Zeitschrift: Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins

Herausgeber: Schweizerischer Elektrotechnischer Verein ; Verband Schweizerischer Elektrizitätswerke

Band: 24 (1933)

Heft: 21

Artikel: Die Korrosionserscheinungen an Heisswasserspeichern

Autor: Scherrer, R.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-1059543

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 19.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

SCHWEIZERISCHER ELEKTROTECHNISCHER VEREIN

BULLETIN

REDAKTION:
Generalsekretariat des Schweiz. Elektrotechn. Vereins und des Verbandes Schweiz. Elektrizitätswerke, Zürich 8, Seefeldstr. 301

VERLAG UND ADMINISTRATION:
Fachschriften-Verlag & Buchdruckerei A.-G., Zürich 4
Stauffacherquai 36/38

Nachdruck von Text oder Figuren ist nur mit Zustimmung der Redaktion und nur mit Quellenangabe gestattet

XXIV. Jahrgang | N° 21 | Mittwoch, 11. Oktober 1933

Die Korrosionserscheinungen an Heisswasserspeichern.

Von *R. Scherrer*, Schwanden.

620.19 : 621.364.5 : 643.3

Es wird gezeigt, dass die Korrosion (das Rosten) der verzinkten Eisenkessel von Heisswasserspeichern nicht auf schlechte Qualität der Verzinkung, sondern auf die besonderen Betriebsbedingungen der Heisswasserspeicher und auf die Zusammensetzung des Wassers zurückgeführt werden muss. Ueberall, wo die Zusammensetzung des Wassers auf Korrosionsgefahr weist, sollten verzinnte Kupferkessel zur Verwendung kommen, die korrosionssicher sind.

Die vorliegende Arbeit ist eine umfassende theoretisch-praktische Studie über die Korrosionen an Heisswasserspeichern und dürfte das Problem weitgehend klären. Sie beruht auf jahrelangen, zum Teil grossangelegten Versuchen der «Therma», Fabrik für elektrische Heizung, Schwanden, und zeigt, dass auch die Fabrikation eines verhältnismässig einfachen Apparates wie des Heisswasserspeichers tiefschürfender Forschungsarbeit bedarf, um ein Produkt zu erzielen, das den heutigen Ansprüchen auf Betriebssicherheit genügt.

L'auteur montre que la corrosion (la rouille) des réservoirs en fer galvanisé des chauffe-eau à accumulation n'est pas due à la mauvaise qualité du zingage, mais aux conditions spéciales de fonctionnement des chauffe-eau. Partout là où la composition de l'eau indique un danger de corrosion, il y a lieu d'utiliser des réservoirs en cuivre étamé, qui, eux, résistent à la corrosion.

La présente étude théorique et pratique approfondie de la corrosion dans les chauffe-eau est susceptible d'apporter la lumière sur bien des points du problème. Elle repose sur des essais exécutés en partie sur une grande échelle et pendant des années par la maison «Therma», fabrique d'appareils électriques de chauffage à Schwanden, et montre que même la fabrication de l'appareil relativement simple qu'est le chauffe-eau nécessite des recherches étendues pour arriver à un produit qui répond à toutes les exigences au point de vue de la sécurité en service.

1. Einleitung.

Der elektrisch beheizte Heisswasserspeicher hat hauptsächlich in der Nachkriegszeit eine grosse Verbreitung erfahren, wird doch heute nicht nur in den Städten, sondern auch in ländlichen Gegenden, in denen elektrische Energie zur Verfügung steht, kaum mehr ein Neubau erstellt, ohne dass Küche und Bad mit Heisswasser aus einem Heisswasserspeicher versorgt werden.

Die Innenkessel solcher Speicher wurden früher sozusagen ausschliesslich aus Eisen hergestellt und im Vollbad verzinkt. Die Wahl dieses Materials erfolgte aus zwei Gründen: Erstens lassen sich druckfeste Gefässe aus Eisen im autogenen Schweissverfahren billig und gut herstellen und zweitens bildet die sogenannte Feuerverzinkung unter gewöhnlichen Verhältnissen einen guten Rostschutz.

Im Laufe der Zeit hat sich aber herausgestellt, dass dieser Rostschutz in vielen Fällen versagte und solche Heisswasserspeicher schon nach verhältnismässig kurzer Gebrauchszeit (zwei Jahre und noch weniger) starker Verrostung, die zur Zerstörung des Kessels führte, ausgesetzt waren. Mit der Verbreitung der Apparate häuften sich auch die Fälle solcher Rosterscheinungen. Sie haben Benützern und Herstellern schon viele Unannehmlichkeiten gebracht, weil der Besitzer des Apparates nur zu leicht geneigt ist, auf schlechte Verzinkung oder Verwendung ungeeigneten Materials zu schliessen und sich von diesem Urteil nicht so leicht abbringen lässt, weil ihm die Verzinkung als guter Rostschutz bekannt ist. Selbst Ingenieure und Chemiker, die mit der Materie nicht speziell vertraut sind, ziehen ihre Schlüsse meist in der angegebenen Richtung, wenn ihnen solche Fälle zur Begutachtung vorgelegt werden.

Diese Rosterscheinungen sind nicht etwa nur auf elektrisch beheizte Heisswasserspeicher beschränkt. Sie zeigen sich in genau gleicher Weise an gasbeheizten Apparaten und Zentralheizungswasserbehältern, bei denen die Erwärmung des Wassers durch eine mit Dampf oder Warmwasser beschickte Rohrschlange erfolgt.

Es soll Aufgabe des vorliegenden Aufsatzes sein, diese Erscheinung, deren Untersuchung häufig auf scheinbare Widersprüche stösst, unter Benützung des heutigen Standes der Korrosionsforschung so weit als möglich abzuklären. Da unsere Kenntnisse der Korrosionsvorgänge noch Lücken aufweisen, können einzelne Erscheinungen nicht restlos erfasst werden. Man muss sich vorläufig mit den durch die Praxis erwiesenen Tatsachen abfinden.

Aus diesem Grunde kann gerade auf dem Gebiete der Korrosionserscheinungen nicht immer zum voraus auf Grund theoretischer Erwägungen entschieden werden, ob eine Massnahme den erwünschten Erfolg bringen wird oder nicht. Erst

der über eine längere Zeitdauer ausgedehnte praktische Versuch gibt eine erschöpfende Antwort. Dabei müssen die Versuchsbedingungen in allen Teilen mit den Verhältnissen des Betriebes übereinstimmen, wenn man keine Enttäuschungen erleben will. Eine gewisse Skepsis gegenüber neuen Rostschutzmitteln, die sich nicht auf nachgewiesene praktische Erfolge während einer längeren Zeitdauer stützen können, ist daher nicht unberechtigt.

2. Die Verzinkung.

Die Verzinkung kann auf drei Arten ausgeführt werden:

1. galvanisch durch Elektrolyse;
2. nach dem Metallspritzverfahren;
3. durch Eintauchen in flüssiges Zink (Feuerverzinkung).

Die beiden ersten Verfahren scheiden für die Heisswasserspeicherfabrikation ohne weiteres aus, weil die nach diesen Verfahren hergestellten Ueberzüge für diesen Zweck zu porös sind, so dass in den meisten Fällen das Grundmetall schon nach kurzer Zeit angegriffen wird und rostet. Die galvanische Verzinkung wird heute noch sehr häufig bei der Herstellung von Wasserleitungsrohren angewendet. Es zeigt sich aber, dass solche Rohre selbst in Kaltwasserleitungen schon nach kurzer Zeit Rostansatz zeigen, wie z. B. Dr. Friedli in seinen Mitteilungen über «Innenkorrosion an verzinkten Wasserleitungsröhren» [1]) zeigt.

Bei der Feuerverzinkung, die für Heisswasserspeicher, welche auf Qualität Anspruch erheben, einzig in Frage kommen kann, wird der fertig geschweisste Behälter vorerst durch Beizen von allem Zunder befreit, um eine reine metallische Oberfläche zu erhalten. Unmittelbar nach dem Beizen taucht man ihn in ein Bad von reinem Hüttenzink. Dieses soll eine Temperatur von 440 bis 480° C haben. Je niedriger die Badtemperatur und je kleiner die Wandstärke des zu verzinkenden Gegenstandes ist, desto stärker wird die Zinkschicht, und umgekehrt.

Die Auftragstärke spielt selbstverständlich für die Lebensdauer des Speichers eine erhebliche Rolle, wie schon aus dem erwähnten Aufsatz von Dr. Friedli deutlich hervorgeht. Bei Feuerverzinkung verlangt man einen minimalen Zinkauftrag von 600 g/m². Für Heisswasserspeicher sollte er jedoch nicht unter 1000 bis 1200 g/m² betragen. Bei galvanischen Verzinkungen findet man meistens nur eine Auftragstärke von ca. 100 g/m², also nur den zehnten Teil derjenigen der Feuerverzinkung. Ein derartig schwacher Ueberzug bietet nur einen unvollkommenen Schutz des Grundmaterials und ist vor allem den besonders ungünstigen Bedingungen des Heisswasserspeicherbetriebes nicht gewachsen.

Der bei der Feuerverzinkung entstehende Zinküberzug ist nicht von homogener Struktur wie z. B. bei der galvanischen Verzinkung oder beim Spritzauftrag. Das flüssige Zink geht mit dem Eisen eine Legierung ein, so dass an der Grenze Zink-Eisen kein schroffer Uebergang von einem Metall zum andern vorhanden ist. An der Berührungsstelle diffundieren die beiden Metalle gegenseitig ineinander und es entsteht eine Eisen-Zink-Legierung, die sich aus ca. 80 % Eisen und 20 % Zink zusammensetzt. Nach der Oberfläche hin nimmt der Zinkgehalt rasch zu und die obersten Schichten

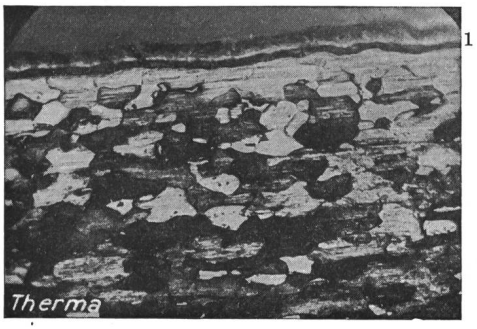

Fig. 1.
Mikroskopisches Bild eines Schnittes durch die verzinkte Eisenwand.
1 Legierungsschicht.

bestehen aus reinem Zink. In Fig. 1 und 2 ist diese Legierungsschicht als dunkle Linie zwischen Eisen und reinem Zink deutlich zu erkennen. Sie gibt dem Ueberzug eine gute Haftbarkeit. Man findet deshalb bei Feuerverzinkungen nur ganz selten Abblätterungen des Ueberzuges. Anderseits ist diese Legierungsschicht aber sehr spröde. Es ist deshalb unerwünscht, dass sie zu stark wird. Durch rasche Abkühlung der Gegenstände nach dem Verzinken wird der Legierungsprozess unterbrochen und damit die Schichtstärke begrenzt. Dabei bilden sich die sogenannten Zinkblumen, die der Verzinkung

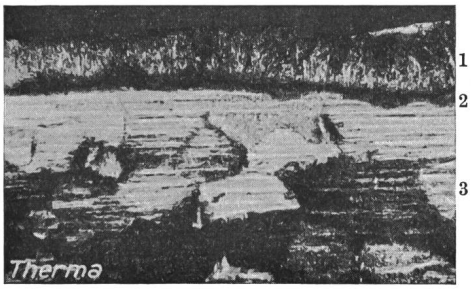

Fig. 2.
Stärkere Vergrösserung des Schliffes der Fig. 1.
1 Zink.
2 Legierungsschicht.
3 Eisen.

ein schönes Aussehen verleihen und den Schluss zulassen, dass die Verzinkung richtig durchgeführt ist und der Ueberzug aus reinem Zink besteht.

Eine auf diese Art aufgetragene Zinkschicht der angegebenen Stärke kann einen eisernen Gegenstand vor dem Verrosten in Leitungswasser niedriger Temperatur, das keinen abnormalen Säuregehalt oder andere korrosionsfördernde Stoffe ent-

[1]) Dr. J. Friedli: Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachm., Monatsbull. 1932, Nr. 3.

hält, und vor Witterungseinflüssen schützen. Dieser Schutz versagt aber in sehr vielen Fällen, wie wir später sehen werden, sobald es sich um heisses Wasser handelt.

Vorerst wollen wir uns damit befassen, festzustellen, welche Mittel uns zur Verfügung stehen, um die Qualität einer Verzinkung zu beurteilen.

3. Kontrolle der Verzinkung.

Die Stärke der aufgetragenen Zinkschicht kann festgestellt werden, indem man das Gewicht eines Kessels vor und nach dem Verzinken genau feststellt und aus der Differenz die Stärke des Auftrages pro Quadratmeter Oberfläche berechnet. Oder man lässt mit dem Behälter ein Probestück aus dem gleichen Blech durch das Bad gehen und stellt an einem Schnitt durch das Probestück mit dem Messmikroskop die Schichtstärke fest.

Eine weitere Prüfmethode nach O. Bauer beruht auf der Tatsache, dass verdünnte, 2prozentige Schwefelsäure mit einem Gehalt von ca. 2 g arseniger Säure pro Liter die Eigenschaft hat, Zink und Zink-Eisen-Legierungen aufzulösen, ohne die Eisenunterlage anzugreifen. Man kann also mit dieser Methode die aufgetragene Zinkmenge genau kontrollieren. Der Versuch wird in der Weise ausgeführt, dass die sauber gereinigten Proben genau abgewogen und hierauf in das Säuregemisch gelegt werden. Die Auflösung des Zinküberzuges geht unter intensiver Wasserstoffentwicklung vor sich und man erkennt das Ende des Prozesses am Aufhören der Gasentwicklung. Das Probestück wird hierauf der Lösung entnommen, sorgfältig getrocknet und neuerdings genau gewogen. Aus der Gewichtsdifferenz kann auf die Stärke des Ueberzuges pro Flächeneinheit geschlossen werden.

Im weitern ist wichtig, dass der Ueberzug keine unganzen Stellen aufweist. Zur Prüfung dieser Eigenschaft sind verschiedene Vorschriften aufgestellt worden. So schreiben beispielsweise die Obertelegraphen-Direktion (OTD) und die Schweizerischen Bundesbahnen (SBB) als Grossabnehmer für verzinkten Eisendraht folgende Prüfung vor: Der Zinküberzug muss den Draht überall gleichmässig und zusammenhängend überdecken. Er darf weder abblättern noch Risse bekommen, wenn der Draht an eng aneinanderliegenden Spiralwindungen auf einen Zylinder vom Zehnfachen des Drahtdurchmessers aufgewickelt wird.

Die Zinkschicht soll so beschaffen sein, dass der Draht mindestens sechs Eintauchungen von je einer Minute Dauer in einer frischen Lösung von einem Gewichtsteil Kupfervitriolkristallen und fünf Gewichtsteilen Wasser aushält, ohne dass sich ein dauernder rötlicher Niederschlag von metallischem Kupfer konstatieren lässt. Nach jeder Eintauchung wird der Draht in klarem Wasser abgespühlt und mit Löschpapier oder einem weichen Lappen abgewischt. Nach der sechsten Eintauchung und Abwischung darf der Draht keine zusammenhängende Kupferhaut aufweisen. Die allfällig vorhandenen Kupferniederschläge müssen sich leicht abwischen lassen.

Die Bernischen Kraftwerke bauten hauptsächlich 1921 ihr Verteilungsnetz aus, wozu sie eine grössere Menge verzinkter Eisenkonstruktionen benötigten. Für ihre Abnahme wurde die Vorschrift aufgestellt, dass die Probestücke achtmal je eine Minute in eine Kupfersulfatlösung getaucht werden, die bei 18 bis 20° C ein spezifisches Gewicht von 1,185 aufweist (dies entspricht einer Lösung von 8 Gewichtsteilen Kupfersulfat in 100 Gewichtsteilen Wasser).

Die Lösung muss für jede Probe frisch hergestellt und mit einem Ueberzug von chemisch reinem Kupferoxyd neutralisiert und filtriert werden, so dass eine klare, dunkelblaue Flüssigkeit entsteht, die dann höchstens für eine viermalige Tauchung benutzt werden darf.

Für je 1 dm^2 eingetauchter Oberfläche muss das Tauchgefäss einen Inhalt von 3 Liter aufweisen. Vorgängig der Tauchung sind die zu prüfenden Stücke mit Benzin, Spiritus und reinem Wasser zu reinigen.

Zeigt sich nach der ersten Tauchung ein glänzender metallischer Kupferniederschlag, so wird das Material noch nicht beanstandet. Er wird vor den weitern Tauchungen entfernt. Wiederholt sich jedoch dieser Niederschlag während des dritten bis achten Eintauchens, so wird die Verzinkung als mangelhaft beanstandet, insofern die Gesamtoberfläche des Niederschlages mehr als 1 % der benetzten Oberfläche ausmacht.

Diese Vorschriften haben sich bewährt. Unseres Wissens sind in den ganzen zwölf Jahren, in denen diese Leitungen und Freiluftstationen bestehen, keine nennenswerten Rosterscheinungen an den verzinkten Eisenteilen aufgetreten.

Auch in England und Amerika wurden Vorschriften für die Prüfung von Verzinkungen aufgestellt. Diese sind jedoch bedeutend weniger streng als die vorstehend angeführten und kommen bei uns nicht zur Anwendung. Zahlreiche Untersuchungen haben ergeben, dass unsere schweizerischen Verzinkereien durchwegs eine Feuerverzinkung liefern, die den angeführten Vorschriften in allen Teilen entspricht.

Diese Vorschriften und Prüfmethoden berücksichtigen nur zwei Punkte: 1. Stärke und 2. Porenfreiheit des Ueberzuges. Sie geben keinerlei Anhaltspunkte über das Verhalten des Ueberzuges unter den besondern Umständen, die beim Heisswasserspeicherbetrieb vorliegen. Hier gibt nur die Praxis Auskunft. Die Durchführung praktischer Versuche erfordert aber einen erheblichen Zeitaufwand und gibt erst nach Monaten und Jahren einwandfreien Aufschluss. Hierin liegt mit ein Grund, dass das Problem erst heute einigermassen abgeklärt werden kann.

Als Beweis, dass eine nach den neuesten Vorschriften für die Prüfung von Verzinkungen als einwandfrei befundene Verzinkung den Anforderungen des Heisswasserspeicherbetriebes nicht ge-

wachsen ist, möge nachstehender Versuchsbericht des kantonalen Laboratoriums in Zug dienen. Interessehalber sei er in extenso wiedergegeben:

«Mit Schreiben vom 17. Januar 1927 ersuchten Sie den Unterzeichneten, festzustellen, ob die Verzinkung eines uns zugesandten Heisswasserapparates einwandfrei war und, wenn dies der Fall sein sollte, ob es möglich ist, dass der Innenkessel durch das Wasser angegriffen und zerstört worden ist.

Sie sandten uns zugleich die Jahresdurchschnittswerte von 1925 des in Frage stehenden Wassers. Im weitern teilten Sie uns mit, dass das fragliche Wasser täglich auf eine Temperatur von 80—95° C erwärmt werde.

Der fragliche Heisswasserapparat (Wandboiler) gelangte am 21. Januar 1927 in unseren Besitz und wurde dann am 1. Februar in unserer Gegenwart in der Verzinkerei Zug aufgeschnitten. Auf der Aussenwand des betreffenden Boilers stand mit Bleistift geschrieben: Dieser Boiler ist als Druckboiler zehn Monate in Betrieb gewesen.

Beim Oeffnen des fraglichen Heisswasserapparates zeigte es sich, dass der ganze Apparat inwendig sehr stark angefressen war, hauptsächlich die Seitenwand von der Mitte nach dem Deckel zu. Am stärksten war der Deckel korrodiert.

Aus der zuvor eben gewalzten Mantelfläche wurden dann in der Längsrichtung an zwei verschiedenen Stellen zwei Streifen à 10 cm Breite und von diesen Streifen drei Quadrate herausgeschnitten, so dass von der untern, mittleren und oberen Partie der Mantelfläche je ein Blechstück zur Prüfung gelangte. Ferner wurde je ein Stück von ungefähr gleichem Flächeninhalt aus dem Boden und dem Deckel zum Untersuch herausgeschnitten.

Als Prüfungsmethode gelangte die Vorschrift für verzinkten Draht der Obertelegraphendirektion Bern zur Anwendung. Es wurde diese Methode von uns noch verschärft, indem wir statt einer bloss sechsmaligen Eintauchung in die Kupfersulfatlösung auch noch eine achtmalige Eintauchung zur Beurteilung heranzogen.

Die zur Prüfung notwendige Kupfersulfatlösung (1 : 6) wurde von einer hiesigen Apotheke direkt an den Unterzeichneten frisch geliefert. Sämtliche zum Untersuch angewandten Blechstücke wurden vor ihrer Prüfung noch mit Benzin gereinigt.

Bei der Untersuchung konnte selbstverständlich nur die äussere, unverletzte Seite sämtlicher Bleckstücke zur Beurteilung in Betracht gezogen werden.

Es wurde zuerst je ein Quadrat aus der untern, mittleren und oberen Partie der Mantelfläche sowie je ein Stück aus dem Deckel und dem Boden einer achtmaligen Eintauchung von je einer Minute in der fraglichen Kupfersulfatlösung unterzogen. Nach jeder Eintauchung wurde jedes Prüfungsstück jeweils mit klarem Wasser abgespült. Die auf den Blechstücken während jeder Eintauchung in die Kupfersulfatlösung gebildeten schwarzen Belage liessen sich sowohl mit der Hand als auch mit weichem Löschpapier leicht abwischen.

Das kristallinische Gefüge der unversehrten Aussenseite war nach der achtmaligen Eintauchung bei sämtlichen Blechstücken noch sehr gut erkennbar. Sowohl mit blossem Auge als auch mit der Lupe konnten bei sämtlichen Prüfungsstücken keine metallglänzenden Kupferflecken beobachtet werden; erst unter dem Mikroskop wurden bei 51facher Vergrösserung ganz vereinzelte, sehr kleine, metallglänzende Kupferfleckchen beobachtet. Ob nun diese ganz kleinen, vereinzelt vorkommenden, blossgelegten Eisenstellen, die schätzungsweise vielleicht den hunderttausendsten Teil der ganzen Untersuchungsfläche ausmachen, auf eine nicht ganz vollkommene Beizung des angewandten Eisenbleches oder auf Risse (welch' letztere durch das Ebenwalzen der betreffenden Blechstücke für die Prüfung eventuell entstanden sind), zurückzuführen sind, entzieht sich unserer Kenntnis.

Wir haben dann auch noch je ein Stück aus der obern, mittleren und untern Partie der Mantelfläche einer bloss sechsmaligen Eintauchung und nachfolgenden Reinigung unterzogen. Wir hatten dabei den Eindruck, dass auch nach einer achtmaligen Eintauchung unter dem Mikroskop bei 51facher Vergrösserung die ganz vereinzelten, sehr kleinen, kupferglänzenden Fleckchen in nicht grösserer Zahl vorhanden sind als wie bei den Stücken mit nur sechsmaliger Eintauchung; einzig das kristallinische Gefüge war nach einer bloss sechsmaligen Eintauchung noch vollkommener als nach einer achtmaligen Behandlung; ebenso verhält es sich mit dem Metallglanz.

Eine zusammenhängende Kupferhaut ist bei keinem der untersuchten Stücke weder nach sechsmaliger noch nach achtmaliger Eintauchung und Reinigung bemerkbar. Nach der Vorschrift der Obertelegraphendirektion Bern darf aber nach der sechsten Eintauchung und Abwaschung ein verzinkter Draht keine zusammenhängende Kupferhaut aufweisen.

Gestützt auf die erwähnte Vorschrift ist somit die untersuchte Verzinkung als normal zu bezeichnen. Es kann demnach die sehr starke Korrosion im Innern des untersuchten Boilers nicht auf eine mangelhafte Verzinkung zurückgeführt werden; dieser Fehler ist somit auf eine andere Ursache zurückzuführen.

Wenn man die Jahresdurchschnittswerte pro 1925 der zugesandten Wasseranalyse betrachtet, so fällt sofort der für ein Trinkwasser hohe Chlorgehalt (39,3 mg/l Wasser) auf, ebenso ist auch der Sulfatgehalt und die hohe Wassertemperatur (80 bis 95° C) in Betracht zu ziehen.

Nach unserem Dafürhalten ist die chemische Beschaffenheit des fraglichen Wassers für einen verzinkten Boiler bei der erwähnten hohen Temperatur ungeeignet; denn die hohe Temperatur ermöglicht es, dass Kohlensäure frei wird, namentlich aber von den Chloriden und Sulfaten das Säure-Radikal abgespalten wird. Diese freien Säuren können in statu nascendi auf das Zink und auf allfällige, mikroskopisch kleine, vereinzelte Stellen von blossem Eisen korrodierend einwirken unter Bildung von entsprechenden Salzen. Auch ist unter den obwaltenden Umständen die Bildung von elektrischen Strömen möglich. Es sind dies Faktoren, welche die Möglichkeit der in Frage stehenden Korrosion erklären lassen.»

4. Das Auftreten von Rosterscheinungen.

Aus dem vorstehenden Gutachten geht eindeutig hervor, dass trotz aller bei der Verzinkung und deren Kontrolle aufgewendeten Sorgfalt Rosterscheinungen auftreten können. Bis vor einigen Jahren schrieb man die Schuld daran meist schlechter Verzinkung zu und verschärfte die Kontrolle der verzinkten Apparate nach Möglichkeit. Aber auch diese Massnahme führte nicht zum Ziel, und mit der Verbreitung der Apparate (gemäss Statistik wurden 1920—1930 allein in der Schweiz nahezu 100 000 Apparate verkauft) vermehrten sich auch die Fälle rascher Korrosion. Bei der intensiven Kontrolle, der die Kessel unterworfen wurden, konnte diese unmöglich mehr nur auf schlechte Verzinkung zurückgeführt werden.

Es mag hier interessieren, dass in Schweden und Norwegen schon in den Jahren 1916—1917 keine Apparate mit verzinkten Eisenkesseln mehr verwendet wurden, weil diese sehr rasch durchrosteten. Es kamen dort in der Folge vorerst verzinnte Messingkessel und später solche aus verzinntem Kupfer mit genieteten Nähten zur Verwendung.

Da in der Schweiz zu damaliger Zeit, wohl infolge der vorwiegenden Verwendung von Apparaten mit offenem Auslauf, von abnormal häufigen Rosterscheinungen nichts bekannt war, schenkte man der Frage keine weitere Aufmerksamkeit.

Je mehr Heisswasserspeicher angeschlossen wurden, um so häufiger zeigten sich Rosterscheinungen, und zwar traten sie scheinbar wahllos auf. Von Apparaten, die an das gleiche Leitungsnetz

angeschlossen waren, rosteten die einen, während andere intakt blieben. Selbst bei Apparaten, die nachweisbar aus der nämlichen Verzinkungsserie stammten und mit dem gleichen Wasser gespeist wurden, konnte die gleiche merkwürdige Erscheinung festgestellt werden. Versuche mit Kesseln, die in der Fabrik aus dem gleichen Rohmaterial hergestellt, aber an verschiedenen Orten verzinkt wurden, zeigten das nämliche Verhalten. Ebenso führte der Wechsel des zur Herstellung verwendeten Bleches (Flusseisenbleche verschiedenen Kohlenstoff- und Siliziumgehaltes und Armco-Bleche) nicht zum Ziel. Bei wachsendem Si-Gehalt der Bleche wurde nur die Schweissbarkeit erschwert, ohne dass in der erwarteten Richtung eine Besserung eintrat.

Immerhin zeigte die seit 1926 genau und systematisch geführte Statistik ganz allgemein, dass Korrosionen nur in bestimmten Gegenden auftraten, während an andern Orten nie Rost in den Wasserbehältern der Heisswasserspeicher gefunden wurde. Kessel aus solchen Gegenden, die nach zehn und mehr Jahren Betriebszeit geöffnet wurden, waren immer noch absolut intakt. Ausnahmslos rosteten alle Wasserbehälter nur von innen. Aussen war nie eine Spur von Anrostung festzustellen.

5. Ursachen der Korrosion.

Diese Tatsachen gaben die Richtung an, in welcher die Untersuchung zu erfolgen hatte und bewiesen, dass die Ursache in der Hauptsache wohl nicht an der Verzinkung, sondern an der speziellen Zusammensetzung der verschiedenen Leitungswässer liegen müsse. In der Folge wurden eine Reihe Analysen von Wässern aus Leitungsnetzen, in denen sich Rosterscheinungen an Heisswasserspeichern zeigten, durchgeführt, um auf diese Weise Anhaltspunkte für die Gründe der Korrosionserscheinungen zu gewinnen. Ueber die Gründlichkeit, mit welcher diese Analysen durchgeführt wurden, gibt Tabelle I, die einem Gutachten der Prüfanstalt für Brennstoffe an der Eidgenössischen Technischen Hochschule (Prof. Dr. Schläpfer) vom 2. November 1927 entstammt, Aufschluss.

Es handelt sich dabei um Untersuchungen von Wässern aus den Leitungsnetzen der Stadt Haag, wo ausnahmslos an allen verzinkten Eisen-Heisswasserspeichern, gleichgültig welchen Fabrikates, Rosterscheinungen festgestellt wurden, und aus dem Leitungsnetz der Gemeinde Brig, wo ebenfalls häufig Anrostungen festzustellen waren. Nachstehend ist ein kurzer Auszug aus dem damals abgegebenen Gutachten der genannten Prüfanstalt wiedergegeben:

«Es wird einwandfrei festgestellt, dass sämtliche aus feuerverzinkten Boilern stammenden Schlamme und Krusten zinkhaltig sind. Das Zink liegt vorwiegend als unlösliches basisches Zinkkarbonat vor. In gewissen Fällen wiegt es gegenüber den andern unlöslichen Mineralverbindungen, sogar dem Kalziumkarbonat, vor. Die meisten Schlamme enthielten auch Eisenoxyd. Aus dieser Feststellung muss der Schluss gezogen werden, dass die Verzinkung durch das Wasser gleichmässig angegriffen worden ist, bevor es zur Abscheidung eines schützenden Kalziumkarbonatüberzuges in den Boilern gekommen ist.... Die Zerstörung der Verzinkung ist nicht etwa auf eine schlechte Ausführung zurückzuführen, sondern chemisch leicht verständlich. Das Speisewasser enthält stets Sauerstoff und in den meisten Fällen auch freie und aggressive Kohlensäure. Diese beiden Agenzien greifen aber das Zink in Gegenwart von Wasser unter Bildung von Zinkoxyd und basischem Karbonat an. Die Zerstörung erfolgt nicht durch elektrische Einwirkung des Heizstromes, sondern von der Wasserseite her auf chemischem Wege. Da, wo das Eisen unter der Zinkschicht freigelegt wird, kann es zu Rostungen kommen. Diese Rostung wird in Gegenwart von stark kochsalzhaltigen Wässern (diese Bezeichnung ist relativ, die Haager Wässer enthalten gegenüber den hiesigen Wässern recht viel Kochsalz) sicher beschleunigt. Es ist auch eine bekannte Erscheinung, dass die Korrosion gerade an den Stellen, wo die Rostung einmal angesetzt hat, energisch fortschreiten kann. Hiebei können elektrolytische Vorgänge eine Rolle spielen.

Bei der Zerstörung der Verzinkung spielt nun auch die erhöhte Wassertemperatur eine Rolle. Ferner mag der ungleiche Ausdehnungskoeffizient von Metall und Kruste ebenfalls eine gewisse Rolle spielen, weil dadurch eine Abblätterung des Ueberzuges bewirkt werden kann.

Es ist andernorts und auch in unserem Laboratorium durch sorgfältige Untersuchungen festgestellt worden, dass die Zerstörung der Verzinkung durch die im Wasser gelösten Gase, insbesondere Sauerstoff und Kohlensäure, bei erhöhten Temperaturen sich viel rascher abspielt als bei Zimmertemperatur. Die Löslichkeit der Gase nimmt allerdings mit steigender Wassertemperatur ab, das Bestreben der Metalle, Ionen in Lösung zu geben, dagegen zu, und zugleich wächst auch das Angriffsvermögen der Gase. Letzteres erreicht in destilliertem Wasser bei etwa 80° C ein Maximum und sinkt dann bei weiterer Temperatursteigerung, besonders gegen den Kochpunkt hin, rasch wieder. Wenn der aufgezehrte Sauerstoff wieder ersetzt wird (das ist bei frischer Wasserzufuhr stets der Fall), so kann die Auflösung des Metalls weiter fortschreiten.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass solche Zerstörungen auch bei weichen Wässern erfolgen können, wenn sie reich an aggressiver Kohlensäure und Sauerstoff sind. Beim Boiler in Brig war der Zinküberzug in basisches Karbonat übergeführt, die Abrostung aber nicht weit gediehen.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass die Zerstörung der Feuerverzinkung von der Wasserseite her durch chemische Einwirkung erfolgte. Der im Wasser gelöste Sauerstoff und die freie Kohlensäure bewirken den Angriff. Es bildet sich hauptsächlich basisches Zinkkarbonat. An einzelnen Stellen kann es auch zur Korrosion des unter der Verzinkung freiwerdenden Eisens kommen. Es bildet sich Rost. Diese letztere Zerstörung schreitet bei stark kochsalzhaltigen Wässern sicher rascher vorwärts als bei chlorarmen Wässern. Da in den Boilern das Wasser langsam auf Temperaturen von 60 bis 90° C erhitzt wird, wird die Auflösung der Metalle infolge der energischen Wirkung der gelösten Gase stark beschleunigt.»

Nachdem durch diese Untersuchungen einwandfrei festgestellt war, dass die Einleitung des Rostvorganges durch die im Wasser gelösten Gase, besonders Sauerstoff und freie Kohlensäure, erfolgt, war auch eine Erklärung dafür gegeben, warum die Heisswasserspeicher in einzelnen Gegenden rosteten und in andern nicht.

Es war vor allem nachgewiesen, dass die Schuld nicht an der Verzinkung, sondern an der Wasserzusammensetzung lag. Bei Leitungswasser mit einem gewissen Kalkgehalt bildet sich im Innern nach kürzerer oder längerer Betriebszeit ein Kalkniederschlag, und dieser Kalkniederschlag ist in der Lage, die Rostung zu verhindern, weil er den ausgetriebenen Gasen den Zutritt zum Zinküberzug verwehrt. Diese setzen sich einfach auf dem Kalk-

Zusammenstellung der Wasseranalysen. Tabelle I.

	149 D. U. Wasser der Stadt Haag		829 D. U. I Wasser mit Schlamm		829 D. U. II Wasser mit Schlamm		829 D. U. III Wasser mit Schlamm		830 D. U. Wasser mit Schlamm aus Heisswasserspeicher Nr. 867837 mit Kupferkessel montiert in der Stadt Haag. Probe entn. in der Prüfungsanstalt für Brennstoffe selbst		899 D. U. Wasser von Brig	
			aus dem Wassernetz der Stadt Haag, entnommen aus Heisswasserspeicher Nr. 635517 mit feuerverzinntem Wasserbehälter									
Aussehen	farblos, klar		farblos, geringer, brauner Bodensatz		farblos, geringer, brauner Bodensatz		farblos, grosse Menge eines schieferigen u. schuppenartigen braunen Bodensatzes		farblos, mit pulverigem, grauem, etwas bräunlichem Bodensatz		farblos, klar, Spuren von flockigem weissem Bodensatz	
Reaktionen auf Lackmus	neutral		neutral		neutral		neutral		neutral		neutral	
Phenolphtalein	schwach alkalisch		schwach sauer		neutral		neutral		schwach alkalisch		schwach sauer	
Methylorange	alkalisch		alkalisch		alkalisch		alkalisch		alkalisch		alkalisch	
Trockenrückstand mg/l	353,2		358,0		—		—		343,2		130,4	
Glührückstand mg/l	336,4		330,0		—		—		316,0		109,2	
Glühverlust mg/l	16,8		28,0		—		—		27,2		21,2	
Härtegrade	franz.	dtsch.	franz.	dtsch.	franz.	dtsch.	franz.	dtsch.	franz.	dtsch.	franz.	dtsch.
Magnesiahärte	0,9	0,5	0,4	0,2	—	—	—	—	1,7	0,9	0,9	0,5
Kalkhärte	22,8	12,8	22,0	12,3	—	—	—	—	21,5	12,1	8,9	5,0
Gesamthärte	23,7	13,3	22,4	12,5	28,8	16,1	23,2	13,0	23,2	13,0	9,8	5,5
vorübergehende Härte	20,8	11,7	19,8	11,1	19,8	11,1	17,1	9,6	20,8	11,7	8,4	4,7
bleibende Härte	2,9	1,6	2,6	1,4	9,0	5,0	6,1	3,4	2,4	1,3	1,4	0,8
Gehalt an:												
Ammoniak	keines		sehr wenig		wenig		wenig		keines		keines	
Eisen	keines		keines		keines		keines		keines		keines	
Zink	keines		keines		keines		keines		keines		keines	
freie Kohlensäure, mg CO_2/l	keine		6,6		keine		keine		keine		14,3	
aggressive Kohlensäure mg/l	keine		keine		keine		keine		keine		11,5	
Sauerstoff mg/l	8,2		—		—		—		8,1		2,6	
entsprechend cm^3/l bei 0° 760 mm	5,7		—		—		—		5,6		1,8	
Kalziumoxyd mg/l	128,0		123,0		—		—		121,0		50,0	
Magnesiumoxyd mg/l	3,6		1,4		—		—		6,5		3,6	
Natriumoxyd mg/l	37,9		46,3		—		—		39,5		7,1	
Schwefelsäureanhydrid mg/l	22,0		27,4		—		—		22,6		18,9	
Salpetersäureanhydrid mg/l	4,4		5,0		—		0,4		1,6		0,3	
Kohlensäureanhydrid mg/l	91,5		87,1		87,1		75,0		91,5		37,0	
Chlor mg/l	41,5		42,8		19,9		67,8		40,9		1,0	
Kieselsäureanhydrid mg/l	24,0		22,0		—		—		17,2		3,2	
Total	352,9		355,0		—		—		340,8		121,1	
abzügl. Sauerstoff für Chlor mg/l	9,4		9,7		—		—		9,2		0,2	
Total	343,5		345,3		—		—		331,6		120,9	
Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung des Glührückstandes zu:												
Magnesiumkarbonat mg/l	6,2		2,9						13,6		7,7	
Kalziumkarbonat mg/l	200,9		194,8						192,1		75,1	
Kalziumsulfat mg/l	37,4		33,5						32,3		19,1	
Magnesiumchlorid mg/l	1,7		—						—		—	
Natriumsulfat mg/l	—		13,7						6,6		13,7	
Natriumchlorid mg/l	66,4		70,6						67,4		1,6	
Natriumnitrat mg/l	6,9		7,8						2,5		0,5	
Kieselsäureanhydrid mg/l	24,0		22,0						17,2		3,2	
Total	343,5		345,3						331,6		120,9	

niederschlag fest und bleiben dort ohne Wirkung, da sie ihn nicht auflösen können.

6. Die Wasserstoffionenkonzentration.

Die Kenntnis der Wasserstoffionenkonzentration ist für die Beurteilung eines Leitungswassers insofern von Bedeutung, als dadurch die chemische Reaktion des Wassers, ob sauer, neutral oder basisch, zahlenmässig festgelegt wird.

Wir haben es bekanntlich bei normalen Leitungswässern nie mit chemisch reinem Wasser zu tun. Sie enthalten stets eine kleinere oder grössere Menge von gelösten Gasen, Säuren und Salzen oder, im chemisch-physikalischen Sinne gesprochen, von gelösten Elektrolyten. Nun beruht nach der Theorie von Arrhenius die Leitfähigkeit eines gelösten Elektrolyten nicht darauf, dass er durch den elektrischen Strom in Ionen zerlegt wird, sondern dass er in der Lösung schon an sich zum Teil in Ionen gespalten ist. Diese Ionen können wie selbständige Moleküle behandelt werden.

Ein Wassermolekül H_2O kann sich in seine Ionen $H^{\cdot}$ (Wasserstoffionen) und OH' (Hydroxylionen) spalten (dissozieren). Beim reinen Wasser ist diese Dissoziation sehr geringfügig, d. h. die $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen haben das Bestreben, sich zu H_2O zu vereinigen, während die meisten Elektrolyte, die im Wasser gelöst sind, mehr oder weniger in ihre Ionen gespalten sind. Dies führt nach *Michaelis* [2]) zu zwei Konsequenzen:

1. Befindet sich in einer wässerigen Lösung ein starker Elektrolyt, z. B. KCl, welcher weder $H^{\cdot}$- noch OH'-Ionen liefert, so tritt die Menge der $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen hinter der der anderen Ionen so zurück, dass viele Eigenschaften einer solchen Lösung durch die Ionen des gelösten Elektrolyten erklärt werden können, z. B. die Leitfähigkeit, die Gefrierpunkterniedrigung. Die Dissoziation des Wassers selber wird durch einen starken Elektrolyten nicht beeinflusst.

2. Befindet sich aber in der wässerigen Lösung ein Elektrolyt, welcher selber entweder $H^{\cdot}$- oder OH'-Ionen abspaltet, so werden die Dissoziationsverhältnisse des Wassers dadurch von Grund auf umgestaltet. Diejenigen Elektrolyte, welche $H^{\cdot}$-Ionen abspalten, sind von altersher sogenannte «Säuren», diejenigen, welche OH'-Ionen abspalten, die «Basen», und sämtliche andern Elektrolyte zusammengenommen die «Salze». Das Wasserstoffion ist also der eigentliche Träger der sauren und das Hydroxylion der alkalischen (basischen) Eigenschaften eines Elektrolyten.

Die chemische Gleichung, nach der die Dissoziation des Wassers stattfindet, lautet:

$$H_2O = H^{\cdot} + OH'$$

wo $H^{\cdot}$ das positiv geladene Wasserstoffion, OH' das negativ geladene Hydroxylion bedeutet.

Ein Liter Wasser enthält $55{,}56 \cdot 6{,}2 \cdot 10^{23} = 344 \cdot 10^{23}$ Moleküle H_2O und $6{,}2 \cdot 10^{16}$ $H^{\cdot}$-Ionen.

[2]) Michaelis: Die Wasserstoffionenkonzentration, Springer 1923.

Jede wässerige Lösung enthält sowohl $H^{\cdot}$- wie OH'-Ionen, ob sie nun sauer, alkalisch oder neutral reagiert. Eine neutrale Lösung ist dadurch charakterisiert, dass sie gleichviel $H^{\cdot}$- wie OH'-Ionen enthält, und zwar bei 22° C je 10^{-7} normal. Eine saure Lösung enthält mehr als $10^{-7}n$ $H^{\cdot}$-Ionen und weniger als $10^{-7}n$ OH'-Ionen und umgekehrt. Keine noch so starke saure Lösung ist ganz frei von OH'-Ionen und keine alkalische Lösung ganz frei von $H^{\cdot}$-Ionen. In Fig. 3 ist das gegenseitige Verhältnis der $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen bei verschiedenen Ionenkonzentrationen graphisch dargestellt. Die Kurve selbst ist eine reine Hyperbel.

Ist also die Menge der Wasserstoffionen einer Lösung, d. h. die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen bekannt, so ist damit die Säurestärke oder Acidität derselben bestimmt. Diese Konzentration wird

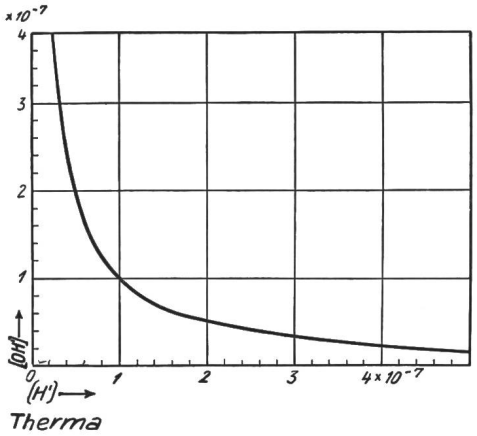

Fig. 3.
Verteilung der $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen bei verschiedenen Ionenkonzentrationen.

durch die Angabe der «Wasserstoffzahl» bezeichnet. Wie wir oben sahen, ist in einer neutralen Lösung, in welcher sich also die $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen das Gleichgewicht halten, die

Wasserstoffzahl h . . . . . $= 10^{-7}$
Bei der sauren Reaktion ist h . . $= > 10^{-7}$
Bei der alkalischen Reaktion ist $h = < 10^{-7}$

Aus praktischen Gründen findet man in der neueren Literatur meist an Stelle der Wasserstoffzahl den sogenannten Wasserstoffexponenten. Dieser ist der Logarithmus des reziproken Wertes der Wasserstoffzahl. Der Zusammenhang beider Zahlen geht aus folgendem hervor:

An Stelle von $h = 10^{-7}$

kann man auch $\log h = -7$ oder $-\log h = 7$ setzen. Sorensen führte nun an Stelle des Ausdruckes $-\log h$ das Symbol p_H ein; p_H ist also die Bezeichnung für den Wasserstoffexponenten. Die chemische Reaktion einer Lösung kann durch diesen Exponenten ebensogut ausgedrückt werden wie durch die Zahl h.

Statt der Wasserstoffzahl h wird heute fast allgemein der Wasserstoffexponent p_H angewendet, und zwar deshalb, weil die Methoden zur Messung von h immer nur $\log h$ bzw. p_H liefern, so dass h erst umgerechnet werden muss. Es ist daher be-

quemer, zum vornherein immer nur mit dem Wasserstoffexponenten zu operieren.

Für die neutrale Reaktion ist demnach $p_H = 7$
Für die saure Reaktion ist demnach $p_H = < 7$
Für die alkalische Reaktion ist demnach $p_H = > 7$

Zur Umrechnung von p_H und h dient Tabelle II von Michaelis:

Tabelle II.

p_H	h	p_H	h
$n,00$	$1{,}00 \cdot 10^{-n}$	$n,50$	$3{,}16 \cdot 10^{-n+1}$
$n,05$	$8{,}91 \cdot 10^{-n+1}$	$n,55$	$2{,}82 \cdot 10^{-n+1}$
$n,10$	$7{,}94 \cdot 10^{-n+1}$	$n,60$	$2{,}51 \cdot 10^{-n+1}$
$n,15$	$7{,}18 \cdot 10^{-n+1}$	$n,65$	$2{,}24 \cdot 10^{-n+1}$
$n,20$	$6{,}31 \cdot 10^{-n+1}$	$n,70$	$2{,}00 \cdot 10^{-n+1}$
$n,25$	$5{,}63 \cdot 10^{-n+1}$	$n,75$	$1{,}78 \cdot 10^{-n+1}$
$n,30$	$5{,}02 \cdot 10^{-n+1}$	$n,80$	$1{,}59 \cdot 10^{-n+1}$
$n,35$	$4{,}47 \cdot 10^{-n+1}$	$n,85$	$1{,}41 \cdot 10^{-n+1}$
$n,40$	$3{,}98 \cdot 10^{-n+1}$	$n,90$	$1{,}26 \cdot 10^{-n+1}$
$n,45$	$3{,}55 \cdot 10^{-n+1}$	$n,95$	$1{,}12 \cdot 10^{-n+1}$

Mit steigender Temperatur des reinen Wassers steigt auch dessen Wasserstoffionenkonzentration, wie Tabelle III, die ebenfalls von Michaelis stammt, zeigt:

Tabelle III.

Temperatur °C	h	p_H
16	$0{,}79 \cdot 10^{-7}$	7,102
18	$0{,}86 \cdot 10^{-7}$	7,065
20	$0{,}93 \cdot 10^{-7}$	7,031
22	$1{,}00 \cdot 10^{-7}$	7,000
24	$1{,}09 \cdot 10^{-7}$	6,962
26	$1{,}17 \cdot 10^{-7}$	6,932
28	$1{,}27 \cdot 10^{-7}$	6,896
30	$1{,}37 \cdot 10^{-7}$	6,863
32	$1{,}48 \cdot 10^{-7}$	6,830
34	$1{,}59 \cdot 10^{-7}$	6,7986
36	$1{,}71 \cdot 10^{-7}$	6,767
38	$1{,}83 \cdot 10^{-7}$	6,738
40	$1{,}95 \cdot 10^{-7}$	6,710
über 300		

Diese Tatsache ist für unsere Betrachtungen besonders wichtig, weil aus derselben hervorgeht, dass das Wasser bei höheren Temperaturen immer «sauer» reagiert und deshalb in diesem Zustande auch dann korrosiv wirken kann, wenn es im kalten Zustand neutral oder basisch ist. Auch Berl [3]) und Thiel [4]) haben die wachsende Korrosionsfähigkeit des Wassers mit steigender Temperatur nachgewiesen.

Whitman [5]) zeigt diese Vorgänge graphisch an Hand einer Kurve (Fig. 4), aus der sich ergibt, dass auch im neutralen Gebiet bei $p_H = 7$ immer noch eine Neigung zu Korrosion des Eisens vorhanden ist und diese erst bei einem p_H-Wert von ca. 9,6 (Punkt F) aufhört, um bei steigender Acidität bei Punkt D neuerdings einzusetzen. Nur ein Wasser, das einen p_H-Wert entsprechend den Punkten F und D besitzt, verhält sich gegenüber Eisen neutral. Im praktischen Betrieb sind solche Wasserzusammensetzungen nicht anzutreffen. Sie müssen durch Zusatz chemischer Mittel (Aetznatron) hergestellt werden, was wohl im Dampfkesselbetrieb, nicht aber bei einem Heisswasserspeicher möglich ist.

Die Bestimmung der Wasserstoffzahl h erfolgt im Laboratorium durch Messung der EMK einer Wasserstoffkonzentrationskette. Diese besteht aus zwei Elektroden aus je einem mit Wasserstoffgas beladenen Platinstück. Jede dieser Elektroden

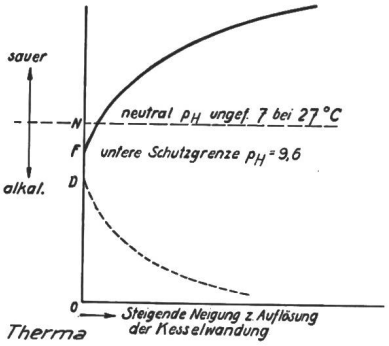

Fig. 4.
Einfluss des Wassers auf die Kesselwandungen.

taucht in eine Flüssigkeit, die eine in eine Lösung bekannter $H^{\cdot}$-Konzentration, die andere in die Lösung, deren $H^{\cdot}$-Konzentration bestimmt werden soll. Die beiden Flüssigkeiten befinden sich in einem U-Rohr und sind durch eine gesättigte KCl-Lösung getrennt.

Nach Nernst ist die EMK einer solchen Lösung

$$E = R \cdot T \cdot \ln \frac{c_1}{c_2}$$

Hierin bedeutet R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, c_1 und c_2 die Konzentration der stromliefernden Ionen in der bekannten und der zu untersuchenden Lösung.

Es ergibt sich dann für eine Temperatur von 18° C

$$p_{H^0} = \frac{E}{0{,}0577} \quad (E \text{ in Volt})$$ [6])

In der Praxis werden häufig solche p_H-Bestimmungen vorgenommen, z. B. zur Untersuchung des Säuregehaltes von Beizebädern und hauptsächlich in der Galvanotechnik zur Korrektur der galvanischen Bäder, da bei diesen der Säuregehalt eine wichtige Rolle spielt. Man bedient sich dabei sogenannter Indikatoren. Der einfachste, aber auch ungenaueste Indikator ist Lackmuspapier, das durch seine Färbung in rot oder blau anzeigt, ob eine Lösung sauer oder alkalisch reagiert. Ueber

[3]) E. Berl: Forschungsarbeiten H. 295, S. 9.
[4]) A. Thiel: Zur Sicherheit des Dampfkesselbetriebes, herausgegeben von der Vereinigung der Grosskesselbesitzer.
[5]) Whitman: Journal of Industrial and Engineering Chemistry 1924, Nr. 7.
[6]) Näheres siehe Michaelis, loc. cit.

den Grad der «Säure» oder «Alkalität», d. h. die p_H-Zahl, gibt diese Methode keine Anhaltspunkte.

Zur exakten Bestimmung des Wasserstoffexponenten existieren für die verschiedenen Flüssigkeiten eine Reihe anderer Indikatoren, z. B. Nitrophenol und Dinitriphenol, die hauptsächlich in der Galvanotechnik angewendet werden. Ihre Anwendung geschieht in der Weise, dass eine gewisse Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit mit einem entsprechenden Quantum des Indikators versetzt wird. Dadurch erhält die Flüssigkeit eine ganz bestimmte Färbung. Durch Vergleich mit Stammlösungen von bestimmten p_H- oder geeichten Farben-Skalen kann der p_H-Wert an der Vergleichslösung oder der Farbskala direkt abgelesen werden.

Nachstehend ist eine Reihe von Indikatoren für den p_H-Bereich von 1,2—9,6 angegeben.

Indikator	ca. p_H-Bereich	Farbänderung
Metakresolpurpur . .	1,2—2,8	rot—gelb
Bromphenolblau . . .	3,0—4,6	gelb—blau
Bromkresolgrün . . .	4,0—5,6	gelb—blau
Chlorphenolrot . . .	5,2—6,8	gelb—rot
Bromthymolblau . . .	6,0—7,6	gelb—blau
Phenolrot	6,8—8,4	gelb—rot
Kresolrot	7,2—8,8	gelb—rot
Thymolblau	8,0—9,6	gelb—blau

Die als stark korrosiv bekannten Wässer aus Holland (Haag und Groningen) weisen z. B. einen p_H-Wert von 7,68 bzw. 7,43 auf, reagieren also alkalisch. Ihre zerstörende Wirkung liegt aber im hohen Chlorgehalt von 40,5 bzw. 26,2 mg/l.

7. Der Einfluss der Härte des Leitungswassers.

In dem im Kapitel «Ursachen der Korrosion» auszugsweise wiedergegebenen Gutachten von Prof. Dr. Schläpfer finden wir die Erklärung, warum im gleichen Leitungsnetz die einen Heisswasserspeicher rosten können, während andere intakt bleiben. Bekanntlich wird dieses Argument immer wieder als scheinbarer Beweis schlechter Verzinkung angeführt.

Die während der Erwärmung aus dem Wasser ausgetriebenen Gase können das Zink nur dann auflösen, wenn sie sich direkt auf dem blanken Metall ansetzen können. Ist letzteres mit einer auch nur geringen Kalkschicht bedeckt, so hört ihre schädliche Wirkung in den meisten Fällen auf. Die Kalkbildung ist aber in weiten Grenzen von den Betriebsbedingungen des Speichers abhängig. Bei einem Apparat, dem täglich das volle Quantum Heisswasser entnommen wird, bildet sich rascher ein Kalkniederschlag als bei einem andern, sagen wir beispielsweise einem Badespeicher, der vielleicht wöchentlich nur einmal in Betrieb genommen wird.

Die Gase setzen sich in Form kleiner Bläschen an den Behälterwandungen fest, eine Erscheinung, die wir täglich beobachten, wenn wir in irgendeinem Gefäss Wasser erhitzen. Wir finden dann stets, dass kurz vor Eintritt des Siedens das Gefäss innen vollständig mit Luftbläschen bedeckt ist. Bei der Wasserentnahme aus dem Speicher verschwinden nun diese Bläschen nicht ohne weiteres, da 1. die Wassergeschwindigkeit im Innern des Apparates klein gehalten werden muss, um eine Vermischung des kalten mit dem warmen Wasser möglichst zu vermeiden, 2. die verzinkte Innenfläche rauh ist und viele Unebenheiten aufweist, an denen sich Gasbläschen festsetzen. Diese haben also auch während der Periode, in welcher der Speicher nicht unter Strom steht, Zeit, das Zink aufzulösen und mit ihm Verbindungen einzugehen.

Häufig trifft man auch die Erscheinung, dass hauptsächlich der Heizeinsatz, bzw. die Heizrohre angegriffen werden, während der Innenkessel noch verhältnismässig wenig Rost zeigt. Nachdem sich gerade am Heizeinsatz am meisten Kalk ansetzt, sollte man daraus schliessen können, dass er eigentlich den besten Schutz geniesse. Nun sind aber folgende Punkte nicht ausser acht zu lassen:

Es wird sehr häufig ein Kalkniederschlag gefunden, der nur bis zu einer gewissen Stärke an den Wandungen haftet, um dann schieferig abzublättern (Fig. 5). Dabei bleibt fast immer etwas Metall an den abfallenden Kalkschiefern hängen. Das Abblättern des Belages wird an den Heizkörpern besonders begünstigt, weil an ihnen die intensive Gasentwicklung auftritt. Die an den Heizkörpern entstehenden Gasblasen sprengen den Kalkniederschlag manchmal auch dann, wenn er an und für sich keine schieferige Struktur aufweist. In solchen Fällen erhalten die Gase immer wieder Zutritt zur Verzinkung, wodurch ihre Auflösung einsetzt.

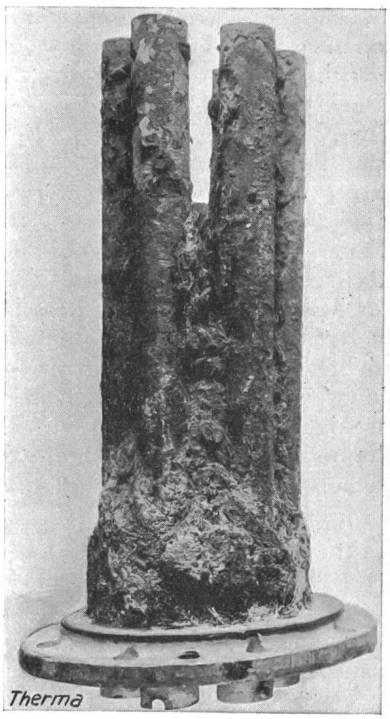

Fig. 5.
Heizeinsatz mit starkem Kalkansatz und Rostwarzen.

Eine weitere Ursache für das verschiedene Verhalten hinsichtlich Anrostung von Apparaten im gleichen Leitungsnetz kann in der Installation liegen. Herr Dr.-Ing. K. Daeves, Düsseldorf, berichtet in seinem Vortrag «Bewertung von Laboratoriums- und Naturrostversuchen», gehalten an der ersten Korrosions-Tagung im Oktober 1931 in Berlin, über «Rosterscheinung von Warmwasserbehältern in

Deutschland» [7]). Es wurde dort in verschiedenen Städten festgestellt, dass die zur Warmwasserbereitung verwendeten Heisswasserspeicher nach dem Krieg schneller rosteten als früher. Man schrieb diese Aenderung im Verhalten der Gefässe Aenderungen in der Zusammensetzung des für sie verwendeten Eisens zu, was tatsächlich aber nicht zutraf. Die Tatsache, dass die Behälter schneller rosteten als solche, die vor dem Kriege aufgestellt wurden, war einwandfrei nachgewiesen. Nun zeigte sich noch, dass die Installation der Heisswasserspeicher, teilweise wegen polizeilichen Vorschriften gegenüber früher eine Aenderung erfahren hatte. Diese bestand darin, dass früher die Speicher meistens an Schwimmergefässe angeschlossen wurden, während in neuerer Zeit dem direkten Anschluss der Vorzug gegeben wurde. Der Grund, warum diese Installationsart einen Einfluss auf das Rosten erhalten kann, liegt darin, dass beim Anschluss an ein Schwimmergefäss das Frischwasser im Schwimmergefäss, wo es nicht mehr unter Druck steht, Gelegenheit hat, einen grossen Teil der gelösten Gase abzugeben. Ein weiterer Teil dieser Gase wurde in der Zuleitung zum Speicher durch die in ihr allmählich erfolgende Erwärmung des Wassers ausgetrieben und konnte ungehindert nach oben steigen, da die Installation meistenteils so ausgeführt war, dass sich das Schwimmergefäss im Dachstock befand, während der Heisswasserspeicher im Keller aufgestellt war. Beim Durchtritt durch sämtliche Räume wurde daher das Wasser auf der Strecke vom Schwimmergefäss bis zum Speicher langsam erwärmt, und die Gase, besonders der Sauerstoff, konnten ungehindert nach oben durch das Expansionsgefäss entweichen.

Man findet auch heute noch häufig die Meinung vertreten, dass die verschiedenen Eisensorten hinsichtlich Neigung zum Rosten grosse Unterschiede aufweisen, weil die einen Eisensorten bedeutend weniger rasch rosten sollen als andere. Diese Behauptung wird vom vorerwähnten Verfasser im gleichen Vortrag widerlegt [8]). Er schreibt wörtlich:

«Häufig haben anormal starke Korrosionserscheinungen zu der Vermutung geführt, dass sie auf ungeeignete Zusammensetzung der Stahlwerkstoffe zurückzuführen seien. Man hat dann aus nebeneinander liegenden, stark angegriffenen und weniger stark angegriffenen Teilen Analysenproben und Gefügebilder entnommen, aber immer wieder feststellen müssen, dass die üblicherweise im Stahl vorhandenen Beimengungen praktisch keinen schädlichen Einfluss in dieser Richtung auzuüben vermögen. Die beobachteten Korrosionsunterschiede müssen fast immer auf Unterschiede in der Angriffswirkung, nicht aber auf den Stahlwerkstoff selbst zurückgeführt werden.»

Auch Dr. Ing. E. H. Schulz, Dortmund, weist in seinem Vortrag «Die Korrosion in ihren technologischen Zusammenhängen» [9]), gehalten an der gleichen Tagung, ausdrücklich darauf hin, dass die Korrosion unserer technischen Stähle durch die chemische Zusammensetzung praktisch so gut wie gar nicht beeinflusst wird. Der erwähnte Vortrag ist insofern interessant, als der Verfasser in ihm den Nachweis erbringt, dass sehr geringe Unterschiede im Korrosionsmittel ganz gegenteilige Wirkungen hinsichtlich Korrosion haben können und daher in solchen Fällen häufig zu ganz bedenklichen Fehlschlüssen führen können.

Solche Fehlschlüsse entstehen oft bei der Beurteilung von Korrosionserscheinungen an Heisswasserspeichern aus Leitungsnetzen, in denen Wasser verschiedener Herkunft zirkuliert, beispielsweise Quell- und Seewasser. Seewasser ist gewöhnlich weich, während das Quellwasser in den meisten Fällen erheblich härter ist. Das Seewasser dient gewöhnlich nur zur Ergänzung. Je nach Ergiebigkeit der Quellen wird mehr oder weniger Seewasser beigemischt. Nun schwankt das von Quellen gelieferte Wasserquantum je nach Jahreszeit und dementsprechend zirkuliert im Leitungsnetz härteres oder weicheres Wasser. Wird nun ein Heisswasserspeicher während einer Periode grosser Ergiebigkeit der Quellen installiert, so wird er sich rasch mit einem wenn auch nur schwachen Kalkbelag überziehen, während ein anderer Apparat, der vielleicht zufälligerweise zu Anfang einer Trockenperiode, während welcher die Speisung des Netzes hauptsächlich mit Seewasser erfolgt, angeschlossen wird, längere Zeit benötigt, bis der Kalküberzug entsteht. Beim letztgenannten Heisswasserspeicher sind daher die Bedingungen für das Auftreten von Korrosionserscheinungen viel günstiger als beim erstgenannten, der durch die Kalkausscheidung geschützt wird. Der scheinbare Widerspruch, der in derartigen Fällen zutage zu treten scheint, ist also leicht erklärlich.

Aehnliche Verhältnisse finden wir in Leitungsnetzen mit Versorgung mit hartem Quell- und weichem Grundwasser.

8. Entkalkungsanlagen.

In Wasserleitungsnetzen mit hartem Wasser bildet sich verhältnismässig rasch ein Kalkniederschlag. Die Kalkausscheidung erfolgt immer an denjenigen Stellen, an denen die Temperaturerhöhung des Wassers stattfindet, bei elektrischen Heisswasserspeichern also besonders an den Heizkörpern. Da Kalk ein schlechterer Wärmeleiter ist als Metall, muss bei wachsender Stärke der Kalkschicht ein entsprechend höheres Temperaturgefälle vorhanden sein, um die gleiche Wärmemenge auf das Wasser zu übertragen. Diese ist aber durch die zugeführte elektrische Energie bestimmt (1 kWh = 864 kcal). Da, gute Wärmeisolation vorausgesetzt, diese zum grössten Teil an das Wasser abgeführt werden muss, erfolgt automatisch eine Erhöhung des Wärmegefälles, mit andern Worten: Der Widerstandsdraht des Heizkörpers nimmt um so höhere Temperatur an, je dicker die Kalkschicht wird. Diesem Umstand wird bei der Berechnung der Heizwiderstände Rechnung getragen und deren

[7]) Bericht über die I. Korrosionstagung am 20. Oktober 1931 in Berlin, S. 50.

[8]) Bericht über die I. Korrosionstagung am 20. Oktober 1931 in Berlin, S. 59.

[9]) Bericht über die I. Korrosionstagung am 20. Oktober 1931 in Berlin, S. 6.

spezielle Belastung entsprechend gewählt. Auf den Wirkungsgrad der Wärmeübertragung hat diese Erscheinung bei gut isolierten Heisswasserspeichern nur einen geringen Einfluss. Sie bewirkt nur eine höhere Temperatur des Flansches, der, auf der Aussenseite durch die Abdeckkappe isoliert, auf der Innenseite vom Wasser bespült ist. Es muss schon eine beträchtliche Kalkschicht vorhanden sein, bis sich grössere Nachteile bemerkbar machen.

Damit ist auch der Weg für die Entkalkung gewiesen. Diese soll sich vor allem auf den Heizeinsatz beschränken, da der Kalk an den Kesselwänden in zwei Richtungen nicht schädlich, sondern nur nützlich ist: Erstens bildet er einen sehr wirksamen Korrosionsschutz und zweitens vermindert er die Wärmeabgabe nach aussen.

Es ist also grundsätzlich falsch, wenn in Heisswasserspeicheranlagen Wasserenthärtungsanlagen eingeschaltet werden. Damit diese keinen Schaden stiften können, müsste das Wasser gleichzeitig entlüftet und schwach alkalisch gemacht werden, wie dies bei Speisewasser von Dampfkesseln üblich ist, was sich aber verbietet, wenn es sich um Wasser zu Koch- und Trinkzwecken handelt.

Die Entkalkung sollte bei Behältern aus verzinktem Eisenblech nur auf mechanischem Wege (durch leichtes Abklopfen) erfolgen, nie aber mit Salzsäure oder anderen chemischen Mitteln, die häufig unter hochtönenden Namen angepriesen werden. Alle diese Mittel, Salzsäure selbstverständlich nicht ausgenommen, greifen nebst dem Kalkniederschlag auch die Verzinkung an und lösen sie auf. Es ist eine häufig beobachtete Tatsache, dass sich nach solchen Entkalkungen starker Rost bildet.

In jüngster Zeit tauchen auch wieder elektrische und elektrochemische Verfahren auf, welche die Bildung von Kesselstein verhindern und etwa schon vorhandene Kalkniederschläge auflösen sollen. Der erste auf elektrochemischer Basis beruhende Korrosionsschutz wurde 1916 von Cumberland angegeben und sollte hauptsächlich die Korrosion der Messingrohre in Kondensatoren von Dampfturbinen verhindern. Bekanntlich werden an solchen Röhren sowohl im Schiffsbetrieb, als auch bei stationären Anlagen sehr häufig örtliche Anfressungen festgestellt, die zu rascher Zerstörung einzelner Rohre führen. Ihre Ursache liegt in der Bildung örtlicher Potentialdifferenzen ähnlich wie bei der Sauerstoffkorrosion. Das Cumberland-Verfahren beruht auf dem Grundgedanken, diejenigen Partien des Apparates, die der Gefahr anodischer Korrosion unterworfen sind, durch Anlegen einer äusseren Spannung kathodisch zu machen, um dadurch den Uebergang des Metalles vom metallischen in den ionischen Zustand zu verhindern. Der positive Pol der für den Schutz verwendeten Gleichstromquelle von 4 bis 8 V wird an besondere Anoden, die selbstverständlich von dem zu schützenden Apparat elektrisch isoliert sein müssen, angeschlossen. Diese Anoden werden aufgelöst und müssen von Zeit zu Zeit ersetzt werden. Cumberland verwendete hiezu Gusseisen.

Dieses Verfahren hat sich in vielen Fällen sowohl auf Schiffen als auch in stationären Anlagen bewährt; es sind aber auch typische Versager bekannt. Ob es sich bei Heisswasserspeicheranlagen bewährt, ist heute noch eine sehr unentschiedene Frage. Es ist erwiesen, dass sich Lokalelemente auch innerhalb einer künstlich kathodisch gemachten Fläche bilden können und dass dann an diesen Stellen trotzdem eine Korrosion entsteht [10]). Solche Erscheinungen sind auch beim Cumberland-Verfahren aufgetreten.

Nach unseren heutigen Erfahrungen kann ein Urteil über einen bestimmten Korrosionsschutz erst nach Jahren abgegeben werden, wenn sich das betreffende Verfahren unter den verschiedenen Bedingungen bewährt hat. Alle Entkalkungsmittel haben gewöhnlich nur ein Ziel im Auge, nämlich die Entfernung des Kalkniederschlages, unbekümmert darum, was nachher mit dem seines natürlichen und besten Rostschutzes beraubten Apparat geschieht.

9. Die Härtebestimmung.

Nachdem wir gesehen haben, welch wichtige Rolle der Kalkgehalt des Wassers spielt, lohnt es sich, die Ursache der Kalkbildung etwas näher zu untersuchen.

Jedes Leitungswasser enthält mehr oder weniger Kalkbildner, in der Hauptsache Kalzium- und Magnesiumsalze, wobei erstere stark vorwiegen. Je mehr solche Salze im Wasser vorhanden sind, als um so härter bezeichnen wir es. Zur Messung der Härte eines Wassers haben verschiedene Staaten Einheiten aufgestellt. Bei uns sind Angaben in deutschen und französischen Härtegraden üblich. Der deutsche Härtegrad nimmt den Gehalt an Kalziumoxyd (CaO) als Maßstab, und zwar ist

1 deutscher Härtegrad = 1 Teil CaO in 100 000 Teilen Wasser oder 10 mg CaO in 1 Liter Wasser.

Der französische Härtegrad basiert auf dem Kalziumkarbonat, und zwar bedeutet

1 französischer Härtegrad = 1 Teil $CaCO_3$ in 100 000 Teilen Wasser oder 10 mg $CaCO_3$ in 1 Liter Wasser.

Die Engländer drücken die Härte in grains per gallon aus.

Auch wenn Magnesiumsalze vorhanden sind, drückt man diese in äquivalenten Mengen $CaCO_3$ oder CaO aus. Der dadurch verursachte Fehler ist verschwindend klein, da die Magnesiumsalze, wie erwähnt, gegenüber den Kalziumsalzen nur in sehr kleinen Mengen vorkommen.

1 Teil Magnesia entspricht 1,4 Teilen CaO.

Das Verhältnis $CaCO_3$: CaO ist 100,1 : 56,1.

Man kann also nach diesem Verhältnis französische in deutsche Härtegrade umwandeln und umgekehrt.

1 deutscher Härtegrad = 1,79 französische oder 1,25 englische Härtegrade;

[10]) Ulrik R. Evans: Korrosion der Metalle, S. 239. Orell Füssli 1926.

1 französischer Härtegrad = 0,56 deutsche oder 0,8 englische Härtegrade.

Man bezeichnet ein Wasser mit:

0 bis 4	deutschen	Härtegraden	als	sehr weich
4 » 8	»	»	»	weich
8 » 12	»	»	»	mittelhart
12 » 18	»	»	»	ziemlich hart
18 » 30	»	»	»	hart
30 und mehr	»	»	»	sehr hart

Untersucht man ein frisches Leitungswasser auf Härte, so findet man eine bestimmte Härtezahl. Wird dieses Wasser nun eine Zeitlang gekocht und die verdampfte Menge durch reines, destilliertes Wasser ersetzt und die Härte von neuem bestimmt, so findet man eine kleinere Zahl als die, welche man bei frischem Wasser gefunden hat. Dies rührt daher, dass ein Teil der Kalzium- und Magnesiumsalze während des Kochens ausgeschieden wurde. Die Erscheinung beruht darauf, dass bei einem Wasser, das Kalziumbikarbonat und Kalziumsulfat enthält, bei der Erhitzung das Kalziumbikarbonat unter Abscheidung von Kalziumkarbonat zersetzt wird, während das Kalziumsulfat in Lösung bleibt.

Wir haben also beim Wasser drei verschiedene Härtegrade zu unterscheiden:

1. die Gesamthärte, d. h. die Härte, welche das frische Leitungswasser enthält;
2. die bleibende Härte, d. h. die Härte, die wir im gekochten Wasser noch vorfinden, und
3. die vorübergehende Härte, d. h. derjenige Teil, der beim Kochen verschwunden ist und sich an den Wandungen des Kochgefässes niedergeschlagen hat.

Für die Kalkbildung im Heisswasserspeicher ist daher die vorübergehende Härte allein massgebend.

Die Härtebestimmung eines Leitungswassers kann da, wo es sich nicht darum handelt, sehr genaue Zahlen zu erhalten, nach der sogenannten Seifenmethode vorgenommen werden. Ihr Prinzip beruht auf folgendem: Durch Zusatz von Seifenlösung zu einem harten Wasser werden Kalzium- und Magnesiumsalz in Kalk und Magnesiaseife umgewandelt. Sobald nun alles Kalzium und Magnesium an die Fettsäure der Seife gebunden ist, also fettsaures Kalzium und fettsaures Magnesium entstanden ist, wird der nächste geringe Ueberschuss an freier Seifenlösung beim Schütteln im Wasser eine Schaumbildung erzeugen. Die Durchführung der Untersuchung nach dieser Methode ist also sehr einfach. Man schüttet dem zu untersuchenden Wasser, dessen Quantum selbstverständlich vorher genau bestimmt wurde, so lange Seifenlösung zu, bis das Wasser beim Schütteln aufschäumt, und zwar soll die Seifenlösung zugeschüttet werden, bis der entstandene Schaum mindestens fünf Minuten stehen bleibt. Die Menge der verbrauchten Seifenlösung gibt dann ohne weiteres ein Mass für die Härte des Wassers. Diese Bestimmung wird zweimal vorgenommen, einmal am frischen Leitungswasser, das zweite Mal am gekochten. Bei der letzteren Bestimmung ist sorgfältig zu achten, dass das verdampfte Wasser immer durch die gleiche Menge reinen destillierten Wassers ersetzt wird. Wir haben so die Gesamthärte und die bleibende Härte bestimmt. Die vorübergehende Härte ist die Differenz der beiden. Da, wo es sich um genaue Härtebestimmung handelt, müssen genauere chemische Methoden angewendet werden.

10. Einfluss der im Leitungswasser gelösten Gase.

Die Härtebestimmung gibt uns aber nur einen approximativen Anhaltspunkt über das Verhalten eines bestimmten Leitungswassers gegenüber dem verzinkten Innenkessel. Im allgemeinen gilt die Regel, dass harte Wässer weniger gefährlich, weiche Wässer gefährlicher sind. Eine bestimmte Grenze der Härte, bis zu welcher Rostgefahr besteht, gibt es nicht; die einzelnen Fälle greifen übereinander. Dies liegt darin, dass Sauerstoff und Kohlensäure, die beiden Stoffe, die bei unsern Wässern die Hauptursache der Rostbildung sind, nicht immer in gleicher Menge auftreten, sondern von Fall zu Fall sogar innerhalb des gleichen Leitungsnetzes, wie wir früher schon gesehen haben, variieren können (See- und Quellwasser).

Dass Sauerstoff und Kohlensäure bei der Korrosion eine Hauptrolle spielen, ist seit dem erwähnten Gutachten der ETH aus dem Jahre 1927 durch eine grosse Zahl von Untersuchungen einwandfrei nachgewiesen worden. Prof. Dr. Schläpfer hielt an der 70. Werksleiterversammlung des SVGW in Bern am 28. Juli 1931 einen Vortrag [11]), in welchem er eingehend über diese Verhältnisse berichtet. Das gleiche Thema wird auch in seinem Aufsatz «Korrosionserscheinungen im Innern von Warmwasserboilern und Rohrleitungen» [12]) behandelt. Bei den in diesen beiden Publikationen abgebildeten Heisswasserspeichern handelt es sich allerdings um Gasapparate, wie ein Vergleich der Photographien ohne weiteres zeigt. Dies spielt aber keine Rolle, da die Rosterscheinungen bei elektrischen Apparaten zum Teil die gleichen sind (siehe Fig. 6 bis 8); es beweist höchstens, dass die Rosterscheinungen nicht mit der Heizungsart im Zusammenhang stehen, da auch Zentralheizungsspeicher, die also nur durch eine Warmwasserschlange erwärmt werden, wie schon eingangs erwähnt, mit gleichen Schwierigkeiten zu kämpfen haben. Dies sei nur nebenbei erwähnt, weil von verschiedenen Seiten schon versucht wurde, als Rostursache vagabundierende Ströme und dergleichen verantwortlich zu machen. Der elektrische Strom, mit welchem der Heisswasserspeicher geheizt wird, ist am Vorgang absolut unbeteiligt, insofern selbstverständlich die Installation in Ordnung ist.

Der Sauerstoff.

Die Rolle, die der Sauerstoff bei den Korrosionserscheinungen der Metalle spielt, ist erst in neuerer Zeit einwandfrei nachgewiesen worden. Es

[11]) Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachm., Monatsbull. 1931, Nr. 11.

[12]) Elektr. Verwertg. 1932, Nr. 4/5.

ist das Verdienst Evans [13]), die vielen Forschungen auf diesem Gebiete zusammengefasst und durch eigene Arbeiten so ergänzt zu haben, dass wir heute die sehr komplizierten Vorgänge, die sich bei der

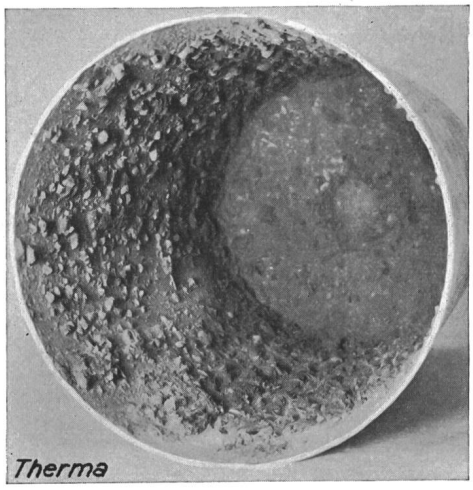

Fig. 6.
Innenkessel aus verzinktem Eisen mit typischer Sauerstoffkorrosion (Rostwarzen).

Korrosion abspielen, einigermassen überblicken können. Evans hat durch zahlreiche Versuche nachgewiesen, dass es sich bei den Korrosionsvorgängen der für uns in Betracht kommenden Metalle, Zink und Eisen, um elektrochemische Vorgänge handelt, bei denen der Sauerstoff diejenige Partie des Metalles, zu welchem er freien Zutritt

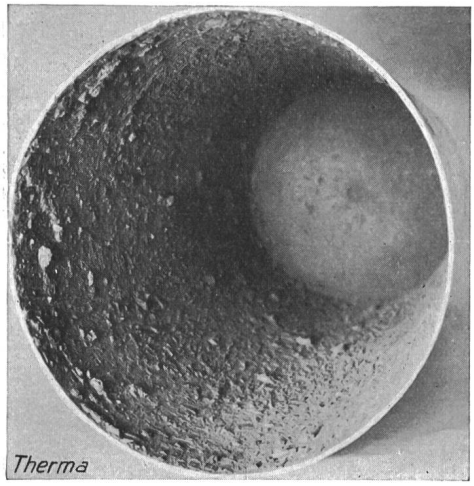

Fig. 7.
Innenkessel aus verzinktem Eisen mit typischer Sauerstoffkorrosion (Rostwarzen).

hat, zur Kathode werden lässt, während die unbelüfteten Teile die Anode bilden; dies auch dann, wenn keine Säuren mit im Spiele sind. Es genügt schon eine ungleichmässige Verteilung des Sauerstoffes auf einer Zink- oder Eisenfläche, um Lokalströme hervorzurufen und Lokalelemente zu bilden, bei denen der belüftete Teil immer Kathode, der unbelüftete immer Anode wird, unter der Voraussetzung, dass belüftete und unbelüftete Stellen nicht zu weit auseinander liegen, so dass ein nennenswerter Strom zustande kommen kann. Sobald aber ein Strom fliesst, gehen von der Anode Metallionen in Lösung, das Metall wird an diesen Stellen aufgelöst.

In einem in Betrieb stehenden Heisswasserspeicher ist natürlich die Gelegenheit zu ungleicher Belüftung sehr günstig; die Oberfläche eines verzinkten Gegenstandes ist immer rauh. Die besonders während der Erwärmung aufsteigenden Luft- und Gasblasen setzen sich auf der in ihrer Strömungsrichtung liegenden Seite kleiner Vorsprünge, die stets vorhanden sind, an, während die gegenüberliegende, also im Strömungsschatten liegende Partie der Erhöhungen unbelüftet bleibt. Damit ist die Gelegenheit zur Bildung eines solchen Lokalelementes gegeben. Der Strom wird so lange andauern, als diese Stelle von Sauerstoff oder Luft bedeckt ist.

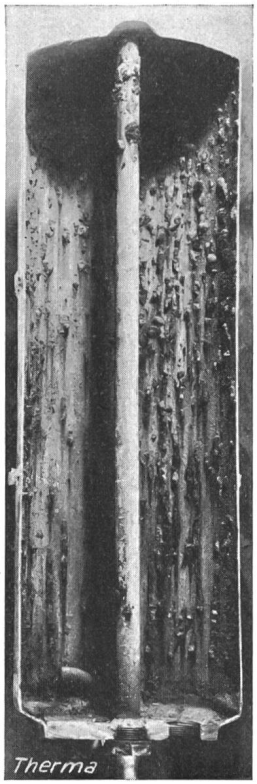

Fig. 7a.
Innenkessel aus verzinktem Eisen mit Sauerstoffkorrosion (Längsschnitt) nach 2jähriger Betriebszeit.

Hat sich ein solches Lokalelement gebildet, so entsteht an der anodischen, also unbelüfteten Stelle, zufolge der fortwährenden Metallauflösung eine Anfressung, die rasch tiefer wird, da der Sauerstoff je länger je weniger zutreten kann. An solchen Stellen kann verhältnismässig rasch eine Durchlöcherung der Gefässwand eintreten, während unmittelbar daneben sich noch Partien mit unverletzter Verzinkung vorfinden. Eine solche Art der Korrosion ist viel gefährlicher als ein allgemeiner Angriff auf das Metall durch chemische Einwirkung einer Säure, da bei einem solchen der Abtrag der Schutzschicht gleichmässig und daher viel langsamer erfolgt.

Der beschriebene Vorgang spielt sich in genau gleicher Weise ab, ob es sich um eine Fläche aus Zink oder um eine solche aus Eisen handelt. Bei einem verzinkten Eisenkessel wird zuerst das Zink aufgelöst, worauf der Angriff auf das Eisen erfolgt und der Zerstörungsprozess ungehindert weiter geht.

Aus vielen Wasseruntersuchungen berechnet Prof. Dr. Schläpfer, dass im Mittel pro Liter Wasser 8 cm^3 Sauerstoff gelöst sind. Dieser wird bekanntlich während der Erwärmung zum grössten Teil in Form von Luftblasen ausgetrieben. Da in

[13]) Evans, loc. cit.

einem Heisswasserspeicher keine nennenswerte Strömung vorhanden sein darf, werden die Luftblasen nicht fortgespült und setzen sich immer an den gleichen Stellen fest. Der Vorgang der Metallauflösung ist also ein fast kontinuierlicher.

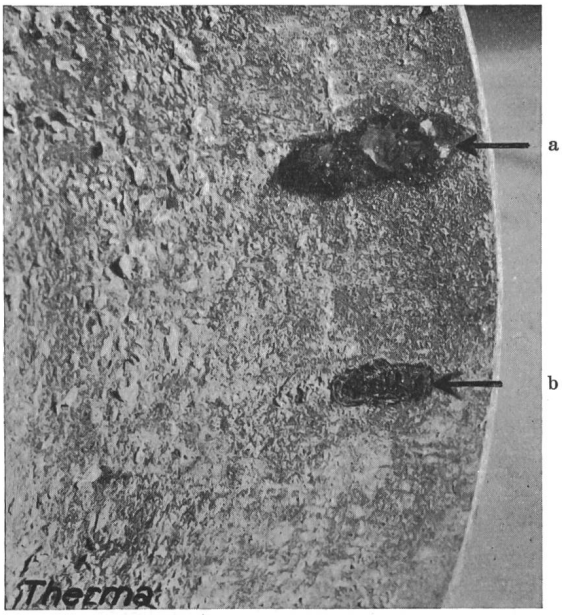

Fig. 8.
a Unverletzte Rostwarze.
b Rost abgekratzt zur Sichtbarmachung des Materialangriffes.

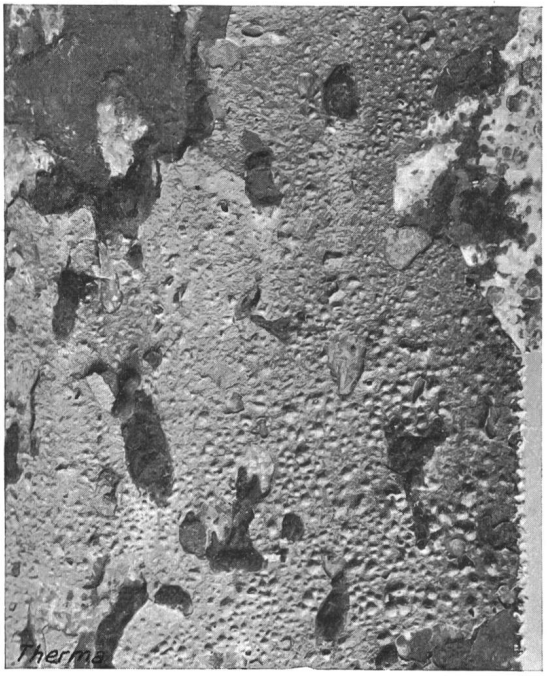

Fig. 9.
Verzinkte Innenwand mit Blasenbildung im Zinküberzug.

Der Rost (Eisenhydroxyd) nimmt das doppelte Volumen des reinen Eisens ein. Es entstehen warzenartige Erhöhungen, die den Zinküberzug in ihrer unmittelbaren Umgebung sprengen. Fig. 6 bis 8 zeigen solche typische Sauerstoffkorrosionen. In Fig. 8 ist oben eine unverletzte Rostwarze zu sehen, während unten der Rost entfernt ist, um die entstandene Anfressung sichtbar zu machen.

Neben dieser warzenförmigen Sauerstoffkorrosion tritt aber hie und da noch eine andere Form

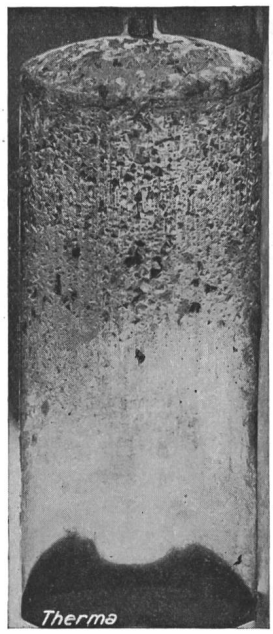

Fig. 10.
Innenkessel mit blasenförmiger Korrosion im Oberteil. Untere Partie intakt und mit leichter Kalkschicht bedeckt.

Fig. 11.
Wie Fig. 10. Prozess weiter fortgeschritten. Unterer Teil des Innenkessels ebenfalls noch ohne Korrosionserscheinung.

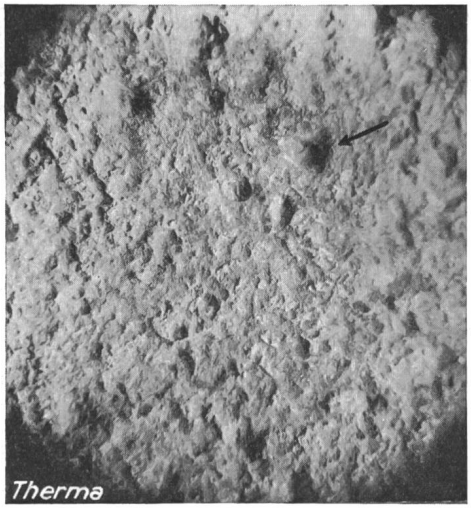

Fig. 12.
Verzinkung mit Blasenbildung von der Wasserseite her gesehen. Vergrösserung ca. 2fach.

des Metallangriffes auf, die in Fig. 9 bis 16 dargestellt ist. In solchen Fällen ist der Zinküberzug stellenweise blasenförmig aufgetrieben, wie Fig. 9 zeigt. Die Blasenbildung kann einzelne Gebiete der Verzinkung derart angreifen, dass sich Blase an Blase reiht. Die grösseren von ihnen sind teilweise nur gerissen, teilweise bereits aufgeplatzt,

während bei andern keine Oeffnung an der Oberfläche festgestellt werden kann (Fig. 10 und 11). Fig. 10 stellt eine jüngere Stufe dar, während bei Fig. 11 der Prozess bereits weiter fortgeschritten ist.

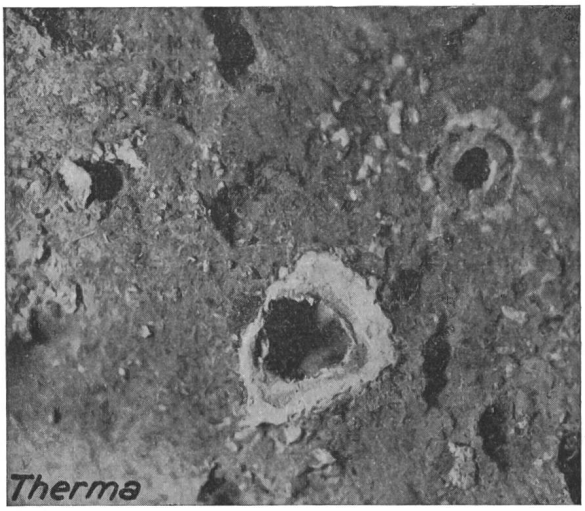

Fig. 13.
Zinkschicht von Fig. 12 von der Eisenseite her gesehen.
Vergrösserung ca. 80fach.

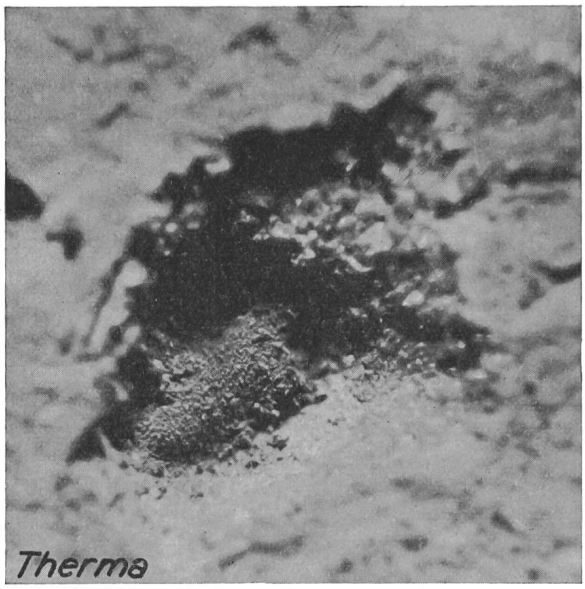

Fig. 14.
Zinkblase von innen (Wasserseite) gesehen.
Vergrösserung ca. 100fach.

Ein in dieser Weise angegriffener Zinküberzug löst sich an den Stellen, an welchen die Blasenbildung stark vorgeschritten ist (z. B. Fig. 11), leicht in ganzen Blättern ab. Unter den frisch abgefallenen Zinkblättern findet man jedoch keine Rostbildung; diese ist auf die einzelnen Warzen konzentriert. Betrachtet man eine solche Zinkschiefer von hinten, d. h. von der Eisenseite her, so findet man, dass sie hohl ist. Bei den grösseren Blasen kann man im Innern häufig auch eine Kalkablage antreffen wie z. B. in Fig. 13, welche die in Fig. 12 mit Pfeil angedeutete Blase von der Eisenseite her zeigt. Der weisse Ring um die Vertiefung besteht aus Kalk. Andere, kleinere Blasen zeigen im Innern nur einen leichten Ansatz von Kristallen, wie in Fig. 14, die eine solche in ca. 100facher Vergrösserung zeigt. Das Mikroskop ist bei dieser Aufnahme auf den Grund oder, von aussen betrachtet, auf das Innere der Blasenkuppe scharf eingestellt, um die Kristallbildung sichtbar zu machen.

Fig. 15.
Schnitt durch ein Stück abgeblätterte Zinkschicht.
Vergrösserung ca. 20fach.

a b a

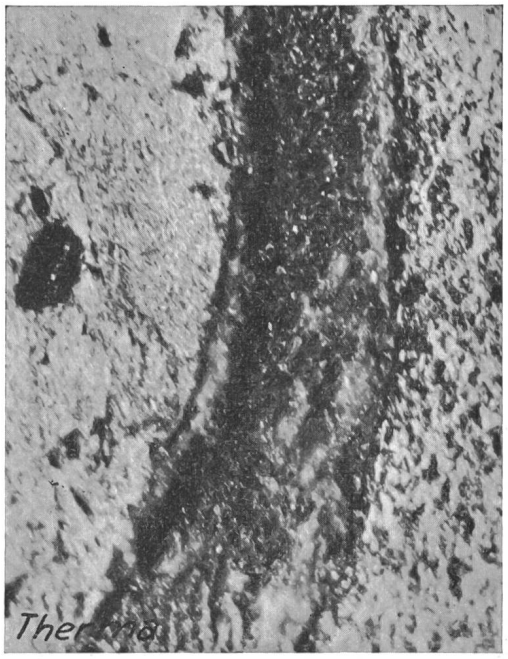

Fig. 16.
Schnitt durch ein Stück abgeblätterte Zinkschicht.
Vergrösserung ca. 100fach.
a Einbettungsmetall.
b Zinkschicht.

Wie Fig. 9 zeigt, ist ein Teil dieser Blasen aufgeplatzt, während andere keine Oeffnung in der Oberfläche erkennen lassen. Selbst wenn man ein Stück des Ueberzuges mit einer Blase in eine leicht schmelzbare Legierung eingiesst und einen Querschliff herstellt (Fig. 15 und 16), so kann man mit dem Mikroskop keine Unterbrüche in der Zinkfläche finden. Fig. 16 zeigt z. B. die in Fig. 15 durch Pfeil angedeutete Kuppe der Blase in ca. 100-facher Vergrösserung; man erkennt, dass das Metall auch an dieser Stelle noch unverletzt ist.

Diese Art der Korrosion spielt sich ganz in der Legierungsschicht Eisen-Zink, die sich als Uebergang vom reinen Zinkbelag zur Eisenunterlage bildet, ab (Fig. 1 und 2). Ihr Vorkommen hauptsächlich in der oberen Hälfte des Kessels deutet darauf hin, dass ihre Entstehung wahrscheinlich an das Vorherrschen höherer Temperaturen gebunden ist, die in der oberen Partie eines Warmwasserapparates meist vorhanden sind, besonders bei solchen Apparaten, die keine Sperrzeit haben, sondern ununterbrochen an das Leitungsnetz angeschlossen sind und nur durch den automatischen Temperaturregler ein- und ausgeschaltet werden.

In solchen Kesseln finden wir neben den Zinkblasen meist auch die typischen Rostwarzen der Sauerstoffkorrosion. Im Gegensatz zur Sauerstoffkorrosion, bei der eine intensive Rostbildung eintritt, wird bei der Blasenstruktur an den abgelösten Stellen unter der Verzinkung kein Rost gefunden. Gewöhnlich werden die abgeblätterten Partien durch die umliegenden Rostwarzen rot gefärbt.

Interessehalber sei die Analyse des Leitungswassers, mit dem der Heisswasserspeicher Fig. 10 gespeist wurde, angegeben:

Analyse vom 9. März 1933.

Aussehen der Probe	farblos, klar	
Reaktion auf:		
Lackmus	neutral	
Phenolphtalein	sauer	
Methylorange	alkalisch	
Gehalt an:		
Trockenrückstand, mg/l	230,0	
Glührückstand, mg/l	209,2	
Glühverlust, mg/l	20,8	
Härtegrade:	franz.	deutsch
Magnesiahärte	4,1	2,3
Kalkhärte	15,9	8,9
Gesamthärte	20,0	11,2
vorübergehende Härte	19,5	10,9
bleibende Härte	0,5	0,3
Gehalt an:		
freier Kohlensäure, mg CO_2/l	37,4	
aggressiver Kohlensäure, mg CO_2/l	13,2	
Kieselsäureanhydrid, mg SiO_2/l	5,2	
Schwefelsäureanhydrid, mg SO_3/l	14,1	
Salpetersäureanhydrid, mg N_2O_5/l	1,7	
Chlor, mg Cl/l	3,0	
Hieraus berechnet sich der Gehalt an Mineralbestandteilen:		
Magnesiumkarbonat, mg $MgCO_3$/l	34,5	
Kalziumkarbonat, mg $CaCO_3$/l	154,0	
Kalziumsulfat, mg $CaSO_4$/l	6,8	
Natriumsulfat, mg Na_2SO_4/l	17,9	
Natriumnitrat, mg $NaNO_3$/l	2,7	
Natriumchlorid, mg NaCl/l	4,9	
Kieselsäureanhydrid, mg SiO_2/l	5,2	
Total	226,0	

Es handelt sich demnach um ein Wasser von mittlerer Härte mit ziemlich viel aggressiver Kohlensäure und merklichem Chlorgehalt. Ueber die Ursachen dieser eigentümlichen und selten auftretenden Korrosionserscheinung gibt die Analyse keine sicheren Anhaltspunkte. Auch die Korrosionskurve (Fig. 17), auf deren Bedeutung wir in einem späteren Kapitel zu sprechen kommen, zeigt keine typischen Abweichungen von der allgemeinen Form solcher Kurven, die in dieser Richtung einen Anhaltspunkt bieten würden. Ebenso sind in der neueren Literatur nirgends Angaben über ähnliche Erscheinungen zu finden. Ihr Charakteristikum liegt darin, dass sie sich ausserhalb des Bereiches der Flüssigkeit abspielt.

Evans [14]) berichtet allerdings über Korrosionen an Drahtseilen von Förderanlagen in Minen, bei denen das Innere der Seile korrodiert war, während ihr Aeusseres sich noch in unverletztem Zustande befand. Dieser Fall scheint eine gewisse Aehnlichkeit mit den hier beschriebenen Materialzerstörungen zu haben, indem hier ebenfalls ein nicht von Flüssigkeit bespültes Metall ergriffen wurde.

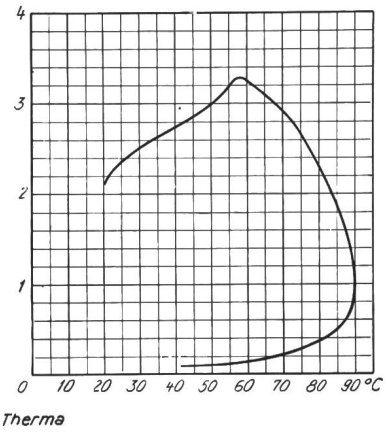

Fig. 17.
Korrosionsmessung No. 107.
Gesamthärte 20,00.
Bleibende Härte 0,50.
Vorübergehende Härte 19,50.

Dass die Ursache nicht in der Verzinkung liegen kann, geht schon daraus hervor, dass in beiden abgebildeten Fällen nur der obere Teil des Kessels ergriffen wurde, während der untere Drittel noch vollkommen intakt und gesund ist. Es hat sich dort sogar ein leichter Kalkniederschlag gebildet.

Die Kohlensäure.

Im Gegensatz zum Sauerstoff, der durch Bildung von Lokalelementen mehr örtliche Korrosionen hervorruft, erfolgt bei Anwesenheit von Kohlensäure ein allgemeiner Angriff auf das Zink, das dabei in lösliches Zinkkarbonat verwandelt wird.

Prof. Dr. Schläpfer unterscheidet drei Formen der Kohlensäure, die in Wasser vorhanden sein können: halbgebundene, freie und freie aggressive Kohlensäure [15]). Die halbgebundene und die freie Kohlensäure wirken nicht aggressiv, sondern nur

[14]) Evans, loc. cit.
[15]) Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachm., Monatsbull. 1931, S. 352, und Elektr.-Verwertg. 1932/33, S. 136.

die letztgenannte Form, die in Wasser nicht anderweitig chemisch gebunden ist.

Da im gewöhnlichen Leitungswasser immer Luft vorhanden ist, stossen wir bei Heisswasserspeichern nie auf reine Kohlensäurekorrosionen. Bei diesen entsteht kein Rost, sondern nur Anfressung, da die Kohlensäure das Eisen in lösliches Karbonat verwandelt, während bei Anwesenheit von Sauerstoff Eisenhydroxyd entsteht.

Nach Moberg [16]) soll die Kohlensäure vollständig aus dem Wasser entfernt werden, wenn es während mindestens 5 min auf eine Temperatur von mindestens 107° C erhitzt wird. Gleichzeitig soll dabei auch der Sauerstoffgehalt auf einen Betrag von 0,3 mg/l reduziert werden. Für Heisswasserspeicher kommt diese bei Dampfkesseln mit Ueberhitzern erfüllbare Bedingung aber nicht in Frage.

Im übrigen spielt nach der neueren Korrosionsforschung die Kohlensäure bei der Eisenkorrosion gegenüber dem Sauerstoff nur eine kleine Rolle. Ihr Hauptanteil entfällt auf die Zerstörung der Verzinkung.

Chloride.

Enthält ein Leitungswasser Chlor in irgendeiner Form, meist als gelöstes Chlornatrium (Kochsalz), so ist dieses Leitungswasser für verzinkte Heisswasserspeicher unbedingt gefährlich, indem Chlor das Zink immer angreift und in unlösliches Zinkchlorid verwandelt, wobei ebenfalls ein Abtrag der Verzinkung stattfindet. Derartiges Wasser wird viel in Meeresgegenden angetroffen. Die Leitungswässer von Haag und Groningen weisen z. B. ganz bedeutende Mengen gelösten Chlores auf, das erste 40,5 mg/l (Analyse der ETH vom 2. März 1932) und das zweite 26,2 mg/l (Analyse ETH vom 1. März 1932). Das Rotterdamer Wasser hat sogar einen Chlorgehalt von 65 mg/l. Auch in der Schweiz findet man in der Gegend von Rheinfelden, Zurzach und Bex Spuren gelösten Kochsalzes im Wasser.

Nach Evans handelt es sich beim Angriff des Chlores ebenfalls um eine anodische Korrosion, indem die anodische Auflösung des Metalls als indirekter Uebergang vom Molekül- in den Ionenzustand aufgefasst werden kann. Die Auflösung geht nach Darstellung des erwähnten Forschers in der Weise vor sich, dass Chlorionen auf der Zinkoberfläche entladen werden, freies Chlor in kleinen Mengen bildend. Dieses freie Chlor geht sofort mit dem Zink der Anode eine chemische Verbindung ein und es entsteht Zinkchlorid, das in Lösung geht und ionisiert wird, d. h. in Zinkkathionen und Chlorionen zerfällt.

Eine weitere schädliche Wirkung der Chloride besteht darin, dass sie eine Passivierung des Metalls, auf die wir im nächsten Kapitel zu sprechen kommen, unter Umständen zu verhindern imstande sind. Sie beschleunigen also die Korrosion auch in Fällen, in denen ohne ihre Anwesenheit das Rosten durch die vorhandenen Umstände verzögert würde.

[16]) A. R. Moberg, Combustion, Bd. 3, 1931, Nr. 3.

11. Die Passivierung.

Beim Studium der Korrosionserscheinungen treffen wir bei vielen Metallen die merkwürdige Erscheinung, dass die eingetretene Korrosion plötzlich abgestoppt wird, die Metalle sich also nach einer gewissen Zeit des Angriffes auf einmal passiv verhalten, so dass der angefangene Prozess unterbrochen wird.

Taucht man z. B. eine Eisenplatte in verdünnte Schwefelsäure und schickt einen Gleichstrom durch das Bad, derart, dass die Eisenplatte zur Anode wird, so wäre zu erwarten, dass durch diese Massnahme die Auflösung des Eisens durch die Säure verstärkt würde. Statt dessen tritt gerade das Gegenteil des erwarteten ein, wenn eine gewisse Grenzstromdichte erreicht worden ist. In der anfänglich eingeleiteten Eisenauflösung tritt ein plötzlicher Wechsel ein. Sie hört fast auf und es wird an der Eisenoberfläche nur noch Sauerstoff entwickelt. Dieser Zustand des Eisens wird als passiv bezeichnet. Vom durchfliessenden Strom wird nur noch ein ganz kleiner Prozentsatz (0,3 bis 1,1 %) zur Eisenauflösung verwendet, der Rest dient der Sauerstoffentwicklung. Das einmal passiv gewordene Eisen erlangt seine ursprüngliche Reaktionsfähigkeit auch dann nicht wieder, wenn die Stromstärke unter die zur Passivierung notwendige Grenzstromdichte verringert wird. Erst wenn das Eisen einige Minuten stromlos in der Säure hängen bleibt, tritt die Aktivität plötzlich wieder ein.

Taucht man das Eisen unmittelbar nach Stromdurchgang in eine alkalische Lösung, so bleibt die Passivität längere Zeit bestehen; dagegen beschleunigen Chloride, wie bereits im letzten Kapitel erwähnt, die Rückkehr zum aktiven Zustand. Sind sie bereits von Anfang an vorhanden, so können sie die Passivierung überhaupt verhindern.

Man erklärt sich diese Erscheinung durch das Auftreten einer dünnen Sauerstoff- oder Oxydhaut, die den Uebergang des Metalls in den Ionenzustand verhindert. Der Vorgang ist allerdings noch nicht abgeklärt und vielfach umstritten.

Unter den Stoffen, die eine Passivierung des Eisens hervorrufen, spielen die Phosphate eine gewisse Rolle. Das «Parkerisieren» beruht z. B. auf der Idee, das Eisen durch eine unlösliche Phosphatschicht korrosionsbeständig zu machen. Bei diesem Verfahren wird sogenanntes Parkersalz, bestehend aus

$$50\ \%\ P_2O_5,\ 15\ \%\ Mn \text{ und } 0{,}1\ \%\ Fe$$

in heissem Wasser gelöst (3 kg Salz auf 100 l Wasser). Die blanken und vorher entfetteten Eisenteile werden während ½ bis 1 Stunde in das kochende Bad gehängt und nach Beendigung des Prozesses gespült und getrocknet. Sie haben dann eine matte, schwarze Färbung erhalten. Da die Schutzschicht nur eine Stärke von 0,005 bis 0,01 mm hat, ist ihre Wirkung nur eine begrenzte. Für Heisswasserspeicher kommt sie schon aus diesem

Grunde nicht in Betracht. Im weitern nimmt die Rostschutzwirkung des Verfahrens bei Dehnungen über 2 % rasch ab. Solche Dehnungen treten aber bei der Druckprüfung der Wasserkessel in den meisten Fällen auf. Das Verfahren wird hauptsächlich in der Automobilindustrie für den Rostschutz von Schrauben und anderen Teilen angewendet.

Aehnlichen Zwecken dient das in neuerer Zeit aufgekommene «Bonderverfahren», das auf ähnlichem Prinzip beruht.

Leider stossen wir bei den uns besonders interessierenden Heisswasserspeicherkorrosionen, so weit es sich um die Metalle Eisen und Zink handelt, nirgends auf den wünschenswerten Uebergang in den passiven Zustand, obschon bemerkenswerterweise gerade die leichter rostenden Eisensorten eher zur Passivierung neigen als schwerer rostende. Aus diesem Grunde sind die letztgenannten Eisensorten leichter zu parkerisieren als z. B. hochlegierte Stähle.

12. Korrosionsfähigkeit eines Leitungswassers.

Für den Heisswasserspeicherkonstrukteur entsteht nun die wichtige Frage: «Welches Leitungswasser ist für einen verzinkten Eisenkessel gefährlich und welches nicht?» Würde dabei nur der Kalkgehalt entscheidend sein, so wäre die Frage einfach zu beantworten. Nun spielen aber, wie teilweise bereits aus dem Vorhergesagten hervorgeht, noch eine ganze Reihe von Faktoren eine entscheidende Rolle, wie beispielsweise:

1. Struktur der entstehenden Kalkschicht, ob fest oder in kleinen Schiefern abblätternd;
2. die Menge des im Wasser gelösten Sauerstoffes;
3. dessen Verteilung auf der Metalloberfläche;
4. der Gehalt an freier und aggressiver Kohlensäure;
5. im Leitungswasser gelöste Salze;
6. die Wasserstoffionen-Konzentration des Wassers;
7. Stoffe, die die Kesselmanteloberfläche zu passivieren oder die Passivierung zu verzögern vermögen;
8. Temperatur des Wassers;
9. Reinheit der Verzinkung;
10. Anwesenheit eventueller anderer Metalle im Innern des Speichers.

Es ist nun schlechterdings nicht möglich, alle diese Einflüsse, die von Fall zu Fall stark ändern, durch eine Prüfmethode zahlenmässig zu erfassen. Auch die Wasseranalyse gibt uns keinen wertmässigen Anhaltspunkt über den Grad der Korrosionsfähigkeit des untersuchten Wassers.

Dagegen ist denkbar, eine Vergleichsmethode anzuwenden, die erlaubt, die verschiedenen Leitungswässer unter immer genau gleichbleibenden Versuchsbedingungen zu prüfen und durch Vergleiche der Resultate untereinander und mit solchen Wässern, deren Verhalten genau bekannt ist, bestimmte Anhaltspunkte zu gewinnen. Eine solche Methode besteht beispielsweise darin, dass man verzinkte Eisenplättchen, die vorher genau gewogen wurden, während einer bestimmten Zeit in das zu untersuchende Wasser hängt und die Proben, nachdem sie von eventuell entstandenen Korrosionsprodukten sorgfältig gereinigt sind, neuerdings wiegt, um den Gewichtsverlust festzustellen, den sie während der Zeit, in welcher sie dem zu untersuchenden Wasser ausgesetzt waren, erlitten haben. Evans [17]) kritisiert diese Methode aus zwei Gründen:

1. Das Entfernen der Korrosionsrückstände bietet etwelche Schwierigkeiten. Es entsteht eine gewisse Unsicherheit, ob alle Rückstände entfernt sind oder ob eventuell auch mit den Rückständen gesundes Metall abgekratzt wurde. Da es sich bei diesen Versuchen naturgemäss um die Entfernung sehr kleiner Quantitäten handelt, spielt das Gewicht des eventuell zu viel oder zu wenig entfernten Materials eine ziemlich grosse Rolle.

2. Die Korrosionsgeschwindigkeit hängt von der Eintauchtiefe der Probe ab. Werden nicht alle Proben genau gleich tief eingehängt, so können Unterschiede dadurch entstehen, dass die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes durch die Eintauchtiefe beeinflusst wird.

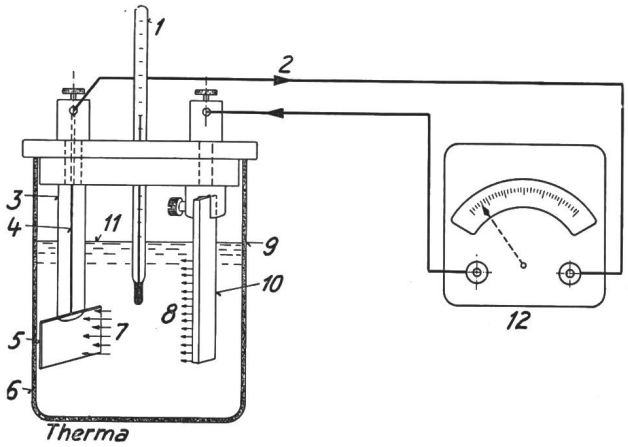

Fig. 18.

1 Thermometer.
2 Elektronenstrom.
3, 4 In Glasstab eingeschmolzene Zuleitung.
5 Elektrode aus Edelmetall.
6 Messgefäss.
7 Wasserstoffionen.
8 In Lösung gehendes Metall.
9 Füllmarke für Wasserstand.
10 Elektrode aus verzinktem Eisen.
11 Füllung mit dem zu messenden Leitungswasser.
12 Galvanometer.

Ausserdem ist diese Methode sehr zeitraubend und setzt das Vorhandensein eines gut eingerichteten Laboratoriums mit geschultem Personal voraus.

Da es in der Praxis aber häufig sehr wichtig ist, eine solche Untersuchung in kürzester Zeit durchzuführen, musste nach einem andern Verfahren gesucht werden, das gestattet, solche Messungen mit einfachen Mitteln auch ausserhalb des Laboratoriums durchzuführen. Ein solches Verfahren besteht darin, dass man an Stelle des Gewichtsverlustes nach einer bestimmten Zeit direkt den bei jeder Korrosion auftretenden Strom misst. Die zu

[17]) Evans, loc. cit.

diesem Zweck benutzte Messanordnung ist in Fig. 18 dargestellt. Zur Aufnahme des zu untersuchenden Leitungswassers dient ein Glasgefäss, das mit einer Marke für die Höhe des Flüssigkeitsspiegels versehen ist. In das Gefäss tauchen zwei Elektroden, wovon eine aus Platin. Als Gegenelektrode (Anode) wird das auf Korrosion zu untersuchende Metall verwendet, also in unserem Fall ein verzinktes Eisenplättchen. Die Probeplättchen werden aus dem gleichen Blech wie die Heisswasserspeicherkessel hergestellt, an diesen mit Eisendraht befestigt und mit ihnen verzinkt. Sie haben also die genau gleiche Verzinkung wie die Heisswasserspeicherkessel. Das Glasgefäss hat einen Hartgummideckel, durch den die Elektrodenzuleitungen und das Thermometer gehen. Die Zuleitung zur Kathode (Platin) ist in ein Glasrohr eingeschmolzen, um den Einfluss der Zuleitung auf das Messresultat zu eliminieren, während die Anode (verzinktes Eisen) in eine Messingklemme am Deckel eingeschraubt wird. Ihre Grösse und Eintauchtiefe spielt keine Rolle, da der Strom eine Funktion der Sauerstoffdiffusion an der Platinelektrode ist. Die Grösse der Sauerstoffdiffusion wird bestimmt durch:

1. den Sauerstoffgehalt der Flüssigkeit;
2. die Wasserstoffionenkonzentration der Flüssigkeit;
3. das Ueberpotential der Edelmetallelektrode;
4. die Wirkung anderer Bestandteile der zu untersuchenden Flüssigkeit;
5. die Temperatur der Flüssigkeit.

Schliesst man nun an die beiden Klemmen des Gefässes ein Galvanometer an, so wird sich im ersten Moment ein ziemlich starker Stromstoss einstellen, der der anfänglichen Potentialdifferenz der beiden Elektrodenmetalle entspricht. In dem Moment, in dem Strom zu fliessen beginnt, wird die unedlere Elektrode (im elektrischen Sinne gesprochen) zur Anode und gibt Metallionen an die Flüssigkeit ab, während sich an der Edelmetallelektrode, die zur Kathode wird, Wasserstoffionen ansammeln. Sobald sich solche am edleren Metall anhängen, sinkt dessen Potential und damit der fliessende Strom.

Da Platin ein sehr geringes Ueberpotential besitzt, wird es nicht zur gasförmigen Ausscheidung von Wasserstoff an der Kathode kommen, und die Stärke des im System fliessenden Stromes wird nur noch davon abhängig, wie rasch die an der Kathode ankommenden Wasserstoffionen durch Oxydation zerstört werden, was seinerseits wieder bestimmt wird durch die Menge des gelösten Sauerstoffes, der zur Kathode diffundieren kann. Diese Methode gibt uns also Aufschluss über die Korrosionsfähigkeit eines bestimmten Materials in einer Flüssigkeit, und wir können, nachdem wir den Strom gemessen haben, nach dem Faradayschen Gesetz die Metallmenge berechnen, die pro Flächeneinheit in einer bestimmten Zeit in Lösung geht (96 540 Coulomb = 1 Grammäquivalent ausgeschiedenes Metall). Das Zink hat ein Atomgewicht von 65,4. Da es ein zweiwertiges Element ist, entsprechen diesen 96 540 Coulomb 32,7 g Zink oder 1,219 g/Ah. Aehnlich lässt sich die Auflösungsgeschwindigkeit eines andern Metalls berechnen.

Selbstverständlich geben die so errechneten Werte keine zahlenmässigen Anhaltspunkte über die im Heisswasserspeicher sich einstellende Korrosionsgeschwindigkeit, da dort die Sauerstoffverteilung gänzlich unbekannt und fortwährenden Schwankungen ausgesetzt ist. Auch wissen wir ja, dass die Korrosion an gewissen Stellen rein örtlich einsetzen kann und nie über die ganze Metallfläche gleichmässig verteilt ist. Dagegen gestattet die erläuterte Methode, einen Vergleich hinsichtlich Korrosionsfähigkeit bei Untersuchung verschiedener Leitungswässer zu ziehen. Ferner kann mit dieser Methode auf sehr einfache Weise die Veränderung der Korrosionsfähigkeit bei Aenderungen der Wassertemperatur untersucht werden. Diese Untersuchung ist sehr wichtig, da ganz allgemein bei jedem Leitungswasser die Korrosion mit steigender Wassertemperatur zunimmt, um bei einer Wassertemperatur, die zwischen 60 und 80° liegt, ein Maximum zu erreichen, nach welchem sie wiederum abfällt. Fig. 19 bis 24 zeigen einige Kurven, welche die Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit von der Wassertemperatur bei verschiedenen untersuchten Leitungswässern darstellen.

13. Korrosionskurven.

Die Aufnahme der Kurven erfolgt in der Weise, dass das Messgefäss in ein beheiztes Wasserbad gestellt wird und von ca. 5 zu 5° C Temperaturerhöhung der Strom am Galvanometer abgelesen wird, bis das Wasser nahezu den Siedepunkt erreicht hat. Nach Abstellen der Heizung werden die Messungen bei sinkender Wassertemperatur fortgesetzt. Als Abszisse der Kurven ist die Wassertemperatur eingetragen, während als Ordinate nur eine Vergleichszahl als Mass für die Korrosionsgeschwindigkeit angegeben ist. Da die Menge des pro Flächeneinheit in Lösung gehenden Metalls bei der Messung nie mit den tatsächlichen Verhältnissen (aus den früher aufgeführten Gründen) im Heisswasserspeicher übereinstimmen wird, würde eine wertmässige Angabe nur zu Trugschlüssen führen.

Die Kurven zeigen im grossen und ganzen alle eine ähnliche Charakteristik: Rascher Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit mit wachsender Temperatur und starker Abfall nach Erreichung eines Maximums. Der bei sinkender Temperatur aufgenommene Ast verläuft immer viel tiefer als der bei steigender Temperatur aufgenommene. Dies hängt mit der Entlüftung durch die Erwärmung zusammen und stimmt mit der z. B. beim Dampfkesselbetrieb schon lange gemachten Erfahrung überein, dass bei Speisung des Kessels mit entgastem Wasser viel weniger Rosterscheinungen auftreten als bei Verwendung frischen Leitungswassers [18]).

[18]) E. Lupberger, Berlin: Korrosionserscheinungen im Hochleistungsdampfkessel.

Wie aus den Kurven ersichtlich ist, bestehen zwischen den untersuchten Wässern sehr grosse Unterschiede in der Höhe des Maximums. So hat z. B. die Kurve Fig. 19 nur ein Maximum von 1,45 Einheiten, während die Kurve Fig. 20 ein solches von 9,55 Einheiten aufweist, die grösste der in zahlreichen Messungen festgestellten Korrosionsgeschwindigkeiten. Interessant ist auch der Verlauf des Maximums. Einige Wässer zeigen eine deutliche Spitze (Fig. 21 und 22), während andere wieder flacher verlaufen (Fig. 23 und 24) und sich über einen Bereich von 20 bis 30° erstrecken. Von besonderer Wichtigkeit für unsere Begutachtungen ist aber der Umstand, dass das Maximum immer bei Temperaturen auftritt, die im Heisswasserspeicher während des Betriebes in den oberen Wasserschichten stets vorhanden sind. Dazu kommt die durch den Zweck des Speichers bedingte Erschwerung, dass an Stelle des erwärmten und entgasten Wassers immer wieder frisches Leitungswasser mit seinem natürlichen Gasgehalt kommt, was z. B. bei einem Dampfkessel mit Kondensation nicht der Fall ist, da dort nur an sich kleine Wasserverluste durch frisches Wasser ersetzt werden müssen.

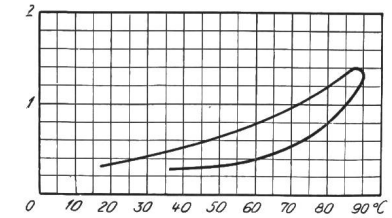

Fig. 19.
Korrosionsmessung No. 17.
Gesamthärte 8,17 fr. H.
Bleibende Härte 6,50.
Vorübergehende Härte 1,67.

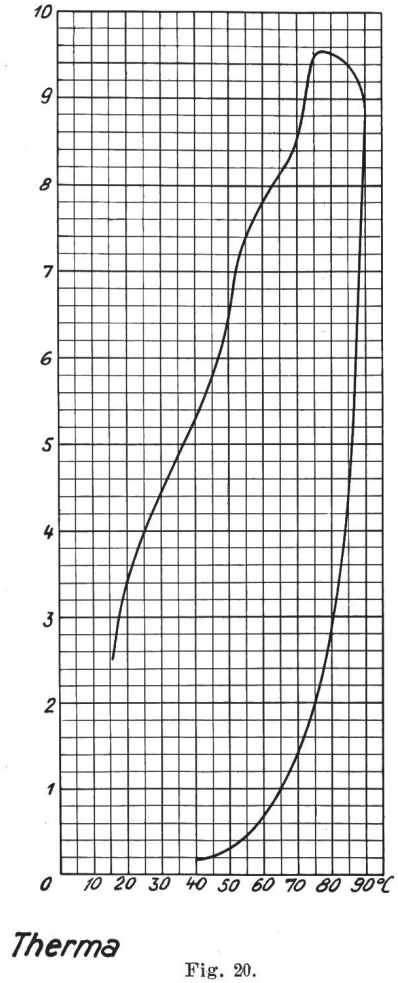

Fig. 20.
Korrosionsmessung No. 76.
Gesamthärte . . . . . 36,00.
Bleibende Härte . . . . . 11,00.
Vorübergehende Härte . . . 25,00.

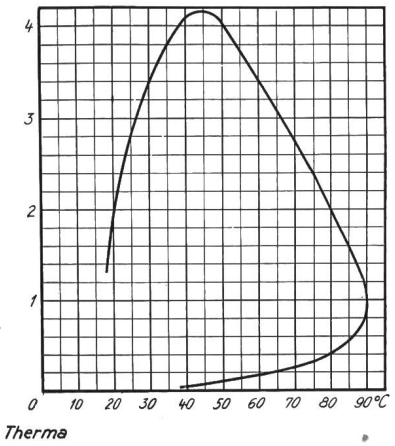

Fig. 21.
Korrosionsmessung No. 63.
Gesamthärte . . . . . 41,00.
Bleibende Härte . . . . . 8,00.
Vorübergehende Härte . . . 33,00.

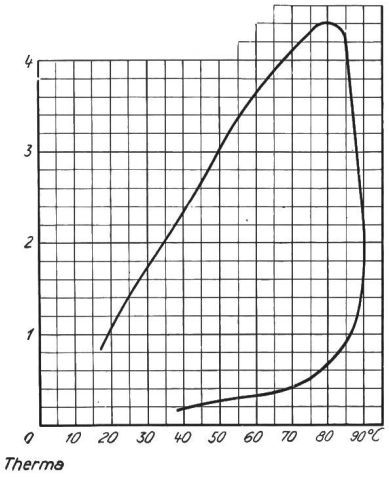

Fig. 22.
Korrosionsmessung No. 64.
Gesamthärte . . . . . 34,00.
Bleibende Härte . . . . . 7,50.
Vorübergehende Härte . . . 26,50.

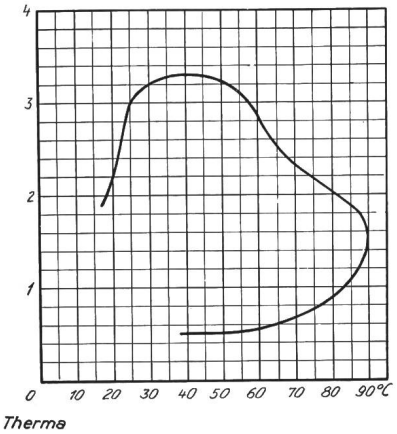

Fig. 23.
Korrosionsmessung No. 92.
Gesamthärte . . . . . 21,00.
Bleibende Härte . . . . . 12,00.
Vorübergehende Härte . . . 9,00.

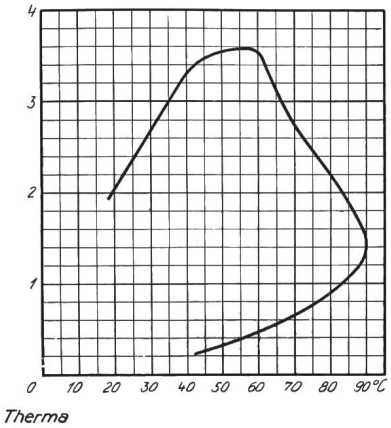

Fig. 24.
Korrosionsmessung No. 56.
Gesamthärte . . . . . 23,00.
Bleibende Härte . . . . . 7,50.
Vorübergehende Härte . . . 15,50.

Es ist von Seite der Heisswasserspeicherbesitzer schon oft der Einwand erhoben worden, dass der Fehler unmöglich am Wasser liegen könne, da andere verzinkte Gefässe, wie z. B. Giesskannen und Wasserzuber, beim gleichen Wasser nicht rosten.

Die Erscheinung dürfte durch vorstehende Ausführungen geklärt sein.

Bei der Beurteilung einer Korrosionskurve dürfen selbstverständlich die anderen massgebenden Faktoren, wie Kalkgehalt und Resultat der Wasseranalyse, nicht ausser acht gelassen werden. Es kann keine bestimmte Grenze gezogen werden, oberhalb der ein Rosten auftritt und unterhalb welcher der Speicher absolut geschützt ist. Im allgemeinen ist aber hohe Korrosionsfähigkeit meist mit geringem Kalkgehalt verbunden, und es kann in den meisten Fällen hinsichtlich des Verhaltens des Wassers verzinkten Eisen-Heisswasserspeichern gegenüber eine sichere Diagnose gegeben werden. Bei zweifelhaften Wasserverhältnissen verzichte man lieber auf verzinktes Eisen.

Die nach der angegebenen Methode aufgenommenen Kurven berücksichtigen vor allem die durch den Sauerstoffgehalt bedingte Korrosivität. Nachdem wir früher gesehen haben, welch wichtige Rolle er spielt, ist das Verfahren wohl die einfachste Art, sich über das Verhalten eines Speichers bei gegebenen Wasserverhältnissen rasch ein Bild zu machen.

14. Korrosionsfeste Rohmaterialien und Rostschutzmittel.

Die massgebenden Kreise sind heute auf Grund der mit verzinkten Heisswasserspeicher-Eisenkesseln gemachten ungünstigen Erfahrungen wohl allgemein zur Ueberzeugung gelangt, dass sich diese Ausführung an vielen Orten nicht bewährt und dass ihr Verwendungsgebiet ein ziemlich beschränktes ist. Die Ursachen des Versagens haben wir in den vorstehenden Ausführungen klargelegt.

Es stellt sich nun ohne weiteres die Frage nach einem andern, korrosionsbeständigeren Material. Am naheliegendsten wäre wohl die Verwendung sogenannten rostsicheren Stahls. Ganz abgesehen von der beträchtlichen Verteuerung, die die Heisswasserspeicher damit erfahren müssten, haben in Schweden vorgenommene Versuche gezeigt, dass dieses Material im vorliegenden Falle ebenfalls versagt. Es ist dies mit ein Beweis, wie ungünstig die Verhältnisse sind.

Ein Schutzmittel, das besonders bei grossen Gefässen, die zufolge ihrer Abmessungen nicht feuerverzinkt werden können, angewendet wird, bildet die Zementierung. Diese besteht in einem Anstrich des Innenkessels mit Zementschlempe, der ca. 50 % hydraulischer Kalk beigemischt ist, da die Schutzwirkung hauptsächlich auf dem letztern Material beruht. Diese Anstriche bewähren sich aber im heissen Wasser auch bei sorgfältiger Ausführung nicht immer, da der Ueberzug bei besonders ungünstigen Bedingungen aufgelöst wird. Ausserdem muss er in der Fabrik vor dem endgültigen Zusammenbau des Apparates aufgebracht werden. Nun ist aber die Haftbarkeit der dünnen Zementschicht nur eine sehr beschränkte. Man hat daher keine Sicherheit, ob nicht Teile davon auf dem Transport oder während der Montage abblättern.

Anstrichmittel (Teerpräparate usw.) gewähren nur einen sehr kurzzeitigen Schutz, da sie alle vom heissen Wasser aufgelöst werden, gleichgültig, ob es sich um Anstriche auf Oel oder Zellulosebasis handelt.

Ueber den elektrolytischen Schutz und das Parkerisieren wurde bereits berichtet.

15. Emaillierte Innenkessel.

Nachdem besonders das im fünften Kapitel auszugsweise wiedergegebene Gutachten der ETH ergeben hatte, dass das Durchrosten verzinkter Eisenkessel auf die Wasserverhältnisse zurückzuführen ist und dass solche ungünstige Wasserverhältnisse viel häufiger anzutreffen sind als bisher angenommen wurde, trat u. a. auch die Frage der Verwendung emaillierter Eisenbehälter auf. Die Untersuchung der Preisfrage ergab, dass sich ihre Herstellungskosten ungefähr in den gleichen Grenzen bewegten wie diejenigen verzinkter Kessel. Dagegen lagen über ihre Eignung für den vorliegenden Zweck gar keine Erfahrungen vor. Auch in der Literatur waren nirgends Anhaltspunkte zu finden. Es war zwar anzunehmen, dass in Deutschland, mit seiner hochentwickelten Emailleindustrie, schon solche Behälter verwendet wurden; auffallenderweise fanden sich aber auch in Prospekten und Katalogen von Spezialfirmen keinerlei Angaben.

Es blieb also nichts anderes übrig, als einen praktischen Versuch anzustellen. Um ganz sicher zu gehen, wurde er von Anfang an gross angelegt, indem solche Heisswasserspeicher an den verschiedensten Orten, an denen die Wasserverhältnisse als schlecht bekannt waren, in Betrieb genommen wurden.

Die Versuchsapparate wurden in plombiertem Zustand abgeliefert und nach ca. einjährigem Betrieb zurückgenommen. Die unverletzten Plomben gaben die Sicherheit, dass der Apparat nicht etwa geöffnet und mit Entkalkungsmitteln und dergleichen behandelt war.

Tabelle IV orientiert über den Umfang des Versuches und das erzielte Resultat, das, wie man sieht, vollkommen negativ ist.

Geht man der Ursache dieses Misserfolges näher nach, so muss man erkennen, dass man ihn bei richtiger Ueberlegung hätte voraussehen können. Da aber bei den Korrosionserscheinungen bekanntlich im voraus aufgestellte Theorien in der Praxis sehr oft versagen, kommt einzig dem praktischen Versuch die volle Beweiskraft zu.

Die aufgetretenen Schäden können auf zwei voneinander ganz verschiedene Ursachen zurückgeführt werden:

1. Chemische Einwirkung des Leitungswassers auf die Emaille;
2. Bildung von Haarrissen in der Emaille zufolge Druckbeanspruchung des Kessels.

Bevor wir auf die aufgetretenen Defekte näher eintreten, müssen wir uns über das Wesen und die Eigenschaften der Emaille Rechenschaft geben.

Versuche mit emaillierten Heisswasserspeichern von 20 Liter Inhalt. Tabelle IV.

Kontr.-Nr.	Aufstellungsort	Befund nach einem Jahr Betriebsdauer
1/109	Haag	*Einsatz:* starke Rostbildung; *Innenkessel:* noch gut.
1/110	Rotterdam	*Einsatz:* starke Rostwarzenbildung; *Innenkessel:* ebenfalls angegriffen.
1/111	Enschede	*Einsatz:* stark angerostet mit Warzenbildung; *Innenkessel:* Warzen im Bereiche der untern Rundnaht.
1/112	Groningen	*Einsatz:* starke Rostbildung; *Innenkessel:* nicht angegriffen.
3/113	Montevideo	Nur ganz geringer Emaille-Angriff am Reglerschutzrohr, übriger Kessel gut.
3/114	Montevideo	Einsatz und Innenkessel gut.
4/155	Fribourg	*Einsatz:* Rostwarzen; *Innenkessel:* noch kein Rost, aber Emaille angegriffen.
4/358	Fribourg	Einsatz und Innenkessel kein Rost.
5/156	Lausanne	*Einsatz:* stark rostig; *Innenkessel:* Emaille schwach angegriffen.
6/158	Genève	*Einsatz:* Rostangriff mit Warzenbildung; *Innenkessel:* Emaille stark angegriffen, ohne Rostbildung.
7/157	Brig	*Einsatz:* durchwegs stark angerostet; *Innenkessel:* starker Emaille-Angriff mit kleinen Rostflecken und Warzenbildung.
7/163	Naters	*Einsatz:* starke Rostbildung; *Innenkessel:* vereinzelte Rostflecken.
8/159	Wimmis	*Einsatz:* starker Rostangriff mit Warzenbildung; *Innenkessel:* Emaille-Angriff mit Rostflecken.
9/160	Lenk	*Einsatz:* Emaille leicht angegriffen, ohne Rostflecken; *Innenkessel:* intakt.
10/152	St. Gallen	*Einsatz:* vereinzelte Rostflecken am Reglerschutzrohr und an der Schweissnaht; *Innenkessel:* Emaille intakt.
10/153	St. Gallen	*Einsatz:* ziemliche Rostbildung; *Innenkessel:* intakt mit leichtem Kalkbelag.
10/154	St. Gallen	*Einsatz:* mittelstarker Rostangriff; *Innenkessel:* Emaille-Angriff mit vereinzelten Rostflecken ohne Warzenbildung.
11/161	Chur	*Einsatz:* starker Rostangriff mit Warzenbildung; *Innenkessel:* gut.
12/162	St. Moritz	*Einsatz:* leicht angerostet; *Innenkessel* ebenfalls.
14/220	Locarno	*Einsatz:* Emaille-Angriff mit vereinzelten Rostflecken; *Innenkessel:* ziemlich starker Emaille-Abtrag mit Rostbildung.
14/221	Locarno	*Einsatz:* angerostet; *Innenkessel:* Emaille-Angriff.
16/115	Bodio	*Einsatz:* Emaille in starker Auflösung mit Rostflecken; *Innenkessel:* dito mit Warzenbildung.
17/254	Biasca	*Einsatz:* Emaille aufgelöst, stark angerostet, Warzenbildung; *Innenkessel:* dito.

Unter Emaille verstehen wir einen Ueberzug aus Silikatschmelzen, der im Glühofen bei einer Temperatur von 800 bis 1000° C eingebrannt oder besser gesagt aufgeschmolzen wird. Ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften sind denjenigen der Gläser am nächsten, nur dass ihre Schmelztemperatur niedriger gehalten ist und Zusätze gemacht werden, um bei der Erstarrung eine Trübung durch Ausscheidung fester oder gasförmiger Stoffe zu erreichen. Von guter Emaille wird verlangt, dass sie gut auf dem Eisen hafte und weder Poren noch Haarrisse aufweise. Aesthetische Forderungen spielen in unserem Falle keine Rolle, dagegen ihre Säure- und Laugenbeständigkeit.

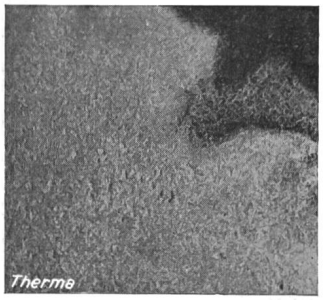

Fig. 25.
Von Zitronensäure angegriffene Emaille.
Vergrösserung ca. 5fach.

Wir können diese Eigenschaften nicht durch *einen* Emailleauftrag erreichen, sondern müssen einen ersten *Grundauftrag* und, je nach dem Verwendungszweck, einen oder mehrere Deckaufträge aufbringen. Der Grundauftrag dient in erster Linie der Haftbarkeit. Er soll die elastische Zwischenschicht zwischen Eisenunterlage und Deckauftrag bilden und dem Ausgleich von mechanischen und thermischen Spannungen dienen. Durch diese Bedingungen sind wir in der Auswahl der Zusammensetzung des Grundauftrages eng beschränkt und können auf andere Forderungen, wie Farbe, Säurebeständigkeit usw. keine Rücksicht nehmen. Es ist Aufgabe der Deckaufträge, diese zu erfüllen.

Gegen Säuren und Laugen ist gewöhnliche Emaille sehr empfindlich. Schon schwache Säuren, wie beispielsweise Fruchtsäuren, sind in der Lage, die Emailleschicht mit der Zeit aufzulösen. Fig. 25 und 26 zeigen zum Beispiel eine Deckemaille nach 24stündiger Einwirkung von Zitronensäure. Bei diesem Versuch wurde einfach eine frisch zerschnittene Zitrone mit der Schnittfläche auf das emaillierte

Fig. 26.
Von Zitronensäure angegriffene Emaille.
Vergrösserung ca. 40fach.

Blech gelegt. Man sieht deutlich, wie der Ueberzug aufgerauht und abgetragen wird. Die obere rechte Ecke in Fig. 25 zeigt noch unverletzte Emaille. Die Vergrösserung beträgt bei Fig. 25 ca. das 5fache, bei Fig. 26 (Ausschnitt aus Fig. 25) das 40fache.

Es ist ohne weiteres möglich, eine Emaille gegen Säuren mehr oder weniger unempfindlich zu machen. In der chemischen Industrie werden solche Gefässe zu gewissen Zwecken häufig verwendet. Massgebend für die Säurebeständigkeit der Emaille ist deren Kieselsäure- und Alkaligehalt. Der erste erhöht, der zweite erniedrigt die Säurebeständigkeit. Tabelle V zeigt die Unterschiede in der Zusammensetzung.

Eine Emaille mit hohem SiO_2-Gehalt verlangt mehrere Aufträge mit wachsendem Kieselsäuregehalt, um den Unterschied in der Wärmedehnung zwischen Eisen und Emaille auszugleichen und eine genügend elastische Zwischenschicht zu schaffen, damit beim Abkalten weder Haarrisse noch Abstossungen von Emailleschiefern entstehen. Ein solcher Auftrag wird aber entsprechend dick und damit spröde. Er ist nicht in der Lage, den Dehnungen des Kessels bei Druckbeanspruchung zu folgen. Dass letztere erheblich sind, zeigen die Fig. 27 und 28, bei welchen die Vergrösserung des Durchmessers in Mantelmitte bei der Druckprobe eines solchen emaillierten Kessels an der Messuhr festgestellt werden kann. Man erkennt auf Fig. 28, dass der Durchmesser des Mantels bei einem Kessel für 6 kg/cm² Betriebsdruck, der nach den Vorschriften des Dampfkesselvereins mit 10,8 kg/cm² geprüft werden muss, um 0,6 mm vergrössert wurde. Das macht auf den Umfang eine Verlängerung von 1,9 mm. Dieser Dehnung ist aber nicht einmal eine Grundemaille, geschweige denn ein mehrschichtiger Auftrag gewachsen. Die Emaillegefässe der chemischen Industrie sind aus Gusseisen, einerseits weil dessen Wärmeausdehnung besser mit derjenigen der stark kieselsäurehaltigen Emaille übereinstimmt und anderseits weil Gusseisen eine geringere Dehnung bei Zugbeanspruchung besitzt als Schmiedeisen.

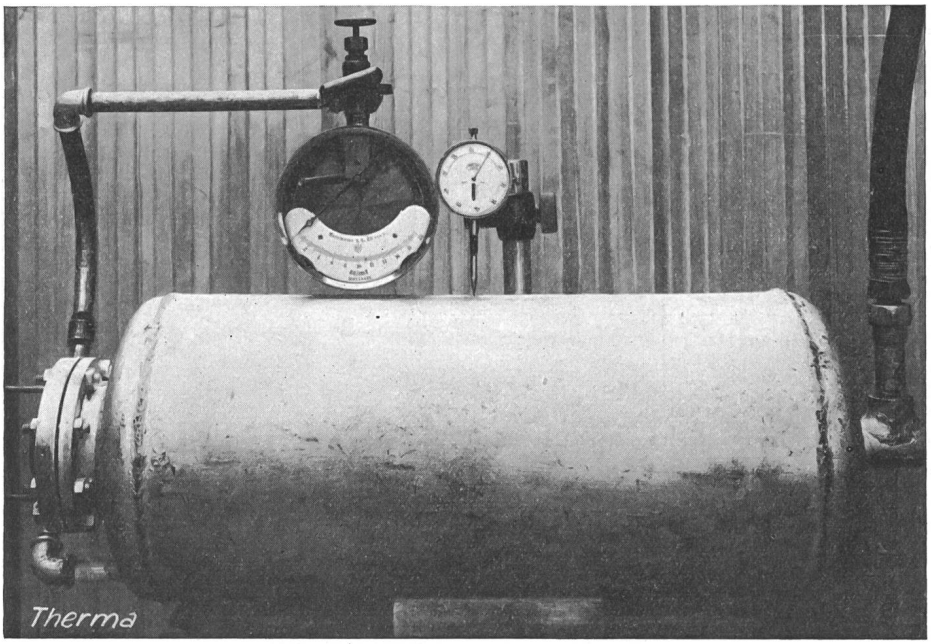

Fig. 27.
Druckprobe an einem emaillierten Kessel. Kessel ohne Druck.

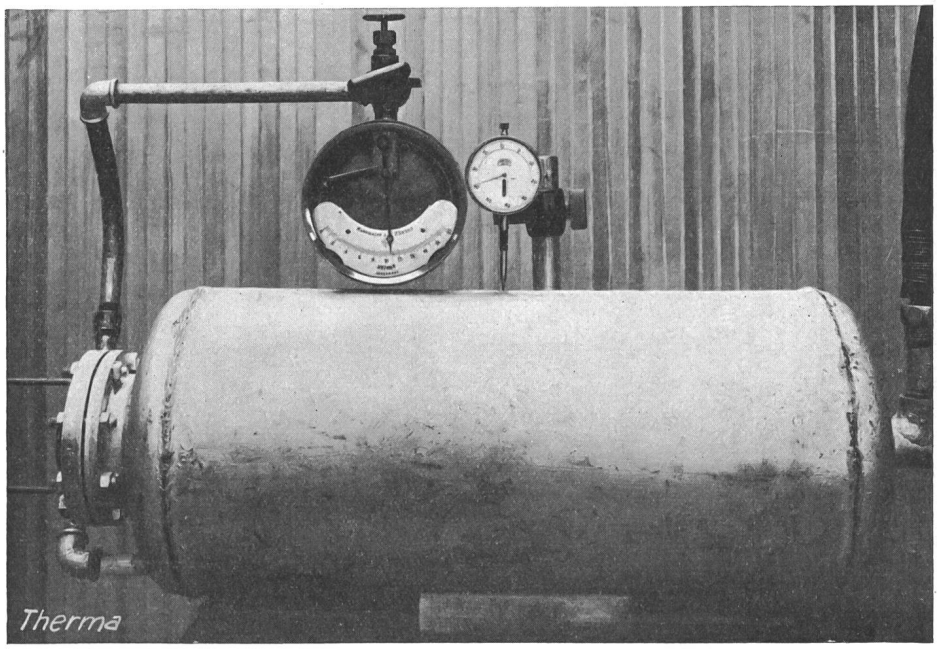

Fig. 28.
Druckprobe an einem emaillierten Kessel. Kessel bei 10,8 kg/cm.

Emailleanalyse. Tabelle V,

	Grund-Emaille %	Koch-geschirr-Emaille %	Herd-Emaille %	Säure-feste Emaille für die chem. Industrie %
SiO_2 (Kieselsäure)	48,5	54,8	54,7	63,45
Al_2O_3 (Tonerde)	4,8	8,1	7,1	7,78
CaF_2 (Calziumfluorid)	5,3	—	2,2	—
CaO (Kalk)	—	5,3	—	1,00
Na_2O (Natriumoxyd)	17,3	13,5	17,4	13,68
NaF (Natriumfluorid)	—	3,5	—	—
AlF_3 (Aluminiumfluorid)	—	2,4	—	—
K_2O (Kaliumoxyd)	2,1	3,5	3,1	9,35
B_2O_3 (Borsäure)	19,3	8,9	15,2	—
NiO (Nickeloxydul)	2,2	—	—	—
MnO (Manganoxydul)	0,5	—	—	—
ZnO (Zinnoxydul)	—	—	—	4,74
CoO (Kobaltoxydul)	—	—	0,38	—

Die Folge der Druckbeanspruchung des Innenkessels sind Haarrisse, die Fig. 29 sehr deutlich zeigt. Man hat hier ein geradezu ideales Bild des Kraftlinienverlaufes im Material. Fig. 30 zeigt vergrössert das Netzwerk von Haarrissen in der Spitze

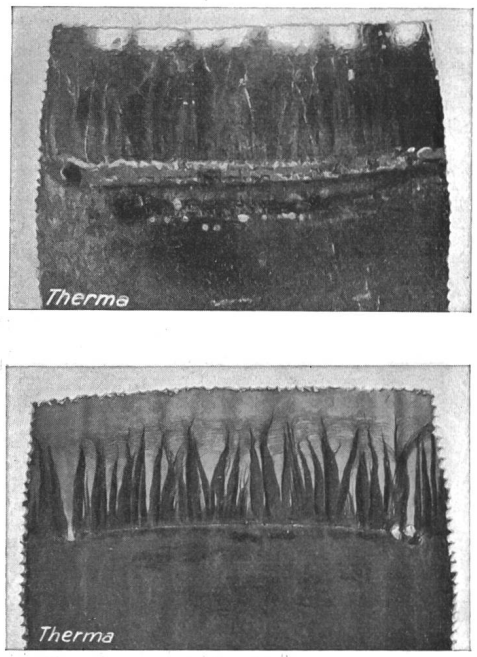

Fig. 29.
Haarrisse in einem emaillierten Kessel.

einer solchen Figur und Fig. 31 einige Risse in 66facher Vergrösserung. (Ein Teilstrich des mitphotographierten Maßstabes = $^1/_{100}$ mm.)

Man erkennt hier deutlich die blasige Struktur der Emaille und sieht, wie sich in den Haarrissen bereits Rost angesetzt hat, der die Ränder des Ueberzuges an den Schnittkanten abzuheben beginnt. Da der Rost ungefähr das doppelte Volumen des Eisens einnimmt, wird er bei seiner Weiterentwicklung an diesen Stellen die Emailleschicht abstossen und die Zerstörung des Kessels macht alsdann rasche Fortschritte.

Ausser diesen mechanischen Verletzungen, die durch den Betrieb des Apparates bei Druckanschluss bedingt sind, wirkt das Leitungswasser aber auch rein chemisch auf die Emaille ein. Wir finden bei den einen Kesseln schon nach einjähriger

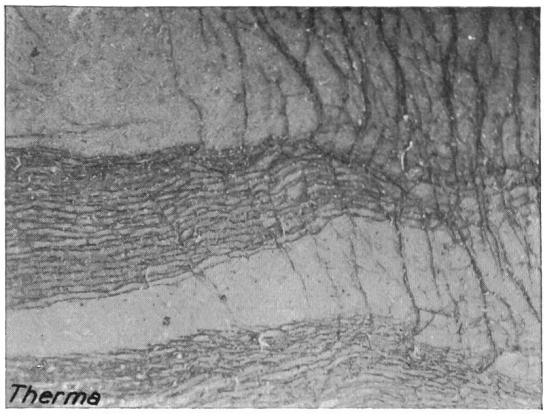

Fig. 30.
Haarrisse der Fig. 29. Vergrösserung ca. 2fach.

Betriebszeit die typischen Rostwarzen der Sauerstoffkorrosion (Fig. 32). Bei andern Apparaten wurde die Emaille einfach abgetragen, ähnlich wie in Fig. 25 und 26, und die Rostung tritt an den Stellen, an welchen der Ueberzug bereits durchbrochen ist, mehr punktförmig auf, z. B. im Kessel

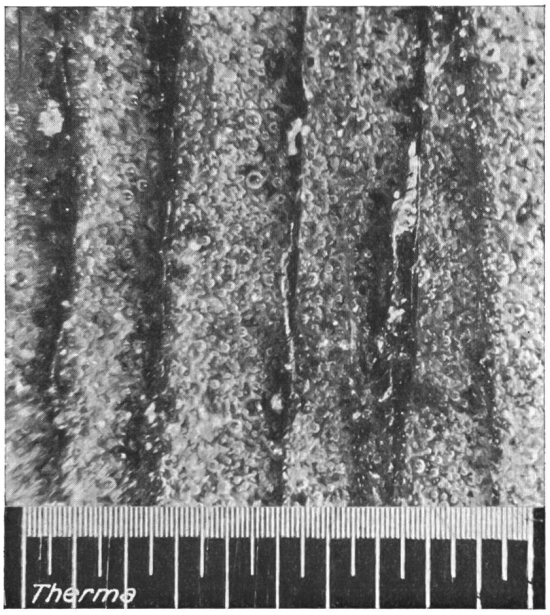

Fig. 31.
Haarrisse der Fig. 29. Vergrösserung ca. 66fach.
1 Teilstrich des abgebildeten Masstabes = 0,01 mm.

Fig. 33 und 34 mehr im oberen Teil, wo die meisten Gasblasen angesammelt waren. Bei Behälter Fig. 35 ist die Rostung am Boden grösser, trotzdem bei diesem Apparat, im Gegensatz zu denjenigen der Fig. 33 und 34, eine ca. 0,8 mm starke Kalkschicht vorhanden war. Der Rost hat diese am Boden bereits durchbrochen, wie Fig. 36 deutlich zeigt.

In Fig. 37 ist eine Korrosionsstelle in der Emaille dieses Apparates 70fach vergrössert. Man erkennt, wie die Emaille durchgefressen wurde

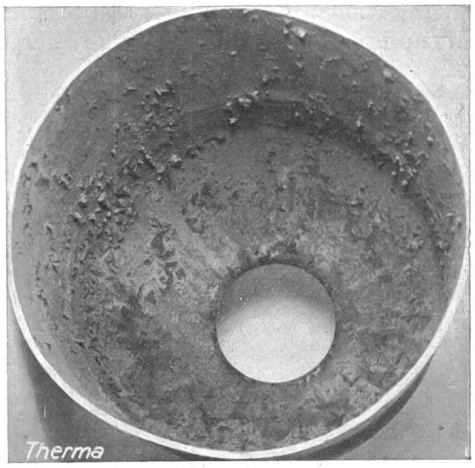

Fig. 32.
Emaillierter Innenkessel mit Rostwarzen.

und der Angriff auf das Eisen bereits erfolgt ist. Die ganze Innenwand ist mit solchen Punkten übersät. Es handelt sich bei diesem Apparat um einen von mehreren Kontrollversuchen mit andern Fabrikaten, die nur acht Monate ohne Druck an einem Ort mit korrosivem Wasser angeschlossen waren. Es ist damit erwiesen, dass auch als «säurefest» geltende Emaille vom Wasser angegriffen und abgetragen werden kann.

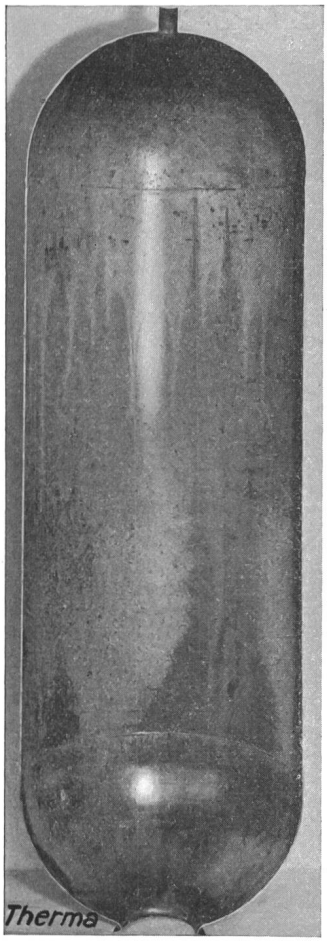

Fig. 33.
Emaillierter Innenkessel mit Punktrostung nach einjährigem Betrieb.

Ein interessantes Resultat ergab auch folgender Versuch: Zwei Heizrohrstücke wurden, das eine mit einer sogen. säurefesten, das andere mit gewöhnlicher Emaille, sehr sorgfältig emailliert. Diese beiden Rohrstücke blieben während 1¼ Jahren über dem Heizeinsatz eines Heisswasserspeichers aufgehängt, der mit einem als stark korrosiv bekannten Wasser gespeist wurde. Das Resultat bedarf keines weiteren Kommentars; die Emaille wurde zum grössten Teil vollständig abgetragen (Fig. 38). Das Rohrstück links war mit säurefester, dasjenige rechts mit gewöhnlicher Emaille überzogen.

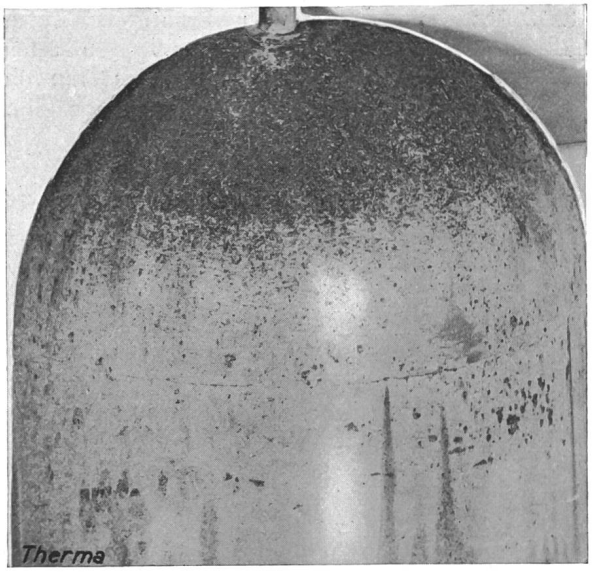

Fig. 34.
Kuppe des Kessels Fig. 33.

16. Der verzinnte Kupferheisswasserspeicher.

Als in allen Fällen korrosionssicher hat sich bis heute nur der verzinnte Kupfer-Heisswasserspeicher erwiesen. Wie früher erwähnt, kamen in Schweden und Norwegen seit 1917 solche Apparate zu fast ausschliesslicher Anwendung, ohne dass je ein solcher wegen Korrosion, Grünspan oder dergleichen ausser Betrieb hätte genommen werden müssen. Somit liegt hinsichtlich des Kupferspeichers 16jährige Erfahrung vor.

Untersucht man nach dem im 12. Kapitel beschriebenen Verfahren das eine Mal ein verzinktes Eisenstück, das andere Mal ein verzinntes Kupferblech, so wird man feststellen können, dass der Galvanometerausschlag beim verzinnten Kupferblech nur ein Bruchteil desjenigen ist, der entsteht, wenn man das verzinkte Eisen untersucht. Fig. 39 zeigt beispielsweise zwei solcher Kurven. Die Kurve a zeigt die Korro-

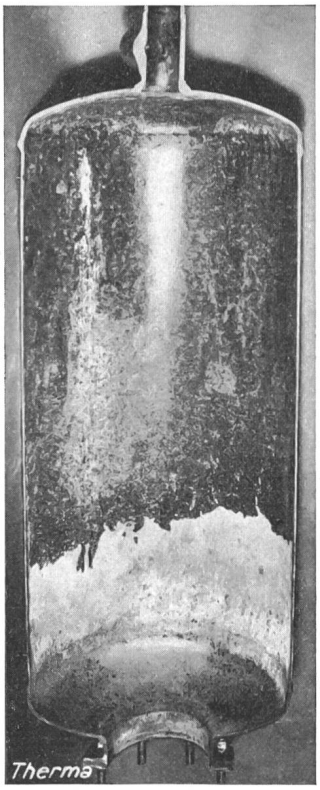

Fig. 35.
Emaillierter Innenkessel mit Punktrostung nach 8monatigem Betrieb.

sionskurve eines verzinkten Eisenbleches, die Kurve b diejenige eines verzinnten Kupferbleches im genau gleichen Leitungswasser. Das Maximum der ersten beträgt nahezu 3,7, das der zweiten 0,9.

Es wird also jedenfalls beim verzinnten Kupferbehälter in allen Fällen ein Kalküberzug entstehen können, bevor ein nennenswerter Angriff auf das Kupfer erfolgt ist. Möglicherweise tritt nach einer

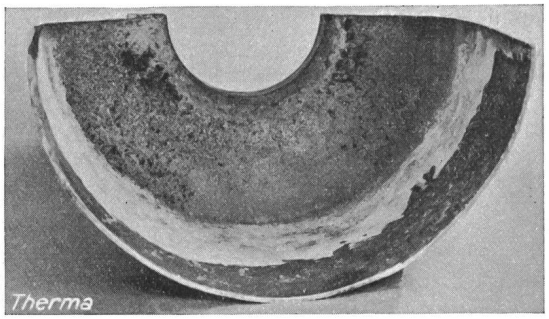

Fig. 36.
Bodenstück des Kessels Fig. 35 mit Rostflecken.

gewissen Zeit überhaupt eine Passivierung des Zinnüberzuges ein. Auf alle Fälle ist die Tatsache erwiesen, dass bei verzinnten Kupferspeichern Korrosionserscheinungen auch bei den ungünstigsten Wasserverhältnissen nicht auftreten.

Die ersten Haushaltungs-Heisswasserspeicher kamen unseres Wissens ca. 1913 auf den Markt. Bei diesen bestand der Innenkessel aus verzinntem

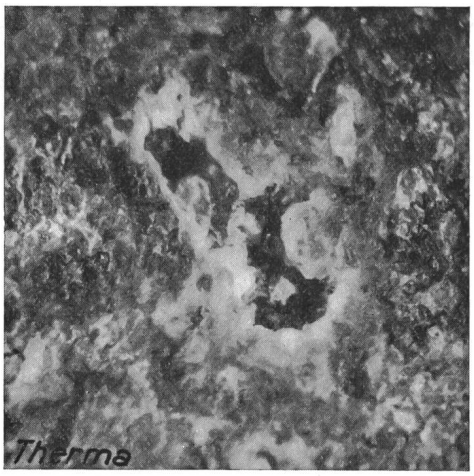

Fig. 37.
Korrosionsstelle in der Emaille in der Wand des Heisswasserspeichers Fig. 35.
Vergrösserung ca. 70fach.

Messing. Auch dieses Material hat sich auf die Dauer nicht bewährt, indem es zufolge einer Strukturveränderung mit der Zeit äusserst brüchig und spröde wurde, so dass es unmöglich war, einen solchen Apparat zu entkalken oder nur zu reinigen, ohne ihn zu zerstören.

Ein Hindernis für die allgemeine Einführung des Kupferspeichers bildete bis heute sein etwas hoher Herstellungspreis und das Misstrauen gegen seine Druckfestigkeit.

Um beiden Forderungen gerecht zu werden, wurde schon vorgeschlagen, Eisenkessel auf galvanischem Wege zu verkupfern und nachher zu verzinnen. Ganz abgesehen davon, dass galvanische Metallaufträge auch bei grosser Stärke nie ganz porenfrei und damit korrosionssicher hergestellt

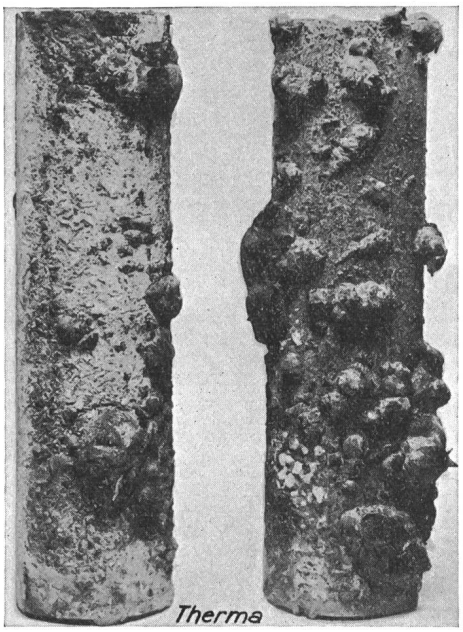

Fig. 38.
Korrosionen an emaillierten Versuchsrohren.
Links «säurefeste» Emaille, rechts gewöhnliche Emaille.

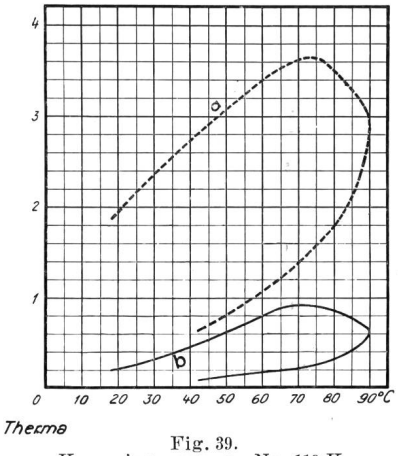

Fig. 39.
Korrosionsmessung No. 119 K.
Gesamthärte . . . . 12,00 fr. H
Bleibende Härte . . 6,33
Vorübergehende Härte 5,67
a Verzinktes Eisen.
b Verzinntes Kupfer.

werden können, ergibt die Rechnung, dass ein solcher Kessel, wenn ein Ueberzug auch nur einigermassen eine nennenswerte Stärke aufweist, teurer zu stehen kommt als ein massiv kupferner Kessel. Der praktischen Ausführung würde nichts im Wege stehen, denn es ist ohne weiteres möglich, Kupferniederschläge von beliebiger Stärke herzustellen. Dagegen wäre erstens eine sehr umfangreiche und daher kostspielige Installation nötig. Z. B. wäre für das Verkupfern eines 100-l-Kessels, dessen wasserbenetzte Oberfläche 1,5 m² beträgt, ein Strom

von 750 A bei 16 V Spannung nötig. Der Niederschlag müsste doch mindestens 0,5 mm stark sein, wenn der Oberflächenschutz etwa demjenigen einer guten Verzinkung entsprechen sollte. Das Aufbringen einer Verkupferung von dieser Stärke würde 7,5 h dauern. Der Energieverbrauch betrüge 112,5 kWh, wenn mit einem Wirkungsgrad von 80 % des Umformers gerechnet wird, und der Verbrauch an Kupferelektroden 13,4 kg. Rechnet man noch Verzinsung und Amortisation der nötigen grossen Installationen, so ist ohne weiteres einleuchtend, dass eine Verbilligung auf diese Weise nicht erzielt werden kann.

Anfänglich bildete bei der Herstellung der Kupferkessel das Schweissen etwelche Schwierigkeiten. Man war noch zu sehr auf die Geschicklichkeit und Gewissenhaftigkeit des Schweissers angewiesen.

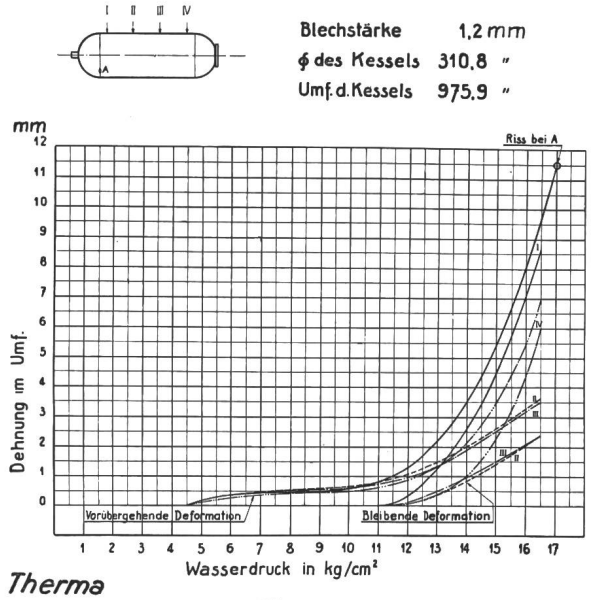

Fig. 40.
Kupferkessel.
Dehnung im Mantelblech bei verschiedenen Wasserdrücken.

Heute sind diese anfänglichen Schwierigkeiten behoben und es ist leicht möglich, eine einwandfreie Schweissnaht in Kupfer herzustellen. Der beste Beweis hiefür liegt darin, dass die Bahnen die kupfernen Feuerbüchsen der Lokomotiven heute nicht mehr nieten, sondern schweissen. Ebenfalls ist es möglich, heute Heisswasserspeicherkessel bis zu einem Druck von 6 kg/cm² betriebssicher herzustellen, ohne dass während des Betriebes oder bei der Druckprobe gefährliche Deformationen eintreten. Fig. 40 zeigt beispielsweise die an einem solchen Kupferkessel an den Punkten I—IV auftretenden vorübergehenden und bleibenden Deformationen. Die bleibende Deformation beginnt, wie das Bild zeigt, erst bei einem Druck über 11 kg/cm².

Zur Feststellung, ob die in jedem Leitungsnetz bei raschem Oeffnen oder Schliessen eines Hahnes auftretenden Wasserschläge auf die Dauer dem Kupferspeicher etwas anhaben können, wurden einige solcher Kupferapparate an ein Wasserleitungsnetz von 6 kg/cm² angeschlossen. Am Ende der Rohrleitung, welche die Speicher bediente, war ein elektrisch gesteuertes Ventil eingebaut, dessen Sitz durch Elektromagneten gehoben und geschlossen werden konnte. Ein Relais schaltete alle 15 Sekunden während einigen Sekunden den Strom des Elektromagneten ein. Es entstand also alle 15 Sekunden ein sehr plötzliches Oeffnen und Schliessen der Wasserleitung. Das angeschlossene Kontrollmanometer zeigte beim Arbeiten des Ventils Ausschläge von 4 bis 10 kg/cm². Da das System des Manometers eine gewisse Trägheit besitzt, ist anzunehmen, dass die Schläge effektiv noch grösser waren. Die Vorrichtung stand Tag und Nacht ununterbrochen in Betrieb. Die Ventilhube wurden durch ein Zählwerk registriert. Trotzdem die Speicher über 150 000 solcher Wasserschläge erhalten haben, konnte nie irgendeine Undichtigkeit festgestellt werden.

Der Kupferspeicher darf also wohl als absolut betriebssicher angesehen werden. Er stellt sich im Preise etwas höher als der mit verzinktem Eisenkessel ausgerüstete Apparat, hat dafür aber den grossen Vorteil, dass er korrosionssicher ist.

Dieser Vorteil kommt besonders in denjenigen Gegenden voll zur Geltung, in welchen die Wasserverhältnisse hinsichtlich Korrosionserscheinungen zweifelhafter Natur sind. Bei uns in der Schweiz handelt es sich dabei vorwiegend um Gebiete, deren Quellen in Urgestein (Granit, Gneis) liegen, oder um See- und Grundwasserversorgungen.

Die vorliegende Arbeit basiert auf eingehenden theoretischen Ueberlegungen und umfangreichen praktischen Versuchen, die sich auf eine Zeit von mehreren Jahren erstrecken und nicht nur in der Schweiz, sondern auch in andern Ländern, die als Absatzgebiet für elektrische Heisswasserspeicher in Frage kommen, vorgenommen wurden. Diese breite Basis war aus naheliegenden Gründen nötig.

Um einwandfreie Resultate zu erzielen, mussten selbstverständlich Apparate verschiedener Konstruktion und Herkunft in die Untersuchungen mit einbezogen werden. Dies ermöglichte erst einen sicheren Ueberblick über das umfangreiche Gebiet.

Es ist klar, dass dabei nur eine Auswahl der markantesten von den vielen Versuchen zur Veröffentlichung herangezogen werden konnte, um die Arbeit nicht zu weitläufig und unübersichtlich werden zu lassen. Aus dem gleichen Grunde wurden Untersuchungen über die Eignung anderer, aus wirtschaftlichen oder andern Ursachen nicht anwendbarer Schutzmittel und Baustoffe absichtlich nicht erwähnt.

Die Ausführungen sind in allererster Linie dazu bestimmt, denjenigen Elektrofachleuten, die sich mit der Acquisition und dem Betrieb von Heisswasserspeichern zu beschäftigen haben, einwandfreie Unterlagen für die Beratung von Interessenten in die Hand zu geben und diejenigen Heisswasserspeicherbesitzer aufzuklären, die kurzerhand bei jeder Rosterscheinung auf schlechtes Fabrikat schliessen.