasser zu beantworten, ist dessen Sauerstoffgehalt durch Abstellen der Luftzufuhr zum Gasstrom verringert worden. Die in den Abb. 19 bis 21 gezeigten Ergebnisse dieser Maßnahme lassen erkennen, daß der Elementstrom auf sehr kleine Werte zurückgeht.

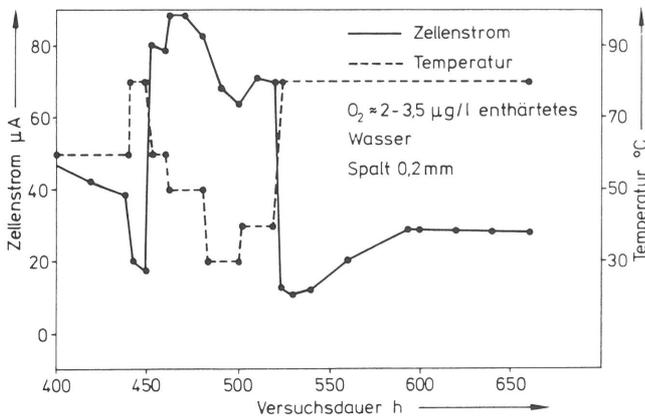


Abb. 22  
Einfluß von Änderungen der Wassertemperatur auf den Elementstrom

Die Verstopfung des Spaltes mit Korrosionsprodukten ist wahrscheinlich auch der Grund für das in vielen Versuchen beobachtete Abfallen des Elementstromes bei ansonsten konstant bleibenden Versuchsbedingungen. Meist wird aber nach längerer Versuchsdauer ein konstant bleibender Zellenstrom beobachtet.

### 4.3 Einfluß der Spaltbreite

Eine Variation der Spaltbreite brachte keine reproduzierfähigen Ergebnisse. Bei einer Bandbreite von 0,1 bis 0,8 mm Spaltweite ließ sich lediglich die Erkenntnis gewinnen, daß Spaltkorrosions-elemente bei allen Abmessungen beobachtet werden konnten. Bei wachsender Spaltbreite wies der Zellenstrom unter sonst gleichbleibenden Bedingungen eine steigende Tendenz auf.

### 4.4 Einfluß der Wasserzusammensetzung

Vergleichende Messungen mit den auch in realen Heizungssystemen verwendeten drei Wassertypen Leitungswasser, enthärtetes und vollentsalztes Ausgangswasser, brachten folgende Ergebnisse. Zwischen den beiden ersten gab es unter den Bedingungen der Spaltkorrosionsversuchsordnung keine gravierenden Unterschiede. Die Streuungen zwischen den einzelnen Versuchen waren wesentlich größer als der Einfluß des Wassers auf den Elementstrom bei sonst konstanten Bedingungen.

Allerdings war der Elementstrom der in Abb. 14 skizzierten Versuchsanordnung für eine Belüftungszelle abhängig von der Wasserart. Abb. 23 zeigt, daß der Kurzschlußstrom eines Belüftungselementes in enthärtetem Wasser höher ist als in Leitungswasser. Wird das Wasser gewechselt, verändern sich auch die Elementströme gegenläufig. Auffällig ist, daß der Strom beim Übergang von enthärtetem Wasser zu Leitungswasser wesentlich stärker abfällt als er im umgekehrten Fall ansteigt. Auch bei einem erneuten Wasserwechsel ist dieser Unterschied in umgekehrter Richtung zu beobachten.

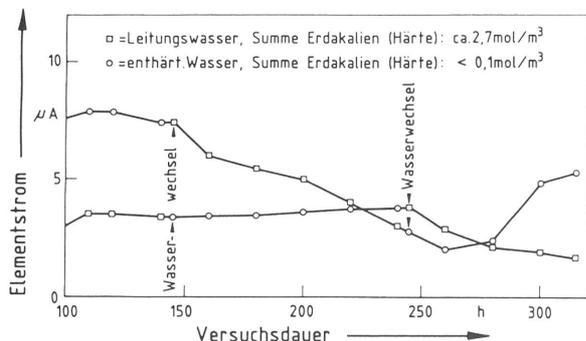


Abb. 23  
Elementströme von Belüftungselementen in Leitungswasser und enthärtetem Wasser, Temperatur 60°C, Flächenverhältnis  $F_{Kathode} : F_{Anode} = 1 : 1$

Die Ursache für die Stromänderung ist nicht in Differenzen der elektrischen Leitfähigkeit zu suchen. Sie liegt in beiden Wässern bei ca. 60 mS/m. Vielmehr sind diese Unterschiede auf den Austausch der Erdalkalitionen durch das Natriumion im enthärteten Wasser zurückzuführen. Während im Leitungswasser durch pH-Wert-Erhöhung an der Kathode Kalk ausfallen kann, der die Sauerstoffreduktion hemmt, stabilisiert und begünstigt das Natrium im enthärteten Wasser das Korrosionselement durch stärkere Alkalisierung und Passivierung der Kathodenoberfläche [4].

Untersuchungen mit vollentsalztem Wasser haben folgendes Ergebnis erbracht. Im Bereich des durch das Sauerstoffmeßinstrument kontrollierbaren Sauerstoffgehaltes, also bis zu etwa 30 µg/l, ist es nicht gelungen, ein Korrosionselement zu aktivieren. Erst als in einem Versuch unplanmäßig Luft in das Heizungswasser gelangen konnte, wurde das Korrosionselement aktiv. Abb. 24 zeigt dies anhand des Sprunges im Elementstrom.

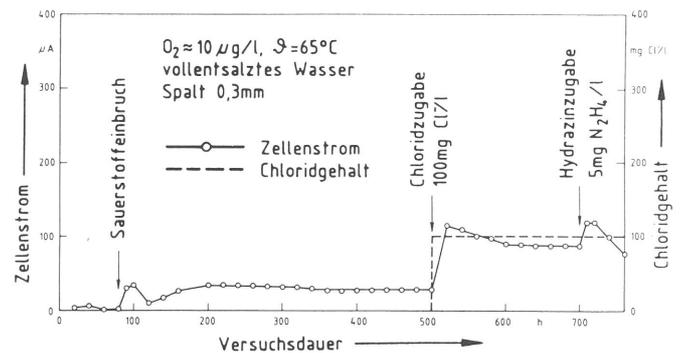


Abb. 24  
Einfluß von Luftzutritt, Chloridzugabe und Hydrazinbehandlung auf den Elementstrom in salzarmem Wasser

Ohne Fremdsalzanionen ist wegen der geringen elektrischen Leitfähigkeit auch eines an  $Fe(OH)_2$  gesättigten reinen Wassers ein solcher Elementstrom nicht zu erwarten. Nachmessungen der Leitfähigkeit und der pH-Werte haben jedoch gezeigt, daß nicht nur der pH-Wert infolge der Löslichkeit des Eisenhydroxids im Versuchsgefäß ansteigt. Auch die Leitfähigkeit der Versuchswasser ändert sich, nachdem sie in den Stahltopf gefüllt, mit sauerstofffreiem Formiergas begast und auf 60 °C aufgeheizt worden sind. Tabelle 1 zeigt die Veränderung dieser Werte.

Tabelle 1  
pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit von Ausgangs-Versuchswässern

	aus der Leitung im Glasgefäß	nach Begasen (24 h) bei 60 °C im Stahltopf
Deionat		
pH	~ 6,6	9,6
L F in mS/m	~ 0,2	~ 5,0
Wasser enthärtet		
pH	~ 8,0	9,6
L F in mS/m	~ 57,0	~ 62,0

Der Anstieg der Leitfähigkeit kann nicht nur auf den temperaturbedingten Anstieg und das gelöste  $Fe(OH)_2$  zurückgeführt werden. Vielmehr zeigt sich, daß die Wand des Stahlzylinders trotz intensiver Spülung mit Deionat nach dem Abbeizen noch mit Fremdsalzen kontaminiert war. Aus dem Ausgangsdeionat wurde also im Versuchsgefäß ein lediglich salzarmes Wasser.

### 4.5 Einfluß von Salzen

Um die Wirkung von Salzart und Salzgehalt auf die Elementaktivität zu prüfen, sind dem vollentsalzten Ausgangswasser  $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaNO_3$  und  $NaHCO_3$  zugegeben worden. Als Resümee dieser Untersuchungen hat sich ergeben, daß die Erhöhung des Salzgehaltes die Elementaktivität stimuliert. Auch bei niedrigen

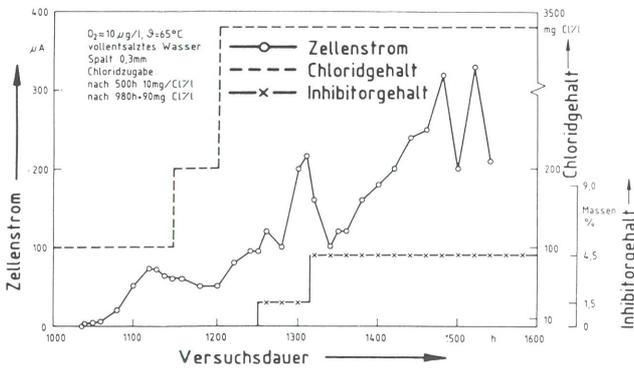


Abb. 25  
Einfluß von Chloridgehalt und Inhibitorkonzentration auf den Elementstrom

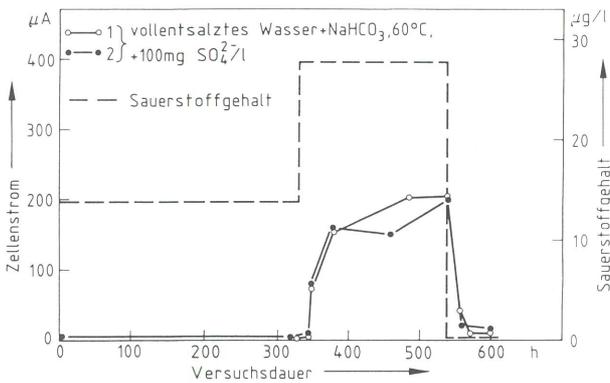


Abb. 26  
Einfluß von Sulfat- und Hydrogenkarbonationen auf die Elementaktivität, Spaltbreite = 0,3 mm  
 $C_{\text{NaHCO}_3} \cong$  enthärtetem Leitungswasser

Sauerstoffgehalten bei Aktivierung eines Korrosionselementes durch Erhöhung des Salzgehaltes im salzarmen Versuchswasser. Die Abb. 24 bis 26 zeigen den Einfluß von NaCl. Wie sich wiederholt gezeigt hat, wies das Chlorid die stärkste Wirkung auf. Aber auch Sulfat-, Hydrogenkarbonat- und Nitrationen waren in der Lage, die Elementkorrosion bei niedrigen  $O_2$ -Gehalten zu aktivieren. Diese Fähigkeit nahm aber in der aufgeführten Reihenfolge ab.

#### 4.6 Einfluß von Inhibitoren

Weitere Untersuchungen sollten klären, wie sich die Zugabe einiger in der Heizungstechnik angewandeter Inhibitoren auswirkt. Zunächst ist die Wirkung von Hydrazin in der als Levoxin gehandelten aktivierten Form geprüft worden. Die Abb. 24 und 27 zeigen, daß die  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Zugabe eine dem Sauerstoffentzug vergleichbare Wirkung hat. Offensichtlich beruht seine Wirkung im Heizungswasser also doch mehr auf der Reduktion des Sauerstoffgehaltes nach der Pauschalreaktion

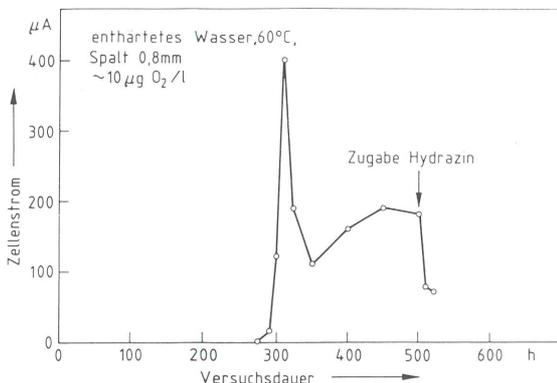


Abb. 27  
Reaktion des Elementstromes auf Zugabe von 5 mg/l  $\text{N}_2\text{H}_4$



als auf der von G. Bohnsack [16] beschriebenen Deckschichtpassivierung durch eine Begünstigung der Magnetitbildung. Letztere hätte den Elementstrom wohl eher erhöht.

Eine elementbegünstigende Wirkung kann hingegen ein ebenfalls untersuchter und vom Hersteller zum Einsatz auch in wäßrigen Wärmeträgern empfohlener, handelsüblicher Breitbandinhibitor haben. Seine Wirksamkeit erwies sich als sehr unterschiedlich. In einigen Versuchen gelang es, die Elementaktivität einzuschläfern. Abb. 28 zeigt z. B. aber auch, daß der Elementstrom sogar bei sehr niedrigen Sauerstoffgehalten durch Zufügen dieses Inhibitors in der vom Hersteller empfohlenen Konzentration verdoppelt werden kann. Der Effekt ist wesentlich höher als eine Verdoppelung des Sauerstoffgehaltes. Bei höheren  $O_2$ -Gehalten kann der negative Einfluß der Inhibitorzugabe noch sehr viel stärker sein, wie Abb. 29 deutlich am verzögerten Steilanstieg des Elementstromes nach anfänglichem Abfall erkennen läßt. Die Abb. 25 und 30 zeigen, daß die Aktivierung des Korrosionselementes durch diesen Inhibitor sogar erfolgreicher gelingt, als durch starke Erhöhung des Chloridgehaltes. Trotz Entzug des Sauerstoffs geht laut Abb. 30 der Elementstrom nur zögernd zurück.

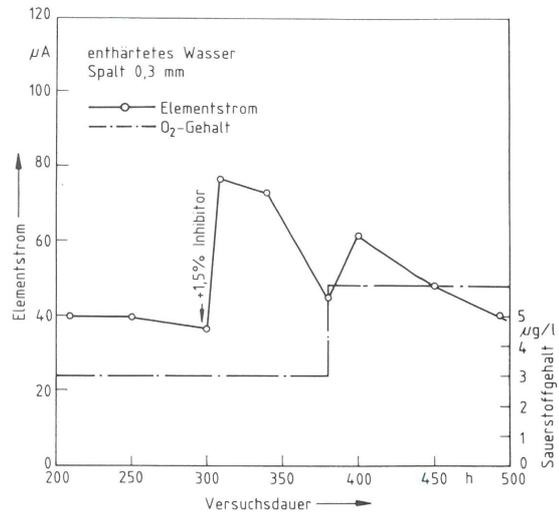


Abb. 28  
Einfluß eines handelsüblichen Breitbandinhibitors auf den Elementstrom  
Temperatur =  $60^\circ\text{C}$

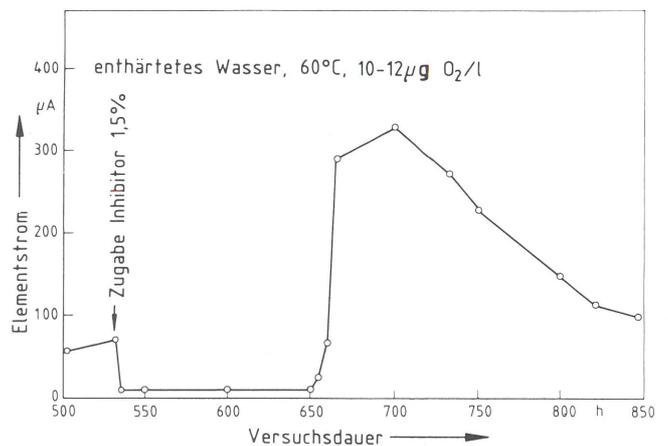


Abb. 29  
Verzögerte Wirkung eines Breitbandinhibitors auf die Elementkorrosion, Spaltbreite 0,3 mm

In weiteren Versuchen ist die Wirksamkeit einzelner Bestandteile [17 u. 18] handelsüblicher Breitbandinhibitoren auf das Spaltkorrosionselement geprüft worden. Die einzelnen Bestandteile sind im Wasser gelöst und entgast zugefügt worden. Nach den in Abb. 31 gezeigten Ergebnissen scheinen wohl vorzugsweise Na-Benzotat und -nitrit für die elementlebende Wirkung dieser Inhibitorengemische verantwortlich zu sein.

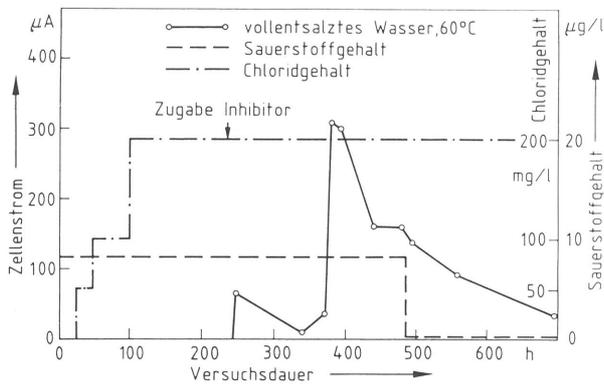


Abb. 30  
Einfluß von Salzgehalt und Inhibitorzugabe (1,5 Mass.-%) auf die Elementkorrosion

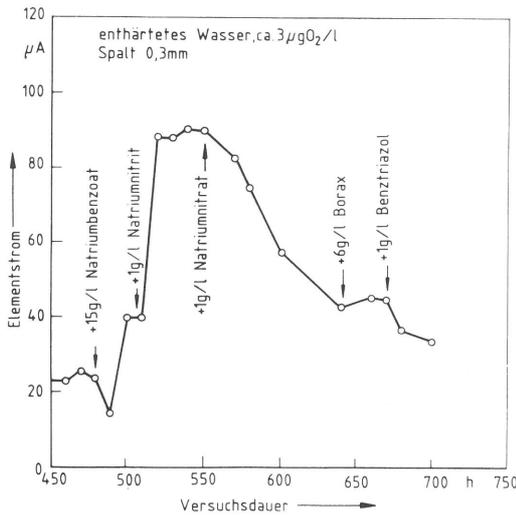


Abb. 31  
Einfluß der typischen Einzelbestandteile von Breitbandinhibitoren auf die Elementkorrosion  
Temperatur = 60 °C

#### 4.7 Einfluß von Kupfer

Immer noch unklar war bisher der Einfluß von gelöstem Kupfer auf das Korrosionsgeschehen in Heizwasserkreisläufen. Eine eventuelle negative Auswirkung in Anlagen mit Mischinstallationen aus Kupfermaterialien und Eisenwerkstoffen sollte sich als Begünstigung der Elementkorrosion kennzeichnen. In einigen Versuchsreihen sind den aktiven Korrosionselementen deshalb Kupfer, gelöst als  $\text{CuCl}_2$ , zugefügt worden. Diese Kupferlösung ist dem Heizungswasser in entgastem Zustand über eine Gasschleuse sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich

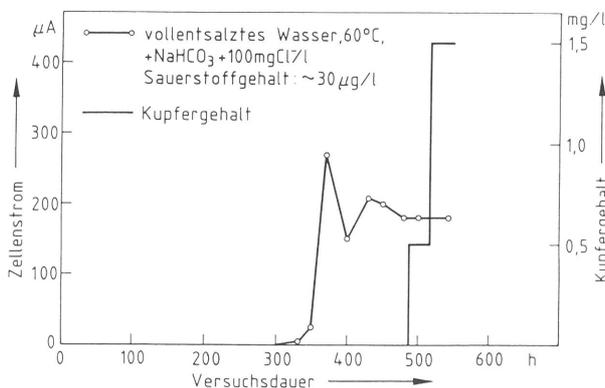


Abb. 32  
Wirkung von Kupfergaben auf die Elementkorrosion in Heizungswasser, Spaltweite = 0,3 mm,  $\text{C}_{\text{NaHCO}_3} \cong \text{enth. LW}$

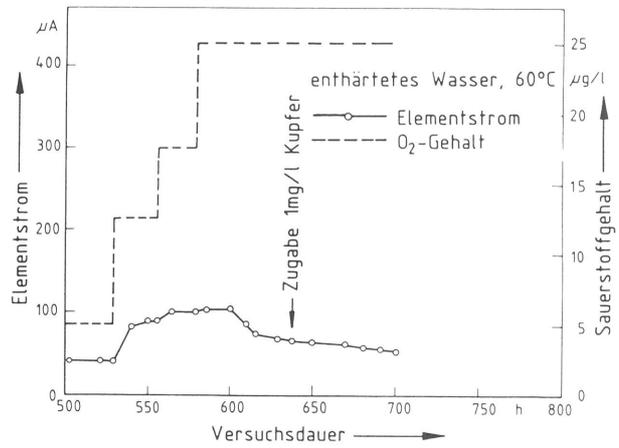


Abb. 33  
Einfluß von gelöstem Kupfer auf den Elementstrom, Spaltweite = 0,3 mm

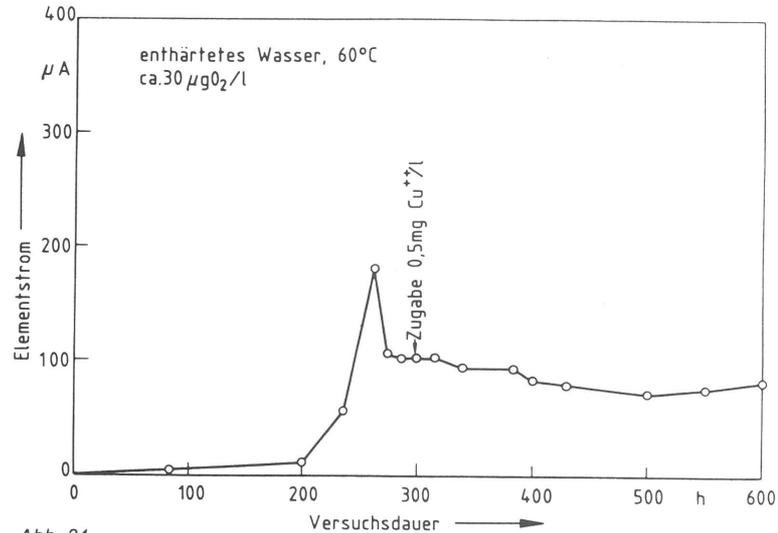


Abb. 34  
Beeinflussung des Elementstromes durch einmalige Zugabe von 0,5 mg/l  $\text{Cu}^{2+}$  zum Heizungswasser

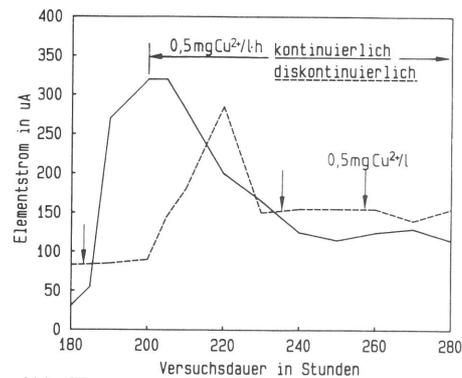


Abb. 35  
Beeinflussung des Elementstromes durch kontinuierliche (0,5 mg/l · h) und diskontinuierliche (0,5 mg/l) Zugabe von gelösten Kupferionen, Temperatur = 60 °C, enthartetes Wasser;  $\text{O}_2$ -Gehalt ca. 30 µg/l

mit einer Dosiergeschwindigkeit von 0,5 mg/l · h und höher zugeführt worden. Die in den Abb. 32 bis 35 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß der Elementstrom weder auf kontinuierliche noch auf diskontinuierliche Kupferdosierungen reagiert. Hiernach hat im Wasser gelöstes Kupfer keine, und schon gar keine negative Auswirkung auf die Spaltkorrosion. Dieses Ergebnis darf sicher auch auf die Aktivität anderer Korrosionselemente in Heizungssystemen übertragen werden.

#### 4.8 Ergebnisse der Heizkörperuntersuchungen

Um eine Vorstellung von dem Sauerstoffgehalt zu erlangen, der sich in den Wässern der installierten Pilotanlagen einstellt, ist der

Sauerstoffgehalt im Wasserkreislauf gemessen worden. Es zeigte sich, daß der Sauerstoffgehalt in diesen Kreisläufen sehr bald auf Werte absinkt, die weit unter  $5 \mu\text{g/l}$  lagen. Es handelte sich demnach um eine im korrosionschemischen Sinne ideal geschlossene Anlage. Der Luftzutritt über das Ausdehnungsgefäß war also stark gehemmt, wenn nicht gar unmöglich. Temperaturschwankungen, die eine Sauerstoffaufnahme durch Volumenveränderung eventuell begünstigt hätten, fanden bei der gewählten Betriebsweise nicht statt.

Trotz dieser im Vergleich zu realen Heizungen korrosionschemisch zu günstigen Betriebsweise, sind die Anlagen unter diesen Bedingungen untersucht worden. Es sollte nämlich ermittelt werden, ob Stahlradiatoren, die alle elementfördernden Korrosionsmerkmale besitzen, auch bei extrem niedrigen Sauerstoffgehalten in Heizungswasser Korrosionsschäden erleiden können. Insofern sollten sie die Modellmessungen begleiten und ihre Interpretation absichern und relativieren.

Die Versuchszeiten dieser Anlagen betragen insgesamt ca. 14 Monate bei ununterbrochenem Betrieb und konstanter Temperatur. Nach dieser Zeit sind die Heizkörper ausgebaut und aufgetrennt worden. Hierdurch wurden sowohl die Rollschweißnähte als auch, durch Ausbohren, die Spaltbereiche zwischen den Punktschweißungen zugänglich. In und neben diesen elementbegünstigenden Bereichen wurden mit dem Auge erkennbare Rostansammlungen sichtbar, die den typischen, aus realen Schadensfällen bekannten Charakter aufwiesen. Im Gegensatz zu diesen war ihre Menge jedoch sehr gering. Diese Erscheinungen traten jedoch nur in den mit salzhaltigen Wässern betriebenen Anlagen auf. Die mit vollentsalztem Wasser beaufschlagten Heizkörper wiesen nahezu keinen Rostansatz auf.

Um das Ausmaß der Korrosionsangriffe auf den Heizkörper beurteilen zu können, sind die Korrosionsprodukte mit Sparbeize entfernt worden. Die Auswertung mit einer Stereolupe ergab, daß unter dem Rost nur ein äußerst schwach ausgeprägter Materialangriff entstanden war. Dieser war in den Anlagen mit enthärtetem Wasser minimal stärker als in denen mit Leitungswasser, aber in den mit Deionat betriebenen nicht nachweisbar.

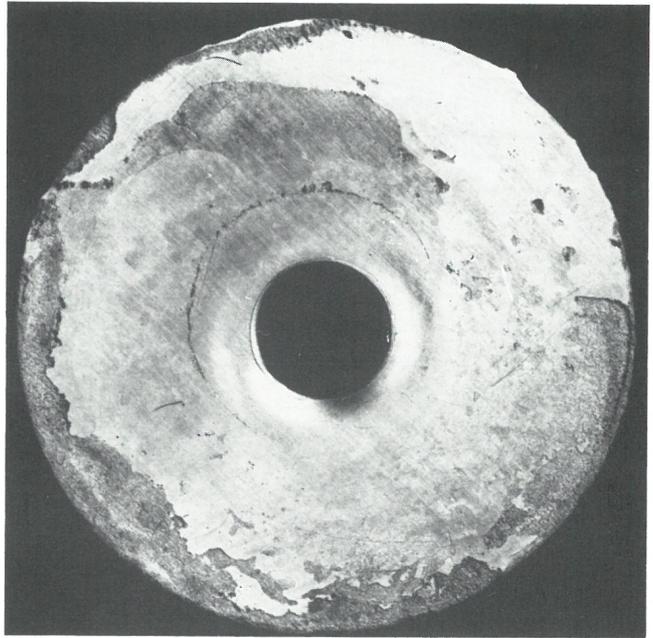
Die beobachteten Korrosionserscheinungen waren in allen Wässern unter den gewählten Betriebsbedingungen also vernachlässigbar gering. Sie deuteten lediglich darauf hin, wo ein Schaden unter härterer Korrosionsbelastung, also z. B. bei höherem Sauerstoffgehalt, entstanden wäre. So haben also bereits diese Untersuchungen die korrosionschemischen Schwachpunkte an den Stahlheizkörpern aufgedeckt.

Die vor Versuchsbeginn eingebrachten Sandablagerungen waren nach Versuchsende noch am Ausgangsort aufzufinden. Aber auch unter diesen Ablagerungen waren in den salzhaltigen Wässern nur minimale Korrosionsangriffe zu beobachten. In den mit salzfreiem Wasser betriebenen Anlagen war auch an diesen Stellen kaum Rostbildung zu erkennen.

#### 4.9 Korrosion der Spaltelektrode

Nach jedem Versuch ist die Scheibenelektrode ausgebaut und begutachtet worden. Auffällig war, daß sich, wie in der Praxis zu beobachten, am Spaltmund ringförmig um die Elektrode herum ein Saum aus schwarzen Korrosionsprodukten angelagert hatte. Die beiden Spalte oberhalb und unterhalb der Stahlscheibe waren meist ausgefüllt mit Korrosionsprodukten, die sofort nach dem Ausbau schwarz-grün gefärbt waren. Qualitative Untersuchungen der Korrosionsprodukte wiesen eine Salzanreicherung und eine saure Reaktion nach.

Wenn die Korrosionsprodukte mit Sparbeize entfernt waren, wiesen die Flächen je nach Beanspruchungsgrad unterschiedlich starke Korrosionsangriffe auf. In allen Fällen war jedoch festzustellen, daß der Angriff nicht die gesamte Oberfläche geschädigt hatte. Wie *Abb. 36* an einer mäßig beanspruchten Elektrode zeigt, scheinen die Angriffe am Elektrodenrand zu



*Abb. 36*  
Spaltkorrosionselektrode mit Korrosionsangriffen,  $V = 3,5 : 1$



*Abb. 37*  
Fortgeschrittener Korrosionsangriff der Scheibenelektrode,  $V = 3,5 : 1$

beginnen. Bei stärkerer Korrosionsbelastung werden größere Flächenbereiche mit tieferen Angriffen betroffen. *Abb. 37* zeigt ein derartiges Beispiel anhand einer Elektrode, die in inhibitorhaltigem Versuchswasser belastet wurde. Es handelte sich um den untersuchten Breitbandinhibitor.

Detailansichten der Korrosionsangriffe zeigen die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, *Abb. 38 und 39*. Letztere läßt den auch lochfraßartigen Charakter der Spaltkorrosionsangriffe erkennen.

Alle nicht aktivierten Elektroden aus den mit vollentsalztem Wasser durchgeführten Versuchen waren nach dem Versuch nur mit einem Hauch von Korrosionsprodukten bedeckt, unter denen keine merkbaren Materialangriffe stattgefunden haben.

Generell liefert das Erscheinungsbild der Korrosionsangriffe an den Elektrodenoberflächen eine Reproduktion der in praktischen Schadensfällen ebenfalls zu beobachtenden Angriffsformen.

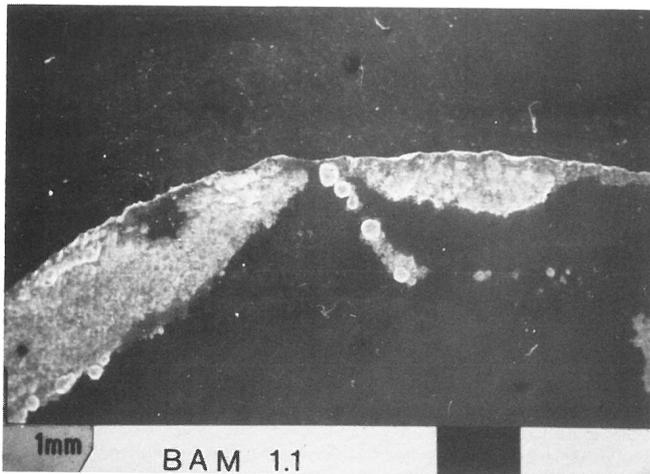


Abb. 38  
 Detailausschnitt der Korrosionsangriffe

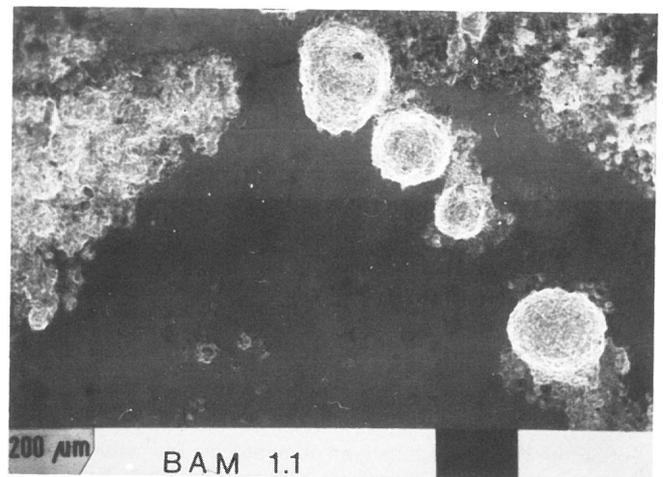


Abb. 39  
 Detailansicht von lochkorrosionsartigen Angriffen der Scheibenelektrode

## 5. Diskussion der Ergebnisse

Die Untersuchungen haben nachgewiesen, daß die in Stahlheizkörpern entstehenden Undichtigkeiten die Folge von Belüftungselementen sind, die nur in Gegenwart von gelöstem Sauerstoff so aktiv sind, daß nennenswerte Materialangriffe auftreten können. In völlig sauerstofffreien Wässern können, auch wenn diese Salze enthalten, keine Korrosionsschäden entstehen. Die kathodische Reduktion von Wasser ist also nicht in der Lage, Elementkorrosion zu aktivieren oder aktive Elemente am Leben zu erhalten. Somit wird die Erfahrung bestätigt, daß alle Maßnahmen zur Fernhaltung oder zum Abbinden hinzutretenden Sauerstoffes die Lebensdauer von Heizungsanlagen verlängern [21]. Ohne Sauerstoff gibt es also auch in solchen Heizkörpern keine Korrosionsschäden, die elementbegünstigende Konstruktionsmerkmale, wie enge Spalte oder Säcke, aufweisen; Gestaltungsmerkmale also, wie sie als korrosionsfördernde Beispiele in den „Merkblättern zur Verhütung von Korrosion durch konstruktive und fertigungstechnische Maßnahmen“ [19] beschrieben werden. So wird z. B. im Merkblatt 1.012 über Schweißverbindungen darauf hingewiesen, daß an solchen häufig Spalte verbleiben, die zu Spaltkorrosionsschäden beim Zutritt von Elektrolytlösungen (Wasser) führen können.

Solange also Sauerstoff ferngehalten wird, sind auch elementfördernde, aber aufgrund anderer Anforderungen an den Heizkörper kaum zu vermeidende sowie auch herstellungsbedingte Korrosionsschwachstellen an Stahlheizkörpern ungefährdet. Die Modellsplattkorrosionselemente haben aber gezeigt, daß schon sehr niedrige Sauerstoffgehalte in Wässern in der Lage sind, aktive Belüftungselemente zu initiieren. Bei Sauerstoffkonzentrationen, die in größeren Heizungskreisläufen oft gar nicht zu vermeiden sind, können diese Elemente also bereits so aktiv werden, daß korrosionsrelevante Kurzschlußströme fließen können.

Um zu veranschaulichen, was die gemessenen Ströme bedeuten, muß an die von Faraday beschriebenen und im Abschnitt 2 erwähnten Zusammenhänge zwischen Zellenstrom und Korrosionsgeschwindigkeit erinnert werden. Wird der bereits bei  $10 \mu\text{g/l}$  Sauerstoff meßbare Strom von ca.  $100 \mu\text{A}$  auf die gesamte Spaltelektrodenfläche von  $7 \text{ cm}^2$  bezogen, repräsentiert dieser Strom eine Korrosionsgeschwindigkeit von  $0,14 \text{ mm/a}$  bei gleichmäßigem Eisenabtrag. Nach den Abb. 36 bis 39 konzentriert sich der Angriff aber lediglich auf kleine Oberflächenberei-

che. Die lokale Korrosionsrate wird also wesentlich höher sein. Die Wände von Stahlheizkörpern, im allgemeinen nur  $1,25 \text{ mm}$  dick, können dann schon in verhältnismäßig kurzer Zeit durchrosten. Schäden nach zwei bis drei Jahren Betriebszeit sind deshalb in der Praxis nicht ungewöhnlich, aber auch nicht die Regel. Die meisten der von der BAM untersuchten beschädigten Heizkörper hatten längere Standzeiten hinter sich.

Wie die realen Elementbedingungen im Heizkörper aussehen, kann nicht definiert werden. Man kann aber davon ausgehen, daß elementbedingte Schäden in vielen Stahlheizkörperbauarten schon bei Sauerstoffgehalten entstehen können, die deutlich unter  $0,1 \text{ mg/l}$  liegen. Die Untersuchungen haben auch gezeigt, daß die Korrosionsgefahr mit sinkendem Salzgehalt abnimmt. In salzfreien Wässern ist unter den Bedingungen einer Heizungsanlage, also bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen, nicht mit Korrosionsschäden durch Leckagen zu rechnen. Die Untersuchungen bestätigen somit die in einer Umfrage der Arbeitsgemeinschaft Fernwärme e. V. gewonnene Erkenntnis, daß mit vollentsalztem Fernheizwasser betriebene Heizkreisläufe die geringsten Korrosionsprobleme aufwerfen. Diese Erfahrung hat sich auch in einem VGB-Merkblatt [20] niedergeschlagen. Dort wird darauf hingewiesen, daß die Fahrweise mit vollentsalztem, entgastem Wasser die beste Lösung für das Befüllen von Fernheizsystemen darstellt.

Ein Heizungswasser ist also aus korrosionschemischer Sicht je besser, um so niedriger sein Sauerstoffgehalt und seine elektrische Leitfähigkeit sind. Letztere ist deshalb von Bedeutung, weil auch bei Anwesenheit geringer  $\text{O}_2$ -Gehalte die Elementaktivität bei geringem Gehalt an leitfähigen Ionen stark eingeschränkt wird. Auch wird eine Anreicherung von Neutralsalzanionen im Spalt mit den beschriebenen Folgen mit abnehmendem Salzgehalt stärker behindert bis unmöglich.

Die bisher häufig genannte Grenzsauerstoffkonzentration von  $0,1 \text{ mg/l}$  hat sicher dort ihre Berechtigung, wo sich Korrosionselementbedingungen erst aufbauen müssen. Glatte Rohroberflächen sind jungfräulich nicht anfällig gegenüber Elementkorrosion. Bei höheren Sauerstoffkonzentrationen beginnen aber auch an solchen Oberflächen Korrosionsangriffe, die zu ungleichmäßiger Rostausbildung führen. Derartige Rostanlagerungen können nun aber den Keim für Belüftungszellen bilden, unter deren Einfluß die Wandungen durchkorrodiert werden.

Daß die Korrosionsgefahr bei sehr niedrigen Sauerstoffgehalten sehr gering ist, haben auch die Untersuchungen mit Heizkörpern gezeigt. Auch Stahlheizkörper aller Bauarten können also bedenkenlos dort verwendet werden, wo durch geeignete anlagentechnische [21 u. 22] oder chemische Maßnahmen [1] Vorsorge gegenüber dem Zutritt von Sauerstoff getroffen wird. Physikalische Verfahren zur Entgasung des Heizungswassers ergänzen solche Maßnahmen selbstverständlich in sinnvoller Weise.

In größeren Heizungssystemen, z. B. Fernheizungen, gibt es natürlich eine Vielfalt von Möglichkeiten für den Sauerstoffzutritt. Deshalb scheint die Zahl der Schäden in solchen Anlagen vergleichsweise hoch zu sein.

Die Untersuchungen am Belüftungselement haben die bereits von H. Schmeken [21] beschriebenen Beobachtungen bestätigt. Enthärtete Wässer begünstigen demnach die Elementkorrosion in Heizungsanlagen, indem sie kathodische Bereiche infolge ihres Na-Gehaltes stabilisieren und so die Elementbildung fördern. Auch hierin mag ein Grund für den nicht statistisch belegbaren, vielleicht subjektiven Eindruck zu finden sein, daß die Anzahl der Korrosionsschäden in derart betriebenen Anlagen höher ist als z. B. in Zentralheizungen. Letztere werden in der Regel mit Leitungswasser befüllt.

Bei der Zugabe von Inhibitoren zum Zwecke des Korrosionsschutzes in Heizungsanlagen muß klar nach ihrer Wirkungsweise unterschieden werden. Sauerstoffbindemittel, wie Hydrazin oder Natriumsulfit, sind in ausreichender Konzentration sicher besser als Inhibitoren, die nur die anodische Korrosionsreaktion (2) hemmen. Auch diese kathodisch wirksamen Sauerstoffgetter sind natürlich nicht ohne Nachteile. So muß man bei der Verwendung von Hydrazin die Bildung von Ammoniumionen und bei Natriumsulfit eine Aufsalzung des Heizungswassers mit  $\text{SO}_4^{2-}$  oder die Entstehung von Sulfid einkalkulieren. Diese Ionen können unter Umständen den Korrosionsangriff von Installationsmaterialien im Kreislauf erhöhen.

Handelsübliche Inhibitoren für wäßrige Kreislaufsysteme enthalten in der Regel gegenüber Eisen anodisch wirksame Inhibitoren. Sie hemmen also nur die Eisenauflösung, nicht aber die Sauerstoffreduktion. Wo sie nicht oder nur unzureichend hingelangen, z. B. in enge Spalte oder unter Ablagerungen, haben sie keine Wirkung. In der Heizungstechnik ab und an verwendete Inhibitoren auf Silikat- und/oder Phosphatbasis, also Deckschichtbildner, haben deshalb nur wenig Einfluß auf die Elementkorrosion.

Die Untersuchungen haben sogar gezeigt, daß anodische Inhibitoren vom Typ des geprüften Breitbandgemisches die Elementkorrosion sowohl aktivieren als auch tatkräftig ankurbeln können. Die passivierend oder auch nur oxidierend wirkenden Anionen dieser Inhibitoren können somit unter den Bedingungen der Belüftungselementkorrosion unter Umständen die Entstehung von Schäden beschleunigen. Sie wirken in diesem Fall stimulierend und werden deshalb auch als gefährliche Inhibitoren bezeichnet.

Die Untersuchungsergebnisse dürften die Diskussion um den Einfluß von gelöstem Kupfer auf Eisenwerkstoffe in Heizungsinstallationen erst einmal beendet haben. Sie haben deutlich gezeigt, daß auch eine ständige Zufuhr von Kupfer in das Heizungswasser die Elementkorrosionsvorgänge in keiner Weise beeinflusst. Nur solche führen aber zu Korrosionsschäden in Heizungsanlagen. Die geringen, in Heizungswässern enthaltenen Kupferkonzentrationen brauchen also nicht direkt als

Hinweis auf ein erhöhtes Korrosionsrisiko gedeutet zu werden. Erhöhungen der üblichen Kupfergehalte könnten allenfalls ein indirekter Indikator für Sauerstoffeinbrüche sein. Im übrigen bestätigen die Untersuchungsergebnisse die positiven Erfahrungen, die schon lange Zeit mit Heizungsanlagen in Mischinstallationsbauweise vorliegen. Treten hier Schäden auf, sind sie durch zutretenden Sauerstoff, nicht aber durch gelöstes Kupfer verschuldet. Die lochkorrosionsfördernde Wirkung kleinster Kupfergehalte auf verzinkte Trinkwasserstahlrohre [23] ist also unter den Korrosionsbelastungen einer Heizungsanlage an unverzinkten Stahloberflächen nicht zu erwarten.

Die Erfahrungen aus der Schadenspraxis zeigen, daß auch bei gleicher Bauweise nicht alle Heizkörper gleichzeitig oder überhaupt durchrosten. Außer dem Sauerstoffgehalt des Heizungswassers müssen hier also noch andere Gesichtspunkte von Bedeutung sein. So kann sich die Vorkorrosion eines Heizkörpers durch Wasserreste vor der Inbetriebnahme insofern negativ auswirken, als hierbei anodische Bereiche entstehen und fixiert werden können, die während des anschließenden Betriebes auch bei niedrigen Sauerstoffgehalten aktiv bleiben. Sicher sind auch herstellungsbedingte Einflüsse oder Maßnahmen zum vorübergehenden Korrosionsschutz von Heizkörpern als Keimbildner für eine spätere Elementkorrosion bei niedrigen  $\text{O}_2$ -gehalten zu beachten.

Als Konsequenz aus den Untersuchungen muß erwartet werden, daß die Lebensdauer eines Heizkörpers je höher anzusetzen ist, um so weniger elementfördernde Konstruktionsmerkmale er aufweist. Heizkörper, die frei von bauartbedingten Spalten sind und Ablagerungsbildung infolge höherer Strömungsgeschwindigkeit erschweren, sollten also weniger anfällig sein, als z. B. Rippen- oder Plattenheizkörper heutiger Bauweise. Die weitaus geringere Schadensquote bei gußeisernen Heizkörpern ist zum einen hierauf, zum anderen aber auch auf deren vergleichsweise dickere Wandung zurückzuführen. Es ist klar, daß die korrosionschemisch begründete Forderung nach korrosionsschutzgerechter Gestaltung den produktionsbedingten und wärmetechnischen Anforderungen an eine Heizkörperkonstruktion teilweise entgegenstehen. Bei zukünftigen Entwicklungen sollte aber durch konstruktive Maßnahmen am Heizkörper der Tatsache Rechnung getragen werden, daß es nicht immer einfach ist, größere Heizungskreisläufe sauerstofffrei zu betreiben. Aber auch auf seiten der Heizwerkbetreiber sollte beachtet werden, daß salzarme Wässer wesentlich weniger Korrosionsprobleme erwarten lassen als lediglich enthärtete. Dies ist insbesondere dann zu beachten, wenn aus verschiedenen Gründen die Zugabe von Sauerstoffbindemitteln nicht angebracht erscheint [24].

Im Vergleich zur Gesamtzahl der installierten Stahlheizkörper ist die Zahl derjenigen, die nach kurzer Betriebszeit durchrosten, doch sehr gering. Dies ist sicherlich einmal damit zu erklären, daß sich die von H. Schmeken [21] erarbeiteten Erkenntnisse in der Praxis durchgesetzt haben. Zum anderen werden anodische Bereiche in Heizkörpern offenbar durch die entstehenden Korrosionsprodukte so weit „abgedichtet“, daß sie zumindest bei niedrigen Sauerstoffgehalten inaktiv werden können.

## Schlußbemerkung

Die diesem Bericht zugrunde liegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsprogrammes „Korrosion und Korrosionsschutz“ gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt liegt jedoch allein beim Autor.

## Literatur

- [ 1] VDI-Richtlinie 2035:  
Verhütung von Schäden durch Korrosion und Steinbildung  
in Warmwasserheizungsanlagen, Ausgabe Juli 1979
- [ 2] Ehreke, J., G. Micksch u. W. Stichel:  
HLH 30 (1979), S. 302 — 306
- [ 3] DIN 50 900, Teil 1:  
Korrosion der Metalle — Elektrochemische Begriffe.  
Januar 1984
- [ 4] Rahmel, A. u. W. Schwenk:  
Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen.  
Verlag Chemie, 1977
- [ 5] Bohnsack, G.:  
VGB-Sonderheft Speisewassertagung 1971, S. 2 — 9,  
Verlag VGB-Dampftechnik GmbH, Essen
- [ 6] Resch, G.:  
VGB-Sonderheft Speisewassertagung 1969, S. 17 — 22
- [ 7] Kaesche, H.:  
Die Korrosion der Metalle.  
2. Auflage, Springer-Verlag, 1979
- [ 8] Localized Corrosion.  
NACE-3, International Corrosion Conference Series,  
NACE, Houston, 1974
- [ 9] Ijsseling, F. P.:  
British Corrosion Journal 15 (1980), S. 51 — 69
- [10] Rosenfeld, I. L.:  
in [8], S. 373 — 398
- [11] Localized Corrosion — Cause of Metal Failure.  
ASTM STP 516, Am. Soc. for Test. and Materials, 1972
- [12] Hömig, H. E.:  
Physikochemische Grundlagen der Speisewasserchemie.  
Vulkan Verlag, 1963
- [13] Landolt-Börnstein:  
Zahlenwerte und Funktionen. 2. Teil, Bandteil b, Lösungs-  
gleichgewichte 1.  
Springer-Verlag, 1962
- [14] Freier, R. K.:  
Wäßrige Lösungen.  
Walter de Gruyter, 1978
- [15] DIN 4722:  
Stahlradiatoren, Gliederbauart — Maße und Einbaumaße,  
1978
- [16] Bohnsack, G.:  
VGB-Sonderheft Speisewassertagung 1972, S. 2 — 8,  
Verlag VGB-Dampftechnik, Essen
- [17] Nathan, C. C.:  
Corrosion Inhibitors, S. 173 — 189  
NACE, Houston, 1973
- [18] Kuron, D., K. J. Rother u. H. Gräfen:  
Werkstoffe und Korrosion 32 (1981), S. 409 — 421
- [19] Korrosionsschutzgerechte Konstruktion.  
Merkblätter zur Verhütung von Korrosion durch konstruktive  
und fertigungstechnische Maßnahmen.  
DECHEMA, Frankfurt, 1981
- [20] Merkblatt „Qualitätsanforderungen an Fernheizwasser“.  
VGB-M 410 N, VGB Kraftwerkstechnik GmbH, Essen, 1980
- [21] Schmeken, H.:  
Werkstoffe und Korrosion 26 (1975), S. 333 — 337
- [22] Grundregeln der richtigen Schaltung von Ausdehnungsge-  
fäßen und Pumpen in Heizungsanlagen.  
Industrieverband Stahlheizkörper, 58 Hagen, 4. Aufl., 1971
- [23] Stichel, W.:  
Werkstoffe und Korrosion 26 (1975), S. 258 — 270
- [24] Merkblatt „Hydrazin 15 bzw. Levoxin 15 und seine Hand-  
habung als Korrosionsschutzmittel in Wasser-Dampf-  
Kreisläufen unter Berücksichtigung der neuen Arbeitsver-  
ordnung“.  
TÜV Bayern e. V., 1981



## Bisher erschienene Forschungsberichte der BAM

Nr. 1/September 1968

**Forschung und Entwicklung in der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)**  
Rechenschaftsbericht für den Bundesminister für Bildung und Wissenschaft

Nr. 2/Juli 1970 (vergriffen)

**Zum Problem des Feuchtigkeitsschutzes von Dehnungsmeßstreifen und Halbleitergebern**  
von Dr.-Ing. Götz Andreae

Nr. 3/September 1970 (vergriffen)

**Über das mechanische Verhalten von Aluminium-Stahl-Freileitungsseilen als Beispiel für Verbundbauteile**  
von Dr.-Ing. Josef Ziebs

Nr. 4/Dezember 1970 (vergriffen)

**Formbeständigkeit von Holz gegenüber Feuchtigkeit — Grundlagen und Vergütungsverfahren**  
von Dr. rer. nat. Arno Burmester

Nr. 5/März 1971

**Die Bedeutung der Netzstellenart und der Netzwerkkettendichte für die Beschreibung der elastischen Eigenschaften und des Abbaus von elastomeren Netzwerken**  
von Dr. rer. nat. Norbert Steiner

Nr. 6/April 1971

**Zur Problematik der Prüfung und Beurteilung des Luftschallschutzes von Bauelementen bei unterschiedlichen Einbaubedingungen**  
von Prof. Dr.-Ing. Paul Schneider

Nr. 7/Juli 1971

**Chromatographie und chemische Konstitution — Untersuchungen über den Einfluß der Struktur organischer Verbindungen auf das Verhalten bei der Dünnschicht-Chromatographie**  
von Dr.-Ing. Hans-Joachim Petrowitz

Nr. 8/November 1971

**Zum Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Baustählen bei Wechselbeanspruchung**  
von Dr.-Ing. Helmut Veith

Nr. 9/November 1971

**Untersuchung über die sichernde Wirkung poröser Massen in Acetylenflaschen**  
von Dr.-Ing. Karl-Heinz Möller

Nr. 10/Januar 1972

**Untersuchungen über die Korngrößenbestimmung mit Ultraschall zur Entwicklung einer für die Praxis geeigneten zerstörungsfreien Meßmethode**  
von Dr.-Ing. Dietmar Aurich und Prof. Dr. phil. Erich Martin

Nr. 11/Februar 1972

**Beitrag zur Kenntnis der Schnittriefenbildung und Schnittgütwerte beim Brennschneiden**  
von Dr.-Ing. Hans-Joachim Krause

Nr. 12/Mai 1972

**Über Veränderungen von Nylon-6-Fasern beim Texturieren**  
von Dir. u. Prof. Dr. rer. nat. Hubert Feuerberg

Nr. 13/Juni 1972

**Festkörpergleitreibung und Verschleiß von Eisen, Kobalt, Kupfer, Silber, Magnesium und Aluminium in einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch zwischen 760 und  $2 \cdot 10^{-7}$  Torr**  
von Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig (Berichter), Prof. Dr.-Ing. Kurt Kirschke, Dr.-Ing. Wolfgang-Werner Maennig und Dipl.-Phys. Harald Tischer

Nr. 14/Juli 1972

**Untersuchungen zur Amplitudenabhängigkeit der Ultraschalldämpfung in Metallen bei 20 kHz**  
von Eberhard Fischer

Nr. 15/August 1972

**Studie und Probleme der chemischen Edelmetall-Analyse**  
von Dir. u. Prof. Dr.-Ing. Heinz Pohl

Nr. 16/August 1972

**Über Ausführung und Aussagefähigkeit des Normbrandversuches nach DIN 4102, Blatt 2, im Hinblick auf die Nachbildung natürlicher Schadensfeuer**  
von Dr.-Ing. Erwin Knublauch

Nr. 17/August 1972

**Aktivierungsanalyse mit schnellen Neutronen, Photonen und geladenen Teilchen**  
von Dr.-Ing. Peter Reimers

Nr. 18/Januar 1973

**Das Sprödbruchverhalten des Baustahles R St 37-2 N in geschweißten**

**Konstruktionen, dargestellt mit Hilfe der Methode des Temperaturvergleiches**

von Dr.-Ing. Werner Struck

Nr. 19/Januar 1973

**Die Bestimmung von Grenzflächentemperaturen bei tribologischen Vorgängen**  
Literaturrecherche von Dipl.-Phys. K. Kaffanke und Dr.-Ing. H. Czichos

Nr. 20/April 1973

**Brandrisiko elektrischer Leitungen und Installationen in Wänden**  
von Dipl.-Ing. R. Rudolphi

Nr. 21/Juli 1973

**Die kontinuumsmechanische Erfassung des zeitlichen Ablaufs der elastisch-plastischen Dehnungen bei der Zerrüttung**  
Literaturrecherche von Dipl.-Phys. D. Klaffke und Dr.-Ing. W. Maennig

Nr. 22/Juli 1973

**Untersuchungen für ein Prüfverfahren zur Bemessung der Brandschutzbekleidung von Stahlstützen**  
von Dipl.-Ing. R. Rudolphi und Dr.-Ing. E. Knublauch

Nr. 23/November 1973

**Reichs- und preußische Landesanstalten in Berlin Ihre Entstehung und Entwicklung als außeruniversitäre Forschungsanstalten und Beratungsorgane der politischen Instanzen**  
von Prof. Dr. rer. nat. habil. Walter Ruske

Nr. 24/November 1973

**Das Brandverhalten von Holzstützen unter Druckbeanspruchung**  
von Dipl.-Ing. J. Stanke, Ing. grad. E. Klement und Dipl.-Ing. R. Rudolphi

Nr. 25/Dezember 1973

**Über das Brandgeschehen vor der Fassade eines brennenden Gebäudes unter besonderer Berücksichtigung der Feuerbeanspruchung von Außenstützen**  
von Dr.-Ing. E. Knublauch

Nr. 26/August 1974

**Der Elektronen-Linearbeschleuniger der BAM — Eigenschaften und erste Anwendungen —**  
von Dipl.-Ing. P. Jost, Dr.-Ing. P. Reimers und Dr.-Ing. P. Weise

Nr. 27/August 1974

**Untersuchungen zum Schallfeld von Winkelprüfköpfen für die Materialprüfung mit Ultraschall**  
von Dr.-Ing. Hermann Wüstenberg

Nr. 28/August 1974

**Zum Ablauf von Gasexplosionen in mit Rohrleitungen verbundenen Behältern**  
von Prof. Dr. rer. nat. Hans-Jürgen Heinrich

Nr. 29/August 1974

**Theorie der dissipativen Luftschalldämmung bei einem idealisotropen porösen Material mit starrem Skelett für senkrechten, schrägen und allseitigen Schalleinfall**  
von Prof. Dr.-Ing. P. Schneider

Nr. 30/September 1974 (vergriffen)

**The Application of Systems Thinking and Systems Analysis to Tribology**  
von Dr. Horst Czichos und Dr. Geert Salomon

Nr. 31/August 1975

**Untersuchungen zur Klärung des Verhaltens thermoplastischer Kunststoffe bei Wechseldehnungsbeanspruchung**  
von Dr.-Ing. Gerhard Fuhrmann

Nr. 32/September 1975

**Ein thermo-elektrisches Netzwerkverfahren zur Berechnung stationärer Temperatur- und Wärmestromverteilungen mit Anwendungsbeispielen**  
von Dipl.-Ing. Reinald Rudolphi und Dr.-Ing. Bernhard Böttcher

Nr. 33/November 1975

**Die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Baustoffen mit Hilfe eines nichtstationären Meßverfahrens**  
von Dipl.-Ing. Armin Wagner, Dipl.-Phys. Gerhard Kieper und Dipl.-Ing. Reinald Rudolphi

Nr. 34/Januar 1976 (vergriffen)

**Untersuchungen zur Vergütung von Holzwerkstoffen**  
von Dipl.-Forsting. Dr. rer. sylv. Hans-Joachim Deppe

Nr. 35/Januar 1976

**Der Widerstand von Platten, die als Beplankungsmaterial leichter Wände verwendet werden, gegenüber dem Aufprall harter Körper — Vorschlag für ein Prüfverfahren —**  
von Dipl.-Ing. Ernst Limberger

Nr. 36/Januar 1976 (vergriffen)

**Wärme- und Feuchtigkeitsleitung in Beton unter Einwirkung eines Temperaturgefälles**  
von Dipl.-Ing. Jürgen Hundt

Nr. 37/Februar 1976

**Die stoßartige Beanspruchung leichter, nichttragender Bauteile durch einen mit der Schulter gegenprallenden Menschen — Vorschlag für ein Prüfverfahren —**

von Dr.-Ing. Werner Struck

Nr. 38/Juni 1976

**Verschleißuntersuchungen an gas-, bad- und ionitriertem Stahl 42 CrMo 4**

von Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig

Nr. 39/Juni 1976

**Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften von Flüssigkeiten (mit nicht-Newtonschem Fließverhalten) insbesondere bei höherer Scherbeanspruchung**

von Prof. Dr.-Ing. K. Kirschke und Dipl.-Phys. G. Kempf

Nr. 40/Juni 1976

**Zum Untergrundabzug bei energiedispersiven Spektren nach verschiedenen Verfahren**

von Dr. rer. nat. H. Hantsche

Nr. 41/Okttober 1976

**Optische Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten**

von Dr. rer. nat. Bernhard Bötcher

Nr. 42/Okttober 1976

**Ermittlung der Mindestzündenergie brennbarer Gase in Mischung mit Luft**

von Dr.-Ing. Siegmund Dietlen

Nr. 43/Okttober 1976

**Das Sprödbruchverhalten geschweißter Bauteile aus Stahl mit zäh-sprödem Übergang im Bruchverhalten, dargestellt mit Hilfe der Methode des Temperaturvergleiches**

von Dr.-Ing. Werner Struck

Nr. 44/November 1976

**Berechnung von räumlichen, linear elastischen Systemen, die aus finiten Stab- und Balkenelementen zusammengesetzt sind, unter Verwendung des Programms „Stab-Werk“**

von Dipl.-Ing. W. Matthees

Nr. 45/Dezember 1976

**Untersuchung des Elektrodenverhaltens im Vakuum aufgedampfter Metallschichten**

von Dr.-Ing. W. Paatsch

Nr. 46/Mai 1977 (vergriffen)

**Versuchsergebnisse zur Festigkeit und Verformung von Beton bei mehraxialer Druckbeanspruchung**  
**Results of Test Concerning Strength and Strain of Concrete Subjected to Multiaxial Compressive Stresses**

von Dipl.-Ing. Gerald Schickert und Dipl.-Ing. Helmut Winkler

Nr. 47/Juni 1977

**Bautechnische Einflüsse auf die Tragfähigkeit von Kunststoffdübeln für Fassadenbekleidungen**

von Dr.-Ing. Arno Plank

Nr. 48/Okttober 1977

**Setzung von Fundamenten infolge dynamischer Last, angewendet auf die Fundamente einer geplanten Schnellbahn**

von Dr.-Ing. U. Holzjöhner

Nr. 49/Dezember 1977

**Untersuchungen zur Anwendung von Mikrowellen in der zerstörungsfreien Prüfung**

von Dr.-Ing. Günther Wittig

Nr. 50/Juni 1978 (vergriffen)

**Zur Meßtechnik für die Sicherheitsbeurteilung und -überwachung von Spannbeton-Reaktordruckbehältern**

von Prof. Dipl.-Phys. Norbert Czaika, Dipl.-Phys. Norbert Mayer, Dipl.-Ing. Claus Amberg, Dipl.-Ing. Götz Magiera, Dr.-Ing. Götz Andreae und Dipl.-Ing. Winfried Markowski

Nr. 51/Juni 1978

**Auswirkung von chemischen und physikalisch-technologischen Einflußfaktoren auf das Beständigkeitsverhalten von Oberflächenbeschichtungen auf der Basis von Reaktionsbeschichtungsstoffen**

von Dr. rer. nat. J. Sickfeld

Nr. 52/August 1978

**Zum Einfluß der Gleitgeschwindigkeit auf das tribologische Verhalten von Werkstoffen hoher Härte bei reiner Festkörperreibung**

von Dr.-Ing. Aleksandar Tomov

Nr. 53/Okttober 1978

**Bemessung und Optimierung beheizbarer Straßen- und Brückenbeläge**

von Rolf Günter Rohrmann und Reinald Rudolphi

Nr. 54/Okttober 1978

**Magnetisches Verhalten dünner Eisenschichten bei mechanischer Wechselbeanspruchung**

von Dr.-Ing. Harro Sander

Nr. 55/November 1978

**Beobachtung und Orientierungsbestimmung der Oberflächenkristallite polykristalliner 99,999 %-Al-Proben bei Biegewechselbeanspruchung**

von Dr.-Ing. Dieter Klaffke

Nr. 56/Januar 1979

**Stabilität von Sandwichbauteilen**

von Dipl.-Ing. W. Brünner und Prof. Dr.-Ing. C. Langlie

Nr. 57/März 1979

**Untersuchungen an Prüfmitteln für die Magnetpulverprüfung**  
**Investigations on Inspection-Media for Magnetic-Particle-Testing**

von Dipl.-Ing. Meinhard Stadthaus

Nr. 58/März 1979

**Ermittlung des Bauteilwiderstandes aus Versuchsergebnissen bei vereinbartem Sicherheitsniveau**

von Dr.-Ing. Werner Struck

Nr. 59/Juli 1979

**Ermittlung der Verformungen biegebeanspruchter Stahlbetonbalken mit der Methode der Finiten Elemente unter besonderer Berücksichtigung des Verbundes zwischen Beton und Stahl**

von Dr.-Ing. Günther Plauk

Nr. 60/August 1979

**Untersuchungen zur Erfassung der Kaltformbarkeit von Feinblechen beim Strecken**

von Dr.-Ing. H. Spreckelmeyer, Dr.-Ing. R. Helms und Dr.-Ing. J. Ziebs

Nr. 61/Dezember 1979

**Beschreibung von Problemen der höheren Farbmeterik mit Hilfe des Gegenfarbensystems**

von Dr. Klaus Richter

Nr. 62/Dezember 1979

**Geomagnetobiologisch bedingter Zusammenhang zwischen der Fraßaktivität von Termiten und der Zahl der Sterbefälle**

von Dir. u. Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Gerisch und Prof. Dr. habil. Dr. h. c. Günther Becker

Nr. 63/Dezember 1979

**Untersuchungen an Stopfbuchsen von Ventilen und Schiebern für Gase**

von Dipl.-Ing. E. Behrend und Dipl.-Ing. J. Ludwig

Nr. 64/Februar 1980

**Ermittlung der Schwingungserregung beim Betrieb schienengebundener Fahrzeuge in Tunneln sowie Untersuchung des Einflusses einzelner Parameter auf die Ausbreitung von Erschütterungen im Tunnel und dessen Umgebung**

von Dr.-Ing. Werner Rucker

Nr. 65/Februar 1980

**Untersuchungen über den Einfluß des Spannungszustandes auf bruchmechanische Kennwerte**

von Dr.-Ing. Peter Schmidt, Dr.-Ing. Dietmar Aurich, Dr.-Ing. Rolf Helms, Dr.-Ing. Helmut Veith und Dr.-Ing. Josef Ziebs

Nr. 66/Mai 1980

**Auswirkung von Druckentlastungsvorgängen auf die Umgebung**

von Dr. rer. nat. Martin Hattwig

Nr. 67/Mai 1980

**Beitrag zur dynamischen Analyse von vorgespannten und vorbelasteten Feder-Masse-Systemen mit veränderlicher Gliederung unter stoßartiger Beanspruchung**

von Dr.-Ing. Wolfgang Matthees

Nr. 68/Mai 1980

**Oberflächenmeßverfahren unter besonderer Berücksichtigung der Steuermesstechnik.**

**Entwicklung eines volleuzentrischen Präzisions-Goniometers**

von Dr. rer. nat. Dieter Petersohn

Nr. 69/Juni 1980

**Untersuchungen zur Integrität des Liners von Reaktorsicherheitshüllen (Containments) in Stahlbeton- und Spannbetonbauweise**

von Dr.-Ing. Frank Buchhardt und Dipl.-Ing. Peter Brandl

Nr. 70/August 1980 (vergriffen)

**Schwellenwerte beim Betondruckversuch**

von Dr.-Ing. Gerald Schickert

Nr. 71/August 1980

**Untersuchungen über durch den Boden gekoppelte dynamische Wechselwirkungen benachbarter Kernkraftwerksbauten großer Masse unter seismischen Einwirkungen**

von Dr.-Ing. Wolfgang Matthees und Dipl.-Ing. Götz Magiera

Nr. 72/September 1980

**Übertragbarkeit der Ergebnisse von Brandprüfungen am Beispiel von Stahl- und Holzstützen**

von Dr.-Ing. Reinald Rudolphi

Nr. 73/November 1980

**Vergleichende Untersuchungen zum Tragverhalten von Klemmkupplungen für Stahlrohrgerüste nach bestehenden deutschen Prüfvorschriften und geplanten europäischen bzw. internationalen Prüfnormen**  
von Dipl.-Ing. Peter Wegener

Nr. 74/November 1980

**ALGOL-Computerprogramm zur Berechnung zweidimensionaler instationärer Temperaturverteilungen mit Anwendungen aus dem Brand- und Wärmeschutz**  
von Dr.-Ing. Reinald Rudolphi und Dipl.-Inform. Renate Müller

Nr. 75/November 1980

**Beitrag zur Kenntnis des zeitlichen und örtlichen Druckverlaufs bei der plötzlichen Entlastung unter Druck stehender Behälter und Behälterkombinationen**  
von Dir. u. Prof. Dr. Hans-Jürgen Heinrich

Nr. 76/November 1980

**Deformationsverhalten von Rein- und Reinstaluminium sowie Cu 99,9 und St 37 bei Biegewechselbeanspruchung im Rasterelektronenmikroskop**  
von Dr.-Ing. Dieter Klaffke und Prof. Dr.-Ing. Wolfgang-Werner Maennig

Nr. 77/April 1981

**Untersuchung des Verhaltens von Lagerzementen**  
von Dipl.-Ing. Michael Gierloff und Dr.-Ing. Matthias Maultzsch

Nr. 78/September 1981

**Dynamische Wechselwirkung eines Schienen-Schwellensystems mit dem Untergrund**  
von Dr.-Ing. Werner Rucker

Nr. 79/Dezember 1981

**Ein Beitrag zur Untersuchung der wasserstoffbeeinflussten Kaltrißneigung höherfester niedriglegierter Feinkornbaustähle mit dem Implantversuch**  
von Dr.-Ing. Volker Neumann

Nr. 80/Dezember 1981

**Ursachen des Teileinsturzes der Kongreßhalle in Berlin-Tiergarten**  
von Dr.-Ing. Arno Plank, Dr.-Ing. Werner Struck und Dr.-Ing. Manfred Tzschätzsch

Nr. 81/Dezember 1981

**Graphisch-rechnerisches Verfahren zum Erfassen der Zündhäufigkeit zündbarer Stoffe; Anwendung auf Datenmaterial aus dem Bereich der Statistik**  
von Dipl.-Ing. Jürgen Schmidt

Nr. 82/April 1982

**Zur werkstoffmechanischen Beurteilung des Kerbschlagbiegeversuches**  
**Assessment of the mechanical behaviour of materials in the notched bar impact test**  
von Rolf Helms, Hans-Joachim Kühn und Siegmund Ledworuski

Nr. 83/Juli 1982

**Tribologisches Verhalten von thermoplastischen Kunststoffen — Kontaktdeformation, Reibung und Verschleiß, Oberflächenuntersuchungen —**  
von Prof. Dr.-Ing. Horst Czichos und Dr.-Ing. Paul Feinle

Nr. 84/Juli 1982

**Übertragbarkeit der Ergebnisse von Brandprüfungen im Kleinprüfstand (Vergleichsversuche)**  
von Dipl.-Inform. Renate Müller und Dr.-Ing. Reinald Rudolphi

Nr. 85/ISBN 3-88314-231-X/Oktober 1982

**Technische Materialforschung und -prüfung**  
— Entwicklungstendenzen und Rahmenvorschläge für ein EG-Programm „Basic Technological Research“ —  
**Materials Research and Testing**  
— Development Trends and Outline Proposals for a Community Programme “Basic Technological Research“ —  
von Prof. Dr. Horst Czichos

Nr. 86/ISBN 3-88314-232-8/November 1982

**Zur quantitativen Kennzeichnung des Verwitterungsverhaltens von Naturwerksteinen anhand ihrer Gefügemerkmale**  
von Dr.-Ing. Konrad Niessel und Dr. rer. nat. Peter Schimmelwitz

Nr. 87/ISBN 3-88314-240-9/Dezember 1982

**Einfluß baupraktischer Umgebungsbedingungen auf das Korrosionsverhalten von Spannstählen vor dem Injizieren**  
von Dr.-Ing. Bernd Isecke und Dr.-Ing. Wolfgang Stichel

Nr. 88/ISBN 3-88314-254-9/Februar 1983

**Untersuchungen zur Ausbreitung von Longitudinalwellen an Oberflächen bei der Materialprüfung mit Ultraschall**  
von Dr.-Ing. Anton Erhard

Nr. 89/ISBN 3-88314-263-8/April 1983

**Untersuchungen zur Zerfallsfähigkeit von Distickstoffoxid**  
von Dr. rer. nat. Dietrich Conrad und Dr.-Ing. Siegmund Dietlen

Nr. 90/ISBN 3-88314-264-6/April 1983

**Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen**

**Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members**

von Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger und Dipl.-Ing. Jürgen Herter

Nr. 91/ISBN 3-88314-265-4/April 1983

**Dreidimensionale Analyse von unbewehrtem Beton mit nichtlinear-elastischem Materialgesetz**  
von Dr.-Ing. Michael Weber

Nr. 92/ISBN 3-88314-266-2/August 1983

**Ausbreitung von Erschütterungen durch den Boden**  
von Dipl.-Ing. Lutz Auersch

Nr. 93/ISBN 3-88314-283-2/August 1983

**Unterdrückung stick-slip-induzierter Kurvengeräusche schienengebundener Fahrzeuge durch eine physikalisch-chemische Oberflächenbehandlung der Schienen**  
von Dr. rer. nat. Peter Studt

Nr. 94/ISBN 3-88314-284-0/August 1983

**Untersuchungen der Störschwingungen beim Kerbschlagbiegeversuch und deren Abschwächungen**  
von Dr.-Ing. Xian-Quan Dong

Nr. 95/ISBN 3-88314-289-1/August 1983

**Über die Fokussierung des Schallfeldes von Ultraschall-Prüfköpfen mit Fresnelschen Zonenplatten**  
von Dr.-Ing. Manfred Römer

Nr. 96/ISBN 3-88314-296-4/Oktober 1983

**Verbundverhalten zwischen Beton und geripptem Betonstahl sowie sein Einfluß auf inelastische Verformungen biegebeanspruchter Stahlbetonbalken**  
von Dr.-Ing. Heinz Eifler

Nr. 97/ISBN 3-88314-297-2/November 1983

**Typische Bruchflächenbildung thermoplastischer Kunststoffe nach wechselnder mechanischer Beanspruchung**  
von Dipl.-Ing. Gerhard Fuhrmann und Prof. Dr. rer. nat. Wolfram Schwarz

Nr. 98/ISBN 3-88314-312-X/Dezember 1983

**Bestimmung des elastischen Verhaltens von Maschenwaren — Stretch- und Erholungsvermögen —**  
von Dr. rer. nat. Edmund Schnabel

Nr. 99/ISBN 3-88314-317-0/Dezember 1983

**Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen**  
**Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members**  
von Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger und Dipl.-Ing. Jürgen Herter

Nr. 100/ISBN 3-88314-298-0/Januar 1984

**Untersuchungen zur Prüfung von Beton auf Frostwiderstand**  
von Günter Klamrowski und Paul Neustupny

Nr. 101/ISBN 3-88314-327-8/Februar 1984

**Röntgen- und Gammastrahlen Computer-Tomographie**  
von Dr.-Ing. Peter Reimers, Dr. rer. nat. Jürgen Goebels, Dr.-Ing. Heinrich Heidt, Dr.-Ing. Hans-Peter Weise und Dipl.-Phys. Kay Wilding

Nr. 102/ISBN 3-88314-335-9/März 1984

**Weiterentwicklung des hydraulischen Kompensationsverfahrens zur Druckspannungsmessung in Beton**  
von Dr.-Ing. Götz Magiera

Nr. 103/ISBN 3-88314-328-6/März 1984

**Radiographie mit Elektronen aus Metallverstärkerfolien**  
von Dr.-Ing. Dierk Schnitger

Nr. 104/ISBN 3-88314-339-1/April 1984

**Beeinflussung von Betoneigenschaften durch Zusatz von Kunststoffdispersionen**  
von Dr.-Ing. Michael Gierloff

Nr. 105/ISBN 3-88314-345-6/Juni 1984

**Beitrag zum Bremsverhalten energieumwandelnder Aufsetzpuffer in Aufzugsanlagen**  
von Dr.-Ing. Bernd Schulz-Forberg

Nr. 106/ISBN 3-88314-360-X/Oktober 1984

**Setzung von Fundamenten infolge dynamischer Last**  
von Dr.-Ing. Jan Lehnert

Nr. 107/ISBN 3-88314-361-8/Oktober 1984

**Korrosion von Stahlradiatoren**  
von Dr.-Ing. Wolfgang Stichel und Jörg Ehreke

