

# **Kiinteistöjen kupariputkien korroosio**

## **Kirjallisuusselvitys**

Tuija Kaunisto, Martti Latva, Aino Pelto-  
Huikko ja Noora Salonen

Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 62

Helsinki 2020



Julkaisun jakelu:

Vesilaitosyhdistys  
Ratamestarinkatu 7 B  
00520 Helsinki

puh. (09) 868 9010  
sähköposti: [vvy@vvy.fi](mailto:vvy@vvy.fi)  
kotisivu [www.vvy.fi](http://www.vvy.fi)

ISSN-L 2242-7279  
ISSN 2242-7279

ISBN 978-952-6697-58-1

Helsinki 2020

<b>KUVAILEHTI</b>			
<i>Julkaisija</i>	Suomen Vesilaitosyhdistys ry		
<i>Tekijät</i>	Tuija Kaunisto, Martti Latva, Aino Pelto-Huikko ja Noora Salonen		
<i>Julkaisun nimi</i>	Kiinteistöjen kupariputkien korroosio, kirjallisuusselvitys		
<i>Julkaisusarjan nimi ja numero</i>	Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 62		
<i>Julkaisun teema</i>	Kiinteistöjen kupariputkien korroosio		
<i>Saatavuus</i>	Julkaisu on saatavissa Vesilaitosyhdistyksen verkkosivuilta.		
<i>Tiivistelmä</i>	<p>Vesijohtoina käytettävien kupariputkien kestävyys vaikuttavat vesijärjestelmän suunnittelu, rakentaminen, putkien laatu, asennustavat ja käyttöönottomennettelyt. Vesijärjestelmän käyttövaiheessa vaikuttavia tekijöitä ovat lämpötilat, vedenkäyttötavat, virtausnopeudet sekä talousveden laatu ja sen vaihtelut. Tässä raportissa on tarkasteltu erityisesti veden laadun vaikutuksia kupariputkien pistekorroosioon. Veden syövyttävyyden vaikuttavista vedenlaatutekijöistä tärkeimpiä ovat liuennan hapen pitoisuus, pH-arvo, kovuus, alkaliteetti (bikarbonaattipitoisuus), kloridi- ja sulfaattipitoisuudet, hiilidioksidipitoisuus, rauta-, alumiini- ja mangaanipitoisuudet sekä orgaanisen aineen määrä. Lisäksi on tarkasteltu piiyhdisteisiin ja silikaattiin liittyvää kirjallisuutta, vaikka silikaatin roolia kupariputkien pistekorroosiossa ei ole aukottomasti selvitetty.</p> <p>Pistekorroosiossa tulisi tarkastella erikseen syöpymän syntyä eli ydintymisvaihetta, syöpymien kasvua eli aktivoitumista ja syöpymien kasvun pysähtymistä eli uudelleenpassivoitumista. Jo ydintyneiden pistesyöpymien uudelleenpassivoitumisessa veden laadulla on ratkaiseva merkitys.</p> <p>Jos putkiston käyttöönoton yhteydessä putkia ei asennuksen jälkeen huuhdella kunnolla, pinnoille jäävät epäpuhtaudet voivat aiheuttaa pistekorroosiota. Käytön alkuvaiheessa veden riittävä vaihtuvuus on tärkeää suojaavien oksidikerrosten muodostumisen varmistamiseksi. Pitkät seisontajaksot asennuksen ja käyttöönoton välillä voivat aiheuttaa happipitoisuuden vähenemisen lisäksi mikrobikasvua, joka voi myös aiheuttaa pistekorroosiota. Jos vesijärjestelmää ei oteta käyttöön heti sen valmistumisen jälkeen, putket tulee joko tyhjentää vedestä tai järjestää veden juoksutus vähintään viikoittain.</p> <p>Ennenaikaiset kupariputkivauriot ovat viime vuosina olleet esillä julkisuudessa, mutta kuparisten vesijohtojen vaurioiden esiintymisestä Suomessa eri aikakausina ja vaurioiden syistä ei ole tilastotietoa eikä lisääntynyt uutisointi välttämättä korreloi vauriotapausten esiintymismäärien kanssa.</p>		
<i>Avainsanat</i>	kupariputket, korroosio, vedenlaatu, talousvesi, syövyttävyys		
<i>Rahoittaja/toimeksiantaja</i>	Suomen Vesilaitosyhdistys ry		
	<i>ISBN</i> 978-952-6697-58-1	<i>ISSN</i> 2242-7279	
	<i>Sivuja</i> 36	<i>Kieli</i> suomi	<i>luottamuksellisuus</i> julkinen
<i>Julkaisun jakelu</i>	Vesilaitosyhdistys, www.vvy.fi		

<b>BESKRIVNINGSBLAG</b>			
<i>Publicerat av</i>	Finlands Vattenverksförening r.f.		
<i>Författare</i>	Tuija Kaunisto, Martti Latva, Aino Pelto-Huikko ja Noora Salonen		
<i>Publikationens titel</i>	Kiinteistöjen kupariputkien korroosio, Kirjallisuusselvitys		
<i>Publikationsseriens titel och nummer</i>	Vattenverksföreningens duplikatserie nr 62		
<i>Publikationens tema</i>	Korrosion i kopparrör i fastigheter		
<i>Tillgänglighet</i>	Publikationen finns på Vattenverksföreningens webbsida.		
<i>Sammanfattning</i>	<p>Hållbarheten av kopparrör som vattenledningar påverkas såväl av planeringen och bygget av vattensystem som av rörens kvalitet och metoderna för installation och idriftsättning. Faktorer med effekt när ett vattensystem används är temperaturer, användningssätt, flödeshastigheter samt hushållsvattnets kvalitet och hur den varierar. Denna rapport granskar särskilt hur vattnets kvalitet inverkar på punktkorrosion i kopparrör. De viktigaste av de faktorer som påverkar hur vattnet orsakar korrosion är halten upplöst syre, pH-värdet, hårdhet, alkalitet (bikarbonathalt), klorid- och sulfathalter, koldioxidhalt, järn-, aluminium- och manganhalter, samt mängden organiskt material. Rapporten granskar även litteratur kring kiselföreningar och silikater fastän rollen av silikater visavi punktkorrosion i kopparrör inte har utretts entydigt.</p> <p>I fråga om punktkorrosion borde uppkomsten av korrosion som kärnbildningsfasen, korrosionsökning som aktivering samt upphörd ökad korrosion som ompassivering utredas separat. Effekten av ompassivering av redan kärnbildad punktkorrosion på vattnets kvalitet har en avgörande betydelse.</p> <p>Om rören efter installationen inte spolats ordentligt vid idriftsättningen blir det orenligheter kvar på ytorna och de kan orsaka punktkorrosion. I början av användningen är det viktigt att vattnet växlar tillräckligt för att säkerställa att det bildas skyddande oxidskikt. Långa perioder med stående vatten mellan installation och idriftsättning kan utöver att syrehalten sjunker även orsaka mikrobiell tillväxt, som sedan kan ge punktkorrosion. Om vattensystemet intas i användning genast efter att det är klart ska rören antingen tömmas på vatten eller annars ska vattnet tappas minst en gång i veckan.</p> <p>Förtidiga kopparrörsskador har under de senaste åren tagits upp i offentligheten men över förekomsten av skador på kopparvattenrör i Finland under olika perioder respektive orsakerna till skadorna finns det inga statistiska uppgifter. Nyhetsvolymen korrelerar inte nödvändigtvis med antalet inträffade skadefall.</p>		
<i>Nyckelord</i>	kopparrör, korrosion, vattenkvalitet, hushållsvatten, korrosionsbenägenhet		
<i>Finansiär/ uppdragsgivare</i>	Finlands Vattenverksförening r.f.		
	<i>ISBN</i> 978-952-6697-58-1	<i>ISSN</i> 2242-7279	
	<i>Sidantal</i> 36	<i>Språk</i> finska	<i>Konfidentialitet</i> offentlig
<i>Distribution av publikationen</i>	Vattenverksföreningen, <a href="http://www.vvy.fi">www.vvy.fi</a>		

## Esipuhe

Terveellisuuden lisäksi talousveden on oltava myös muuten käyttötarkoitukseensa soveltuvaa. Se ei saa aiheuttaa haitallisessa määrin syöpymistä tai haitallisten saostumien syntymistä vedenjakeluverkostossa tai kiinteistön vesilaitteistossa.

Veden syövyttävyyteen ja kiinteistöjen vesilaitteiden syöpmiseen vaikuttavat monet tekijät yhdessä. Kiinteistöjen vesilaitteiden osalta vaikuttavia tekijöitä ovat esim. laitteiden materiaalit ja valmistustapa, mitoitus, asennus ja käyttöönotto sekä veden kulutustavat. Veden laadun osalta syövyttävyyteen vaikuttavia tekijöitä ovat esim. pH, alkaliteetti, kovuus sekä sulfaatti- ja kloridipitoisuus. Silikaatilla epäillään myös olevan vaikutusta kupariputkien syöpmiseen, mutta sen toimintamekanismeja ei vielä tunneta riittävästi.

Kiinteistöjen kupariputkien ennenaikaiseen syöpmiseen johtavien vaurioiden syiden selvittäminen on yleensä vaikeaa, sillä tarkasti pystytään tutkimaan vain vaurion havaitsemisen ajankohdan vesi, mutta ei vaurion syntymisen kannalta merkittäviä putkien ja niiden asennuksen ja käyttöönoton tai vedenlaadun ja sen vaihtelun tarkkoja historiatietoja. Toimitettu talousvesi täyttää Suomessa lähes poikkeuksetta lainsäädännössä veden syövyttävyyden kontrolloimiseksi asetetut laatuavoitteet, mutta talousvesiasetuksessa laatuavoitteita ei ole asetettu kaikille muuttujille, esimerkiksi alkaliteetille.

Vesilaitosyhdistyksen Vesilaitosryhmä katsoi tarpeelliseksi päivittää ja koostaa talousveden syövyttävyyttä ja etenkin kupariputkien korroosiota koskevan tietämyksen, jotta vesilaitokset ja muut toimijat pystyvät kehittämään toimintaansa kiinteistöjen vesilaitteiden ennenaikaisen korroosion estämiseksi. Tämä kirjallisuusselvitys on osa Vesilaitosyhdistyksen Vesilaitosryhmän käynnistämää ja Vesihuoltolaitosten kehittämisrahaston, sosiaali- ja terveysministeriön sekä kuuden vesihuoltolaitoksen (Hangon vesi, Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä HSY, Porin Vesi liikelaitos, Rauman Vesi, Tampereen Vesi Liikelaitos ja Äänekosken Energia Oy) rahoittamaa tutkimusprojektia.

Kirjallisuusselvitykseen on koottu ajantasaisiin ohjeisiin, raportteihin ja tieteellisiin julkaisuihin perustuvaa tietoa veden syövyttävyydestä ja sen arvioinnista sekä muista syöpmiseen vaikuttavista seikoista erityisesti kupariputkien osalta. Olemassa oleva tutkimus ja kirjallisuus keskittyvät veden laatuun liittyviin tekijöihin. Tästä syystä kirjallisuusselvityksen pääpaino on talousveden laatuun liittyvissä vaikutuksissa. Vesijohtojen materiaaleihin, suunnitteluun, asennukseen ja käyttöönottoon liittyvillä rakentamismääräyksillä pyritään osaltaan estämään vesilaitteistojen korroosiota, mutta kuluttajat tarvitsevat ohjeita vesijärjestelmien oikeanlaiseen käyttöön riskien vähentämiseksi.

Kirjallisuusselvityksen lisäksi selvitetään kenttäkokeiden avulla kiinteistöjen kuparisten vesijohtojen syöpmiseen Suomen olosuhteissa vaikuttavia tekijöitä. Tutkimusprojektin tulosten perusteella laaditaan hyvien toimintatapojen kuvaus kiinteistöjen metallisten vesijohtojen syöpmisen ehkäisemiseksi.

Satakunnan ammattikorkeakoulun Vesi-Instituutti WANDER vastaa projektin käytännön toteuttamisesta. Hanketta ohjaa hankkeeseen osallistuvien vesilaitosten, Vesilaitosyhdistyksen, sosiaali- ja terveysministeriön, SAMK/Vesi-Instituutti WANDERin, FCG Suunnittelu ja Tekniikka Oy:n ja Valviran edustajista koostuva ohjausryhmä. Tutkimusprojekti päättyy vuonna 2021.



# Sisällysluettelo

<b>1</b>	<b>Johdanto</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Suojaavan oksidikerroksen muodostuminen ja kuparipinnan passivoituminen</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Yleinen syöpyminen</b>	<b>7</b>
<b>4</b>	<b>Mikrobitoiminnan vaikutus korroosioon</b>	<b>7</b>
<b>5</b>	<b>Pistekorroosio</b>	<b>8</b>
<b>5.1</b>	<b>Pistekorroosiotyypit</b>	<b>9</b>
5.1.1	Tyyppi 1	9
5.1.2	Tyyppi 2	11
5.1.3	Tyyppi 3	12
5.1.4	Tyyppi 1 ½	12
<b>5.2</b>	<b>Viimeaikaiset pistekorroosioauriot Suomessa</b>	<b>12</b>
5.2.1	Suomessa tehdyt selvitykset	13
5.2.2	Muualla tehdyt selvitykset	16
<b>6</b>	<b>Veden laatutekijöiden vaikutus kuparin korroosioon</b>	<b>18</b>
<b>6.1</b>	<b>Alkaliteetti</b>	<b>18</b>
<b>6.2</b>	<b>Hiilidioksidi</b>	<b>19</b>
<b>6.3</b>	<b>Kloridi</b>	<b>19</b>
<b>6.4</b>	<b>Kloori</b>	<b>19</b>
<b>6.5</b>	<b>Orgaaninen aines</b>	<b>20</b>
<b>6.6</b>	<b>Sulfaatti</b>	<b>21</b>
<b>6.7</b>	<b>Sulfidi</b>	<b>22</b>
<b>6.8</b>	<b>Silikaatit</b>	<b>22</b>
6.8.1	Piiyhdisteet	22
6.8.2	Silikaatin saostuminen vedestä	23
6.8.3	Silikaattien vaikutukset kupariputkien korroosioon	24
6.8.4	Inhibiitit	25
<b>7</b>	<b>Talousveden syövyttävyyden arviointi</b>	<b>26</b>
<b>7.1</b>	<b>Syövyttävyysindeksit</b>	<b>27</b>
<b>7.2</b>	<b>Standardisarja SFS-EN 12502 korroosion todennäköisyyden arviointiin</b>	<b>28</b>
<b>8</b>	<b>Yhteenveto</b>	<b>30</b>
	<b>Lähdeluettelo</b>	<b>33</b>





## 1 Johdanto

Kupariputkien korroosioon liittyy monenlaisia sähkökemiallisten, fysikaalisten ja mikrobiologisten tekijöiden vuorovaikutuksia, jotka johtavat kuparin liukenemiseen pinnasta veteen positiivisesti varautuneina ioneina. Veteen liuennut kupari voi muodostaa yhdisteitä muiden vedessä olevien aineiden kanssa. Optimaalisessa tapauksessa putken sisäpinnalle muodostuu suojaava korroosiotuotekerros ja pinta passivoituu. Jos suojaavaa kerrosta ei muodostu, kupari voi syöpyä tasaisesti koko pinnalta (yleinen syöpyminen) tai paikallisesti (pistekorroosio).

## 2 Suojaavan oksidikerroksen muodostuminen ja kuparipinnan passivoituminen

Kupariputken pintaan muodostuvilla korroosiotuotekerroksilla on merkittävä vaikutus kupariputkien korroosion todennäköisyyteen. Liukenevan kuparin ja veden ainesosien muodostamia korroosiotuotteita syntyy useimmiten vedessä luonnostaan olevien yhdisteiden kuten hapen, hiiliyhdisteiden (karbonaattien) ja hydroksidien kanssa. Pinnalle muodostuvat korroosiotuotekerrokset voivat olla suojaavia, ei-suojaavia tai jopa korroosiota aiheuttavia tai kiihdyttäviä. Muodostuvan kerroksen ominaisuudet riippuvat voimakkaasti vesikemiasta. Vedessä olevien yhdisteiden tyyppin lisäksi vaikuttavat yhdisteiden suhteelliset pitoisuudet, pH ja lämpötila. Suojakerrosta ei muodostu, jos pH on alle 6 tai yli 12. Veden pH-arvon vaihtelut haittaavat suojaavien kerrosten muodostumista ja pysyvyyttä.

Korroosiotuotekerroksen suojavaikutus riippuu olennaisesti sen muodostamien yhdisteiden liukoisuudesta sekä kerroksen peittävydestä, tasaisuudesta, rakenteesta ja kyvystä tarttua putken seinämään. Jos muodostuva yhdiste on hyvin liukoinen, se kulkeutuu veden mukana pois ja korroosio voi jatkuu. Suojaava kerros muodostaa elektronien ja molekyylien liikkumista estävän sulkuesteen metallin ja veden välille, jolloin korroosio hidastuu tai lakkaa kokonaan. Suojaavan korroosiotuotekerroksen eli passiivikalvon muodostuminen on tärkeää sekä yleisen että paikallisen korroosion estämisessä. Passiivikalvo on tasainen, huokoseton, liukenematon ja hyvin kiinni pinnassa. Passiivikalvo voi olla kiteinen tai amorfinen. (AWWA 2017)

Puhtaan kuparin joutuessa kosketuksiin happipitoisen veden kanssa kuparia liukenee veteen korroosioreaktioissa hapen kanssa. Happi ottaa siis vastaan kupariatomien luovuttamat elektronit. Kuparipinnalle muodostuu ensin  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -kerros, joka kuitenkin muuttuu kuparin oksideiksi eli  $\text{Cu}^+$ :n muodostamaksi kupriitiksi ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) ja  $\text{Cu}^{2+}$ :n muodostamaksi tenoriitiksi ( $\text{CuO}$ ). Kupriitti ja/tai tenoriitti muodostavat suojakerroksen, passiivikalvon, jonka ansiosta kuparin liukeneminen veteen hidastuu ja kuparin pitoisuus vedessä laskee (AWWA 2017). Suojaavien oksidikerrosten muodostumiseen tarvitaan siis happea erityisesti kupariputken käytön alkuvaiheessa. Normaaleissa käyttöympäristöissä veden happipitoisuus on yleensä aina riittävä korroosioreaktioihin. Happi on tavallisin katodireaktion osapuoli eli elektronien vastaanottaja. Muita elektroneja vastaanottavia aineita ovat veteen liuenneet kloori- tai vetyionit.

Ajan myötä kupariputken pintaan voi muodostua kuparikarbonaattia eli malakiittia,  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$  tai  $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ , joka niukkaliukoisena on myös suojaava korroosiotuotekerros.

Kiinteitä kerrostumia muodostavia anioneja ovat myös kloridit, sulfaatit, nitraatit ja bikarbonaatti. Koska kuparihydroksidin, kuparikloridin ja kuparinitraatin liukoisuus on suurempi kuin malakiitin ja tenoriitin, niiden esiintyminen vesijohtojen sisäpintojen kerrostumisissa on epätodennäköistä (Edwards ym. 1994a).

Suojaavan oksidikerroksen muodostuminen riippuu hapen kulkeutumisesta pinnalle, mikä taas riippuu mm. veden virtausnopeudesta. Hapettumisreaktioiden jatkuminen edellyttää hapen diffuusiota liuksesta saostumiin ja niiden läpi metallipinnalle. Seisovassa vedessä reaktiot hidastuvat, kun vedessä

oleva happi on sitoutunut korroosiotuotteisiin eli oksideiksi. Liian alhainen virtausnopeus voi edesauttaa pistekorrosiota aiheuttavien saostumien muodostumista putkiston sisälle. Liian suuri virtausnopeus taas voi aiheuttaa pyörteisyyttä ja sen seurauksena eroosikorrosiota, joka aiheuttaa paljaita, teräväreunaisia syöpymäkohtia. Riskikohtia kohtuullisissakin virtausnopeuksissa ovat juotosliitokset, mikäli niissä syntyy putken sisään tulevia ulokkeita, kuten ilman kapillaariosia tehdyissä T-liitoksissa, joissa haara-putket ulottuvat liian pitkälle runkoputken sisään. Myös rypistysliitokset ja putkien taivekohtien poimut voivat muuttaa veden pyörteiseksi. Veden laatu vaikuttaa myös eroosikorroosion esiintymiseen ja voimakkuuteen. Riskiä lisäävät veden matala pH-arvo ja veden pehmeys sekä suuret happi-, kloridi- ja kiintoainepitoisuudet. Mitä aggressiivisempaa ja kuumempaa vesi on, sitä suurempi on virtausnopeuden vaikutus syöpymisnopeuteen. Kiertovesipumppu ei saa olla liian tehokas, jotta veden virtausnopeudet ovat suositusten mukaisia. Kupariputkien eroosikorroosion estämiseksi kylmän veden virtausnopeuden tulisi olla korkeintaan 4,0 m/s ja lämpimän veden 3,0 m/s (Vesi- ja viemäri-laitteistot -opas 2019). Mikäli vesijohtossa on jatkuva virtaus, maksimivirtausnopeuden tulee olla 1,0 m/s, ja lämpimän veden kiertojohtoon virtausnopeuden mitoitusarvon tulee olla 0,5 m/s.

Suojakerroksen muodostumisen nopeuteen ja suojaavuuteen vaikuttavat myös pH, alkaliteetti ja vedessä olevat kemikaalit. Oksidikerrosten muodostumista voi häiritä esimerkiksi painekokeessa käytetty hyvin hapan tai rikkiyhdisteitä sisältävä vesi (Aromaa 2001).

Suojaavien oksidikerrosten muodostumista käytön alkuvaiheessa on pyritty edistämään putkien valmistusprosessiin kuuluvien sisäpinnan käsittelyjen avulla. Putkivalmistajat ovat patentoineet erilaisia sisäpinnan käsittelymenetelmiä. Sisäpinnan puhdistus voidaan tehdä abrasiivisesti eli suihkupuhdistusmenetelmällä. Suihkupuhdistus on yleistermi mekaaniselle pintakäsittelylle, jossa raemateriaali puhalletaan suurella nopeudella puhdistettavaan tai karhennettavaan pintaan (Korroosio-käsikirja 2004). Patenteissa on käytetty mm. termiä hiekkapuhallus, mutta mekaaniseen pinnan käsittelyyn käytetään hiekan lisäksi monia erilaisia metallisia ja ei-metallisia raemateriaaleja. Sisäpinnalle voidaan saada aikaan suojaava oksidikerros myös termisellä hehkutuksella, jossa voidaan käyttää erilaisia kaasuseoksia (Cohen 1996).

Käsittelyjen vaikutusta putkien sisäpinnan korroosioikäntymiseen on tutkittu paljon, mutta tutkimusraportteja on julkaistu hyvin vähän valmistusmenetelmiin liittyvien patenttisuojausten takia. Ackfeld tutkimusryhmä teki sähkökemiallisia mittauksia kolmenlaisille sisäpinnaltaan erilaisille kaupallisille putkille (Ackfeld ym. 1997). Jo tuolloin oli esitetty käsitys, että putken sisäpinnan laatu voi vaikuttaa pistekorroosion ydintymisalttiuteen, mutta veden laatu vaikuttaa siihen, passivoituvatko mahdollisesti syntyneet pistesyöpymät vai eteneekö korrosio. Kokeissa tutkittiin abrasiivisesti (suihkupuhdistus) tai hapettavalla hehkutuksella puhdistettuja putkia. Mukana oli myös mahdollisimman puhtaalla teknologialla valmistettuja putkia, joiden valmistuksessa oli käytetty hyvin vähän voiteluaineita, ja kovien putkien sisäpinnat oli puhdistettu kemiallisesti. Tutkimukset tehtiin synteettisessä juomavedessä, jonka bikarbonaattipitoisuus oli 30 mg/l, kloridipitoisuus 50 mg/l ja sulfaattipitoisuus 200 mg/l. Tällaisen veden tiedettiin aiheuttaneen pistekorrosiota. Kokeissa mitattiin vapaata korroosio-potentiaalia sekä pistekorroosion ydintymis- ja passivoitumis-potentiaalia. Korroosioikäntymisessä ei todettu merkittäviä eroja sisäpinnanlaadultaan erilaisissa putkissa.

Alan teollisuus kehitti vesijohtokäyttöön sisäpinnalta hiovasti puhdistetun kupariputken. Monivuotisten Suomessa ja Ruotsissa suoritettujen kenttäkokeiden perusteella suojaavan ja tasaisen oksidikalvon muodostuminen hiovasti puhdistettujen kupariputkien sisäpinnalle vedessä oli selvästi nopeampaa kuin tavanomaisten kupariputkien, eikä hapettumakerroksen alta löytynyt paikallissyöpymiä. Tämä johtui Harjun ja Sundelinin mukaan siitä, että hiovasti puhdistettu pinta reagoi aktiivisesti veden hapen kanssa. (Harju & Sundelin 2000)

### 3 Yleinen syöpyminen

Kuparin yleinen syöpyminen ei aiheuta putkivuotoja tai laitteistovaurioita. Se on useimmiten putkien käytön alkuvaiheessa esiintyvä esteettinen haitta, joka voi aiheuttaa veden kuparipitoisuuden nousua ja saniteettikalusteiden värjäytymistä sinivihreäksi. Hyvälaatuisessa vedessä liukeneminen vähenee merkittävästi suojakerrosten muodostuttua.

Yleinen syöpyminen on tavallisinta happamissa ja pehmeissä (bikarbonaattikovuus  $<3$  °dH), alkaliteetiltaan matalissa ( $<60$  mg/l  $\text{HCO}_3^-$ ) vesissä, joissa kuparin pintaan ei muodostu suojakerrosta. Bikarbonaatin moolimassa on 61,02 g/mol, joten alkaliteetin arvo 1 mmol/l vastaa 61,02 mg/l bikarbonaatti-ioni-pitoisuutena ilmaistuna. Kuparin liukenemistä tapahtuu veden pH-arvon ollessa alle 6,7 ja hiilidioksidipitoisuuden ollessa yli 15 mg/l. Hyvin pehmeässä vedessä liukeneminen on mahdollista korkeammillakin pH-arvoilla. (Outokumpu 1990)

Edwards ym. (1994b) osoittivat, että pH:n nosto 5,5:stä 7:ään puolitti yleisen korroosion nopeuden uudessa kupariputkessa.

Mattsson (1990) esitti, että kuparin yleisen syöpymisen estämiseksi veden pH-arvon tulisi olla 7,5–9,0 ja bikarbonaattipitoisuuden 70–300 mg/l ( $\text{HCO}_3^-$ ). Tanskalaisten suositusten mukaan veden bikarbonaattipitoisuuden tulee olla 100–240 mg/l, sillä kuparin liukenemisen on todettu lisääntyvän veden bikarbonaattipitoisuuden ollessa yli 240 mg/l (Fortenay ym. 2005).

### 4 Mikrobitoiminnan vaikutus korroosioon

Vesijohtoveden sisältämät vapaat mikrobit eivät pysty aiheuttamaan korroosiota, mutta vesijohtojen pinnalle muodostuva biofilmi voi toimia mikrobiologisen korroosion aiheuttajana (Burleigh ym. 2014). Biofilmiin sitoutuneet mikrobit putken pinnalla muuttavat sähkökemiallisia olosuhteita, jolloin pinnalle syntyy paikallisia anodeja ja katodeja, jotka aiheuttavat putkeen pistekorroosiota. Mikrobit aiheuttamat muutokset putken pinnan olosuhteisiin voivat olla moninaisia. Mikrobit voivat kuluttaa happea ja tuottaa erilaisia aineenvaihduntatuotteita, jotka nopeuttavat tai joskus myös hidastavat korroosiota. Prosessit biofilmissä ovat hyvin dynaamisia, sillä mikrobit elävät ja kuolevat, ja niiden aineenvaihduntatuotteet vaihtelevat kasvun eri vaiheissa. Biofilmin aiheuttama fysikaalinen este nestefaasin ja putken pinnan välillä vaikuttaa mm. hidastamalla mikrobien aineenvaihduntatuotteiden diffuusiota pois putken pinnalta, jolloin korroosiota aiheuttavien aineiden konsentraatio pääsee kasvamaan merkittäväksi (Wagner & Chamberlain 1997).

Vesijohtoveden laadulla on merkittävä vaikutus biofilmin muodostumiseen ja sitä kautta korroosioalttiuteen. Veden korkea humus- ja happipitoisuus kiihdyttävät mikrobien kasvua ja altistavat siten mikrobiologiselle korroosiolle. Vedenkäsittelyssä orgaanisen hiilen lähteen minimointi on siten tärkeää veden mikrobiologisen laadun varmistamiseksi ja mikrobiologisen korroosion estämiseksi. Molekyylipainoltaan alhaisen ja mikrobeille käyttökelpoisen orgaanisen hiilen (assimilable organic carbon, AOC) pitoisuudelle vesijohtovedessä onkin esimerkiksi Alankomaissa esitetty tavoitearvoja (AOC  $<10$  µg C/l) (Van der Kooij 1992, Van der Kooij ym. 1995). AOC:n mittaaminen vedestä voi kuitenkin olla haasteellista (Liu ym. 2017). Pintavedestä valmistettuun vesijohtoveteen lisätään yleensä desinfiointiaineena esim. klooriamiinia tai klooria, mikä puolestaan hillitsee mikrobien kasvua ja hidastaa biofilmiä muodostumista ja mikrobiologista korroosiota. Useissa maissa, kuten Suomessa, Latviassa ja Japanissa, joissa on paljon orgaanista hiiltä raakavesissä, mikrobikasvua rajoittaa hiilen sijasta fosfori (Lehtola ym. 2004; Miettinen ym. 1996; Stahasivan ym. 1997).

Putkistossa tapahtuva mikrobiologinen korroosio on harvoin yhden mikrobilajin aiheuttama vaan pikemminkin seurausta monimuotoisen mikrobiologisen yhteisön toiminnasta (Telegdi ym. 2017). On kuitenkin arveltu, että tietyt mikrobilajit ovat erityisen alttiita aiheuttamaan kuparin vaurioitumista joutuessaan kosketuksiin veden ja kuparipinnan kanssa. Tällöin mikrobien täytyy olla resistenttejä kuparin myrkyllisille vaikutuksille. Kuparia sietävillä mikrobeilla voi olla mm. solunulkoisia kuparia sitovia proteiineja tai kuparin läsnä ollessa indusoituvia happamia polysakkarideja, jotka suojelevat niitä kuparin myrkyllisiltä vaikutuksilta ja osaltaan myös nopeuttavat korroosiota. Monien kuparia sietävien mikrobien on havaittu olevan osa tavallista vesiympäristön mikrobiflooraa (Wagner & Chamberlain 1997).

Kupariputkien mikrobiologisen korroosioon yhdistettyjä mikrobeita ovat mm. kuparitolerantit *Sphingomonas* sp. ja *Pseudomonas aeruginosa*, *Acidovorax delafieldii* ja *Corynebacterium* sp., lisäksi *Pseudomonas paucimobilis*, *Pseudomonas solanacearum*, *Pseudomonas fluorescens*, *Rhodotorula* sp., *Flavobacterium* sp., *Acidovorax delafieldii*, *Cytophaga johnsonae*, *Micrococcus kristinae* ja *Variovorax* sp. (Chritchley ym. 2004, Reyes ym. 2008). Eräissä tutkimuksissa kupariputkien korroosiokohdista löytyi *Actinobacteria* sp. edustajia, joiden arveltiin syövyttäneen kuparia joko tuottamalla happoja tai hyödyntämällä kuparia energiantuotannossa (Burleigh ym. 2014).

Mikrobiologinen korroosio aiheuttaa yleensä puolipallomaisia syöpymiä, mutta myös kapeita paikallissyöpymiä on esiintynyt (Wagner & Chamberlain 1997). Kuparin mikrobiologisen korroosion esiintymiseen vaikuttavat asennuksen ja suunnittelun lisäksi käyttöolosuhteet kuten veden laatu ja lämpötila (Bremer ym. 2001). Suuret vesijärjestelmät ovat alttiimpia mikrobiologiselle korroosiolle kuin pienemmät, ja vesijärjestelmän umpipäät, pitkät vaakalinjat sekä haaralinjojen suuri määrä lisäävät riskiä (Wagner & Chamberlain 1997). Mikrobiologisen korroosion riskiä lisäävät myös veden pehmeys ja matala pH-arvo, suuri kiintoainemäärä ja korkea AOC, veden seisontajaksot, pieni kloorin määrä sekä mikrobikasvulle otolliset veden lämpötilat (Bremer ym. 2001). Kylmän veden lämpötila ei saisi olla yli 20 °C ja lämpimän veden lämpötilan tulisi olla vähintään 55 °C.

Mikrobiologisen korroosion yleisyydestä Suomessa ei ole tietoa. Kirjallisuudessa esitetyt mikrobiologisen korroosion tapaukset ovat olleet ulkomailla ja tyypillisesti erilaisissa suurissa julkisissa rakennuksissa kuten sairaaloissa. (Kekki ym. 2008)

## 5 Pistekorroosio

Kupariputkien vuodot ovat useimmiten pistekorroosion aiheuttamia. Pistesyöpyminen voi alkaa erilaisissa pinnan heterogeenisuuskohdissa, kuten urissa, naarmuissa tai passiivikalvon vauriokohdissa. Pistekorroosiota voi esiintyä vesijohdoissa myös pinnalla olevien saostumien tai biofilmien alla. Vaikka pistekorroosiota on tutkittu paljon, sen alkusyitä ja etenemiseen vaikuttavia tekijöitä ei vieläkään tunneta riittävästi. Pistekorroosioon liitetään monia vedenlaatutekijöitä kuten pH, kloridit ja kloori, sulfaatti-, alumiini- ja rautaionit sekä silikaatit sekä järjestelmään liittyviä fysikaalisia tekijöitä kuten putken sisäpinnan epäpuhtaudet, veden lämpötila, paine ja virtausnopeus sekä suunnitteluun, asennukseen, käyttöönottoon ja veden käyttötapoihin liittyvät tekijät.

Kuparin pistekorroosio kuvataan yleensä kaksivaiheisena prosessina. Ensin on ydintymisvaihe, jossa syöpymät syntyvät, ja sitten etenemisvaihe, jossa syöpyminen etenee, mahdollisesti jopa putken seinämän läpi. Ydintymisvaiheen mekanismeja ei täysin tunneta, mutta niihin vaikuttavat sekä kemialliset että fysikaaliset olosuhteet. Etenemisvaiheessa tapahtuu sähkökemiallisia reaktioita, joissa anodireaktio (kuparin hapettuminen) tapahtuu pienissä anodikohdissa (pistesyöpymissä) ja katodireaktio (esim. hapen tai vapaan kloorin pelkistyminen) syöpymää ympäröivillä laajoilla pinoilla (Sarver & Edwards 2012). Syöpymässä oleva vesi voi tulla happamaksi ja anioneja ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) kulkeutua

syöpymään elektronitasapainon säilyttämiseksi. Hapan ja suolainen liuos syöpymässä saattaa edesauttaa korroosion jatkumista.

Pistekorroosiossa tulisikin tarkastella erikseen ydintymisvaihetta eli syöpymän syntyä, aktivoitumista eli syöpymien kasvua ja mahdollista uudelleenpassivoitumista eli syöpymien kasvun pysähtymistä. Jo ydintyneiden pistesyöpymien uudelleenpassivoitumisessa veden laadulla on ratkaiseva merkitys. Esimerkiksi veden pehmennyksen on todettu johtaneen pistesyöpymien aktivoitumiseen (Jentsch ym. 2010). Kovassa vedessä syntyneet matalat syöpymät eivät juuri kasvaneet, mikä viittaa uudelleenpassivoitumiseen. Veden pehmennyksen jälkeen pistesyöpymät taas kasvoivat ajan myötä.

Samana vesilaitoksen vaikutuspiirissä olevien kupariputkien kestävydessä voi olla suuria eroja. Rushing (2002) tutki sekä vaurioituneita että vaurioitumattomia putkinäytteitä saman vesilaitoksen alueella olevista kiinteistöistä. Kiinteistöissä, joissa ei ollut pistekorroosio-ongelmia, putkien sisäpinnoilla ei ollut juurikaan saostumia tai pistesyöpymän alkua. Sen sijaan pistekorroosiosta kärsineellä alueella kupariputkien sisäpinnoilla oli runsaasti saostumia ja syöpymiä, joissa oli usein paljon klooria ja jonkin verran alumiinia, rautaa ja piitä. Muuten sisäpintojen kerrostumien alkuainekoostumuksissa ei todettu merkittäviä eroja. Putkien erilaisen korroosiokäyttäytymisen syitä samanlaisessa vedessä ei saatu selville, mutta saostumien muodostumisesta sekä erityisesti alumiinin ja sen yhdisteiden vaikutuksessa todettiin tutkimustarvetta. Tutkittujen putkien käyttöikä ei ole raportoitu.

Kuparin pistekorroosioon vaikuttavia fysikaalisia tekijöitä ovat putken sisäpinnan epäpuhtaudet, veden lämpötila, paine, virtausnopeus sekä suunnitteluun, asentukseen ja käyttöönottoon liittyvät puutteet. Paine- ja huuhtelu pitää tehdä puhtaalla vedellä. Huuhtelusta annetun ohjeen mukaan veden virtausnopeuden tulee olla kaikissa putkiston osissa vähintään 0,5 m/s (Vesi- ja viemärlaitteistot -opas 2019). Putken sisäpinnalle varastoinnin ja asennuksen aikana päässeet epäpuhtaudet kuten metallilastut ja hiekka sekä vedestä tulleet partikkelit altistavat pistekorroosiolle erityisesti veden käytön ollessa vähäistä ja veden seisontajaksojen pitkiä. Mikäli putkilinjaa ei oteta käyttöön pian asennuksen jälkeen, vettä pitäisi juoksuttaa vähintään viikoittain, jotta passiivikalvon muodostuminen ja ylläpito olisi mahdollista (Cupori 2012).

Pistesyöpymien eteneminen ei välttämättä etene tasaisella nopeudella. Käyttöolosuhteiden vaikutuksesta jossain käytön vaiheessa syntyneet pienet pistesyöpymät voivat pysyä pitkään samankokoisina ja pistesyöpymien eteneminen pysähtyä uudelleenpassivoitumisen seurauksena. Käytössä olleiden kupariputkien pienehköiden pistesyöpymien syvyydestä ei voi siis päätellä mahdollisesti vuotoihin johtavan pistekorroosion riskiä. Tämä tulee ottaa huomioon esimerkiksi käytössä olleiden kupariputkien kuntotutkimuksissa ja putkien jäljellä olevan käyttöiän arvioinnissa (SuLVI 2013). Arviointiin tarvittaisiin vähintään kahden eri käyttöikää edustavan samasta putkilinjasta otetun riittävän vertailukelpoisen putkinäytteen tutkimukset.

## **5.1 Pistekorroosiotyypit**

Kupariputkien pistekorroosiotyyppiä on luokiteltu veden laadun ja lämpötilan mukaan kolmeen perustyyppiin, joista tyyppi 1 tapahtuu kylmässä vedessä, tyyppi 2 lämpimässä vedessä ja tyyppi 3 pehmeässä vedessä.

### **5.1.1 Tyyppi 1**

Kylmässä (<25 °C) vedessä tapahtuvaan tyyppi 1 pistekorroosioon liitetään putken sisäpinnalla olevat haitalliset kalvot, jotka voivat olla putken valmistuksessa käytetyistä voiteluainejäämistä muodostuneita hiilikalvoja tai asennuksen yhteydessä kovajuohtosten kuumennuksen aiheuttamia hapettumakalvoja.

Myös silikaatti- ja alumiinioksidikalvojen sekä biofilmien on esitetty aiheuttavan tyyppin 1 pistekorroosiota (Laitsaari 1999). Eräiden tutkimusten mukaan pistekorroosiota voi esiintyä kylmän veden kupariputkissa myös ilman hiilikalvoja etenkin veden hiilidioksidipitoisuuden ollessa korkea (Myers & Cohen 1995). Syöpymät ovat puolipallonmuotoisia kuoppia, joissa on tyyppillisesti vihreitä saostumia.

Kylmän veden pistekorroosiota tapahtuu kovassa (kokonaiskovuus  $>15^{\circ}\text{dH}$ ) vedessä, jonka pH on neutraalialueella ja sulfaattipitoisuus korkeahko ( $>50\text{ mg/l}$ ), siis tyyppillisesti käsittelemättömässä porakaivovedessä (Outokumpu 1990). Tämä pistekorrosio voi johtaa vuotoihin jo muutamassa vuodessa. Veden laadun muutokset voivat aiheuttaa pistekorroosiota myös jo pitkään käytössä olleissa putkissa erityisesti epäedullisissa käyttöolosuhteissa, kun veden käyttö on vähäistä ja seisonta-ajat pitkiä.

Lucey kehitti jo 1960-luvulla mallin kylmässä ja kovassa vedessä tapahtuvalle pistekorroosiolle. Mallin mukaan kloridi aiheuttaa pistesyöpymien ydintymisen ja liuennut happi syöpymien etenemisen. Ydintymisessä kloridi muodostaa kuparikloridia ( $\text{CuCl}$ ). Kupriitin ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) muodostuminen on oleellista ydintymiselle ja etenemiselle (Myers & Cohen 2005, El Warraky ym. 2004). Luceyn teorian mukaan pistesyöpymän eteneminen johtuu hapen pelkistymisestä syöpymän päällä olevassa kerrostumassa, jolloin hapettuminen ja pelkistyminen siis tapahtuvat kupriittikalvon vastakkaisilla puolilla. Luceyn teoriaa bipolaarisesta anodista on myös kritisoitu. Sosa (ym. 1999) totesivat tutkimuksissaan, että suurimman osan pistesyöpymän painohäviöstä selittävät perusmetallin kautta kulkevat korroosiovirrat.

Englannissa oli jo 1940-luvun lopulla kuparisissa kylmävesijohdoissa pistekorroosiotapauksia, joiden esiintyminen liitettiin aggressiivisen veden ja sisäpinnalla olevien hiilikalvojen yhteisvaikutuksiin (pistekorroosiotyyppi 1). Putkien valmistusmenetelmiä kehitettiin siten, että putkien sisäpinnat puhdistettiin hiilikalvoista osana valmistusprosessia. Jo 1960-luvulla oli kokeellisesti osoitettu, että sisäpinnan mekaaninen käsittely kuten suihkupuhdistus (abrasive cleaning, grit blasting) vähensi Keski-Euroopassa yleisiä kupariputkien tyyppin 1 pistekorroosiovaurioita (Moreton & Cypher 1982).

Kupariputkien sisäpinnan laadun vaikutusta yleiseen syöpymiseen ja tyyppin 1 pistekorroosioon tutkittiin Suomessa ja Ruotsissa samanlaisilla koejärjestelyillä kylmässä vedessä tehdyissä 18 kuukautta kestäneissä kenttäkokeissa (Harju & Holm 1992). Putkinäytteisiin (mm. kova putki ilman käsittelyjä ja kiiltohehkutettuna sekä suihkupuhdistettu puolikova putki) oli tehty pehmeä- ja kovajuotosliitoksia, joiden lämpövyöhykkeiden pistekorrosioalttiutta tutkittiin. Tyyppin 1 pistekorroosiota esiintyy esimerkiksi Saksassa erityisesti kupariputkien kovajuotosten lämpövyöhykkeillä. Testaukset tehtiin Suomessa vedessä, jonka tiedettiin aiheuttavan yleistä syöpymistä ( $\text{pH} < 6,4$  ja alkaliteetti  $< 40\text{ mg/l HCO}_3^-$ ). Ruotsissa käytetyn veden tiedettiin aiheuttavan tyyppin 1 pistekorroosiota ( $\text{pH}$  noin 8, kovuus noin  $9^{\circ}\text{dH}$ ). Yleisen syöpymisen voimakkuus riippui enemmänkin veden kuin putkien laadusta. Ruotsissa kuparin liukeneminen veteen väheni jo kuukaudessa suojakerrosten muodostumisen vuoksi. Suomessa taas kuparin liukeneminen oli voimakasta syövyttävämmän veden vuoksi. Molemmissa koeolosuhteissa kuitenkin liukenemisen maksimi saavutettiin 4–8 tunnin veden seisotuksen jälkeen, minkä oletettiin johtuneen liunneen hapen vähenemisestä seisovassa vedessä. Suomessa tutkituissa putkissa ei ollut pistekorroosiota. Ruotsissa pistesyöpymiä oli kiiltohehkutetuissa kovissa putkissa, mikä oli odotettavissa putkien sisäpinnalla olleiden hiilikalvojen vuoksi. Kovajuotosten lämpövyöhykkeissä oli pistesyöpymiä erityisesti kovissa ja kiiltohehkutetuissa kovissa putkissa, mutta ei juurikaan suihkupuhdistetuissa puolikovissa putkissa. Pehmeäjuotosten yhteydessä pistekorroosiota ei esiintynyt.

Suomessa tyyppi 1:n pistekorroosiotapaukset ovat siis olleet vähäisiä (SCDA, Outokumpu 1990), eikä niitä ole todettu myöskään kovajuotosten yhteydessä (Määttä & Kaunisto 1997). Kupariputkien sisäpinnan puhtaus on vaatimuksena kupariputkistandardissa, jossa putken sisäpinnalla valmistuksen jälkeen olevalle hiilelle on asetettu ylärajat (SFS-EN 1057). Kupariputkien sisäpinnan hiilimäärän tulee

olla korkeintaan 0,2 mg/dm<sup>2</sup> (D<54 mm) tai 1,0 mg/dm<sup>2</sup> (D>54 mm). Kalvomaista hiiltä ei saa esiintyä. Standardin SFS-EN 1057 mukaan putkien ulko- ja sisäpintojen tulee olla puhtaita ja sileitä.

Rakennusten vesilaitteistoja koskevat viranomaismääräykset (Ympäristöministeriö 2018) antaa Suomessa ympäristöministeriö. Kupariputkien sisäpinnan puhtaus hiilijäämistä oli vaatimuksena jo 1980-luvun lopussa laadituissa yhteispohjoismaisissa tuoteohjeissa (NKB11 1989), jotka olivat pohja kansalliselle tyyppihyväksynnälle Suomessa, Tanskassa, Norjassa ja Ruotsissa. Sittemmin tämä vaatimus tuli siis myös putkistandardiin SFS-EN 1057. Nykyinen kupariputkien olennaisia teknisiä vaatimuksia koskeva ympäristöministeriön asetus (455/2019) ja siihen perustuva tyyppihyväksyntäasetus (2/19) sisältävät sisäpinnan puhtaudelle ja hiilimäärälle samat kriteerit kuin standardi SFS-EN 1057. Laadunvalvonnassa putkien sisä- ja ulkopintojen sileys ja puhtaus tarkastetaan silmämääräisesti ilman suurennotta, pintahiilen määrä mitataan kvantitatiivisella polttomenetelmällä ja hiilikalvon esiintyminen sisäpinnalla tarkastetaan kvalitatiivisesti hiilikalvokokeella.

### 5.1.2 Tyyppi 2

Pistekorrosiotyyppi 2 on ollut Suomessa yleisin kupariputkien vuotojen aiheuttaja (Outokumpu 1981). Tyyppin 2 pistekorrosio johtuu lähinnä veden koostumuksesta ja lämpötilasta (SFS-EN 12502-2). Sitä esiintyy tyypillisesti pehmeissä (<3°dH) vesissä, joiden pH on alle 7,4 ja lämpötila yleensä yli 60 °C (Outokumpu 1990; Keevil 2004). Bikarbonaatin ja sulfaatin suhde on hyvin oleellinen tekijä, ja korkea sulfaattipitoisuus verrattuna bikarbonaattipitoisuuteen edesauttaa pistekorrosiota. Syöpymät ovat kapeita, syviä ja haaroittuvia. Mattsson (1990) on esittänyt, että korroosion estämiseksi pH-arvon tulee olla yli 7,4 (mieluiten yli 8), bikarbonaatin ja sulfaatin suhteen  $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4$  (mg/l) > 1 ja veden lämpötilan alle 60 °C.

Vedessä olevat rauta, alumiini ja mangaani voivat muodostaa saostumia erityisesti lämpimässä vedessä. Rauta- ja mangaanisaostumat aiheuttavat pistesyöpymiä joko mikrogalvaanisen vaikutuksen tai happikonsentraatioerojen vuoksi. Alumiinia on yleisesti putkien sisäpinnan kerrostumissa ja pistesyöpymien lähellä olevissa saostumissa, mutta suoraa korrelaatiota veden alumiinipitoisuuden ja kuparin korroosion välillä ei kuitenkaan ole osoitettu. Yhtenä vaikutusmekanismina on esitetty suojakalvoille haitallisen alumiinisulfaatin muodostumista (Myers & Cohen 2005). Alumiini- ja rautasilikaatit taas muodostavat kuparipinnalle saostuttuaan paikallisia anodikohtia ja aiheuttavat pistekorrosiota happikonsentraatioerojen vuoksi. Käytettäessä alumiini- ja rautapohjaisia koagulantteja vedenkäsittelyssä pitää ottaa huomioon alumiinin, raudan, kloridin ja sulfaatin mahdolliset vaikutukset käsittelyssä vedessä.

Alhajji ja Reda (1996a) tutkivat bikarbonaattipitoisuuden (15–160 mg/l  $\text{HCO}_3^-$ ) ja ferri-ionien (0,25 mg/l  $\text{Fe}^{3+}$ ) vaikutusta kuparin pistekorrosioon synteettisessä vedessä, jonka sulfaattipitoisuus oli 80 mg/l, kalsiumpitoisuus 60 mg/l ja silikaattipitoisuus 4 mg/l ( $\text{SiO}_2$ ). Tulosten perusteella kuparin pistekorrosiota tapahtui  $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4$  -suhteesta riippumatta, kun vedessä oli hapettimena toimivia  $\text{Fe}^{3+}$ -ioneja.

Kupariputkien pistekorrosioriskin vähentämiseksi veden rautapitoisuuden tulisi olla alle 0,2 mg/l, mangaanipitoisuuden alle 0,1 mg/l ja alumiinipitoisuuden alle 0,2 mg/l (SCDA). Kriittisiksi pitoisuuksiksi on esitetty myös pienempiä pitoisuuksia kuten 0,1 mg/l raudalle, 0,03 mg/l mangaanille ja 0,1 mg/l alumiinille (Myers & Cohen 2005).

### 5.1.3 Tyyppi 3

Tyyppin 3 pistekorrosiota esiintyy tyypillisesti pehmeässä, kylmässä vedessä, jonka bikarbonaattipitoisuus on erittäin alhainen (20–40 mg/l  $\text{HCO}_3^-$ ) ja pH suhteellisen korkea (n. 8) (v. Franqué ym. 1975). Usein myös mineraalien ja orgaanisen aineksen pitoisuudet ovat matalia (Keevil 2004). Syöpymät ovat matalia ja laajoja. Korroosion estämiseksi bikarbonaattipitoisuus pitäisi nostaa tasolle 70 mg/l (Mattsson 1990). Suomessa pistekorrosiotyyppin 3 vauriot ovat tiettävästi harvinaisia (Outokumpu 1981).

### 5.1.4 Tyyppi 1 ½

Erästä edellä esitetyistä poikkeavaa pistekorrosiotyyppiä on kutsuttu tyyppiä 1½. Sille on tyypillistä pehmeä ja heikosti puskuroitu vesi. Syöpymistä aiheuttavan veden kokonaiskovuus on yleensä 25–40 mg/l  $\text{CaCO}_3$ , ja vedessä on bikarbonaattia 10–20 mg/l, sulfaattia 10–30 mg/l ja kloridia 15–20 mg/l (Keevil 2004). Tähän korroosioon on liitetty mikrobiologinen toiminta putkien sisäpinnoilla. Korroosion estämiseksi lämpimän veden lämpötilan tulee olla yli 55 °C ja kylmän alle 20 °C.

## 5.2 Viimeaikaiset pistekorrosiovauriot Suomessa

Suomessa esiintyneet vuotoihin johtaneet kupariputkien pistekorrosiovauriot ovat useimmiten olleet lähinnä lämpimän käyttöveden putkissa, ja syöpymät ovat olleet tyypillisesti kapeita ja haarautuvia, joten kyseessä on ollut pistekorrosiotyyppi 2. Pistekorroosion aiheuttajaksi on todettu käyttöveden laatu ja erityisesti vedestä sisäpinnoille saostuneet rauta, alumiini ja mangaani sekä niiden yhdisteet (Kaunisto 1991).

1990-luvun lopulta lähtien kupariputkissa alkoi esiintyä puhkisyöpymiä, joita ei voinut luokitella perinteisten pistekorrosiotyyppien 1–3 mukaan. Syöpymiä on ollut lähinnä lämminvesijohdoissa, mutta syöpymät eivät olleet lämpimässä vedessä tapahtuvan tyyppi 2:n mukaisia kapeita ja haaroittuvia, vaan muistuttivat enemmänkin kylmässä vedessä tapahtuvan tyyppi 1:n mukaisia puolipallonmuotoisia syöpymiä. Tähän alle 10 vuoden käytön aikana tapahtuneeseen putken seinämän läpäisevään pistekorrosiomuotoon todettiin useissa vauriotapauksissa liittyneen korkeat piipitoisuudet sisäpinnan kerrostumissa, joissa oli piin lisäksi rautaa ja usein myös alumiinia. (Kaunisto 2019)

Vuotoja on ollut putkissa, jotka olivat standardin SFS-EN 1057 (vuoteen 1996 asti standardien SFS 2250 ja SFS 2907) mukaisia, ja pistekorrosiota on tapahtunut useiden eri valmistajien tuotteissa. Koska vaurioituneet kupariputket täyttivät standardien laatuvaatimukset, vaurioiden syytä lähdettiin etsimään muista tekijöistä. Kirjallisuuden (Mattsson 1988, 1990) mukaan kupariputkien pistekorrosio lämpimässä vedessä johtuu lähinnä veden laadusta ja käyttöolosuhteista. Useimmissa vauriotapauksissa talousvesi on ollut valmistettu pohjavedestä, mutta vaurioita on ollut myös pintavesilaitosten toimittamassa vedessä. Veden laatu tutkimushetkellä ei monissa tapauksissa ole ollut täysin kupariputkien syöpymisen estämiseksi annettujen suositusten (Outokumpu 1990) mukaista, mutta pistesyöpymiä on esiintynyt myös kupariputkien kestävyyskannalta hyvälaatuisiksi luokitellussa vedessä.

Kupariputkiston korroosionkestävyys riippuu veden laadun lisäksi myös putkien käsittelystä varastointi- ja asennusvaiheessa. Putkistoon ei saa päästä likaa tai epäpuhtauksia, ja vesipainekokeessa sekä putkiston käyttöönottohuuhtelussa tulee käyttää vain puhdasta vettä (Outokumpu 1990). Näistä toimenpiteistä on erittäin vaikeaa saada luotettavaa tietoa jälkeenpäin vaurion tapahduttua. (Kaunisto 2019)



Edellä kuvatut 1990-luvun loppupuolelta lähtien esiintyneet kupariputkien pistekorrosioauriot eivät siis olleet minkään perinteisen pistekorrosiotyyppin mukaisia, eikä näille pistekorrosioaurioille ole voitu osoittaa selvää syytä eikä antaa ohjeistusta veden laadulle korroosion estämiseksi. Kuparin pistekorrosiomekanismeissa todettiin olevan vielä selvittämättömiä asioita. Kirjallisuudessa kupariputkien pistekorrosion aiheuttajiksi esitettiin tuolloin myös veden epäsuotuisaa silikaattipitoisuutta ja mikrobiologista toimintaa. Kirjallisuuden mukaan silikaatit voivat toimia eräänlaisina inhibiitteinä, kun niiden pitoisuus on riittävä, mutta liian pieninä määrinä ne voivat kiihdyttää korroosiota (Alhajji & Reda 1996).

Ennenaikaiset kupariputkivauriot ovat viime vuosina olleet esillä julkisuudessa, mm. lehtiutisissa, mutta kuparisten vesijohtojen vaurioiden esiintymisestä Suomessa eri aikakausina ja vaurioiden syistä ei ole tilastotietoa. Lisääntynyt uutisointi ei siis välttämättä korreloi vauriotapausten esiintymismäärien kanssa. Vakuutusyhtiöt kokoavat ja julkaisevat tietoa vuotovahinkojen kustannuksista ja jakautumisesta eri vesijärjestelmiin, mutta vaurioiden perimmäisten syiden selvittäminen edellyttää yleensä vaurioituneiden osien laboratoriotutkimuksia. Vaurioselvitykset ovat maksullisia, ja niiden avulla pyritään selvittämään erityisesti ennenaikaisen vaurioiden syyt ja esimerkiksi mahdolliset tuotevirheet. Se, missä määrin vaurioita sitten tutkitaan ja selvitetään, riippuu vauriokohteiden omistajien halukkuudesta ja taloudellisesta asemasta teettää tarvittavat maksulliset tutkimukset.

### 5.2.1 Suomessa tehdyt selvitykset

Laitsaari tutki diplomityössään (1999) kupariputkien pistekorrosiota käyttövedessä ja erityisesti eri kupariputkilaatujen (kova, pehmeä, puolikova) pistekorrosioalttiutta ja silikaattikalvon vaikutusta pistekorrosioon. Laitsaari teki sähkökemiallisia mittauksia ja kenttäkokeita. Kenttäkokeita tehtiin kahdenlaisessa kylmässä vedessä omakotitalon vedenkäyttöä simuloivalla koejärjestelyllä. Vedet poikkesivat jonkin verran toisistaan mm. pH-arvon ja kloridipitoisuuden suhteen, mutta silikaattipitoisuudet olivat molemmissa noin 14 mg/l ( $\text{SiO}_2$ ). Silikaattikalvojen esiintymistä putkien sisäpinnoilla tutkittiin tekemällä putkinäytteille samanlainen käsittely kuin hiilikalvoja tutkittaessa eli liuotus 25 paino-%:n typpihappoliuoksessa. Mahdolliset hiilikalvot nousivat liuoksen pinnalle, ja silikaattikalvot vajosivat astian pohjalle. Happoliuos suodatettiin pohjalla olevan sakan kanssa kullatun Millipore-paperin läpi. Suodatinpaperi kuivattiin ja alkuaineet tutkittiin SEM/EDS-analyysillä. Noin 9 kuukauden koeajan jälkeen putkien sisäpinnoilla todettiin silikaattikalvoa, ja molemmissa vesissä putkien sisäpinnalla oli pistesyöpymien alkuja. Kupariputkilaatujen välillä ei todettu eroja. Laitsaari päätteli, että veden silikaatti vaikuttaa merkittävästi pistesyöpyymiseen. Silikaatti toimii mahdollisesti anodisen inhibiitin tavoin, tai sitten silikaatti voi toimia hiilikalvojen tapaan ja aiheuttaa tyyppi 1:n kaltaista pistekorrosiota. (Laitsaari 1999)

Harjun (2004) mukaan silikaattikalvojen aiheuttamaa pistekorrosiota esiintyy lähinnä Salpausselän harjun vaikutusalueella talouksissa, joissa käytetään käsittelemätöntä pohjavettä ja veden silikaattipitoisuus on 10–20 mg/l ( $\text{SiO}_2$ ). Harjun mukaan veden sisältämä silikaatti ei yksinään ole syytä pistekorrosioon, vaan myös muut veden laatu tekijät vaikuttavat pistesyöpyymisen alkamiseen. Vapaan hiilidioksidin määrällä näyttäisi Harjun mukaan olevan vaikutusta. Tähän viittaavat kokemukset paikkakunnalta, jossa käytetty hiilidioksidipitoinen pohjavesi aiheutti pistekorrosio-ongelmia. Kun vettä alettiin käsitellä, pistekorrosiotapaukset vähenivät merkittävästi. Mikäli vedessä on paljon vapaata hiilidioksidia, jo ilmastuksella voitaisiin Harjun mukaan ehkäistä näitä korrosio-ongelmia.

Harju (2004) tutki kupariputken tilan (kova, puolikova, hehkutettu) sekä pinnan laadun vaikutusta pistekorrosioon kolmella paikkakunnalla Salpausselän alueella. Koelaitteistot olivat joko vesilaitoksella tai koulussa. Kokeet tehtiin pääasiassa kylmässä vedessä, mutta yhdessä kohteessa myös lämpimässä vedessä. Kaksi vuotta kestäneissä kokeissa silikaattikalvoja ja pieniä pistesyöpyymien alkuja todettiin

muodostuneen kaikkiin putkinäytteisiin. Putken kovuustilalla ei ollut vaikutusta. Sähkökemiallisilla mittauksilla todettiin kuitenkin, että hiovasti puhdistetun puolikovan putken sisäpintaan muodostui suojaavia oksidikerroksia nopeammin kuin tavanomaisen kovan putken sisäpintaan.

Forsbergin diplomityössä (2009) tehtiin kysely vesilaitoksille niiden tietoon tulleista kupariputkien korroosiotapauksista. Saatujen vastausten perusteella syöpymistapaukset eivät rajoitu vain alueisiin, joilla käytetään käsittelemätöntä pohjavettä talousvetenä, vaan syöpymiä on todettu myös alueilla, joilla talousvettä on käsitelty. Kupariputkien korroosiotapaukset eivät myöskään rajoittuneet millekään tietylle maantieteelliselle alueelle, vaan niitä oli eri puolilla Suomea, eniten rivitaloissa ja julkisissa rakennuksissa, kuten koulut ja sairaalat. Kysely liittyi vain korroosiotapausten esiintymiseen, eivätkä vauriotapausten yksityiskohdat ole tiedossa.

Vesijärjestelmien kestävyysongelmista tehtiin kysely kiinteistöjen omistajille Lapinlahden, Lohjan ja Tuusulan alueilla, joissa tiedettiin esiintyneen korroosiovaurioita. Vuotoja oli havaittu kylmä- ja lämminvesijärjestelmissä, mutta niiden materiaalitiedot olivat puutteelliset. Lämminvesijärjestelmien vuodot olivat useimmiten varaajissa. (Forsberg 2009)

Forsbergin diplomityön kokeellisessa osassa tutkittiin vaurioituneita kupariputkia ja niiden sisäpintojen kerrostumia. Putki- ja vesinäytteitä otettiin tutkittavaksi paikkakunnilta, joilla on ollut korroosio-ongelmia (Järvenpää, Lapinlahti, Nummela, Lohja ja Klaukkala). Putkinäytteitä oli kylmä-, lämmin- ja kiertovesijohdoista, joissa oli todettu vuotoja 6–14 vuoden käytön jälkeen. Lisäksi tutkittiin yksi vaurioitumaton 16 vuotta käytössä ollut lämpimän veden kiertojohtonäyte Iisalmesta. Putkinäytteet edustivat useiden eri valmistajien tuotteita. Putkinäytteiden sisäpinnoille muodostuneita yhdisteitä tutkittiin röntgendiffraktioanalyysin avulla. Kalvomaisen silikaatin esiintymistä selvitettiin typpihappoliuotuksen avulla. Jos silikaattikalvoa havaittiin, tutkittiin sisäpintojen kerrostumien alkuaineet SEM/EDS-analyysien avulla. (Forsberg 2009)

Vaurioituneista lämpimän veden ja lämpimän kiertoveden putkista muutamassa todettiin sisäpinnalla silikaattikalvoa, mutta ei kaikissa. Vaurioituneen kylmävesijohdon sisäpinnalla ei ollut silikaattikalvoa, mutta referenssinäytteenä olleen vaurioitumattoman lämpimän käyttöveden kiertojohtoon sisäpinnalla havaittiin runsaasti silikaattikalvoa. Silikaattikalvon muodostuminen tutkittujen putkinäytteiden sisäpintoihin ei ollut riippuvainen talousveden silikaattipitoisuudesta eikä tiedossa olleista veden syöpymiseen vaikuttavista vedenlaatutekijöistä. Silikaattikalvoa muodostui sekä hyvälaatuisessa vedessä että syövyttäväksi arvioidussa vedessä. Forsbergin mukaan pH-arvolla sekä magnesium- ja kalsiumpitoisuudella on todettu olevan vaikutusta piihydroksidin saostumiseen ja silikaattikalvon muodostumiseen. Verkostoveden pH:n vaihtelua pidetään haitallisena, ja pH-säätöön tulisi kiinnittää huomiota lipeää ja soodaa käyttävillä vesilaitoksilla. (Forsberg 2009)

Forsbergin tutkimissa kupariputkinäytteissä pinnoilla todetut silikaattikalvot eivät kaikissa tapauksissa liittyneet pistekorrosion esiintymiseen, vaan kalvomaista silikaattia oli myös hyväkuntoisessa referenssinäyteputkessa. Forsbergin mukaan silikaattikalvon muodostuminen saattaa liittyä erilaisten yhdisteiden muodostumiseen veden muiden ainesosien kanssa, jolloin saostumisherkyys ja muodostuvan kerrostuman morfologinen rakenne riippuvat kyseisen yhdisteen termodynaamisista ominaisuuksista. Erään tutkitun putken sisäpinnan kerrostumista todettiin röntgendiffraktioanalyysillä yhdisteitä, joista yksikään ei sisältänyt piitä. Silikaattikalvoa todettiin kuitenkin olevan pinnalla. Tämä vahvistaa käsitystä silikaatin esiintymisestä amorfisessa muodossa. Röntgendiffraktiolla voidaan tunnistaa kiteiset yhdisteet, mutta pienikiteiset ja amorfiset yhdisteet edellyttäisivät muita tunnistusmenetelmiä. Toisaalta yhdessä tapauksessa röntgendiffraktioanalyysin perusteella pinnalla oli kupriitin ja tenoriitin lisäksi rautapiioksidia, mutta ei silikaattikalvoa. Silikaattikalvon puuttumisesta huolimatta piitä saattaa siis olla pintakerrostumassa. Forsbergin mukaan piiyhdisteiden ja silikaattikalvon mahdollinen rooli kupariputkien pistesyöpymisen aiheuttajana ja kyseisten

vaikutusmekanismien selvittäminen vaatisi lisätutkimuksia suomalaisissa pehmeissä pohjavesissä ja käytännön olosuhteissa. (Forsberg 2009)

VTT Expert Services Oy (nyk. Eurofins Expert Services Oy) on tutkinut lukuisia kupariputkien pistekorrosiovaurioita. Tutkimusraportit ovat luottamuksellisia, mutta niiden tuloksia on yleisellä tasolla esitetty mm. Salmisen diplomityössä (2017). Kuparisissa kylmä- ja lämminvesijohdoissa on ollut poikkeuksellisen paljon vuotoja jo 3–5 vuoden käytön jälkeen (Parikka 2016). Vuotojen on arvioitu syntyneen jonkin veden laatuun liittyvän tekijän johdosta. Vaurioituneiden putkien sisäpinnoilla on todettu lähinnä pintaa hauraita kuparioksidikerroksia, joiden päällä on piipitoisia amorfisia tai mikrokiteisiä kerrostumia (Parikka & Pehkonen 2015). Piipitoisessa kerroksessa on yleensä todettu myös rautaa ja alumiinia (Parikka 2016). Raporttien mukaan erityisesti lämpimässä vedessä kupariputken pinnalle ei ole muodostunut kunnollista ja suojaavaa oksidikerrosta. Heikkolaatuisen oksidikerroksen päälle muodostuneen hauraan silikaattikalvon säröt ja muut vauriokohdat ovat tutkijoiden mukaan olleet pistekorrosion mahdollisia alkukohtia (Parikka 2016).

VTT Expert Services Oy on tutkinut puhkisyöpyneen lämpimän käyttöveden kupariputken myös Vesi-Instituutti WANDERin toimeksiannosta (VTT Expert Services Oy 2016). Syöpymät olivat puolipallon muotoisia. Tutkittujen putkinäytteiden pinnalla oli SEM/EDS-analyyysien perusteella runsaasti piitä ja rautaa sekä pieniä määriä alumiinia ja kalsiumia, ja syöpymän pohjalla oli klooria ja rikkiä. Pinnalta raaputettua sakkaa analysoitiin myös röntgendiffraktometrillä, ja sakassa todettiin vain kuparisulfaattia. Tutkimusselostuksen mukaan putken vaurioitumisen syynä on putken sisäpinnalle muodostunut piipitoinen kerros, jonka alla korrosio on mahdollisesti alkanut nk. rakokorrosiona ja jatkunut kloridin kiihdyttämänä pistekorrosiona. Piyhdisteet ovat mahdollisesti estäneet normaalin passiivikerroksen muodostumista putkiston käyttöönoton yhteydessä. Rakokorrosiolla tarkoitetaan paikalliskorrosiomuotoa, joka tapahtuu esimerkiksi ahtaissa raoissa, joihin liuos pääsee tunkeutumaan, mutta joissa se ei pääse vaihtumaan samalla tavalla kuin vapailla pinnoilla (Korroosiokäsikirja 2004). Syntyneiden happipitoisuuserojen vaikutuksesta happiköyhempi alue raossa toimii anodina ja siis syöpyy. Vastaavaa korrosiota tapahtuu metallipinnalla olevien kiinteiden partikkeleiden tai pinnalle muodostuneiden kiinteiden lika- tai korrosiotuotesaostumien alla.

Vesi-Instituutti WANDERin kyseisestä kohteesta saamien vesianalyyysitietojen mukaan vedessä oli paljon sulfaattia ja alkaliteetti oli matala. Veden laadun perusteella kyseessä olisi voinut olla tyyppin 2 pistekorrosio, mutta syöpymien puolipallomainen muoto ei vastannut tätä. Käyttöönotto-olosuhteista ei ollut käytettävissä tietoja.

Salmisen diplomityössä (2017) tutkittiin kuparin passiivikerroksen sekä mahdollisten silikaattikerrostumien muodostumista laboratorikokeilla kiertovesijärjestelmässä kahden eri pohjavesilaitoksen vedellä, joiden on todettu aiheuttaneen pistekorrosiota. Käsittelemättömän pohjaveden pH-arvo oli 7 eli suosituksia matalampi ja myös syövyttävyysindeksin arvo oli suositusta matalampi, mutta muuten testivedet täyttivät Valviran silloin voimassa olleen oppaan (2016) suositukset syöpymisen vähentämiseksi. Kaikissa vesissä bikarbonaatti-sulfaattisuuhde oli yli yksi eli kupariputkille annettujen suositusten mukainen. Testivesien laskennallinen silikaattipitoisuus oli 9–14 mg/l (SiO<sub>2</sub>). Kupariputket olivat standardin SFS-EN 1057 mukaisia. Ennen kokeita putkille tehtiin rakentamismääräysten mukainen huuhtelu (Ympäristöministeriö 2007). Tutkimuksessa kierrätettiin lämminvesivaraajalla lämpötilaan 58 °C lämmitettyä vettä koeputkistossa jatkuvana virtauksena (0,5 m/s), ja vesi vaihdettiin kahden viikon välein.

Käsittelemättömässä pohjavedessä kupariputkien pinnalle ei 3,5 kuukauden koeaikana muodostunut suojaavaa passiivikalvoa (oksidikerrosta) ja putken pinnalla oli tapahtunut lievää yleistä syöpymää. Käsitellyissä vesissä putkien pinnoille muodostui saostumakerrostumaa, jonka alle ei kuitenkaan koeajan kuluessa muodostunut kunnollista suojaavaa oksidikerrosta. Pinnan saostumakerros oli hauras

ja halkeileva, joten sen irtoillessa paljastuvalla kuparipinnalla todettiin olevan pistekorroosion käynnistymisen riski. Vedenkäsittely (pH:n, alkaliteetin ja kovuuden nosto) näytti vähentävän kuparin yleistä korroosiota. Putkien pinnoille ei kuitenkaan suoritettua testissä muodostunut silikaattikalvoa, eivätkä pinnoilla todetut silikaattipitoisuudet olleet yhtä suuria kuin VTT Expert Services Oy:n tutkimissa vaurioituneissa putkissa aiemmin todetut pitoisuudet. Vaikka testivesien alumiinipitoisuudet olivat alhaiset (5–8 µg/l) ja rautapitoisuudet alle havaintorajan (<15 µg/l), tutkittujen putkien pintakerrostumissa todettiin piin lisäksi alumiinia ja rautaa. (Salminen 2017)

Suojaavaa oksidikerrosta ei siis muodostunut suositusten mukaisissa hyvälaatuisissa vesissä 3,5 kuukauden tutkimusaikana. Tulosten soveltamista käytäntöön heikentää se, että koemenettelyssä käytetty jatkuva virtaus ei vastaa tavanomaista kiinteistön käyttövesijärjestelmän käyttöprofiilia, jossa vesi seisoo putkissa suurimman osan ajasta ja virtausajat ovat useimmiten suhteellisen lyhyitä. Tosin kiertojohdoissa virtausta on enemmän. Kiertoveden happipitoisuutta ei ole raportoitu, mutta veden happipitoisuus vaikuttaa oleellisesti korroosioreaktioihin. Toinen tulosten sovellettavuutta heikentävä tekijä on se, että saman veden kiertäessä kaksi viikkoa sen happipitoisuus on kokeen loppuvaiheessa todennäköisesti huomattavasti pienempi kuin alkuvaiheessa hapen sitoutuessa korroosiotuotteisiin. Happipitoisuus laskee toki jonkin verran myös todellisissa käyttöolosuhteissa veden seisossa putkissa esimerkiksi yön yli. Myös muiden reaktioihin osallistuvien aineiden pitoisuudet pienenevät kiertojaksojen aikana. Lisäksi putkesta liukenevat aineet vaikuttavat veden laatuun.

## 5.2.2 Muualla tehdyt selvitykset

Myös Saksassa on raportoitu kupariputkien pistesyöpymistapauksia, joita ei ole voitu selittää perinteisillä pistekorroosiotyypeillä. Aiemmin vaurioita tapahtui lähinnä kovissa, kovajuotetuissa tai taivutusta varten kuumennetuissa kupariputkissa tyyppin 1 pistekorroosiona. Vaurioiden esitettiin johtuneen kovajuottamisen yhteydessä syntyneiden huokoisten hapettumien johdosta eli kyseessä oli asennusvirhe. Myös materiaalivirheitä on esitetty syyksi. Vesilaitteistojen kupariputkien kovajuottaminen ei ole ollut Saksassa sallittua vuodesta 1996 lähtien. Vuoden 2005 jälkeen vaurioita on esiintynyt puolikovissa putkissa sekä kylmässä että lämpimässä vedessä jo muutaman (alle viiden) käyttövuoden jälkeen. Pistekorroosion syitä ei ole pystytty selvittämään (Becker ym. 2015). Suomessa tyyppi 1:n pistekorroosiotapauksia on ollut vähän, eikä niiden ole havaittu esiintyvän erityisesti liitosten läheisyydessä, joten kovajuottamisen kieltämiseen ei ole ollut aihetta (Määttä & Kaunisto 1997).

Eräissä lämpimän veden kiertojohtojen pistekorroosiotapausten tutkimuksissa todettiin, että vaurioituneiden putkien sisäpinnan kerrostumat olivat epätasaisia ja ne sisälsivät kuparioksidin lisäksi amorfisia silikaattiyhdisteitä, mahdollisesti kuparisilikaattia (Becker 2006). Silikaatin alla oli pistesyöpymiä, joissa oli sulfaattia ja kloridia. Vesi ei analyysitietojen perusteella ollut tyyppin 2 pistekorroosiota aiheuttavaa. Veden silikaattipitoisuus oli noin 10 mg/l (SiO<sub>2</sub>). Beckerin mukaan korkea lämpötila ja turbulenttisen virtauksen aiheuttama hapensaannin lisäys lisäävät kiertojohtojen korroosioriskiä. Kupariputkien sisäpinnoilla todettiin erilaisia pintavirheitä kuten naarmuja, jotka ovat voineet olla syöpymien alkukohtia. Selvitysten perusteella todettiin tarvetta perusteellisempiin tutkimuksiin ja annettiin suositus laskea lämpimän veden lämpötila noin 55°C:seen. Lämpötilan laskemisen on kuitenkin pelätty lisäävän legionella-bakteerin esiintymisen riskiä. Eräessä kohteessa lämminvesijärjestelmään asennettiin UV-desinfiointi ennen lämpötilan laskemista. Kuukausittain otetuissa vesinäytteissä ei kuitenkaan legionella-bakteeria havaittu, ja näytteenottoa tehtiin sittemmin puolivuositain (Hagen 2017).

Becker ja Jentsch (2017) arvioivat kupariputkien pistekorroosiota aiheuttaneita vesiä useilla perinteisillä menetelmillä kuten Luceyn monogrammi, Dieglen ja Berryn tilastollinen analyysi, Billianin ja Drapierin päättelypuu ja Wellrabin kaava. Luceyn monogrammi kehitettiin 1960-luvulla Englannissa. Pistekorroosioriskiä aiheuttavat matala pH, korkeat sulfaatti- ja natriumpitoisuudet sekä matala

nitraattipitoisuus. Dieglen ja Berryn tilastollinen analyysi perustuu 1980-luvulla Englannin ja Yhdysvaltojen vesien pohjalta tehtyyn tietokonemalliin, jonka mukaan pistekorrosioriskiä aiheuttavan veden happipitoisuus on  $>2,5$  mg/l, pH  $<7,7$  ja alkaliteetti  $<5$  mmol/l. 1980-luvulta peräisin olevan Billianin ja Drapierin päättelypuun mukaan pistekorrosioriskiä aiheuttavassa vedessä sulfaattipitoisuuden suhde kloridipitoisuuteen on  $>2$ , happea on  $>5$  mg/l ja pH on  $6,8-7,5$ . Lisäksi mm. natriumin ja nitraatin suhde on  $>1$  ja nitraattia on  $<50$  mg/l. Wellrab kehitti pistekorrosioriskiä kuvaavan kaavansa 1980-luvulla mittavan vesianalyysi- ja vauriotapausaineiston perusteella. Wellrabin kaavassa käytetään maa-alkalien ja bikarbonaatin pitoisuuksien suhdetta. Suhteen ollessa optimialueella pistekorrosioriskiä ei ole, mutta optimialueen ulkopuolella riski on olemassa.

Beckerin ja Jentzschin (2017) käyttämät arviointimenetelmät eivät antaneet selkeitä tuloksia, eikä kuparin pistekorrosion kannalta syövyttävän veden laatua voitu määrittellä käytetyillä menetelmillä. Pistesyöpymisen todettiin olevan mahdollista myös em. menetelmillä hyvälaatuisiksi arvioidussa vedessä. Silikaatti tai piiyhdisteet eivät olleet tarkasteltujen vedenlaatumuuttujien joukossa.

Beckerin ja Jentzschin (2017) mukaan pistekorrosion ja sen syiden osalta tulisi tarkastella erikseen ydintymisvaihetta eli syöpymän syntyä, aktivoitumista eli syöpymien kasvua ja uudelleenpassivoitumista eli syöpymien kasvun pysähtymistä. Jo ydintyneiden pistesyöpymien uudelleenpassivoitumisessa veden laadulla näyttää olevan ratkaiseva merkitys. Tätä pidettiin todennäköisenä syynä putkien kestävyyseroihin eri paikkakunnilla.

Becker (2017) on selvittänyt veden laadun vaikutusta kupariputkien pistekorrosioon myös tutkimuksessa, jossa oli mukana 200 juomavettä. Niistä puolet olivat alueilta, joilla kuparin ennen aikaista korroosiota oli havaittu ja puolet referenssi kohteita, joissa ei ollut tällaisia havaintoja. Beckerin arvioinnin perusteella yhteyttä veden laadun ja pistekorrosion todennäköisyyden välillä ei todettu.

Pistekorrosion ydintymiseen vaikuttavana tekijänä on myös tarkasteltu puolikovien kupariputkien sisäpinnan laatua (Becker 2017). Uusia putkia verrattiin asentajilta saatuihin vanhoihin käyttämättömiin putkiin. Uusien putkien sisäpinnoilla todettiin valmistuksen jäljiltä samankaltaisia heterogeenisiä oksidikerroksia kuin kovajuottamisessa muodostuu. Oksidikerroksissa oli mikrovirheitä kuten pieniä säröjä, avonaisia raerajoja ja epätasaisuuksia, mutta kriittistä mikrovirheidä kokoa tai esiintymistiheyttä ei tunneta. Tulppaamattomien putkien sisälle voi varastoinnin ja kuljetuksen aikana päästä epäpuhtauksia, jotka voivat myös aiheuttaa korroosion käynnistymistä käyttöönoton jälkeen. Näin syntyneiden syöpymänalkujen aktivoituminen eli kasvaminen riippuu käyttöolosuhteista, ja haitallista on mm. veden seisominen putkissa pitkään ennen varsinaisen käytön alkamista.

Feserin mukaan pistekorrosion alkamisen voivat aiheuttaa veden laatu (sulfaatti-kloridi-suhde ja pH:n puskurikyky), silikaattikerrosten muodostuminen ja puolikovien kupariputkien sisäpinnan oksidikerrosten heterogeeninen rakenne valmistuksen jälkeen (Anon 2017a). Erilaisissa vesissä tehdyt tutkimukset ovat osoittaneet, että silikaattikerrokset voivat aiheuttaa esioksidoiduissa kupariputkissa syöpymien ydintymistä ja pistekorrosiota (Anon 2017b). Silikaattipitoisuudet vedessä ovat olleet normaaleja, eikä silikaattikerrosten muodostumismekanismia ole pystytty selittämään. Feserin mukaan mikrobitoinnilla voi olla vaikutusta samoin kuin käyttöönotto- ja käyttöolosuhteilla, erityisesti veden seisomisella, kun oksidikerrosten muodostumiselle tärkeän hapen pitoisuus vähenee.

Muissa maissa tehtyjen korroosiotutkimusten tuloksia arvioitaessa on otettava huomioon se, että raakaveden ja siitä valmistetun juomaveden laatu voi olla merkittävästi erilainen Suomen vesiin verrattuna.

## 6 Veden laatutekijöiden vaikutus kuparin korroosioon

Seuraavassa esitetään joidenkin oleellisten vedenlaatumuuttujien vaikutuksia kupariputkien pistekorroosion. Veden pH-arvoa ei tässä kappaleessa käsitellä erikseen, sillä sitä on käsitelty jo yleisen syöpmisen sekä pistekorroosiotyyppien kohdalla. Alkaliteettia eli veden puskurikykyä ja hiilidioksidia on sen sijaan kuvattu tarkemmin, sillä ne vaikuttavat monin eri tavoin veden syövyttävyyteen. Haitallisten kloori- ja rikkiyhdisteiden vaikutuksia kuparin pistekorroosioon on tutkittu suhteellisen paljon, mutta tuloksiin vaikuttavat aina myös käytetyt pitoisuudet, veden muu laatu sekä tutkimuksen kesto-aika, lämpötila ja virtausolosuhteet. Tutkimustuloksia yksittäisen vedenlaatumuuttujan vaikutuksista ei siis aina voida soveltaa käytännön tilanteisiin Suomessa.

Tähän kappaleeseen on myös koottu kirjallisuustietoa silikaateista vesiympäristöissä, niiden saostumisesta pinnoille sekä mahdollisista vaikutuksista korroosioon.

### 6.1 Alkaliteetti

Alkaliteetti kuvaa veden puskurikapasiteettia, mikä tarkoittaa vesiliuoksen emästen kykyä neutraloida siihen lisätyt hapot. Veden alkaliteetti muodostuu veden sisältämistä bikarbonaatti-, karbonaatti- ja hydroksidi-ionikonsentraatioista. Veden tavallisesti sisältämään alkaliteettiin eniten vaikuttava emäsyhdiste on bikarbonaatti-ioni. Vesiliuoksen pH:sta riippuen myös karbonaatti-ioni ja hydroksidi-ioni-pitoisuudet vaikuttavat mitattuun alkaliteettiin. Alkaliteetti ilmaistaan yksikkönä mmol/l tai mg/l ( $\text{HCO}_3^-$ ). Alkaliteetilla ja bikarbonaatti-ioni-pitoisuudella on pH:n lisäksi merkitystä veden korroosio-ominaisuuksien arvioinnissa. Emäksisissä liuoksissa korroosio hidastuu. Kuparin yleistä korroosiota tapahtuu pehmeissä, happamissa ja etenkin hiilidioksidipitoisissa vesissä. Alkaliteetin lisääminen hidastaa metallien korroosiota vesiliuoksissa pinnoille muodostuvien suojaavien kerrostumien ansiosta.

Veden kovuussuolat ovat peräisin maa- ja kallioperän kalsium- ja magnesiummineraaleista. Suomessa kallioperä on suureksi osaksi liukenematonta graniittia, joten kovuussuolojen määrä on pieni verrattuna vaikkapa Keski-Euroopan kalkkikivipitoisiin maaperiin.

Kupariputkissa suojaavien kerrostumien muodostumisen edellytys on, että vesi on lähellä kalkkihiilidioksiditasapainoa ja että vedessä on riittävästi happea. Karbonaattisysteemiä ja kalkkihiilidioksiditasapainotilaa voidaan kuvata matemaattisesti sen osareaktioiden summana. Tasapainossa olevien ionien ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) keskinäiset suhteet muuttuvat heti, kun veden lämpötila muuttuu tai jonkin osatekijän pitoisuutta muutetaan. Hiilidioksidi voi pH-arvosta riippuen esiintyä joko vapaana hiilihappona, bikarbonaattina tai karbonaattina. Neutraalialueella se on suurimmaksi osaksi bikarbonaattina, happamissa oloissa vapaana hiilihappona ja alkalisessa vedessä karbonaattina. Jos vedessä on vapaata hiilidioksidia enemmän kuin kalkkihiilidioksiditasapaino edellyttää, vesi on syövyttävää.

Alkaliteetille, tai vaihtoehtoisesti bikarbonaattipitoisuudelle, on esitetty raja-arvoja, joiden alapuolella korroosioriski on suuri. Mattsson (1990) esitti bikarbonaattipitoisuudelle alarajaksi 70 mg/l. Tanskalaisten suositus alarajaksi oli vastaavasti 100 mg/l (Fortenay ym. 2005). Talusvesiasetuksen soveltamisoppaassa raja-arvoksi esitetään 0,6 mmol/l (Valvira 2018), joka vastaa bikarbonaatti-ioni-pitoisuutta 37 mg/l. Suomalaisissa talusvesissä alkaliteettiarvot ovat verraten matalat. Vesi-Instituutin selvityksen mukaan alkaliteetin mediaaniarvot suomalaisissa talusvesissä olivat 0,2–1,8 mmol/l (12–110 mg/l  $\text{HCO}_3^-$ ). Mediaaniarvot olivat pienissä vesilaitoksissa matalimmat (0,2–0,7 mmol/l eli 12–43 mg/l  $\text{HCO}_3^-$ ) ja muissa vesilaitoksissa korkeammat eli 0,7–1,3 mmol/l (43–80 mg/l  $\text{HCO}_3^-$ ). Mediaaniarvot olivat korkeimmillaan (1,8 mmol/l eli 110 mg/l  $\text{HCO}_3^-$ ) porakaivovesissä. (Ahonen ym. 2008)

## 6.2 Hiilidioksidi

Kun vedessä olevaa bikarbonaattia vastaa tietty määrä vapaata hiilidioksidia, vesi on kalkkihiilitasapainossa. Veden kokonaishiilidioksidipitoisuus koostuu vapaasta hiilidioksidista ja sidotusta hiilidioksidista. Vapaan ja sidotun hiilidioksidin suhteelliset osuudet riippuvat veden pH-arvosta. Sidotulla hiilidioksidilla tarkoitetaan veden sisältämän bikarbonaatin ja karbonaatin kokonaismäärää. Vapaa hiilidioksidi taas koostuu suojatusta ja aggressiivisesta hiilidioksidista. Pehmeissä vesissä suojatun hiilihapon (kalsiumkarbonaatin ja hiilidioksidin tasapainoon kuuluva hiilidioksidi) määrä on erittäin pieni, ja tällöin lähes koko hiilidioksidimäärä on aggressiivista. Jos hiilidioksidia on vedessä enemmän kuin kalkkihiilitasapainon edellyttämä määrä, vesi on syövyttävää. Koska Suomen pohjavedet ovat yleensä hyvin pehmeitä, pienikin määrä vapaata hiilidioksidia vaikuttaa veden syövyttävyyteen. (Letterman 1999, Vesi- ja viemärlaitosyhdistys VVY 2002, Suomen rakennusinsinöörien liitto RIL 2003)

## 6.3 Kloridi

Klorideja pidetään kriittisenä aineena kuparin korroosion ja erityisesti pistekorroosion käynnistymiselle. Pienikokoisena anionina kloridi tunkeutuu helposti saostumiin ja muodostaa kuparikomplekseja. Kloridin on todettu käynnistäneen pistekorroosiota vedessä, jonka pH oli 9 ja kloridipitoisuus 14–38 mg/l (Lytle & Schock 2008). Samoissa tutkimuksissa pistekorroosiota tapahtui pH:ssa 8 vain edellä mainittua korkeammilla kloridipitoisuuksilla, mutta pistekorroosiota ei tapahtunut veden pH:n ollessa alle 7. Sulfaatti ei osallistunut pistekorroosion ydintymiseen, mutta se vaikutti korroosiotuotteiden koostumukseen.

Kloridin rooli ei kuitenkaan ole aivan selvä, ja kirjallisuudessa esitetään myös toisenlaisia käsityksiä kloridin vaikutuksista kuparin korroosioon. Vaikka kloridin välitön vaikutus on haitallinen, ajan myötä kloridi estää kuparin pistekorroosiota passivoimalla pintaa ja pienentämällä korroosiovirtaa (Edwards ym. 1994c). Kloridilla saattaa siis olla erilainen vaikutus lyhyellä ja pitkällä aikavälillä. Edwardsin kokeissa jopa käytössä olleet kuparipinnat passivoituivat kloridin läsnä ollessa, kun pH oli vähintään 7. Kokeet tehtiin ionivaihdetussa vedessä ilman muita anioneja.

## 6.4 Kloori

Desinfiointiin käytettyjen kloorikemikaalien vaikutusta korroosioon on tutkittu suhteellisen laajasti. Kuparin korroosio voi kiihtyä tai heiketä vapaan kloorin vaikutuksesta eri pH-arvoilla. Matalissa pH-arvoissa kuparin liukeneminen kloorin vaikutuksesta on voimakkainta. (AWWA 2017)

Sarver ja Edwards (2012) tutkivat kokeellisesti vapaan kloorin ja luonnollisten sekä fosfaatti/silikaatti-inhibiittien vaikutusta kuparin pistekorroosioon aggressiivisessa vedessä, joka pH oli korkea (9,2) ja alkaliteetti matala. Vapaan kloorin määrän pieneneminen hidastaa pistesyöpymien ydintymistä, mutta jatkuvassa virtauksessa syöpymiä voi muodostua jo klooripitoisuuden ollessa 0,4 mg/l. Alkaliteetilla ei näyttäisi olevan vaikutusta syöpymien ydintymiseen, mutta kylläkin niiden kasvuun. Korkea alkaliteetti (150 mg/l CaCO<sub>3</sub>) näyttää hidastavan syöpymien kasvua, kun taas matala (34 mg/l CaCO<sub>3</sub>) kiihdyttää kasvua. Alkaliteetin nostaminen siis voi hidastaa syöpymien kasvua, mutta korkeakaan alkaliteetti ei täysin estä pistesyöpymistä vedessä, jonka klooripitoisuus ja pH ovat korkeat.

Kloorikemikaaleilla tehtävän desinfioinnin vaikutusta kuparin korroosioon lämpimässä vedessä (50 ja 70 °C) on tutkittu upotuskokeilla ja kiertovesijärjestelmässä (Castillo Montes ym. 2014). Upotuskokeissa staattisissa oloissa kloorikemikaalin lisääminen ei muuttanut korroosiomekanismia, mutta kiihdytti yleistä syöpymistä. Sen sijaan kiertovesijärjestelmässä lämpötila vaikutti muodostuvien korroosiotuotteiden tyyppiin, kun kloorikemikaalia oli 25 ppm NaClO ja koeaika 8 viikkoa. Lämpötilassa

50°C kuparipinnalle muodostui malakiittia ja pinnalla tapahtui pistekorroosiota, kun taas 70°C:ssa muodostui kupriittia ja tenoriittia, ja pinnalla tapahtui yleistä syöpymistä. Malakiitin puuttuminen korkeissa lämpötiloissa johtui CO<sub>2</sub>-kaasun liukoisuuden laskusta lämpötilan noustessa, jolloin malakiitin muodostuminen vaikeutui. Kloori toimi siis lisähapettimena ja kiihdytti korroosiota ja kupriitin muuttumista Cu<sup>2+</sup>-yhdisteiksi ja siis malakiitin ja/tai tenoriitin saostumista. Tulosten mukaan 25 ppm NaClO<sub>2</sub>:ta sisältänyt liuos oli syövyttävämpi lämpötilassa 50°C kuin lämpötilassa 70°C. On ilmeisesti olemassa jokin kynnyspitoisuus, jonka jälkeen kloorikemikaali alkaa aiheuttaa kuparin pistekorroosiota lämpimässä vedessä. Pistekorroosion käynnistymiseen vaikuttavat kuitenkin myös veden muu laatu kuten pH ja virtausolosuhteet.

Vedessä oleva vapaa kloori voi reagoida kuparipinnalla olevan kuparihydroksidin kanssa, jolloin kloori muuttuu kloridiksi ja kuparihydroksidi tenoriitiksi. Tämän reaktion seurauksena vapaan kloorin pitoisuus voi vähentyä kiinteistön putkissa. Veden silikaatti, ortofosfaatti ja pH vaikuttavat reaktioon. Tutkimuksessa silikaatti hidasti kuparihydroksidin muuttumista tenoriitiksi ja kloorin vähentymistä. (Nguyen ym. 2011)

Vaikka alumiinilla ei ole todettu suoraa korrelaatiota kuparin korroosioon, alumiinilla ja kloorilla on todettu olevan synergisiä vaikutuksia kuparin paikalliskorroosion alkamiseen ja kiihtymiseen (Rushing & Edwards 2004). Kokeissa käytettiin tosin huomattavan korkeita kloori- ja alumiinipitoisuuksia (Cl<sub>2</sub>: 1–10 mg/l; Al: 1–30 mg/l). Virtausnopeuden on todettu katalysoivan alumiinin aiheuttamaa kuparin pistekorroosiota klooripitoisessa vedessä pH:n ollessa korkea. Nguyen on (2005) osoittanut, että tätä pistekorroosiota ei tapahdu, jos veden virtausnopeus on pieni.

Virtausnopeuden lisäksi veden käyttöprofiili eli virtausjaksojen toistuminen ja kesto vaikuttavat korroosioon. Marshall (2004) tutki virtausjaksojen pituuden vaikutusta kuparin pistekorroosioon klooripitoisessa ja alumiinia sisältävässä vedessä. Pistekorroosio kiihtyi virtausajan pidentyessä, ja jatkuvalla virtauksella oli voimakkain vaikutus. Pistekorroosiota ei todettu ollenkaan putkissa, joissa oli samanlaista vettä, mutta virtausta korkeintaan 5 minuutin ajan päivittäin. Pistesyöpyminen alkoi, kun virtausta oli vähintään 40 minuuttia päivässä, ja ilmiö voimistui edelleen virtausjakson pidentyessä. Virtausnopeudella on myös vaikutusta. Hitaampi virtaus (0,6 m/s) johti pistekorroosioon, mutta nopeampi (2,1 m/s) ei johtanut. On huomattava, että virtausolosuhteiden vaikutus pistekorroosion ydintymiseen riippuu veden laadusta. Vapaata klooria ja alumiinia sisältävässä vedessä pistekorroosio on todennäköisempää jatkuvasti virtaavassa vedessä, jossa hapettimena toimivaa klooria on koko ajan läsnä. Suomessa kupariputkille käytetty mitoitusvirtausnopeus jatkuvalla virtauksella on 0,5 m/s ja suurin sallittu 1 m/s (Vesi- ja viemärlaitteistot -opas 2019).

## 6.5 Orgaaninen aines

Veden sisältämän orgaanisen aineksen on raportoitu lisäävän kuparin liukoisuutta muodostamalla liukoisia kompleksiyhdisteitä kuparin kanssa ja vaikuttamalla suojakerrosten muodostumiseen (AWWA 2017, Edwards & Sprague 2001). Orgaanisen aineksen on todettu myös heikentävän ortofosfaattien tehokkuutta kuparin korroosion estämisessä pehmeässä vedessä (Li ym. 2004). Toisaalta orgaanisen aineksen on esitetty estävän kuparin pistekorroosiota (Edwards & Sprague 2001, Sarver & Edwards 2012).

Sparr ja Taxén (2013) tutkivat orgaanisen aineksen vaikutusta kuparin liukenemiseen ja suojakerrosten muodostumiseen standardin SFS-EN 15664-1 mukaisella laboratoriokokeella, jossa veden juokutus- ja seisotusjaksot simuloivat kiinteistöjen vesijohtojen todellista käyttöä. Koeajat olivat 26–104 viikkoa, ja vesinäytteitä otettiin säännöllisesti 4 ja 8 tunnin seisotusajan jälkeen. Vesi oli Tukholman juomavettä, joka pH oli 8,4, bikarbonaattipitoisuus 81 mg/l, sulfaattipitoisuus 43 mg/l ja piipitoisuus <0,5 mg/l. TOC-pitoisuus oli 4–4,5 mg/l. Osassa kokeita käytettiin vettä, josta orgaanista ainesta oli poistettu



aktiivihiihluodatuksella. Tulokset osoittivat, että matala TOC-pitoisuus aiheutti kuparin liukenemisen voimistumista kokeen alkuvaiheessa. 25 viikon jälkeen kuparin liukeneminen väheni, eikä TOC-pitoisuudella ollut enää vaikutusta liukenemiseen. Tutkijat totesivat kuitenkin, että suodatus vaikutti myös veden happipitoisuuteen, joka olikin matala ensimmäisten 15 viikon aikana, kunnes suodatin vaihdettiin. TOC hidastaa suojaavan oksidikerroksen muodostumista, mutta suojakerrosten muodostuminen on viikkoja kestävä prosessi myös pienillä TOC-pitoisuuksilla. Normaalissa Tukholman vedessä putkien sisäpinnoille muodostui tummia, jopa mustia kerrostumia, kun taas suodatetussa vedessä sisäpinnoilla oli runsaita vihreitä kerrostumia. Tummat kerrostumat sisälsivät pääasiassa kupriittia ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) ja lisäksi mahdollisesti jotain ei-kiteistä muuta oksidia, kun taas vihreissä kerrostumissa oli kupriittia ja malakiittia.

## 6.6 Sulfaatti

Sulfaattia pidetään yhtenä aggressiivisimmista anioneista kuparille ja se liitetään tyyppi 1:n ja 2:n pistekorrosioon. Talousveden sulfaatti on tyyppillisesti peräisin joko raakaveden maaperästä liuenneista epäorgaanisista yhdisteistä ja/tai vedenkäsittelyssä käytetyistä koagulanteista ja niiden apuaineista. Edwardsin (ym. 1994b) tutkimuksissa 100 mg/l:n sulfaattipitoisuus aiheutti korroosionopeuden lisääntymisen ajan myötä.

Sulfaatti muodostaa brokantiittikalvon [ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$ ], jonka oletetaan edistävän pistekorrosiota. Brokantiitin muodostuminen riippuu sulfaattipitoisuuden lisäksi veden bikarbonaattipitoisuudesta ja pH:sta. Brokantiitin liukoisuus kasvaa, kun pH on yli 7,4, joten brokantiittikalvoja ei esiintyne veden pH-arvon ollessa korkea. Näin ollen brokantiitin aiheuttamaa pistekorrosiota ei tapahtune alkalisessa vedessä, vaikka sulfaattia olisi paljon. Kuparin muunlaista korrosiota voi silti tapahtua. Matalammilla pH-arvoilla (pH <7,4) voi muodostua myös malakiittia, jos bikarbonaattia on riittävästi. Siis jos pH-arvo on matala ja sulfaatti-bikarbonaattisuhde on korkea, muodostuu brokantiittia. Jos taas pH-arvo on matala ja bikarbonaattia on paljon suhteessa sulfaattiin, muodostuu suojaavaa malakiittia (Edwards ym. 1994a).

Lämpötila vaikuttaa oleellisesti sekä brokantiitin että malakiitin stabiilisuuteen. Brokantiitin stabiilisuus kasvaa lämpötilan noustessa, ja korkeissa lämpötiloissa brokantiitti on stabiilimpi kuin malakiitti (Edwards ym. 1994a). Näin siis lämminvesijohdoissa ja kiertojohdoissa brokantiitin esiintyminen on todennäköistä ja pistekorrosio mahdollista erityisesti, kun vedessä on sulfaattia enemmän kuin bikarbonaattia. Kylmässä vedessä brokantiitin muodostumista suosivat korkea sulfaatti-bikarbonaattisuhde sekä korkea sulfaatti-kloridisuhde (Farooqi 2006). Sulfaatti on siis kuparille aggressiivisempi kuin kloridi, mutta myös yhdisteiden suhteelliset pitoisuudet vaikuttavat korroosioreaktioihin (Becker & Jentsch 2017).

Lytle ja Nadagouda (2010) tutkivat kuparisia vesijohtoputkia noin 5 vuoden käytön jälkeen. Vuotoja esiintyi lähinnä kylmävesijohdoissa. Pohjavesilaitoksen toimittaman veden pH oli 8,8, sulfaattipitoisuus 120 mg/l ja kloridipitoisuus noin 64 mg/l. Vesi oli keskikovaa (180 mg/l  $\text{CaCO}_3$ ), sen alkaliteetti oli 39 mg/l  $\text{CaCO}_3$  ja epäorgaanisten hiiliyhdisteiden pitoisuus oli matala (TIC 8,8 mg/l C). Kylmävesijohtojen sisäpinnalla oli vaaleata kerrostumaa ( $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CO}_3$ ). Pistesyöpymien pohjalta löytyi klooria (todennäköisesti kloridina) ja muualta syöpymän korroosiotuotteista kuparin sulfaatteja (brokantiitti, posnakiitti). Alumiinia ja piitä oli epätasaisesti sisäpinnalla. Tutkituissa tapauksissa pistekorrosiotyyppiä määritettiin tyyppi 3. Ideaalitapauksessa kuparin liukenemista uusista putkista kontrolloi metastabiili ja suhteellisen liukoinen kuparihydroksidi. Ajan myötä se muuttuu stabiilimmaksi ja vähemmän liukoiseksi malakiitiksi (jos pH matala) tai tenoriitiksi (jos pH korkea). Lämpötila vaikuttaa passivoitumisen nopeuteen. Tutkituissa putkissa tenoriittia oli vain lämminvesijohdoissa, joissa ei ollut puhkisyöpymiä. Tutkijat totesivat, että suojaavan ja tasaisesti peittävän tenoriittikerroksen muodostuminen putkien sisäpinnoille on erittäin tärkeää pistekorrosion estämiseksi.

Kloridin ja sulfaatin on todettu joissakin tapauksissa vaikuttavan eri tavoin lyijyn liukenemiseen messingistä. Kloridi lisää lyijyn liukenemistä, mutta sulfaatti vähentää sitä. Muutokset vedenkäsittelyssä, esimerkiksi siirtyminen alumiinisulfaatista ferrikloridiin voi siis muuttaa myös metallien liukenemistä merkittävästi. (AWWA 2017)

## 6.7 Sulfidi

Myös sulfidit voivat merkittävästi lisätä korroosionopeutta ja kupariputkien pistekorroosioriskiä. Sulfidialtistuksen vaikutus jatkuu vielä senkin jälkeen, kun sulfidi on poistettu vedestä. Sulfidi voi olla myös osoitus mikrobiologisesta korroosiotesta (SRB, Sulfate-Reducing Bacteria). (AWWA 2017)

## 6.8 Silikaatit

### 6.8.1 Piiyhdisteet

Pii on alkuaineiden jaksollisen järjestelmän hiilir ryhmään kuuluva epämetalli, joka esiintyy luonnossa hapetusluvulla +4. Luonnon mineraaleissa se esiintyy negatiivisesti varautuneena yhdisteenä  $\text{SiO}_4^{4-}$ , jonka jokainen happiatomi pystyy sitomaan positiivisesti varautuneita metalli-ioneja (kationeja). Negatiivinen varaustila edesauttaa siis kationien sitoutumista rakenteeseen. Kationien laatu vaikuttaa sitoutumiseen sitä enemmän mitä laimeampaa neste on. Kationien sitoutumislujuus ja saostumiskyky lisääntyvät varauksen kasvaessa:  $\text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ .

Piiyhdisteiden terminologia on melko sekavaa. Piin ja hapen yhdiste on piidioksidi ( $\text{SiO}_2$ ), jota kutsutaan myös silikaksi tai silikaatiksi. Piidioksidi on toisaalta myös erilaisten piiyhdisteiden yleisnimitys. Veteen liuenneet piidioksidi muodostaa piihappoa tai piihydroksidia eli ortopiihappoa ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) tai metapiihappoa ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ). Piin, hapen ja metallin/metallien muodostamaa kemiallista yhdistettä kutsutaan silikaatiksi. Silikaateiksi kutsutaan myös piihappojen suoloja ja joskus myös itse piihappoja. Vesianalyseissä piihapon ja muiden piiyhdisteiden pitoisuus määritetään niiden olomuodosta riippumatta yleensä liukoisena piidioksidina ( $\text{SiO}_2$ ).

Suomen pohja- ja kaivovesissä silikaattia esiintyy yleisesti noin 10–20 mg/l ( $\text{SiO}_2$ ). Pitoisuudet vaihtelevat maaperätyypin mukaan. Silikaatin pitoisuudet ovat pienempiä hiekka-alueiden pohjavedessä verrattuna moreenialueiden pohjavesiin, joissa veden viipymä on pidempi. Kauan maaperässä viipyneessä pohjavedessä on siis keskimääräistä suuremmat  $\text{SiO}_2$ -pitoisuudet. Pitoisuudet eivät ole välttämättä vakiintuneita edes samassa kohteessa, sillä myös sääolosuhteet, erityisesti sulamisvesien ja syyssateiden voimakkuus vaikuttavat. Pohjaveden silikaattipitoisuudet ovatkin pienimmillään sulamisvesien ja syyssateiden aikaan. (Backman ym. 1999, Lahermo ym. 2002)

Silikaatin esiintymismuotoja raakavedessä ja edelleen talousvedessä erilaisina yhdisteinä ei tunneta. Silikaatti voi olla vedessä liuenneena (reaktiivisena), kolloidina tai partikkeleina. Yhdisteiden liukoisuus ja esiintymismuoto vedessä riippuvat lähtömineraalien tyypistä ja koostumuksesta, ja esiintymismuodot voivat olla erilaiset pinta- ja pohjavedessä. Pohjavedessä piiyhdisteiden esitetään olevan pääasiassa liuenneena (reaktiivisena) monopiihappona eli piihydroksidina, mutta myös kolloidisia yhdisteitä esiintyy. Piiyhdisteet voivat muodostaa kolloideja sekä orgaanisten että epäorgaanisten yhdisteiden kanssa. Orgaaniset hapot tehostavat piin liukenemistä mineraaleista ja sen saostumista, joten piitä on vedessä myös orgaanisina komplekseina (Lahermo ym. 2002). Pintavesissä piiyhdisteet saattavatkin olla kolloidisia tai osana orgaanisia kompleksiyhdisteitä. Piiyhdisteitä voi olla myös eräissä mikro-organismeissa, jotka voivat saostaa silikaattia vedestä.

Monomeeriset piihapot voivat polymerisoitua eli ketjuuntua polypiihapoiksi, joiden muodostamat polymeeriset silikaattikalvot saostuvat herkästi pinnoille ja muodostavat vaikeasti poistettavia kerrostumia.

Kolloidisen silikaatin muodostamat kerrostumat ovat ongelma etenkin jäähdytysvesijärjestelmissä, sillä nämä vaikeasti poistettavat kerrostumat haittaavat lämmönsiirtoa. Silikaatti-ionien polymerisoituessa ne muodostavat polymeeriketjuja, oligomeerisia rakenteita tms., ja näin muodostuva amorfinen silikaattikerros on monimutkainen monikomponenttisyndikaatti. Silikaattikerrostumien muodostumista voidaan pyrkiä estämään kemiallisesti siten, että joko silikaatti pidetään liukoisena jonkin kemikaalin avulla eli estetään sen polymerisoituminen tai sitä estetään muodostamasta suurikokoisia pintoihin helposti tarttuvia partikkeleita (dispersio). Kolloidista silikaattia esiintyy yleensä pH-arvon ollessa alle 8,5, kun taas tätä korkeammassa pH-arvoissa muodostuu esimerkiksi magnesiumsilikaattikalvoja. Veden sisältämät metalli-ionit voivat adsorboitua kolloidisten silikaattipartikkelien pinnalle ja kiihdyttää kolloidien kasvamista isommiksi partikkeleiksi ja mahdollisesti myös niiden saostumista pinnoille. Kolloidisen silikaatin partikkelikoko kasvaa esimerkiksi kalsium- ja magnesiumionipitoisuuksien ollessa hyvin korkeita, etenkin jos rautaa ja alumiinia on läsnä ja pH on korkea. (Demadis & Neofotistou 2004)

Jäähdytysvesien silikaattipitoisuudet ovat yleensä suurempia kuin juomavesien. Polymeerisiä silikaattikalvoja ei oleteta muodostuvan juomavesissä esiintyvillä pienillä silikaattipitoisuuksilla (Nyongbela & Johannsen 2015).

Silikaattia voi olla vedenkäsittelyprosesseissa kaikissa kolmessa muodossa eli reaktiivisena piidioksidina, kolloidisena piidioksidina, pienhiukkasina ja orgaanisina komplekseina. Kolloidisia piidioksidgeja ja pienhiukkasia on mahdollista poistaa vedestä suodattamalla, mutta juomavesissä silikaatit esiintyvät tyypillisesti ionisoitumattomassa muodossa ja sitä on hankala poistaa esim. ioninvaihtomenetelmällä (Salminen 2017). Silikaatin poistaminen juomavedestä on hyvin harvinaista eikä sitä tehdä Suomessa. Talousveden käsittelyn ensisijainen tavoite on kuitenkin varmistaa sen turvallisuus. Toisaalta silikaatteja voidaan käyttää koagulaation apuaineena vedenkäsittelyssä (Olin & Peterson 1937, Noyryon 2019).

## 6.8.2 Silikaatin saostuminen vedestä

Vedessä oleva piihydroksidi reagoi herkästi metallin pinnalla olevan oksidi- tai hydroksidikerroksen kanssa ja muodostaa metallipinnalle saostuman, joka voi sitten kasvaa peittävämmäksi kerrostumaksi tai kalvoksi. Kolloidinen silikaatti voi saostua koaguloitumalla ja laskeutumalla. Pinnoille saostuvat yhdisteet voivat siis olla kolloideja tai monomeereja. Kirjallisuudessa esitetään, että monomeerinen piihydroksidi muodostaa saostuessaan läpäisemättömän lasinkaltaisen kalvon, mutta kolloidien saostuessa syntyy huokoista, tyypillisesti valkoista läpinäkymätöntä kerrostumaa (Iler 1979).

Silikaatti voi esiintyä periaatteessa sekä kiteisessä että amorfisessa muodossa. Käytännössä on kuitenkin havaittu, että saostuessaan vedestä silikaatti muodostaa lähes aina amorfisen rakenteen, koska kiteytyminen on käytännön lämpötiloissa äärimmäisen hidasta. Amorfisen silikaatin liukoisuus veteen riippuu partikkelikoosta, johon vaikuttavat silikaatin pitoisuus ja polymeroitumisaste, pH, lämpötila ja veden muu koostumus. Pienet partikkelit (<3 nm) ovat hyvin liukoisia, mutta partikkelikoon kasvaessa liukoisuudessa on suurta vaihtelua (Gill 1998).

Silikaatin saostumiseen vaikuttavat pH, lämpötila, virtaus sekä veden muu koostumus. Silikaatin maksimiliukoisuus puhtaassa vedessä on pienimmillään pH-alueella 6,5–8 ja voimistuu huomattavasti pH-arvon ollessa yli 9. Lämpötilan noustessa silikaatin maksimiliukoisuus kasvaa. Veteen liuenneet kationit vähentävät maksimiliukoisuutta, ja esimerkiksi kovassa vedessä magnesium- ja kalsiumionit

muodostavat silikaatin kanssa magnesium- ja kalsiumsilikaatteja. Kovassa vedessä liennut silikaatti alkaa saostua veden pH-arvon ollessa yli 8, ja saostumisnopeus kiihtyy pH-arvon noustessa. (Iler 1979)

Silikaatteja sisältävän veden negatiivisesti varautuneet ionit tai kolloidiset kompleksiyhdisteet reagoivat herkästi positiivisesti varautuneiden ionien, esimerkiksi metalli-ionien kanssa ja muodostavat saostuessaan liukenemattoman metallisilikaatin verkoston. Näin esimerkiksi alumiini vähentää amorfisen silikaatin liukoisuuden jopa kymmenesosaan (Duan & Gregory 1996). Alumiinisilikaattien on havaittu saostuvan hitaasti, jolloin liennut alumiini ja piidioksidi voivat kulkeutua vedenkäsittelyn läpi ja saostua myöhemmin vedenjakelussa. Vaihtoehtoisesti kolloidiset alumiinisilikaatit voivat myös kulkeutua suoraan vedenkäsittelyn, kuten suodatuksen läpi. Alumiinisilikaatit voivat muodostaa amorfisia saostumia vesijohtojen pinnalle ja vaikuttaa esimerkiksi kupariputkien pistekorrosioon (Kvech & Edwards 2001).

Silikaatti reagoi herkästi myös positiivisesti varautuneiden rautaionien kanssa, ja näin muodostuneet ferrosilikaatit voivat kuparipinnoille saostuessaan aiheuttaa pistekorrosiota happikonsentraatioerojen vuoksi. Ferrosilikaattien saostuessa erityisesti lämpimässä vedessä pinnoille pistekorrosio voi alkaa. Alhajjin ja Redan (1996b) kokeissa käytetty ferri-ionipitoisuus 0,25 ppm lisäsi korroosion voimakkuutta selvästi, ja vaikutus voimistui liunneen silikaatin ja bikarbonaattipitoisuuden suhteen kasvaessa.

Piiyhdisteillä on jo pieninä pitoisuuksina havaittu olevan vaikutusta vedenkäsittelyssä raudanpoiston toimintaan. Silikaattien kiinnittyminen rautahydroksideihin aiheuttaa voimakkaasti negatiivisen pintavarauksen, joka johtaa kookkaiden rautapartikkelien muuttumiseen pieniksi, helpommin veteen jääviksi partikkeleiksi (Rushing 2002). Raudan poiston tehokkuus voi siis selvästi heikentyä pohjavesissä esiintyvillä piiyhdistepitoisuuksilla (Piispanen & Sallanko 2012). Piiyhdisteiden on havaittu heikentävän myös alumiinisulfaattisaostuksen tehoa, kun liukoisien silikaatin pitoisuus oli yli 10 mg/l (SiO<sub>2</sub>) ja pH on yli 6 (Duan & Gregory 1996).

### 6.8.3 Silikaattien vaikutukset kupariputkien korroosioon

Silikaattien on arvioitu vaikuttavan kupariputkien pistekorrosioon mm. Japanissa. Pistekorrosiotapauksia oli alueilla, missä käytettiin runsaasti silikaattia sisältävää jokivettä juomavetenä, kun taas vähän silikaattia sisältäneessä järvivedessä ei juuri tapahtunut pistekorrosiota (Baba ym. 1987).

Silikaatin on todettu vaikuttavan kuparin oksidikalvojen muodostumiseen. Normaalisti suhteellisen liukoisien kuparihydroksidien [Cu(OH)<sub>2</sub>] muuttuminen vähemmän liukoiseksi tenoriitiksi ja muiksi kiinteiksi aineiksi putken käytön myötä vähentää metallin liukenemistä. Nguyen (2005) tutki silikaatin ja kuparihydroksidien välisiä reaktioita värimuutosten, liukoisuuden ja röntgendiffraktioanalyysien avulla pH-alueella 7–10,5 ja silikaattipitoisuuksilla 0–30 mg/l (SiO<sub>2</sub>). Silikaatti hidasti kuparihydroksidien muuttumista tenoriitiksi koko tutkitulla pH-alueella. Olisi ilmeisen tärkeää, että suojaavat oksidikalvot olisivat muodostuneet kupariputkien pinnoille ennen putkien altistumista silikaateille.

Feser ja Schewe (2016) tekivät sähkökemiallisia mittauksia kupariputkinäytteille pistekorrosiota aiheuttavassa vedessä (30 mg/l HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 200 mg/l SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 50 mg/l Cl<sup>-</sup>). Putkinäytteissä oli keinotekoisesti muodostettuja silikaattikalvoja, jotka osassa näytteitä peittivät pinnan kokonaan ja osassa vain puoliiksi. Paljaan pinnan ja silikaattikerroksen peittämän pinnan rajakohtaan muodostui potentiaaliero, jonka vaikutuksesta silikaattikerroksen alla tapahtui pistekorrosiota. Kuparin liukenemisen mekanismi siis muuttuu silikaattikerroksen vaikutuksesta. Paksujen silikaattikerrostumien alla tapahtuvien reaktioiden seurauksena voi muodostua Cu<sup>+</sup>-ioneja, mutta kuparin hapettuminen Cu<sup>2+</sup>-ioneiksi ei luultavasti ole kerroksen alla mahdollista. Silikaatti näyttää siis estävän oksidikerroksen muodostumista, mutta ei estä

kuparin liukenemista. Sakai ja Araya (2013) puolestaan päätyivät 7 vuorokauden tutkimuksissaan (20 ppm Cl<sup>-</sup>) tulokseen, että silikaatti estää kupriitin eli Cu<sub>2</sub>O:n muodostumista.

Piiyhdisteiden haitallinen vaikutus kupariputkissa liittyy siis ensinnäkin suojaavien oksidikalvojen muodostumisen häiriintymiseen. Toisaalta piiyhdisteiden ja metallien muodostamat silikaatit, erityisesti alumiini- ja rautasilikaatit, voivat pinnoille saostuessaan aiheuttaa pistekorrosiota happikonsentraatioerojen vuoksi.

#### 6.8.4 Inhibiitit

Eräät vedessä luonnostaan olevat aineet tai siihen lisätyt korroosionestoinhibiitit voivat estää pistesyöpymistä vaikuttamalla sähkökemiallisiin reaktioihin. Ne voivat esimerkiksi estää korrosiota kiihdyttävien anionien kulkeutumista syöpymään tai tukkia hapetus- ja/tai pelkistysreaktioiden kohtia. Korrosiota estävänä inhibiittinä vedenkäsittelyssä voidaan käyttää myös silikaattia. Veteen lisätty natriumsilikaatti (NaSiO<sub>2</sub>) reagoi veden kanssa ja muodostaa yhdisteitä Si(OH)<sub>4</sub> ja HSiO<sup>3-</sup>. Optimitapauksessa silikaatti muodostaa suojaavan kalvon metallipinnalle. Silikaatti luokitellaan nk. anodiseksi inhibiitiksi, joka liian pieninä pitoisuuksina aiheuttaa korroosion voimistumista.

Silikaatin vaikutusta kupariputkien pistekorrosioon on selitetty nimenomaan sen toimintana anodisen inhibiitin tavoin. Alhaji ja Reda (1996b) tekivät synteettisillä vesillä (15–80 mg/l HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 15–150 mg/l SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 4–700 mg/l SiO<sub>2</sub>; 60 mg/l Ca; 0/0,25 mg/l Fe(III); pH 6,4–8,1) huoneenlämpötilassa pitkäaikaisia (8 kk) upotuskokeita ja lyhytaikaisia sähkökemiallisia kokeita. Ensimmäisten kahden kuukauden aikana korroosionopeus kasvoi, mutta tämän alkuvaiheen jälkeen korrosio hidastui ja lopulta eteni melko tasaisella nopeudella silikaatin diffuusion kontrolloiman reaktion kautta. Korroosion voimakkuus lisääntyi silikaattipitoisuuden kasvaessa ja/tai bikarbonaattipitoisuuden pienentyessä. Kriittinen pitoisuus Alhajin ja Redan kokeissa oli 40 mg/l (SiO<sub>2</sub>), ja kokeissa käytetyt sitä pitoisuudet suuremmat silikaattipitoisuudet (100–700 mg/l SiO<sub>2</sub>) näyttivät estävän pistekorrosiota.

Myös fosfaatteja käytetään estämään metallien liukenemista esimerkiksi lyijyputkista. Kovassa, paljon karbonaatteja ja klorideja sisältävässä vedessä fosfaattien todettiin muuttavan kuparipinnan kupriittieläi Cu<sub>2</sub>O-kerrosta paksummaksi, tiiviimmäksi ja peittävämmäksi, kun tenoriittia (CuO) muodostuu passiivikalvoon (Valcarce & Vázquez 2010). Tutkijat toteavat myös, että inhibiitti hidastaa pistekorrosion alkua, mutta ei estä syöpymän kasvua.

Nyongbela ja Johanssen (2015) tutkivat silikaatin ja fosfaatin vaikutusta kupariputken korroosioon seisovassa vedessä. Lyhytaikaiset (8 h) laboratoriokokeet tehtiin kontrolloiduissa pH-oloissa (6,5/7,5) malakiittipintaisille putkille. Kuparia (Cu<sup>2+</sup>) liukeni enemmän veteen matalammalla pH-arvolla, ja silikaatin lisäys kiihdytti ionien liukenemista veteen. Silikaatin oletettiin lisäävän hapettuneen pinnan läheisyydessä olevan diffuusiokerroksen huokoisuutta, mikä edisti Cu<sup>2+</sup>-ionien liukenemista pinnasta veteen. Fosfaatin vaikutuksesta kuparin liukeneminen kiihtyi pH:ssa 6,5, mutta pH:ssa 7,5 fosfaatti vähensi liukenemista. Kun veteen lisättiin sekä fosfaattia että silikaattia, niiden yhteisvaikutus oli sama kuin fosfaatin. Veden silikaattipitoisuus ei muuttunut kokeen aikana, mutta fosfaattipitoisuus pieneni sen saostuessa kupariputken pinnalle. Silikaattiyhdisteet eivät siis absorboituneet pinnoille eivätkä muodostaneet pysyviä saostumia kupari-ionien kanssa.

Inhibiittien toimivuuden arviointi perustuu useimmiten laboratoriotutkimuksiin, eikä silikaatin tehosta estää korrosiota ja muodostaa suojakerroksia todellisissa käyttöolosuhteissa ole riittävästi tutkimuksia (AWWA 2017, Kvech & Edwards 2001). Toisaalta eri tutkimusten tulosten arviointi on hankalaa, koska testivesien ominaisuudet voivat olla hyvin erilaisia kuin todellisen verkostoveden ja joissakin tutkimuksissa testivesi on luokiteltu syövyttäväksi Langelierin indeksin perusteella, vaikka Langelierin indeksi ei sovellu kuparin korroosion todennäköisyyden arviointiin.

Suomen pohja- ja kaivosvesien silikaattipitoisuus on tyypillisesti keskimäärin alle 15 mg/l (SiO<sub>2</sub>), mutta pohjavesissä voi olla myös korkeampia pitoisuuksia (Keinänen-Toivola ym. 2007). Pintavesissä silikaattipitoisuudet riippuvat valuma-alueen maaperästä. Silikaatin vaikutus anodisena inhibiittinä merkitsisi siis korroosioriskiä lähes kaikissa pohjavedestä valmistetuissa talousvesissä, mutta näin laajasti pistekorrosiotapauksia ei ole esiintynyt Suomessa. Kirjallisuuden mukaan silikaatin toimiminen inhibiittinä edellyttää yli 8:n pH-arvoja eli emäksistä vettä, joten ei-suojaavan kalvon muodostuminen Suomessa tyypillisissä neutraaleissa talousvesissä olisi tämän perusteella todennäköistä. Myös veden kovuussuoloilla sekä suomalaisille pohjavesille tyypillisellä raudalla voi olla vaikutusta syntyviin kerrostumiin. Maaperästä liennut silikaatti onkin yleensä jo reagoinut veteen liuenneiden metallien kanssa, joten se ei oletettavasti toimi veteen tarkoituksellisesti korroosionestoinhibiittinä lisättävän silikaatin tavoin (Forsberg 2009).

## 7 Talousveden syövyttävyyden arviointi

Kaikki metallit syöpyvät aina talousvesissä jossain määrin. Veden syövyttävyys riippuu ensisijaisesti siitä, aiheuttaako tietty vesi tietyn metallin hapettumista ja metallin liukenemista veteen positiivisina ioneina. Jos näin tapahtuu, metallin liukeneminen voi hidastua tai loppua, mikäli kyseisessä vedessä metallin pinnalle voi muodostua suojaavia korroosiotuotekerroksia. Veden syövyttävyyteen vaikuttavista vedenlaatutekijöistä tärkeimpiä ovat liunneen hapen pitoisuus, pH-arvo, kloridi- ja sulfaattipitoisuudet, hiilidioksidipitoisuus, kovuus ja alkaliteetti (bikarbonaattipitoisuus). Veden syövyttävyyttä ei aina voi kovinkaan tarkasti arvioida vesianalyytitulosten perusteella, koska vain rajoitettuja yksikäsitteisiä korrelaatioita on voitu löytää veden koostumuksen ja syövyttävyyden välille. Yksittäisen muuttujan vaikutuksia kokonaisuuteen on myös vaikea arvioida, ja eri vedenlaatumuuttujien välillä voi olla monimutkaisia vuorovaikutuksia. Vedessä voi myös olla korroosioon vaikuttavia aineita, joita ei edes tiedetä analysoida, esimerkiksi erilaiset orgaaniset yhdisteet. Veden syövyttävyydelle ei voida antaa yleispäteviä rajoja myöskään metallien luontaisten eroavaisuuksien vuoksi.

*Taulukko 1. Suosituksia veden syövyttävyyden vähentämiseksi (Talousvesiasetus 1352/2015; Talousvesiasetuksen soveltamisohje 16/2018 (Valvira), SITRAn 1980, Kekki ym. 2008).*

Parametri	Talousvesiasetus <sup>1)</sup> ja sen soveltamisohje <sup>2)</sup>	SITRAn suositus	Vesi-Instituutin kirjallisuusselvitys
pH-arvo	6,5–9,5 <sup>1)</sup> > 7,5 <sup>2)</sup>	> 8,3	7,5–8,0
Alkaliteetti	> 0,6 mmol/l <sup>2)</sup>	> 0,6 mmol/l	> 1 mmol/l (> 60 mg/l HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
Kalsium	> 10 mg/l <sup>2)</sup>		> 20 mg/l
Kloridit	< 25 mg/l <sup>1)</sup>	< 50 mg/l	< 100 mg/l
Sulfaatit	< 150 mg/l <sup>1)</sup>	< 100 mg/l	< 100 mg/l
Vapaa hiilidioksidi			< 15 mg/l

Taulukossa 1 esitetään joitakin yleisiä suosituksia veden laadulle syövyttävyyden vähentämiseksi. SITRAn suositus perustuu laajaan kiinteistöjen verkostomateriaalien vauriotutkimukseen. Vesi-

Instituutin suositukset teknisesti hyvälaatuisen veden tavoitearvoiksi on annettu kaikkien metallisten ja sementtipohjaisten vesijohtomateriaalien kannalta ja ne perustuvat kirjallisuusselvitykseen (Kekki ym. 2008).

Lisäksi taulukossa 2 esitetään alumiinin, raudan ja mangaanin laatutavoitteet talousvesiasetuksessa sekä vertailun vuoksi kupariputkitekiteollisuutta edustavan Scandinavian Copper Development Associationin (SCDA) asettamat suositusrajat sekä kirjallisuudessa esitetyt edellisiä tiukemmat kriittiset pitoisuudet (Myers & Cohen 2005).

*Taulukko 2. Veden alumiini-, rauta- ja mangaanipitoisuuksien laatutavoitteiden enimmäisarvot eri lähteissä (Talousvesiasetus 1352/2015; SCDA Rör av koppar; Myers & Cohen 2005).*

Parametri	Talousvesiasetus	SCDA	Myers & Cohen 2005
Alumiini (mg/l)	0,2	0,2	0,1
Rauta (mg/l)	0,2	0,2	0,1
Mangaani (mg/l)	0,05	0,1	0,03

## 7.1 Syövyttävyyksindeksit

Syövyttävyyksindeksien avulla pyritään arvioimaan metallien korroosioriskiä tarkasteltavassa vedessä vaikuttavien vedenlaatutekijöiden perusteella. Tunnetuimpia ovat kalsiumkarbonaatin saostumispotentialin arviointiin käytetyt Langelierin kyllästysindeksi ja Ryznarin stabiliteetti-indeksi.

Vedestä saostuvan kalsiumkarbonaatin ( $\text{CaCO}_3$ ) on uskottu muodostavan metallipinnalle korroosiolta suojaavan kerroksen. Kalsiumkarbonaattia on luonnostaan vedessä ja sitä on helppo lisätä siihen. Yleistä syöpymistä onkin pyritty estämään modifioimalla veden laatu sellaiseksi, että metallipinnalle muodostuu kalsiumkarbonaattikerros, joka ei kuitenkaan ole niin paksu, että se aiheuttaisi putkessa virtausaukon pienenemistä tai jopa tukkeutumista (AWWA 1996). Suomessa ei kuitenkaan tietävästi ole pyritty tähän. Kalsiumkarbonaatin saostuminen liuoksesta riippuu pH:sta, lämpötilasta, kalsiumpitoisuudesta ja alkaliteetista.

Langelierin indeksi eli kalsiumkarbonaatin saostumispotentialiaali voidaan arvioida yksinkertaisten laskentamenetelmien avulla. Pisigan ja Singley (1985) osoittivat kuitenkin teräsnäytteille useissa erilaisissa vesissä tehdyillä kokeilla, että Langelierin indeksin arvosta ei voinut päätellä veden syövyttävyyttä. Miyamoton ja Silbertin (1986) mukaan Langelierin indeksi on alun perin tarkoitettu arvioimaan veden laadun vaikutusta betoniputkiin. Useissa tutkimuksissa onkin todettu, että kalsiumkarbonaatin kaltaiset karkeat kerrostumat eivät pysty estämään elektroneja vastaanottavien molekyylien pääsyä lyijy-, kupari- ja valurautaputkien pinnalle eikä Langelierin indeksi korreloi veden metallipitoisuuksien kanssa (AWWA 1996). Tämä johtunee siitä, että Langelierin indeksi ei ota huomioon kaikkia syövyttävyyteen vaikuttavia tekijöitä kuten esimerkiksi klorideja, sulfaatteja, veden virtausnopeutta ja happipitoisuutta (Aromaa 2001). Siitä ei voi myöskään päätellä muiden kerrostumien kuten esimerkiksi kalsiumsulfaatin, magnesiumhydroksidin, silikaatin tai kalsiumfosfaatin muodostumista. Esimerkiksi kupariputkien sisäpinnoilla kalkki muodostaa harvoin tasaisen ja suojaavan kalkkisaostuman (Johansson 1989). Kalkin saostumisen sijaan kupariputken pinnalle muodostuu todennäköisemmin muita karbonaattiyhdisteitä, kuten malakiittia (Johansson 1989). Yksinkertaistetun karbonaattiyhdisteiden kemiaan perustuvan liukenemismallin pohjalta ei siis voi ennustaa kuparin





*copper and copper alloys*), sinkittyä terästä (*Part 3: Influencing factors for hot-dip galvanized ferrous materials*), ruostumattomia teräksiä (*Part 4: Influencing factors for stainless steels*) sekä valurautaa ja terästä (*Part 5: Influencing factors for cast iron, unalloyed and low alloyed steel*). Metallien korroosion todennäköisyyden arvioinnissa käydään läpi eri metallien korroosiotyypit ja veden laadun, järjestelmän rakenteen sekä käyttöolosuhteiden vaikutukset korroosion todennäköisyyteen.

Seuraavassa esitetään kupariputkien pistekorroosion todennäköisyyteen vaikuttavia tekijöitä standardin SFS-EN 12502-2 mukaan. On kuitenkin todettava, että tämän standardin avulla ei voida arvioida viime vuosina Suomessa todettujen pistekorroosiotapausten todennäköisyyttä. Kupariputken sisäpinnalle voi kriittisissä olosuhteissa muodostua korroosipareja eli ydintyä pistesyöpymän alkuja heti vesijärjestelmän täyttämisen jälkeen. Useimmiten pistesyöpymien alut passivoituvat ja syöpyminen pysähtyy. Syöpymän alkujen mahdollinen eteneminen makroskooppiseksi pistesyöpymiksi riippuu veden laadusta ja käyttöolosuhteista. Standardin SFS-EN 1057 mukaisissa putkissa materiaalikoostumuksella ei ole vaikutusta pistekorroosioon.

Standardin SFS-EN 12502-2 mukaan tyyppi 1 pistekorroosiota voi tapahtua kylmässä vedessä. Se etenee nopeasti ja aiheuttaa vuotoja muutamassa kuukaudessa tai vuodessa. Muutaman vuoden käytön jälkeen korroosioriski vähenee, mutta veden laadun muutos voi aiheuttaa tämän korroosiotyyppin etenemistä vanhoissakin putkissa aktivoimalla aiemmin passivoituneet syöpymät. Sisäpinnan tila vaikuttaa tyyppi 1:n pistekorroosioon, ja korroosioriskiä lisäävät putkien sisäpinnalla olevat valmistusprosesseista peräisin olevat hiilikalvot tai tietynlaiset, esim. kovajuottamisessa muodostuneet oksidikalvot. Standardin SFS-EN 1057 mukaisissa putkissa ei kuitenkaan ole hiilikalvoja.

Pistekorroosiotyyppi 1:n todennäköisyys riippuu sisäpinnan hiili- tms. kalvojen esiintymisestä ja epäsuotuisista käyttöolosuhteista, erityisesti veden laadusta. Suotuisassa vedessä korroosion todennäköisyys on pieni sisäpinnan kalvoista huolimatta. Vedessä olevien anionien tyyppi ja pitoisuus vaikuttavat merkittävästi korroosion todennäköisyyteen. Bikarbonaatti- ja kloridipitoisuuksien kasvu vähentää korroosion todennäköisyyttä. Sulfaatti- ja nitraattipitoisuuksien kasvu taas lisää korroosion todennäköisyyttä. Normaaleilla happipitoisuuksilla vesi sisältää riittävästi happea pistekorroosioon.

Tyyppi 2 pistekorroosiota voi tapahtua lämmitetyssä vedessä. Se etenee hitaammin kuin tyyppi 1 pistekorroosio. Putken sisäpinnan tilalla ei tiedetä olevan vaikutusta tyyppi 2 pistekorroosion tai mikrobiologisen korroosion esiintymiseen. Tyyppi 2 pistekorroosio johtuu lähinnä veden koostumuksesta ja lämpötilasta. Sitä tapahtuu happamissa vesissä (pH <7,0) bikarbonaattipitoisuuden ollessa suhteellisen matala (<1,5 mmol/l) ja sulfaattipitoisuuden ollessa korkea, ja pistekorroosion todennäköisyys kasvaa, jos bikarbonaatin ja sulfaatin suhde (mmol/l) on alle 1,5 (SFS-EN 12502-2). Todennäköisyyttä voidaan pienentää nostamalla veden pH-arvoa ja pitämällä veden lämpötila alle 60 °C:ssa.

Mikrobien aiheuttama pistekorroosio on harvinaista, ja sen on todettu etenevän kuten tyyppi 1:n pistekorroosio. Mikrobikorroosiota voi tapahtua pintavesissä, joilla on matala sähkönjohtavuus, pieni bikarbonaattipitoisuus ja pH yli 8. Bikarbonaattipitoisuuden nosto vähentää tämän pistekorroosiotyyppin todennäköisyyttä. Yli 55 °C:en lämpötilassa riski on pieni.

Vedessä voi olla paljon kiintoainesta esimerkiksi jakeluverkoston putkien korroosion tai riittämättömän vedenkäsittelyn (mm. raudan ja mangaanin poisto) seurauksena. Tämä voi lisätä pistekorroosion todennäköisyyttä erityisesti vaakasuorissa putkissa pohjalle laskeutuneiden epäpuhtauksien alla. Epäpuhtauksien pääsyä putkistoon voidaan estää esimerkiksi suodattimien avulla. Vesijärjestelmän suunnittelu ja rakentamistapa vaikuttavat myös pistekorroosioon, ja veden seisominen putkissa tai hyvin hitaan virtauksen olosuhteet lisäävät korroosion todennäköisyyttä. Korkeissa lämpötiloissa (>400°C) ilman kontrolloitua atmosfääriä tehdyn kovajuottamisen tms. käsittelyn seurauksena

muodostuvat oksidikalvot voivat lisätä pistekorroosioriskiä kylmässä vedessä. Juottamisessa käytetyt juoksutteet voivat olla aggressiivisia metalleille. Ylimäärin käytetyn juoksutteen pääsy itse putken sisäpinnalle voi aiheuttaa paikallista korroosiota juotosliitosten lähellä. Korroosion todennäköisyyttä vähennetään parhaiten käyttämällä vesiliukoisia mahdollisimman vähän syövyttäviä juoksutteita ja huuhtelemalla järjestelmä juoksutejäämien poistamiseksi.

Jos suojaavan oksidikerroksen muodostuminen pinnalle käyttöönottovaiheessa häiriintyy tai estyy, korroosion todennäköisyys kasvaa. Vesijärjestelmälle tulee tehdä huuhtelu kaikenlaisten epäpuhtauksien poistamiseksi. Jos painekokeen jälkeen vesi jätetään järjestelmään pitkäksi aikaa ennen varsinaista käyttöönottoa, pistekorroosioriski kasvaa.

Standardisarjan mukaan vesijärjestelmissä käytetyn kuumasinkityn teräksen sekä valuraudan ja paljaan teräksen paikallisen korroosion todennäköisyys kasvaa kloridin, nitraatin ja sulfaatin pitoisuuksien kasvaessa ja pienenee bikarbonaattipitoisuuden kasvaessa (SFS-EN 12502-3, SFS-EN 12502-5).

## 8 Yhteenveto

Vesijohtoina käytettävien kupariputkien kestävyys riippuu ensinnäkin vesijärjestelmän suunnittelusta, rakentamisesta, putkien laadusta, asennustavasta ja käyttöönottomenetelmistä. Vesijärjestelmän käyttövaiheessa vaikuttavia tekijöitä ovat lämpötilat, vedenkäyttötavat, virtausnopeudet sekä talousveden laatu ja sen vaihtelut. Tässä raportissa on tarkasteltu erityisesti veden laadun vaikutuksia kupariputkien pistekorroosioon.

Veden syövyttävyyteen vaikuttavista vedenlaatutekijöistä tärkeimpiä ovat liuenneen hapen pitoisuus, pH-arvo, kloridi- ja sulfaattipitoisuudet, hiilidioksidipitoisuus, kovuus ja alkaliteetti (bikarbonaattipitoisuus). Veden syövyttävyyttä ei aina voi kovinkaan tarkasti arvioida vesianalyysitulosten perusteella, koska vain rajoitettuja yksikäsitteisiä korrelaatioita on voitu löytää veden koostumuksen ja syövyttävyyden välille. Yksittäisen muuttujan vaikutuksia kokonaisuuteen on myös vaikea arvioida, ja eri vedenlaatumuuttujien välillä voi olla monimutkaisia vuorovaikutuksia.

Kupariputkien yleisen ja paikallisen syöpymisen estämiseksi on oleellista, että putkien sisäpinnoille muodostuu suojaavia oksidikerrostumia. Tämän kirjallisuuskatsauksen perusteella suojakerrosten muodostumista varmistavat ja korroosiota vähentävät seuraavat veden laatuun liittyvät tekijät:

- riittävä happipitoisuus, erityisesti putken käyttöönoton yhteydessä, kun suojaava oksidikerrostuma muodostuu,
- pH-arvo  $>7,5$  ja mahdollisimman tasainen,
- alkaliteetti välillä  $60\text{--}240\text{ mg/l HCO}_3^-$  ( $1\text{--}4\text{ mmol/l}$ ),
- mahdollisimman alhainen sulfaatti- ja kloridipitoisuus,
- mahdollisimman alhainen vapaan hiilidioksidin määrä sekä
- mahdollisimman alhaiset rauta-, alumiini- ja mangaanipitoisuudet sekä orgaanisen aineen määrä.

Edellä esitetty alkaliteetin taso ( $1\text{--}4\text{ mmol/l}$ ) suojakerrosten muodostumisen varmistamiseksi perustuu Tanskassa ja Ruotsissa tehtyihin tutkimuksiin. Tanskassa ja paikoin myös Ruotsissa pohjaveden kovuus ja alkaliteetti ovat luonnostaan merkittävästi korkeammat kuin Suomessa. Talousvesiasetuksen soveltamisohjeessa alkaliteetille onkin annettu matalampi arvo ( $>0,6\text{ mmol/l}$ ) syövyttävyyden

vähentämiseksi, vaikkakin ohjeen mukaan pintavesilaitoksissa verkostoveden laadun kannalta suositeltava alkaliteetti on yli 0,8 mmol/l (Valvira 2018).

Yksittäisten vedenlaatutekijöiden lisäksi veden syövyttävyyttä on pyritty arvioimaan ns. syövyttävyysindeksien avulla. Syövyttävyysindeksien laskennassa otetaan huomioon useita erilaisia syövyttävyyteen vaikuttavia vedenlaatutekijöitä. Yksi tunnetuimmista indekseistä on kalsiumkarbonaatin saostumispotentiaalin arviointiin käytetty Langelierin kyllästysindeksi, mutta koska sen ei ole osoitettu korreloivan korroosion todennäköisyyden kanssa, sen käytöstä veden syövyttävyyden arviointiin on luovuttu. Syövyttävyysindeksien soveltamisessa on huomattava, että niissä ei voida ottaa huomioon kaikkia veden syövyttävyyteen vaikuttavia tekijöitä.

Kupariputkien sisäpinnan pistekorroosiota voi tapahtua myös edellä esitettyjen suositusten mukaisessa hyvälaatuisessa talousvedessä. Näihin vauriotapauksiin ei ole voitu löytää selvää syytä. Spekulaatio silikaatin vaikutuksesta kupariputkien pistekorroosioon alkoi Suomessa parikymmentä vuotta sitten, kun perinteisistä pistekorroosiomalleista (tyypit 1–3) poikkeavia kupariputkien pistekorroosiotapauksia alkoi esiintyä ja vaurioituneiden putkien sisäpinnan kerrostumien piipitoisuus oli merkittävä. Kirjallisuudessa esitetty teoria silikaattien toiminnasta anodisina inhibiitteinä sai tukea Harjun kokeellisista tutkimuksista kalvomaisen silikaatin esiintymisestä vaurioituneiden putkien sisäpinnoilla. Silikaattikerrostumia siis todettiin vaurioituneissa putkissa, mutta vastaavien kerrostumien esiintymisestä yleensä kupariputkien sisäpinnoilla ei ole ollut kattavaa tutkimustietoa. Sittemmin on todettu, että pinnoille muodostuneet silikaattikerrostumat tai -kalvot eivät aina ole liittyneet pistekorroosiotapauksiin ja toisaalta että kalvomaisen silikaatin puuttuessa pinnoilla saattoi silti olla piiyhdisteitä.

Silikaatin roolia kupariputkien pistekorroosiossa ei ole aukottomasti selvitetty. Veden silikaattipitoisuudesta ei voida päätellä, muodostuuko vesijohtoputkien sisäpinnoille piiyhdisteiden muodostamaa kerrostumaa tai kalvoa, eikä sitä, missä tapauksissa nämä kerrostumat saattavat edistää alla olevan metallin paikalliskorroosiota. Piipitoisten kerrostumien on esitetty haittaavan tai estävän suojaavien oksidikerrosten muodostumista, mutta tätä ilmiötä ei tapahdu kaikissa silikaattipitoisuuksiltaan samanlaisissa vesissä. Onkin ilmeistä, että piiyhdisteiden laatu ja morfologia vaihtelevat eri vesissä, ja tällä voi olla vaikutusta myös kupariputkien korroosioriskiin. Myös muilla vedenlaatutekijöillä lienee vaikutusta. Pistekorroosiota edistävät myös pinnoille saostuneet rauta- ja alumiinisilikaatit, joita on todettu muodostuneen jo hyvin pienillä veden rauta- ja alumiinipitoisuuksilla.

Putkien pintakerrostumien sisältämät alkuaineet voidaan tunnistaa SEM/EDS-analyysillä. Piiyhdisteiden tunnistaminen on kuitenkin ongelmallista. Piiyhdisteistä vain kiteiset muodot voidaan määrittää röntgendiffraktometrillä. Suurin osa pintakerrostumien piiyhdisteistä on kuitenkin ilmeisesti amorfisessa muodossa.

Pistekorroosiossa tulisi tarkastella erikseen syöpymän syntyä eli ydintymisvaihetta, syöpymien kasvua eli aktivoitumista ja syöpymien kasvun pysähtymistä eli uudelleenpassivoitumista. Jo ydintyneiden pistesyöpymien uudelleenpassivoitumisessa veden laadulla on ratkaiseva merkitys.

Putkiston käyttöönotto on oleellisen tärkeää tehdä asianmukaisesti pintaa suojaavan oksidikerrostuman muodostumiseksi ja pistekorroosion estämiseksi. Jos putkia ei huuhdella kunnolla asennuksen jälkeen ennen käyttöönottoa, pinnoille jäävät epäpuhtaudet voivat aiheuttaa pistekorroosiota happipitoisuuserojen vuoksi. Pitkät seisontajaksot asennuksen ja käyttöönoton välillä voivat aiheuttaa happipitoisuuden vähenemisen lisäksi mikrobikasvua, joka voi myös aiheuttaa pistekorroosiota. Jos vesijärjestelmää ei oteta käyttöön heti sen valmistumisen jälkeen, putket tulee joko tyhjentää vedestä tai järjestää veden juoksutus vähintään viikoittain. (Pelto-Huikko & Kaunisto 2015)

Ennenaikaiset kupariputkivauriot ovat viime vuosina olleet esillä julkisuudessa, mutta kuparisten vesijohtojen vaurioiden esiintymisestä Suomessa eri aikakausina ja vaurioiden syistä ei ole tilastotietoa eikä lisääntynyt uutisointi välttämättä korreloi vauriotapausten esiintymismäärien kanssa.

## Lähdeluettelo

- Ackfeld, C., von Franque, O. & Siedlerek, W. 1997. Elektrochemische Untersuchungen von handelsüblichen Kupferrohren mit verschiedenen Oberflächenzuständen. *Materials and Corrosion* (48): 624–630.
- Ahonen, M., Kaunisto, T., Mäkinen, R., Hatakka, T., Vesterbacka, P., Zacheus, O. & Keinänen-Toivola, M.M. 2008. Suomalaisen talousveden laatu raakavedestä kuluttajan hanaan vuosina 1984–2006. *Vesi-Instituutin julkaisuja* 4, Vesi-Instituutti/Priztech Oy. 147 s.
- Alhajji, J.N. & Reda, M.R. 1996a. Role of solution chemistry on corrosion of copper in synthetic solutions: effect of bicarbonate ion concentration on uniform and localized attack. *British Corrosion Journal* Vol 31 No 2, s. 125–131.
- Alhajji, J.N. & Reda, M.R. 1996b. The role of solution chemistry on the corrosion of copper in tap water: The effect of dissolved silica on uniform and localized attack. *Materials and Corrosion* Vol. 47, s. 559–567.
- Anon. 2017a. Holsterhausen: Rundum kritische Bedingungen. *Neue Gutachten spricht von grenzwertigem Wasser für Kupferrohre. Installation DKZ 1–2 /2017*, s. 37–39.
- Anon. 2017b. Deutschen Sachverständigentag 9.-10.11.2017; Saatavilla 11.11.2018: <https://www.ikz.de/nc/detail/news/detail/keine-einfache-materie/>
- Aromaa, J. 2001. Vesijohtoverkoston korroosion estäminen kalkkikivialkaloinnilla. *Teknillisen korkeakoulun materiaalitekniiikan ja metallurgian julkaisuja, TKK-MK-122*. 62 s.
- AWWA 1996. *Internal Corrosion of Water Distribution Systems*. 2<sup>nd</sup> Ed. American Water Work Association Research Foundation, DVGW-Technologiezentrum Wasser. 593 s.
- AWWA 2017. *Internal Corrosion Control in Water Distribution Systems*. American Water Work Association (AWWA). *Manual of Water Supply Practices M58*, Second Edition, 2017. 207 s.
- Baba, H., Kodama, T. & Fujii, T. Effect of Silicate and Polyphosphate on the Pitting Corrosion of Copper Tubes in Hot Water. *Corrosion Engineering* 36 (1987) 217–226.
- Backman, B., Lahermo, P., Väisänen, U., Paukola, T., Juntunen, R., Karhu, J., Pullinen, A., Rainio, H. & Tanskanen, H. 1999. Geologian ja ihmisen toiminnan vaikutus pohjaveteen. *Seurantatutkimuksen tulokset vuosilta 1969–1996*. Tutkimusraportti 147. Geologien tutkimuskeskus, Espoo. 258 s.
- Becker, A. 2006. Neuartige Schäden durch Lochkorrosion in Warmwasser-Zirkulationsleitungen aus Kupfer. *GWA Wasser-Abwasser* Band 202, Aachen 2006, 23/1–23/9.
- Becker, A. 2017. Untersuchung zur Aufklärung von neuartigen Schäden durch Lochkorrosion an Trinkwasser-Installationen aus Kupfer. (Management Summary). DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V. DVGW-Förderkennzeichen W201608 (W 5/01/15). 5 s.
- Becker, A., Ruhrberg, U. & Jentzsch T. 2015. Pitting corrosion of copper – current damages in drinking water systems in Germany. *EUROCORR 2015*, paper 564.
- Becker, A. & Jentzsch, T. 2017. Ermittlung der Ursache der Schäden an Trinkwasser-Installationen aus Kupfer im Versorgungsbereich Nienburg. *Bewertung der lochkorrosionsbegünstigenden Eigenschaften des derzeit verteilten Trinkwassers. Studie zum Angebot 10282/2015/23503*. IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH. 28 s.
- Bremer, P.J., Webster, B.J. & Wells, D.B. 2001. Biocorrosion of copper in potable water. *Journal of the American Water Works Association* 93:82-91.
- Burleigh, T. D., Gierke, C.G., Fredj, N. & Boston, P.J. 2014. Copper tube pitting in Santa Fe municipal water caused by microbial induced corrosion. *Materials* 7 (2014) 4321-4334.
- Castillo Montes, J., Hamdani, F., Creu,s J., Touzain, S. & Correc, O. 2014. Impact of chlorinated disinfection on copper corrosion in hot water systems. *Applied Surface Science* 314 (2014) 686–696.
- Chritchley, M.M., Pasetto, R. & O’Halloran, R.J. 2004. Microbiological influences in ‘blue water’ copper corrosion. *Journal of Applied Microbiology* 97 (2004) 590-597.
- Cohen, A. 1996. Pitting corrosion of Copper. *Letter to the editor. Materials Performance* July 1996, s. 6-7.
- Cupori 2012. Pikaopas LV-putkien asennukseen. Saatavilla: <http://www.taloon.info/pdf/cupori/cupori-asennusopas.pdf>.
- Demadis, K.D. & Neofotistou, E. 2004. Inhibition and Growth Control of Colloidal Silica: Designed Chemical Approaches. *Materials Performance* April 2004, s. 38-42.
- Duan, J. & Gregory, J. 1996. Influence of soluble silica on coagulation by aluminium sulphate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 107 (1996) 309-319.
- Edwards, M. & Sprague, N. 2001. Organic matter and copper corrosion by-product release: a mechanistic study. *Corrosion Science* Vol. 43, s. 1-18.

- Edwards, M., Ferguson, J.F. & Reiber, S.H. 1994a. The Pitting Corrosion of Copper. *Journal / American Water Works Association* 86(7): 74-90.
- Edwards, M., Meyer, T. & Rehring, J. 1994b. Effect of selected anions on copper corrosion rates. *Journal / American Water Works Association* 86(12): 73-81.
- Edwards, M., Rehring, J. & Meyer, T. 1994c. Inorganic Anions and Copper Pitting. *Corrosion* 50(5): 366-372.
- El Warraky, A., El Shayeb, H.A. & Sherif, E.M. 2004. Pitting corrosion of copper in chloride solutions. *Anti-Corrosion Methods and Materials* Vol. 51, 1, s. 52-61.
- Farooqi, O.E. 2006. An Assessment and Modeling of Copper Plumbing pipe Failures due to Pinhole Leaks. Master's Thesis. Virginia Polytechnic Institute, Civil Engineering. 307 s.
- Feser, R. & Schewe, S. 2016. Pitting Corrosion of Copper Tubes for Drinking Water Applications Due to Silicate Films. *ECS Transactions*, 75(1) 137–144.
- Forsberg, M. 2009. Kiinteistöjen metallisten käyttövesiputkistojen ja -laitteistojen kestävyys. Diplomityö. Teknillinen korkeakoulu, Vesitekniikan koulutusohjelma. Espoo. 119 s.
- Fortenay, F., Andersen, A. & Nielsen, K. 2005. Vejledning om metalliske materialer til vandinstallationer. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen Nr. 12 2005. Force Technology. 29 s.
- v. Franqué, O., Gerth, D. & Winkler, B. 1975. Ergebnisse von Untersuchungen an Deckschichten in Kupferrohren. *Werkstoffe und Korrosion* Vol. 26, 4, s. 255-258.
- Gill, J.S. 1998. Silica Scale Control. *Materials Performance*, November 1998, s. 41-45.
- Hagen, M. 2017. Lochfraß an Kupferrohren. Aktuelle Schadensfälle an Trinkwasserinstallationen und ihre Vermeidung. der bauschaden | Februar / März 2017, s. 12–15.
- Harju, T. 2004. Silica film induced pitting corrosion in copper tubes. 13th Scandinavian Corrosion Congress. Reykjavik, Iceland. 8 s.
- Harju, T. & Holm, R. 1992. Resistance of copper tubes to pitting corrosion of Type 1 and cuprosolvency. 12<sup>th</sup> Scandinavian Corrosion Congress & Eurocorr '92. 10 s.
- Harju, T. & Sundelin, A. 2000. Kuperiputket talotekniikassa. *Talotekniikka* 6/2000, s. 70–74.
- Iler, R.K. 1979. *Chemistry of Silica – Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*. John Wiley & Sons. 866 s.
- Jentzsch, T. Becker, A. & Ruhrberg, U. 2010. Influence of drinking water treatment processes on the pitting corrosion of copper pipes in domestic installations. *EUROCORR 2010*, paper 9366. 16 s.
- Johansson, E. 1989. Importance of Water Composition for Prevention of Internal Copper and Iron Corrosion. Chalmers University of Technology, Department of Sanitary Engineering. Dissertation no 8. Göteborg 1989. 194 s. + liitteet.
- Kaunisto, T. 2019. Henkilökohtainen tiedonanto.
- Keevil, C.W. 2004. The physico-chemistry of biofilm-mediated pitting corrosion of copper pipe supplying potable water. *Water Science and Technology* 49(2) 91-98.
- Keinänen-Toivola, M.M., Ahonen, M.H. & Kaunisto, T. 2007. Talousveden laatu Suomessa vuosina 1984–2006. *Vesi-Instituutin julkaisuja 2*, Vesi-Instituutti/Prizztech Oy. 107 s.
- Kekki, T., Kaunisto T., Keinänen-Toivola M.M. & Luntamo M. 2008. Vesijohtomateriaalien vauriot ja käyttöikä Suomessa. *Vesi-Instituutin julkaisuja 3*, Vesi-Instituutti/Prizztech Oy. 186 s.
- Korroosiokäsikirja 2004. KP-media Oy, Kunnossapidon julkaisusarja. 930 s.
- Kvech, S. & Edwards, M. 2001. Role of Aluminosilicate deposits on lead and copper corrosion. *American Water Works Association. Journal* Nov. 2001 (93)11: 104–112.
- Lahermo, P., Tarvainen, T., Hatakka, T., Backman, B., Juntunen, R., Kortelainen, N., Lakomaa, T., Nikkarinen, M., Vesterbacka, P., Väisänen U. & Suomela P. 2002. Tuhat kaivoa – Suomen kaivovesien fysikaalis-kemiallinen laatu vuonna 1999. *Geologian tutkimuskeskus. Tutkimusraportti* 155, 92 s.
- Laitsaari, P. 1999. Kuperiputkien pistekorrosio käyttövedessä. Diplomityö. Teknillinen korkeakoulu, Materiaali- ja kalliitekniikan osasto. Espoo. 87 s.
- Lehtola M.J., Juhan T., Miettinen I.T., Vartiainen T. & Martikainen P. 2004. Formation of biofilms in drinking water distribution networks, a case study in two cities in Finland and in Latvia. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 31(11), 489-494.
- Letterman R.D., 1999. *Water Quality and Treatment – A Handbook of Community Water Supplies*. American Water Works Association. Fifth Edition. McGraw-Hill, Inc. 1163 s. ISBN 0-07-001659-3
- Li, S., Ni, L., Sun, C. & Wang L. 2004. Influence of organic matter on orthophosphate corrosion inhibition for copper pipe in soft water. *Corrosion Science* 46 (2004) 137–145.
- Liu, G. Zhang, Y., Knibbe, W.-J., Feng, C., Liu, W., Medema, G. & van der Meer W. 2017. Potential impacts of changing supply-water quality on drinking water distribution: a review, *Water Research* 116 (2017) 135–148.

- Lytle, D.A. & Nadagouda, M. 2010. A comprehensive investigation of copper pitting corrosion in a drinking water distribution system. *Corrosion Science* 52 (2010) 1927–1938.
- Lytle, D.A. & Schock, M.R. 2008. Pitting corrosion of copper in waters with high pH and low alkalinity. *Journal / American Water Works Association*, March 2008. S. 115–133.
- Marshall, B. 2004. Initiation, Propagation and Mitigation of Aluminum and Chlorine Induced Pitting Corrosion. Master's Thesis. Virginia Polytechnic Institute, Environmental Engineering. 115 s.
- Mattsson, E. 1988. Counteraction of pitting in copper water pipes by bicarbonate dosing. *Werkstoffe und Korrosion* (39): 499–54.
- Mattsson, E. 1990. Tappvattensystem av kopparmaterial. *Korrosionsinstitutet*. 31 s.
- Miettinen I.T., Vartiainen T. & Martikainen P.J. 1996. Contamination of drinking water. *Nature* 381, 654–655.
- Miyamoto, H.K. & Silbert, M.D. 1986. A new approach to the Langelier stability index. *Chemical Engineering*, April 28, 1986, s. 89–92.
- Moreton, B.B. & Cypher, G.A. 1982. INCRA research on the pitting corrosion of copper tubes in cold supply waters. *Proceedings of The International Symposium on Corrosion of Copper and Copper Alloys in Building*. Japan Copper Development Association, Tokyo, Japan. March 16–17, 1982. S. 60–73.
- Myers, J. & Cohen, A. 1995. Pitting Corrosion of Copper in Cold Potable Water Systems. *Materials Performance* October 1995, s. 60–62.
- Myers, J. & Cohen, A. 2005. Copper-Tube Corrosion in Domestic-Water Systems. A Supplement to *HPAC Engineering*, June 2005. 8 s.
- Määttä, J. & Kaunisto, T. 1997. Pientalojen talousvesiverkoston vuotovesivahingot. VTT Tiedotteita 1829. Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Espoo. 42 s. + liitt. 4 s.
- NKB 11. 1989. Produktregler för kopparrör för tappvatteninstallationer. NKB produktregler 11. Nordiska Kommittén för Byggbestämmelser (NKB), Bornholm 1989.
- Noyryan 2019. Levasil Colloidal Silica Flocculation - Removing unwanted particles. Saatavilla: <https://colloidalsilica.nouryon.com/functions/flocculation/>
- Nguyen, C.K. 2005. Interactions Between Copper and Chlorine Disinfectants: Chlorine Decay, Chloramine Decay and Copper Pitting. Master's Thesis. Virginia Polytechnic Institute, Environmental Engineering. 88 s.
- Nguyen, C.K., Powers, K.A., Raetz, M.A., Parks, J.L. & Edwards, M.A. 2011. Rapid free chlorine decay in the presence of  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : chemistry and practical implications. *Water Research* 45 (2011) 5302–5312.
- Nyongbela, G.N. & Johannsen, K. 2015. Laboratory-scale study on the effect of silicate on copper pipe corrosion. *Materials and Corrosion* 66(9) 995–1000.
- Olin H. L., Peterson H. W. 1937. The use of bentonite as a coagulant in water treatment. *Journal AWWA* 29, 4, pp. 513–522. Wiley
- Outokumpu 1981. Outokummun kupariputkiopas. Outokumpu Oy.
- Outokumpu 1990. Kupariputket. Outokumpu Poricopper Oy.
- Parikka, R. 2016. Silikaattitutkimukset 2015–2016. VTT Expert Services Oy. Henkilökohtainen tiedonanto 17.10.2016. Teoksessa: Salminen 2017.
- Parikka, R. & Pehkonen, A. 2015. Haapalinnan alueella havaittujen putkivuotojen tutkimus. Raportti. VTT-S-05790-15. Espoo. 36 s. Teoksessa: Salminen 2017.
- Pelto-Huikko, A. & Kaunisto, T. 2015. Kiinteistöjen vesijärjestelmien riskienhallinta. *Vesi-Instituutin julkaisuja* 4. Satakunnan ammattikorkeakoulu/Vesi-Instituutti WANDER. 43 s.
- Piispanen, J. & Sallanko, J. Piin vaikutus pohjaveden raudan flokkaantumiseen. *Vesitalous* 2/2012, s. 32–35.
- Pisigan, R.A., Jr. & Singley, J. 1985. Evaluation of water corrosivity using the Langelier index and relative corrosion rate models. *Materials Performance* April 1985, s. 26–36.
- Reyes, A., Letelier, M.V., De la Iglesia, R., Gonzáles, B. & Lagos, G. 2008. Microbiologically induced corrosion of copper pipes in low-pH water. *International Biodeterioration & Biodegradation* 61 (2008) 135–141.
- Rushing, J.C. 2002. Effects of chlorine and aluminum on copper pitting, temperature gradients on copper corrosion, and silica on iron release. Master's Thesis. Virginia Polytechnic Institute, Environmental Engineering. 121 s.
- Rushing, J.C. & Edwards, M. 2004. Effect of aluminium solids and chlorine on cold water pitting of copper. *Corrosion Science* 46 (2004) 3069–3088.
- Sakai, M. & Araya, S. 2013. Electrochemical behavior of copper tube with silica scale in synthetic freshwater. *Corrosion Engineering* 62(10) 393–396.
- Salminen, L. 2017. Silikaatin vaikutus kuparisten käyttövesiputkistojen pistekorrosioon. *Diplomityö, Aalto-yliopisto, Kemian tekniikan korkeakoulu/Materiaalitekniikan koulutusohjelma*. 115 s. + liitteet.
- Sarver, E. & Edwards, M. 2012. Inhibition of Copper Pitting Corrosion in Aggressive Potable Waters. *International Journal of Corrosion*, Volume 2012, Article ID 857823, 16 s.

