

# Spannungsrissskorrosion bei Messing

Wolfgang Allertshammer  
Sachverständigenbüro für Schadensanalyse, Wien

## **Zusammenfassung**

Wie bekannt, hat Bauteilversagen durch Spannungsrissskorrosion von Messing in Trinkwasserinstallationen bereits mehrfach großen finanziellen Schaden angerichtet. An einigen Beispielen wird gezeigt, dass Spannungsrissskorrosion unter entsprechend ungünstigen Bedingungen in praktisch jeder Trinkwasserqualität ausgelöst werden kann. Werden jedoch bei Fertigung und Montage hohe und vor allem mehrachsige Zugspannungen vermieden, dann ist das Auftreten von Spannungsrissskorrosion mit hoher Wahrscheinlichkeit zu verhindern. Es sollten daher nur Teile in entspanntem Zustand verwendet werden. Bei hoch sulfathaltigen Wässern sollte die Verwendung von Messing generell vermieden werden.

## **Stichworte**

Spannungsrissskorrosion, Messing, Auslösemedium, Werkstoffzustand, Schadensanalyse

## **Einleitung**

Im Zuge jahrelanger, schadensanalytischer Tätigkeit waren mehrfach auch Schäden an Messingbauteilen aus Trinkwasserinstallationen zu beurteilen. Versagen solche Teile durch Spannungsrissskorrosion, so können durch Wasseraustritt erhebliche Schadenskosten entstehen, die mitunter auch 100.000,- € erreichen. Im Zuge versicherungsrechtlicher Bewertungen ist es erforderlich, den Verursacher festzustellen.

Aus der DIN 50930, Teil 5 [1], ist zu entnehmen, dass Spannungsrissskorrosion nur in Wässern mit nennenswertem Gehalt an Nitrit oder Ammoniak auftritt und dass diese Stoffe im Trinkwasser üblicherweise nicht enthalten sind. In der im Entwurf vorliegenden EN 12502-2 [2] wird ergänzend auf die Möglichkeit von Umwandlungsprozessen verwiesen, bei denen aus Nitrat Nitrit oder Ammoniak entstehen kann. Die Untersuchung mehrerer Schäden hat gezeigt, dass die im Regelwerk angeführten Bedingungen nur in den wenigsten Fällen gegeben waren. In der Fachliteratur und durch eigene Untersuchungen konnten aber mehrfach Hinweise auf andere Auslösemedien gefunden werden [3-12]. Im Folgenden werden die Voraussetzungen, Mechanismen und Erscheinungsbilder dieser Korrosionsart beschrieben und an einigen Beispielen dargestellt.

## **Voraussetzungen für das Entstehen von Spannungsrissskorrosion**

Zur Auslösung von Spannungsrissskorrosion müssen generell drei Bedingungen gleichzeitig erfüllt sein:

- Der Werkstoff muss empfindlich gegen Spannungsrissskorrosion sein
- Es muss ein spezifisches Korrosionsmedium vorliegen
- Im Werkstoff müssen ausreichend hohe Zugspannungen vorhanden sein.

Die Empfindlichkeit des Werkstoffes Messing nimmt mit steigendem Zinkgehalt zu. Für ammoniakalische Prüflösungen ist ein deutlicher Anstieg für Legierungen mit mehr als 15 % Zn

festgestellt worden, wobei in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Messing die gleiche Empfindlichkeit gegeben ist [13]. Damit liegen alle für Trinkwasserinstallationen verwendeten Messinglegierungen in diesem empfindlicheren Bereich. Rissbildung kann nur erfolgen, wenn eine kritische Grenzspannung überschritten wird. In der Literatur wurde für CuZn30 in ammoniakalischer Lösung ein Wert von 10 N/mm<sup>2</sup> gefunden [14]. Da die Empfindlichkeit von Messing gegenüber Ammoniak sehr hoch ist und solche Prüflösungen extreme Ammoniakkonzentrationen haben, erscheint dieser Wert für eine Risikoabschätzung in Trinkwasserinstallationen allerdings wenig aussagefähig.

Mediumsseitig wird die Auslösung von Spannungsrisskorrosion in Trinkwasser vor allem von Nitrat-, Nitrit- und Sulfationen gefördert [3,4,5,7,12]. Auch unter Einwirkung von Natriumchlorid kann bei gleichzeitig auftretender Entzinkung Spannungsrisskorrosion in CuZn39 (Ms58) ausgelöst werden [6]. Die Mehrzahl der Ergebnisse wurde in Laborversuchen erhalten, die nach der slow strain-rate Technik, also einer Zugbelastung mit sehr langsamer und konstanter Dehngeschwindigkeit durchgeführt worden sind. Die eingestellten Dehnraten lagen dabei zwischen  $1,5 \times 10^{-5}$ /sek und  $2,0 \times 10^{-3}$ /sek. In derartigen Versuchen konnte auch festgestellt werden, dass geringste Zusätze anderer Ionen, zum Beispiel Citrat, stimulierend auf die Rissbildung wirken können [3]. Besonders bemerkenswert erscheint jedoch, dass es mehreren Autoren gelungen ist, Spannungsrisskorrosion an Messing in deionisiertem Wasser auszulösen [8-10]. Dieses spezielle Verhalten in Wasser oder auch alle vorgenannten Auslösefaktoren waren prinzipiell in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Messing gleichermaßen festzustellen.

Die Auslösung von Spannungsrisskorrosion ist zusätzlich wesentlich vom sich einstellenden freien Korrosionspotential abhängig [14]. Potentialabhängig bilden sich an Messing Deckschichten aus Cu<sub>2</sub>O oder CuO. Sowohl nach den Ergebnissen von Laborversuchen, als auch aus der Auswertung von Schadensfällen erscheint die Spannungsrisskorrosionsempfindlichkeit bei CuO-Deckschichten höher, da bei Schäden auch meist dunkle bis mattschwarze CuO-Beläge festgestellt werden. Als korrosionsfördernd wurde auch der Gehalt von Cu<sup>++</sup> Ionen in der Lösung erkannt [4,14]. Die Wirkung beruht darauf, dass dadurch das freie Korrosionspotential in die anodische Richtung verschoben wird.

Die Rissbildung kann trans- oder interkristallin erfolgen. Sie kann von vielen Parametern des Werkstoffs beeinflusst werden, weshalb es nicht verwundert, dass auch in der Literatur divergierende Angaben gemacht werden [14]. Nach eigenen Erfahrungen verläuft die Rissbildung in Trinkwasserinstallationen unabhängig von Legierung und Herstellungsart überwiegend transkristallin.

Die zur Ausbildung von Spannungsrisskorrosion im Bauteil erforderlichen Zugspannungen können auf sehr unterschiedliche Art verursacht werden. Ausschlaggebend ist dabei die örtlich wirksame Summe aller auftretenden Spannungsanteile. Sie kann sich zusammensetzen aus der Beanspruchung durch den Wasserdruck, thermischen Dehnungen und Dehnungsbehinderungen, Zwängspannungen, Anzugsmomenten und Schraubspannungen, gussbedingten und zerspanungsbedingten Fertigungseigenstressungen etc. Zusätzlich müssen Spannungserhöhungen durch Kerbfaktoren wie Gewinderillen oder Gussfehler berücksichtigt werden. Aus Literaturdaten und eigenen Erfahrungen folgt, dass das Schadensrisiko vor allem durch die Vermeidung herstellungsbedingter Eigenstressungen wesentlich reduziert werden kann [13-16]. Es sollten daher ausschließlich Teile in entspanntem Zustand verwendet werden. Dabei werden je nach Legierung und Verarbeitung Härtewerte zwischen 80 und 120 HV erreicht. Bei Auslagerungsversuchen von Gewindeverbindungen aus CuZn39Pb3 in Ammoniak konnte auch bei hohen Anzugsmomenten keine Spannungsrisskorrosion ausgelöst werden, wenn die Härtewerte 115 HBW<sub>2,5/62,5</sub> nicht überstiegen [16]. Im kaltgezogenen Lieferzustand können hingegen auch Härten von 200 HV auftreten.

Die große Anzahl der genannten Einflussfaktoren, von denen hier bewusst nur wesentlich erscheinende angeführt wurden, macht bereits deutlich, dass für die Analyse derartiger Schäden möglichst alle schadensrelevanten Daten gesammelt werden sollten. Die Praxis sieht aber vielfach so aus, dass erst nach einer eiligen Reparatur des Schadens an die versicherungsrechtliche Abwicklung gedacht wird und dann steht lediglich ein gebrochenes Teil für die Untersuchung zur Verfügung. In den meisten Fällen konnte aber auch unter solch ungünstigen Bedingungen eine Schadensursache ermittelt werden, wie an den folgenden Beispielen gezeigt wird.

### Fallbeispiel 1: Montagespannungen

Ein Absperrventil aus Kokillenguss, G-CuZn39, ist etwa ein halbes Jahr nach dem Einbau im ausgangsseitigen Gewinde quer durchgerissen. Die Rissbildung ist vom Gewindegrund ausgegangen und zeigt einen spröden Bruch mit nur geringen, hell- bis dunkelbraunen Belägen. Im Rasterelektronenmikroskop ist das typische, gefiedert erscheinende Spaltbruchbild zu beobachten. Der Restbruch beträgt nur 1 bis 2 % der Bruchfläche. Die braunen Beläge, die nur beim Bruchausgang ausgebildet sind, zeigen, dass der Riss im ersten wasserberührten Gewindegang hinter der Schraubverbindung entstanden ist, siehe Abbildung 1.

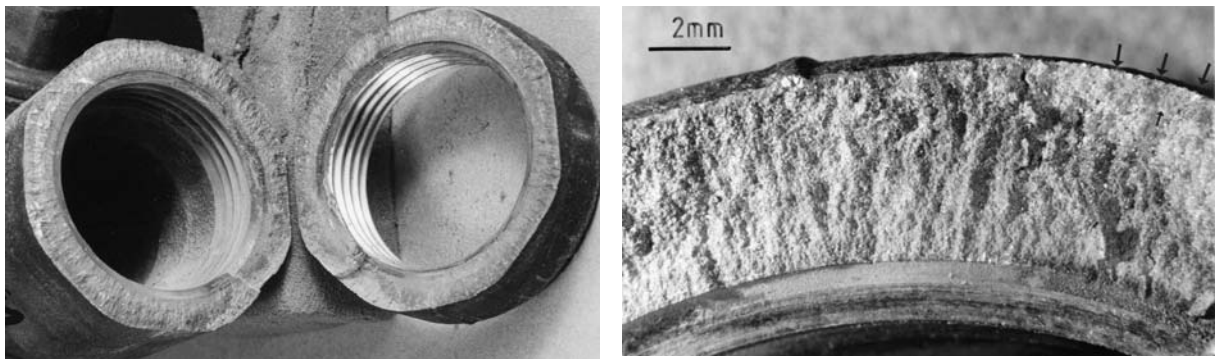


Abbildung 1: Bruchflächen des Absperrventils, geringer Restbruch, siehe Pfeile rechts oben

Die metallographische Untersuchung ließ ein einwandfreies Gussgefüge aus  $\alpha+\beta$  Messing erkennen. Die oberflächennahen Gefügebereiche zeigten keinerlei Kaltverformung durch die spanabhebende Bearbeitung und die Härte lag bei 105 HV2. Ein Korrosionsangriff war an der Innenseite nicht zu erkennen, siehe Abbildung 2. Die Wasseranalyse (siehe Tabelle 1) ist unauffällig, Eisen, Mangan, Ammonium und Nitrit waren unter der Nachweisgrenze.

Tabelle 1: Analyse des Trinkwassers

Leitfähigkeit	pH	Härte ges.	Karbonathärte	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	Cl <sup>-</sup> [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2--</sup> [mg/l]	K <sub>S4,3</sub> [mmol/l]
550 µS/cm	7,9	14,4	14,4	4,1	3,1	21,1	5,68

Ein wesentlicher Hinweis auf die Verursachung konnte schließlich in Verformungsspuren gefunden werden, die an den Gewindeflanken des abgebrochenen Gewindeteiles festzustellen waren. Im Längsschliff waren Eindrucksuren zu erkennen, deren Belastungsrichtung der rissauslösenden entspricht und die von der Bruchstelle weg mit jedem Gewindegang tiefergehend ausfielen, siehe Abbildung 2. Aufgrund des Verdachtes einer Überdehnung und Aufweitung im Gewinde wurden die Teile bereits vor dem Trennen genau vermessen und mit einem baugleichen Neuteil verglichen. Am abgebrochenen Teil konnte ein um etwa 0,3 mm größerer Außen- und Innendurchmesser ermittelt werden, als an einem baugleichen Neuteil. Der Schaden ist somit durch unzulässig hohe Montagespannungen ausgelöst worden.

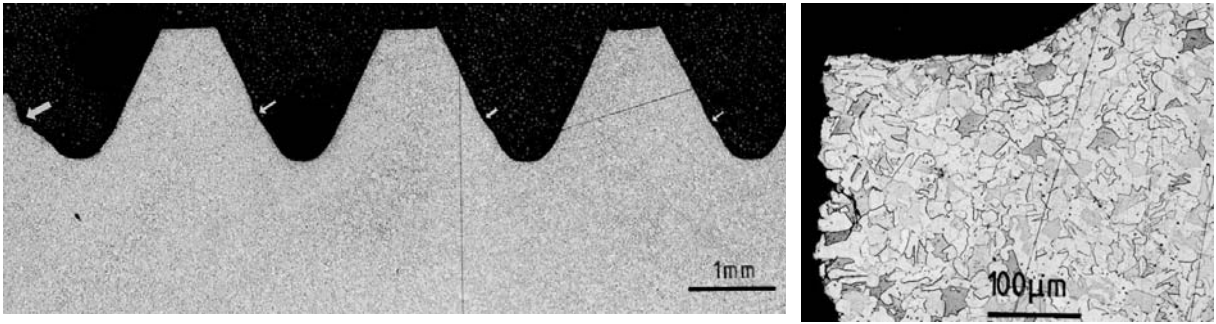


Abbildung 2: Metallographischer Längsschliff, links Quetschspuren im Gewinde, rechts Rissausgangsbereich im Gewindegrund,  $\alpha+\beta$ -Gussmessing mit verformungsarmer Bearbeitung

### Fallbeispiel 2: Konstruktiver Mangel

An einem bestimmten Typ einer Waschtischarmatur sind im Anschlussbereich mehrfach Schäden durch Rissbildung aufgetreten. Die Schäden waren immer an derselben Stelle und konnten in unterschiedlichsten Installationen und mit sehr verschiedenen Wasserqualitäten meist 2 bis 3 Jahre nach dem Einbau festgestellt werden. Die Rissbildung ist immer innenseitig von einer scharfen Kerbe am Ende einer Sacklochbohrung ausgegangen. Da genau an dieser Stelle außenseitig eine Nut für die Aufnahme eines O-Ringes eingedreht war und zusätzlich exzentrisch gebohrt wurde, war an der Bruchstelle eine Wanddicke von 0,75 bis 1,3 mm vorhanden, siehe Abbildungen 3 und 4. Durch die innen- und außenseitig vorhandene, scharfe Kerbe war beim verwendungsgemäß vorgesehenen Verschrauben der Armaturenteile mit einer hohen Spannungskonzentration zu rechnen. Zusätzlich war ein Risiko dadurch gegeben, dass die extreme Querschnittsverminderung von der Außenseite nicht sichtbar war und mit dem Festziehen von Gewindeverbindungen hinter der kritischen Stelle auch diese noch weiter belastet wurde.



Abbildung 3: Bruchstelle im Bereich eines O-Ring-Sitzes, rechts 2. Bruchhälfte

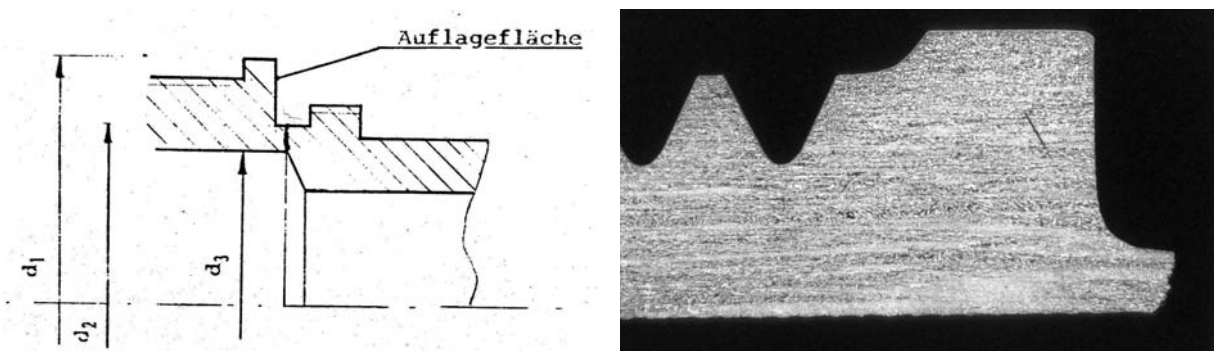


Abbildung 4: Skizze und metallographischer Längsschliff des linken Teiles

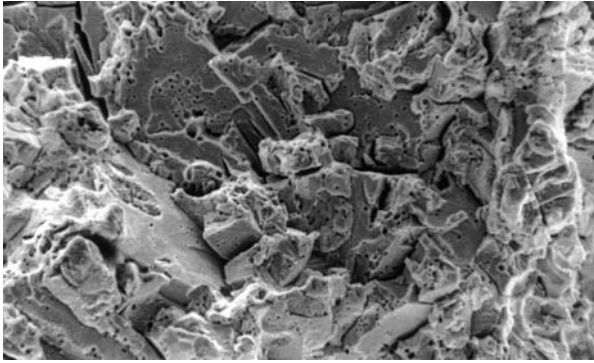


Abbildung 5: transkristalline Bruchfläche im Rasterelektronenmikroskop

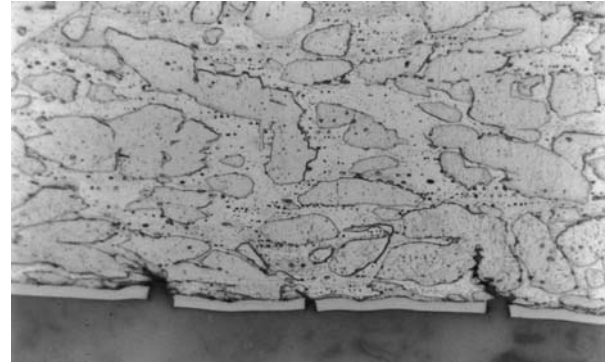


Abbildung 6: Gefüge des  $\alpha+\beta$ -Messings; durch Überdehnung gerissene Chromschicht

Im Rasterelektronenmikroskop war ein transkristalliner Spaltbruch mit den üblichen Fiederungsmerkmalen von Spannungsrissskorrosion festzustellen, siehe Abbildung 5. Im Bereich der Innenoberfläche des Teiles waren keinerlei Korrosionserscheinungen ausgebildet. Die plastische Deformation des Bruchquerschnittes war bereits an der Außenseite durch das Einreißen der relativ spröden Verchromungsschicht erkennbar, siehe Abbildung 6. Das verwendete Stangenmessing des Typs CuZn39Pb2 lag in entspanntem Zustand vor. Die starke Kerbwirkung und der dadurch bedingte, hoch mehrachsige Zugspannungszustand ermöglichen in so gut wie jedem Trinkwasser die Auslösung von Spannungsrissskorrosion.

### Fallbeispiel 3: Bearbeitungseigenstressungen

Nach etwa halbjähriger Einbauzeit ist eine Messingmuffe längs durchgerissen. Das Teil wurde untersucht und in einem Gutachten das Auftreten von Spannungsrissskorrosion festgestellt, siehe Abbildung 7. Auf entsprechende Ursachenforschung wurde verzichtet. Erst bei einer nachfolgenden, gerichtlichen Auseinandersetzung sollte die Verursachung geklärt werden, da war das Teil jedoch bereits verschrottet und eine exakte Klärung daher nicht mehr möglich. Auf Wunsch des Gerichtes sollte nun an einem absolut baugleichen Teil aus derselben Lieferung festgestellt werden, ob zumindest ein gegenüber Spannungsrissskorrosion empfindlicher Zustand vorliegt.

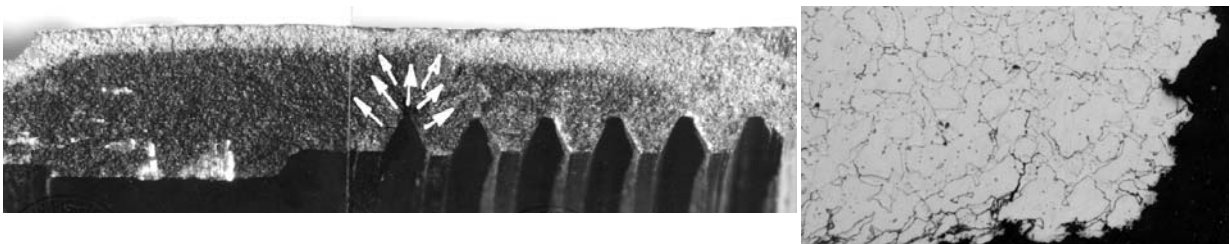


Abbildung 7: Bruchfläche und Querschliff des Schadensteiles aus einem Gutachten

Aus dem Vergleich mit der Bilddokumentation des Schadensteiles war zu erkennen, dass Schadens- und Vergleichsteil generell in jedem Fertigungsmerkmal identisch waren und in-nenseitig raue und verschmierte Drehriefen aufwiesen, siehe Abbildung 8. Genau in diesem Bereich ist die Rissbildung des Schadensteiles ausgegangen. Die Muffe wurde daher einem modifizierten Spannungsrissskorrosionsversuch entsprechend DIN 50916 entsprechend [17] ausgesetzt: Die Probe wurde nur 5 Stunden über einer 5 %-igen Ammoniaklösung ausgelagert und danach metallographisch untersucht. Da nur ein Versuchsobjekt zur Verfügung stand, durften auf keinen Fall Spuren durch einen zu intensiven Korrosionsangriff vernichtet werden.

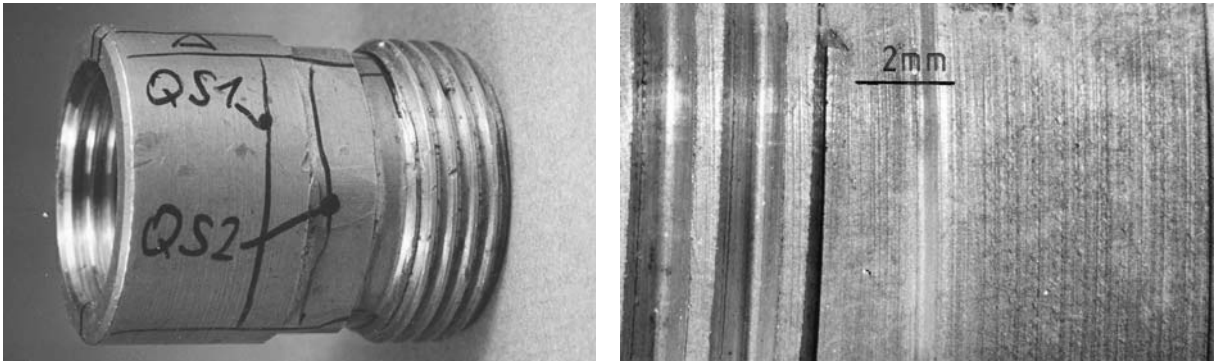


Abbildung 8: Vergleichsteil mit verschmierten Drehriefen an der Innenoberfläche (rechts)

Schadens- und Untersuchungsteil waren aus  $\alpha+\beta$ -Stangenmessing des Typs CuZn39 in entspanntem Zustand und mit gleichartiger Gefügeausbildung gefertigt. Bei der Untersuchung des Vergleichsteiles wurde folgendes beobachtet: An der innenseitigen, gedrehten Oberfläche, also dort, wo der Bruchausgangsbereich lag, war eine merkliche plastische Deformation in Form einer länglichen Streckung der Kornstruktur in Bearbeitungsrichtung zu erkennen, siehe Abbildung 9. Hier konnten mehrfach kleine Mikroanrisse mit dem typischen Erscheinungsbild von Spannungsrissskorrosion beobachtet werden. Sie treten üblicherweise in Bereichen der stärksten Kaltverformung parallel zur Kaltverformungsrichtung auf und reichen nur über ein bis zwei Körner tief. An der Außenoberfläche war weder Kaltverformung, noch Rissbildung zu erkennen. Durch den Korrosionstest konnte daher gezeigt werden, dass der Werkstoff des Vergleichsteiles in den stark kaltverformten Bereichen sehr empfindlich gegenüber Spannungsrissskorrosion reagiert. Bei der ebenfalls vorgenommenen Härteprüfung wurde im Inneren des Teiles eine Härte von etwa 120 – 140 HV<sub>0,5</sub> ermittelt, während die kaltverformten Bereiche Härtewerte bis 190 HV<sub>0,5</sub> aufwiesen. Durch die Korrosionsbelastung im Versuch konnte gewissermaßen das selten zu beobachtende Anfangsstadium eines Schädigungsvorganges gezeigt werden.

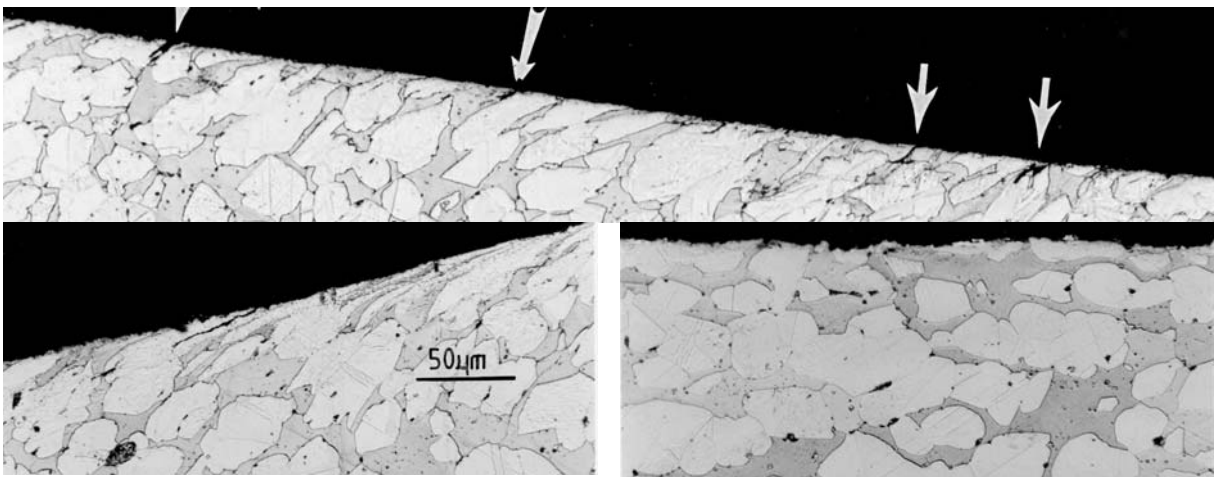


Abbildung 9: Gefügeausbildung des Vergleichsteiles nach der Auslagerung über einer 5 %-igen Ammoniaklösung, außenseitig keine Kaltverformung und keine Risse (siehe Teilbild rechts)

Abschließend konnte anhand der erhaltenen Bilddokumentation des ursprünglichen Schadensteiles gezeigt werden, dass auch dort Bearbeitungseigenstressungen in einem mindestens gleich hohen Maße eingebracht worden sind und die Risse des Schadensteiles ebenfalls entlang der oberflächlichen Verformungsspuren ausgegangen sind, siehe Abbildung 7 rechts unten.

#### Fallbeispiel 4: ungeeigneter Gefügestand

An Armaturenexzentern sind an verschiedenen Einbauorten von der Innenseite ausgehende, meist quer verlaufende Risse festgestellt worden. Sie befanden sich immer im Gewindebereich des Armaturenanschlusses. Beläge und Deckschichten an den Innenoberflächen waren bei mehreren Teilen unauffällig und bestanden aus Legierungs- und Wasserbegleitelementen. Weiß-gelbe, phosphathaltige Deckschichten wurden ebenso beobachtet, wie galvanisch vernickelte Oberflächen. An Teilen mit braun oxidierten Oberflächen wurde eine gleichartige Ausbildung von Rissen festgestellt, siehe Abbildung 10. Die Drehbearbeitung war meist ruppig und riefig. Neben dem zum Schaden führenden Hauptriss waren unterschiedlich weit entfernt Nebenrisse ausgebildet, deren Ausmaß meist erst in der metallographischen Untersuchung erkannt wurde. In manchen Teilen waren sie zwischen dem 5. und 10. Gewindegang vorhanden. An der teilweise nicht durchgehenden Bearbeitung und der Makrogefügeausbildung war zu erkennen, dass die Teile durch Warmpressen mit bereits geschmiedeter Bohrung hergestellt worden sind.

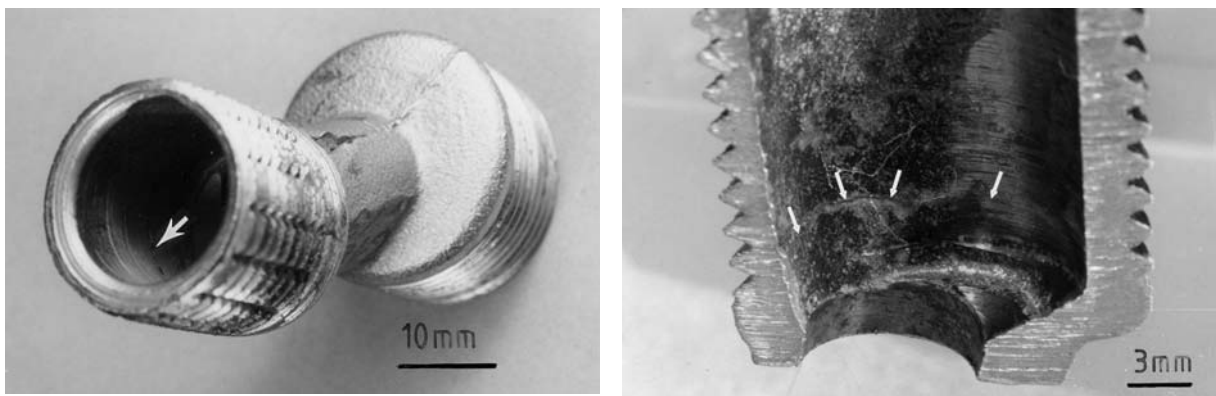


Abbildung 10: Risse in Armaturenexzentern; Innenoberfläche teils geschmiedet, teils gedreht

Die Makrostruktur des  $\alpha+\beta$ -Messinggefüges war meist längs orientiert. In einem überwiegend etwas groben  $\beta$ -Korn war  $\alpha$ -Messing sehr feinkörnig ausgeschieden. Neben globularem Korn mit Glühzwillingen war in manchen Bereichen ein feinnadeliges Gefüge mit martensitähnlicher Struktur zu finden, und zwar am häufigsten am äußeren Ende des Teiles, siehe Abbildung 11. Die Risse waren durchwegs mehrfach verästelt und zeigten im Rasterelektronenmikroskop das typisch fiedrige, transkristalline Bruchbild.

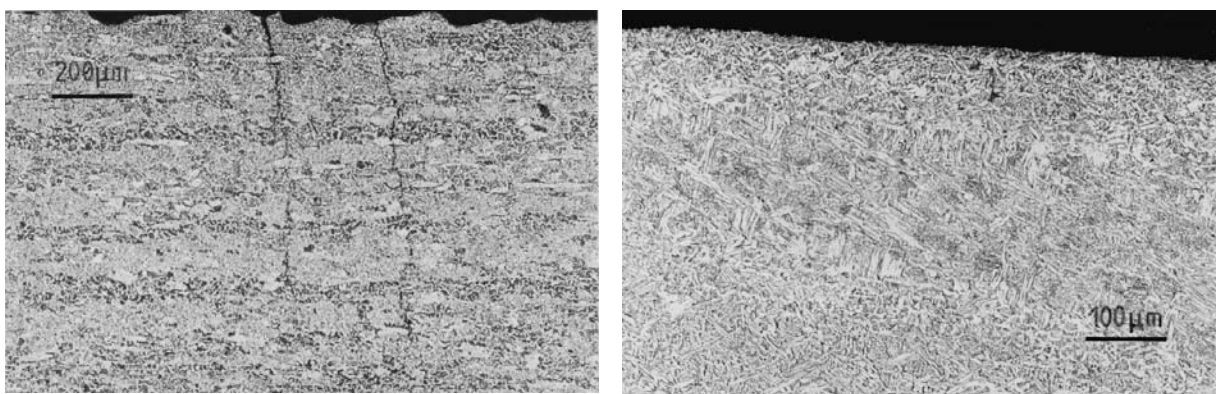


Abbildung 11: Gefüge des  $\alpha+\beta$ -Pressmessings; links im Anrissbereich mit grober Drehbearbeitung, rechts nadeliges Gefüge am Gewindeende

Im Bereich der Rissbildung wurde eine Härte von 140 bis 170 HV 0,5 ermittelt. In bearbeiteten Randzonen mit Kaltverformung stiegen die Werte auf 157 bis 198 HV 0,5, im Mittelteil des Exzenters wurden hingegen 119 bis 126 HV 0,5 gemessen. Nicht zu allen Teilen konnten



Wasseranalysen erhalten werden; in den meisten Fällen handelte es sich um mineralstoffarme Quellwässer mit geringen Gehalten an Chlorid, Sulfat und Nitrat. Stellvertretend ist in Tabelle 2 eine Analyse wiedergegeben, bei der zusätzlich auch eine Phosphatdosierung eingesetzt war. Mangan, Karbonat und Nitrit waren nicht nachweisbar und die Karbonat- gleich der Gesamthärte.

Tabelle 2: Analyse des Trinkwassers

Leitfähigkeit	pH	Karbonat härte	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	Cl <sup>-</sup> [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2--</sup> [mg/l]	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [mg/l]
475 µS/cm	7,58	13,19	3,13	3,87	12,04	292,9	0,26

Art und Lage der Rissbildung und die ungewöhnlich hohe Härte lassen darauf schließen, dass gerade in den dünnwandig geschmiedeten Endstücken der Exzenter fertigungsbedingt Eigenspannungen verblieben sind. Die feinnadelige Gefügebildung ist bei Messing des Typs CuZn39Pb2 unüblich und in der Literatur nicht beschrieben. Aufgrund des mehrfachen Auftretens unter unterschiedlichen Deckschichten und verschiedenen Wasserqualitäten konnte nur der ungünstige Eigenspannungszustand schadensauslösend gewesen sein. Gegen eine generelle Überbelastung im Einbau sprach die in einem weiten Bereich aufgetretene Rissbildung.

#### Fallbeispiel 5: Spannungsrisskorrosion mit Entzinkung

Nach etwa einjähriger Betriebszeit ist der an einem Absperrventil seitlich angebrachte Verschlussstopfen aus Messing CuZn39Pb2 gebrochen. Aus deutlichen Abdruckspuren eines Schraubenschlüssels war zu schließen, dass die lediglich zum Abdichten mit einem O-Ring vorgesehene Gewindeverbindung relativ fest angezogen worden war. Der Bruch ist von der Innenseite im Bereich des O-Ringes entstanden, siehe Abbildung 12. Nur der Bereich der Austrittsseite des Ventils, wo auch der gebrochene Verschlussstopfen montiert war, wies flächig und muldig ausgebildete Entzinkung auf. Dies war erst nach dem Abbeizen der teils lehmgelben und teils hellgrünen Beläge zu erkennen.

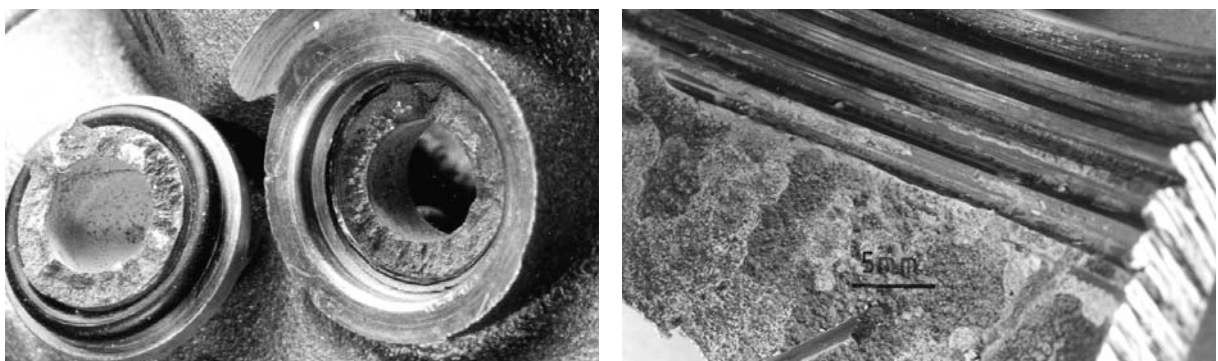


Abbildung 12: links Bruchflächen des Verschlussstopfens; rechts hellgrüne Beläge an der Austrittsseite des Ventils

Das globulare Gefüge des Stopfens entsprach entspanntem  $\alpha+\beta$ -Messing. An der wasserberührten Innenseite war flächig und muldig das  $\beta$ -Korn durch Entzinkung herausgelöst worden. Die Rissbildung ist erkennbar in starker Wechselwirkung mit der Entzinkung entstanden, siehe Bild 13. Während der Hauptriss vollständig entzinkt war, konnte in Nebenrissen auch der typische, transkristalline Verlauf von Spannungsrisskorrosion beobachtet werden. Die Ursache für das Auftreten von Entzinkung in einem weichen und chloridfreien Quellwasser war nicht ohne weiteres ersichtlich (siehe separater Vortrag über Entzinkung). Aus den voluminö-



sen Belägen konnten aber filmartige Beläge extrahiert werden, die im FTIR- Infrarotmikroskop als extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) aus einem Biofilm identifiziert werden konnten [18].

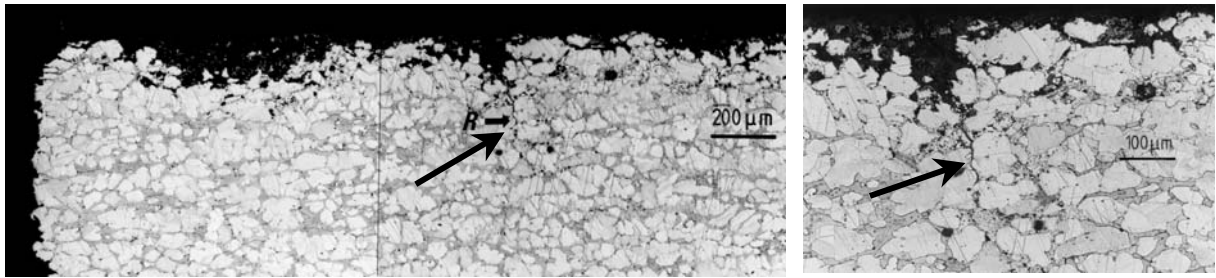


Abbildung 13: Längsschliff durch den Bruchausgang an der Innenseite mit bevorzugter Entzinkung des  $\beta$ -Korns und Nebenrissbildung R (siehe Pfeile); links ist die Bruchfläche

Der Schaden wurde primär sicher durch die völlig unnötige Überbeanspruchung des Verschlussstopfens ausgelöst. Die aufgetretene Entzinkung hat aber die Auslösung von Spannungsrissskorrosion wesentlich gefördert, wie dies auch in [6] nachgewiesen wurde. Dabei wirkt vor allem auch die Potentialverschiebung durch den hohen Gehalt an Kupferionen. Der Grund für das Auftreten der Entzinkung konnte nicht eindeutig geklärt werden. Es ist jedoch als wahrscheinlich anzusehen, dass der vorhandene Biofilm dazu wesentlich beigetragen hat.

#### Fallbeispiel 6: sulfathaltiges Leitungswasser

Schraubfittings, die zum Verbinden von Rohren aus Polyäthylen verwendet wurden, haben innerhalb weniger Monate in der gesamten Installation eines Einfamilienhauses durch Rissbildung versagt. Die Gussteile waren aus einem  $\alpha$ -Sondermessing des Typs CuZn32 Pb2Si und wärmebehandelt. Die Rissbildung erfolgte immer von der einwandfrei gedrehten Innenoberfläche unterhalb der konischen Dichtfläche längs und quer, siehe Abbildungen 14 und 15. Die Innenoberflächen waren außerhalb der Anrissbereiche weitgehend frei von Korrosionserscheinungen. Auffällig war die Wasseranalyse des hier verwendeten Quellwassers, die in Tabelle 3 wiedergegeben ist.

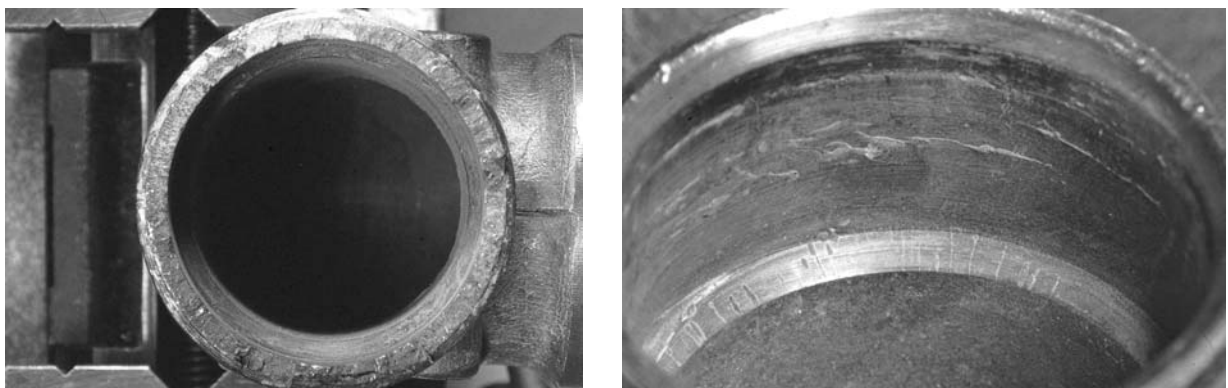


Abbildung 14: von der verformungsarm gedrehten Innenoberfläche ausgehende Rissbildung in Schraubfittings aus  $\alpha$ -Sondermessingguss des Typs CuZn32 Pb2Si

Tabelle 3: Analyse des Trinkwassers

Leitfähigkeit	pH	Nichtkarbonat- härte	Karbonat- härte	Ca <sup>2+</sup> [mg/l]	Cl <sup>-</sup> [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]	Mg <sup>2+</sup> [mg/l]
735 $\mu$ S/cm	8,01	19,09	6,13	131,4	n.n.	300	29,6

Literaturhinweisen ist zu entnehmen, dass Spannungsrissskorrosion durch Sulfationen ausgelöst werden kann [3,4,5,7]. Um dies an den konkreten Bauteilen nachzuvollziehen, wurden Auslagerungsversuche an einem vorschriftsmäßig installierten Rohrsystem in einer 10 %-igen Natriumsulfatlösung vorgenommen. Unterschiedliche Dimensionen wurden vorschriftsmäßig und mit gewaltsam überzogenen Verbindungen vorgenommen. Die mit deionisiertem Wasser angesetzte Lösung wurde täglich mit Luft durchspült, um einen gewissen Sauerstoffgehalt zu erhalten. An den überzogenen Verbindungen konnten bereits nach 1080 Stunden Mikrorisse nachgewiesen werden, die in ihrer Struktur und Lage exakt dem Erscheinungsbild der Schadensteile glichen, siehe Abbildung 15 rechts [12]. Nach 3024 Stunden konnten auch an Teilen, die mit normalem Drehmoment montiert waren, Risse festgestellt werden. Der Schaden ist somit wesentlich durch das extrem sulfatreiche Leitungswasser ausgelöst worden.

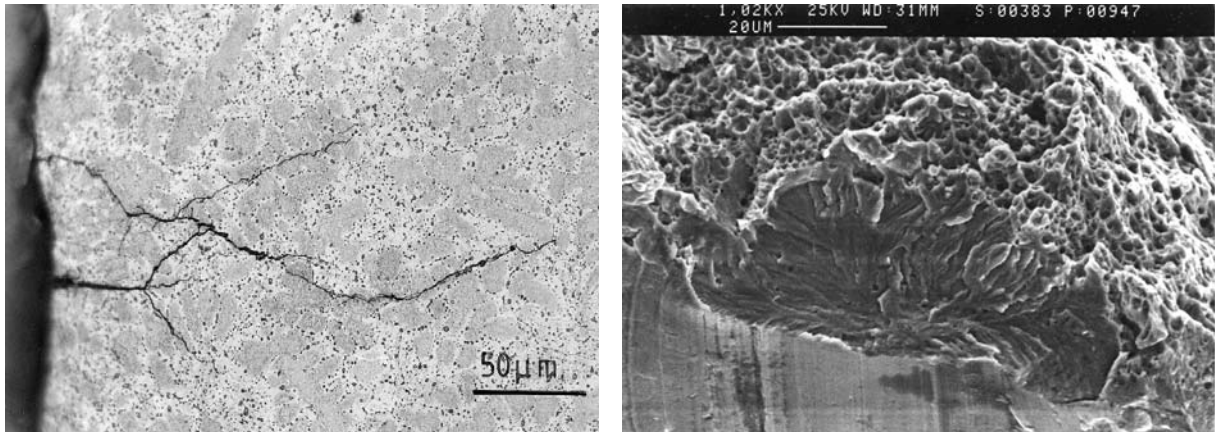


Abbildung 15: links Gefüge und Rissbildung im Gussmessing, rechts im Simulationsversuch nach 1080 h entstandener Mikroriss nach dem Aufbrechen

## Diskussion

Gerade in Zusammenhang mit Schäden, die an Trinkwasserinstallationen entstanden sind, wurde verschiedentlich Messing als ungeeigneter Werkstoff bezeichnet. Wer sich über einen längeren Zeitraum mit der Untersuchung solcher Schäden befasst, wird aber feststellen, dass Schäden an beinahe allen verwendeten Werkstoffen auftreten. Teile aus Messing werden seit Jahrzehnten in großer Stückzahl in Installationen eingebaut. Bei Vorliegen eines prinzipiellen Mangels wären Schäden daher weit umfangreicher aufgetreten, was sicher eine Reaktion des Marktes zur Folge gehabt hätte. An einigen Beispielen konnte gezeigt werden, dass Schäden praktisch immer nur unter besonderen Bedingungen auftreten, und deren Eintritt durch entsprechende qualitätssichernde Maßnahmen hätten vermieden werden können.

Von wenigen Ausnahmen, wie Beispiel 6, abgesehen, ist das Auftreten unzulässig hoher Zugspannungen das wesentlich auslösende Element. Nach persönlichen Erfahrungen ist neben der Höhe der Spannungen auch ihre Mehrachsigkeit wesentlich. Sie steigt mit dem Grad der Kaltverformung und wird auch durch Kerbwirkung und innere Gefügespannungen erhöht. In Fachkreisen wurde bereits mehrfach empfohlen, Zugeigenspannungen durch ein Entspannungsglühen nach der letzten spanabhebenden Bearbeitung vorzunehmen [13-16]. Damit werden gerade die immer mehrachsigen Fertigungseigenspannungen abgebaut. Bei einer nachfolgenden Belastung im Einsatz kommt es bereits beim Erreichen der einachsigen Dehngrenze zu Fließvorgängen und Spannungen werden dadurch abgebaut. An Schraubverbindungen durchgeführte Versuche haben diesen Zusammenhang bestätigt [16]. Bei Auslagerungsversuchen mit Ammoniak konnte an den geglühten Teilen keine Rissbildung beobachtet werden, und zwar selbst dann nicht, wenn die Verbindung bewusst überzogen worden ist. Es ist aber festzuhalten, dass das Risiko damit nur vermindert und nicht beseitigt ist. Bei entsprechender Belastung können sich ja erneut mehrachsige Spannungszustände ausbilden.

## Schlussfolgerungen

Aus der Untersuchung zahlreicher Schadensfälle und Literaturangaben folgt klar, dass Spannungsrisskorrosion bei Messing unter ungünstigen Bedingungen in praktisch jedem Leitungswasser ausgelöst werden kann. An einigen Beispielen konnte gezeigt werden, dass Schäden im Prinzip aber immer vermeidbar sind, wenn bei Herstellung und Verarbeitung der Teile hohe Härtewerte und hohe Zugspannungen vermieden werden. Die Verwendung von Messing in Trinkwässern mit hohem Sulfatgehalt sollte generell vermieden werden. Es wird daher angeregt, diesen Hinweis in das vorhandene Normenwerk aufzunehmen.

## Literatur

- [1] DIN 50930, Teil 5, Korrosion der Metalle, Korrosion metallischer Werkstoffe im Innern von Rohrleitungen, Behältern und Apparaten bei Korrosionsbelastung durch Wasser, Beurteilung Korrosionswahrscheinlichkeit von Kupfer und Kupferwerkstoffen. (1993)
- [2] Entwurf prEN 12502-2 Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe – Korrosionswahrscheinlichkeit in Wasserleitungssystemen – Teil 2: Übersicht über die Einflussfaktoren für Kupfer und Kupferlegierungen (2001)
- [3] S. Torchio, Corrosion Science, Vol. 32, Nr. 12, 1377-1390 (1991)
- [4] S. Torchio, Corrosion Science, Vol. 26, Nr. 2, 133-151 (1986)
- [5] M.G. Alvarez, M. Giordano, C. Manfredi, J.R. Galvele, Corrosion, vol. 46, Nr. 9, 717-726 (1990)
- [6] W. Schwenk, Werkstoffe und Korrosion 47, 78-82 (1996)
- [7] A. Kawashima, A.K. Agrawal, R.W. Staehle, stress corrosion cracking – the slow strain-rate technique, ASTM STP 665, 266-278 (1977)
- [8] M.B. Hintz, L.J. Nettleton, L.A. Heldt, Metallurgical Transactions A, vol 16A, 971-978 (1985)
- [9] S. S. Birley, d. Tromans, Metallurgical Transactions A, vol 12A, 1215-1222 (1981)
- [10] R.N.Parkins, C.M. Rangel, J. Yu, Metallurgical Transactions A, vol 16A, 1671-1681 (1985)
- [11] J. Rückert, Werkstoffe und Korrosion 47, 71-77 (1996)
- [12] W. Allertshammer, Werkstoffe und Korrosion 46, 539-544 (1995)
- [13] E. Kunze (Hrsg.), Korrosion und Korrosionsschutz, Wiley-VCH, 1196-1200 (2001)
- [14] E. Wendler-Kalsch, H. Gräfen, Korrosionsschadenskunde, Springer, VDI, (1998)
- [15] C.-L. Kruse, Sanitär+Heizungstechnik 9, 56-61 (2001)
- [16] B.-C. Hesse, Diplomarbeit an der FH Dortmund (1999)
- [17] H. Sick, Werkstoffe und Korrosion 38, 356-358 (1987)
- [18] J. Schmitt, H.-C. Flemming, Int. Biodeterioration and Biodegradation 41(1998): p. 1-11.