

Interner Bericht

DESY M-93-04

Juni 1993

## **Korrosionsursachen und Korrosionsverhinderung in Kupferkühlleitungen im LINAC II**

von

**Horst Poggensee**

**Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Hamburg**

Eigentum der	DESY	Bibliothek
Property of		library
Zugang:	19. JULI 1993	
Accession:		
Leihfrist:	7	to 6
Loan period:		days

**DESY behält alle Rechte für den Fall der Schutzrechtserteilung und für die wirtschaftliche  
Verwertung der in diesem Bericht enthaltenen Informationen vor.**

**DESY reserves all rights for commercial use of information included in this report, especially in  
case of filing application for or grant of patents.**

**“Die Verantwortung für den Inhalt dieses  
Internen Berichtes liegt ausschließlich beim Verfasser”**

Korrosionsursachen und Korrosionsver-  
hinderung in Kupferkühlleitungen im  
LINAC II

Horst Poggensee, MIN  
Hamburg den 28.6.93

Die ständig zunehmenden Leckagen an den Kupferkühlleitungen im LINAC II waren der Anlaß, die Korrosionsursachen genauer zu untersuchen. Weitere Korrosion sollte möglichst verhindert werden. Andere Institute hatten in der Vergangenheit an ähnlichen Anlagen gleiche Korrosionsprobleme. Untersuchungen von CERN, Naval Research Laboratory, Washington und Schöler und Euteneuer, Gutenberg-Universität, Mainz haben ergeben, daß Kupferkorrosion in entionisiertem Wasser immer durch Sauerstoff und Kohlensäure ausgelöst wird. Kupferkorrosion läßt sich verhindern, wenn dem entionisierten Wasser der Sauerstoff entzogen wird.

Messungen an den LINAC II-Pumpständen ergaben anfangs sehr hohe Sauerstoffanteile; ca.3 bis 6 ppm O<sub>2</sub>. Auch Kohlensäure ist vorhanden: ca.20 bis 30 ppm.

Die ungünstige Anordnung der Ionentauscher sorgte in der Vergangenheit für eine gute Anreicherung des Kühlwassers mit Luft. Ca.2 bis 3 l/min Kühlwasser flossen ständig über einen Bypass durch die an der Decke hängenden 2-Bett-Ionentauscheranlagen. Von dort lief das Wasser durch kurze Schläuche in die darunter montierten offenen Ausgleichsbehälter. Durch den freien Fall reicherte sich das Wasser immer wieder mit Luft an. Mit längeren Schläuchen von den Ionentauschern in die Ausgleichsbehälter wurde der Wasseraustritt direkt in das Wasser verlegt. Die Sauerstoffaufnahme verringerte sich dadurch um etwa die Hälfte. Bei einem Restsauerstoffgehalt von ca. 2 bis 3ppm wird die Korrosionsgeschwindigkeit aber noch nicht verringert. Nach Angaben aus Fachliteratur und DIN läßt sich die Kupferkorrosion durch Sauerstoff erst bei einem Restsauerstoffgehalt < 0,1 ppm wirksam verhindern. Der Sauerstoff soll deshalb möglichst restlos entfernt werden.

Verschiedene Methoden zur Entfernung von Sauerstoff:

- a) Inhibitoren (Sauerstoffbindemittel):  
Sie verschlechtern aber den Leitwert und können sich durch Strahlung zersetzen.
- b) Katalysatoren mit Palladium beschichtet:  
Sie benötigen eine aufwendige Regelung und Überwachung.
- c) Vakuumentgasung:  
Eignet sich hauptsächlich für Großanlagen.
- d) Thermische Entgasung (auskochen):  
Es sind zusätzliche Wärmetauscher erforderlich.
- e) Austreiben von Sauerstoff durch Einblasen von Stickstoff:  
Gut geeignet für kleine Anlagen, wie im LIN II.
- f) Geschlossenes System mit Membran-Druckausgleichsgefäß und automatischer Entlüftung.

Eine Kühlanlage als "Geschlossenes System" mit Druckausgleichsgefäß ist bei weitem die beste Möglichkeit, den Kreislauf vor Korrosion zu schützen. Die Entgasung geschieht durch die automatische Entlüftung. Der Restsauerstoff oxidiert an der Kupferoberfläche. Das Wasser ist nach kurzer Zeit sauerstofffrei. Der Druckausgleichsbehälter bringt das System durch seine Gummimembran auf einen Überdruck von ca. 1 bar. Damit wird ein Eindringen von Sauerstoff verhindert. Dieses System ist völlig wartungsfrei. Die Kosten für geschlossene oder offene Systeme sind gleich. Kosten für ein Druckausgleichsgefäß ca. 100 bis 200 DM, für ein Entlüftungsventil ca. 30 DM. Die Ionentauscher müssen druckbeständig sein oder über Druckminderventile gefüllt werden.

Nachteilig ist dieses System jedoch für den LINAC II. Eine Druckerhöhung von 1 bar durch das Druckausgleichsgefäß könnte an den inzwischen stark angegriffenen Kühlleitungen zu neuen Leckagen führen. Es wurde deshalb die Entgasung des Wassers durch Einblasen von Stickstoff gewählt und zunächst am Pumpstand 2 ausprobiert. Über eine feinporige Glassinterplatte wurde das Wasser im Ausgleichsbehälter mit Stickstoff durchflutet und der vorhandene Plexiglasdeckel mit Klebeband provisorisch abgedichtet. Es stellte sich bald heraus daß der Sauerstoff nicht vollständig entwich (Diagramm 1a, Abschnitt 1 und 2). Der Deckel war nicht absolut dicht. Kleine Öffnungen an Schlauch- und Kabeldurchführungen reichten aus, daß Sauerstoff trotz des ständigen Stickstoffdurchflutens eindringen und an der Wasseroberfläche in Lösung gehen konnte.

Nachdem der Ausgleichsbehälter mit einem neuen Deckel völlig geschlossen war, ließ sich der Sauerstoff restlos entfernen (Diagramm 1a, Abschnitt 3). Im Ausgleichsbehälter befindet sich jetzt ein Stickstoffpolster von ca. 10 mbar Überdruck. Das Wasser wird gleichzeitig mit 50 l Stickstoff pro Stunde durchflutet. Im Diagramm 1b ist der Kupfergehalt des Wassers dargestellt. Vor dem Abdichten des Ausgleichsbehälters betrug der Kupfergehalt des Rücklaufwassers ständig 0,14 ppm. Es ist deutlich zu erkennen, daß mit dem Sauerstoffentzug der Kupfergehalt abnimmt. Das Kupfer wird im Ionentauscher aufgefangen. Neues Kupfer wird aber nicht mehr nachgeliefert, weil die Korrosion durch fehlenden Sauerstoff unterbrochen ist.

Während des Anlagenstillstandes (Diagramm 1a, Abschnitt 4) wurden erhebliche Mengen Wasser ausgetauscht. Das zugeführte Frischwasser hat selbst einen Sauerstoffgehalt von 4,5 ppm und Kupfer von 0,25 ppm. Daher rührt die erneute Kupferzunahme und der hohe Sauerstoffgehalt (Abschnitt 5).

Nach dem Wiederanlauf ließ sich der Sauerstoff in ca. 150 h entfernen (Diagramm 1a, Abschnitt 6). Der Kupfergehalt nimmt langsam ab.

Diagramm 1a

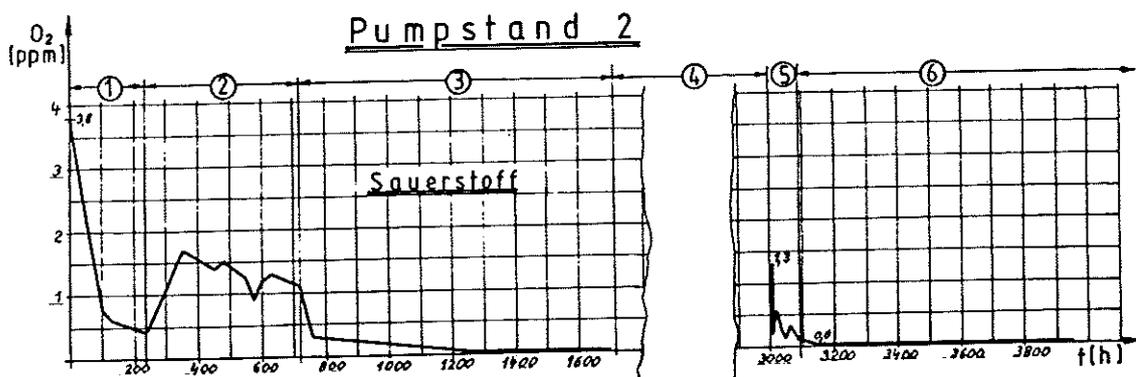
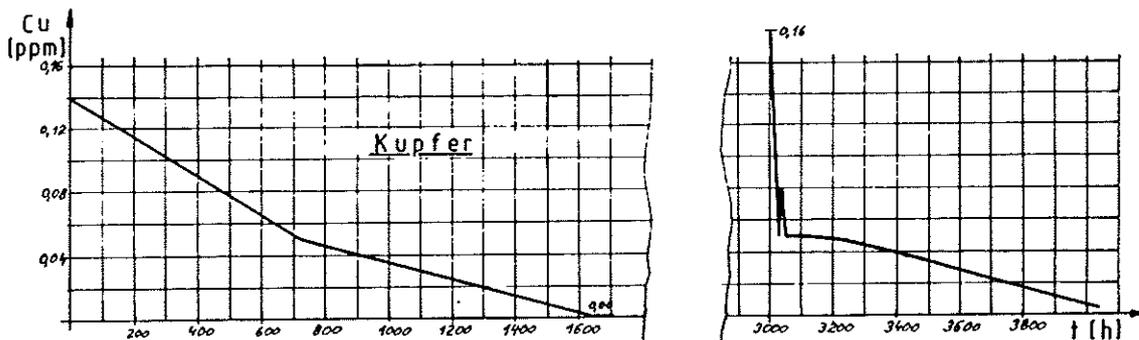


Diagramm 1b



- Abschnitt 1: Deckel provisorisch abgedichtet.  
 2: Deckel provisorisch abgedichtet und häufig Wasser nachgefüllt.  
 3: Ausgleichsbehälter mit neuem Deckel vollständig abgedichtet.  
 4: Anlagenstillstand, Wasseraustausch  
 5: Wiederanlauf, 8-Stunden-Betrieb  
 6: Dauerbetrieb

Die Pumpstände 4,5 und 6 bekamen ebenfalls dichtschießende Deckel und eine Stickstoffdurchflutung. In den Diagrammen 2a, 3a und 4a ist die Sauerstoffverringerung aufgetragen. Die Pumpstände 4 und 5 waren nach ca. 180 Betriebsstunden völlig sauerstofffrei. Im Pumpstand 6 bleibt ein Restgehalt von 0,1ppm. Wahrscheinlich wird über Dichtungen im Rücklauf etwas Sauerstoff aufgenommen.

Der Kupfergehalt (Diagramme 2b,3b,4b) geht ebenfalls zurück. Diese Kupferrückgang kann aber noch nicht als Folge des Sauerstoffentzuges gesehen werden. Nach Anlagenstillstand ist zunächst ein höherer Kupfergehalt zu erwarten, weil auch bei Anlagenstillstand die Korrosion weiterläuft, solange Sauerstoff vorhanden ist. Das Wasser reichert sich stark mit Kupfer an. Bei Wiederaufnahme der Anlage fangen die Ionentauscher das gelöste Kupfer auf. Erst nach längerer Betriebszeit stellt sich im Rücklauf ein gleichbleibender Kupfergehalt ein. Bei Sauerstoffentzug muß dann der Kupfergehalt immer geringer werden.

Diagramm 2a

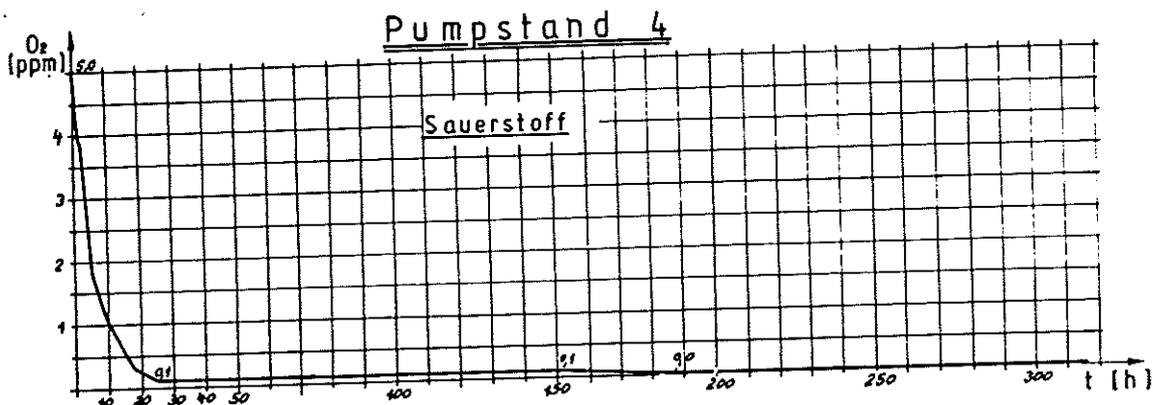


Diagramm 2b

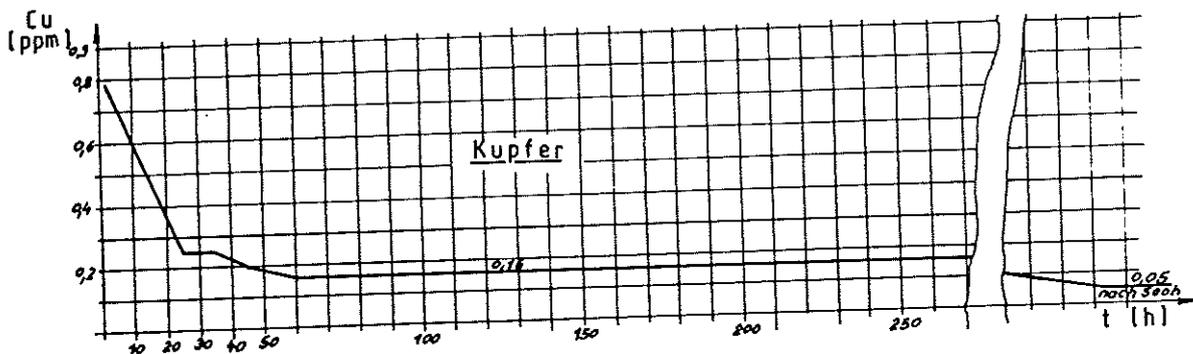


Diagramm 3a

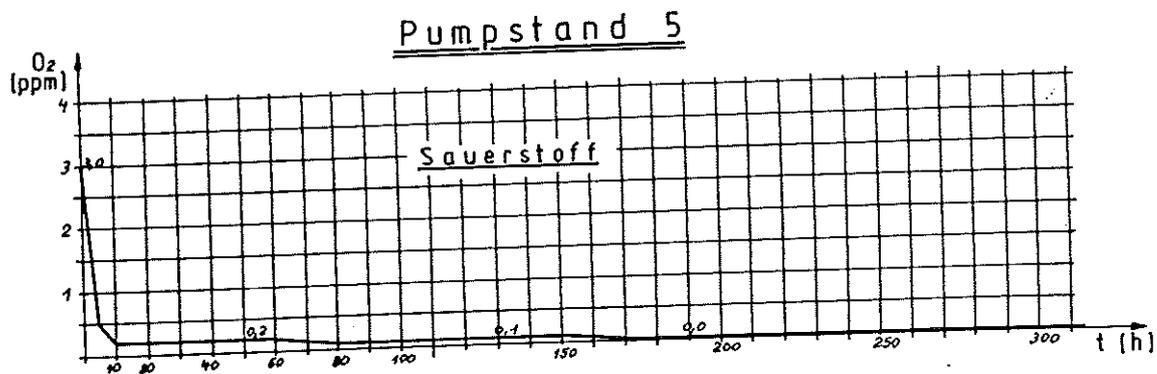


Diagramm 3b

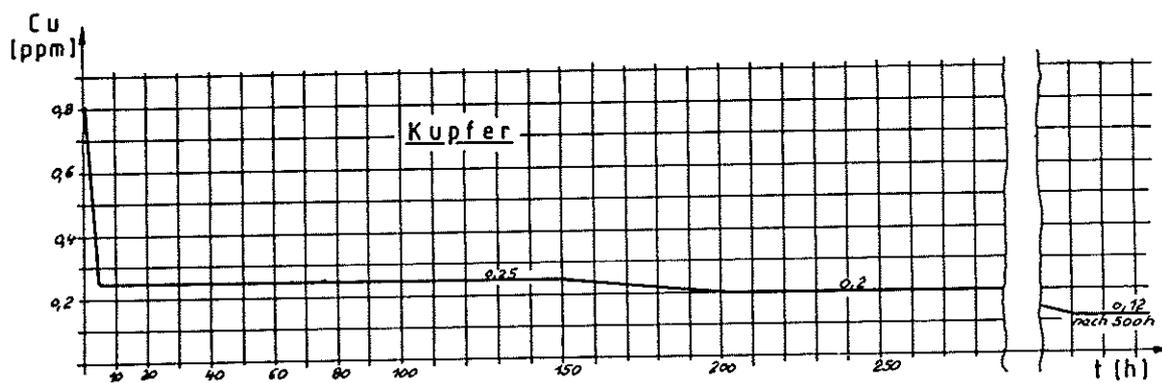


Diagramm 4a

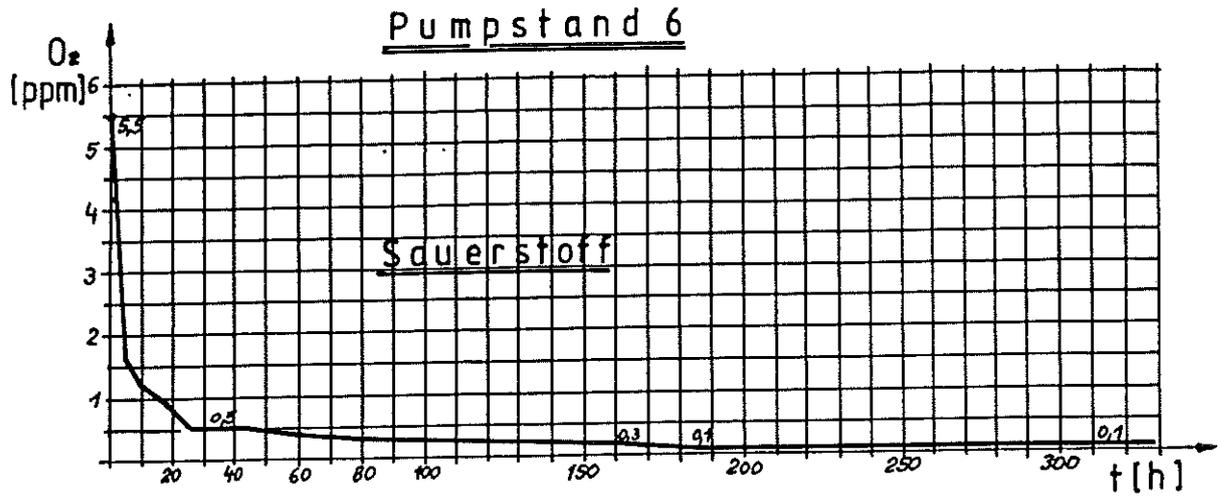
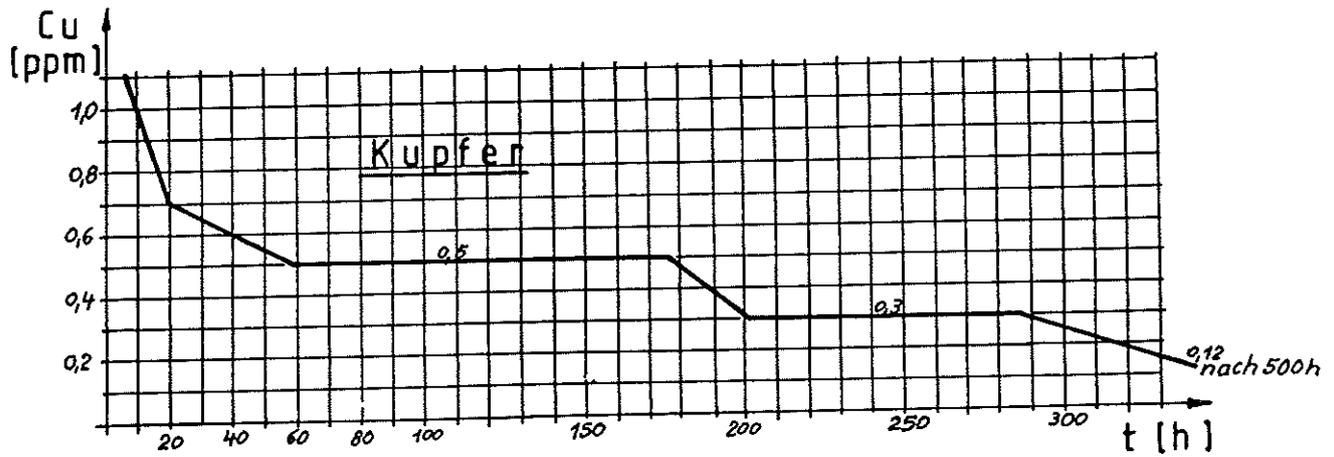


Diagramm 4b



Im Pumpstand 6 bleibt ein Restsauerstoffgehalt von 0,1ppm.

An den 4 Pumpständen wurde durch weitere Untersuchungen die Abhängigkeit von gelöstem Kupfer im Kühlwasser bei An- und Abwesenheit von Sauerstoff bestimmt.

Bei geschlossenen Ionentauschern wurde die Kupferzunahme und der Leitwert im Rücklaufwasser über mehrere Stunden mit und ohne Sauerstoff im Wasser gemessen.

1. Messung (mit Sauerstoff):

- Ausgleichsbehälter geöffnet, damit sich das Wasser wieder mit Sauerstoff anreichert.
- Stickstoffdurchflutung aus.
- Ionentauscher geschlossen, weil die Tauscher das Kupfer aufnehmen und damit die Messungen verfälschen würden.

In den folgenden Diagrammen (Nr. 5a, b, c) sind die Veränderungen der Leitwerte und die Sauerstoff- und Kupferzunahmen dargestellt.

Diagramm 5a

Pumpstand 2,4,5,6  
mit Sauerstoff

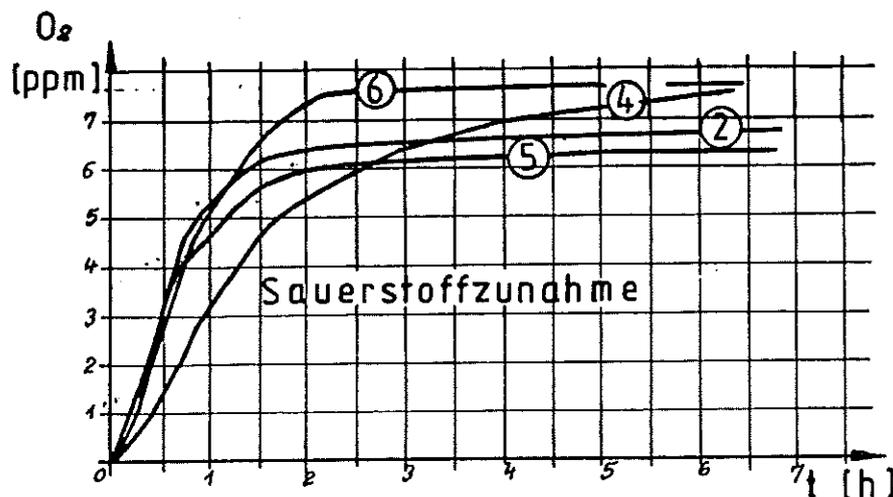


Diagramm 5b

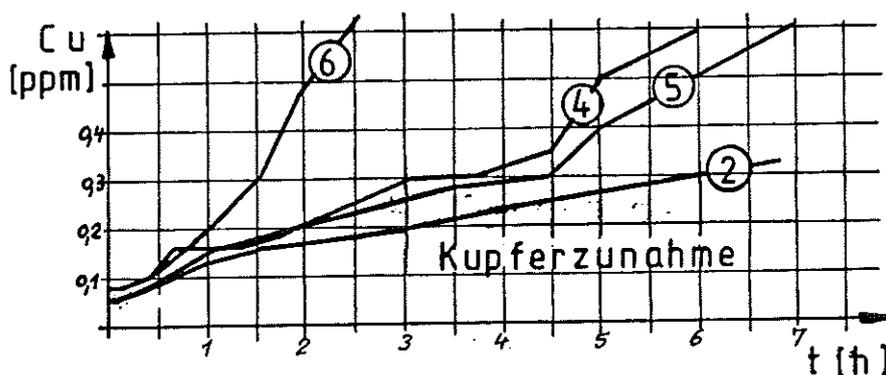
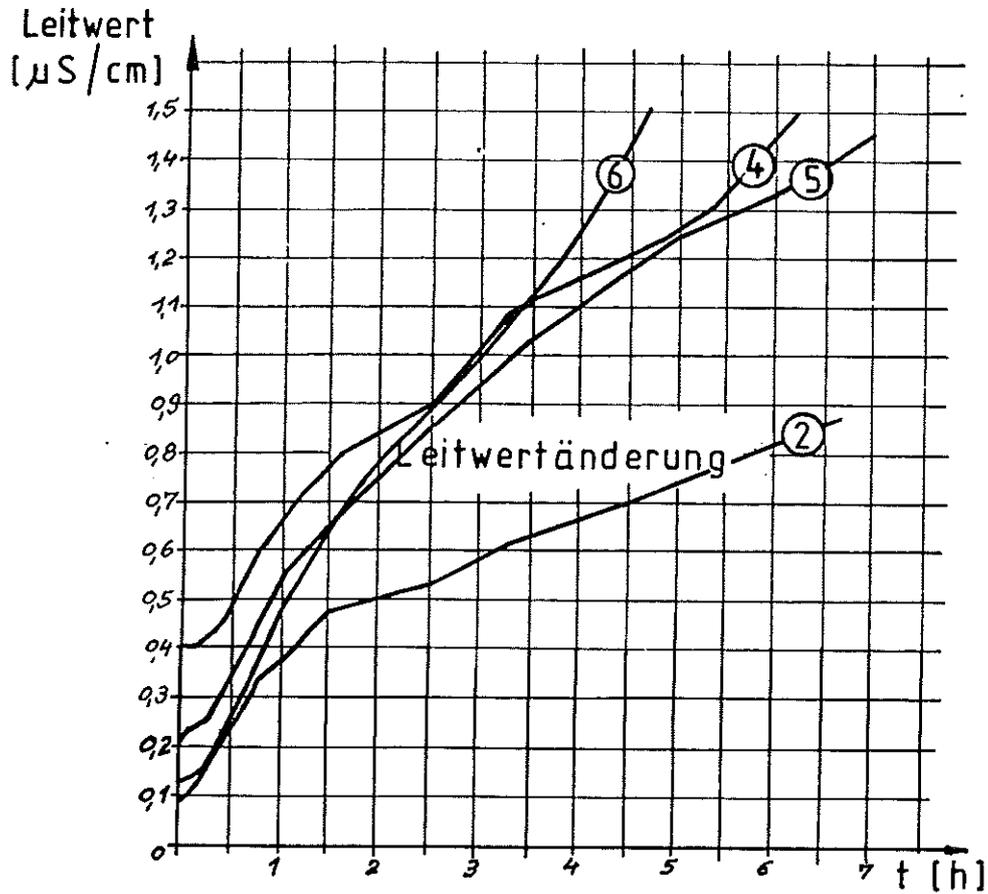


Diagramm 5c



Nach den Messungen wurden die Ausgleichsbehälter wieder geschlossen, Stickstoff angestellt und die Ionentauscher geöffnet. Innerhalb von 20 bis 30 Stunden stellten sich im Wasser die ursprünglichen Leitwerte und die Meßwerte für Kupfer wieder ein. Sauerstoff war nicht mehr nachweisbar.

2. Test (ohne Sauerstoff):
- Ausgleichsbehälter geschlossen
  - Stickstoffdurchflutung an
  - Wasser ist sauerstofffrei
  - Ionentauscher geschlossen

Die Veränderungen der Leitwerte und die Kupferzunahmen sind in den folgenden Diagrammen dargestellt (Diagramm 6a und 6b).

Diagramm 6a

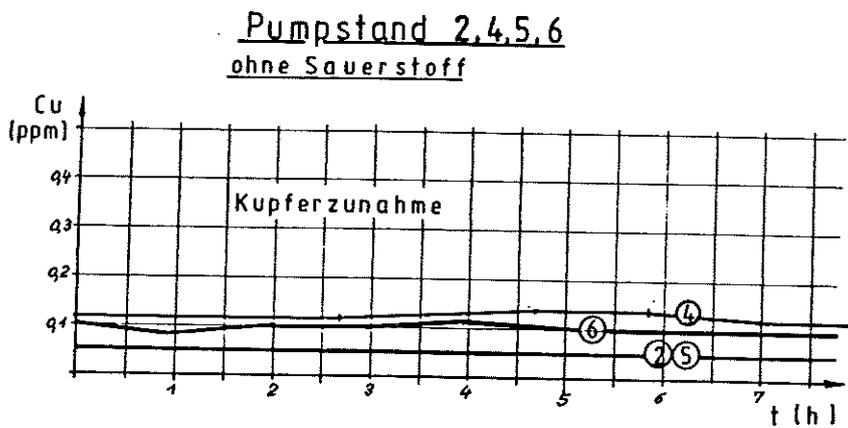
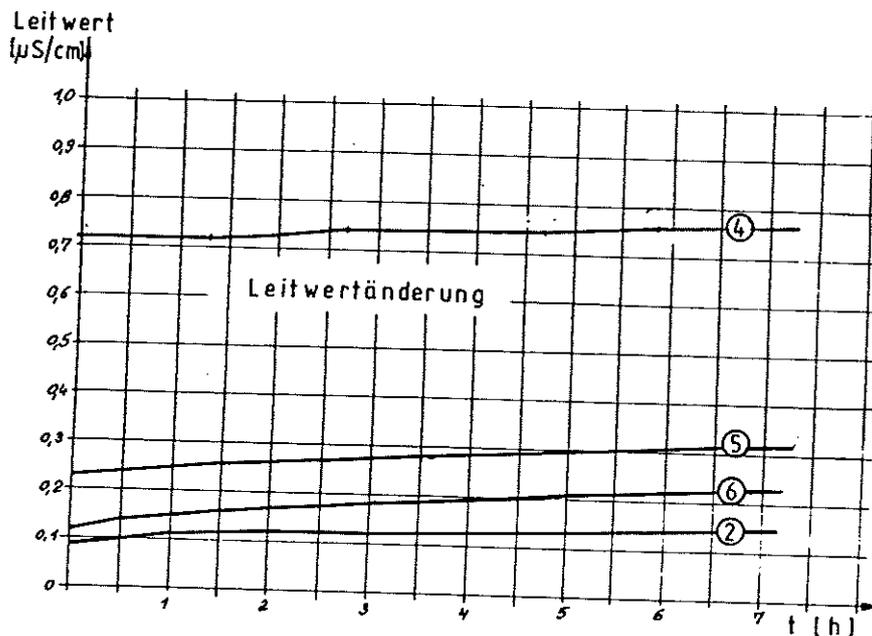


Diagramm 6b



Kupferzunahme bei Test 1 (Diagramm 5b)  
(Kühlwasser mit Sauerstoff):

Die Kupferzunahme verläuft in allen Pumpständen ziemlich linear. Aus dem Verlauf der Geraden kann man die stündliche Kupferzunahme ungefähr bestimmen.

Pumpstand 2:	(0,28 - 0,05):5,5=0,042 ppm
" 4:	(0,60 - 0,10):6,0=0,083 ppm
" 5:	(0,60 - 0,05):7,0=0,079 ppm
" 6:	(0,60 - 0,08):2,5=0,208 ppm

Kupferzunahme bei Test 2: (Diagramm 6a)  
(Kühlwasser ohne Sauerstoff):

Es ist keine Kupferzunahme im Kühlwasser zu erkennen. Selbst nach 24 Stunden war der Kupfergehalt in den Pumpständen immer noch unverändert.

Aus der stündlichen Cu-Zunahme im Test 1 und dem Kühlwasservolumen läßt sich die ungefähr gelöste Kupfermenge pro Jahr bestimmen.

Wassermenge in den Kühlkreisläufen:

Pumpstand 2	ca.	4701
" 4	ca.	6601
" 5	ca.	5601
" 6	ca.	15301

Kupferabtrag in den Kühlsystemen pro Jahr:

Nr.2	0,042*	470*24*365=	172922ppm/Jahr	=0,173kg/Jahr
Nr.4	0,083*	660*24*365=	481798ppm/Jahr	=0,482kg/Jahr
Nr.5	0,079*	560*24*365=	387542ppm/Jahr	=0,388kg/Jahr
Nr.6	0,208*	1530*24*365=	2787782ppm/Jahr	=2,788kg/Jahr

Gesamtkupferabtrag pro Jahr : 3,831kg

Für den LINAC II ergibt sich daraus ein Gesamtkupferabtrag nach 25 Jahren von ca.95 kg.

Das entspricht etwa 2,8% der Kühlleitungen mit einem Gesamtgewicht von 3350kg.

In entionisiertem Wasser werden nach Untersuchungen von Schöler und Euteneuer 91% des Kupferabtrages durch Sauerstoff und Kohlensäure verursacht.

Mit geschlossenen,sauerstofffreien Kühlsystemen wären dem LINAC II dann nur 8,5 kg Kupfer entzogen worden.

Nach Schöler und Euteneuer kann im Kupferkühlkreis ein Flächenabtrag von bis zu 50  $\mu\text{m}/\text{Jahr}$  durch Sauerstoff und Kohlensäure entstehen. Das bedeutet, daß theoretisch nach 20 Jahren 1mm der Rohrwandungen abgetragen sind. In der Praxis verläuft die Korrosion aber nicht gleichmäßig. In glatten, geraden Rohren ist der Korrosionsangriff sehr viel geringer als in Rohrbögen, Rohrverengungen und an scharfen Kanten. An ungünstigen Stellen können Schäden schon sehr früh entstehen. Am LINAC II gab es nach ca. 3 Jahren Schäden an mehreren engen Rohrbögen durch Korrosion. Lange, glatte Rohre haben dagegen nach 25 Jahren noch keine Korrosionsschäden gezeigt. Es läßt sich deshalb kaum

vorhersagen, wann eine Anlage wirklich durch Korrosion Schäden aufweist. Bestimmte Korrosionserscheinungen, wie "Lochfraß", können bei Anwesenheit von Sauerstoff schon nach einigen Monaten auftreten. Sicher ist aber, daß die Lebensdauer einer Kupferkühlanlage mit entionisiertem Wasser um ein Vielfaches erhöht wird, wenn kein Sauerstoff im Wasser vorhanden ist.

Es ist deshalb immer ratsam, Kupferkühlkreise als geschlossene und damit sauerstofffreie Systeme auszuführen. Kostenunterschiede für offene oder geschlossene Systeme gibt es nicht.

Für die Ionentauscher werden sich die Betriebskosten in geschlossenen Systemen erheblich verringern. Im offenen System sind die vom Ionentauscher aufgenommenen Verunreinigungen hauptsächlich Kupferionen und Verschmutzungen aus der Luft. Für geschlossene, sauerstofffreie Anlagen sind sehr viel größere Wartungsintervalle für die Ionentauscher zu erwarten, weil weniger Kupfer im Wasser anfällt. Auch die Verschmutzung aus der Luft ist ausgeschlossen. Aus den Leitwertdiagrammen (5c mit O<sub>2</sub>, 6b ohne O<sub>2</sub>) erkennt man, wie unterschiedlich schnell das Wasser mit und ohne Sauerstoff verunreinigt wird. Mit Sauerstoff verschlechtert sich der Leitwert z.B. im Pumpstand 4 in 6 Stunden um 1,05µS/cm, ohne Sauerstoff nur um 0,04µS/cm. Setzt man einen zulässigen Grenzwert von 3µS/cm fest, müßte das Wasser mit Sauerstoff nach 17 Stunden aufbereitet werden, das Wasser ohne Sauerstoff erst nach ca.3 Wochen.

Aus den Untersuchungen von Schöler und Euteneuer:

Kupferkorrosion in entionisiertem Wasser wird hauptsächlich durch die gelösten Gase Sauerstoff und Kohlensäure verursacht. Andere Einflüsse wie Temperatur, Fließgeschwindigkeit und Strahlung sind fast vernachlässigbar gering.

Die Einflußfaktoren auf die Korrosionsgeschwindigkeit sind für:

Fließgeschwindigkeit	(0-4m/s)	15	^	6,8 %
Temperatur	(20-50°C)	3	^	1,4 %
Strahlung	(1-900Gy/h)	1,6	^	1,6 %
Sauerstoff und Kohlensäure		200	^	91,9 %

Werden dem Wasser durch Vollentsalzungsanlagen die härtebildenden Salze von Calcium und Magnesium entzogen, bleibt freie Kohlensäure als schwache Säure im Wasser zurück. Die vorher mit Calcium und Magnesium gebundene Kohlensäure ist freigesetzt. Das "Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht" ist gestört. Die freie Kohlensäure wirkt äußerst aggressiv und greift unedlere Metalle sowie die Oxide edlerer Metalle direkt an. Auch andere Materialien, wie z.B. Beton werden zerstört.

Aus der Luft gelangen Kohlendioxid und Sauerstoff ins Wasser. Kohlendioxid bildet zu einem Teil Kohlensäure (ca.1%, bei Druckerhöhung durch Kühlpumpen noch mehr).

Schwache Säuren (Kohlensäure und Kieselsäure) lassen sich durch nachgeschaltete starkbasische Ionentauscher entfernen.

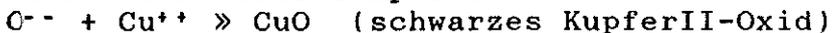
Dies ist aber nur in geschlossenen Kreisläufen sinnvoll. In offenen Kreisläufen wird aus der Luft ständig Kohlendioxid nachgeliefert. Der Ionentauscher ist dann schnell gesättigt.

#### Korrosionsablauf:

Jedes Sauerstoffatom nimmt Elektronen vom Kupfer auf und bildet auf der Oberfläche Kupferoxid. Diese Verbindung ist sehr stabil und nicht wasserlöslich.



oder bei höherer Temperatur



In normalem Trinkwasser ist die Korrosion dann beendet, wenn die gesamte Kupferoberfläche mit Oxid belegt ist. Das Oxid bildet eine harte, verschleißfeste Schutzschicht auf der Oberfläche. Kohlensäure ist im Trinkwasser im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht und deshalb nicht aggressiv.

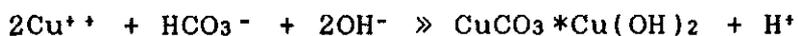
Die im entionisierten Wasser vorhandene freie Kohlensäure treibt die Korrosion weiter voran.

Wasserstoffionen  $H^+$  der Kohlensäure  $H_2CO_3$  reagieren mit den Sauerstoffionen  $O^{--}$  des oxidierten Kupfers  $CuO$ .

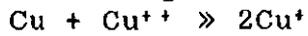
Es bilden sich Wasser und freie Kupferionen  $Cu^{++}$ , die in Lösung gehen.

Das so gelöste Kupfer kann jetzt auch im Wasser direkt mit Sauerstoff reagieren. Kupferoxid setzt sich als Schlamm ab, bzw. wird von den Ionentauschern im Kühlkreis aufgenommen und zu Kupferchlorid  $CuCl_2$  umgesetzt.

In offenen Kühlsystemen wird immer Sauerstoff und auch Kohlendioxid durch den Luftkontakt nachgeliefert, so daß diese Korrosion immer weiterläuft. Selbst bei Anlagenstillstand läuft die Reaktion noch lange weiter. Kommt es zu einer Sättigung des Wassers mit Kupferionen, kann sich basisches Kupferhydrogencarbonat bilden:



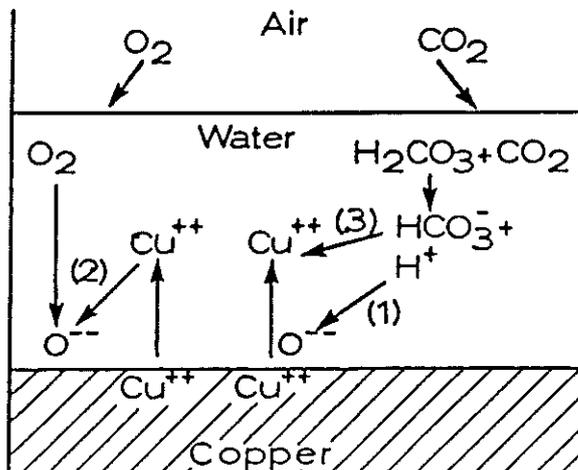
Bei der Korrosion ist noch zu beachten, daß Kupfer in zwei Wertigkeitsstufen vorkommen kann. So bildet Kupfer mit zweiwertigen Kupferionen einwertige Kupferionen nach der Gleichung:



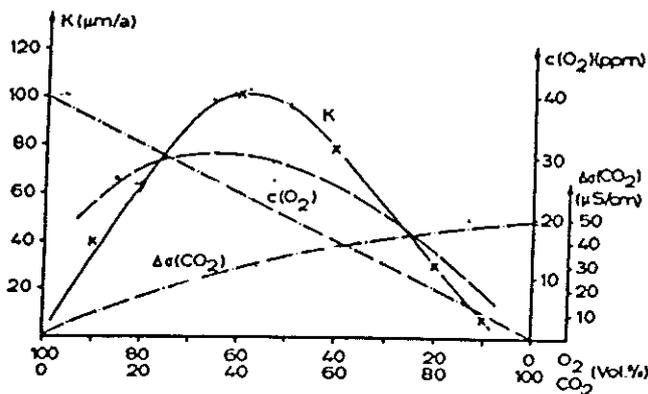
Normalpotential:  $\text{Cu}/\text{Cu}^+ = +0,52\text{V}$

$\text{Cu}/\text{Cu}^{++} = +0,34\text{V}$

Das bedeutet, eine wässrige Lösung, die zweiwertige Kupferionen enthält, vermag metallisches Kupfer zu oxidieren.



Schematische Darstellung der Kupferkorrosion (Schöler+Euteneuer)



Kupferkorrosion in Abhängigkeit von Sauerstoff und Kohlendioxidkonzentration (Schöler+Euteneuer)

Weitere Untersuchungsberichte über Kupferkorrosion hat auch das Deutsche-Kupfer-Institut (DKI) herausgegeben. Darin wird erwähnt, daß eine chemische Reaktion von metallischem Kupfer mit Wasser und seinen Inhaltsstoffen nur in Gegenwart von Sauerstoff abläuft. In Heizungswasser darf, wie in den für den Heizungsbereich geltenden Richtlinien, zB. in der VDI-Richtlinie 2035 festgelegt, gelöster Sauerstoff nicht über  $0,1\text{g/m}^3$  vorhanden sein.

In den DKI Schriften wird außerdem erwähnt, daß sogar beim Zusammenbau von Kupfer und Stahl keine Korrosionsprobleme entstehen, wenn eine Sauerstoffabwesenheit gewährleistet ist. Auch in DIN 50930, Teil 5, wird bemerkt, daß keine Korrosion in Kupferleitungen zu erwarten ist, wenn der  $\text{O}_2$  Gehalt kleiner als 0,1ppm ist.

Durch zusätzliche Einflüsse läßt sich die Korrosion verstärken, zB. durch Feststoffe im Wasser.

Im Wasser mitgeführte Partikel wie Metallabrieb und Oxidschlamm schmirgeln an den Stellen, die schon besonders durch Korrosion gefährdet sind (Rohrbögen, Rohrverengungen, scharfe Kanten). Sie zertrümmern die Oxidschichten und reiben Metall heraus. Ein Partikelfilter ist deshalb von Vorteil. Nach Angaben des DKI begünstigen Partikel im Wasser auch die Lochkorrosion. Sind Ionentauscher im Kühlsystem, können sie diese Filteraufgabe mit übernehmen, wenn sie günstig angeordnet sind. Im LINAC II hängen die Tauscher leider an der höchsten Stelle, an der Decke. Partikel lassen sich aber besser an den tiefsten Stellen herausfiltern.

Weitere Korrosionsförderung kann auch durch Flußmittel beim Löten entstehen. Flußmittel haben immer Säuren oder Halogene, die beim Löten die Oxide lösen und die Oxidbildung verhindern sollen. Sind die Flußmittel nicht oder schwer wasserlöslich, kommt es im Bereich der Lötstelle sehr schnell zu Korrosion. Vor Inbetriebnahme und nach Reparaturen ist eine Spülung nach DIN 1988 in der Anlage erforderlich, unabhängig vom Einsatz eines Filters. Es soll durch stoßweises Spülen mit unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten unter zusätzlichem Einsatz von Preßluft geschehen.

## Literatur:

1. H.Schöler, H.Euteneuer, Joh.-Gutenberg-Universität, Mainz.  
Corrosion of copper by deionized cooling water.
2. Angela Ervin, Kathleen Hardy, Naval Research Laboratory,  
Washington.  
Corrosion, Cleaning and Preventing it:  
The Navy's Water Cooled VLF Transmitters.
3. P.Pearce, CERN.  
A collection of notes on water problems in accelerators.
4. Deutsches Kupfer Institut (DKI).  
Sonderdrucke:  
-Grundlegende korrosionschemische Eigenschaften von  
Kupferwerkstoffen.  
-Korrosion und Korrosionsschäden an Wasserleitungsrohren  
aus Kupfer.  
-Kupferrohre im Heizungsbau.  
-Erfahrungen mit Werkstoffen bei Verdampfern von Wasser/  
Wasser-Wärmepumpen.  
-Fachbuch "Kupfer".
5. Normen:  
DIN 1988  
DIN 50905  
DIN 50930  
VDI 2035

4

8

2

1

