



Dr. Hans Lippold,
wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Luft- und Kältetechnik gemeinnützige GmbH, Dresden.

Zum Werkstoffeinsatz in Ammoniakkälteanlagen gibt es in nahezu allen einschlägigen Fachpublikationen die Auffassung, daß Kupfer und seine Legierungen im allgemeinen nicht einsetzbar sind, in den Vorschriften [1,2] wird ein generelles Verbot für den Einsatz von Kupfer formuliert, andere Werkstoffe sind vor dem Einsatz auf Eignung zu prüfen. Im Gegensatz dazu werden Kupferlegierungen völlig problemlos auch in Ammoniakverdichtern als Lagerwerkstoff eingesetzt. Auch wird immer davon gesprochen, daß Ammoniak in trockener Atmosphäre und ohne Sauerstoffzutritt keine Korrosion hervorrufen soll. Wie auch von Weissenborn [3] kürzlich zusammenfassend berichtet wurde, ist der Fortschritt der gewerblichen Kältetechnik auch von den eingesetzten Werkstoffen und der Technologie der Verarbeitung abhängig.

Es gab also zwei Gründe, erneut Kupferwerkstoffe in Ammoniakkälteanlagen zu untersuchen: Zum einen könnten die neuen Anforderungen an die Trockenheit – insbesondere bei Kälteanlagen im gewerblichen Bereich – ausreichend sein, den Zustand „trocken“ zu erreichen und zum anderen ist

Die Untersuchungen erfolgten im Auftrag des Deutschen Kupfer-Instituts. Das Projekt wurde begleitet von einem Ausschuß, in dem sowohl Vertreter der Halbzeug-Industrie als auch des Kälteanlagenbaus mitwirkten. Für die fruchtbaren Diskussionen, Hinweise und die Durchführung der Analysen sei auch an dieser Stelle gedankt.

Kupferwerkstoffe in Ammoniakkälteanlagen

Hans Lippold, Dresden

es zusätzlich denkbar, daß das Kältemaschinenöl eine inhibierende Wirkung hat, wie es durch den Einsatz im Verdichter nahegelegt wird. In [4,5] wird neuerdings ein Grenzwert für die zulässige Feuchte im Ammoniak von 400 ppm gefordert. Man kann sich vorstellen, daß diese Feuchte auch in Ammoniakkälteanlagen einzuhalten ist, wenn eine gleiche sorgfältige Handhabung wie bei FKW-Anlagen üblich erfolgt und entsprechend gut getrocknete Komponenten und wirksame Trockner eingesetzt werden. Systematische Untersuchungen zur zulässigen Feuchte in Ammoniakkälteanlagen sind bisher nicht bekannt, wohl auch nicht zuletzt deshalb, weil es bisher schwierig und aufwendig ist, die Feuchte im Ammoniak im ppm-Bereich zu messen.

Vor dem Einsatz neuer Werkstoffe in Kälteanlagen sollten stets Materialbeständigkeitsuntersuchungen in Autoklaven erfolgen. In [7] wurde bereits über diese Versuche berichtet. Sie zeigten so geringe Korrosionsraten, daß es erfolversprechend schien, auch in Kältemaschinen diese Werkstoffe einzusetzen. Neben Kupfer war besonders die Legierung CuNi10Fe1Mn als wenig korrosiv erkannt worden; sie sollte daher in die Untersuchungen einbezogen werden.

Gaskreisläufe

In früheren Untersuchungen waren zu Untersuchungen an ammoniaklöslichen Kältemaschinenölen Gaskreisläufe aufgebaut worden [6], die hier in ähnlicher Weise genutzt wurden. Drei Kreisläufe (offener Verdichter Typ II der Fa. Bitzer) wurden mit Rohrleitungen aus der in [7] als besonders be-

ständig ermittelten Legierung CuNi10Fe1Mn aufgebaut. Als Druckgasenthitze diente ein luftbeaufschlagter Wärmeübertrager mit Kupferrohren und Aluminiumlamellen der Fa. Behr Industrietechnik Mylau. Sicherheitsdruckwächter, Manometer und Armaturen wurden in Stahl und Edelstahl wie in [6] belassen. Die Füllmenge der Kreisläufe ist sehr gering, so daß zum einen das Sicherheitsrisiko sehr klein war und zum anderen sich auch evtl. auftretende Reaktionsprodukte stark bemerkbar machen. Es wurde das auch in [6] verwendete PAG-Öl verwendet, weil ein erweiterter Ammoniak Einsatz in erster Linie in der Gewerbekälte zu erwarten ist und hier ammoniaklösliche Öle bevorzugt werden [3,6].

Die Tabelle 1 zeigt die Mittelwerte der Versuchsparameter über einen Verlauf der Versuchsdauer von 500 Stunden. Es wurden bewußt keine extremen thermischen Belastungen gewählt, t_0 ist die Ansaugtemperatur, t_1 die Druckventiltemperatur, t_{exp} die Temperatur vor dem Expansionsventil und $t_{öl}$ die Temperatur der Ölwanne.

Die bei der Befundung nach Versuchsende sichtbaren dunklen Beläge auf den Ventilplatten waren leicht abwischbar und stellen keine Besonderheiten dar. An den Kupfer- und CuNi-Bauteilen waren visuell keine Veränderungen festzustellen. Gleiches gilt für die Hartlotverbindungen. Es ist interessant festzustellen, daß der Wassergehalt des Öles von 90 ppm auf ca. 370 ppm gestiegen ist. Auch in früheren Versuchen wurde ein Feuchteanstieg beobachtet.

Wichtigster Meßparameter war der Gehalt an Metallen im Öl, da sich die mög-

Tabelle 1 Versuchsparameter – Gaskreisläufe

	p ₀ bar	p ₁ bar	t ₀ °C	t ₁ °C	t _{exp} °C	t _{öl} °C	π	Wasser ppm
M. 1	1,4	11,5	13,0	150	31,1	61,0	8,1	327
M. 2	1,4	11,2	13,2	145	30,5	64,5	8,2	376
M. 3	1,4	11,1	14,1	144	32,1	65,0	7,8	409

lichen Korrosionsprodukte im Öl wiederfinden müßten. Als analytische Methode wurde die Atomabsorptionsspektrometrie verwendet.

Dazu werden 4 g Öl verascht, der Rückstand in Säure gelöst und danach spektrometrisch untersucht. Es wurden Eisen, Kupfer und Nickel im Öl gefunden. Da größere Eisenteilchen am Permanentmagnet im Ölsumpf abgeschieden werden, haben die Eisenwerte nur eine orientierende Aussage. Kupfer und Nickel hingegen können als ein quantitativer Maßstab für die innere Korrosion angesehen werden. Abb. 1 zeigt, daß die gefundenen Nickelmassen sehr klein sind. 0,14 mg entspricht nur etwa der dreifachen Nachweisgrenze der Meßmethode der Flammen-AAS. Wenn man berücksichtigt, daß die innere Oberfläche der CuNi-Legierung etwa 9mal kleiner ist als die Kupferoberfläche, kann man aus diesen Meßdaten nicht erkennen, ob ein wesentlicher Unterschied in der Korrosionsrate beider Metalle besteht. Da keine Lochfraßkorrosion aufgetreten ist und alle Metallteile metallisch blank waren, kann man aus der im Öl gefundenen Kupfermasse eine Korrosionsrate abschätzen. Sie beträgt 25 nm/Jahr. Selbst wenn man unterstellt, daß nicht das gesamte Kupfer im Ölsumpf zu finden ist, kann man doch davon ausgehen, daß auch im ungünstigsten Fall die Rate weit unter 1µm/Jahr bleibt. Die innere Korrosion stellt somit bei diesen Versuchsbedingungen keine Gefährdung dar! Ähnlich niedrige Korrosionsraten wurden auch in den Autoklaventests [7] gefunden. Eine gaschromatische Analyse des Ammoniak ergab keine signifikanten Reaktionsprodukte, ein gerin-

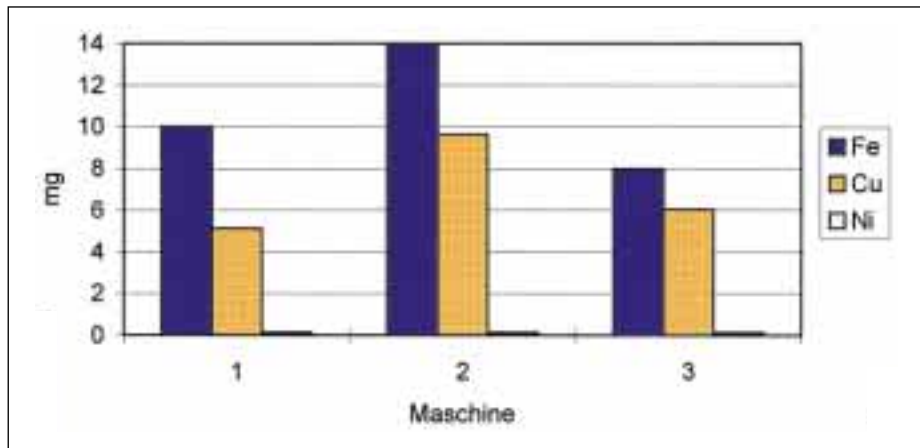


Abb. 1 Absolute Massen an Eisen, Kupfer und Nickel im Öl der drei Kältemaschinen.

ger Anteil von Kohlenwasserstoffen im ppm-Bereich ist als normal anzusehen.

Komplette Kältekreisläufe

Aufgrund der erfolgreichen Versuche mit den Gaskreisläufen sollten nun komplette Kältekreisläufe mit Kondensation und Verdampfung über 2000 Stunden betrieben werden. Sie wurden in einem abgeschlossenen, thermostatisierbaren Raum mit Zwangsbelüftung aufgebaut. Wenn der installierte Gassensor anspricht, wird der gesamte Versuchsraum elektrisch freigeschaltet, Zu- und Ablüfter des Raums aber in Betrieb gesetzt. Es wurden die gleichen Verdichter- und Wärmeübertragertypen wie oben eingesetzt. Die Rohrleitungen waren wiederum aus der CuNi-Legierung, die Armaturen hier aber – wie bei FKW-Anlagen üblich – aus Messingwerkstoffen (Ausnahme: Sicherheitsdruckwächter!). Das TEV war ein Ventil mit Absorberfüllung. Verdampfer und Kondensator

wurden wie in einer Entfeuchtungswärmepumpe in einem Luftstrom hintereinandergeschaltet. Große Teile des Verdampfers waren ständig naß.

Um Vereisung zu verhindern, wurde eine Verdampfungstemperatur von >0 °C gewählt, die Ansaugtemperatur des Verdichters betrug 6..10 °C, die Überhitzung nur wenige K. Deshalb sind sicher Flüssigkeitströpfchen am Verdichtereintritt aufgetreten. Dadurch und wegen der Kondensationstemperatur von nur etwa 38 °C war die thermische Belastung der Verdichter und Öle hier geringer: am Druckventil des Verdichters wurden nur Temperaturen von 110..120 °C gemessen.

Es wurden von allen drei Maschinen (M4, M5, M6) die vorgesehenen Laufzeiten von 2000 Stunden ohne unmittelbar auf das Ammoniak zurückführbare Schäden erreicht. Ein Bruch eines Schauglases in M6, der aber nicht auf die Ammoniakeinwirkung zurückgeführt werden konnte, hatte zur Folge, daß



Abb. 2 Grünfärbung von einem nassen Messingteil infolge eines kleinen Lecks.



Abb. 3 Kupferplattierung an einem Verdichterbauteil.

der Kreislauf über etwa 2 Tage offen war und Luft und Wasser Zutritt in die Kälteanlage hatten. Damit war eine besondere Belastung der Kupferwerkstoffe verbunden. Durch den plötzlichen Austritt des Ammoniaks waren äußerlich die nassen Bauteile aus Messing und die Hartlötungen mit der typischen Grünfärbung komplexer Kupfersalze überzogen. Auch an kleinen Lecks – sie wurden mit einem Heliumleckdetektor vor den Versuchen zu etwa 5 g/Jahr ausgemessen – war eine leichte Grünfärbung der Messingteile zu erkennen, wenn diese durch Kondenswasser naß waren (Abb. 2).

Während und nach dem Betrieb der Kältekreisläufe wurde festgestellt, daß ein Feuchteanstieg im Ammoniak von 90 ppm auf 200 ppm und im Öl von 140 auf 500 ppm erfolgt. Erklärt werden kann dieser nur dadurch, daß durch die große Affinität des Ammoniaks und des PAG-Öles die innere Oberfläche stärker als durch das Vakuum vor der Füllung (0,1..1 mbar) getrocknet wird. Insbesondere die vielen Lötungen und die Graugußteile des Verdichters könnten Ursache sein. Gestützt wird die Aussage dadurch, daß sich die Feuchte in der Folgezeit im Mittel kaum erhöht hat. Legt man die aus der Hochvakuumtechnik bekannten Sorptionswerte zu Grunde, so erhält man etwa diese Größenordnung des Feuchteanstiegs.

Bei der Demontage der Anlagen wurden visuell zunächst keine größeren Schäden erkannt. Insbesondere die Rohre aus Kupfer und der CuNi-Legierung, aber auch die Lötverbindungen wiesen keine Schädigungen auf. Allerdings zeigten die Expansionsven-

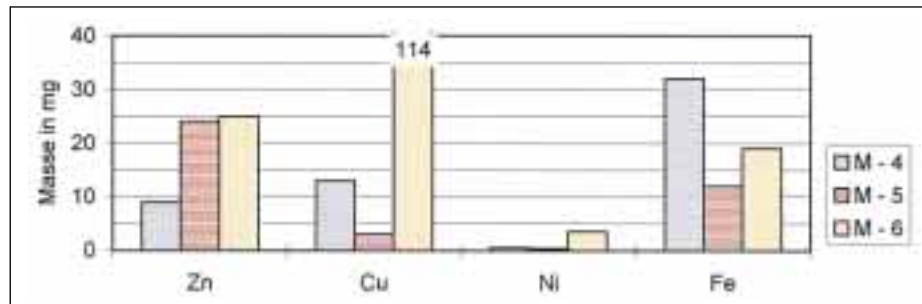


Abb. 4 Atomabsorptionsspektrometrie der Öle nach 2000 Stunden.

tile deutliche Angriffe und fest haftende Beläge, die verständlich machten, daß die Ventile am Ende der Versuche nicht mehr regelten. Auf den Ventilplatten der Verdichter waren wieder dunkle abwischbare Beläge zu sehen, die offenbar auch Kupfer enthielten. Bei der havarierten Maschine waren die Beläge festhaftend. Die Kupferplattierung (siehe Abb. 3) war deutlicher ausgeprägt und auch weitere Teile (z. B. Gleitringdichtung, Zylinderdeckel) davon betroffen. Die Gleitringdichtung ist als Wellenabdichtung für die Funktionssicherheit der Verdichter besonders wichtig. Es waren zwar bis zum Versuchsende keine Störungen festgestellt worden, aber man muß diesen Effekt als kritisch einstufen und ihm in weiteren Untersuchungen große Aufmerksamkeit widmen.

Die Meßwerte der Atomabsorptionsspektrometrie der Öle sind in Abb. 4 zu sehen. Obwohl die innere Oberfläche der Messingteile sehr gering ist, fällt der hohe Zinkanteil auf, der außer bei der havarierten M6 im Mittel höher als bei Kupfer liegt.

Bei der Bewertung der Korrosion muß man davon ausgehen, daß eine als Entzinkung bekannte Erscheinung hier stattgefunden haben muß, d. h. aus den Messingteilen wird das Zink herausgelöst, das Kupfer bleibt als poröse Schicht zurück.

Es wurden einige Proben sowohl in den Speziallabors der Werkstoffhersteller [8, 9, 10] als auch am ILK Dresden metallographisch untersucht. Die Abbildungen 5 und 6 zeigen Beispiele. Übereinstimmend wurde festgestellt, daß bei der CuNi-Legierung kein schädlicher, korrosiver Angriff zu sehen ist, also nur ein flächiger – allerdings geringer – Abtrag stattfinden kann. An Messingteilen aus der havarierten Anlage kam es dagegen bei CuZn39Pb3 zu Entzinkungen und an einem Federbalg aus CuZn15 auch zu Spannungsrißkorrosion. Die Messingteile der anderen Anlagen zeigten keine spezifischen Korrosionserscheinungen.

Zusammenfassung und Ausblick

In umfangreichen Kältemaschinentests mit dem Kältemittel Ammoniak wurde

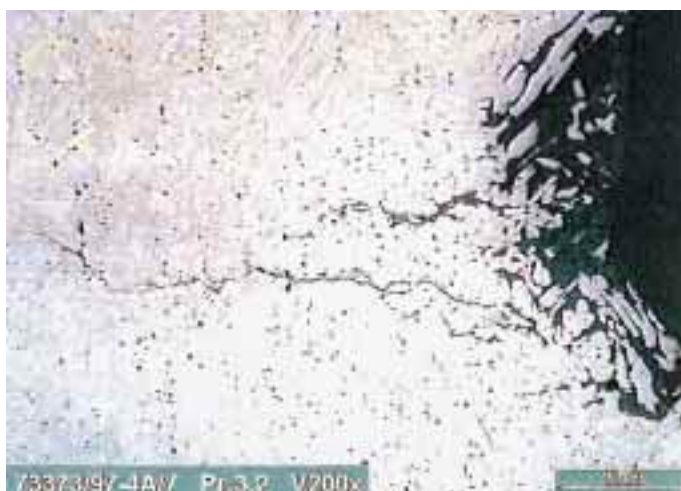


Abb. 5 Abtrag und Spannungsrißkorrosion von Messing [9].



Abb. 6 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Pittingbildung an Messing [10].

nachgewiesen, daß es möglich erscheint, in trockenen Ammoniakkälteanlagen auch Kupferwerkstoffe einzusetzen. Besonders aussichtsreich sind die Kupferlegierungen CuNi und CuSn, aber auch Kupfer. Etwas kritischer muß Messing gesehen werden, das für Armaturen und Fittings üblicherweise eingesetzt wird. Vor allem bei Störfällen, die mit einem unkontrollierbaren Anstieg der Feuchte im Kreislauf verbunden sein können, muß mit Angriffen in Form von Entzinkung oder Spannungsrißkorrosion gerechnet werden. Es sollte daher versucht werden, aus Sicherheitsgründen Messing durch andere Werkstoffe zu ersetzen, auch wenn es hier keine materialbedingte Havarie gegeben hat.

Die deutliche Kupferplattierung muß nicht die zwingende Ursache Ammoniak haben. Bei den PAG-Ölen ist auch bereits mit anderen Kältemitteln Kupferplattierung beobachtet worden. Der Einfluß des Kältemaschinenöls konnte bisher noch nicht eindeutig geklärt werden. Im Gegensatz zu den PAG-Ölen haben herkömmliche Mineralöle eine niedrige Feuchte, damit könnte eine bessere inhibierende Wirkung gegeben sein. Andererseits wird bei gleicher Gesamtfeuchte wegen der geringeren Feuchteaufnahme der herkömmlichen Mineralöle wiederum ein höherer Feuchtwert des Ammoniaks auftreten, der wiederum eine höhere korrosive Belastung der Kupferwerkstoffe bewirken kann. Es sind weitergehende Untersuchungen mit diesen Ölen in entsprechenden Kälteanlagen geplant.

Literatur

- [1] Bothe, A.: Leitfaden „Sicherheitstechnische Anforderungen an Ammoniak-Kälteanlagen“, 1996.
[2] Unfallverhütungsvorschrift Kälteanlagen,

Wärmepumpen und Kühleinrichtungen (VGB 20)

[3] Weissenborn, P.: Aktuelle Entwicklungen der Kältetechnik in Supermärkten/ Gewerbekälte; KK 50 (1997) H. 4; S. 228.

[4] prEN 378; Kälteanlagen und Wärmepumpen – Sicherheitstechnische und umweltrelevante Anforderungen; Entwurf.

[5] DIN 8960; Kältemittel-Anforderungen und Kurzzeichen, Entwurf 4/97.

[6] Lippold, H.: Maschinenversuche mit ammo-

niaklöslichen Ölen; KI- Luft- und Kältetechnik 32 (1996); S.15–17.

[7] Schenk, J. u. a.: Ammoniakanlagen und Kupferwerkstoffe ?; KI (1997, in Vorbereitung).

[8] Unveröffentlichter Untersuchungsbericht: hde Metallwerk GmbH, Menden.

[9] Unveröffentlichter Untersuchungsbericht: Wieland-Werke AG, Ulm.

[10] Unveröffentlichter Untersuchungsbericht: KM Europa Metal AG, Menden.