

Vergleichende Untersuchungen korrosiver Brandgaskondensate Chlorid-äquivalente Kontaminationen

Brandfolgeschäden an metallischen Werkstoffen - hervorgerufen durch Einwirkung korrosiver Brandgaskondensate - sind im Gegensatz zu anderen Brandeinwirkungen vielfach vermeidbar bzw. technisch behebbar. Voraussetzung hierfür sind das Erkennen des Problems durch korrosionschemische Analyse der Brandgaskondensate und das rechtzeitige Ergreifen adäquater Präventions- bzw. Sanierungsmaßnahmen.

1. Zur Sache

Zur Vermeidung von Brandfolgeschäden dienende Maßnahmen sind im Wesentlichen von der *Korrosivität der Brandgaskondensate* sowie vom *Werkstoff* und von der *Funktion der betroffenen Bauteile* abhängig. Hierbei sollte man auch berücksichtigen, dass nicht nur Beeinträchtigungen *technischer* Bauteileigenschaften (Beispiele: Sicherheit, Maßhaltigkeit, Oberflächenbeschaffenheit u.a.m.), sondern im Fall ästhetischer Bauteilfunktionen auch rein *optische* Beeinträchtigungen von Metalloberflächen durch Brandgaseinwirkung (Beispiele: Lochfraß und/oder Verfärbungen) als Korrosionsfolgeschäden anzusehen sind.

Zur Ergreifung adäquater Maßnahmen zur Schadenminderung kommt es entscheidend auf die Kenntnis an, *welche* korrosiven Substanzen in *welcher* Konzentration (sog. Beaufschlagungsmengen) vorliegen, aber natürlich ebenso, *welche* Auswirkungen derlei Substanzen auf metallische Bauteile hinsichtlich *Korrosionserscheinungen* (Beispiele: Rostbildung und/oder optische Verfärbungen), *Korrosionsintensität* (Massenverluste) und *Korrosionsverlauf* (Einwirkungsdauer) haben. Als *Präventionsmaßnahmen* sind in diesem Zusammenhang die Senkung der relativen Luftfeuchte oder die Konservierung metallischer Bauteile mit Öl zu nennen. Als *Sanierungsmaßnahmen* kommen die Entfernung korrosiver Brandgaskondensate sowie die chemische oder mechanische Entfernung von Korrosionsprodukten in Frage.

In der Vergangenheit konzentrierte man sich im Rahmen der Schadenanalyse nach Bränden nicht zuletzt aufgrund der großen Verbreitung von Polyvinylchlorid (PVC) im Bau- und Industriebereich im Allgemeinen auf den *Nachweis salzsäurehaltiger Brandgaskondensate*, d.h. auf die Bestimmung der Chlorid-Beaufschlagung. Dabei haben sich die in korrosionschemischer Hinsicht relevanten *Chlorid-Grenzwerte von*

- 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ für Gebäude und allgemeine Installationen sowie von
- 5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ für elektronische Geräte und Installationen etabliert und in der Praxis mehrheitlich bewährt.

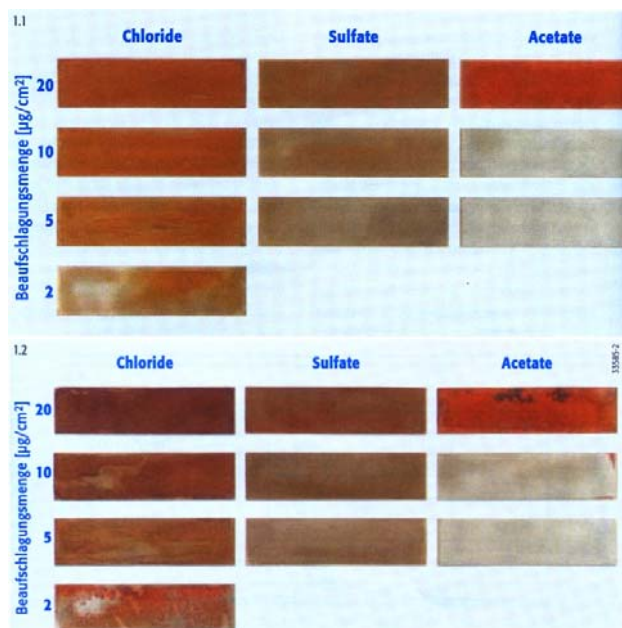


Bild 1 Korrosionserscheinungen an unlegiertem Stahl - entfettet und glasgestrahlt - unter dem Einfluss geringer Chlorid-, Sulfat- bzw. Acetat-Beaufschlagungen bei 40 % rF (Bild 1.1) bzw. 100 % rF (Bild 1.2) nach 7 Tagen Einwirkungsdauer

2. Problemstellung aus der Brandpraxis

Bei den im Verlauf von rund zwei Jahrzehnten von der Abteilung Korrosion/Oberflächenschutz der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA) Dübendorf durchgeführten Untersuchungen und Beurteilungen zeigten oftmals metallisch blanke Bauteile nach dem Erkalten der Brandstelle innerhalb kürzester Zeit *Korrosionserscheinungen*, wie etwa *Rostbildung*. Aufgrund der korrosionschemischen Analyse der Brandgaskondensate konnten allerdings nur *geringe Chlorid-Beaufschlagungen* in der Größenordnung von in der Praxis angewandten Grenzwerten - typischerweise im Bereich 5...10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ - nachgewiesen werden.

In solchen Fällen bestanden grundsätzlich drei Interpretationsmöglichkeiten:

- Die Korrosionserscheinungen sind auf *verschärfte klimatische Bedingungen* infolge des Brandereignisses oder der Brandbekämpfung zurückzuführen, d.h. auf *erhöhte relative Luftfeuchte*.
- Die Korrosionserscheinungen sind trotz geringer Chlorid-Beaufschlagung auf *chlorinduzierten Korrosionsangriff* zurückzuführen. Sind die Grenzwerte eventuell zu hoch angesetzt?

- Die Korrosionserscheinungen sind auf die Einwirkung *anderer korrosiver Brandgaskondensate* zurückzuführen.

Bei den genannten Fällen wurden in der Folge daher Analysen der Korrosionsprodukte und Brandgaskondensate mittels Kapillarelektrophorese (CE) durchgeführt. Dabei konnten neben *geringen Chloridmengen* (Salzsäurekondensate) auch folgende Anionen in unterschiedlichen, häufig aber ebenfalls geringen Konzentrationen nachgewiesen werden:

- Sulfate*, d.h. Schwefelsäure-Kondensate, die beim Abbrand von schwefelhaltigen Kunststoffen und vulkanisiertem Kautschuk entstehen können, sowie
- Acetate* und *Formiate*, d.h. Essigsäure- bzw. Ameisensäure-Kondensate, die beim Abbrand unter anderen von Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Cellulose oder Polyester entstehen können.

Die *Korrosivität* der erwähnten anorganischen und organischen Säuren gegenüber verschiedenen metallischen Werkstoffen ist bekannt. Weitgehend unbekannt - aber für die Brandpraxis essenziell - ist allerdings, bei *welchen Beaufschlagungsmengen* und unter *welchen klimatischen Bedingungen* die betreffenden Säurekondensate zu Korrosionserscheinungen bzw. -schäden an metallischen Werkstoffen führen können. Im Vordergrund steht dabei die Frage des Korrosionsverhaltens praxisrelevanter Werkstoffe, wie unlegierter Stahl, Zink und Kupfer, unter der Einwirkung von Schwefel-, Essig- und/oder Ameisensäure; dies in Relation zu bekannten Auswirkungen von Salzsäure- bzw. Chlorid-Beaufschlagungen auf unlegiertem Stahl.

3. Forschungsprojekte »Korrosive Brandgaskondensate«

Von der Abteilung Korrosion/Oberflächenschutz der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA) Dübendorf wurde 1998 ein Forschungsprojekt gestartet, das hauptsächlich anhand von Modellversuchen unter anderem die in dieser Arbeit präsentierten Resultate zur Beantwortung folgender Fragen liefern sollte:

- Welches sind die *quantitativ fassbaren Grenzwertkriterien* - Korrosionsintensität und -verlauf - der in der Praxis etablierten Chlorid-Grenzwerte von 10 bzw. 5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ für mit Salzsäure beaufschlagten unlegierten Stahl?
- Wie verhält sich mit *Schwefel-, Essig- und/oder Ameisensäure beaufschlagter unlegierter Stahl* hinsichtlich Korrosionsintensität und -verlauf in Abhängigkeit von der Beaufschlagungsmenge, den klimatischen Bedingungen und der Zeit?
- Wie verhalten sich *Zink und Kupfer* bei *Einwirkung von Salz-, Schwefel-, Essig- und/oder Ameisensäure* hinsichtlich Korrosionsintensität und -verlauf in Abhängigkeit von der Beaufschlagungsmenge, den klimatischen Bedingungen und der Zeit?
- Welches sind die daraus ableitbaren *technischen Grenzwerte* für *Sulfat-, Acetat* und *Formiat-*

Beaufschlagungen nach Brandereignissen?

Im Rahmen des besagten Forschungsprojekts der EMPA befinden sich gegenwärtig noch folgende Fragen in Bearbeitung bzw. Planung:

- Effekte kombinierter Beaufschlagungen,
- mathematische Modellierung der Korrosionsprozesse,
- Problematik nichtrostenden Stahls (Chlorid-Grenzwert, Repassivierung u.a.m.) sowie
- Konservierung beaufschlagter Metalloberflächen.

	Bedeutende Massenverluste* bei	Maximale Massenverluste* bei	Maximale Massenverluste Beaufschlagungsmenge von 50 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	
			nach 14 Tagen	nach 60 Tagen
Chloride	60...100 % rF	90 % rF	105 g/m ²	160 g/m ²
Sulfate	80...100 % rF	100 % rF	45 g/m ²	215 g/m ²
Acetate	80...100 % rF	100 % rF	40 g/m ²	100 g/m ²
Formiate	80...100 % rF	100 % rF	10 g/m ²	z.Zt. nicht verfügbar

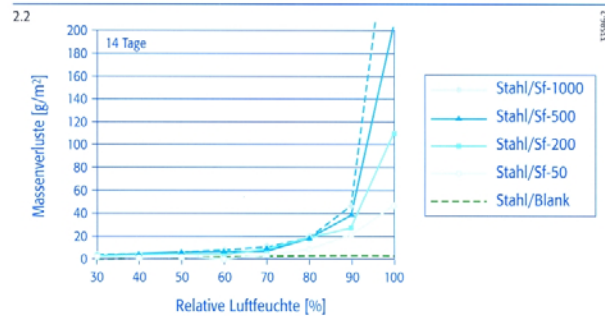
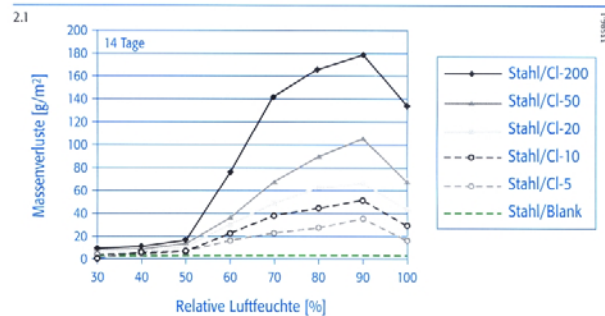
* bei Beaufschlagung von 5...1000 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

Tafel 1 Korrosionsbedingte Massenverluste von unlegiertem Stahl St 37 unter dem Einfluss von Chlorid-, Sulfat-, Acetat- bzw. Formiat-Beaufschlagungen bei unterschiedlichen klimatischen Bedingungen und Einwirkungsduern

3.1 Methodik

Die vorstehend aufgeführten Hauptfragestellungen wurden wie folgt experimentell bearbeitet:

- Beaufschlagung von Prüfkörpern (Metallplättchen 75 mm x 20 mm) mit definierten Mengen an Chloriden, Sulfaten, Acetaten bzw. Formiaten in Form von Säuren der betreffenden Anionen.
- Auslagerung der Prüfkörper bei definierten klimatischen Bedingungen und unterschiedlicher Auslagerungsdauer.
- Visuelle Beurteilung der Korrosionserscheinungen und gravimetrische Bestimmung des Massenverlusts nach chemischer Entfernung der Korrosionsprodukte.



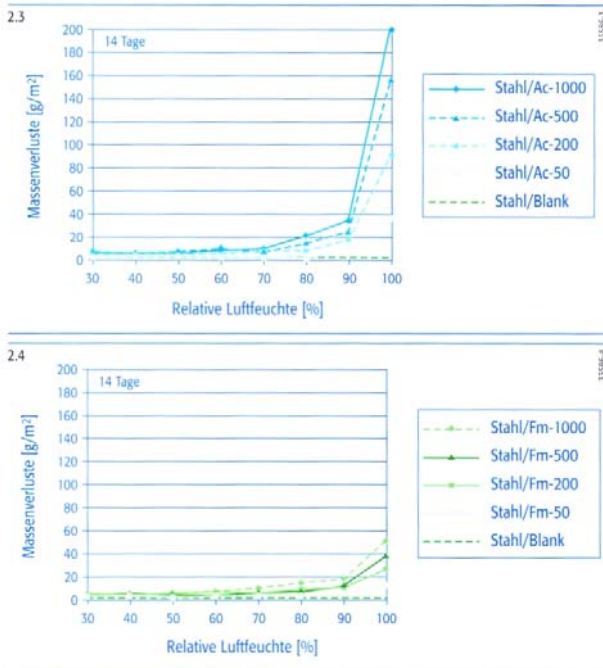


Bild 2 Gravimetrisch ermittelte Massenverluste von unlegiertem Stahl St 37 bei unterschiedlichen Beaufschlagungsmengen von Chloriden (Bild 2.1), Sulfaten (Bild 2.2), Acetaten (Bild 2.3) bzw. Formiaten (Bild 2.4) und 14 Tagen Auslagerungsdauer, von der relativen Luftfeuchte abhängig

3.2 Versuchsparameter

Im Einzelnen wurden folgende Versuchsparameter zugrunde gelegt:

- Werkstoffe - unlegierter Stahl, Zink und Kupfer, sämtlich entfettet und glasgestrahlt
- Angriffsmedien - Salz-, Schwefel-, Essig- bzw. Ameisensäure
- Beaufschlagungsmengen - 5...1000 µg/cm² Chloride, Sulfate, Acetate, Formiate
- Klimatische Bedingungen - 30... 100 % relative Luftfeuchte sowie Raumtemperatur
- Auslagerungsdauer - 1, 7, 14 Tage (Kurzzeit) bzw. 30, 60, 180 Tage (Langzeit)

4 Erzielte Resultate

Was die anlässlich des EMPA-Forschungsprojekts erzielten Resultate betrifft, wird im Folgenden in erster Näherung zwischen der Einwirkung von Chloriden, Sulfaten, Acetaten und Formiaten zum einen auf unlegierten Stahl (Abschnitt 4.1) bzw. zum anderen auf Zink und Kupfer (Abschnitt 4.2) unterschieden.

4.1 Einwirkung von Chloriden, Sulfaten, Acetaten und Formiaten auf unlegierten Stahl St 37

Hinsichtlich unlegierten Stahls - es handelt sich hierbei um St37 - wird zwischen der Einwirkung von Chloriden einerseits (Abschnitt 4.1.11) sowie der Einwirkung von Sulfaten, Acetaten und Formiaten (Abschnitt 4.1.2) andererseits differenziert (*Tafel 1*).

4.1.1 Einwirkung von Chloriden

Bei relativen Luftfeuchten oberhalb der so genannten kritischen relativen Feuchte - gleichbedeutend mit relativer Feuchte über gesättigter Eisenchloridlösung = 57 % -, d.h. im

Bereich von 60...100 % rF erfolgt an mit Chloriden von 5...200 µg/cm² beaufschlagtem unlegiertem Stahl in Abhängigkeit von der Beaufschlagungsmenge und der Einwirkungsdauer ein deutlicher bis starker Korrosionsangriff. In Form von flächigem bis muldenförmigem Materialabtrag geht dies mit bedeutenden Massenverlusten >10 g/m² einher (*Bild 2*).

Die maximale *Intensität des Korrosionsangriffs* liegt bei 90 % rF (*Bild 2.1*). Bei Chlorid-Beaufschlagungsmengen > 10 µg/cm² konnte innerhalb einer Versuchsdauer von 180 Tagen eine *permanente Zunahme* der korrosionsbedingten Massenverluste in Abhängigkeit von der Zeit festgestellt werden (*Bild 3*). Hingegen kommen korrosionsbedingte Massenverluste bei Chlorid-Beaufschlagungsmengen <10 µg/cm² nach etwa 30...60 Tagen zum *Stillstand*.

Aus den Modellversuchen lassen sich folgende quantitative »Grenzwertkriterien« für die *Grenzwerte* von 10 µg/cm² bzw. 5 µg/cm² für Chlorid-Beaufschlagungen auf unlegiertem Stahl ableiten:

- *Maximale korrosionsbedingte Massenverluste* betragen etwa 70 g/m² bei Chlorid-Beaufschlagung von 10 µg/cm² bzw. etwa 45 g/m² bei Chlorid-Beaufschlagung von 5 µg/cm².
- *Korrosionsangriff* kommt im Lauf der Zeit schließlich zum *Stillstand*. Die von der Auslagerungsdauer abhängigen *Massenverluste* bei 10 µg/cm² bzw. 5 µg/cm² Chlorid-Beaufschlagung und 90 % rF werden nachfolgend als »Referenzwerte« St/Cl-10 bzw. St/Cl-5 bezeichnet.

Erwähnenswert ist noch, dass bei entfetteten und aktivierten Stahloberflächen, wie sie in den Modellversuchen verwendet wurden, der Korrosionsprozess auch bei geringen Chlorid-Beaufschlagungen ab etwa 2 µg/cm² und unabhängig von klimatischen Bedingungen initiiert wird; dies führt binnen kürzester Zeit (< 1 Tag) zu Korrosionserscheinungen, etwa in Form eines Anflugs rotbrauner Eisenkorrosionsprodukte (*Bild 1*). Die als Folge leichten flächigen Korrosionsangriffs resultierenden Massenverluste (typ. <5...10 g/m²) sind indes als sehr gering zu bewerten.

4.1.2 Einwirkung von Sulfaten, Acetaten und Formiaten

Bei relativen Luftfeuchten oberhalb der so genannten kritischen relativen Feuchte - gleichbedeutend mit relativer Feuchte über gesättigter Eisensulfat-, Eisenacetat- bzw. Eisenformiatlösung im Bereich 65...80 % -, d.h. im Bereich von 80...100 % rF erfolgt an mit Sulfaten, Acetaten oder Formiaten von 50... 1000 µg/cm² beaufschlagtem unlegiertem Stahl in Abhängigkeit von der Beaufschlagungsmenge und der Einwirkungsdauer ein leichter bis starker Korrosionsangriff (*Bild 2.2, 2.3 und 2.4*). In Form von flächigem bis muldenförmigem Materialabtrag geht dies mit bedeutenden Massenverlusten >10 g/m² einher. Anders als bei mit Chloriden beaufschlagtem Stahl

liegt die *maximale Intensität des Korrosionsangriffs* nicht bei 90 % rF, sondern bei 100 % rF. Bei 50... 90 % rF ist die Angriffsintensität von Schwefel-, Essig- bzw. Ameisensäure gegenüber unlegiertem Stahl um rund eine Zehnerpotenz geringer als diejenige von Salzsäure (*Bild 4*); das Gleiche gilt für Ameisensäure auch bei 100 % rF.

Bei 100 % rF bzw. bei Taupunktunterschreitung auf der Metalloberfläche (= kondensierende Bedingungen) liegt die *Angriffsintensität* von Schwefel- und Essigsäure gegenüber unlegiertem Stahl in ähnlicher Größenordnung wie jene von Salzsäure bei 90 % rF (*Bild 4*). Durch Einwirkung von Schwefel- bzw. Essigsäure bei 100 % rF verursachte *Massenverluste* nehmen mit fortschreitender Zeit stärker zu als solche von Salzsäure bei 90 % rF. Daher übersteigen beispielsweise die durch Sulfat-Einwirkung von 50 µg/cm² bei 100 % rF nach 60 Tagen Auslagerungsdauer verursachten Massenverluste diejenigen durch Chlorid-Einwirkung von 50 µg/cm² bei 90 % rF um rund ein Drittel.

Mit zunehmender Auslagerungsdauer überschreiten darum auch die durch Sulfat- bzw. Acetat-Einwirkung von 50 µg/cm² hervorgerufenen Massenverluste die Referenzwerte St/Cl- 10 und St/Cl-5 deutlich (*Bild 5*).

Zu erwähnen ist, dass bei entfetteten und aktivierten Stahloberflächen, wie sie in den Modellversuchen verwendet wurden, der Korrosionsprozess auch bei geringen Sulfat- Beaufschlagungen ab etwa 5 µg/cm² bzw. bei Acetat- oder Formiat-Beaufschlagungen ab etwa 10..20 µg/cm² und unabhängig von jeweils herrschenden klimatischen Bedingungen initiiert wird; dies führt binnen kürzester Zeit (<1 Tag) zu Korrosionserscheinungen, etwa in Form eines Anflugs rotbrauner Eisenkorrosionsprodukte (*Bild 1*). Die als Folge des leichten flächigen Korrosionsangriffs resultierenden Massenverluste sind allerdings als sehr gering zu bewerten.

4.2 Einwirkung von Chloriden, Sulfaten,

Acetaten und Formiaten auf Zink und Kupfer

Gegenwärtig verfügbare - in *Bild 6 und 7* wiedergegebene - Resultate der mit Beaufschlagungsmengen von 50 und 200 µg/cm² an Chloriden, Sulfaten, Acetaten bzw. Formiaten auf Zink und Kupfer während Auslagerungsdauern bis 60 Tage durchgeführten Modellversuche präsentieren sich wie folgt:

- Unter klimatischen Bedingungen im Bereich 30...100 % rF erfolgt an *Zink* und *Kupfer* mit Chlorid-Beaufschlagung von 50 bzw. 200 µg/cm² in Abhängigkeit von der Beaufschlagungsmenge und der Zeit leichter bis deutlicher Korrosionsangriff, im Allgemeinen mit geringen Massenverlusten einhergehend (*Bild 6.1*). Die Intensität des Korrosionsangriffs auf Zink und Kupfer ist bei den untersuchten Chlorid-Beaufschlagungsmengen deutlich geringer als im Fall unlegierten Stahls; vielmehr liegen hier die Massenverluste bei 90 und 100 % rF im Bereich der Referenzwerte St/Cl-10 und St/Cl-5 (*Bild 7*).

Da die kritische relative Luftfeuchte von Zinkchlorid <30 % ist, variiert die Intensität des Korrosionsangriffs von Salzsäure auf Zink bei den untersuchten klimatischen Bedingungen praktisch nicht, d.h. bei <60 % rF ist auf Zink mit größeren - durch Einwirkung von Salzsäure hervorgerufenen - Massenverlusten als auf unlegiertem Stahl zu rechnen.

- Unter klimatischen Bedingungen im Bereich 70...100 % rF erfolgt an *Zink* und *Kupfer* mit Sulfat-Beaufschlagung von 50 bzw. 200 µg/cm² in Abhängigkeit von der Beaufschlagungsmenge und der Zeit leichter bis deutlicher Korrosionsangriff, im Allgemeinen mit geringen Massenverlusten einhergehend (*Bild 6.2*). Die Intensität des Korrosionsangriffs auf Zink und Kupfer ist bei den untersuchten Sulfat-Beaufschlagungsmengen im Allgemeinen geringer als im Fall unlegierten Stahls; vielmehr liegen hier die Massenverluste bei 90 und 100 % rF mehrheitlich unterhalb oder im Bereich der Referenzwerte St/Cl-10 und St/Cl-5 (*Bild 7*).
- Unter klimatischen Bedingungen im Bereich 70... 100 % rF erfolgt an *Zink* mit Acetat-Beaufschlagung von 50 bzw. 200 µg/cm² in Abhängigkeit von der Beaufschlagungsmenge und der Zeit leichter bis deutlicher Korrosionsangriff, im Allgemeinen mit geringen Massenverlusten einhergehend (*Bild 6.3*). Bei 80... 90 % rF ist die Intensität des Korrosionsangriffs von Essigsäure gegenüber Zink bei den untersuchten Acetat-Beaufschlagungsmengen deutlich höher als bei unlegiertem Stahl; vielmehr überschreiten hier die Massenverluste bei 90 % rF jene durch Acetat-Beaufschlagung von 200 µg/cm² den Referenzwert St/Cl-10 deutlich (*Bild 7.1*). Unter klimatischen Bedingungen im Bereich 30... 100 % rF waren an *Kupfer* mit Acetat-Beaufschlagung von 50 bzw. 200 µg/cm² nur unbedeutende Massenverluste feststellbar (*Bild 7.2*).
- Wie bei unlegiertem Stahl konnten unter klimatischen Bedingungen im Bereich 30... 100 % rF an *Zink* und *Kupfer* mit Formiat-Beaufschlagung nur unbedeutende Massenverluste festgestellt werden (*Bild 6.4*); sie liegen deutlich unterhalb des Referenzwerts St/Cl-5 (*Bild 7*).

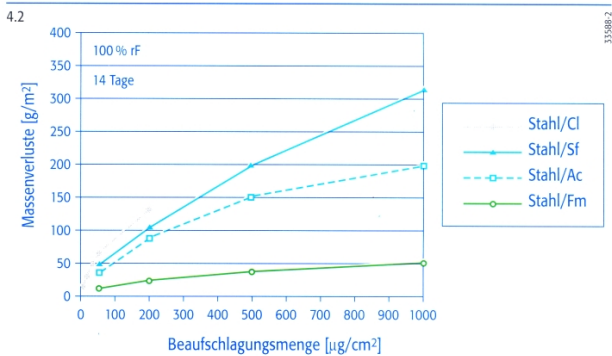
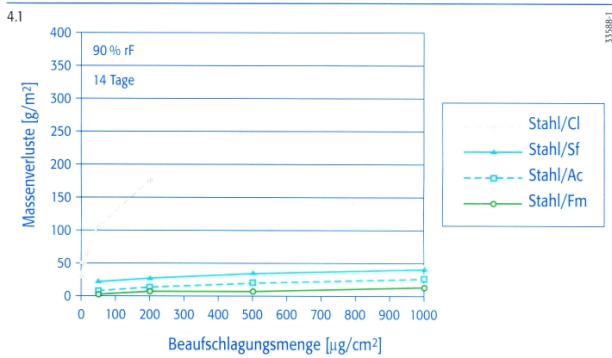
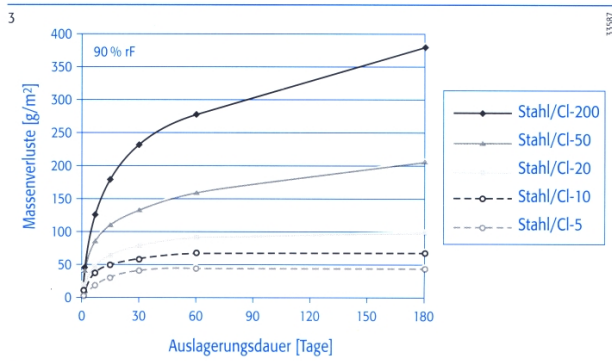


Bild 3 Gravimetrisch bestimmte Massenverluste von unlegiertem Stahl St 37 bei unterschiedlichen Chlorid-Beaufschlagungsmengen und 90 % rF, von der Auslagerungsdauer abhängig

Bild 4 Gravimetrisch bestimmte Massenverluste von unlegiertem Stahl St 37 bei unterschiedlichen Chlorid-, Sulfat-, Acetat- bzw. Formiat-Beaufschlagungsmengen und 90 % rF (Bild 4.1) bzw. 100 % rF (Bild 4.2) nach 14 Tagen Auslagerungsdauer

5 Zusammenfassung

Unter dem Einfluss von *Salzsäure* erfolgt an *unlegiertem Stahl* oberhalb der kritischen relativen Luftfeuchte, d. h. im Bereich 60... 100 % rF starker Korrosionsangriff, der mit bedeutenden Massenverlusten verbunden ist. Bei Chlorid-Beaufschlagungen $> 10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ nehmen diese korrosionsbedingten Massenverluste mit der Zeit stetig zu; beispielsweise betragen sie bei einer Beaufschlagungsmenge von $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ nach 180 Tagen rund $400 \text{g}/\text{m}^2$. Hingegen kommt der Korrosionsangriff bei Chlorid-Beaufschlagungen $< 10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ nach etwa 30...60 Tagen um Stillstand. Bei Chlorid-Beaufschlagungen von 10 bzw. $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ betragen die maximalen Massenverluste etwa 70 bzw. $5 \text{g}/\text{m}^2$, was folglich den Referenzwerten St/Cl-10 bzw. St/Cl-5 entspricht.

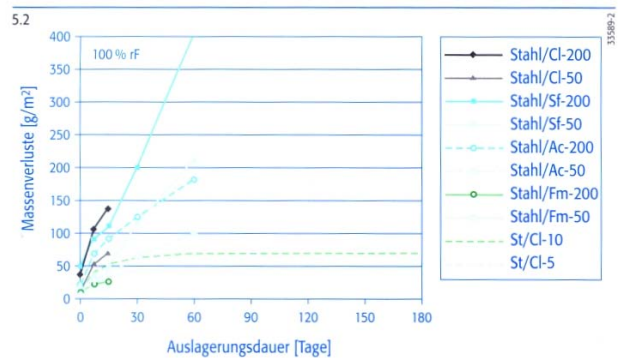
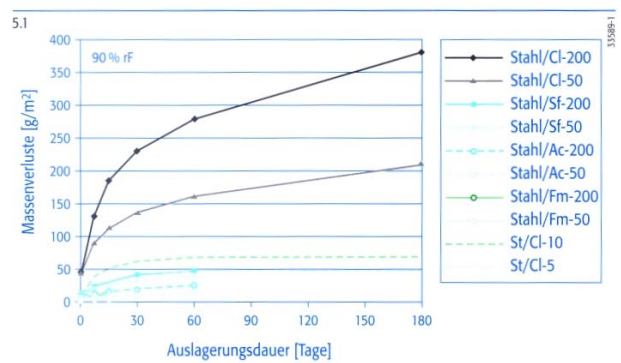


Bild 5 Gravimetrisch bestimmte Massenverluste von unlegiertem Stahl St 37 bei unterschiedlichen Chlorid-, Sulfat-, Acetat- bzw. Formiat-Beaufschlagungsmengen und 90 % rF (Bild 5.1) bzw. 100 % rF (Bild 5.2), von der Auslagerungsdauer abhängig (zum Vergleich: Referenzwerte St/Cl-10 und St/Cl-5 bei 90 % rF)

Unter dem Einfluss von *Schwefel-, Essig- der Ameisensäure* erfolgt an *unlegiertem Stahl* oberhalb der kritischen relativen Luftfeuchte, d.h. im Bereich 80... 100 % rF deutlicher bis starker Korrosionsangriff. Bedeutende - mit denjenigen bei ähnlichen Chlorid-Beaufschlagungsmengen vergleichbare - Massenverluste resultieren allerdings nur bei 100 % rF und nur bei Schwefel- und Essigsäure. Unter den angeführten klimatischen Bedingungen (100 % rF) bzw. bei Taupunktunterschreitung auf der Metalloberfläche (= kondensierende Bedingungen) nehmen die durch Einwirkung von Schwefel- bzw. Essigsäure ausgelösten Massenverluste außerdem stärker zu als im Fall von Salzsäure. Bei Sulfat- und Acetat-Beaufschlagungen von $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ überschreiten die korrosionsbedingten Massenverluste an unlegiertem Stahl den Referenzwert St/Cl-10 daher mit der Zeit deutlich. Bei Ameisensäure konnten im Rahmen der durchgeführten Kurzzeitversuche nur bei sehr hohen Beaufschlagungen von $> 200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Massenverluste festgestellt werden, die im Bereich des Referenzwerts St/Cl-10 liegen. Bei 80... 100 % rF sind die unter dem Einfluss von *Salz-, Schwefel-, Essig- oder Ameisensäure* an *Zink* und *Kupfer* resultierenden Massenverluste im Bereich der untersuchten Beaufschlagungsmengen von 50 bzw. $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ überwiegend deutlich geringer als bei unlegiertem Stahl. Eine bemerkenswerte Ausnahme besteht darin, dass bei 80...90 % rF die unter Einwirkung von Essigsäure verursachten Massenverluste an *Zink* größer als bei unlegiertem Stahl sind. Im Übrigen sind die Massenverluste denjenigen bei Acetaten an unlegiertem Stahl bei 100 % rF vergleichbar. Zu

berücksichtigen ist außerdem, dass die Einwirkung von Salzsäure auf Zink bei 30... 100 % rF zu bedeutenden korrosionsbedingten Massenverlusten führt.

6 Diskussion

Anhand von Modellversuchen konnten für die in der Brandpraxis angewandten und etablierten *technischen Grenzwerte* für *Chlorid-Beaufschlagungen* von 10 mg/cm² für Gebäude und allgemeine Installationen bzw. von 5 mg/cm² für elektronische Geräte und Installationen *quantitativ fassbare Grenzwertkriterien* hinsichtlich korrosionsbedingter Massenverluste und des Korrosionsverlaufs in Abhängigkeit von der Zeit definiert werden:

- Grenzwertkriterium »Maximale Massenverluste« - Durch Chlorid-Einwirkung von 10 oder 5 mg/cm² an unlegiertem Stahl hervorgerufene Massenverluste überschreiten auch nach einer Auslagerungsdauer von 180 Tagen den Wert von etwa 70 g/m² bzw. 45 g/m² nicht.
- Grenzwertkriterium »Korrosionsstillstand« - Der Korrosionsangriff kommt bereits nach einer Einwirkungsdauer von 30...60 Tagen zum Stillstand.

Aufgrund des Vergleichs der unter Einwirkung von Sulfaten, Acetaten bzw. Formiaten ermittelten Massenverluste von unlegiertem Stahl mit den quantitativen Grenzwertkriterien »Maximale Massenverluste« bei Chlorid-Einwirkung von 10 bzw. 5 mg/cm² auf unlegierten Stahl werden deshalb für sulfat-, acetat- und formiathaltige *Brandgaskondensate* entsprechende *technische Grenzwerte* vorgeschlagen und zur Diskussion gestellt (Tafel 2). Dabei ist Folgendes zu beachten:

- Durch Einwirkung von Schwefel-, Essig- oder Ameisensäure verursachter Korrosionsangriff erreicht bei unlegiertem Stahl sein Maximum nicht unter denselben klimatischen Bedingungen wie derjenige infolge Einwirkung von Salzsäure (90 % rF gegenüber 100 % rF).
- Durch Einwirkung von Schwefel- oder Essigsäure verursachte Massenverluste bei unlegiertem Stahl nehmen bei 100 % rF in Abhängigkeit von der Zeit stärker zu als diejenigen infolge Einwirkung von Salzsäure bei 90 % rF.
- Bei klimatischen Bedingungen von 60...90 % rF sind die durch Einwirkung von Schwefel-, Essig- oder Ameisensäure auf unlegierten Stahl resultierenden Massenverluste im Vergleich zur Einwirkung von Salzsäure unbedeutend.

Unter dem Aspekt der *Weiterverwendbarkeit von Metallbauteilen*, d.h. der technischen Anforderungen hinsichtlich Maßgenauigkeit und Oberflächenbeschaffenheit scheint das für Chlorid-Einwirkung auf unlegierten Stahl ermittelte Grenzwertkriterium »Maximaler Materialabtrag« sinnvoll. Die nach 180 Tagen unter Chlorid-Einwirkung von 10 oder 5 mg/cm² und ungünstigen klimatischen Bedingungen von 90 % rF resultierenden Massenverluste von 70 g/m² bzw. 45 g/m² bei unlegiertem Stahl entsprechen einem in vielen

Fällen tolerierbaren Materialabtrag von etwa 10 mm bzw. 5 mm.

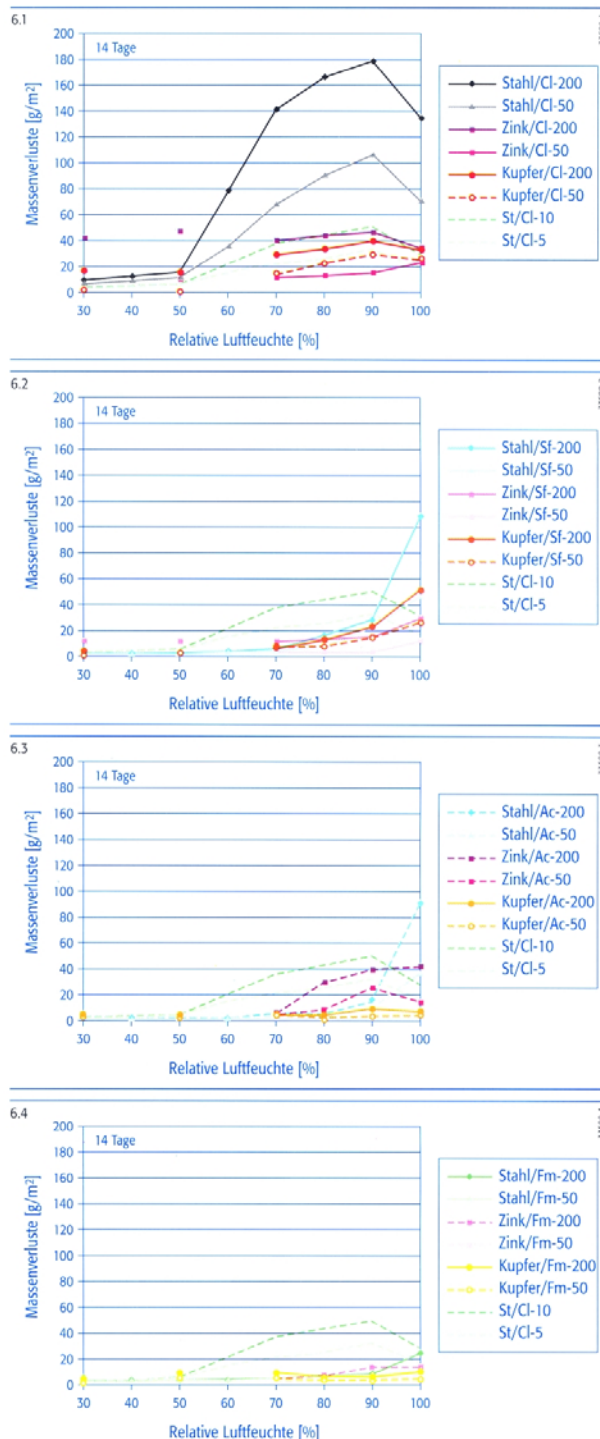


Bild 6 Gravimetrisch ermittelte Massenverluste von Zink und Kupfer im Vergleich zu unlegiertem Stahl St 37 bei Beaufschlagungen von 50 und 200 mg/cm² an Chloriden (Bild 6.1), Sulfaten (Bild 6.2), Acetaten (Bild 6.3) bzw. Formiaten (Bild 6.4) und 14 Tagen Auslagerungsdauer, von der relativen Luftfeuchte abhängig (zum Vergleich: Referenzwerte St/CI-10 und St/CI-5 bei 90 % rF)

	Grenzwert 1	Grenzwert 2
Sulfate	10 µg/cm ²	5 µg/cm ²
Acetate	20 µg/cm ²	10 µg/cm ²
Formiate*	50 µg/cm ²	20 µg/cm ²

* Werte aus Kurzzeitversuchen, weitergehende Resultate noch nicht verfügbar

Tafel 2 Grenzwerte für sulfat-, acetat- und formiathaltige Brandgaskondensate

(Grenzwert 1: Gebäude/allgemeine Installationen - Grenzwert 2: elektronische Geräte/Installationen)

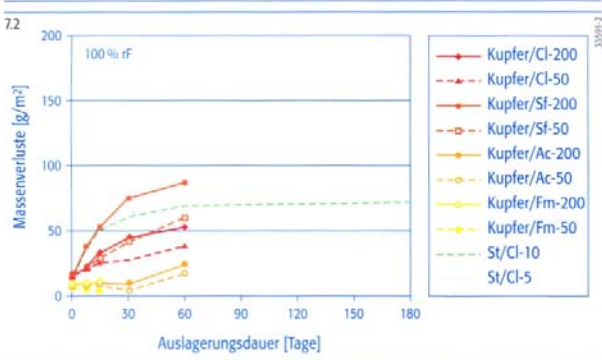
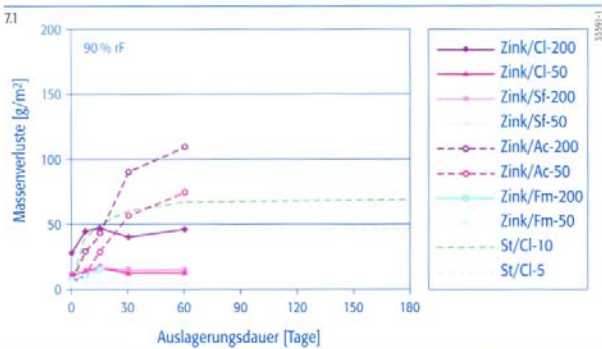


Bild 7 Gravimetrisch bestimmte Massenverluste von Zink bei 90 % rF (Bild 7.1) und Kupfer bei 100 % rF (Bild 7.2) bei Chlorid-, Sulfat-, Acetat- bzw. Formiat-Beaufschlagungen von 50 und 200 mg/cm², von der Auslagerungsdauer abhängig (zum Vergleich: Referenzwerte St/Cl-10 und St/Cl-5 bei 90 % rF)

In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, dass in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit metallischer Bauteile auch bei Beaufschlagungsmengen unterhalb der technischen Grenzwerte für korrosive Brandgaskondensate (Tafel 2) Korrosionserscheinungen auftreten können; beispielsweise sind optische Beeinträchtigungen von Metalloberflächen durch Rostbildung oder Verfärbungen nicht auszuschließen. Deshalb wird die Ausdehnung der Anwendung besagten Grenzwerts 2 auf den Bereich »Metallbearbeitende Betriebe« vorgeschlagen. Unter dem Aspekt der *nachhaltigen Sanierung* erscheint das Grenzwertkriterium »Korrosionsstillstand« ebenfalls sinnvoll. Ziel nachhaltiger Brandschadensanierung muss es sein, dass auch längerfristig und unabhängig von klimatischen Bedingungen *keine Korrosionsschäden* mehr auftreten; um fortschreitenden Korrosionsangriff zu verhindern, müssen mithin nach der Sanierung verbleibende Restbeaufschlagungsmengen unterhalb der technischen Grenzwerte liegen.

7. Fazit

Im Sinn eines Fazits für die allgemeine Brandpraxis seien folgende Erkenntnisse aus den durchgeführten Untersuchungen besonders hervorgehoben:

- Bedeutende korrosionsbedingte Massenverluste an metallischen Werkstoffen, wie sie von Chlorid-Beaufschlagungen her bekannt sind, können ebenfalls durch Sulfat- und/oder Acetat-Beaufschlagungen hervorgerufen werden; dies allerdings nur unter kondensierenden Bedin-

gungen an den betroffenen Metalloberflächen.

- Durch Absenkung der relativen Luftfeuchte unter 90 % bzw. Vermeidung kondensierender Bedingungen auf Metalloberflächen kann ein von brandbedingten Sulfat-, Acetat- oder Formiat-Beaufschlagungen verursachter Korrosionsangriff an metallischen Werkstoffen mit relativ geringem Aufwand verhindert oder gestoppt werden. Im Fall von Chlorid-Beaufschlagung ist die Absenkung auf unter 50 % rF notwendig.
- Um nachhaltige Sanierungsschritte einleiten zu können, ist eine über die Bestimmung der Chlorid-Beaufschlagung hinausgehende Analyse der Brandgaskondensate insbesondere bei geringen Beaufschlagungen oder speziellem Brandgut erforderlich.
- Leichte Korrosionserscheinungen an metallisch blanken Bauteilen sind nicht zwingend auf die Einwirkung großer Mengen an korrosiven Brandgaskondensaten zurückzuführen; selbst sehr geringe Mengen können bei entsprechender Oberflächenbeschaffenheit solcher Bauteile schon Korrosionserscheinungen hervorrufen; geringe Beaufschlagungsmengen bewirken allerdings nur unbedeutende Massenverluste.
- Anhand der durchgeführten Modellversuche können technische Grenzwerte für Sulfat-, Acetat- oder Formiat-Beaufschlagungen mit Hilfe des Grenzwertkriteriums »Maximaler Materialabtrag« recht gut angenähert werden. Die vorgeschlagenen Grenzwerte müssen allerdings noch mit entsprechenden *Langzeitversuchen* untermauert werden, vor allem bezüglich des Grenzwertkriteriums »Korrosionsstillstand«.

Dr. sc. nat. Martin Tuchschnid
EMPA - Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt
Abteilung Korrosion/Oberflächenschutz
Brandschadenteam
CH-8600 Dübendorf

René Werner
EMPA - Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt
Abteilung Korrosion/Oberflächenschutz
Brandschadenteam
CH-8600 Dübendorf

Quelle: Allianz Report 5/2001