

Kupferanwendungen in der maritimen und Offshore-Technik

Hoogestraat, J.; Steudtner, M. (1)

Der Werkstoff Kupfer und insbesondere einige Kupferlegierungen finden beim Bau von seewasserführenden Rohrsystemen in der maritimen und Offshore-Industrie ein breites Anwendungsgebiet. Hierbei ist der Anteil an Kupfer und Kupferlegierungen im Vergleich zu anderen Werkstoffen je nach Einsatzgebiet und Industriezweig unterschiedlich.

Während z.B. im Passagier- und Handelsschiffbau der Anteil von Kupfer und Kupferlegierungen in den vergangenen Jahren zugunsten von Stählen mit Kunststoff- und Elastomerbeschichtungen zurückgegangen ist, sind diese im Marineschiffbau nach wie vor die dominierende Werkstoffgruppe für den Einsatz in seewasserführenden Rohrsystemen.

Der Grund hierfür ist die breite Palette an technischen Vorteilen speziell für den Marineschiffbau, die diese Werkstofffamilie miteinander vereint. So lassen sich für verschiedenste Einsatzgebiete an Bord jeweils Kupferlegierungen finden, welche sich aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften sehr gut für den individuellen Anwendungsfall eignen.

Als Beispiele hierfür seien genannt:

- Kupfernickellegierungen als Werkstoffe für seewasserführende Rohrleitungen, Wärmetauscher etc.,
- Kupferaluminiumlegierungen als Werkstoffe für seewasserbeaufschlagte Pumpengehäuse, Armaturen, Propeller etc.,
- Nickel-Kupferlegierungen für Absperrkörper in seewasserbeaufschlagten Armaturen.

Kupferlegierungen werden seit mehr als einem halben Jahrhundert in seewasserführenden Systemen eingesetzt. Ursprünglich als allgemein sehr korrosionsbeständige Werkstoffe für diese Zwecke entwickelt, wurde schon bald ihre darüber hin-

ausgehende, sehr gute Resistenz gegen Bewuchs durch Meeresorganismen (Biofouling) erkannt, dessen Ausmaß bei ungehindertem Wachstum innerhalb weniger Wochen ganze Rohrsysteme blockieren konnte [1].

Diese beiden Eigenschaften führten dazu, dass die ursprünglich für den Einsatz in Seewasser verwendeten verzinkten Stähle, welche stets auf den zusätzlichen Einsatz von korrosions- und bewuchshemmenden Maßnahmen angewiesen waren, nach und nach durch die neuen Legierungen ersetzt wurden.

Heute wird der größte Teil an seewasserführenden, metallischen Komponenten aus Kupferlegierungen hergestellt.

Ein besonders großes Anwendungsgebiet dieser Werkstoffe ergibt sich im Unterseebootbau.

An Bord von Ubooten neuerer Generation sind mehr als 3.500 m Rohrleitungen aus Kupfernickellegierungen und mehr als 1.000 Armaturen aus Kupferaluminiumlegierungen

verbaut. Hinzu kommt eine große Anzahl von Wärmetauschern, Filtergehäusen und weiteren Bauteilen.

Bild 1 zeigt ein Uboot der Klasse U212A, welches seit kurzem im Dienste der Deutschen Marine steht. Die grundsätzlichen Forderungen, welche die jeweils verwendeten Werkstoffe für alle Einsatzzwecke in seewasserbeaufschlagten Anlagen erfüllen müssen, sind Seewasserbeständigkeit, Antibewuchseigenschaften, Wärmeleitfähigkeit, sowie ferner gute Umformbarkeit und Schweißbarkeit.

Die Forderung nach Seewasserbeständigkeit stellt hierbei die größte Herausforderung dar, da Seewasser zahlreiche Eigenschaften aufweist, welche sich bei Kontakt mit metallischen Werkstoffen nachteilig auf diese auswirken können.

Zum besseren Verständnis der Aufgabenstellungen, die sich für Konstrukteure, Hersteller und Betreiber von seewasserführenden Anlagen ergeben, seien die hierfür relevanten Eigenschaften dieses Mediums, sowie der Grund für seine Verwendung in den verschiedenen Einsatzgebieten, im Folgenden näher erläutert.



Bild 1: Uboot der Klasse U212A (Foto: TKMS)



Bild 2: Muschelbewuchs in seewasserführendem Rohr (Foto: TKMS)

Einsatz von Seewasser in der maritimen und Offshore-Technik

Seewasser wird auf stationären Offshore-Anlagen und Schiffen unter anderem für die Kühlung nahezu sämtlicher Prozesse verwendet, bei denen durch Energieumwandlung Wärme anfällt und abgeführt werden muss. Die Kühlung mit Seewasser erfolgt teils direkt, wie beispielsweise bei der Kühlung von Kraft- und Arbeitsmaschinen wie Dieselmotoren, teils indirekt über den Einsatz von Kältemaschinen, welche ihrerseits mit Hilfe von Seewasser rückgekühlt werden.

Zu diesem Zweck wird das Seewasser mithilfe von Pumpen und Rohrleitungen aus dem umgebenden Meer entnommen und zu den jeweiligen Wärmetauschern geleitet. Dort nimmt es die aus der Anlage abzuführende Wärme auf und wird wieder in das Meer abgegeben.

Weiterhin wird Seewasser auch zur Gewichtskompensation auf Schiffen (Ballastwasser), sowie für Feuerlöscheinrichtungen uam. eingesetzt.

Die besondere Herausforderung bei der Handhabung des Mediums Seewasser ist die Bewältigung der großen Anzahl möglicher, parallel auftreten-

der Schädigungsmechanismen. Die mögliche Kombination und gegenseitige Verstärkung dieser Einflüsse ergibt zusätzliche Aufgaben, welche es zu bewältigen gilt.

Die drei primär zu betrachtenden Schädigungsmechanismen, die bei der Verwendung von Seewasser besonders häufig auftreten, sind folgende:

Korrosivität

Seewasser enthält eine große Anzahl von Substanzen, beispielsweise Chloride und Sulfide, welche auf viele metallische Werkstoffe einen korrosiven Angriff ermöglichen.

Die Intensität der Korrosionsreaktionen der metallischen Oberflächen mit den genannten Bestandteilen des Seewassers hängt dabei in besonderem Maße vom Vorhandensein einer schützenden Passivschicht ab.

Bewuchs

Als Lebensraum für eine Vielzahl an pflanzlichen und tierischen Organismen begünstigt Seewasser den Bewuchs der meisten dauerhaft benetzten Werkstoffoberflächen wie z.B. Rohrwänden. Der Bewuchs kann unter anderem Bakterien, Algen, Balaniden, Tange, Moostier-

chen, Röhrenwürmer, Muscheln und Manteltiere enthalten.

Dieser Bewuchs kann Korrosionsprozesse auslösen und fördern. Hierbei spielen zum einen sulfatreduzierende Bakterien und Balaniden eine große Rolle, zum anderen können sich durch Bewuchs lokale Belüftungselemente bilden [2].

Weiterhin führt starker Bewuchs zu einer Reduzierung des Leitungsquerschnittes, was eine Leistungsminderung der Anlage zur Folge haben kann. Ein Beispiel für starken Muschelbewuchs ist in Bild 2 zu sehen.

Feststoffgehalt

Als dritter Punkt ist der Feststoffgehalt von Seewasser zu nennen. Feststoffe können im Wesentlichen zwei Arten der Schädigung hervorrufen: Zum einen wirken mitgeführte Sandpartikel abrasiv auf Rohroberflächen. Zum anderen können infolge von Ablagerungen wiederum lokale Belüftungselemente entstehen, welche einen korrosiven Angriff auf die Werkstoffoberfläche ermöglichen.

In der Praxis treten darüber hinaus zahlreiche weitere Schädigungsmechanismen auf, die den Werkstoff teils chemisch, teils mechanisch belasten. Aufgrund der Vielzahl der möglichen Kombinationen können diese Mechanismen selbst äußerst korrosionsbeständige Werkstoffe, wie z.B. hochlegierte Edelstähle, angreifen.

Eigenschaften von Kupferlegierungen bei Einsatz in Seewasser

Angesichts der genannten Umstände ist zu erkennen, dass es einen für alle Anforderungen optimal geeigneten Werkstoff für den Einsatz in Seewasser nicht gibt. Eine vollständige Korrosionsbeständigkeit bei gleichzeitiger Erfüllung aller geforderten Werkstoffeigenschaften erscheint aus heutiger Sicht nicht realisierbar.

Die Verwendung von Kunststoffen beispielsweise würde eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit gegenüber Seewassereinflüssen liefern, wäre jedoch für den Einsatz in Wärmetau-

schern aufgrund der ungenügenden Wärmeleitfähigkeit nicht geeignet. Die weiterhin häufig geforderte Umformbarkeit, Festigkeit, Bruchdehnung und Beständigkeit gegen Biofouling wäre ebenfalls nicht gegeben.

Bei der Verwendung bestimmter Kupferlegierungen und unter Berücksichtigung konstruktiver Aspekte ist es jedoch möglich, die genannten Anforderungen in hohem Maße abzudecken. Hierbei bilden Korrosionsbeständigkeit und Bewuchsresistenz die Hauptargumente für den Einsatz dieser Werkstoffe. Die Umstände und Mechanismen, welche zu diesen beiden Eigenschaften führen, sollen im Folgenden näher erläutert werden.

Seewasserbeständigkeit

Die gute Eignung von Kupferlegierungen für den Einsatz in Seewasser beruht auf einer sich auf der Oberfläche bildenden Oxidschicht und einer sich darüber ausbildenden komplexen Deckschicht hinreichender Dichte aus Reaktionsprodukten, welche sich bei Kontakt mit Seewasser bilden. Maßgebend für das Verhalten gegenüber der korrosiven Beanspruchung durch das Seewasser ist die Ausbildung und Dichtheit dieser Schutzschicht, welche nach ihrer vollständigen Ausbildung die darunterliegenden Oberflächen vor weiteren Einflüssen schützt [2]. Der chemische Aufbau der Schicht ist dabei von vielen Faktoren, wie z.B. der Zusammensetzung der Legierung, des Seewassers und der Umgebungsbedingungen abhängig. Bild 3 zeigt exemplarisch den Aufbau einer solchen Schutzschicht am Beispiel von Kupfernickelwerkstoffen.

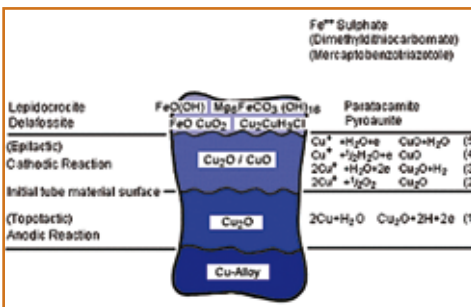


Bild 3: Typischer Aufbau einer Schutzschicht auf Kupfernickelwerkstoffen [3]

Eine qualitativ gut ausgebildete Schutzschicht auf einem Rohrstück aus CuNi10Fe1,6Mn zeigt Bild 4 (rotbraun gefärbter Bereich).

Für den Aufbau einer solchen Schutzschicht ist es zwingend notwendig, dass das Rohr bzw. die Armatur bei der ersten Inbetriebnahme mit frischem, sauerstoffreichem Seewasser beaufschlagt wird. Weiterhin muss die Metalloberfläche in sauberem Zustand vorliegen, da sich im Falle von Verunreinigungen an der betreffenden Stelle die Schutzschicht nicht oder nur mit Verzögerung bilden würde. Die Folge wäre eine fehlerhafte Schutzschicht, auf der es zu Potentialunterschieden und damit zu Korrosion kommen könnte.

Die Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche des Werkstoffes und damit das Dickenwachstum der Schutzschicht und die Abtragsrate der Werkstoffoberfläche folgen einer zeitabhängigen Funktion. Der Graph der Reaktionsgeschwindigkeit verläuft degressiv und nähert sich asymptotisch einem Minimalwert an (Bild 5).

Da dieser Minimalwert auch nach langer Einsatzdauer des Werkstoffes selbst bei optimalen Bedingungen nicht den Wert Null erreichen kann, kommt es dauerhaft zu einer gewissen Abtragsrate an den Werkstoffoberflächen. Bei Kupfernickellegierungen liegt diese nach ca. fünf Jahren typischerweise bei ca. 0,02 mm / Jahr.

Anhand dieses geringen Wertes ist zu erkennen, dass die Legierung langfristig seewasserbeständig ist. Nennenswerte Wanddickenverschwächungen sind erst nach sehr langer Einsatzdauer zu erwarten.

Die Bildung einer beständigen und wirksamen Schutzschicht ist in den meisten Meerwasserqualitäten möglich, wobei sich Verunreinigungen wie z.B. Chlor- und Schwefelverbindungen negativ auswirken können. Solche, aufgrund von Industrieemissionen wie Abgasen und Betriebsstoffrückständen, verunreinigten Wasser liegen oftmals bei der Inbetriebnahme von Offshoreanlagen und Schiffen im Bereich von Werft- und Hafenanlagen vor (Hafenwasser).

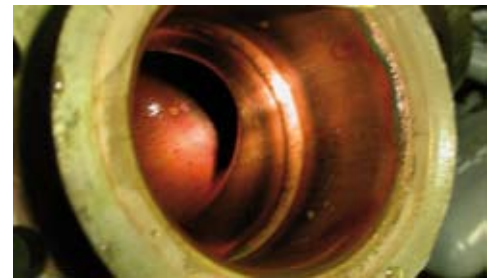


Bild 4: Deckschicht auf Rohrstützen aus CuNi10Fe1,6Mn (Foto: TKMS)

Hinzu kommt häufig eine Vermischung des Hafenwassers mit Süßwasser aus nahegelegenen Flüssen, wodurch das sogenannte Brackwasser entsteht. Sowohl Hafenwasser als auch Brackwasser sind für die Bildung einer funktionierenden Schutzschicht ungeeignet, da die hier entstehenden Korrosionsprodukte nicht über eine ausreichende Dichtheit verfügen und keinen hinreichenden Abschluss der Werkstoffoberfläche gegenüber dem Medium erreichen. Die Folge ist eine erhöhte Korrosionsrate an der Werkstoffoberfläche.

Um bei Inbetriebnahme der Anlagen mit Hafen- oder Brackwasser eine Reaktion der Werkstoffoberflächen mit diesen korrosiven Medien zu verhindern, muss im Vorfeld der Aufbau einer Deckschicht auf künstlichem Wege erfolgen. Zu diesem Zweck werden die vollständigen Rohrsysteme vor Inbetriebnahme mit einem flüssigen Inhibitor behandelt, mit welchem diese über einen Zeitraum von ca. 24 Stunden durchströmt werden.

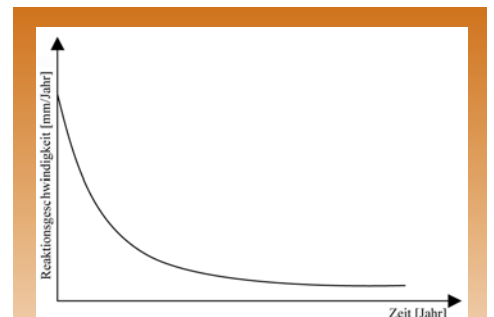


Bild 5: Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf an Kupfernickellegierungen mit Seewasserkontakt (qualitative Darstellung, TKMS)



Bild 6: Infolge von Trocknung teilweise abgeplatzte Schutzschicht (Foto: TKMS)

Im vorliegenden Fall wird als Inhibitor eine NaDDTC- (Natriumdiäthyl-dithiocarbamat-) Lösung verwendet, die auf den medienberührten Flächen zur Bildung einer künstlichen Schutzschicht führt. Aufbau und Eigenschaften ähneln hierbei denen einer natürlichen Schutzschicht. Auf diese Weise wird bei anschließender Inbetriebnahme mit Hafen- bzw. Brackwasser die schädliche Korrosion vorübergehend stark verlangsamt. Da die Korrosionsrate gemäß dem oben gezeigten Diagramm jedoch nicht null ist, bilden sich an der Werkstoffoberfläche nunmehr ungeeignete Korrosionsprodukte, welche sich nach einiger Zeit schwächend auf die darübergelegene, künstliche Schutzschicht auswirken. Zur Verhinderung dieser schwächenden Einflüsse muss gewährleistet sein, dass die gesamte Anlage nach möglichst kurzer Zeit frisches Seewasser führt. Auf diese Weise werden sowohl die künstliche Deckschicht als auch die in geringem Anteil vorhandenen, ungeeigneten Korrosionsprodukte nach einiger Zeit flächendeckend durch eine intakte, natürliche Schutzschicht substituiert.

Die Stabilität der Schutzschicht kann durch eine kontinuierliche Zugabe von Eisen- oder Aluminiumionen in das strömende Medium erhöht werden. Unabhängig von solchen Maßnahmen muss stets gewährleistet sein, dass alle Anlagenteile, welche über eine Schutzschicht verfügen, ständig unter Seewassereinfluss gehalten werden.

Anderenfalls kann die Schutzschicht austrocknen, was Rissbildung und

letztendlich ein Abplatzen von Schutzschichtteilen zur Folge hat (vgl. Bild 6).

Antibewuchseigenschaften

Die bewuchshemmenden Eigenschaften von Kupferlegierungen gehen ebenfalls auf die Beschaffenheit der oxidischen Schutzschichten zurück. Bedingt durch die leichte Porosität dieser Schichten gelangen freie Kupferionen aus dem Grundwerkstoff an die Grenzfläche zum Medium und behindern dort aufgrund ihrer toxischen Eigenschaften die Anhaftung von Bewuchs.

Sowohl künstliche als auch natürliche Schutzschichten zeigen hier gute Ergebnisse.

Die Antibewuchseigenschaften von Kupferlegierungen werden häufig durch das zusätzliche Einspeisen von Kupferionen in das Medium unterstützt.

Konstruktive Bedingungen

Die gezeigten einzigartigen Eigenschaften von Kupferlegierungen können sich nur dann entfalten, wenn dies durch entsprechende konstruktive Auslegung der Gesamtanlagen ermöglicht wird. So existieren für Bau und Betrieb von seewasserführenden Anlagen

zahlreiche Regelungen, in denen z.B. Strömungsprofile, Rohr- und Armaturgeometrien uam. für den jeweiligen Anwendungsfall festgelegt sind. Diese Regelungen spiegeln die jahrzehntelange Erfahrung beim Einsatz von Kupferlegierungen in Verbindung mit Seewasser wider und sind bis heute einem fortwährenden Optimierungs- und Lernprozess unterworfen. Als Beispiel hierfür sei die DIN 85004 genannt, in welcher Auslegung, Verarbeitung und Betrieb von Rohrleitungen speziell aus Kupfer-Nickel-Legierungen behandelt werden.

Für die Konstruktion von Rohrsystemen nach solchen Regelwerken ist es erforderlich, dass die zu erwartenden Betriebsbedingungen hinreichend genau bekannt sind.

Die Herausforderung in der Praxis liegt darin, diese Betriebsbedingungen schon im Vorfeld zu ermitteln. Bei hochkomplexen Anlagen ist dies häufig ein langwieriger Prozess, da oftmals mehrere iterative Schritte durchzuführen sind, bis die erforderlichen Parameter bekannt sind.

Ist dies geschehen, können alle genannten Schadensmechanismen durch entsprechende Konstruktion ausgeschlossen werden. Ist eine genaue Kenntnis aller Betriebsbedingungen jedoch nicht erreichbar, können die im folgenden Abschnitt



Bild 7: Korrosion infolge von Belüftungselementen an einer Armatur aus einer Kupfer-Aluminium-Legierung (Foto: TKMS)

beispielhaft dargestellten Schadensfälle auftreten.

Schadensbeispiele

Korrosion infolge von Belüftungselementen

Als erstes Beispiel für einen Schadensfall infolge ungeeigneter Betriebsbedingungen soll Bild 7 dienen.

Dieses Bild zeigt eine Detailaufnahme eines Ventilgehäuses aus CuAl9Ni7, welches durch lokale Belüftungselemente infolge von Ablagerungen korrosiv angegriffen wurde.

Das Gehäuse war Teil einer Sammelleitung, in welcher mehrere seekühlwasserführende Teilstränge zusammengeführt werden. Jeder dieser Teilstränge versorgt ein zu kühlendes Aggregat mit Seewasser. Bedingt durch den unterschiedlichen Kühlungsbedarf für die verschiedenen Aggregate weist jeder Teilstrang ein individuelles Einschaltprofil auf.

Zur Annahme der größtmöglichen Belastung der Sammelleitung musste bei der Auslegung derselben von einer dauerhaften Durchströmung aller Teilstränge mit maximal zulässiger Strömungsgeschwindigkeit ausgegangen werden. Für die Auslegung der Sammelleitung ergibt sich somit eine Strömungsgeschwindigkeit des Seewassers innerhalb der Armatur von ca. 2 – 3 m/s.

Bei diesen Geschwindigkeiten werden Ablagerungen vermieden, Abrasion durch Feststoffanteile ist jedoch nicht zu erwarten.

Nach eingehender Untersuchung der Schadensursache wurde jedoch festgestellt, dass diese Armatur bedingt

durch die oben erwähnten unterschiedlichen Einschaltprofile der Teilstränge sehr häufig im Teillastbetrieb durchströmt wurde. Aus diesem Grund wurden die erforderlichen Strömungsgeschwindigkeiten zum Entfernen von Feststoffen häufig unterschritten, woraufhin sich Ablagerungen bilden konnten, welche über einen Zeitraum von mehreren Jahren zu dem gezeigten Schadensbild führten.

Zur zukünftigen Verhinderung solcher Schadensbilder wird eine regelmäßige Spülung der Armatur mit erhöhter Strömungsgeschwindigkeit durchgeführt.

Erosion infolge starker Turbulenzen

Als zweites Beispiel soll das im Bild 8 gezeigte Rohrstück dienen, bei welchem die Schutzschicht aufgrund dauerhaft ungünstiger Strömungsverhältnisse zerstört und das Rohrmaterial durch folgende Erosion abgetragen wurde.

Die Ursache war eine dem Rohr vorgeschaltete Armatur, welche intern eine starke Erhöhung der Fließgeschwindigkeit und darüber hinaus starke Turbulenzen verursachte. Diese Turbulenzen setzten sich in das Rohr fort, wo sie eine Bildung der Schutzschicht dauerhaft verhinderten und erosiv auf die ungeschützte Rohroberfläche einwirken konnten.

Der Entstehung dieses Schadensbildes kann mithilfe geeigneter Kunststoff- oder Elastomerbeschichtungen entgegengewirkt werden. Solche Beschichtungen sind seewasserbeständig und haben sich als äußerst

resistent gegen starke Strömungseinflüsse erwiesen. Wie eingangs erwähnt, werden sie in neuerer Zeit verstärkt auf Handelsschiffen und industriellen Offshore-Anlagen eingesetzt. Da bei solchen Beschichtungen keine toxischen Eigenschaften vorliegen, ist der Vorteil der bewuchshemmenden Eigenschaften nicht mehr gegeben. Aus diesem Grund sind solche Beschichtungen nur dort einzusetzen, wo überdurchschnittlich raue Strömungsverhältnisse vorliegen, so dass keine Organismen an der beschichteten Oberfläche anhaften können.

Zusammenfassung

In diesem Beitrag wurden einige Herausforderungen aufgezeigt, die sich bei der Handhabung des Mediums Seewasser ergeben. Die dabei entstehenden, außerordentlichen Anforderungen an die verwendeten Werkstoffe lassen sich in ihrer Gesamtheit besonders gut durch den Einsatz von Kupferlegierungen erfüllen. Die besondere Eignung dieser Legierungen beim Einsatz in Seewasser ist auf die Bildung einer schützenden Deckschicht zurückzuführen.

Zur dauerhaften Erhaltung dieser Schicht und zur Wahrung der Korrosionsbeständigkeit muss die Hauptaufgabe bei der Konstruktion und beim Betrieb von Systemen aus Kupferlegierungen darin bestehen, die Betriebsbedingungen und Werkstoffeigenschaften optimal auf einander abzustimmen.

Literatur

- [1] G J E Nicklin: Living with the thread of microbiologically influenced corrosion in submarine seawater systems: The royal Navy's perspective
- [2] DIN 81249, Teile 1-3: Korrosion von Metallen in Seewasser und Seeatmosphäre
- [3] Jasner, Hecht, Beckmann: Heat exchangers and piping systems from copper alloys – commissioning, operating and shutdown http://www.copper.org/applications/cuni/txt_KME.html

(1) J. Hoogestraat, M. Steudtner, TKMS Blohm + Voss Nordseewerke GmbH, Emden



Bild 8: Schadensfall infolge von Erosion (Foto: TKMS)