



WERKSTOFFSERVICE

MATERIAL ENGINEERING COMPETENCE

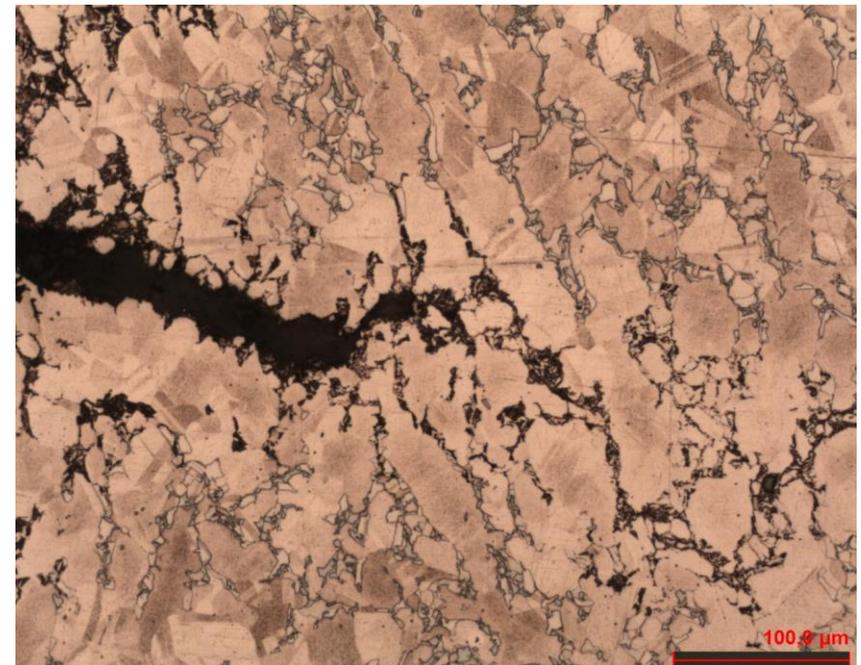
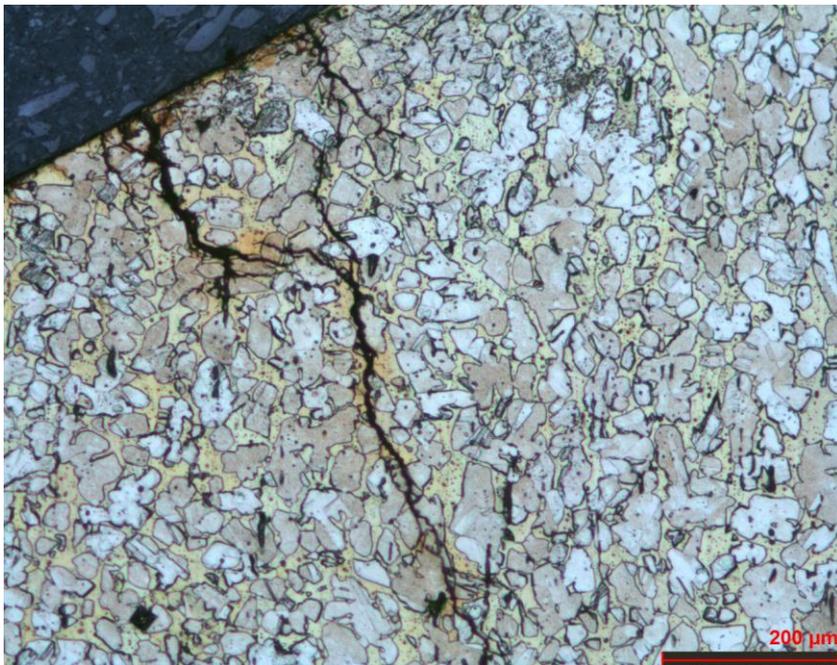
MATERIAL ENGINEERING COMPETENCE





Spannungsrissskorrosion und Entzinkung an Messingbauteilen – Vorgehen bei der Schadensanalyse anhand von Fallbeispielen

Andreas Leitner, M.Sc., , Dr.-Ing. Lorenz Gerke, Dr. Ingo Poschmann,
W.S. Werkstoff Service GmbH, Essen





EXPERTCENTER
W.S. WERKSTOFF SERVICE

Akkreditierte Inspektionsstelle (ISO/IEC 17020)

- Konformitätsbewertungen von Produkten
- Konformitätsbewertungen von Prozessen
- Schadensanalyse nach VDI 3822



MATERIALTESTCENTER
W.S. WERKSTOFF SERVICE

Akkreditiertes Prüflabor (ISO/IEC 17025)

- Mechanisch-technologische Prüfung
- Zerstörungsfreie Prüfung
- Koordinatenmesstechnik



TRAININGCENTER
W.S. WERKSTOFF SERVICE

Zertifizierte Ausbildungsstätte (ISO 9001)

- Werkstofftechnik, Wärmebehandlung
- ZP, Metallographie, Spektrometrie
- ZfP (anerkannte Ausbildungsstätte der DGZfP)



RAILWAYCENTER
W.S. WERKSTOFF SERVICE

ZfP-Kompetenzstelle (DIN 27201-7)

- Beratung, Prüfanweisungen, Regelwerke
- ZfP-Prüfaufsichten
- Werkstätten-Anerkennungen europaweit



W.S. WERKSTATT
W.S. WERKSTOFF SERVICE

CNC-Bearbeitungstechnik inkl. CAD-Wasserstrahlschneiden u.a. für:

- Profil- und Konturlehren
- Referenzkörper



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung: Binäres Legierungssystem Kupfer-Zink („Messing“)
2. Ausgewählte Korrosionsmechanismen
 - 2.1 Selektive Korrosion an Kupfer-/Messingwerkstoffen
 - 2.2 Anodische Spannungsrisskorrosion an Kupfer-/Messingwerkstoffen
3. Fallbeispiel
4. Fazit



Literatur

- E. Wendler-Kalsch, H. Gräfen, (1998). Korrosionsschadenskunde. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag
- H. Oettel, H. Schumann, (2011). Metallografie. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
- G. Pajonk. Artikel: Spannungsrisskorrosion an Messingteilen für Sanitäranwendungen. Materialprüfungsamt Nordrhein-Westfalen, 44287 Dortmund
- J. Hickling, (2001). Systematische Beurteilung von Schadensfällen (5 Ausg.). (G. Lange, Hrsg.) Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH
- A. Neidel, L. Engel, H. Klingele et al., (2010). Handbuch Metallschäden. München Wien: Carl Hanser Verlag
- W. Allertshammer. Artikel: Spannungsrisskorrosion bei Messing-Fallsammlung. Sachverständigenbüro für Schadensanalyse, Wien
- Internetseite des deutschen Kupferinstituts: <https://www.kupferinstitut.de/>



1. Einleitung: Binäres Legierungssystem Kupfer-Zink („Messing“)

„Die Legierung aus Kupfer und Zink wird Messing genannt“

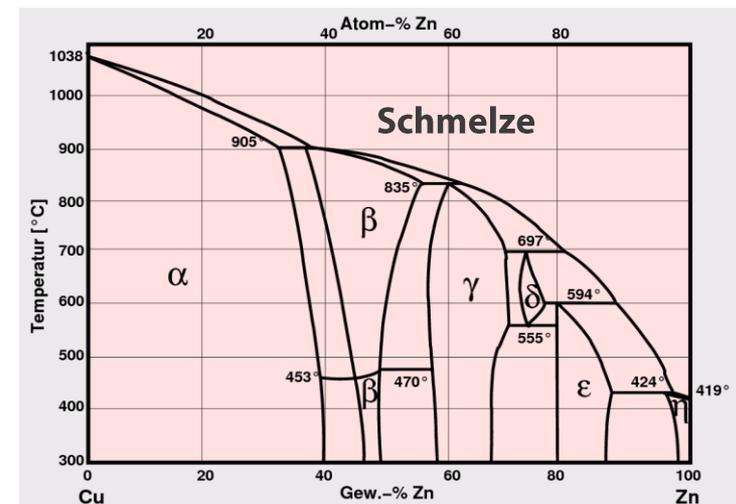
- Geschichtlich schon Aristoteles (384-322 v. Chr.) und Cicero bekannt wegen seines goldähnlichen Aussehens
- Gezielte Herstellung und Verarbeitung ab 1550 n. Chr.
- Mit Bleizusatz heutzutage häufig eingesetzt für Bauteile mit spanender Bearbeitung wie Fittings, Stutzen etc.
- Anwendungsgebiete: Heizungs- und Trinkwasserleitungen, Armaturen etc., durchgehend hohes Schadenspotential!

Klassiker:

- CuZn36Pb3 (CW603N), CuZn39Pb3 (CW614N), CuZn36Pb2As (CW602N)
- *Neu*: CuZn21Si3P (CW724R), CuZn33Pb1AlSiAs (CW725R)



Messingkrug (14. Jahrhundert) aus Ägypten



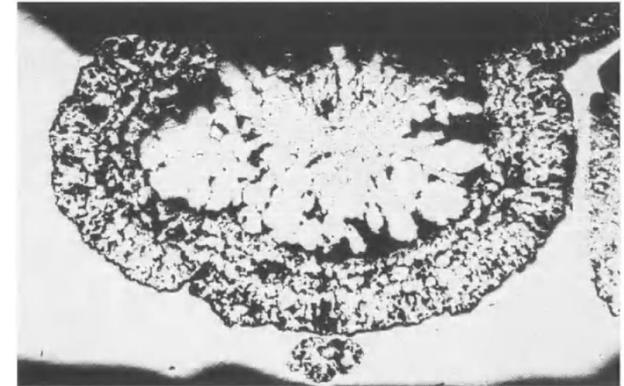
Quelle: Wikipedia, „Messing“; Schumann



2.1 Selektive Korrosion an Kupfer-/Messingwerkstoffen

Wichtigste Form bei Kupferbasiswerkstoffen: Entzinkung und Entaluminierung:

- Vorzugsweise in chloridhaltigen, wässrigen Medien
- Unedle Phase wird anodisch, edlere Phase kathodisch → mikroskopisches Kontaktelement = Auflösung
- 2 Schadensformen: Pfropfen- oder Lagenentzinkung
 - Pfropfenentzinkung verläuft lokal über Muldenbildung, in denen poröses Kupfer liegt, und kann zu einem schnellen Durchbruch führen (Bild oben)
 - Lagenentzinkung greift die Oberfläche gleichmäßig auf breiter Fläche an (Bild unten)
- Einphasige α -Legierungen ($Zn \leq 37\%$) sind erst ab Zink-Gehalten $\geq 15\%$ anfällig, Anfälligkeit danach stark steigend
- Zweiphasige $\alpha + \beta$ -Legierungen besonders anfällig:
 - Angriff der zinkreichen, damit unedleren β -Phase (Anode), da geringeres elektrochemisches Potential



Beispiel einer Pfropfenentzinkung

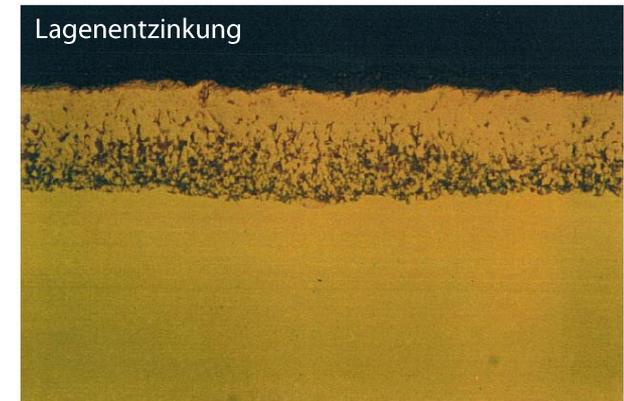
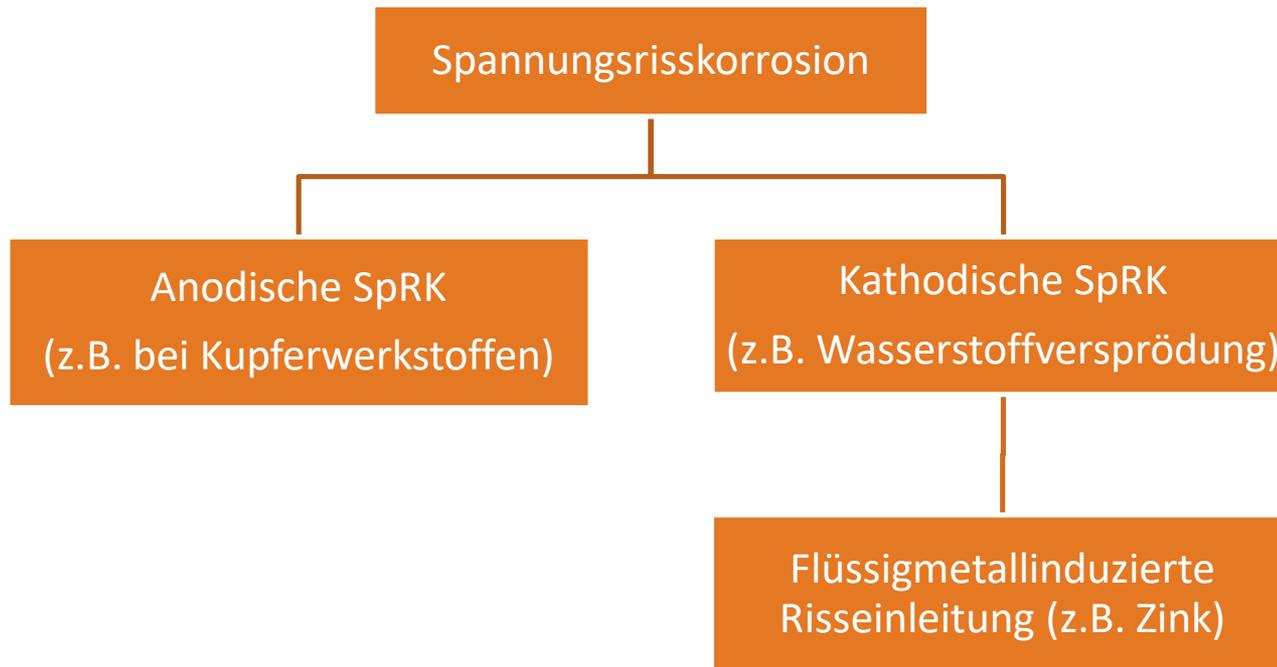


Abb. 3.110. Entzinkung von $Cu_{70}Zn_{30}$, hervorgerufen durch eine saure $NaCl$ -Lösung [8]

Quelle: Wendler-Kalsch



2.2 Anodische Spannungsrissskorrosion an Kupfer-/Messingwerkstoffen



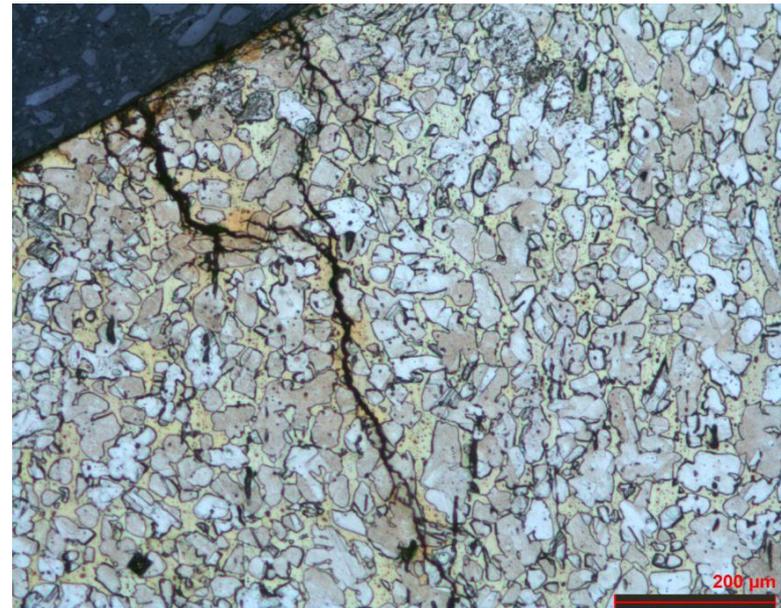
2.2 Anodische Spannungsrissskorrosion an Kupfer-/Messingwerkstoffen

Definition: „Bei Kupfer- und Kupferbasiswerkstoffen (CuZn, CuAl, CuNi) besteht bei Vorliegen konstruktiv-, fertigungs- bzw. verarbeitungsbedingter kritischer Zugspannungen unter gleichzeitiger Einwirkung von ammoniakalischen, nitrit- oder sulfidhaltigen wässrigen Medien die Möglichkeit der Spannungsrissskorrosion (DIN 50929, Teil 1).“

→ Der wohl häufigste Korrosionsschadensmechanismus bei Kupfer/Messinglegierungen



Anodische Spannungsrissskorrosion an einem Fitting aus CuZn39Pb3



Quelle: W.S.ExpertCenter



2.2 Anodische Spannungsrissskorrosion an Kupfer-/Messingwerkstoffen

Die 3 Voraussetzungen nach Hickling/Lange:



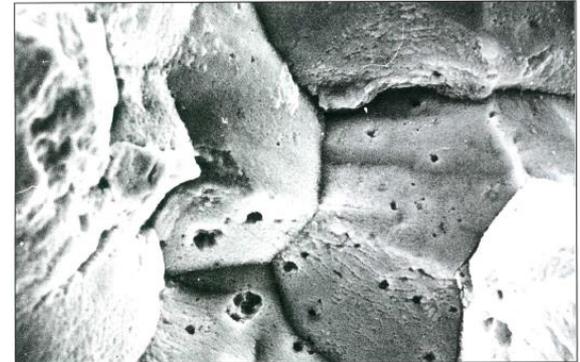
→Es müssen alle 3 Voraussetzungen gegeben sein, damit Spannungsrissskorrosion eintreten kann!



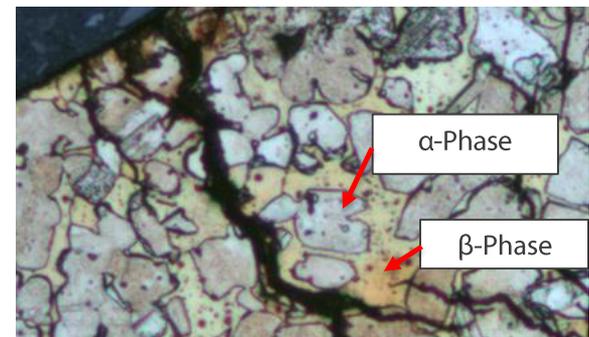
2.2 Anodische Spannungsrissskorrosion an Kupfer-/Messingwerkstoffen

Voraussetzung 1: Werkstoff

- Faustregel: deutlich erhöhte SpRK-Empfindlichkeit bei weniger als 85% Kupferanteil
 - Vorsicht: auch nahezu reine Kupfersorten mit $\text{Cu} \geq 99,9\%$ können unter extremen Bedingungen betroffen sein!
 - Messing: unedle β -Phase (zinkreich) ist besonders anfällig, insbesondere, wenn sie netzartig um die α -Phase angeordnet ist
- einfache Einleitung durch Entzinkung und schneller Rissfortschritt!



Interkristalline SpRK an einem Kapillarrohr aus SF-CU



Rissverlauf entlang der β -Phase (Netz) vorbei an der α -Phase (Inseln)

Quelle: Hickling; Wendler-Kalsch; Pajonk; W.S: ExpertCenter
MATERIAL ENGINEERING COMPETENCE



2.2 Anodische Spannungsrisskorrosion an Kupfer-/Messingwerkstoffen

Voraussetzung 2: Medium

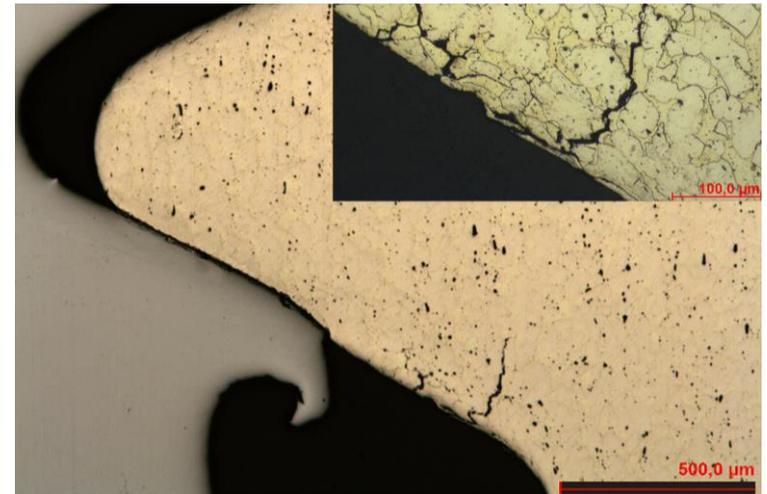
- In Trinkwasser/Dämmstoffen vor allem durch Ammoniak, Nitrat-, Nitrit- und Sulfationen (z.B. aus Abbauprodukten der Landwirtschaft)
- In vielen Fällen wurden keine Grenzwerte überschritten, bei ausreichend kritischen Werkstoff- und Spannungsbedingungen kann auch *normale Luftfeuchtigkeit* ausreichen!



2.2 Anodische Spannungsrisskorrosion an Kupfer-/Messingwerkstoffen

Voraussetzung 3a: Äußere mechanische Belastungen

- Montagespannungen durch zu festes Anziehen erzeugen oft Querrisse
- Unerlaubte Biegespannungen aus dem Einbau, z.B. nicht fluchtende Rohre oder Gewichte an Leitung
- Aufweitung des Fittings durch Verwendung von zu viel Dichtstoff verursacht oft Längsrisse
- Thermische Dehnungen (starr verbaute Heizungsrohre oder Verbindungen)
- Schlechte Gewindeausformung
- ...



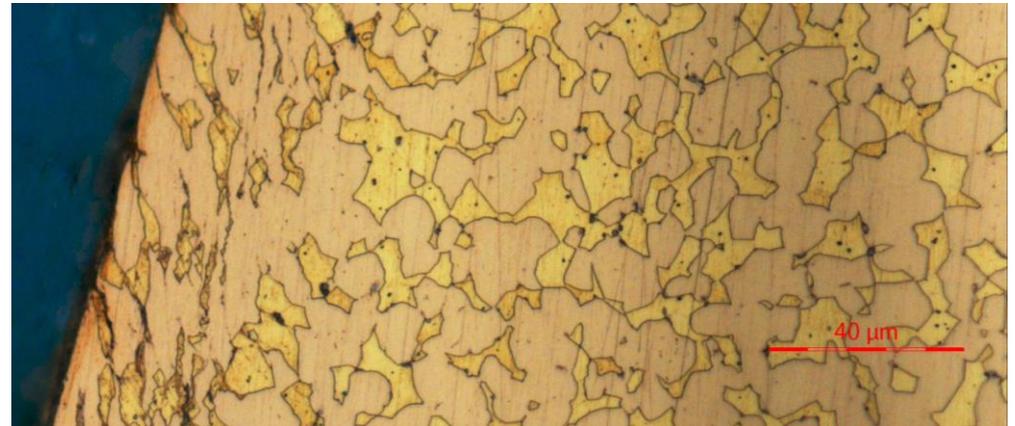
Quelle: W.S:ExpertCenter, Pajonk



2.2 Anodische Spannungsrissskorrosion an Kupfer-/Messingwerkstoffen

Voraussetzung 3b: Innere Spannungen

- Eigenspannungen durch Herstellung/Verarbeitung:
Häufig: Kern- und/oder Randhärte zu hoch in Folge von zu hartem Grundmaterial, randaufhärtender Bearbeitung (Kaltverfestigung durch nicht sachgemäßes Spanen) und fehlender Wärmebehandlung
- Innere Spannungserhöhung durch Mikrokerben: zu tiefe Bearbeitungsriefen, Oberflächenbeschädigungen etc.
- ...

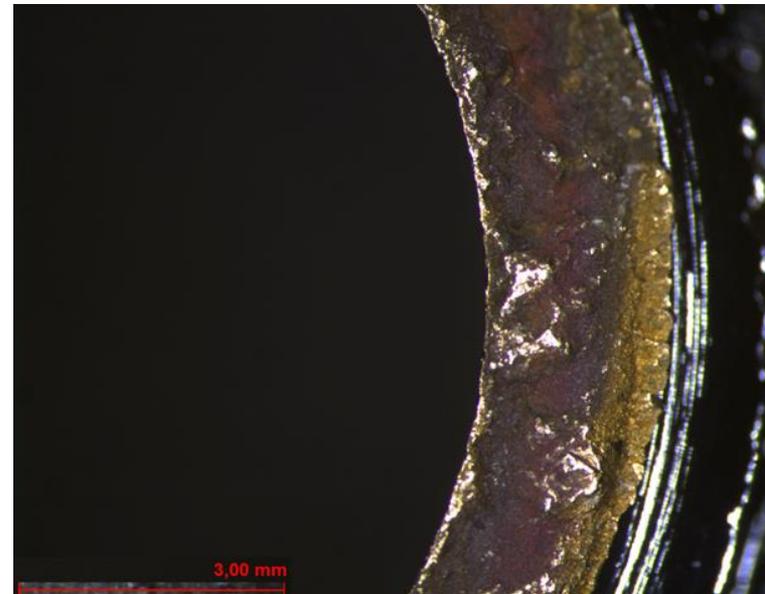
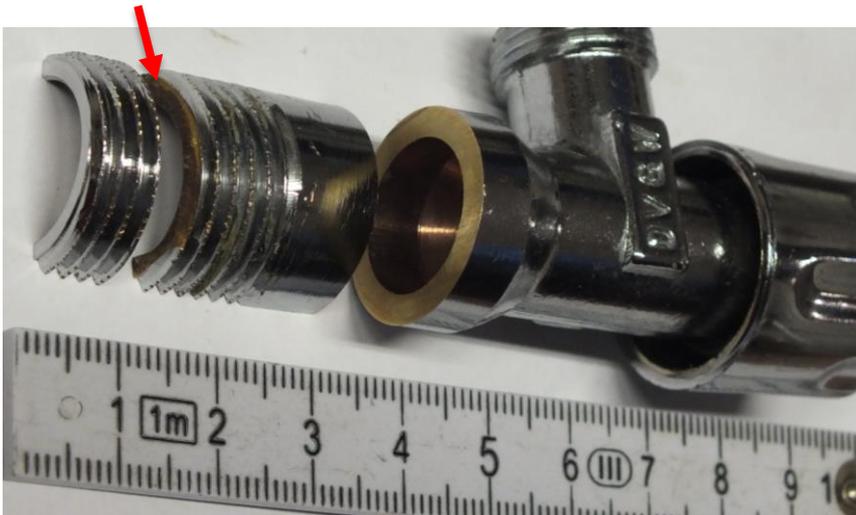


Gewindelängsschliff eines Fittings aus CuZn39Pb3: durch spanende Bearbeitung eingebrachte Randaufhärtung (=Verformung)

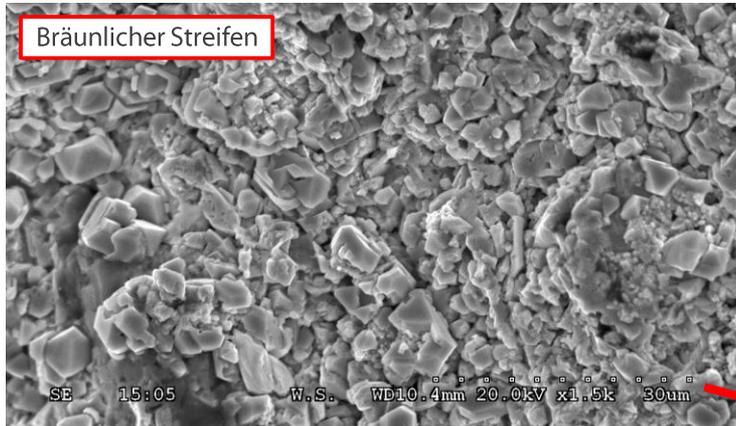


3. Fallbeispiel: Gebrochenes Messinggeckventil

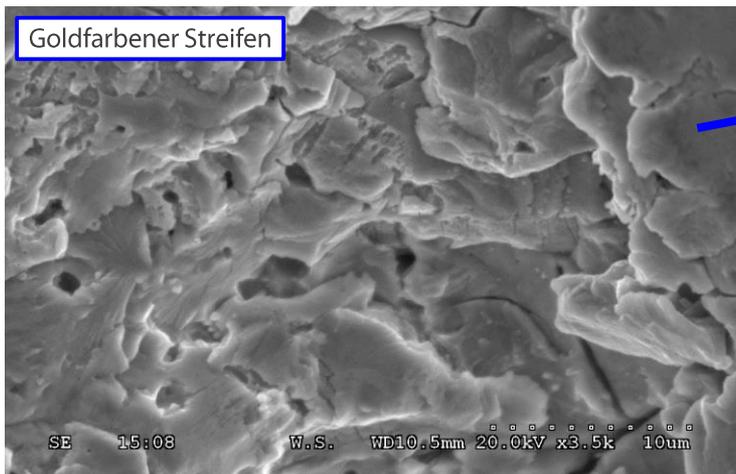
- Schadteil ist ein Messinggeckventil, welches nach 3 Jahren im Bad eines Wohnhauses zu einem Wasserschaden geführt hat
- Unbekannter Messingwerkstoff
- Einbausituation: „locker“ hängender Druckrohrschlauch
- Makroskopisch sehr verformungsarme Bruchfläche im 4. Gewindegang mit ringartigen Färbungsmustern (braun/gold)



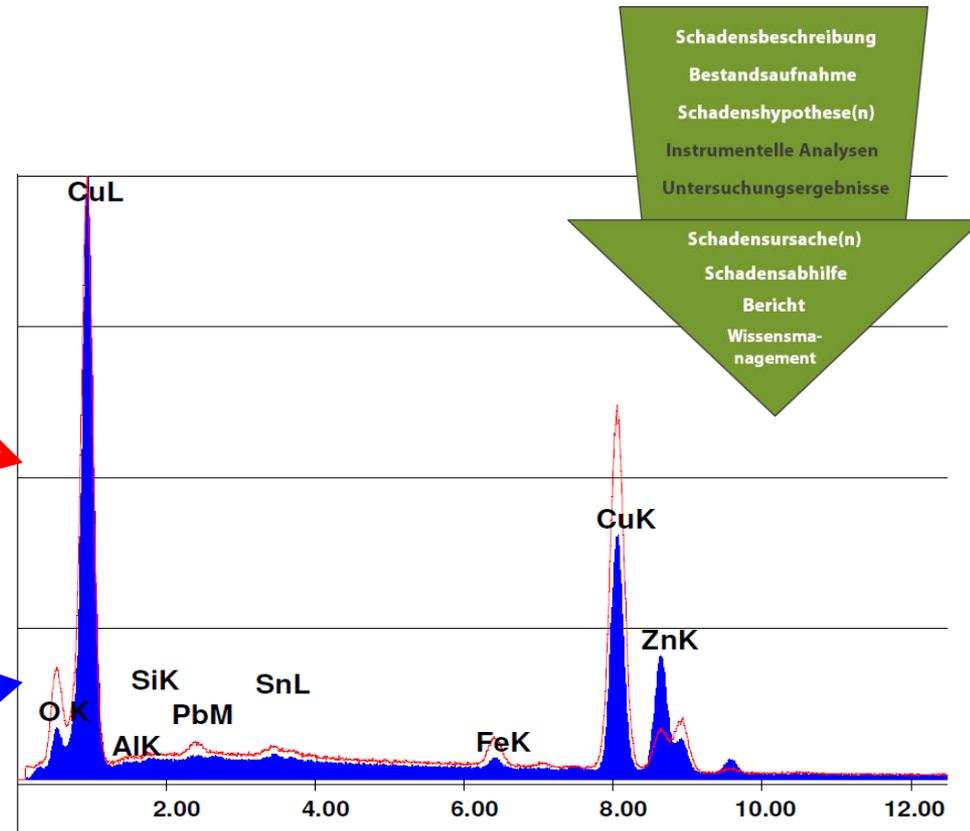
Fraktografie am Rasterelektronenmikroskop



Spaltenförmige Aufweitungen und Vielzahl auffälliger, eckiger Kristallite



Kristallines, fiederartiges Bruchbild

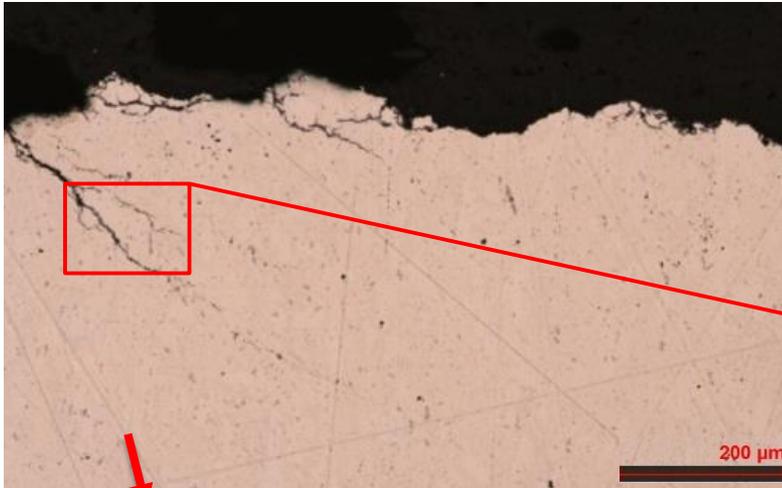


→ EDX-Vergleich: Bräunlicher Streifen zeigt Entzinkung und ist daher älter!

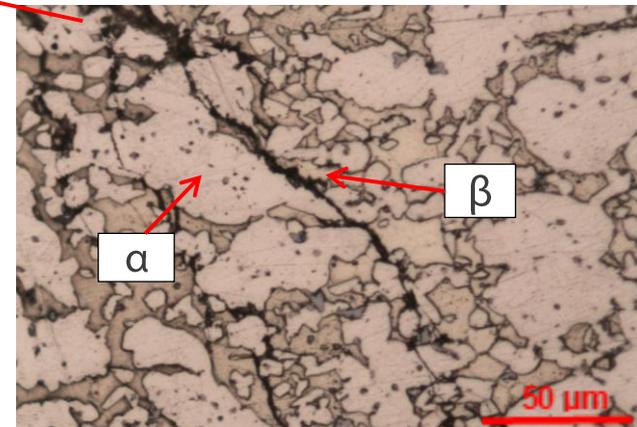
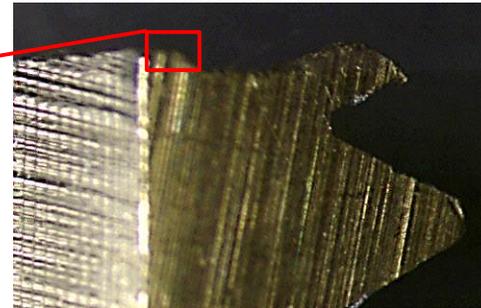
→ Goldfarbener (=nicht korrodierter) Streifen weist Bruchmerkmale von Spannungsrissskorrosion auf



Metallografische Untersuchung



Fein verästelte Nebenrisse ausgehend von der Bruchfläche



α - β -Messinggefüge; Rissverlauf entlang der rissbegünstigenden β -Phase

→ Klassischer Rissverlauf von Spannungsrissskorrosion im bräunlichen, entzinkten Streifen



Härteprüfung:

- Kernhärte: 123 ± 4 HBW 1/10
- Am verformten Rand: Mikrohärteprüfung HV0,1
 - Vorsicht: Keine direkte Umrechnung von HV0,1 in HBW möglich!
 - Umwertung über Referenzmessung
- Randhärte: 166 HV0,1, das entspricht hier ca. 155 HBW
- → Signifikante Randaufhärtung messbar!



Diskussion Fallbeispiel „Gebrochenes Messingeckventil“

a. Welcher Schadensmechanismus ist für den Schaden verantwortlich?

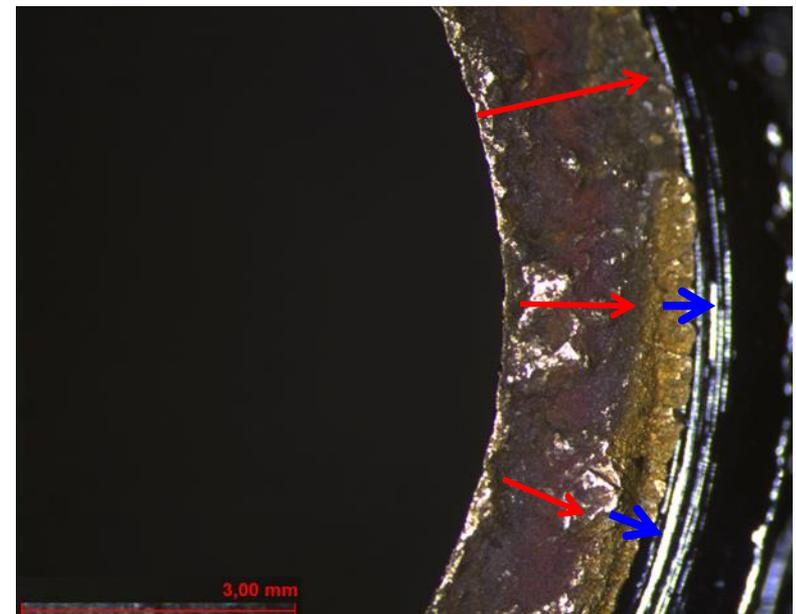
→ Anodische Spannungsrissskorrosion (SpRK)

b. Wie war der Schadensablauf? Wie erklärt sich das Bruchflächenaussehen?

→ Rissinitiierung auf der Innenseite durch SpRK, an spannungsbedingten, groben Rattermarken

→ Offene Bruchflächen entzinken nach und nach durch das Medium, daher bräunliche Färbung auf der Innenseite am stärksten

→ Am Ende beschleunigter Rissfortschritt und Abbrechen des Ventils (goldfarbener Streifen kaum entzinkt)

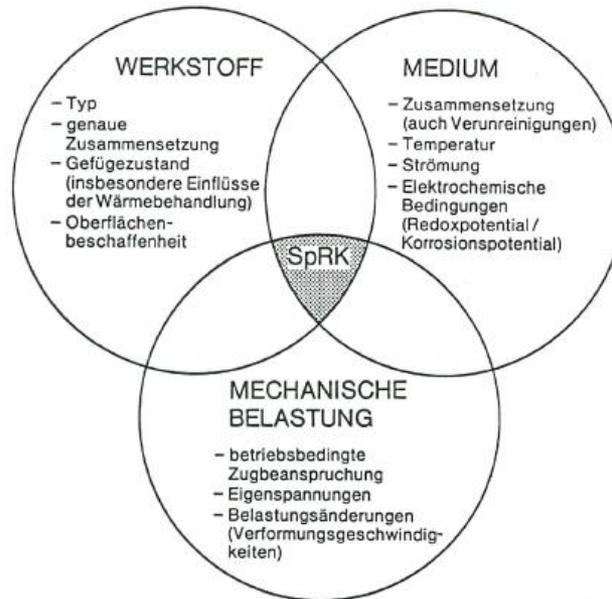


Diskussion Fallbeispiel „Gebrochenes Messinggeckventil“

c. Was ist letztlich die Schadensursache?

→ Vorliegen von 3 Voraussetzungen für Spannungsrissskorrosion:

- Legierung mit ca. 38% Zink ist empfindlich
- Vorliegen der rissbegünstigende β -Phase als Insel



- Trinkwasser



- Keine unüblichen, kritischen äußeren Spannungen
 - Dafür: Mit 123 HBW hohe Kernhärte und...
 - Zusätzliche deutliche Randaufhärtung (vermutlich durch mech. Bearbeitung)
- Herstellungsfehler

Stand der Technik:
Ab 110/115 HB steigt das SpRK-Risiko signifikant an!

Mögliche Schadensabhilfe:
- Spannungsarmglühen nach dem letzten Fertigungsschritt
- Sauber drehen



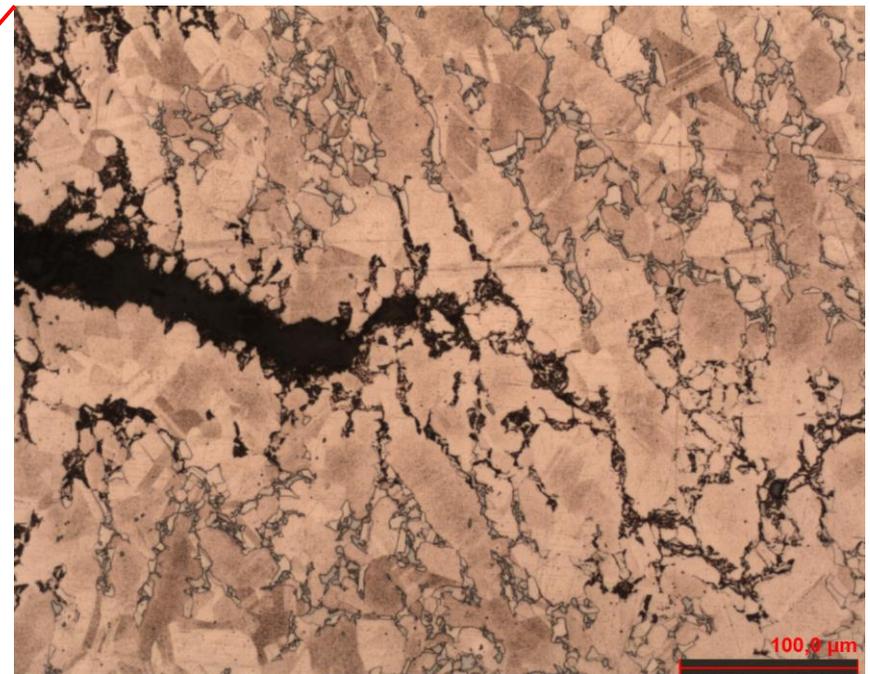
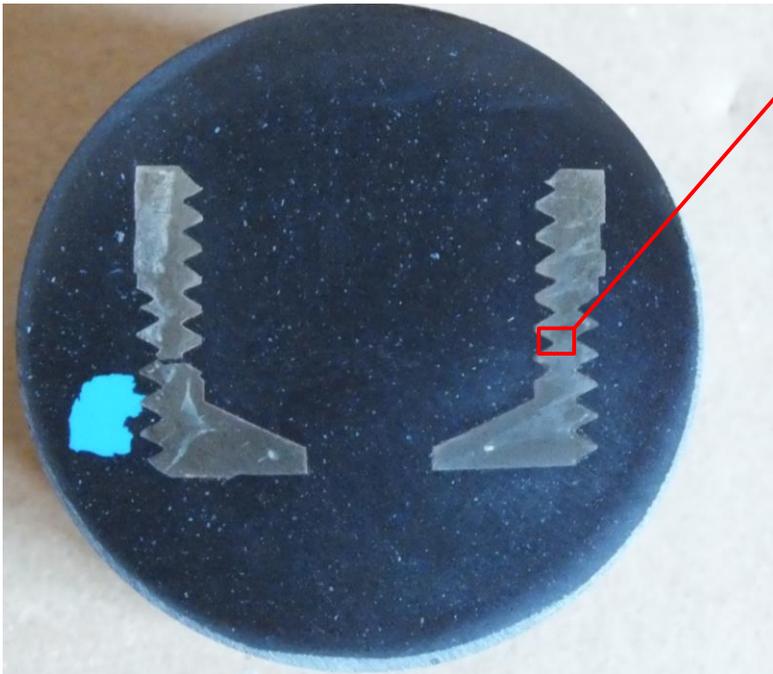
4. Fazit

- Spannungsrisskorrosion benötigt das Vorliegen aller drei Bedingungen, jedoch gibt es keine feste Grenze für jede einzelne der drei, die Summe entscheidet!
- Messinglegierungen aus dem Sanitärbereich mit 36-39% Zink sind grundsätzlich empfindlich und sollten auch so behandelt werden
- Auch neu entwickelte Messinglegierungen sind trotz Bemühen in der Legierungsentwicklung nicht immun gegen Korrosionsmechanismen



Zum Schluss...

...ein „Spannungsriss“ folgt einer Entzinkung in einem CuZn21Si3P (CW724R)



Vielen Dank

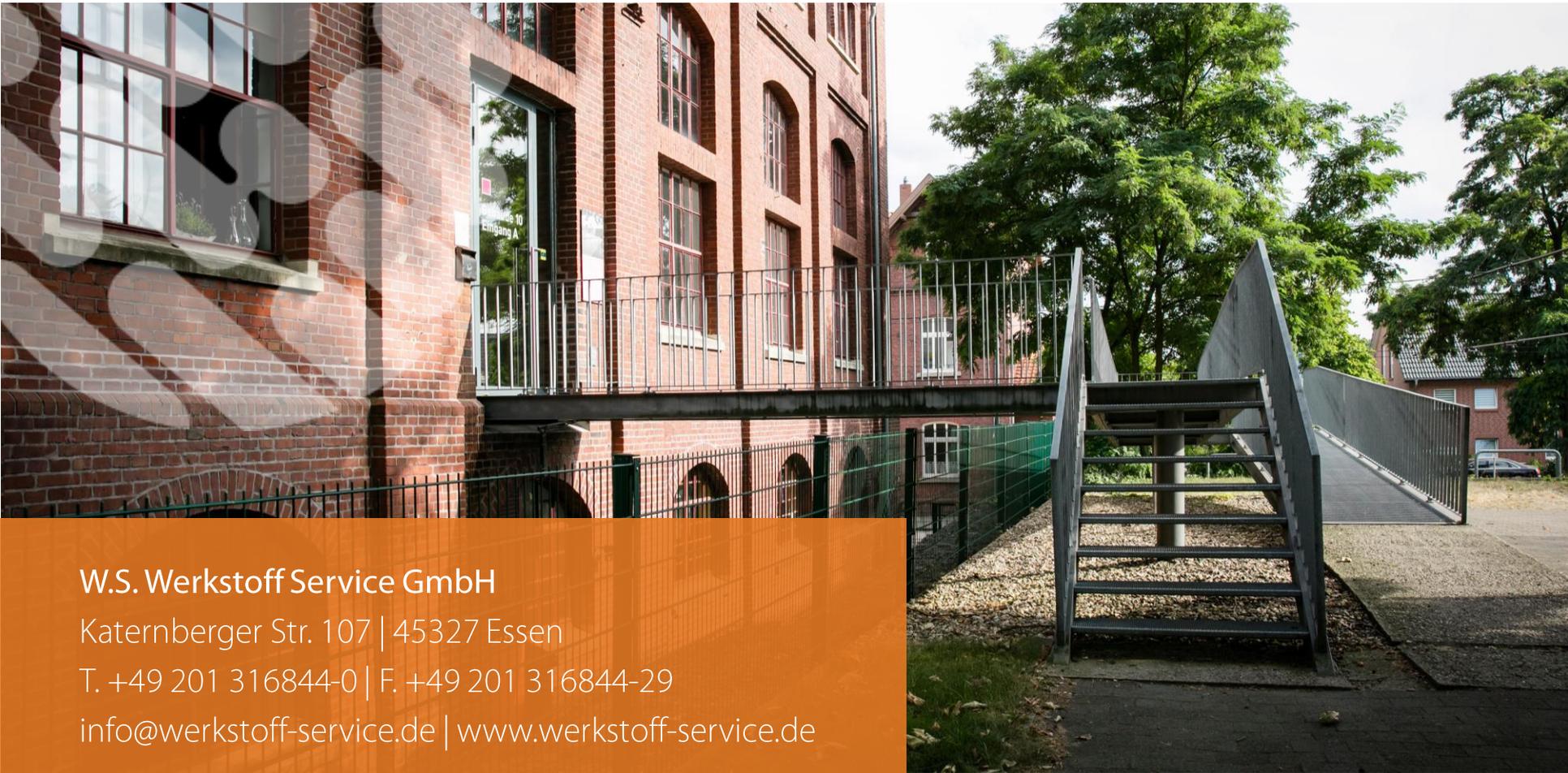
für Ihre Aufmerksamkeit





WERKSTOFFSERVICE

MATERIAL ENGINEERING COMPETENCE



W.S. Werkstoff Service GmbH

Katernberger Str. 107 | 45327 Essen

T. +49 201 316844-0 | F. +49 201 316844-29

info@werkstoff-service.de | www.werkstoff-service.de