

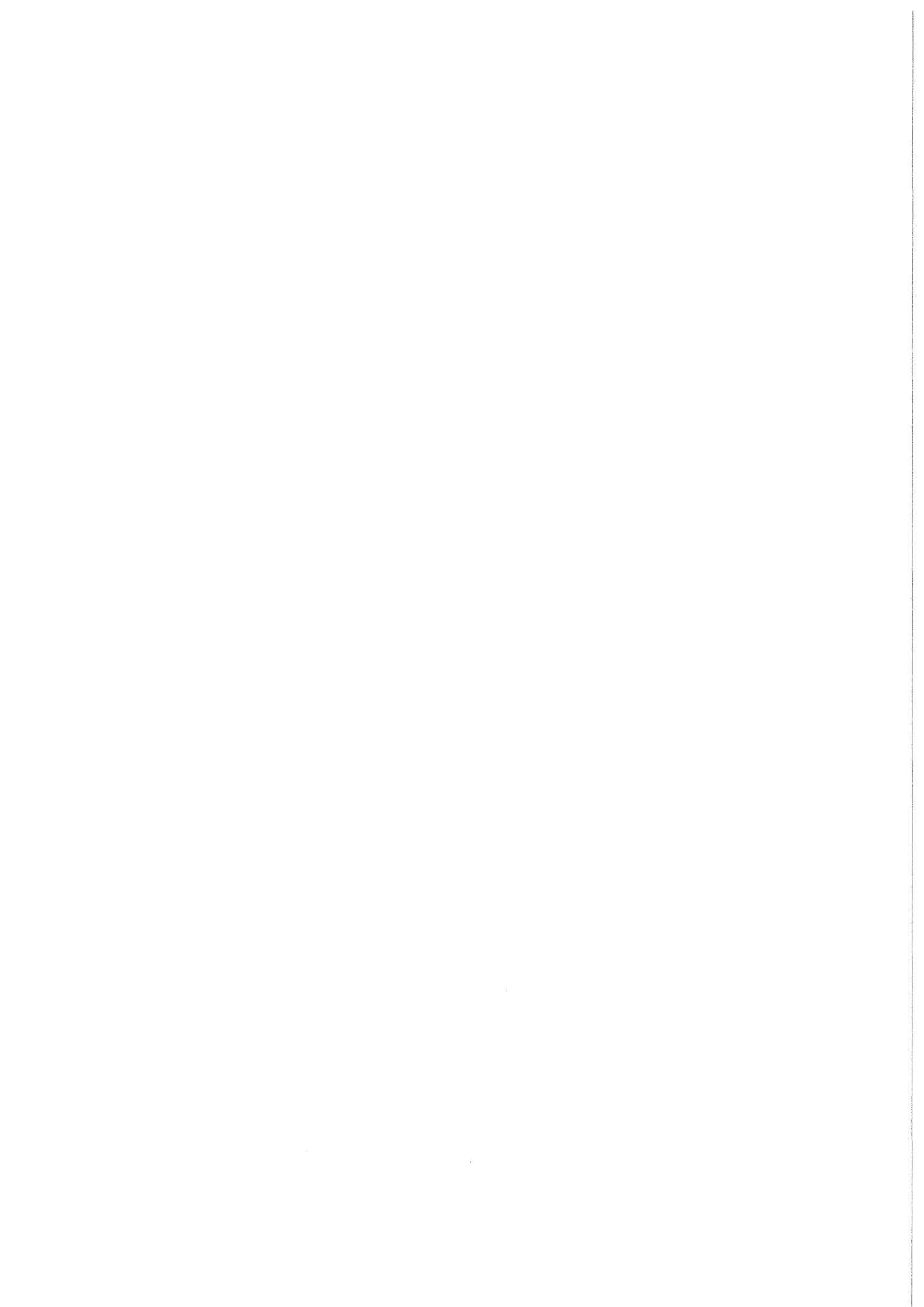
KfK 4039  
Februar 1986

**Elektrochemische  
Korrosionsuntersuchungen an  
metallischen  
Verpackungsmaterialien für  
hochaktive Abfälle  
Verhalten von Hastelloy C 4 in  
quinärer Salzlösung und  
1 M NaCl**

**Einfluß möglicher Salzverunreinigungen  
und Radiolyseprodukte**

R. E. Schmitt, R. Köster  
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



K E R N F O R S C H U N G S Z E N T R U M K A R L S R U H E

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

KfK 4039

Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen an metallischen  
Verpackungsmaterialien für hochaktive Abfälle.

Verhalten von Hastelloy C 4 in quinärer Salzlösung und  
1 M NaCl

- Einfluß möglicher Salzverunreinigungen und Radiolyseprodukte -

R.E. Schmitt, R. Köster

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH., Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003



### Zusammenfassung:

Das temperaturabhängige Stromdichte-Potential-Verhalten (I/E-Verlauf) von Hastelloy C 4 in Q-Lösung wird für  $T = 25^{\circ}\text{C}$  und  $T = 90^{\circ}\text{C}$  bestimmt. Der Werkstoff passiviert sich spontan. Die Stabilität der schützenden Passivschicht verringert sich stark für  $T \geq 55^{\circ} - 60^{\circ}\text{C}$ .

Die Korrosionsraten des passivierten Werkstoffes sind mit  $W \leq 0,05 \mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$  für  $T = 25^{\circ}\text{C}$  und  $W \leq 0,15 \mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$  für  $T = 90^{\circ}\text{C}$  extrem niedrig.

Das Verhalten verschiedener Proben variiert teilweise stark voneinander und wird auf strukturelle und zusammensetzungsbedingte Inhomogenitäten im Material zurückgeführt.

Bei  $T = 90^{\circ}\text{C}$  schrumpft der bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$  über ca. 900 mV ausgedehnte Passivbereich für verschiedene Proben auf ca. 50 - 250 mV zusammen. Potentialwerte anodischer als der Passivbereich bewirken lokale Angriffe, die mit zunehmend anodischeren Werten in eine ungleichförmige Flächenkorrosion übergehen.

Der grundsätzliche Einfluß einiger Salzverunreinigungen, Thermolyse- und Radiolyseprodukte, wie  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  und  $\text{ClO}_4^-$  werden in 1 M NaCl- und Q-Lösung für  $T = 90^{\circ}\text{C}$  bestimmt. Die beobachtbaren Einflüsse sind in 1 M NaCl quantitativ stärker ausgeprägt als in Q-Lösung.

Dies ist zum Teil auf den um ca. Faktor 10 höheren Salzgehalt der Q-Lösung zurückzuführen, der offensichtlich eine Verlangsamung der Diffusionsvorgänge bewirkt, da es sich in diesen dotierten Lösungen offenbar um kathodische, diffusionskontrollierte Vorgänge handelt, wie die Diffusionsgrenzströme im kathodischen Kurventeil anzeigen.

Stark oxidierend wirkende Substanzen schieben die Korrosionspotentiale bei  $T = 90^{\circ}\text{C}$  bis nahe an oder über den Bereich lokaler Korrosion und erhöhen die Korrosionsraten.

In ähnlicher Weise sind auch höhere HCl-Konzentrationen ( $\text{pH} \leq 2$ ) wirksam. In  $\text{S}^{2-}$ -haltigen Lösungen liegen die Werte  $E_c$  kathodischer und es wird kein Passiv-Verhalten beobachtet, sondern erhöhte, konzentrationsabhängige Korrosionsraten und lokale Angriffe.

Dagegen bewirken  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{H}_3\text{BO}_3$  offenbar keinen zusätzlichen Einfluß auf das Korrosionsverhalten von Hastelloy C 4 in Q-Lösung bei  $T = 90^\circ\text{C}$ .  $\text{ClO}_3^-$  wirkt in Gegenwart ausreichender Säurekonzentration (gemessener  $\text{pH} \leq 3$ ) ähnlich wie  $\text{ClO}^-$ .

Die vorliegenden Ergebnisse der elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen lassen eine deutliche Wirksamkeit verschiedener, in störfallbedingten Salzlösungen möglichen Verunreinigungen und Radiolyseprodukten erkennen, die in Abhängigkeit von Konzentration und Zeit zu einer Zerstörung dieses Werkstoffes durch lokale Korrosion führen.

Electrochemical Corrosion Studies on Metallic Packaging  
Materials for High-Level Waste

Behavior of Hastelloy C 4 in  
Quinary Brine and 1 M NaCl Solution,  
- Influence of Potential Salt Impurities and  
Radiolytic Products -

Summary

The temperature dependent current density - potential behavior (I/E plot) of Hastelloy C 4 in Q-brine is determined for  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The material gets passivated instantaneously. The stability of the protecting passivated layer is greatly reduced at  $T \geq 55\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

The corrosion rates of the passivated material of  $W \leq 0.05\text{ }\mu\text{m a}^{-1}$  for  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  and of  $W \leq 0.15\text{ }\mu\text{m a}^{-1}$  for  $T = 90^{\circ}$  are extremely low.

Some of the specimens differ greatly from each other in their behavior which is attributed to inhomogeneities in the structure and composition of the materials.

At  $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  the passivated zone extending over approx. 900 mV at  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  shrinks for various specimens to approx. 50 to 250 mV. Potential values more anodic than the passivated zone give rise to local attacks which, with the values becoming rather anodic, change into an irregular general corrosion.

The basic influence of some salt impurities, thermolytic and radiolytic products such as  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ , and  $\text{ClO}_4^-$  is determined in 1 M NaCl solution and in Q-brine for  $T = 90^\circ\text{C}$ . The influences observed are more conspicuous quantitatively in 1 M NaCl than in Q-brine.

This is attributable partly to the salt content which is higher by about the factor 10 in the Q-brine and which obviously slows down the diffusion processes because cathodic, diffusion controlled processes obviously take place in these doped solutions which is indicated by the diffusion controlled limit currents in the cathodic segment of the plot.

Substances causing heavy oxidation move the corrosion potentials at  $T = 90^\circ\text{C}$  to the close vicinity of or into the zone of local corrosion and increase the corrosion rates.

Elevated HCl concentrations ( $\text{pH} \leq 2$ ) act in a similar way. In  $\text{S}^{2-}$ -containing solutions the values  $E_c$  are more cathodic and no passivation behavior is observed but rather increased concentration dependent corrosion rates and local attacks.

On the other hand,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{H}_3\text{BO}_3$  obviously exert no additional influence on the corrosion behavior of Hastelloy C 4 in Q-brine at  $T = 90^\circ\text{C}$ .  $\text{ClO}_3^-$ , in the presence of adequate acid concentration (measured  $\text{pH} \leq 3$ ) acts in a similar way as  $\text{ClO}^-$ .

The results obtained from the electrochemical corrosion studies make evident a clear effectiveness of various impurities and radiolytic products potentially occurring in brines produced in an accident. These impurities and radiolytic products cause a destruction of this material through local corrosion depending on their concentration and time.

## Inhalt

	Seite
1. Einleitung	1
2. Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen an Hastelloy C 4 in hochkonzentrierten, chloridhaltigen Salzlösungen bis $T = 90^{\circ}\text{C}$	3
2.1 Versuchsbedingungen	4
2.2 Untersuchung des E/t-Verhaltens unter stromlosen Bedingungen in Q-Lösung bei $T = 25^{\circ}\text{C}$ und $T = 90^{\circ}\text{C}$	6
2.2.1 E/t-Verhalten von Hastelloy C 4 in Q-Lösung	6
2.3 Untersuchung des I/E-Verhaltens von Hastelloy C 4 in Q-Lösung	10
2.3.1 I/E-Verhalten in Q-Lösung bei $T = 25^{\circ}\text{C}$	10
2.3.2 I/E-Verhalten in Q-Lösung bei $T = 90^{\circ}\text{C}$	12
2.3.2.1 Potentiostatische I/E-Untersuchungen bei $T = 90^{\circ}\text{C}$	14
2.3.2.2 Potentiostatische Untersuchungen über den Temperatureinfluß auf das Passiv-Verhalten von Hastelloy C 4	16
2.3.3 Bestimmung der mittleren Flächenkorrosionsrate von Hastelloy C 4 in Q-Lösung	17
2.3.4 I/E-Verhalten von Hastelloy C 4 in hochkonzentrierten, chloridhaltigen Salzlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung bei $T = 90^{\circ}\text{C}$	19

	Seite	
3	Untersuchungen über die Beeinflussung des Korrosionsverhaltens von Hastelloy C 4 durch einige Salzverunreinigungen und Radiolyseprodukte in 1 M NaCl und Q-Lösung	20
3.1	Standardisierte Versuchsbedingungen	21
3.2	I/E-Untersuchungen an Hastelloy C 4 in 1 M NaCl bei T = 25°C	22
3.2.1	Einfluß von HCl, Br <sup>-</sup> , J <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> und ClO <sup>-</sup> auf das I/E-Verhalten von Hastelloy C 4 bei T = 25°C	23
3.2.2	I/E-Untersuchungen an Hastelloy C 4 in 1 M NaCl bei T = 90°C	27
3.2.3	Einfluß weiterer, möglicher Salzverunreinigungen und Radiolyseprodukte auf das I/E-Verhalten von Hastelloy C 4 in 1 M NaCl bei T = 90°C.	28
3.3	Einfluß möglicher Salzverunreinigungen und Radiolyseprodukte auf das I/E-Verhalten von Hastelloy C 4 in Q-Lösung bei T = 90°C	30
4.	Schlußfolgerungen	31
	Literaturverzeichnis	34

## 1. Einleitung

Das Entsorgungskonzept der Bundesrepublik Deutschland sieht vor, daß hochradioaktive Abfälle (HAW) aus der Wiederaufarbeitung von LWR-Brennstoff in Glas eingeschmolzen, in Metallbehälter abgefüllt und in der Tiefe geologischer Formationen von Salzstöcken endgelagert werden.

Die Metallbehälter sollen die HAW-haltigen Glasschmelzen aufnehmen und den Schutz dieser HAW-Glasblöcke gegen mechanische Einwirkungen bei Handhabung und Transport gewährleisten. Im Sinne einer Qualitätsverbesserung dieser HAW-Gebinde soll, unter Beibehaltung des heutigen Borosilikatglasproduktes, durch Auslegung des Behälters als zusätzliche Barriere ein verbesserter Schutz gegen eine Radionuklid-Mobilisierung bei einem potentiellen Angriff korrosiver Salzlösungen und deren Radiolyse- und Hydrolyseprodukte erreicht werden /1/.

Aus der Forderung nach einer möglichst langen Standzeit dieser Metallbehälter, auch unter angenommenen Störfallbedingungen /1/, resultieren hohe Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit der zu verwendenden Materialien.

Gefordert wird von der Korrosionsresistenz solcher Materialien:

- niedrige, gleichförmige Korrosionsraten
- keine lokale Korrosion oder Spannungsrisskorrosion
- keine Änderung des Korrosionsverhaltens durch Variation der Medienzusammensetzung innerhalb bestimmter Grenzen
- kein wesentlicher Einfluß der durch die Wirkung von Gammastrahlung auf wäßrige, chloridhaltige Lösungen entstehenden Radiolyseprodukte
- keine signifikanten Einflüsse einer Medienänderung durch im Salz auftretende Verunreinigungen.

Selektierende Voruntersuchungen durch Immersionstests bei  $T = 170^{\circ}\text{C}$  in einer 45%  $\text{MgCl}_2$  enthaltenden, quinären Salzlösung zeigten für die Nickelbasislegierung  $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{16}\text{Ti}$ , Hastelloy Alloy C 4, Werkstoff Nr. 2.4610 eine hohe Korrosionsresistenz /2/.

Die im Anschluß daran durchgeführten und z.Zt. noch laufenden Langzeituntersuchungen bei  $T = 90^{\circ}\text{C}$  erfolgen in einer bei  $T = 55^{\circ}\text{C}$  gesättigten, quinären Salzlösung der Zusammensetzung Punkt Q /3/4/, mit ca. 27%  $\text{MgCl}_2$  und werden mit und ohne Gammabestrahlung ausgeführt /2/.

Ohne Gammabestrahlung ergeben sich über einen Versuchszeitraum von  $t = 280$  d gleichfalls sehr niedrige Korrosionsraten von  $W \leq 0,05 \mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$ . Lokale Korrosionsangriffe werden unter diesen Bedingungen offenbar nicht beobachtet /2/.

Unter dem Einfluß von Gammastrahlung wird innerhalb des Versuchszeitraumes von  $t \geq 280$  d eine um ca. Faktor 80 höhere Massenverlustrate als ohne Gammabestrahlung beobachtet. Zusätzlich tritt lokale Korrosion auf in Form vereinzelter, aber bis zu ca. 800  $\mu\text{m}$  tiefen Löchern /2/.

Neben den laufenden Untersuchungen durch Immersionstests wird das Korrosionsverhalten dieses Werkstoffes zusätzlich mit elektrochemischen Methoden untersucht, besonders im Hinblick auf den deutlich erkennbaren Einfluß durch Gammabestrahlung.

Erwartet werden von den elektrochemischen Untersuchungen Hinweise und Aussagen über:

- Eigenschaften und Stabilität schützender Deckschichten (Passiv-Verhalten)
- Bestimmung mittlerer Korrosionsraten
- Auftreten und Lage "kritischer Potentialbereiche" für lokale Korrosionsangriffe
- Einfluß von Salzverunreinigungen und möglicher Radiolyseprodukte
- voraussichtliches Langzeit-Korrosionsverhalten (Lebensdauer) des Materials unter gegebenen Versuchsbedingungen.



Diese Untersuchungen werden in einer bei der Umgebungstemperatur von  $T = 55^{\circ}\text{C}$  für ein Endlager in ca. 800 m Tiefe, gesättigten, vorwiegend  $\text{MgCl}_2$  enthaltenden quinären Salzlösung der Zusammensetzung Q /3, 4/ (wäßrige Salzlösung mit gelösten  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ) durchgeführt.

Diese Lösung ist, neben anderen, für Auslaug- und Korrosionsuntersuchungen zu betrachten /5/, da sie wegen ihres hohen  $\text{MgCl}_2$ -Gehaltes und der durch Hydrolyse freigesetzten  $\text{HCl}$  ein besonders aggressives Medium darstellt, dessen Aggressivität durch Radiolyse weiter ansteigt.

Neben dem Korrosionsverhalten in reiner Q-Lösung wird der Einfluß einiger Verunreinigungen untersucht, die in störfallbedingten Salzlösungen auftreten können (z.B.  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$  /6, 7/ oder unter Endlagerbedingungen durch thermische Belastung des Salzstockes (z.B.  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  /8/ sowie durch Radiolyse (z.B.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  /9, 10/ freigesetzt und gebildet werden können. Der grundsätzliche Einfluß möglicher Verunreinigungen im Spurenbereich wird zunächst in 1 M  $\text{NaCl}$  und danach in Q-Lösung bestimmt.

Erwartet werden von diesen Untersuchungen erste Aussagen über ein wahrscheinliches Langzeit-Verhalten von Hastelloy C 4 unter postulierten Störfallbedingungen bei einer Endlagerung in Salzformation.

## 2. Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen an Hastelloy Alloy C 4 in hochkonzentrierten, chloridhaltigen Salzlösungen bis $T = 90^{\circ}\text{C}$

Die elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen an Hastelloy Alloy C 4 (Werkstoff-Nr. 2.4610) werden zunächst in der bei  $T = 55^{\circ}\text{C}$  gesättigten, quinären Salzlösung der Zusammensetzung Punkt Q (= Q-Lösung) bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$  und  $T = 90^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Bestimmt werden das Potential-Zeit-Verhalten ( $E/t$ -Verlauf) unter stromlosen Bedingungen und das Stromdichte-Potential-Verhalten ( $I/E$ -Verlauf) bei potentiodynamischer Arbeitsweise.

Die mittleren Korrosionsstromdichten  $I_C$  werden aus dem I/E-Verhalten durch graphische Extrapolation annähernd linearer Bereiche in der Umgebung des Korrosionspotentials  $E_C$  bestimmt. Die mittleren Korrosionsraten  $W$  ( $\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$ ) werden dann aus  $I_C$  berechnet.

Außer in Q-Lösung wird das I/E-Verhalten für  $T = 90^\circ\text{C}$  zusätzlich in vergleichbar konzentrierten, chloridhaltigen Salzlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht.

## 2.1 Versuchsbedingungen

Untersucht wird der Werkstoff Nr. 2.4610 - Hastelloy Alloy C 4 <sup>\*)</sup>, der auch für die chemisch-analytischen Untersuchungen durch Immersionstests eingesetzt wird. Die im Werkstoff-Zeugnis ausgewiesene, chemische Zusammensetzung ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die Materialstärke beträgt im Anlieferungszustand 4 mm  $\pm$  Normabweichung.

Die Proben sind in Kunststoff "Mounting Resin-4" der Fa. Struers, Kopenhagen, eingebettet. Die Probenflächen betragen  $F = 1 - 2 \text{ cm}^2$ . Die Oberflächen der eingebetteten Proben werden nacheinander mit SiC-Papier 320 P - 1200 P naß abgeschliffen, mit de-ionisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  und Ethanol abgespült, mit Heißluft getrocknet und über Silicagel aufbewahrt.

Als Korrosionsmedium dient primär eine bei  $T = 55^\circ\text{C}$  gesättigte, quinäre Salzlösung (= Q-Lösung). Das Volumen pro Ansatz beträgt  $V = 1 \text{ l}$ . Die Lösungen werden vor dem Einsetzen der Proben auf die jeweilige Versuchstemperatur thermostatisiert. Die Zusammensetzung dieser quinären Salzlösung (Punkt Q) im Gleichgewichtszustand ist der Literatur entnommen /2, 5/ und in Tabelle 2 für  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $T = 55^\circ\text{C}$  wiedergegeben. Die auf  $T = 25^\circ\text{C}$  thermostatisierten Lösungen werden mit dem sich dabei bildenden Bodenkörper eingesetzt.

Die mit einer Standard-Einstabmeßketten-Elektrode, Fa. Dr.W. Ingold KG<sup>\*\*)</sup>

---

<sup>\*)</sup> Bezogen durch: Fa. Robert Zapp, Bleichstr. 8-10, 4000 Düsseldorf, BRD

<sup>\*\*)</sup> Elektrodenbezeichnung: pH-Einstabmeßkette, Bestell-Nr. 405-60-S 7

gemessenen pH-Werte der Q-Lösung liegen zwischen  $\text{pH} = 4,5 \pm 0,3$  für  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\text{pH} = 3,6 \pm 0,2$  für  $T = 90^\circ\text{C}$ . Den temperaturabhängigen Verlauf der gemessenen pH-Werte im Bereich  $T = 25^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C}$  gibt Abbildung 1 wieder.

Zur potentiometrischen Bestimmung des E/t-Verhaltens (open circuit-Methode) wird ein Potentiometer "Wenking PPT-75" der Fa. Bank, Göttingen, verwendet. Potentiodynamische und potentiostatische Untersuchungen werden mit einem Korrosionsmeßsystem "PAR Model 350-A" der Fa. EG & G, München, durchgeführt. Als Bezugsmethode dient für alle Untersuchungen eine Silber-Silberchlorid-Elektrode, Ag/AgCl (3 M KCl) <sup>\*\*\*</sup>, während als Gegenelektrode zwei Reinstgraphit-Stäbe ( $\varnothing$  6 mm) benutzt werden.

Die Bezugs Elektroden Ag/AgCl (3 M KCl) zeigen, bezogen auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode (NHE), folgende Temperaturabhängigkeit <sup>†</sup>):

T (°C)	E (mV) vs. NHE
20	+ 210,5
25	+ 207,0
55	+ 184,4
90	+ 153,3

Die verwendete, elektrochemische Zelle und der Versuchsaufbau sind in den Abbildungen 2A und 2B für potentiometrischen E/t- und potentiodynamische I/E-Untersuchungen angegeben.

---

\*\*\*) Hersteller: Dr.W. Ingold KG, Frankfurt; Elektrodenbezeichnung:  
373-PA-NS 7 ( a = 10,5)

†) nach Herstellerangaben

## 2.2 Untersuchung des E/t-Verhaltens unter stromlosen Bedingungen in Q-Lösung bei T = 25°C und T = 90°C

Der Potential-Zeit-Verlauf ist als ein qualitatives Maß für Wachstum, Stärke und Verhalten schützender Oxideckschichten anzusehen. Die potentialbestimmenden Elektrodevorgänge, wie sie bei der anodischen Metallauflösung in wäßriger Lösung durch Korrosion ablaufen, werden durch vorhandene und aufwachsende Deckschichten entscheidend beeinflusst. Zeitabhängige Potentialveränderungen können wertvolle Hinweise darüber geben, ob die jeweilige Lösung auf das Material aktivierend oder passivierend wirkt und ob die Korrosion beschleunigt oder gehemmt wird /11/.

Der zur Bestimmung des E/t-Verhaltens frei korrodierender Hastelloy C 4-Proben verwendete Versuchsaufbau ist in Abb. 2A schematisch dargestellt.

### 2.2.1 E/t-Verhalten von Hastelloy C 4 in Q-Lösung

Die sich frei einstellenden Anfangspotentiale  $E_I$  der bei T = 25°C potentiometrisch aufgenommenen E/t-Kurven des Hastelloy C 4 variieren innerhalb eines Potentialbereiches von  $E_I = (-0,25 \pm 0,05)$  V vs Ag/AgCl (3 M KCl) (Tab. 3). Es erfolgt zunächst ein hyperbelartiger Anstieg zu positiveren Potentialwerten  $E_{C/t}$  (Abb. 3). Die sich nach t = 4 - 6 h einstellenden Potentiale  $E_{C/t}$  liegen um ca.  $\Delta E \geq 50 \leq 200$  mV positiver als  $E_I$  (Abb. 3) und nähern sich offenbar Grenzwerten, die für T  $\geq 24$  h bei ca. 200 - 300 mV anodischeren Potentialwerten liegen als  $E_I$ .

Die Geschwindigkeit der Potentialänderung  $dE/dt$  beträgt innerhalb der ersten 6 h ( $t \leq 6$  h) ca.  $dE/dt \leq 10^{-2}$  mV $\cdot$ sec $^{-1}$  und sinkt für  $t \geq 6$  h bis  $dE/dt \leq 10^{-3}$  mV $\cdot$ sec $^{-1}$  ab (Abb. 3).

Die Werte  $E_I$  und  $E_{C/t}$  unterschiedlicher Proben (6 Messungen) differieren in Q-Lösung für T = 25°C zwar um bis zu 100 mV, zeigen aber eine gleichartige Tendenz für den E/t-Verlauf (Abb. 3; Tab. 3).

Für  $T = 90^\circ\text{C}$  ist gleichfalls eine Potentialverschiebung von  $E_I$  zu positiveren (anodischeren) Werten  $E_{C/t}$  als Funktion der Zeit erkennbar (Abb. 4). Für die Potentiale  $E_I$  und  $E_{C/t}$  werden im Mittel mit  $E_I = (-0,28 \pm 0,05)$  V und mit  $E_{C/t} = (-0,15 \pm 0,05)$  V vergleichbare Werte wie bei  $T = 25^\circ\text{C}$  beobachtet, aber mit  $E_I = -480$  mV oder  $E_{C/t} = +345$  mV für  $t = 72$  h werden für  $T = 90^\circ\text{C}$  auch deutlich negativere  $E_I$ -Werte und positivere  $E_{C/t}$ -Werte als bei  $T = 25^\circ\text{C}$  gefunden (Abb. 4; Tab. 3). Die Potentialwerte  $E_I$  und  $E_{C/t}$  verschiedener Proben differieren bei  $T = 90^\circ\text{C}$  offensichtlich innerhalb eines größeren Potentialbereiches als bei  $T = 25^\circ\text{C}$ . Deutlicher als durch die Lage der  $E_I$ - und  $E_{C/t}$ -Werte zeigt sich der Temperatureinfluß in dem stark unterschiedlichen Verlauf der  $E/t$ -Kurven mehrerer Proben (Abb. 4 / Kurven 1 - 6), der für  $T = 90^\circ\text{C}$ , im Gegensatz zu  $T = 25^\circ\text{C}$ , keine gleichartige Tendenz der  $E/t$ -Kurven erkennen läßt (vgl. Abbn. 3 u. 4).

Der zunächst exponentielle Anstieg zu positiveren Potentialwerten sowohl bei  $T = 25^\circ\text{C}$  als auch bei  $T = 90^\circ\text{C}$  deutet auf die Bildung passivierender Deckschichten hin /11/. Dies wird aus dem  $E/t$ -Verhalten in Q-Lösung geschlossen.

Die verhältnismäßig geringen Differenzen  $\Delta E = 100 - 250$  mV zwischen  $E_I$  und  $E_{C/t}$ , für  $t \geq 24$  h in Q-Lösung bei  $T = 25^\circ\text{C}$ , weisen auf die Bildung sehr dünner Passivschichten hin.

In den ersten ca.  $t \leq 6$  h erfolgt ein schneller Aufbau der schützenden Deckschichten. Die Fläche anodischer Bereiche wird drastisch verringert und die sich bildenden Deckschichten sind offenbar stabil, sehr dicht und von unterschiedlicher Stärke. Die verwendete Q-Lösung stellt demnach für Hastelloy C 4 bei  $T = 25^\circ\text{C}$  ein passivierend wirkendes Medium dar. Schadensstellen in der Passivschicht werden vom Medium offensichtlich ausgeheilt, wie das vereinzelte Auftreten von "Potentialeinbrüchen", ein während des Anstiegs zu positiveren Werten plötzliches Absinken zu negativeren Potentialen und das erneute Ansteigen zu positiveren Potentialwerten, verdeutlicht (Abb. 3 / Kurve 6).

Im Gegensatz zu  $T = 25^{\circ}\text{C}$  zeigt sich im  $E/t$ -Verlauf von Hastelloy C 4 in Q-Lösung bei  $T = 90^{\circ}\text{C}$  keine einheitliche Tendenz für verschiedene Proben (Abb. 4), sondern es werden stark differierende  $E/t$ -Kurven beobachtet (Abb. 4 / Kurven 1 - 6).

Durch die Temperaturerhöhung auf  $T = 90^{\circ}\text{C}$  werden die bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$  auftretenden, geringen Unterschiede zwischen verschiedenen Proben offensichtlich deutlich vergrößert. Dabei sind auch entgegengesetzte Tendenzen zu beobachten.

Während für Kurve 6 ein kontinuierlicher Potentialanstieg von  $E_{\text{I}} = -260$  mV auf Werte  $E_{\text{C}}/t \geq +300$  mV. für  $t > 48$  h gefunden wird, zeigen die Kurven 4 und 5 nach  $t > 2 < 12$  h unterschiedlich stark ausgeprägte Maxima und sinken danach wieder verschieden schnell um ca. 50 - 100 mV ab (Abb. 4). Bei anderen Proben beträgt der Anstieg  $dE/dt$  in den ersten  $t = 2-4$  h ca.  $dE/dt \geq 10^{-3} \leq 10^{-1}$  mV $\cdot$ sec $^{-1}$  und sinkt dann bis auf  $dE/dt \leq 5 \cdot 10^{-4}$  mV $\cdot$ sec $^{-1}$  ab. Diese teilweise entgegengesetzten Tendenzen im  $E/t$ -Verhalten lassen sich mit der Temperaturerhöhung und der daraus resultierenden Erniedrigung des pH-Wertes der Q-Lösung (Abb. 1) oder einer temperaturbedingten Verminderung der Haftfestigkeit der gebildeten Deckschichten alleine nicht erklären. Dazu müssen offenbar zusätzliche Parameter berücksichtigt werden, wie lokale Unterschiede in Struktur und Zusammensetzung von Material und Deckschichten.

Wie aus den  $E/t$ -Kurven 4 und 5 (Abb. 4) entnommen werden kann, wird die Stabilität der Passivschicht in einigen Fällen durch die Temperaturerhöhung verringert, während Kurve 6 demonstriert, daß unter gleichen Bedingungen auch eine Bildung stabiler, stärkerer Deckschichten möglich ist. Zur Deutung dieser bei  $T = 90^{\circ}\text{C}$  auftretenden, teilweise entgegengesetzten Tendenzen des  $E/t$ -Verhaltens wird auf Grund dieser Ergebnisse das nachfolgend beschriebene Modell als denkbar angenommen und als Arbeitshypothese verwendet.

Die Passivierbarkeit des Hastelloy C 4 in wäßriger Lösung wird in Analogie zu anderen hochlegierten Chromlegierungen (Cr-Gehalt  $> 10$  Gew.-%)

der Deckschichtbildung aus  $\text{CrO}_x$ -Oxiden und deren hydratisierte Formen zu- geschrieben /12 - 16/. Lokale Unterschiede in Struktur und Zusammensetzung sind bei Vielkomponenten-Legierungen wie Hastelloy C 4 (Tab. 1) wahrscheinlich, besonders an der Oberfläche. Bereiche mit höherem Cr-Gehalt können daher auch bei  $T = 90^\circ\text{C}$  stärkere und stabilere Passivschichten bilden, auftretende Stör- oder Schadstellen in den Deckschichten schneller ausheilen und anodische (= aktivierte) Bereiche verkleinern oder eine Vergrößerung verhindern. Eine Anhäufung solcher Cr-reichen Bezirke auf einer Probe bewirkt, daß diese potentialbestimmend werden und sich das gemessene Summenpotential als Funktion der Zeit deutlicher zu positiveren Werten  $E_c/t$  verschiebt als bei Proben mit geringerem Cr-Gehalt.

Diese Proben mit geringerem Cr-Gehalt bauen nach diesen Vorstellungen zu- nächst gleichfalls oxidische Passivschichten auf, deren Stärke aber ge- ringer ist. Die in aufbauenden Deckschichten auftretenden Schadstellen werden auf Grund des verringerten Cr-Gehaltes in einem derartigen Ober- flächenbezirk häufiger auftreten und langsamer ausheilen. Dadurch ini- tierte Spannungen erhöhen die Zahl solcher Schadstellen pro Fläche und Zeiteinheit und damit wird die Fläche aktiver (= anodischer) Bereiche vergrößert. Das gemessene Summenpotential tendiert wieder zu negativen Werten.

Schadstellen in den Passivschichten können zum Beispiel durch Spannungen zwischen unterschiedlich schnell wachsenden Deckschichtbezirken entste- hen oder durch lokal differierende Haftfestigkeiten auf unterschiedli- chen Oberflächenstrukturen hervorgerufen werden.

Mit Hilfe dieses Modells läßt sich sowohl das  $E/t$ -Verhalten von Hastel- loy C 4 in Q-Lösung bei  $T = 25^\circ\text{C}$  als auch bei  $T = 90^\circ\text{C}$  zwanglos deuten.

Aus dem  $E/t$ -Verhalten bei  $T = 25^\circ\text{C}$  ist zu schließen, daß der Passivie- rungszustand der verschiedenen, untersuchten Proben vergleichbar ist. Passivierungsgeschwindigkeit, Deckschichtstärke und Zahl der pro Zeitein- heit und Fläche als Schadstellen auftretenden aktiven (= anodischen) Be-

reiche sind für die unterschiedlichen Proben offenbar von vergleichbarer Größenordnung. Für Hastelloy C 4 wird daher in Q-Lösung bei  $T = 25^\circ\text{C}$  eine gleichmäßige Flächenkorrosion erwartet, deren Abtrag von der Durchlässigkeit der Passivschicht limitiert wird.

Die bei  $T = 90^\circ\text{C}$  für verschiedene Proben im E/t-Verhalten beobachteten Unterschiede können ein erster Hinweis sein für ein mögliches Auftreten lokaler Korrosion oberhalb  $T \geq 90^\circ\text{C}$ .

Die Stabilität des Passivschutzes von Hastelloy C 4 in Q-Lösung wird für  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $T = 90^\circ\text{C}$  mit potentiodynamischen und potentiostatischen Methoden eingehender untersucht.

### 2.3 Untersuchungen des I/E-Verhaltens von Hastelloy C 4 in Q-Lösung

Die Stromdichte-Potential-Kurven (I/E-Kurven) wurden bei kathodischen Potentialen  $E_I = E_C/t - 250 \text{ mV}$  oder  $E_I = -0,5 \text{ V}$  begonnen. Der Wert  $E_C/t$  ist dabei das sich frei einstellende Korrosionspotential /17/ (open circuit-potential) nach der Zeit  $t_D \geq 24 \text{ h}$  für  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $t_D \geq 6 \text{ h}$  für  $T = 90^\circ\text{C}$ .

Ausgehend vom Startpotential  $E_I$  wird mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit  $dE/dt \geq 0,005 \leq 0,2 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$  ein Potentialbereich in anodischer Richtung bis  $E \geq +0,5 \text{ V}$  abgefahren.

Ermittelt werden das Aktiv/Passiv-Verhalten, der Bereich kritischer Potentiale für lokale Korrosion und näherungsweise die Korrosionsstromdichten sowie die sich daraus ergebenden Flächenabtragsraten.

#### 2.3.1 I/E-Verhalten in Q-Lösung bei $T = 25^\circ\text{C}$

Bei  $T = 25^\circ\text{C}$  zeigt der Werkstoff Hastelloy C 4 in Q-Lösung ein ausgeprägtes Passiv-Verhalten bis ca.  $E = +0,85 \text{ V}$  (Abb. 5). Die Passivstromdichte liegt mit  $I_p \leq 5 \cdot 10^2 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$  bei  $dE/dt = 0,05 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$  extrem niedrig. Für Werte  $E \geq +0,85 \text{ V}$  steigt die Stromdichte steil an bis auf  $I \geq 10^5 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$  für  $E = +1,2 \text{ V}$ . Ein Aktivierungspeak wird nicht beobachtet.



Der Werkstoff passiviert sich in Q-Lösung offenbar spontan. Die potentiodynamisch ermittelten Korrosionspotentiale  $E_C$  unterschiedlicher Proben differieren untereinander in einem vergleichbaren Maß wie die sich nach der Zeit  $t$  frei einstellenden Potentiale  $E_C/t$  (vgl. Abb. 3 u. 5). Die Werte  $E_C$  liegen ca.  $\Delta E \leq 150$  mV negativer als die jeweiligen Potentiale  $E_C/t$ . Dies ist auf unterschiedliche Potentialänderungsgeschwindigkeiten  $dE/dt$  bei der freien Korrosion (open circuit-potentials) und bei der potentiodynamischen Polarisierung zurückzuführen.

Der Vergleich der Kurven 1, 2 und 3 (Abb. 5) deutet an, daß nicht die Verweildauer  $t_D$  der Proben vor der Aufnahme der I/E-Kurven für die Differenzen der Werte  $E_C$  unterschiedlicher Hastelloy C 4-Proben verantwortlich ist, sondern daß die Ursache dafür offenbar mehr in einer variierenden Zusammensetzung und Struktur der Oberflächenbereiche verschiedener Proben zu suchen ist.

Bei  $T = 25^\circ\text{C}$  ist das Material in Q-Lösung offensichtlich stabil gegen lokale Korrosion. Dies ist auch dem Rücklauf vom Endpotential des anodischen Vorlaufes  $E_F = +1,2$  V in kathodische Richtung (Revers-Scan) zu entnehmen (Abb. 5 A). Existiert ein kritisches Potential  $E_L$  für Hastelloy in Q-Lösung bei  $T = 25^\circ\text{C}$  muß es im Potentialbereich der Gasentwicklung anodischer als  $E = +0,85$  V liegen.

Die beobachtete, nur schwach ausgeprägte Hysterie-Erscheinung (Abb. 5 A) des Revers-Scans zwischen  $E = +1,2$  V und  $E = +0,85$  V kann zwar auf das Entstehen lokaler Korrosionsangriffe in diesem Potentialbereich hindeuten, aber auch Adsorptionsphänomene und strukturelle Veränderungen der Oberfläche oder der Deckschichten könnten Einflüsse in diese Art und diesem Ausmaß bewirken.

Eine optische Nachuntersuchung der Proben ergibt auch bei 50facher Vergrößerung keine Hinweise auf lokale Korrosionsangriffe.

Der ausgedehnte Passivbereich und die niedrige Passivstromdichte  $I_p$  lassen eine hohe Stabilität gegen lokale Korrosion und eine geringe Flächen-

abtragsrate für Hastelloy C 4 unter den hier vorgegebenen Versuchsbedingungen erwarten.

### 2.3.2 I/E-Verhalten in Q-Lösung bei T = 90°C

Das I/E-Verhalten von Hastelloy C 4 in Q-Lösung verändert sich im anodischen Kurventeil durch eine Temperatur von T = 25°C auf T = 90°C drastisch (Abb. 6), während die Lage der Korrosionspotentiale  $E_C$  und der Verlauf der kathodischen Kurvenäste von der Temperaturerhöhung wenig beeinflusst werden (vgl. Abbn. 5 u. 6).

Der Verlauf des anodischen Kurvenastes zeigt, daß sich Hastelloy C 4 zunächst auch bei T = 90°C spontan passiviert. Aber bereits bei Potentialwerten von ca.  $E = E_C + (\leq 300 \text{ mV})$  wird die Passivschicht instabil und mit zunehmend anodischen Werten erfolgt ein steiler Anstieg der Stromdichte I von  $I_p \leq 10^3 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$  auf  $I \geq 10^7 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$  innerhalb eines engen Potentialbereiches von  $\Delta E \leq 250 \text{ mV}$ .

Sowohl der plötzliche, steile Stromanstieg als auch die deutlich ausgeprägte Hysterie des Revers-Scans im Bereich der sprunghaften I-Erhöhung zeigen, daß die bis dahin schützende Passivschicht instabil wird und dadurch in diesem Potentialbereich lokale Korrosionsangriffe auftreten, die für  $I \geq 10^6 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$  auch visuell erkennbar werden.

Zuerst und überwiegend treten die lokalen Angriffe am Übergang Material-Einbettmasse in Form von Spalten auf, die sich zunächst vertiefen und dann auf die Probenfläche übergreifen (B 1 - 4). Mit geringer Häufigkeit werden gleichzeitige, lokale Angriffe in Form von Löchern auf der Probenoberfläche beobachtet (B 2, 5 - 7).

Mit fortschreitender Polarisierung zu anodischen Potentialen oder längerem Halten der Proben bei konstanten Potentialen  $E_K$ , die deutlich positiver liegen als das Potential  $E_L$  der ersten lokalen Angriffe ( $E_K \gg E_L$ ), geht der lokale Korrosionsangriff in eine ungleichmäßig ablaufende Flächenkorrosion über (B 8 - 11). Unter gleichen Bedingungen werden für ver-

schiedene Proben starke Unterschiede in Form und Ausmaß der Korrosionsangriffe beobachtet (B 8 - 11). Ähnlich große Unterschiede wie zwischen verschiedenen Proben zeigen sich auch auf den Flächen der einzelnen Proben (B 1 - 11).

Führt man über den Potentialbereich der lokalen Korrosion in anodische Richtung hinaus, wird die passivierende Deckschicht offenbar völlig abgebaut und das Material aktiv, wie die hohen Stromdichten für  $E \gg E_L$  und die sich dabei über die gesamte Probenfläche ausdehnende Korrosion erkennen lassen.

Den Einfluß der Potentialänderungsgeschwindigkeit  $dE/dt$  auf das I/E-Verhalten von Hastelloy C 4 in Q-Lösung bei  $T = 90^\circ\text{C}$  gibt Abb. 6 A wieder. Der charakteristische I/E-Verlauf bleibt auch bei höheren  $dE/dt$ -Werten als  $dE/dt = 0,005 - 0,05 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$  erhalten. Für  $dE/dt = 0,1 - 0,5 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$  verschieben sich erwartungsgemäß die Korrosionspotentiale  $E_C$  zu negativeren Werten und die Passivstromdichten erhöhen sich bis um ca. Faktor 100 (Abb. 6 A), da das System um so weiter vom Gleichgewichtszustand für das jeweilige anliegende Potential  $E$  entfernt ist, je schneller der Vorschub  $dE/dt$  ist. Zur näherungsweisen Bestimmung der Korrosionsstromdichten  $I_C$  werden daher nur die mit  $dE/dt \leq 0,1 \geq 0,005 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$  aufgenommenen I/E-Kurven verwendet (s. Abschn. 2.3 ).

Auch eine unterschiedliche Dauer  $t_D$  der vorangegangenen, freien Korrosion beeinflußt das I/E-Verhalten von Hastelloy C 4 nicht wesentlich (Abb. 6 B). Die beobachteten Unterschiede im I/E-Verlauf nach unterschiedlichen Verweilzeiten  $t_D$ , vor Aufnahme der I/E-Kurven, entspricht der Streuung verschiedener Hastelloy C 4-Proben unter gleichen Versuchsbedingungen (Abb. 6 C).

Die unter vergleichbaren Bedingungen beobachtbare Streuung der Korrosionspotentiale  $E_C$ , der Passivstromdichten  $I_C$  und der kritischen Potentiale  $E_L$  verschiedener Proben stützt die aus dem E/t-Verhalten (Abschn. 2.2/Abb. 4) gezogene Annahme über lokale Unterschiede in Zusammensetzung und Struktur dieser Mehrkomponenten-Legierung.

Die Temperatur hat offensichtlich einen wesentlichen Einfluß auf das Korrosionsverhalten von Hastelloy C 4. Über ähnliche Temperatureinflüsse auf das Passiv-Verhalten von Chrom- und Chrom-Nickellegierungen wird in der Literatur berichtet /18/19/.

#### 2.3.2.1 Potentiostatische I/E-Untersuchungen bei T = 90°C

Außer durch potentiodynamische I/E-Untersuchungen wird der kritische Potentialbereich  $\Delta E_L$ , in dem lokale Korrosionsangriffe beobachtet werden, zusätzlich durch potentiostatische Halteversuche bestimmt. Dazu wird von dem sich für die jeweilige Probe nach  $t = 24$  h einstellenden, freien Korrosionspotential  $E_{C/t}$  (open-circuit-potential) ausgehend, das Potential schrittweise um  $\Delta E = 10 - 50$  mV in anodische Richtung verschoben und dann über  $t = 600$  sec. konstant gehalten.

Versuchsbedingungen und Ergebnisse der Halteversuche sind Abb. 7 zu entnehmen. In Tab 4 sind die Resultate aus potentiodynamischen I/E-Kurven mit unterschiedlicher Potentialvorschubgeschwindigkeit  $dE/dt$  und die Ergebnisse der potentiostatischen Halteversuche zusammenfassend wiedergegeben.

Die Übereinstimmung zwischen beiden Methoden ist gut. Es werden vergleichbare Unterschiede der Werte  $E_L$  verschiedener Hastelloy C 4-Proben gefunden. Für die Mehrzahl der Proben tritt bei Potentialen  $E$  anodischer als  $E \geq +50 \leq +200$  mV lokale Korrosion auf. Vereinzelt wird aber daneben ein Auftreten lokaler Korrosionsangriffe schon bei negativeren Werten oder erst für positivere Potentiale beobachtet (Tab. 4; Abb. 7).

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß für den Werkstoff Hastelloy C 4, in Q-Lösung bei  $T = 90^\circ\text{C}$ , oberhalb von  $E \geq +50$  mV vs. Ag/AgCl (3 M KCl) lokale Korrosionsangriffe zu erwarten sind.

Die Differenzen zwischen den Werten  $E_{C/t}$ ,  $E_C$ ,  $I_p$  und  $E_L$  werden auf Unterschiede in Stärke und Stabilität aufwachsender Passivschichten verschiedener Proben zurückgeführt, die durch strukturell- und zusammensetzungsbedingte, lokale Inhomogenitäten bewirkt werden können.

Betrachtet man die Bereiche mit stabileren Passivschichten und positiveren (= edleren) Potentialen als kathodische Bezirke und Gebiete mit instabileren Deckschichten und negativeren (= unedleren) Potentialen als anodische Bereiche, stellt dies den klassischen Fall der Aktiv-Passiv-Lokalelementbildung dar. Dies kann bei freier Korrosion zu lokalen Angriffen führen, sobald dieser Zustand stationär wird.

Bei freier Korrosion kann ein derartiger, stationärer Zustand eintreten, wenn während des dynamischen Auf- und Abbaues der Passivschichten und der Ausheilung von Schadensstellen im Bereich einer Schadstelle das Material an einer die Passivität unterhaltenden Komponente verarmt.

Die Inkubationszeiten bis zur Entstehung solcher stationären, lokale Angriffe bewirkenden Aktiv-Passiv-Bereiche sind bei freier Korrosion von der Ab- und Aufbaugeschwindigkeit der Passivschicht durch das Medium und von der Häufigkeit auftretender Schadensstellen abhängig. Da für Hastelloy C 4 bei  $T = 90^\circ\text{C}$  in Q-Lösung nur extrem niedrige Korrosionsströme  $I_C \leq 10^2 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$  beobachtet werden (Abb. 6 A - C), sind für das Auftreten lokaler Angriffe bei freier Korrosion in Q-Lösung lange Inkubationszeiten  $t_{In}$  zu erwarten.

Legt man das E/t-Verhalten der Proben zugrunde, die mit  $dE/dt \geq 10^{-5} \leq 10^{-4} \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$  nach  $t \geq 24 \leq 70 \text{ h}$  eine Tendenz zu positiveren Werten  $E_C/t$  zeigen (Abb. 4) und extrapoliert in grober Näherung linear bis in den Potentialbereich erster, lokaler Korrosionsangriffe (Tab. 4), ergeben sich für Hastelloy C 4 in Q-Lösung bei  $T = 90^\circ\text{C}$  Inkubationszeiten von  $t_{In} \geq 100 \leq 300 \text{ d}$ .

Immersionstests über  $t \geq 200 \text{ d}$  in Q-Lösung bei  $T = 90^\circ\text{C}$  bestätigen diese auf Grund von E/t- und I/E-Untersuchungen gemachten Näherungen /20/.

### 2.3.2.2 Potentiostatische Untersuchungen über den Temperatureinfluß auf das Passiv-Verhalten von Hastelloy C 4

Die Abb. 8 zeigt das Verhalten des Stromes  $i$  als Funktion der Temperatur ( $i = f(T)$ ) in Q-Lösung für unterschiedliche, konstant gehaltene Potentiale  $E_K$ , die anodischer als die Korrosionspotentiale  $E_{c/t}$  nach  $t \geq 12$  h liegen. Bei den angelegten Potentialen  $E_K$  verhält sich Hastelloy C 4 in Q-Lösung bei  $T = 25^\circ\text{C}$  Passiv. Die Temperatur wird jetzt bei konstantem  $E_K$  schrittweise um  $\Delta T \geq 5^\circ \leq 20^\circ\text{C}$  erhöht und für  $t \geq 10 \leq 60$  min konstant gehalten.

Wie aus Abb. 8 zu ersehen ist, erfolgt für Werte  $E_K \geq +100$  mV im Temperaturbereich  $T = 55 - 60^\circ\text{C}$  ein steiler Stromanstieg von  $i \leq 10^3$  nA auf  $i \geq 10^5$  nA. Optisch sind dabei lokale Korrosionsangriffe in Form von Spalten zwischen Hastelloy C 4 und der Einbettmasse sowie von Löchern in der Probenfläche zu beobachten. Unabhängig davon, ob die Temperatur nach dem ersten Auftreten lokaler Angriffe weiter erhöht oder über längere Zeit ( $t \geq 12$  h) konstant gehalten wird, gehen die lokalen Angriffe langsam in eine ungleichförmige Flächenkorrosion über. Eine Repassivierung wurde weder durch Temperaturerniedrigung bis auf  $T = 25^\circ\text{C}$  noch durch Verschiebung des anliegenden Potentials  $E_K$  zu kathodischeren (= negativeren) Werten erreicht.

Daß es sich bei diesem Zusammenbrechen der Passivschicht bei  $T = 55^\circ - 65^\circ\text{C}$  nicht um einen Medieneffekt handelt, wird durch das  $i/T$ -Verhalten von Hastelloy C 4 in 1 M NaCl mit  $10^{-3}$  M/l HCl (pH 3) unter sonst vergleichbaren Bedingungen gezeigt (Abb. 8 A). Es wird der gleiche Effekt des Einsetzens lokaler Korrosion im Bereich  $T = 55^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$  gefunden.

Für die Schutzwirkung der sich auf Hastelloy C 4 bildenden Passivschichten existiert offenbar eine kritische Temperatur  $T_{kr}$ . Oberhalb von  $T_{kr}$  setzt bei entsprechend anodischer Potentiallage lokale Korrosion ein.

Bei ausreichend langen Versuchszeiten muß bei diesem Werkstoff für  $T > T_{kr}$  auch bei freier Korrosion mit lokaler Korrosion gerechnet werden.

### 2.3.3 Bestimmung der mittleren Flächenkorrosionsrate von Hastelloy C 4 in Q-Lösung

Die Korrosionsstromdichten  $I_C$  werden als Näherungswerte durch Extrapolation annähernd linearer Gebiete der anodischen und kathodischen Kurvenäste potentiodynamisch erhaltener I/E-Kurven bestimmt. Die Extrapolation erfolgt im Bereich des Korrosionspotentials  $E_C \pm 150$  mV bis zum gemeinsamen Schnittpunkt  $E_C$  /21/22/.

Das angewendete Auswertungsverfahren zur näherungsweise Ermittlung der Korrosionsstromdichten  $I_C$  ist in Abb. 9 schematisch dargestellt.

Mit den derartig ermittelten Stromdichten  $I_C$  wird der mittlere Flächenabtrag  $W$  ( $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$ ) berechnet nach:

$$W (\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}) = 3,267 \cdot 1/z (M/D) \cdot I_C \quad /23/$$

$z$  = Zahl der ausgetauschten Elektronen

$M$  = Atomgewicht ( $\text{g} \cdot \text{M}^{-1}$ )

$I_C$  = Korrosionsstromdichte ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

$D$  = Dichte ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

Eine Auswertung nach diesem Näherungsverfahren ist für Mehrkomponentenlegierungen, wie Hastelloy C 4, nur mit Einschränkungen möglich. Es wird dazu vorausgesetzt:

- 1) Der die Korrosionsrate bestimmende Schritt ist im betrachteten Potentialbereich  $E_C \pm 150$  mV konstant und bekannt.

Als der für die anodische Metallauflösung (Korrosion) und Passivierung von Hastelloy C 4 entscheidende, primäre Vorgang wird, in Analogie zu anderen Chromlegierungen mit hohem Cr-Gehalt /12 - 16/, die Reaktion:

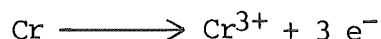


angenommen.

2) Es tritt keine lokale Korrosion auf.

Eine Angabe der Flächenabtragsrate  $W$  aus Massenverlust pro Zeiteinheit oder aus  $I_C$  ist nur dann sinnvoll, wenn lokale Korrosion weder während der Versuchsdauer beobachtet noch für den Extrapolationszeitraum erwartet wird.

Die für  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $T = 90^\circ\text{C}$  in Q-Lösung bestimmten Näherungswerte  $I_C$  und  $W$  können daher nur für Hastelloy C 4 im passivierten Zustand gelten, für den der Vorgang:



als korrosionsbestimmend angenommen wird.

Die unter diesen Voraussetzungen ermittelten Werte  $I_C$  und  $W$  für jeweils 5 verschiedene Hastelloy C 4-Proben in Q-Lösung bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $T = 90^\circ\text{C}$  sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Die Größenordnung der für  $T = 90^\circ\text{C}$  bestimmten Werte  $W$  zeigt mit  $W \leq 0,20 \mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$  eine gute Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Langzeit-Immersionstests in Q-Lösung bei  $T = 90^\circ\text{C}$ , die vor dem Auftreten lokaler Angriffe abgebrochen wurden und mit  $W \leq 0,05 \mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$  angegeben werden /24/25/.



Solange der Werkstoff Hastelloy C 4 sich im passivierten Zustand befindet, wird nur ein geringer Temperatureinfluß auf die Flächenabtragsrate für den Bereich  $T = 25^\circ - 90^\circ\text{C}$  gefunden. Während sich bei  $T = 25^\circ\text{C}$  für die untersuchten Proben ein mittlerer Wert von  $W = 0,05 \mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$  ergibt, zeigt sich für  $T = 90^\circ\text{C}$  ein nur um Faktor 3 höherer Mittelwert von  $W = 0,15 \mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$  für den Abtrag im passivierten Zustand (Tab. 5).

#### 2.3.4 I/E-Verhalten von Hastelloy C 4 in hochkonzentrierten, chloridhaltigen Salzlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung bei $T=90^\circ\text{C}$

Die bei postulierten Störfällen durch Eindringen von Wasser sich bildenden, gesättigten Salzlösungen können, in Abhängigkeit vom Zuflußweg und den dort befindlichen Salzmineralen, eine unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen /5/7/.

Um einen möglichen Einfluß solcher, bei einer Gebirgstemperatur von ca.  $T = 55^\circ\text{C}$  gesättigten Salzlösungen verschiedener Zusammensetzung, auf das Korrosionsverhalten zu erfassen, wird das I/E-Verhalten von Hastelloy C 4 außer in Q-Lösung, in 5 weitere, von der PTB /5/ vorgeschlagenen Salzlösungen bei  $T = 90^\circ\text{C}$  bestimmt.

Die Zusammensetzung der verwendeten, bei  $T = 55^\circ\text{C}$  gesättigten Lösungen ist in Tab. 2 aufgeführt. Die I/E-Untersuchungen in diesen 6 Lösungen erfolgen für  $T = 90^\circ\text{C}$  unter gleichen Bedingungen. Die Proben werden  $t_D = 6$  h vor der Aufnahme der I/E-Kurven in die jeweilige, auf  $T = 90^\circ\text{C}$  thermostatisierte Lösung eingesetzt und von  $E_I = E_C/t - 250$  mV ausgehend mit  $dE/dt = 0,05 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$  bis  $E_F \geq +1,0$  V aufgenommen (Abb. 10). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur die anodischen Teilkurven aufgeführt.

Wie der Abb. 10 zu entnehmen ist, zeigt Hastelloy C 4 in 5 der 6 Lösungen ein gleichartiges Verhalten. Beobachtbare Differenzen sind mit denen vergleichbar, die in Q-Lösung für verschiedene Proben gefunden werden (vgl. Abb. 10 und Abb. 6 C). Im Gegensatz zu diesen 5 Lösungen, in denen sich Hastelloy C 4 offenbar spontan passiviert, wird für die Z-Lösung ein Aktivierungsmaxima beobachtet. Der sich daran anschließende Passivbe-

reich ist mit  $\Delta E \leq 100$  mV extrem klein. Das Auftreten dieses Aktivierungspeaks in der Z-Lösung wird auf den gegenüber der Q-Lösung, höheren Säuregehalt zurückgeführt. Die gemessenen pH-Werte \*) für die Z-Lösung liegen bei ca.  $\text{pH} \leq 2,5$  und sind durch den im Vergleich zur Q-Lösung um ca. 11% höheren  $\text{MgCl}_2$ -Gehalt bedingt.

Die durch lineare Extrapolation näherungsweise bestimmten Korrosionsstromdichten  $I_c$  sind für 5 der Lösungen mit  $I_c \geq 5 \cdot 10^{-6} \leq 5 \cdot 10^{-5} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  von vergleichbarer Größenordnung. Für die Z-Lösung ergibt sich durch Extrapolation des kathodischen Kurventeils eine um ca. Faktor 5 größere Korrosionsrate, die gleichfalls auf den höheren Säuregehalt an HCl, bedingt durch die im Vergleich zur Q-Lösung größere  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration, zurückgeführt wird. Damit deutet sich an, daß dem Säuregehalt eine wesentliche Bedeutung für das Korrosionsverhalten von Hastelloy C 4 in solchen Salzlösungen zukommt.

Der Einfluß von HCl wird bei nachfolgenden Untersuchungen über die Wirkung von möglichen Salzverunreinigungen und Radiolyseprodukten eingehender bestimmt.

3. Untersuchungen über die Beeinflussung des Korrosionsverhaltens von Hastelloy C 4 durch einige Salzverunreinigungen und Radiolyseprodukte in 1 M NaCl und Q-Lösung

In Tab. 6 sind die Werte einiger, im Salz auftretender Spurenelemente in beobachteter Bandbreite wiedergegeben /6/7/. Daneben werden für thermische Belastungen, wie sie für ein HAW-Enlager zu betrachten sind, unter anderem die Freisetzung von HCl und  $\text{H}_2\text{S}$  im ppm-Bereich (Tab. 6) beobachtet /8/. Zusätzlich sind für wäßrige, chloridhaltige Lösungen, die durch Gammabestrahlung ausreichender Dosisleistungen, intermediär und durch Folgereaktionen gebildeten Radiolyseprodukte  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  und  $\text{ClO}_4^-$  zu berücksichtigen /9/10/.

---

\*) mit pH-Einstabmeßkette

Für die nachfolgend ausgeführten, halbquantitativen Untersuchungen werden von den in Tab. 6 aufgeführten Spurenelementen diejenigen ausgewählt, von denen bekannt ist, daß entweder ihre oxidierend wirkenden Halogenverbindungen, wie Fe(III)- und Cu(II)-Chloride, eine erhöhte Korrosion von Ni-Cr-Legierungen bewirken /26/ oder, wie  $\text{Br}^-$  und  $\text{J}^-$ , bei Nickel und Ni-Legierungen lokale Korrosion bewirken können /27/. Außerdem werden für Fe-Ionen und  $\text{Br}^-$  maximale Konzentrationen aller beobachteten Spurenelemente gefunden (Tab. 6).

Ein möglicher Einfluß von  $\text{S}^{2-}$  wird durch Dotierung der reinen Grundelektrolyt-Lösungen mit handelsüblichem  $\text{Na}_2\text{S} \cdot (7-9) \text{H}_2\text{O}$  untersucht.

Die Radiolyseprodukte werden entweder in Form ihrer Na-Salze ( $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$ ) oder als wäßrige  $\text{H}_2\text{O}_2$  und als 1%  $\text{NaClO}$ - $\text{NaCl}$ -Lösung zugesetzt.

Die I/E-Untersuchungen über den Einfluß der aufgeführten Verunreinigungen oder Radiolyseprodukte werden in 1 M  $\text{NaCl}$ - und Q-Lösung bei  $T = 90^\circ\text{C}$  durchgeführt.

### 3.1 Standardisierte Versuchsbedingungen

Um einen Vergleich zwischen den Untersuchungen in 1 M  $\text{NaCl}$ - und Q-Lösung zu ermöglichen, werden die Stromdichte-Potential-(I/E)-Kurven unter standardisierten Versuchsbedingungen aufgenommen.

Die Proben werden  $t_D = 3 \text{ h}$  vor Aufnahme der I/E-Kurven in das jeweilige auf  $T = 90^\circ\text{C}$  thermostatisierte Korrosionsmedium eingesetzt. Ausgehend vom kathodischen Anfangspotential  $E_I = -0,5 \text{ V}$  wird der I/E-Verlauf mit  $dE/dt = 0,1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$  bis zum Endpotential  $E_F \geq +0,5$  aufgenommen. Das Volumen beträgt  $V_{\text{Lsg}} = 1000 \text{ ml}$  und die Probenfläche  $F = 2 \text{ cm}^2$ . Es wird die in Abb. 2 B wiedergegebene Versuchsanordnung verwendet. Das System ist geschlossen mit einem Restvolumen Luft über der Lösung von ca.  $V_L = 150 \text{ ml}$ . Die Konzentration der zugesetzten Komponenten (Spurenelemente, Radiolyseprodukte) betragen im allgemeinen  $C \leq 5 \cdot 10^{-2} \text{ M/l}$ . Sind dabei Einflüsse

se auf das Korrosionsverhalten zu beobachten, werden sowohl höhere als auch niedrigere Konzentrationen eingesetzt.

Der Einfluß von  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{ClO}^-$  wird in 1 M NaCl zusätzlich auch bei  $T = 25^\circ\text{C}$  untersucht.

Werden von dem zuvor beschriebenen Standard abweichende Versuchsbedingungen notwendig oder verwendet, wird dies in den jeweiligen Abbildungen angeführt.

### 3.2 I/E-Untersuchungen an Hastelloy C 4 in 1 M NaCl bei $T = 25^\circ\text{C}$

In Abb. 11 ist das I/E-Verhalten verschiedener Hastelloy C 4-Proben unter standardisierten Bedingungen (s. Abschn. 3.1) für  $T = 25^\circ\text{C}$  in 1 M NaCl aufgeführt. Es wird zwar ein qualitativ vergleichbarer Verlauf wie für Q-Lösung bei  $T = 25^\circ\text{C}$  gefunden, aber im Vergleich zur Q-Lösung reicht der Passivbereich in 1 M NaCl weniger weit in das anodische Gebiet. Ein sich an diesen Passivbereich anschließender, steiler Stromdichteanstieg bei  $E = +0,55 \pm 0,05$  liegt um ca.  $\Delta E = 250 - 300$  mV kathodischer als in Q-Lösung (Abb. 11 / Kurven A u. B).

Wie die Bilder B 12 - 17 der optischen Nachuntersuchungen potentiodynamisch mit  $dE/dt = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$  bis  $E \leq +1,0$  V polarisierter Proben zeigen, treten in 1 M NaCl (pH 6,5 - 7) im Bereich des Stromdichteanstiegs für  $E \geq +0,6$  V lokale Korrosionsangriffe auf, die in Q-Lösung bei  $T = 25^\circ\text{C}$  nicht beobachtet wurden (Abschn. 2.3.1).

Dieser Unterschied wird auf die unterschiedlichen, zusammensetzungs- und konzentrationsbedingten pH-,  $\text{O}_2$ - und  $\text{Cl}^-$ -Einflüsse zurückgeführt.

Zusätzlich zeigen die Bilder B 12 - 17, daß verschiedene Proben unter vergleichenden Bedingungen ein sehr unterschiedliches Verhalten aufweisen.

### 3.2.1 Einfluß von HCl, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und ClO<sup>-</sup> auf das I/E-Verhalten von Hastelloy C 4 bei T = 25°C

Die Abbn. 12 - 16 zeigen den Einfluß von unterschiedlichen HCl-Säurekonzentrationen im Bereich  $\text{pH} \geq 0 \leq 7$  (Abbn. 12, 12 A - B) und der Halogenide Br<sup>-</sup> und J<sup>-</sup> (Abb. 13) sowie der zur Simulation von Gammaabstrahlung eingesetzten, starken Oxidationsmittel H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und ClO<sup>-</sup>.

Das I/E-Verhalten von Hastelloy C 4 in 1 M NaCl mit unterschiedlichen HCl-Konzentrationen im Bereich  $\text{pH} \geq 0 \leq 7$  zeigt Abb. 12. Ausgehend von pH 7 der reinen 1 M NaCl, bewirkt eine Erhöhung des Säuregehaltes bis pH 1 eine Verschiebung der Korrosionspotentiale  $E_C$  zu anodischeren Werten. Für pH 0 liegt  $E_C$  wieder kathodischer als für pH 1 und pH 2. Zu Beginn der anodischen Teilkurve wird bei pH 0 ein Aktivierungsspeak beobachtet, der sich für Werte  $\text{pH} \geq 1$  nicht zeigt.

Die Verschiebung von  $E_C$  zu kathodischerem Wert für pH 0 gegenüber pH 1-2, die aus Abb. 12 A zu ersehen ist, muß nicht allein auf den höheren HCl-Gehalt zurückgeführt werden, sondern kann auch in einem struktur- und zusammensetzungsbedingten, unterschiedlichen Verhalten begründet sein.

Das I/E-Verhalten von Hastelloy C 4 in 1 M NaCl ist in Abb. 12 A nach  $t_D \geq 24$  h für  $\text{pH} \geq 1 \leq 7$  wiedergegeben. Es ist ersichtlich, daß der Einfluß der jeweiligen HCl-Konzentration auf die einzelnen Proben stark variiert. Aber die Tendenz der Beeinflussung ist gleich, da die Werte  $E_C$  nach  $t \geq 24$  h anodischer liegen als im Grundelektrolyt 1 M NaCl, sich der Passivbereich mit zunehmendem HCl-Gehalt um bis zu ca. 200 mV zu anodischeren Werten ausdehnt und die Passivstromdichte  $I_p$  nur wenig zunimmt (vgl. Abb. 12 u. 12 A) Bestehende Unterschiede zwischen den Proben werden offenbar durch die längere Verweildauer  $t_D$  deutlicher gemacht.

Daß die Verschiebung der Korrosionspotentiale  $E_C$  zu anodischeren Werten auf den Einfluß steigender HCl-Konzentrationen zurückzuführen ist, wird in Abb. 12 B am Beispiel einer Hastelloy C 4-Probe demonstriert.

Die frischgeschliffene Probe wird für  $t = 16$  h unter  $N_2$ -Spülung in eine  $N_2$ -gesättigte  $0,1$  M KCl-Lösung (pH 7) eingesetzt und der  $E/t$ -Verlauf potentiometrisch verfolgt (open circuit-potentials). Nach  $t \geq 16$  h zeigt das sich einstellende, freie Korrosionspotential  $E_{C/t}$  einen quasi-stationären Wert  $E_{C/t} = -200$  mV vs. Ag/AgCl (3 M KCl) mit  $dE/dt \leq 10^{-4}$  mV $\cdot$ sec $^{-1}$ . Nach Abspülen mit  $H_2O$  (dest) wird die Probe in eine  $N_2$ -gesättigte,  $1$  M NaCl  $-10^{-3}$  M HCl-Lösung (pH 3) eingesetzt. Nach ca.  $t = 1$  h stellt sich ein nahezu konstanter Wert  $E_{C/t} = -95 \pm 5$  mV ein (Abb. 12 B). In gleicher Weise werden die Potentiale für pH 2 mit  $E_{C/t} = -45 \pm 5$  mV und  $E_{C/t} = 0 \pm 5$  mV bei pH 1 bestimmt (Abb. 12 B).

Mit abnehmendem pH-Wert im Bereich pH 4 - 2 erhöht sich die Ausdehnung des Passivbereiches bei vergleichbaren Passivstromdichten  $I_p$  und das  $I/E$ -Verhalten entspricht dem in Q-Lösung für  $T = 25^\circ C$  beobachteten Verlauf.

Eine qualitative Abschätzung zeigt, daß sich neben  $I_p$  auch die Korrosionsstromdichte  $I_C$  mit steigendem HCl-Gehalt im Bereich  $pH \leq 6,5 \geq 2$  nur um Faktor  $< 10$  erhöht. Für pH 1 - 0 nehmen dagegen sowohl  $I_p$  als auch  $I_C$  im Vergleich zur reinen  $1$  M NaCl (pH 7) bis um Faktor  $10-100$  zu (Abb. 12, ohne daß der Werkstoff sein Passiv-Verhalten verliert).

Für  $pH \leq 4$  werden im kathodischen Teil der Kurve Diffusionsgrenzströme  $I_p$  beobachtet und für pH 0 wird die Korrosion offensichtlich diffusionskontrolliert (Abbn. 12, 12 A)

Die Bilder B 18 - 27 der optischen Nachuntersuchungen potentiodynamisch bis  $E \geq +1,0$  V polarisierter Proben zeigen, daß im Potentialbereich des Stromdichteanstiegs bei  $E \geq +0,6$  V für Hastelloy C 4 in  $1$  M NaCl, besonders für HCl-Konzentration  $10^{-4} - 10^{-2}$  M/l (B 18 - 23) mit lokaler Korrosion gerechnet werden muß. HCl-Konzentrationen von  $C_{HCl} = 0,1 - 1,0$  M/l, die eine Ausdehnung des Passivbereiches zu anodischen Werten bis nahe  $E = +0,8$  bewirken (Abbn. 12 u. 12 A), verringern entsprechend die Anfälligkeit gegen lokale Angriffe (B 24 - 25) aber für  $E \geq +0,8$  V werden auch hier lokale Angriffe beobachtet (B 26 - 29).

Für die Halogenid-Ionen  $\text{Br}^-$  und  $\text{J}^-$  läßt der I/E-Verlauf bei den zu erwartenden Konzentrationen  $C_{\text{Hal}} \leq 5 \cdot 10^{-2}$  M/l keinen zusätzlichen Einfluß auf das Korrosionsverhalten von Hastelloy C 4 in 1 M NaCl bei  $T = 25^\circ\text{C}$  erwarten (Abb. 13).

Die Halogenide  $\text{Br}^-$  und  $\text{J}^-$  werden als Na-Salze zugesetzt. Als Maß der zu erwartenden Konzentrationen  $C_{\text{Hal}}$  werden die in Salzmineralien beobachteten Maximalwerte /6/7/ von ca.  $C_{\text{Br}} \leq 5 \cdot 10^{-2}$  M/l und  $C_{\text{J}} \leq 5 \cdot 10^{-3}$  M/l verwendet.

Der konzentrationsabhängige Einfluß von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in 1 M NaCl- und 1 M NaCl/0,1 M HCl-Lösungen ist in den Abbildungen 14, 14 A und 15 wiedergegeben.

Als Funktion der Konzentration  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$  (M/l) werden die Korrosionspotentiale  $E_c$  um bis zu  $\Delta E \geq 500$  mV zu anodischeren Werten verschoben und liegen damit für  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} \geq 5 \cdot 10^{-2}$  M/l nahe dem Potentialbereich lokaler Korrosion in reiner 1 M NaCl (Abb. 14, 14 A). Der Gehalt von 0,1 M/l HCl verstärkt offensichtlich den Einfluß von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Abb. 15).

Die potentiodynamisch bestimmten Korrosionspotentiale  $E_c$  und die sich frei einstellenden Werte  $E_{c/t}$  stimmen in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bis auf ca.  $\Delta E = 50$  mV überein (vgl. Abb. 14 u. 14 A). Diese Übereinstimmung ist auf eine durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  bedingte, schnelle Gleichgewichtseinstellung zurückzuführen. Die Geschwindigkeit  $dE/dt$  der Potentialänderung bei freier Korrosion bis zur Einstellung eines quasi-stationären Zustandes ist größenordnungsmäßig offenbar vergleichbar mit der für die I/E-Kurven gewählten Verschiebungsgeschwindigkeit  $dE/dt = 0,1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ .

Entsprechend der Verschiebung der Werte  $E_c$  verringern sich die Potentialbereiche  $\Delta E_p$  des passiven Zustandes. Die Passivstromdichten  $I_p$  der für die jeweiligen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen verbliebenen Passivbereiche differieren nur um ca. Faktor  $< 5$  und die durch lineare Extrapolation abgeschätzten Werte  $I_c$  erhöhen sich mit zunehmendem  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalt nur um ca. Faktor  $< 10$ .

Im kathodischen Kurventeil treten Diffusionsgrenzströme auf und die Korrosion wird oberhalb  $C_{H_2O_2} \geq 5 \cdot 10^{-3}$  M/l offenbar zunehmend diffusionskontrolliert.

Optische Nachuntersuchungen bestätigen, daß der beobachtete Stromanstieg bei  $E \geq +0,6$  V auf lokale Korrosion hinweist (B 30 - 38).

Den Einfluß von  $ClO^-$  auf das I/E-Verhalten von Hastelloy C 4 in 1 M NaCl mit  $C_{NaClO} \geq 10^{-5} \leq 10^{-3}$  M/l gibt Abb. 16 wieder.

Mit zunehmender  $ClO^-$ -Konzentration verschieben sich die Korrosionspotentiale  $E_C$  deutlich zu anodischeren Werten und entsprechend verringern sich die Passivbereiche  $\Delta E_p$ . Die anodische Verschiebung der Werte  $E_C$  durch NaClO ist der durch  $H_2O_2$ -Zusatz bewirkten Potentialerhöhung vergleichbar (vgl. Abbn. 14 u. 16).

Die Stromdichten  $I_p$  der verbliebenen Passivbereiche und die Korrosionsstromdichten  $I_C$  zeigen eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit (Abb. 16/Kurven (A)). Für alle Konzentrationen ist für  $E \geq +0,6$  V ein Stromanstieg zu beobachten, der auf lokale Korrosion hinweist.

Neben der  $ClO^-$ -Konzentration beeinflusst offenbar die Verweildauer  $t_D$  vor Aufnahme der I/E-Kurve das Korrosionsverhalten von Hastelloy C 4 derart, daß mit zunehmendem  $t_D$  das Korrosionspotential  $E_C$  praktisch bis an den kritischen Bereich  $E_L \geq +0,6$  V verschoben wird (Abb. 16/Kurve (B)).

Eine gute Übereinstimmung von  $\Delta E \pm 70$  mV für die potentiodynamisch ermittelten und der sich frei einstellenden Werte  $E_C$  und  $E_C/t$  zeigt, daß der kritische Bereich  $E_L \geq +0,6$  V bei ausreichender  $ClO^-$ -Konzentration und Versuchsdauer auch für frei korrodierendes Hastelloy C 4 zu lokalen Korrosionsangriffen führen muß. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Korrosion von Hastelloy in Gegenwart von  $ClO^-$  ist der Antransport des Oxidationsmittels, wie die ausgeprägten Diffusionsgrenzstromdichten im kathodischen Kurventeil anzeigen.



Diese I/E-Untersuchungen an Hastelloy C 4 in 1 M NaCl bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$  demonstrieren, daß oxidierende Substanzen wie  $\text{ClO}^-$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  schon in verhältnismäßig geringen Konzentrationen den Werkstoff durch lokale Korrosionsangriffe gefährden. Diese Ergebnisse bestätigen die in der Literatur für andere Ni-Cr-Legierungen beobachtete Unbeständigkeit gegen oxidierende Substanzen, wie  $\text{ClO}^-$  /26/.

### 3.2.2 I/E-Untersuchungen an Hastelloy C 4 in 1 M NaCl bei $T = 90^{\circ}\text{C}$

Den Temperatureinfluß auf das Korrosionsverhalten von Hastelloy C 4 in 1 M NaCl gibt Abb. 17 wieder. Der I/E-Verlauf bei  $T = 90^{\circ}\text{C}$  zeigt ein qualitativ und näherungsweise quantitativ vergleichbares Verhalten wie in Q-Lösung (s. Abb. 6 A - C). Der Potentialbereich des Passiv-Verhaltens ist gegenüber  $T = 25^{\circ}\text{C}$  um ca. 350 - 450 mV kleiner und daher wird bei Potentialen anodischer als  $E \geq +150$  mV lokale Korrosion gefunden (B 39-41).

Die Halogenide  $\text{Br}^-$  und  $\text{J}^-$  bewirken für  $C_{\text{Br}} \leq 5 \cdot 10^{-2}$  M/l und  $C_{\text{J}} \leq 5 \cdot 10^{-3}$  M/l auch bei  $T = 90^{\circ}\text{C}$  keine zusätzliche Veränderung des Korrosionsverhaltens im Vergleich zur reinen 1 M NaCl-Lösung (Abb. 18).

Das I/E-Verhalten bei  $T = 90^{\circ}\text{C}$  in 1 M NaCl mit steigenden HCl-Konzentrationen (pH 0 - 7) zeigt Abb. 19. Während die Korrosionspotentiale  $E_c$  offenbar wenig von  $C_{\text{HCl}}$  beeinflußt werden, nehmen  $I_p$  und  $I_c$  für  $C_{\text{HCl}} \geq 10^{-4} \leq 10^{-2}$  M/l zu und die verbleibenden Passivbereiche sind ausgeprägter als im Grundelektrolyt 1 M NaCl. Für  $C_{\text{HCl}} \geq 0,1$  M/l werden Aktivierungsspeaks gefunden mit  $I_{\text{max}} \geq 10^6$   $\text{nA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Ein sich daran anschließender, passivähnlicher Bereich nahezu konstanter Stromdichte  $I \geq 5 \cdot 10^5$   $\text{nA} \cdot \text{cm}^{-2}$  weist aber auf eine hohe Auflösung hin und es muß mit lokaler Korrosion gerechnet werden, wie aus den Bildern B 42 - 43 hervorgeht.

Bei  $C_{\text{HCl}} = 10^{-3}$  M/l werden neben der Bildung kleiner Löcher auch Korngrenzen angegriffen und vertieft (B 44 - 45)

Der Flächenabtrag für  $C_{\text{HCl}} \geq 0,1$  M/l steigt sprunghaft auf ca.  $W \geq 100$   $\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$  an.

Mit steigendem HCl-Gehalt wird die Korrosionsreaktion zunehmend diffusionskontrolliert, wie dies die verstärkenden Diffusionsgrenzströme im kathodischen Kurventeil anzeigen (Abb. 19).

3.2.3 Einfluß weiterer, möglicher Salzverunreinigungen und Radio-  
lyseprodukte auf das I/E-Verhalten von Hastelloy C 4 in  
1 M NaCl bei T = 90°C

Die Abbn. 20 und 21 zeigen den Einfluß unterschiedlicher H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen auf das Korrosionsverhalten von Hastelloy C 4 in 1 M NaCl- und 1 M NaCl/0,01 M HCl-Lösungen.

Die Korrosionspotentiale E<sub>C</sub> werden durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> soweit zu anodischen Werten verschoben, daß sie im Bereich lokaler Korrosion liegen. Passivbereiche wie im reinen Grundelektrolyt 1 M NaCl treten praktisch nicht mehr auf (Abb. 20) und es werden bei potentiodynamischer Polarisation anodischer als E<sub>C</sub> starke, lokale Angriffe gefunden (B 46 - 48), die sowohl Loch- und Spaltbildung als auch Korngrenzenvertiefungen bewirken.

Dieser Lokalkorrosion bewirkende Einfluß von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist schon bei Konzentrationen C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 5·10<sup>-4</sup> M/l zu beobachten. Entsprechend der Verschiebung von E<sub>C</sub> zu anodischeren Werten für steigende H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen nimmt auch die Korrosionsrate zu, wie die zunehmenden Stromdichten I<sub>C</sub> erkennen lassen (Abb. 20).

Die im kathodischen Kurventeil auftretenden Diffusionsgrenzströme werden mit zunehmender H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration ausgeprägter und offenbar geschwindigkeitsbestimmend. Der zuvor beschriebene, auf struktur- und zusammensetzungsmäßig unterschiedliche Oberflächenbereiche zurückgeführte Einfluß verschiedener Proben wird nur für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> ≤ 5·10<sup>-3</sup> M/l beobachtet (Abbn. 20 u. 21).

Der Einfluß von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird durch das gleichzeitige Vorhandensein merklicher HCl-Konzentrationen verstärkt (Abb. 21).

Einen ähnlichen Einfluß auf das Korrosionsverhalten von Hastelloy C 4 in 1 M NaCl bei  $T = 90^\circ\text{C}$  wird auch für andere Oxidationsmittel, wie  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ , bei vergleichbaren Konzentrationen unter gleichen Bedingungen gefunden.

Die Korrosionsraten steigen mit zunehmender Konzentration dieser Oxidationsmittel im Bereich  $C_{\text{Ox}} \geq 10^{-4} \leq 5 \cdot 10^{-2}$  M/l mit Faktor  $10^1 - 10^4$  drastisch an.

Optische Nachuntersuchungen lassen erkennen, daß neben einer zunehmenden Korrosionsrate gleichzeitig mit lokalen Korrosionsangriffen in Form von Löchern, Spalten oder Korngrenzenangriffen zu rechnen ist (B 49 - 54). Zusätzliche Kurzzeit-Immersionsversuche bestätigen diese elektrochemisch erhaltenen Ergebnisse, wie am Beispiel einer  $\text{Fe}^{3+}$ -haltigen 1 M NaCl-Lösung gezeigt werden kann (B 54 A - B).

Für  $\text{ClO}_3^-$  und  $\text{ClO}_4^-$  wird bei Konzentrationen  $C \leq 5 \cdot 10^{-2}$  M/l, ähnlich wie für die Halogenide  $\text{Br}^-$  und  $\text{J}^-$ , keine zusätzliche Beeinflussung des Korrosionsverhaltens von Hastelloy C 4 in 1 M NaCl bei  $T = 90^\circ\text{C}$  gefunden (Abb. 25).

Werden  $\text{NaClO}_3$ -haltige Lösungen aber mit 0,01 M HCl angesäuert, wirkt dieses Medium ähnlich aggressiv wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}^-$  oder  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  (Abb. 26). Sowohl die Korrosionsrate als auch die Wahrscheinlichkeit lokaler Angriffe nehmen zu (B 55 - 56; Abb. 27).

Einen entgegengesetzten Effekt wie die zuvor aufgeführten, oxidierend wirksamen Substanzen bewirkt die Gegenwart von  $\text{S}^{2-}$ , das als  $\text{Na}_2\text{S} \cdot (7-9 \text{ H}_2\text{O})$  zugesetzt wird.

Mit zunehmender  $\text{Na}_2\text{S}$ -Konzentration sinken die Korrosionspotentiale  $E_C$  im Bereich  $C_{\text{Na}_2\text{S}} \geq 5 \cdot 10^{-4} \leq 5 \cdot 10^{-2}$  M/l bis auf ca.  $E = -0,8$  V ab (Abb. 27 A). Schon Konzentrationen von  $C_{\text{Na}_2\text{S}} = 5 \cdot 10^{-4}$  M/l führen zu lokaler Korrosion. Dies zeigen die ausgeprägten Hysterese-Erscheinungen für 1 M NaCl mit  $5 \cdot 10^{-4}$  M/l  $\text{Na}_2\text{S}$  (Abb. 27 u. 27 A) und optische Nachuntersuchungen (B 57 - 62).

Die gleichzeitige Anwesenheit von 0,01 M/l HCl verschiebt die Potentiale  $E_C$ , bei gleicher  $\text{Na}_2\text{S}$ -Konzentration wie in 1 M NaCl ohne HCl, wieder zu

anodischeren Werten (Abb. 27 A). Der übrige I/E-Verlauf wird dagegen wenig beeinflusst.

### 3.3 Einfluß möglicher Salzverunreinigungen und Radiolyseprodukte auf das I/E-Verhalten von Hastelloy C 4 in Q-Lösung bei T = 90°C

Der Einfluß einiger Salzverunreinigungen und Radiolyseprodukte auf das Korrosionsverhalten von Hastelloy C 4 in Q-Lösung ist in den Abbn. 28 - 38 durch I/E-Untersuchungen dokumentiert. Qualitativ wird für Hastelloy C 4 in Q-Lösung ein vergleichbares Verhalten wie bei den zuvor beschriebenen, grundsätzlichen Untersuchungen in 1M NaCl gefunden. Quantitativ werden aber für eine Reihe von Substanzen deutliche Unterschiede erkennbar (vgl. Abbn. 20-27 und 28-37).

Während  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$  und  $\text{ClO}_4^-$  (Abbn. 28,29), in Q-Lösung offenbar genau so wie in 1 M NaCl für den Konzentrationsbereich  $C \leq 5 \cdot 10^{-2}$  M/l keinen zusätzlichen Einfluß auf das Korrosionsverhalten von Hastelloy C 4 bewirken, ergeben sich für die stark oxidierend wirkenden Substanzen  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  (Abbn. 31-35) und in geringerem Ausmaß auch für  $\text{ClO}_3$  (Abb. 36) qualitativ gleichartige Verschiebungen der Potentiale  $E_C$  zu anodischeren Werten wie in 1 M NaCl, aber quantitativ sind die Verschiebungen deutlich geringer.

Die Lage der kritischen Potentiale lokaler Korrosion  $E_L$  werden offensichtlich zu kathodischen Werten verschoben (Abbn. 31-35), so daß auch für frei korrodierendes Material in Gegenwart von oxidierend wirkenden Substanzen, von  $\text{S}^{2-}$  und HCl (pH 2) lokale Korrosion zu erwarten ist.

Wie der Vergleich der Abbn. 31 und 32 zeigt, ist für die Wirksamkeit oxidierender Verbindungen, wie hier beispielhaft für  $\text{H}_2\text{O}_2$  gezeigt, auch ein Zeitfaktor zu berücksichtigen.

Insgesamt können die Differenzen des I/E-Verhaltens zwischen 1 M NaCl- und Q-Lösungen auf den um ca. Faktor 10 höheren Salzgehalt der Q-Lösungen gegenüber 1 M NaCl-Lösungen und den sich daraus ergebenden, unter-

schiedlichen Diffusionsverhältnissen in diesen Medien zurückgeführt werden, da es sich offenbar um kathodische, diffusionskontrollierte Vorgänge handelt, wie die beobachtbaren Diffusionsgrenzstromdichten im kathodischen Kurventeil anzeigen.

Wie die Halogenide  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$  sind  $\text{ClO}_4^-$  bewirken auch  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{H}_3\text{BO}_3$  keinen zusätzlichen Einfluß auf das Korrosionsverhalten (Abb. 38).

#### 4. Schlußfolgerungen

- 1) Der Werkstoff Hastelloy C 4 (Nr. 2.4610) zeigt in Q-Lösung für  $T = 25^\circ\text{C}$  eine hohe Korrosionsresistenz, die auf eine Bildung passivierender Deckschichten zurückzuführen ist. Die Stabilität dieser Passivschichten ist temperaturabhängig und sinkt für Temperaturen  $T = 55^\circ - 60^\circ\text{C}$  ab. Ein unterschiedliches Verhalten verschiedener Proben weist auf strukturelle und zusammensetzungsbedingte Inhomogenitäten hin.

Eine bei  $T = 90^\circ\text{C}$  geringe Ausdehnung der Passivbereiche von ca. 50 - 250 mV für verschiedene Proben zwischen den potentiodynamisch ermittelten Korrosionspotentialen  $E_c$  und den Bereichen kritischer Potentiale lokaler Korrosionsangriffe  $E_L$  sowie eine häufig zu beobachtende Tendenz der Potentiale zu positiveren Werten bei stromlosen E/t-Untersuchungen, lassen lokale Angriffe für  $T = 90^\circ\text{C}$  bei längeren, auf  $t \geq 200$  d abgeschätzte Versuchszeiträume erwarten.

Die Korrosionsraten vor dem Auftreten lokaler Angriffe liegen im Mittel mit  $W \leq 0,05 \mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$  für  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $W \leq 0,15 \mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$  für  $T = 90^\circ\text{C}$  extrem niedrig.

- 2) Grundsätzliche Untersuchungen in 1 M NaCl als Grundelektrolyt zeigen deutlich, daß vor allem stark oxidierend wirkende Substanzen wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  sowohl die Korrosionsrate als auch die Anfälligkeit gegen lokale Korrosion als Funktion der Konzentration drastisch erhöhen. Dieser Einfluß ist schon für niedrige, störfallrelevante Konzentrationen  $C \leq 5 \cdot 10^{-2}$  M/l beobachtbar.

- 3) Besonders hervorzuheben sind die Einflüsse der bei Gamma-Bestrahlung mit hoher Dosisleistung ( $10^5$  rad/h) in wässriger, chloridhaltiger Lösung zumindest intermediär entstehenden Radiolyseprodukte  $H_2O_2$  und  $ClO^-$ , da diese Verbindungen schon bei  $T = 25^\circ C$  in 1 M NaCl neben hohen Korrosionsraten auch lokale Angriffe initiieren können.

Für  $T = 90^\circ C$  ist sowohl in 1 M NaCl als auch in Q-Lösung in Gegenwart von starken Oxidationsmitteln wie  $H_2O_2$ ,  $ClO$ ,  $Cu^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  mit lokaler Korrosion zu rechnen.

Bei Kurzzeit-Immersionsversuchen in 1 M NaCl-  $3,6 \cdot 10^{-2}$  M  $Fe^{3+}$ -Lösung zeigten sich schon nach 8 d erste lokale Angriffe. Die vorliegenden, elektrochemischen Untersuchungen bestätigen die Annahme, daß die bei Immersionsversuchen in Q-Lösung bei  $T = 90^\circ C$  unter Gamma-Bestrahlung beobachteten, starken lokalen Angriffe auf die Bildung oxidierender Substanzen zurückgeführt werden müssen.

Während  $Br^-$ ,  $J^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $Mn^{2+}$  und  $H_3BO_3$  in störfallrelevanten Konzentrationen keinen zusätzlichen Einfluß auf das Korrosionsverhalten von Hastelloy C 4 erkennen lassen, ist in Gegenwart von  $ClO_3^-$  und merklichem Säuregehalt der Lösungen (gemessener  $pH \leq 3$ ) sowie für  $S^{2-}$  und höherem HCl-Gehalt (gemessener  $pH \leq 2$ ) gleichfalls mit erhöhten Korrosionsraten bis zu  $W \simeq 100 \mu m \cdot a^{-1}$  und starken, lokalen Angriffen zu rechnen.

- 4) Für den Werkstoff Hastelloy C 4 muß für Temperaturen  $T \geq 55^\circ C - 60^\circ C$  in wässrigen, hochkonzentrierten, chloridhaltigen Lösungen mit lokaler Korrosion gerechnet werden. Die Inkubationszeiten bis zum Auftreten lokaler Angriffe werden auf  $t \geq 200$  d abgeschätzt. Für Temperaturerhöhung auf maximale Endlagertemperatur  $T \simeq 170^\circ C$  ist mit einer weiteren Verringerung der Stabilität des Passivschutzes zu rechnen. Eine beschleunigte, aktive Korrosion ist dabei nicht auszuschließen.

Die vorliegenden, elektrochemischen Untersuchungen zeigen, daß unter simulierten Störfallbedingungen mögliche Salzverunreinigungen, Ther-

molyse- und Radiolyseprodukte eine teilweise erhebliche, zusätzliche Verringerung der Korrosionsresistenz bewirken, insbesondere durch lokale Korrosionsangriffe.

- 5) Auf Grund der starken Anfälligkeit dieses Werkstoffes gegen lokale Korrosion und gegen oxidierend wirkende Substanzen sowie gegen  $S^{2-}$  und HCl erscheint Hastelloy C 4 als Behältermaterial mit Langzeitbarrierenfunktion für ein salinares Endlager unter störfallrelevanten Bedingungen wenig geeignet.

Literaturverzeichnis

- /1/ E. Smailos, B. Kienzler, R. Köster  
"HAW-Behälter als Barriere im Endlager"  
R. Odoy, E. Merz (Hrsg.)  
Proc. of the Intern. Seminar on Chemistry and Process Engineering  
Jülich, June 1-5, 1981  
Juel.-Conf. 42 (1981) Vol. 2, P. 917-943
- /2/ E. Smailos, R. Köster, W. Schwarzkopf  
European Applied Research Reports 5 (1983) 175-225  
Eur-Nr. 8657
- /3/ E. Smailos, W. Stichel, R. Köster  
"Korrosionsuntersuchungen und mechanische Prüfungen an metalli-  
schen Werkstoffen zur Auslegung von Behältern für verglaste, hoch-  
aktive Abfälle als Barriere im Endlager"  
KfK 3230 (1981)
- /4/ H. D'Ans  
"Lösungsgleichgewichte der Systeme ozeanischer Salzablagerungen"  
Verlagsanstalt für Ackerbau, Berlin 1933
- /5/ Unveröffentlichtes Diskussionsprotokoll vom 26.11.1980  
Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig
- /6/ A.G. Hermann  
"Über das Vorkommen einiger Spurenelemente in Salzlösungen aus  
dem deutschen Zechstein"  
Kali und Steinsalz 3 (1961) 209



- /7/ Persönliche Mitteilung vom 20.11.1985, von:  
Dr. Uerpmann  
Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München,  
Institut für Tieflagerung; Wissenschaftliche Abteilung  
Braunschweig 1981
- /8/ N. Jockwer  
Unveröffentlichter Bericht (1981)  
Entwicklungsgemeinschaft Tieflagerung -EGT-
- /9/ G.H. Jenks, E. Sonder, C.D. Bopp, J.R. Walton, S. Lindenbaum  
The Journal of Physical Chemistry 79 (1975) 871
- /10/ G.H. Jenks  
"Radiolysis and Hydrolysis in Salt-Mine-Brines"  
ORNL-TM-3717  
Oak Ridge National Laboratory, March 1972
- /11/ U.R. Evans  
"Einführung in die Korrosion der Metalle"  
Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr., 1965  
S. 77-78
- /12/ H. Kaesche  
"Die Korrosion der Metalle", 2. Aufl., p. 188 ff  
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1979
- /14/ Th. Heumann, F.W. Diekötter  
Z. für elektrochemische Berichte der Bunsengesellschaft  
für physikalische Chemie 62 (1958) 619-630

- /15/ Th. Heumann, W. Rösenner  
Z. Elektrochem. 59 (1955) 722-730
- /16/ V.V. Andreeva  
Corrosion (NACE) 20 (1964) 35 t
- /17/ Deutsche Normen: DIN 50900, Teil II, Juni 1975  
Elektrochemische Begriffe, 5.1.2.1
- /18/ H.-J. Rocha, G. Lennartz  
Arch. Eisenhüttenwesen 26 (1955) 117
- /19/ N. Jallerat, F. Bourelier, K. Vu Quang, M. Benabed, Da Cunha Belo  
"Surface Film and Electrochemical Study of Nickel-Base and Titanium-Base Alloys in Geological Waters"  
Commission of the European Communities.  
Unpublished report (1983)
- /20/ unveröffentliche Ergebnisse:  
E. Smailos, B. Fiehn, M. Oberle, R. Köster  
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik  
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH.
- /21/ H.H. Uhlig  
"Corrosion and Corrosion Control"  
2nd Edition, P. 50  
John Wiley & Sons, Inc., USA 1971
- /22/ U.R. Evans  
"Einführung in die Korrosion der Metalle", S. 76  
Verlag Chemie GmbH., Weinheim, Bergstr., 1965
- /23/ H. Kaesche  
"Die Korrosion der Metalle, S. 57  
2. Aufl., Springer-Verlag, Heidelberg 1979

- /24/ E. Smailos, W. Schwarzkopf, W. Hauser, G. Halm  
Unveröffentlichter Bericht (1982)
- /25/ E. Smailos, W. Schwarzkopf, M. Oberle, B. Fiehn  
Unveröffentlichter Bericht (1983)
- /26/ K.E. Volk  
"Nickel- und Nickellegierungen-Eigenschaften und Verhalten",  
S. 388  
Springer-Verlag, Heidelberg-New York, 1970
- /27/ K.E. Volk  
"Nickel- und Nickellegierungen-Eigenschaften und Verhalten",  
S. 368  
Springer-Verlag, Heidelberg, New York, 1970

Tab. 1

Chemische Zusammensetzung der NiMo16Cr16Ti-Legierung Hastelloy C 4,  
Werkstoff-Nr. 2.4610, nach Angabe des Werkstoff-Zeugnisses

Zusammensetzung	Richtwerte in Gew.-%
Mo	15,18
Cr	15,36
Fe	0,79
Co	0,29
Ti	0,24
Mn	0,13
Si	0,04
P	0,008
C	0,004
S	0,002
Ni	Balance (Rest)

Tab. 2

Zusammensetzung der verwendeten, bei  $T=55^{\circ}\text{C}$  gesättigten, chloridhaltigen Salzlösungen /2/5/

A) Quinäre Salzlösung der Zusammensetzung Punkt Q (=Q-Lösung)

Zusammensetzung	in Gew.-%	
	$T=55^{\circ}\text{C}$	$T=25^{\circ}\text{C}$
$\text{MgCl}_2$	26,8 /2/5/	24,7 /2/
$\text{MgSO}_4$	1,4	2,3
$\text{NaCl}$	1,4	1,9
$\text{KCl}$	4,7	3,3
$\text{H}_2\text{O}$	65,7	67,8

$$D^{55^{\circ}} = 1,3 \text{ g/cm}^3 ; \text{ pH} = 4,2 \pm 0,2$$

B) $\text{NaCl}$	26,8 /5/	-----
$\text{H}_2\text{O}$	73,2	

C) $\text{NaCl}$	26,80 /5/	-----
$\text{CaSO}_4$	0,65	
$\text{H}_2\text{O}$	72,55	

D) $\text{KCl}$	30,8 /5/	-----
$\text{H}_2\text{O}$	69,2	

E) $\text{CaCl}_2$	57,4 /5/	-----
$\text{H}_2\text{O}$	42,6	

F) Quinäre Salzlösung der Zusammensetzung Punkt Z (= Z-Lösung)

$\text{MgCl}_2$	36,40 /5/
$\text{MgSO}_4$	0,87
$\text{NaCl}$	0,20
$\text{KCl}$	0,67
$\text{H}_2\text{O}$	61,86

Tab. 3

Anfangspotentiale  $E_I$  und die sich nach der Zeit  $t$ (h) einstellenden, freien Korrosionspotentiale  $E_{c/t}$  (open-circuit-potentials) in Q-Lösung bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $T = 90^\circ\text{C}$  ; geschliffene Oberfläche ; E(mV) potentiometrisch bestimmt ; vs. Ag/AgCl(3 M KCl) ; Salzbrücke 3 M KCl, mit Diaphragma

$T = 25^\circ\text{C}$

$E_I$ (mV)	$E_{c/t}$ (mV)	$t$ (h)
-270	+ 80	144
-220	+ 2	24
-275	-110	24
-300	-175	9
-265	-165	24
-285	- 60	22

$T = 90^\circ\text{C}$

-270	-190	18
-255	-155	24
-245	-115	20
-230	-150	48
-270	- 60	72
-235	-125	20
-320	- 95	20
-480	-135	16
-240	-180	28
-280	-120	72
-260	+345	70

Tab. 4

Vergleich der durch potentiostatische Halteversuche und durch potentiodynamische I/E - Kurven bestimmten kritischen Potentiale  $E_L$  verschiedener Hastelloy C 4 - Proben in Q - Lösung;  $T = 90^\circ\text{C}$ ;

A) potentiostatische Halteversuche; Potentialschritte:  $\Delta E = 10-50\text{mV}$   
Haltedauer:  $t = 300\text{ sec}$

$E_L$ (mV)
+ 38
+ 95
+ 112
+ 160

B) aus potentiodynamischen I/E - Kurven mit unterschiedlichem  $dE/dt$

$E_L$ (mV)	$dE/dt$ ( $\text{mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ )
+ 50	0,100
+ 175	0,100
+ 310	0,100
+ 125	0,050
- 25	0,050
+ 50	0,050
+ 168	0,005
+ 153	0,005

Tab. 5

Näherungsweise bestimmte Korrosionsstromdichten  $I_C$  und die daraus berechneten Abtragsraten  $W$  von Hastelloy C 4 in Q - Lösung für  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $T = 90^\circ\text{C}$ ; Bestimmungsmethode: Extrapolation annähernd linearer Bereich der  $I/E$  - Kurven bei  $E_C \pm 150 \text{ mV}$ ;  $dE/dt = 0,005 - 0,05 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$

$T(^{\circ}\text{C})$	$I_C (\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$W (\text{um}\cdot\text{a}^{-1})$	$dE/dt (\text{mV}\cdot\text{sec}^{-1})$
25	$6,0 \cdot 10^{-6}$	0,04	0,005
"	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,10	0,005
"	$5,0 \cdot 10^{-6}$	0,03	0,050
"	$6,0 \cdot 10^{-6}$	0,04	0,050
"	$5,0 \cdot 10^{-6}$	0,03	0,050
90	$9,0 \cdot 10^{-6}$	0,06	0,005
"	$3,0 \cdot 10^{-5}$	0,20	0,005
"	$9,0 \cdot 10^{-6}$	0,06	0,050
"	$3,0 \cdot 10^{-5}$	0,20	0,050
"	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,15	0,050



Tab. 6

A)

Einige in Salzmineralien auftretende Spurenelemente mit den beobachteten Bandbreiten ihrer Konzentrationen /6/7/

Element	Konzentrationsbereich ( $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	
Li	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-1}$
Rb	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$
Sr	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$
Ba	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
B	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,47
Mn	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-1}$
Fe	$1,8 \cdot 10^{-2}$	1,92
Cu	$8,9 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$
Zn	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Sn	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Pb	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
P	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$
Br	$1,6 \cdot 10^{-2}$	5,51
J	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$

B)

Mittelwerte der aus unterschiedlichen Salzproben bei  $T = 100^{\circ}\text{C}$  thermisch freigesetzten Gaskomponenten HCl und  $\text{H}_2\text{S}$  /8/

	Mittelwerte <sup>*)</sup>	Maximalwerte <sup>*)</sup>
HCl	26,0 ppm	130,0 ppm
$\text{H}_2\text{S}$	0,7 ppm	4,3 ppm

\*) für 20 Steinsalzproben

Die Gaskonzentrationen in ppm sind bezogen auf 1 kg Steinsalz

Abb. 1

pH-Werte der Q-Lösung als Funktion der Temperatur; bestimmt mit Standard-Einstabmeßkette

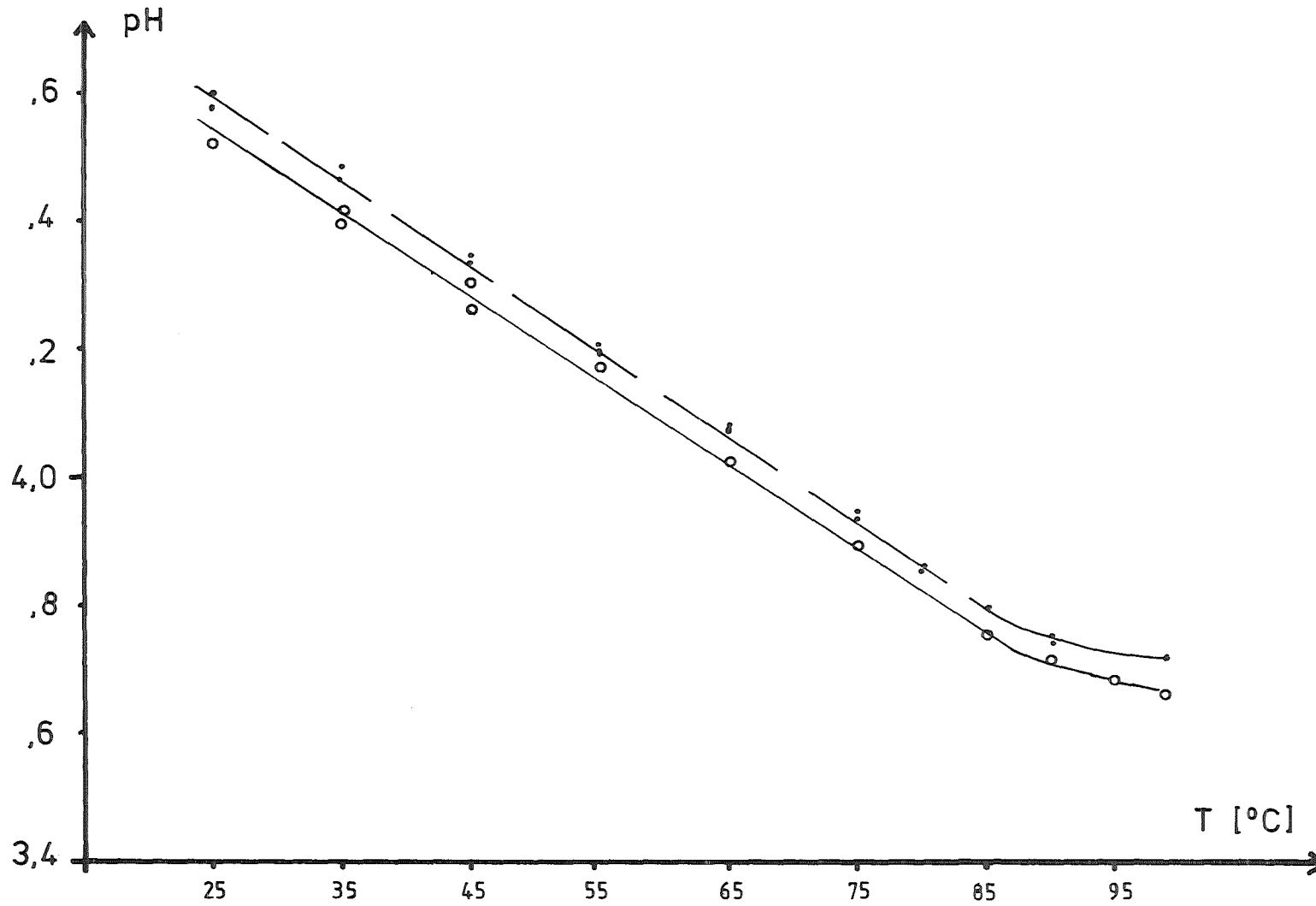
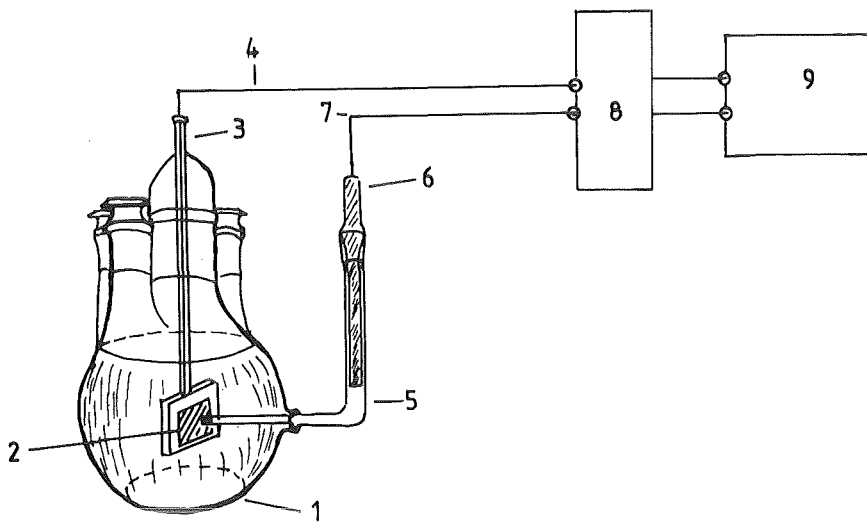


Abb. 2A

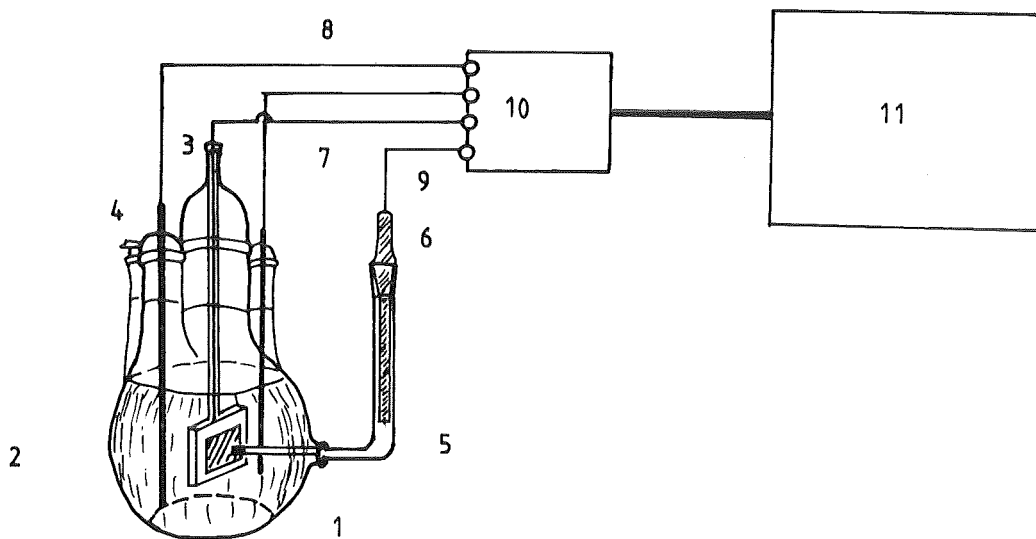
Zelle und Versuchsanordnung für potentiometrische  
E/t - Untersuchungen



- 1 Zelle mit Q-Lösung; V = 1000 ml
- 2 Probe in Kunststoff eingebettet; = Arbeitselektrode
- 3 Probenhalter
- 4 Zuleitung - Arbeitselektrode
- 5 Salzbrücke - 3 M KCl; mit Diaphragma
- 6 Bezugselektrode - Ag/AgCl (3 M KCl)
- 7 Zuleitung - Bezugselektrode
- 8 Potentiometer, "Wenking PPT-75 "
- 9 Schreiber

Abb. 2 B

Zelle und Versuchsanordnung für potentiodynamische  
I/E - Untersuchungen



- 1 Zelle mit Korrosionsmedium ; V = 1000 ml
- 2 Probe, in Kunststoff eingebettet ; = Arbeitselektrode
- 3 Probenhalter
- 4 Gegenelektroden ; 2 Graphitstäbe  $\varnothing$  6mm
- 5 Salzbrücke - 3 M KCl ; mit Diaphragma
- 6 Bezugselektrode - Ag/AgCl (3 M KCl)
- 7 Zuleitung - Arbeitselektrode
- 8 Zuleitung - Gegenelektroden
- 9 Zuleitung - Bezugselektrode
- 10 Elektrometer
- 11 Meßsystem mit Potentiostat und Schreiber :  
EG & G , "Corrosion Measurement Console, PAR-Model 350 A "

Abb. 3

E/t - Verhalten verschiedener Hastelloy C 4 - Proben in Q-Lösung unter stromlosen Bedingungen; T = 25°C; Versuchsdauer t = 9 - 144 h; Oberfläche geschliffen; E(mV) vs. Ag/AgCl (3 M KCl)

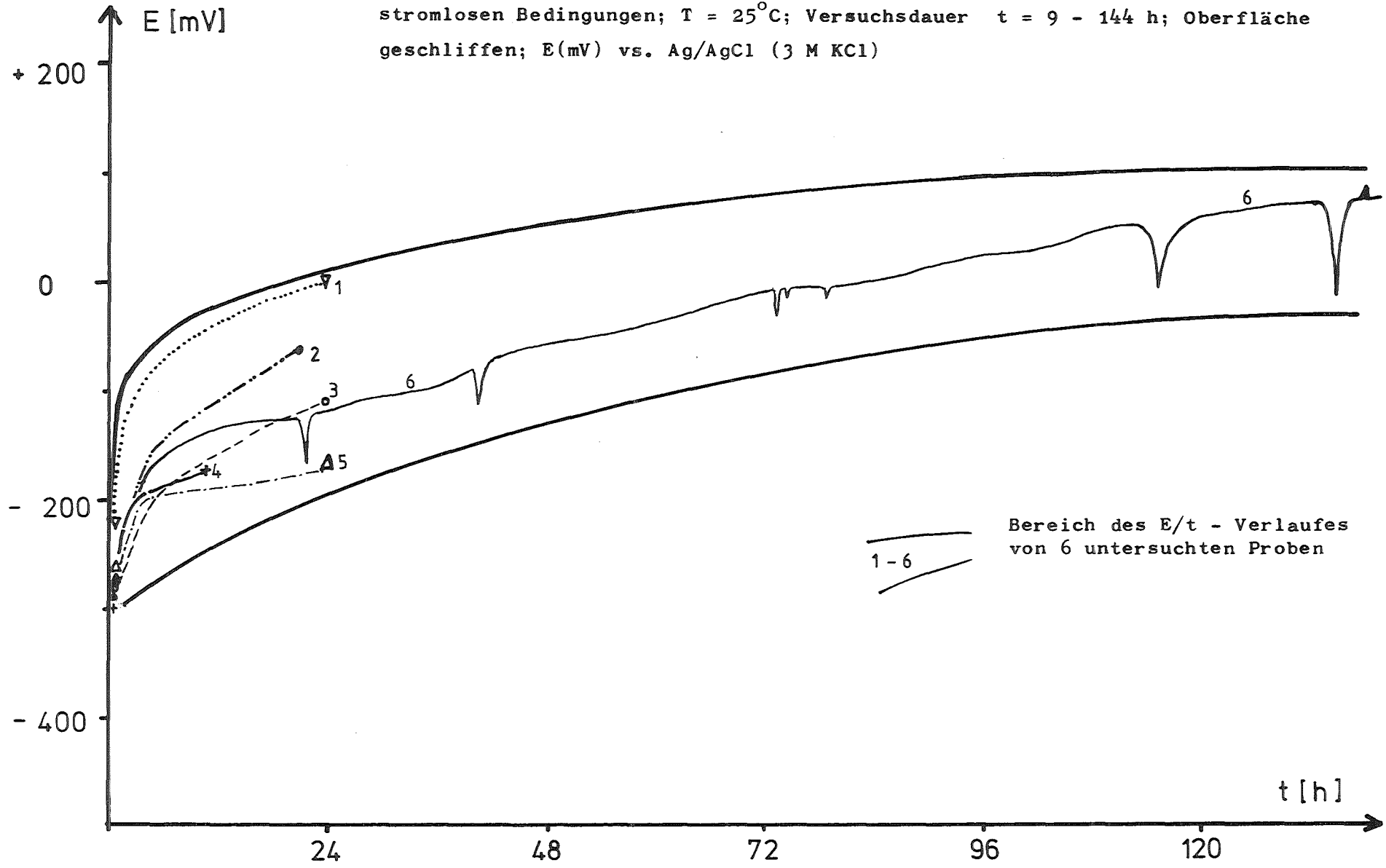
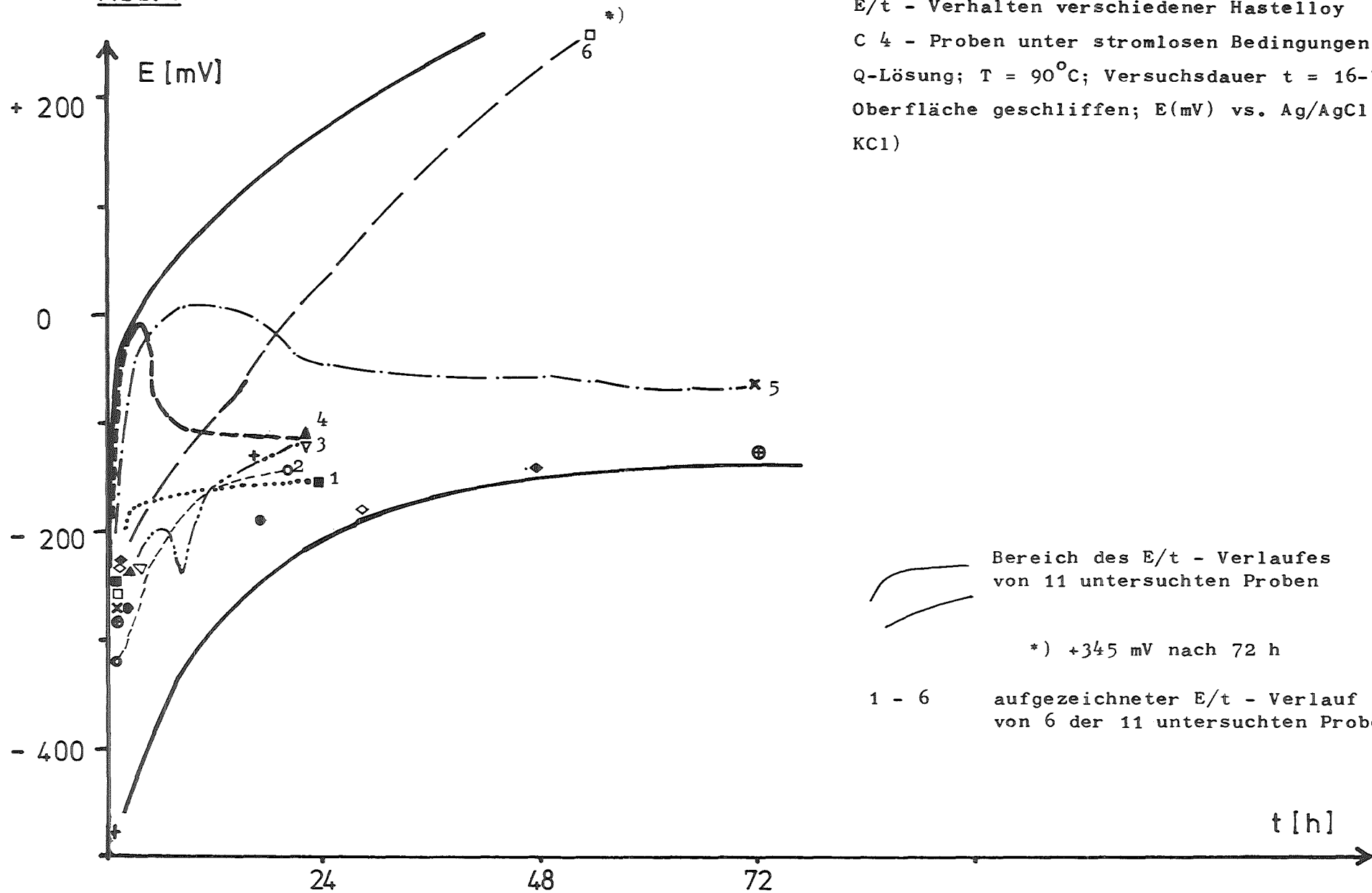


Abb. 4



E/t - Verhalten verschiedener Hastelloy  
 C 4 - Proben unter stromlosen Bedingungen;  
 Q-Lösung; T = 90°C; Versuchsdauer t = 16-72 h;  
 Oberfläche geschliffen; E(mV) vs. Ag/AgCl(3 M  
 KCl)

Bereich des E/t - Verlaufes  
 von 11 untersuchten Proben

\*) +345 mV nach 72 h

1 - 6  
 aufgezeichneter E/t - Verlauf  
 von 6 der 11 untersuchten Proben

Abb. 5

I/E - Verhalten von Hastelloy C 4 in Q - Lösung unter Luft; T = 25°C;  
 Dauer  $t_D$  der freien Korrosion vor Aufnahme der I/E - Kurven:  $t_D = 6h - 6d$ ;  
 E(V) vs. Ag/AgCl(3 M KCl);  $dE/dt = 0,05 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ ;  $E_I = E_{C/t} - 250 \text{ mV}$

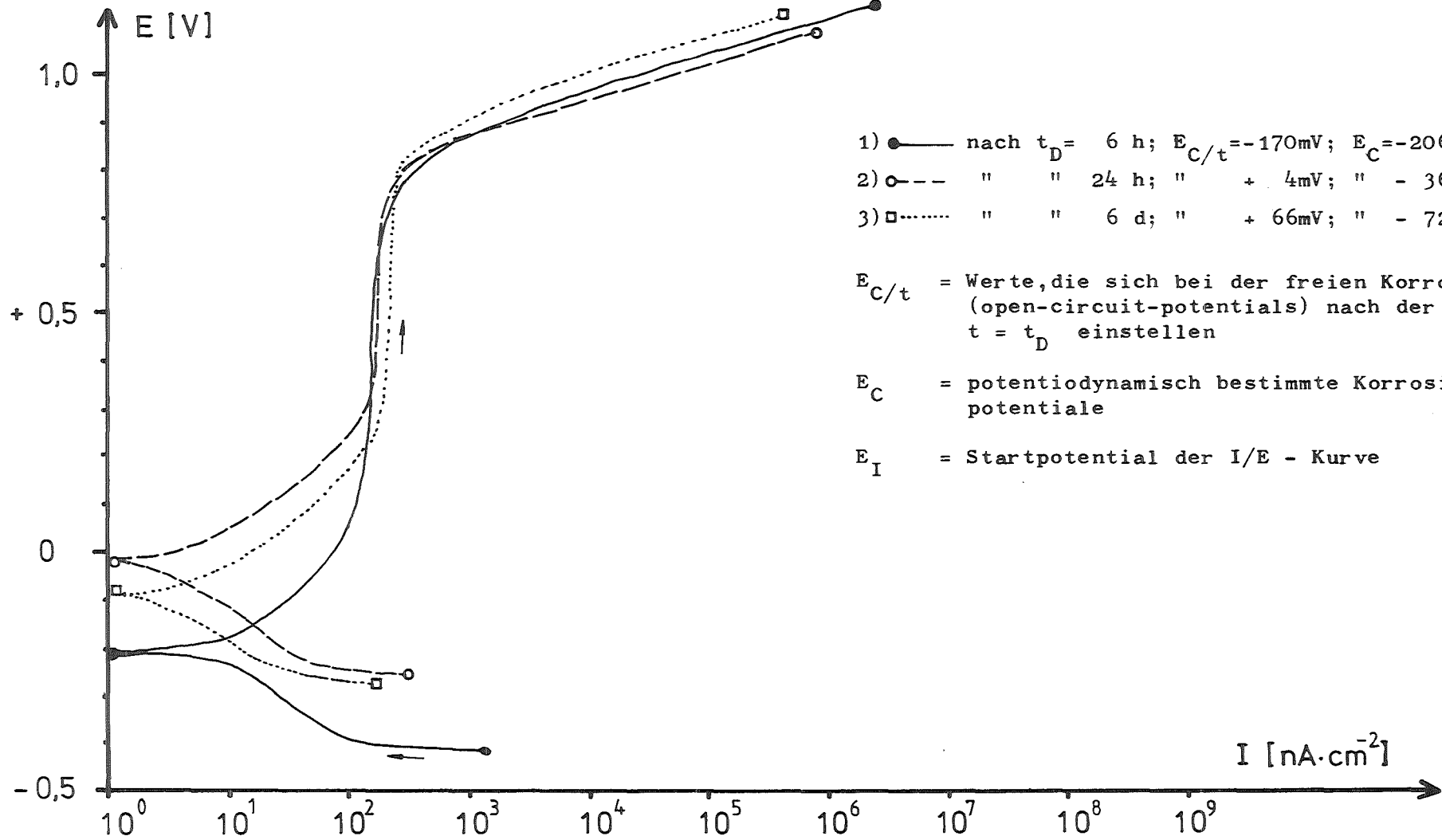


Abb. 5 A

I/E - Verhalten von Hastelloy C 4 in Q - Lösung unter Luft mit Revers-Scan;  
T = 25°C; dE/dt = 0,05 mV·sec<sup>-1</sup>; E(V) vs. Ag/AgCl(3 M KCl); t<sub>D</sub> = 24 h

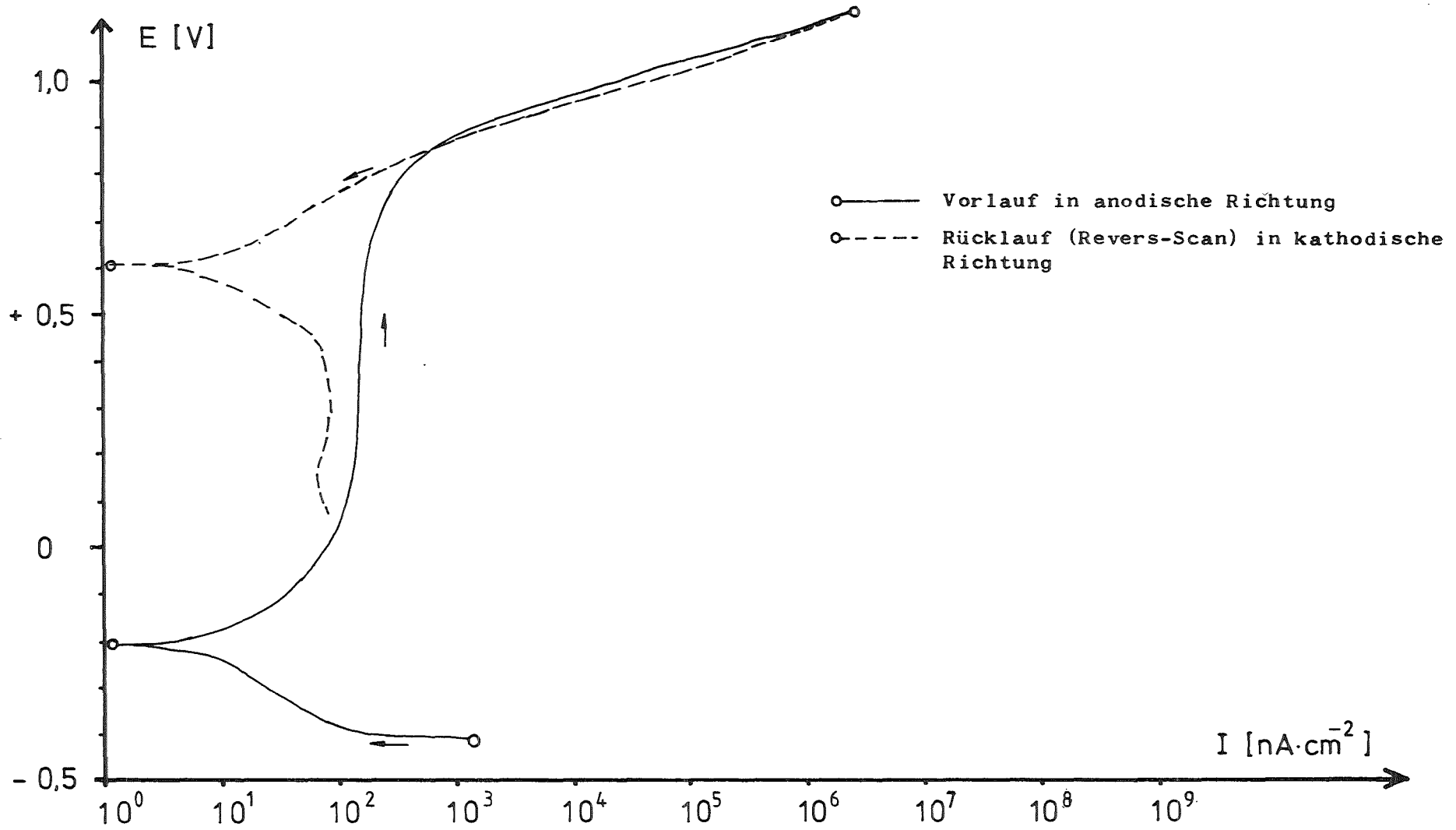




Abb. 6

I/E - Verhalten von Hastelloy C 4 in Q - Lösung mit Revers - Scan;  $T = 90^{\circ}\text{C}$ ;  
 $dE/dt = 0,05 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ;  $t_D = 16 \text{ h}$ ;  $E_I = E_{C/t} - 250 \text{ mV}$ ;  $E(\text{V})$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}(3 \text{ M KCl})$

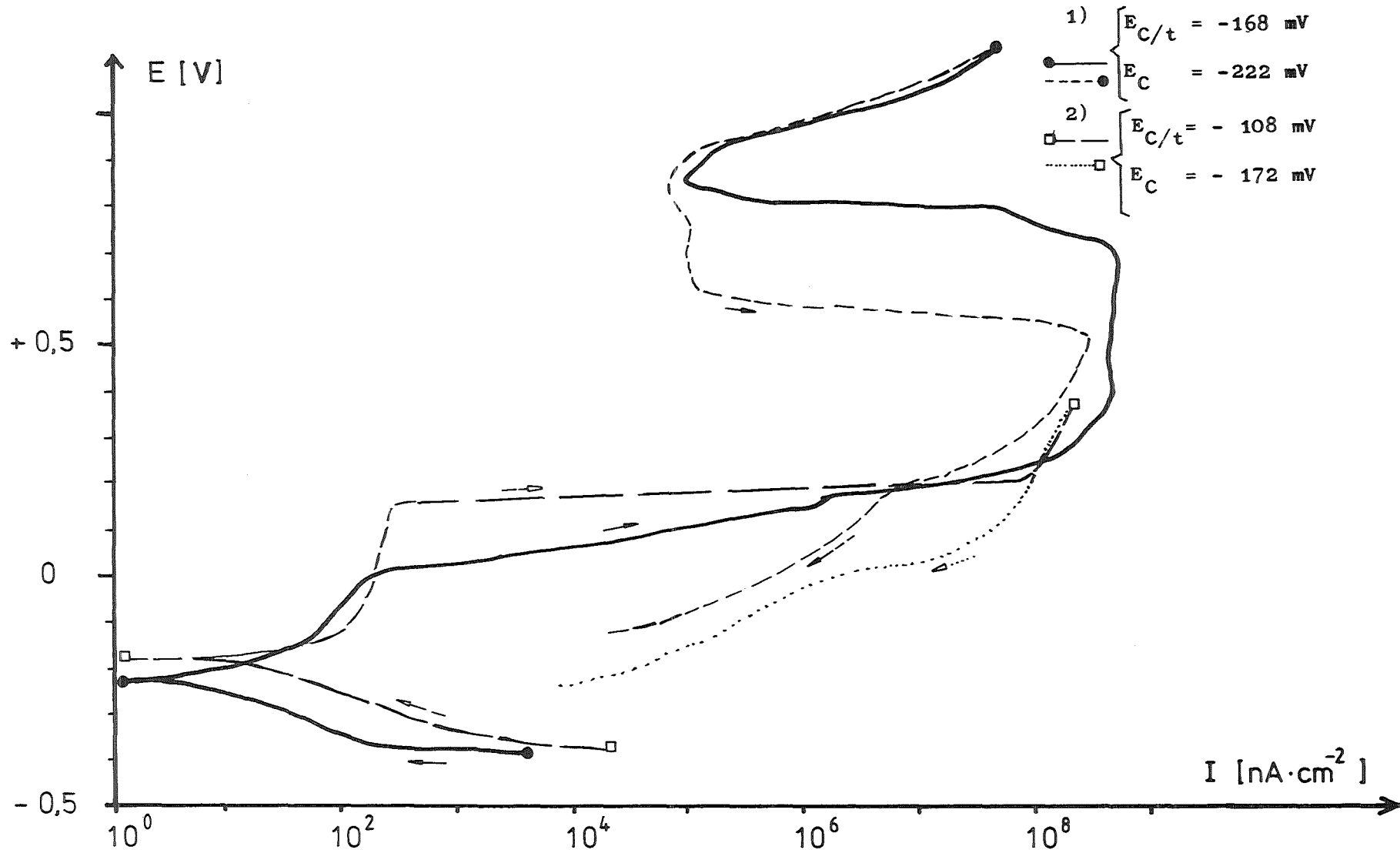


Abb. 6A

Einfluß der Potentialvorschubgeschwindigkeit  $dE/dt$  auf den I/E - Verlauf von Hastelloy C 4 in Q - Lösung;  $T = 90^{\circ}\text{C}$ ;  $dE/dt \approx 0,005 \pm 0,5 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ;

$$E_I = E_C/t - 250 \text{ mV} \text{ oder } E_I = - 0,5 \text{ V}$$

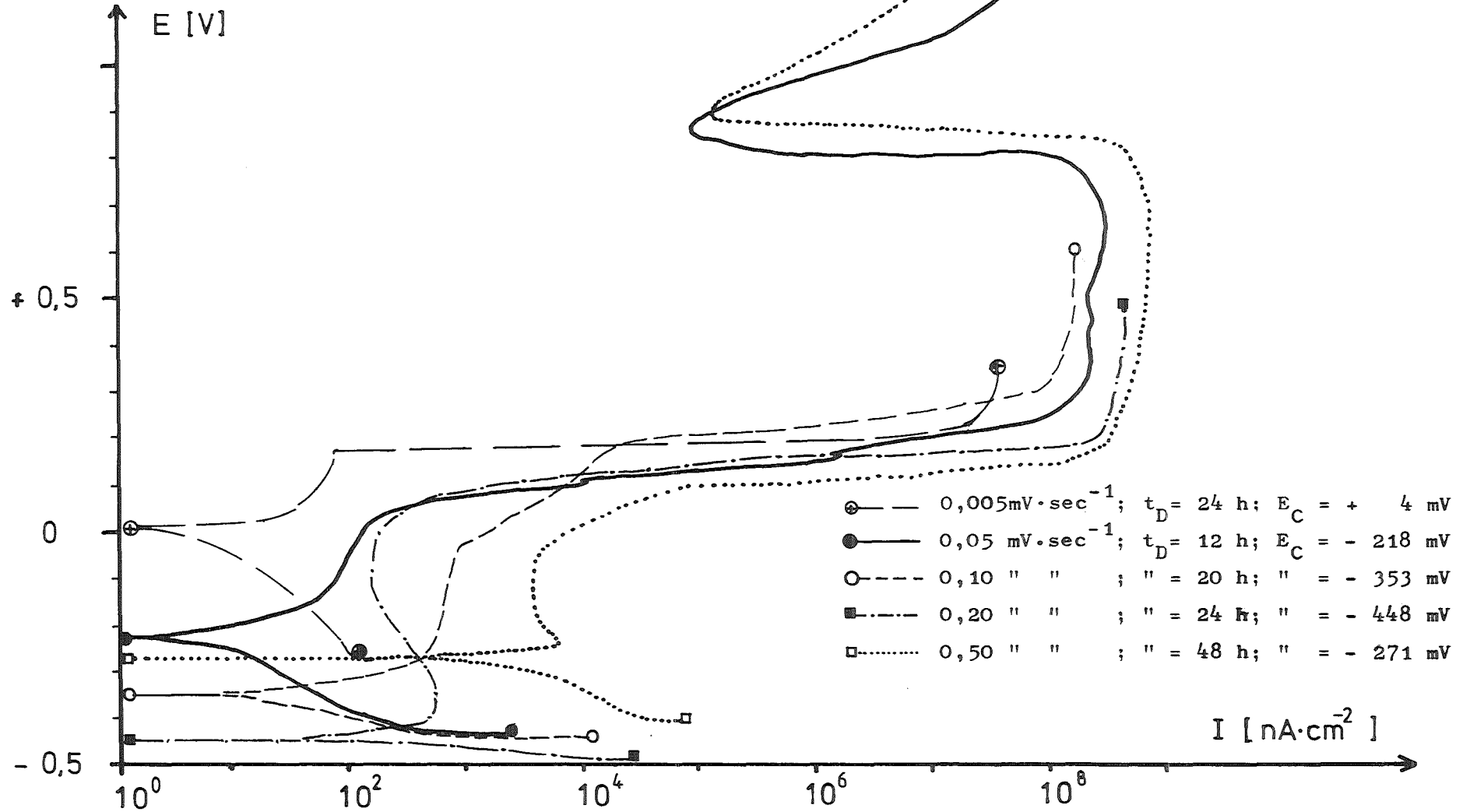


Abb. 6 B

Einfluß der Dauer einer vorangegangenen, freien Korrosion auf die Lage der potentiodynamisch bestimmten Korrosionspotentiale  $E_C$  und auf das Passivverhalten von Hastelloy C 4 in Q - Lösung;  $T = 90^\circ\text{C}$ ;  $dE/dt = 0,1 - 0,2 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ;  $E_I = -0,5 \text{ V}$ ;  $E(\text{V})$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}(3 \text{ M KCl})$

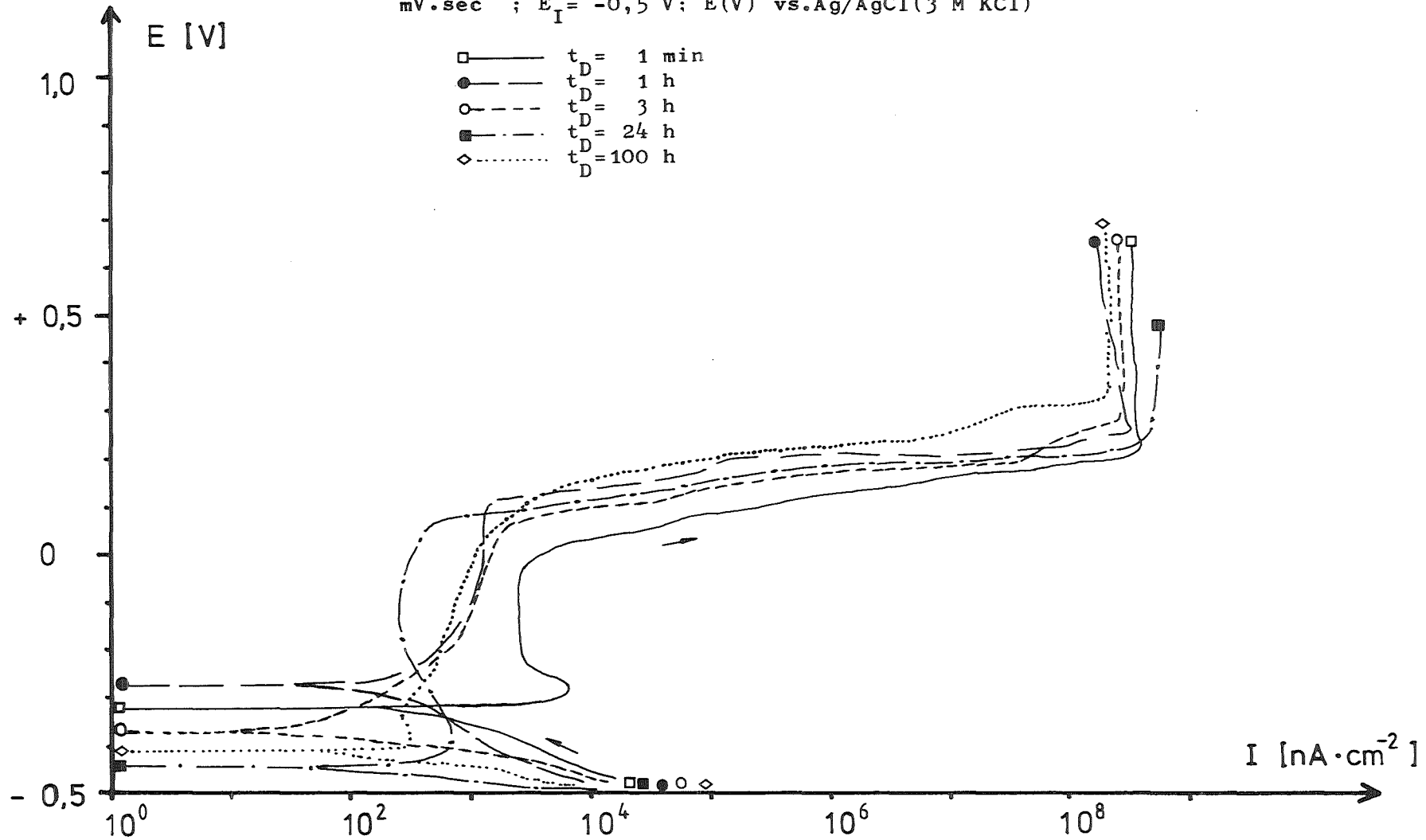


Abb. 6C

I/E - Verhalten unterschiedlicher Hastelloy C 4 - Proben in Q - Lösung;  
 $T = 90^{\circ}\text{C}$ ;  $t_D = 6\text{ h}$ ;  $E_I = -0,5\text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,10\text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ; E(V) vs. Ag/AgCl  
(3 M KCl)

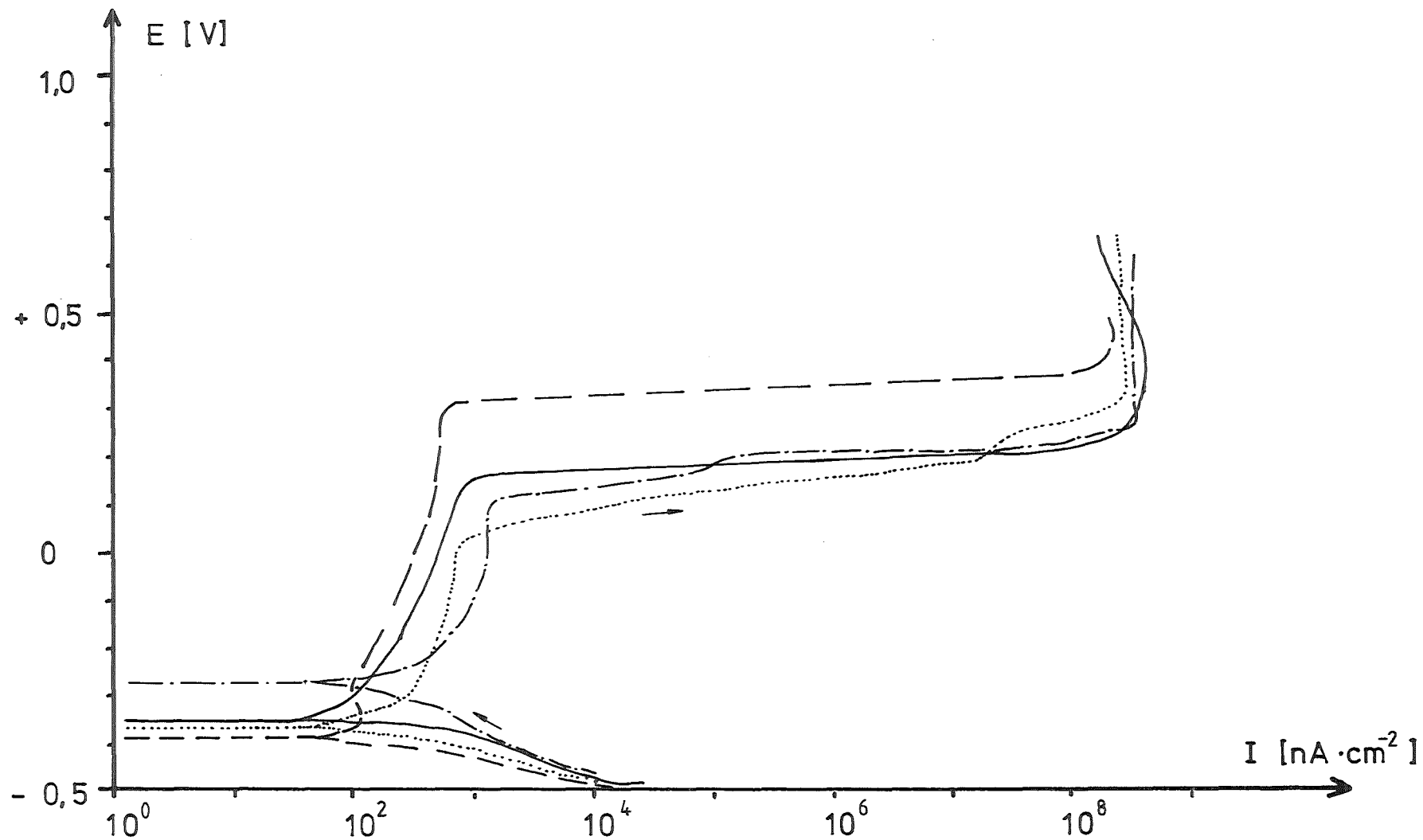


Abb. 7

Bestimmung des kritischen Potentialbereiches lokaler Korrosion für verschiedene Hastelloy C 4 - Proben; Q-Lösung;  $T = 90^{\circ}\text{C}$ ; potentiostatische Halteversuche;  $\Delta E = 10 - 50 \text{ mV}$ ; Halte-dauer:  $t = 600 \text{ sec}$ ;  $E_I = E_C/t$  für  $t = 24 \text{ h}$ ;  $E(\text{mV})$  vs  $\text{Ag/AgCl}(3 \text{ M KCl})$

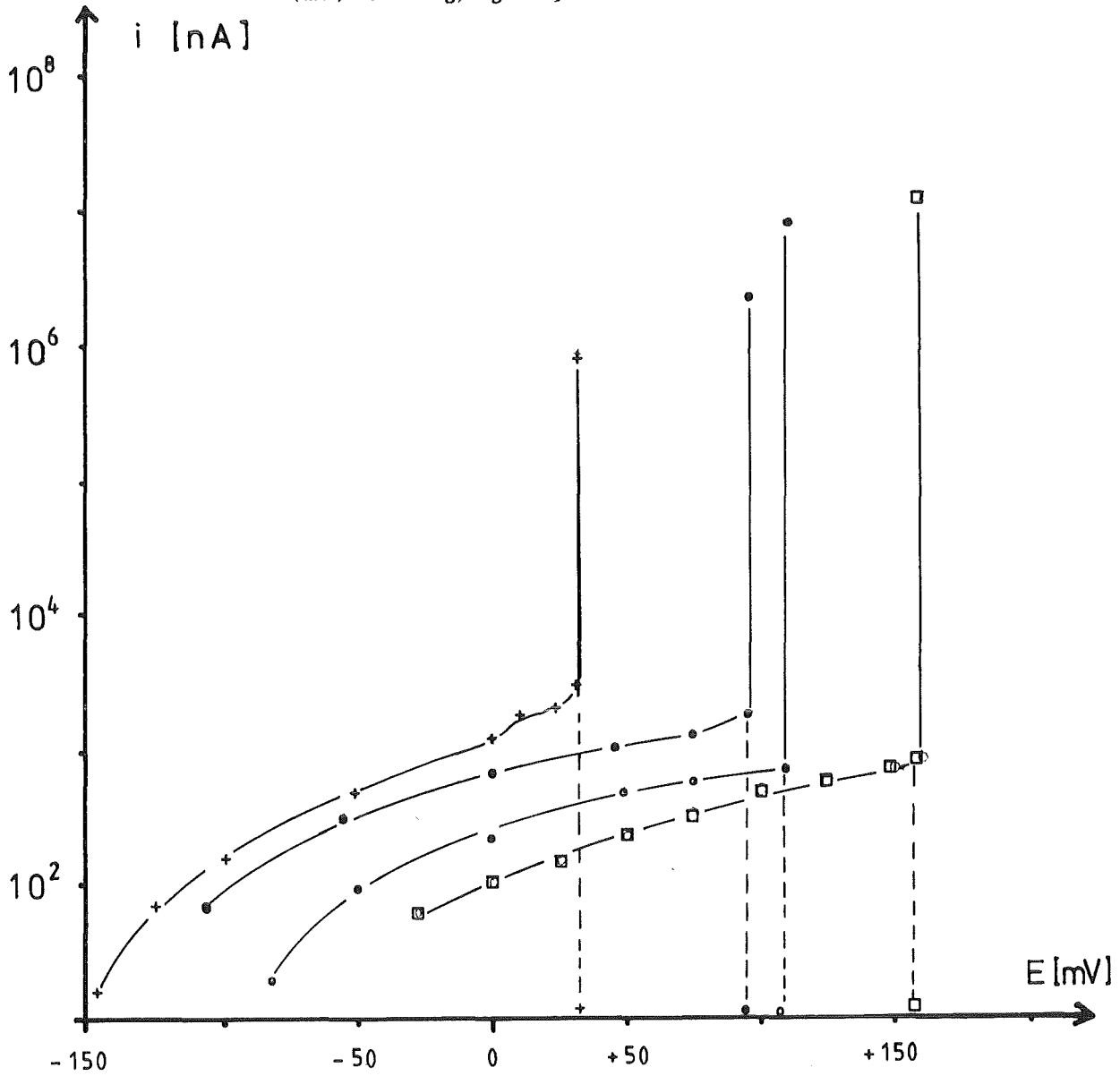
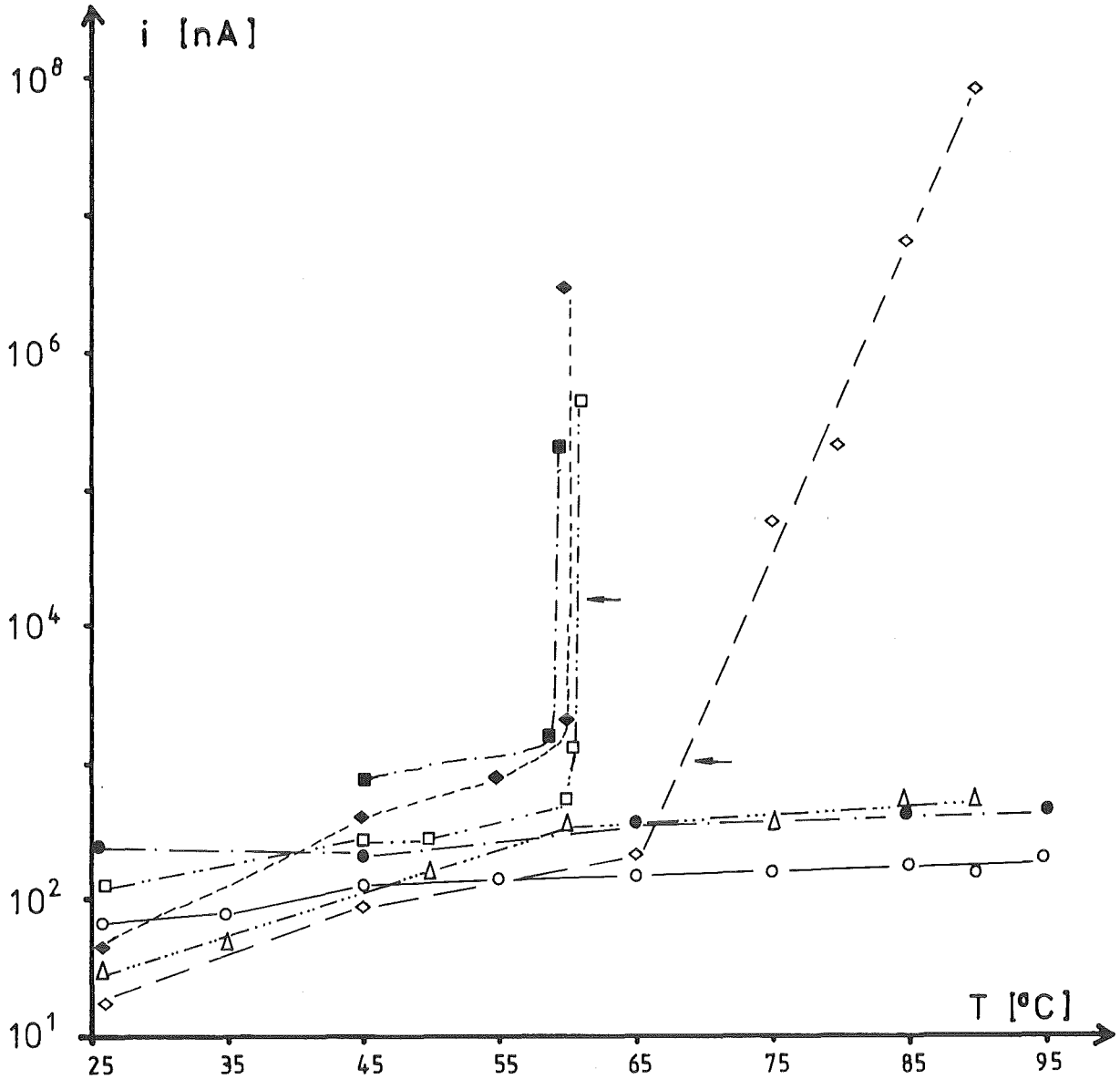


Abb. 8

$i/T$  - Verhalten von Hastelloy C 4 in Q - Lösung;  
 angelegte, konstante Potentiale  $E_k$  liegen bei  
 $T = 25^\circ\text{C}$  im Passivbereich;  $E(\text{mV})$  vs. Ag/AgCl (3 M KCl)

$T(^{\circ}\text{C})$  wird jeweils um  $\Delta T \geq 5 \leq 20^\circ\text{C}$  erhöht;

Temperatur jeweils  $t \geq 10 \leq 60$  min. konstant



◇ — — —  $E_k = + 450$  mV;  $t = 15$  min/Temp.

◆ - - - -  $E_k = + 300$  mV;  $t = 15$  min/Temp.

□ - - - -  $E_k = + 150$  mV;  $t = 15$  min/Temp.

■ - - - -  $E_k = + 100$  mV;  $t = 10$  min/Temp.

● - - - -  $E_k = + 50$  mV;  $t = 60$  min/Temp.

○ — — —  $E_k = + 28$  mV;  $t = 60$  min/Temp.

△ - - - -  $E_k = + 10$  mV;  $t = 12$  min/Temp.

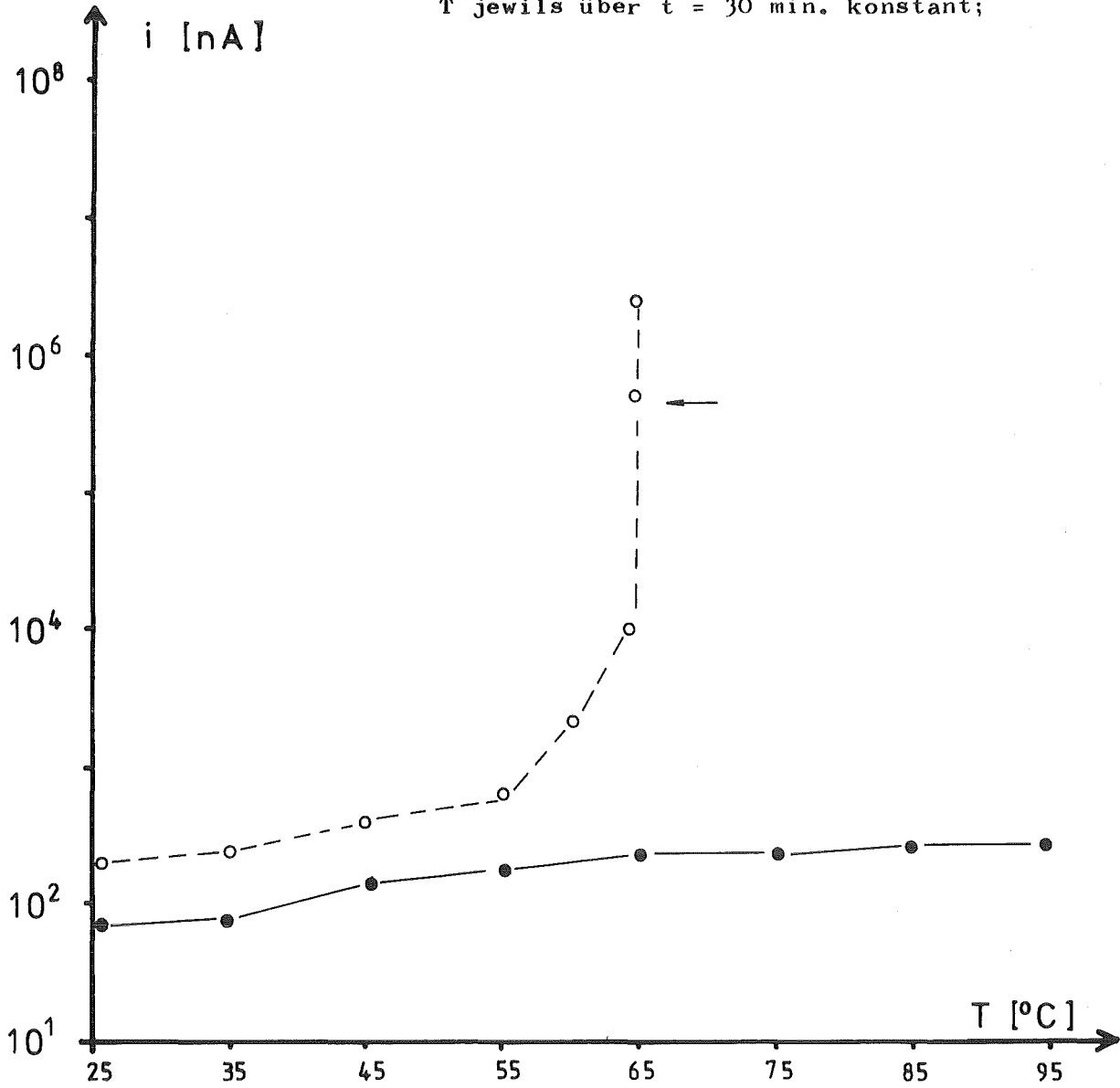
← = erste lokale Angriffe optisch erkennbar

Abb. 8A

$i/T$  - Verhalten von Hastelloy C 4 in 1 M NaCl mit  $10^{-3}M/l$  HCl (pH 3) bei konstanten Werten  $E_K$ ; Werte  $E_K$  liegen bei  $T = 25^\circ C$  im Passivbereich;  $E(mV)$  vs. Ag/AgCl (3 M KCl);

$T(^{\circ}C)$  wird jeweils um  $T = 10^{\circ}C$  erhöht;

$T$  jeweils über  $t = 30$  min. konstant;



● —  $E_K = + 422$  mV;  $t = 30$  min./Temp.

○ - - -  $E_K = + 200$  mV;  $t = 30$  min./Temp.

← erste lokale Angriffe optisch erkennbar

Abb. 9

Schematische Darstellung der graphischen Auswertung von I/E - Kurven des Hastelloy C 4 zur näherungsweisen Bestimmung der Korrosionsstromdichte  $I_C$  in Q - Lösung

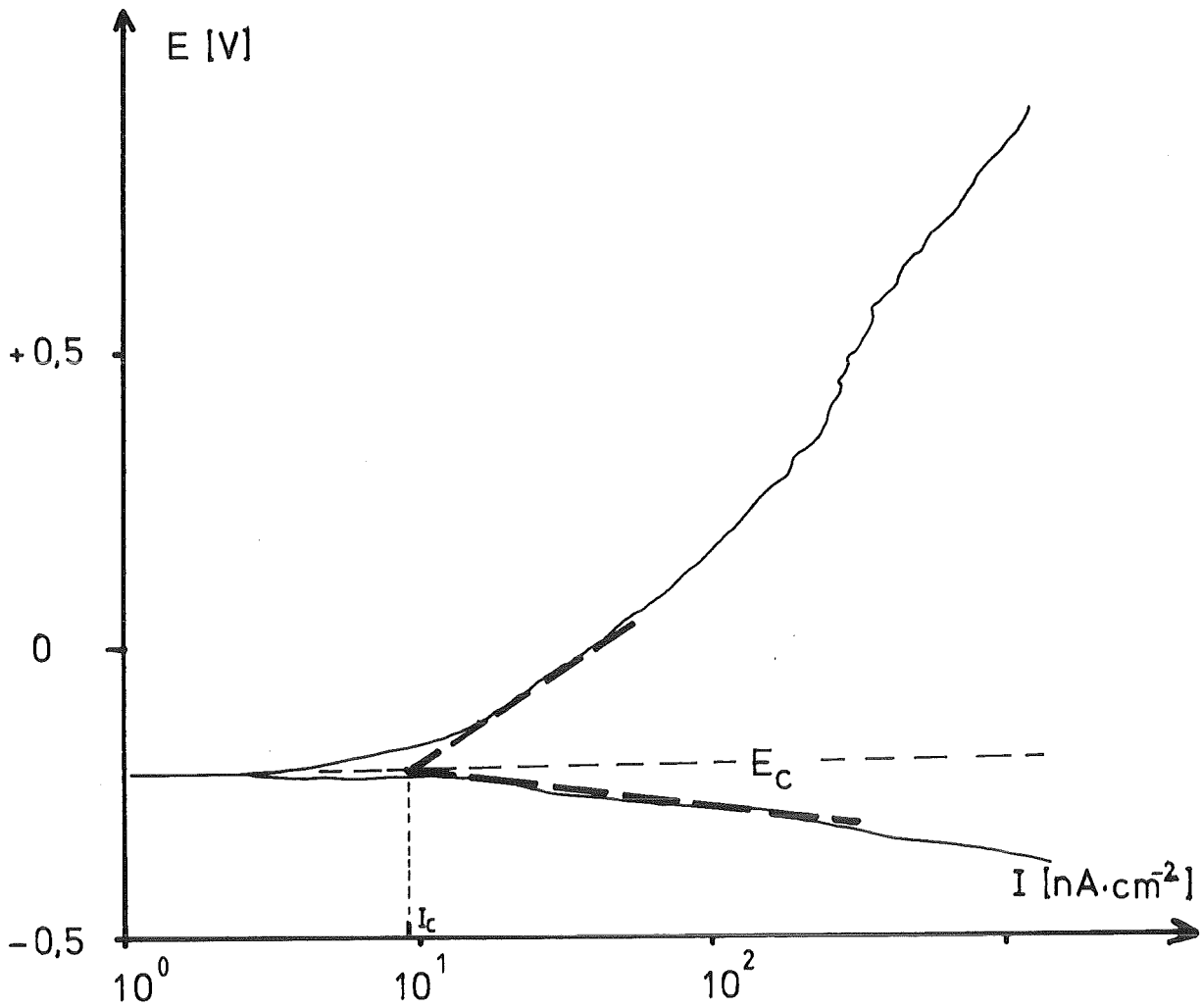




Abb. 10

Anodisches I/E - Verhalten von Hastelloy C 4 in chloridhaltigen, bei  $T = 55^{\circ}\text{C}$  gesättigten Salzlösungen;  $T = 90^{\circ}\text{C}$ ; Dauer  $t_D$  der freien Korrosion vor den I/E - Kurven:  $t_D = 6 \text{ h}$ ;  $E_I = E_C/t - 250 \text{ mV}$ ;  $dE/dt = 0,05 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ; E(V) vs. Ag/AgCl (3 M KCl)

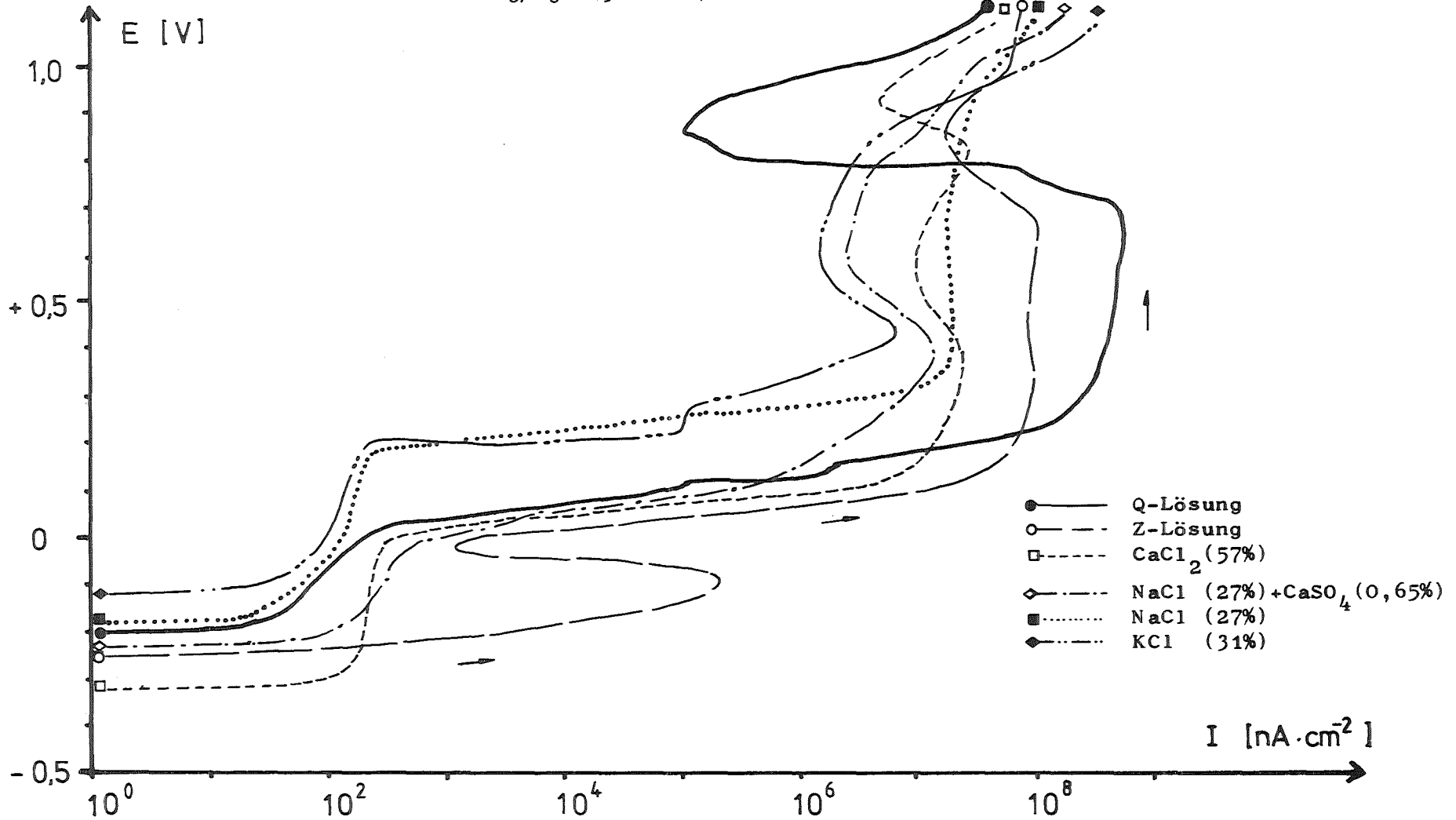


Abb.11

Vergleich des I/E - Verhaltens von Hastelloy C 4 (A) in 1 M NaCl - und (B) in Q - Lösung; T = 25°C; E(V) vs. Ag/AgCl(3 M KCl)

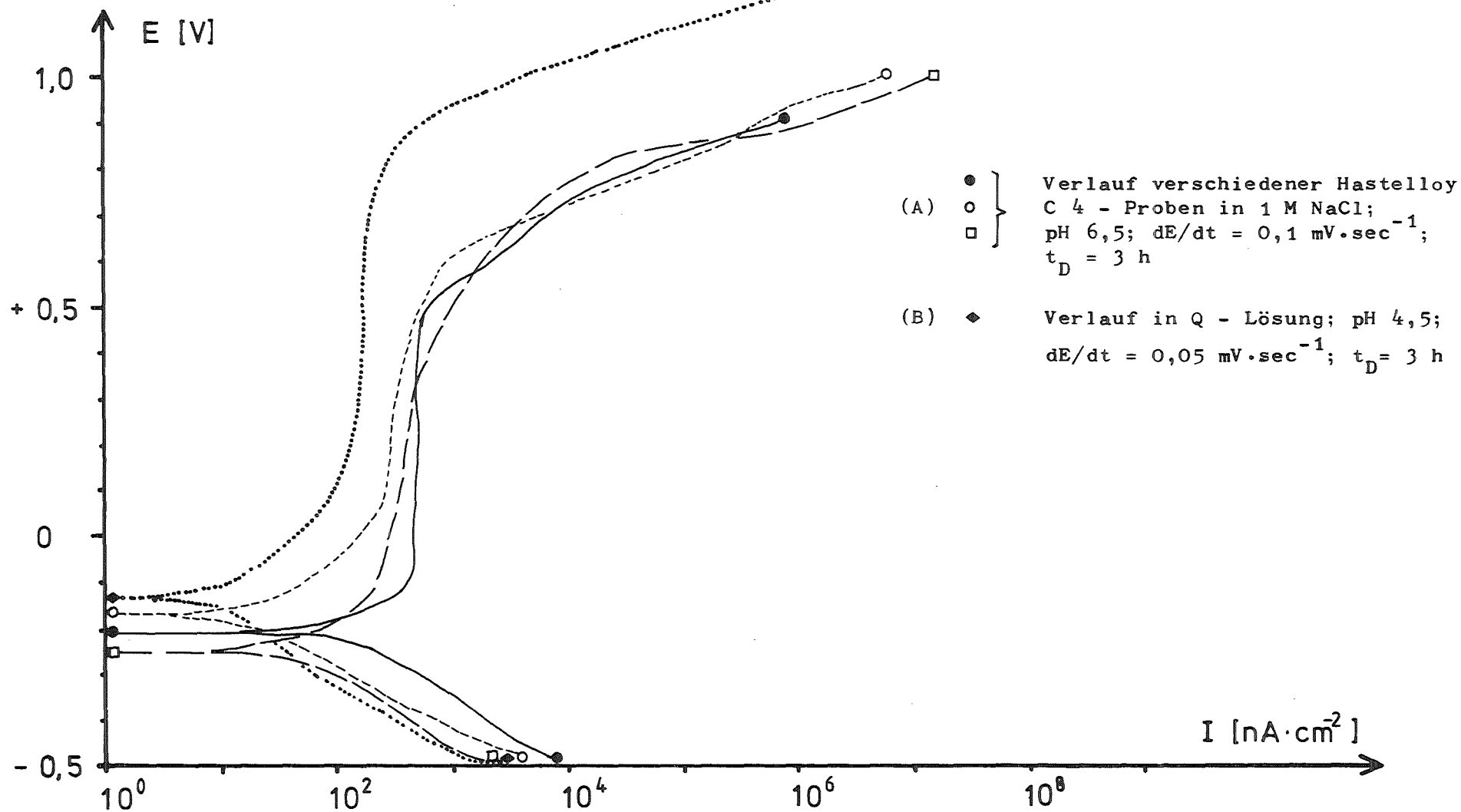


Abb. 12

Einfluß unterschiedlicher HCl - Konzentrationen auf das I/E - Verhalten von Hastelloy C 4 in 1 M NaCl;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ;  $t_D = 3 \text{ h}$ ;  $E(\text{V})$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}(3 \text{ M KCl})$

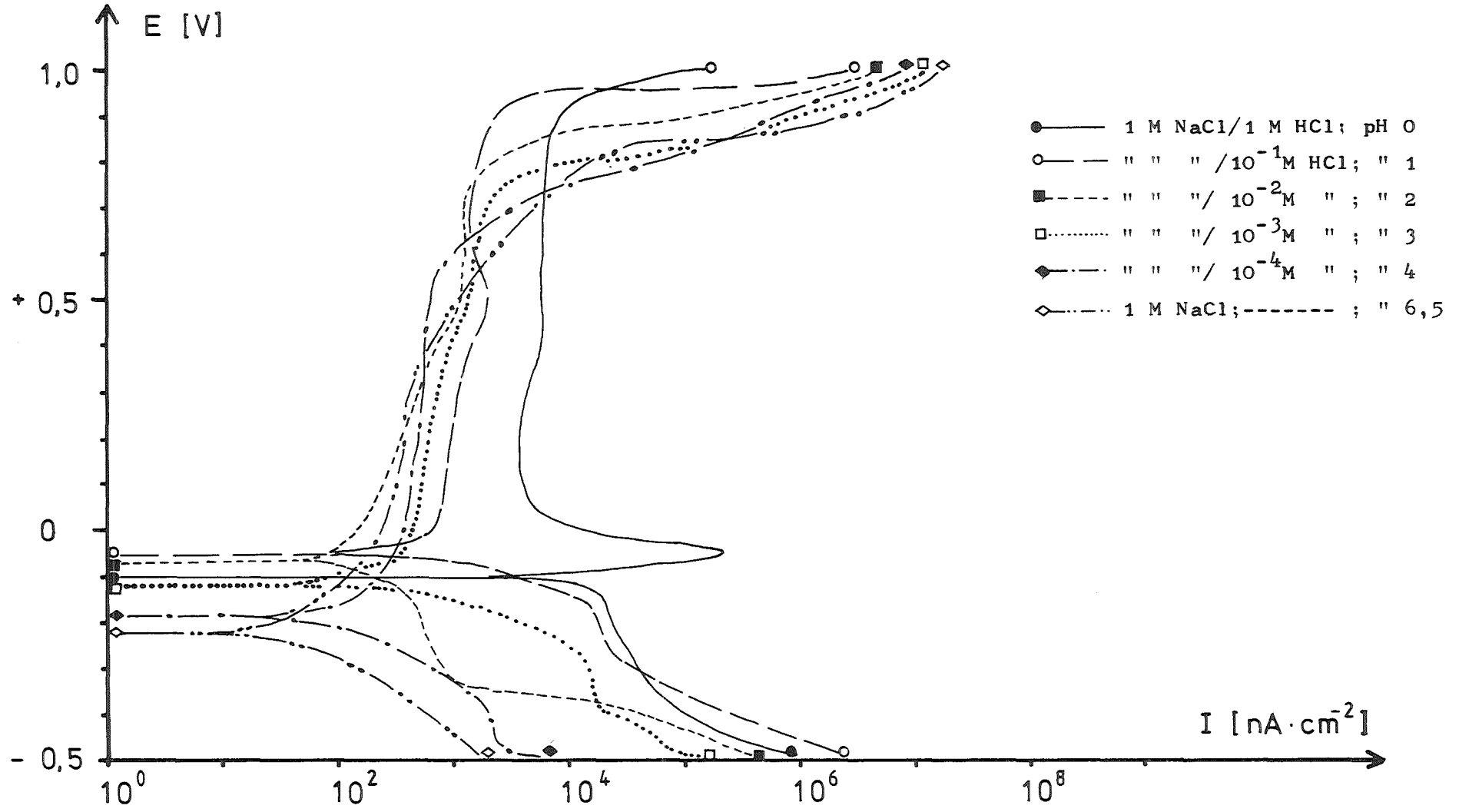


Abb. 12A

I/E - Verhalten von Hastelloy C 4 in 1 M NaCl;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ; Einfluß unterschiedlicher HCl - Konzentrationen;  $t_D \geq 24 \text{ h}$ ;  $E_I = E_{C/t} - 250 \text{ mV}$ ;  $E_F = + 1,0 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ; E(V) vs. Ag/AgCl(3 M KCl)

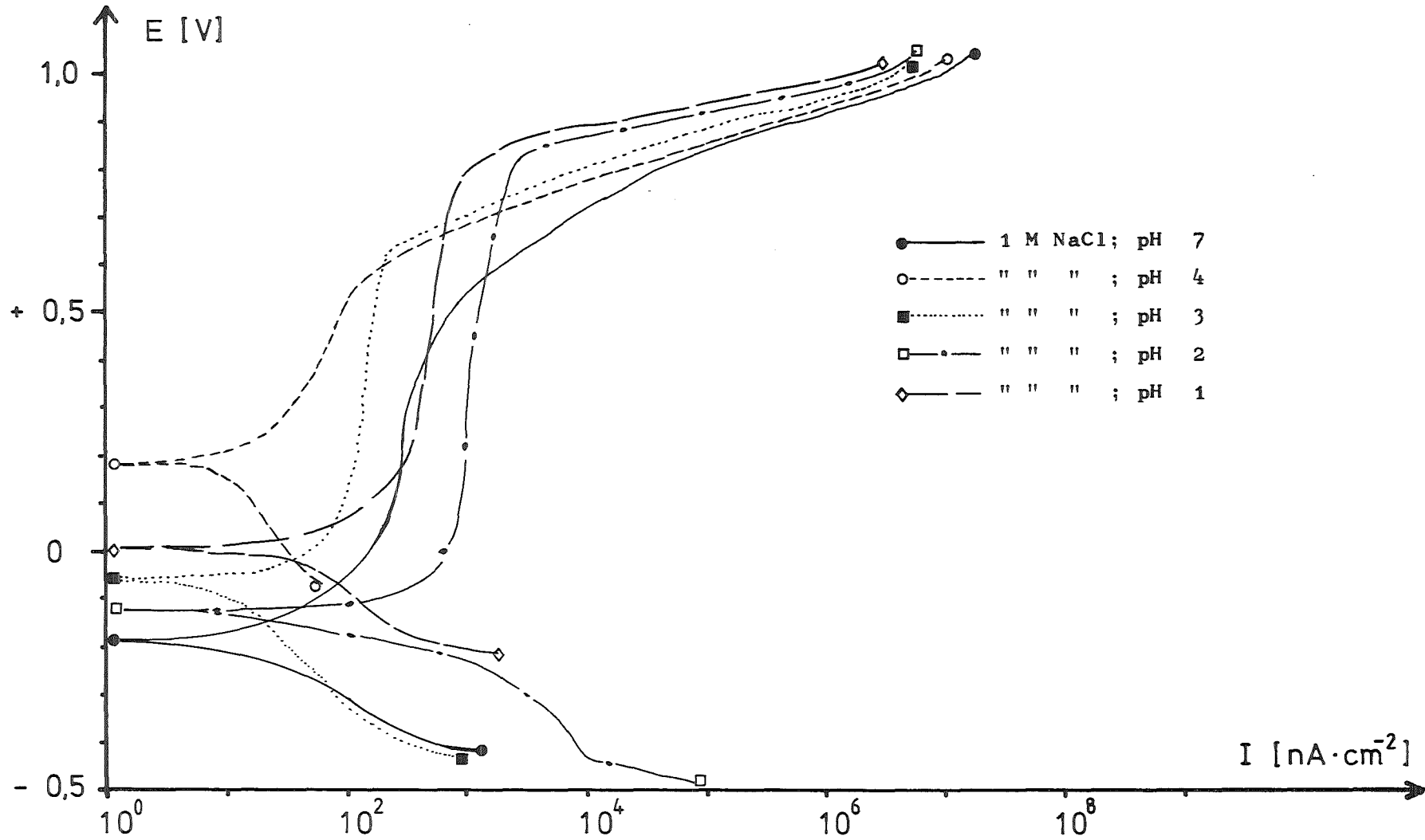


Abb.12 B

Einfluß von HCl auf das sich frei einstellende Korrosionspotential  $E_{C/t}$  (open-circuit-potential) am Beispiel einer Hastelloy C 4 - Probe; 1 M NaCl;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ; Probe wird vor dem Einsetzen in die jeweilige pH - Lösung in 0,1 M KCl (pH 7) aufbewahrt und mit  $\text{H}_2\text{O}(\text{dest})$  gespült; Messung unter  $\text{N}_2$ ; Lösungen  $\text{N}_2$ -gesättigt:  $E(\text{V})$  vs. Ag/AgCl(3 M KCl)

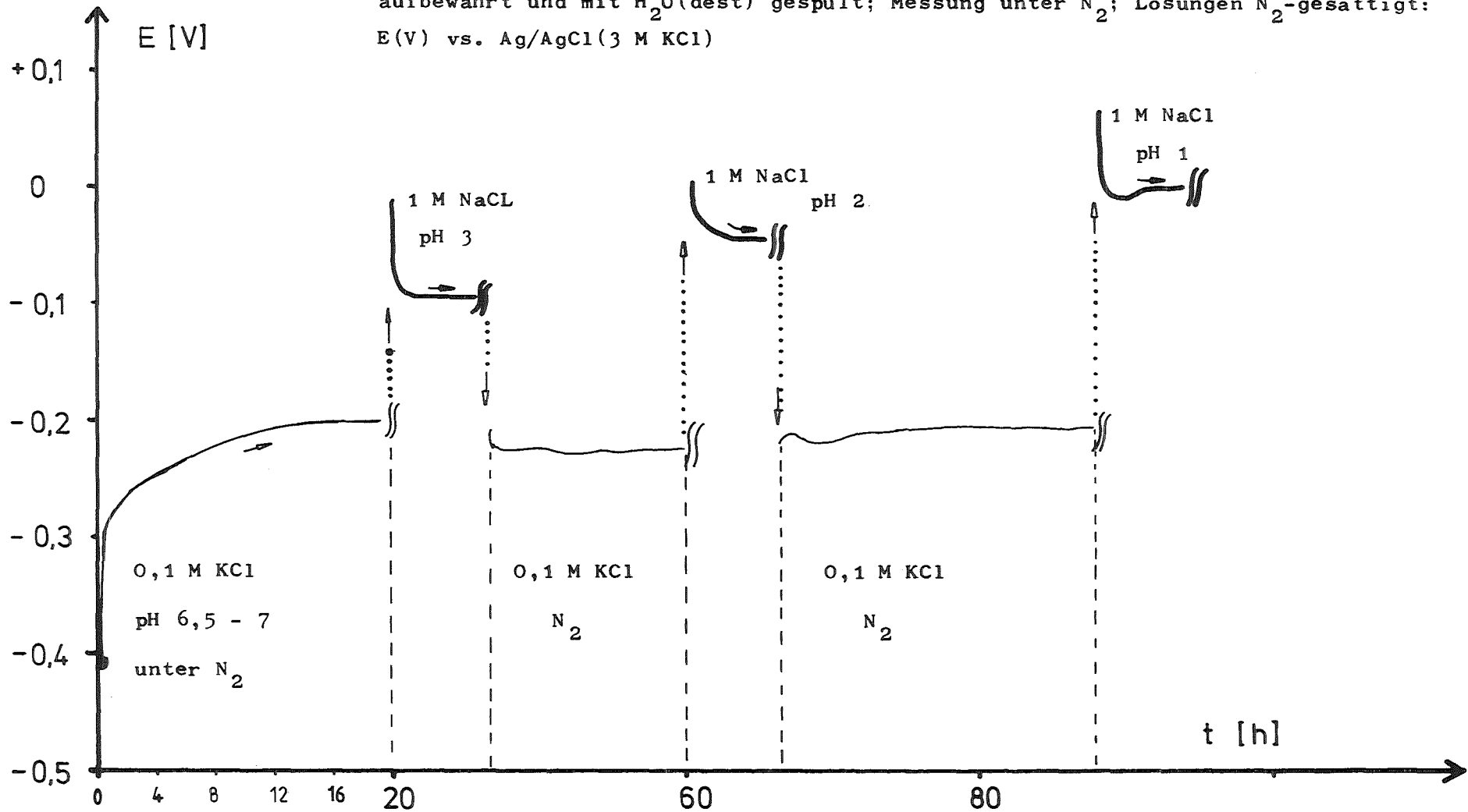


Abb.13

I/E - Verhalten von Hastelloy C 4 in 1 M NaCl; T = 25°C; Einfluß von Br<sup>-</sup> und J<sup>-</sup> für C ≤ 5·10<sup>-2</sup> M/l; dE/dt = 0,1 mV·sec<sup>-1</sup>; t<sub>D</sub> = 3 h; E(V) vs. Ag/AgCl(3 M KCl)

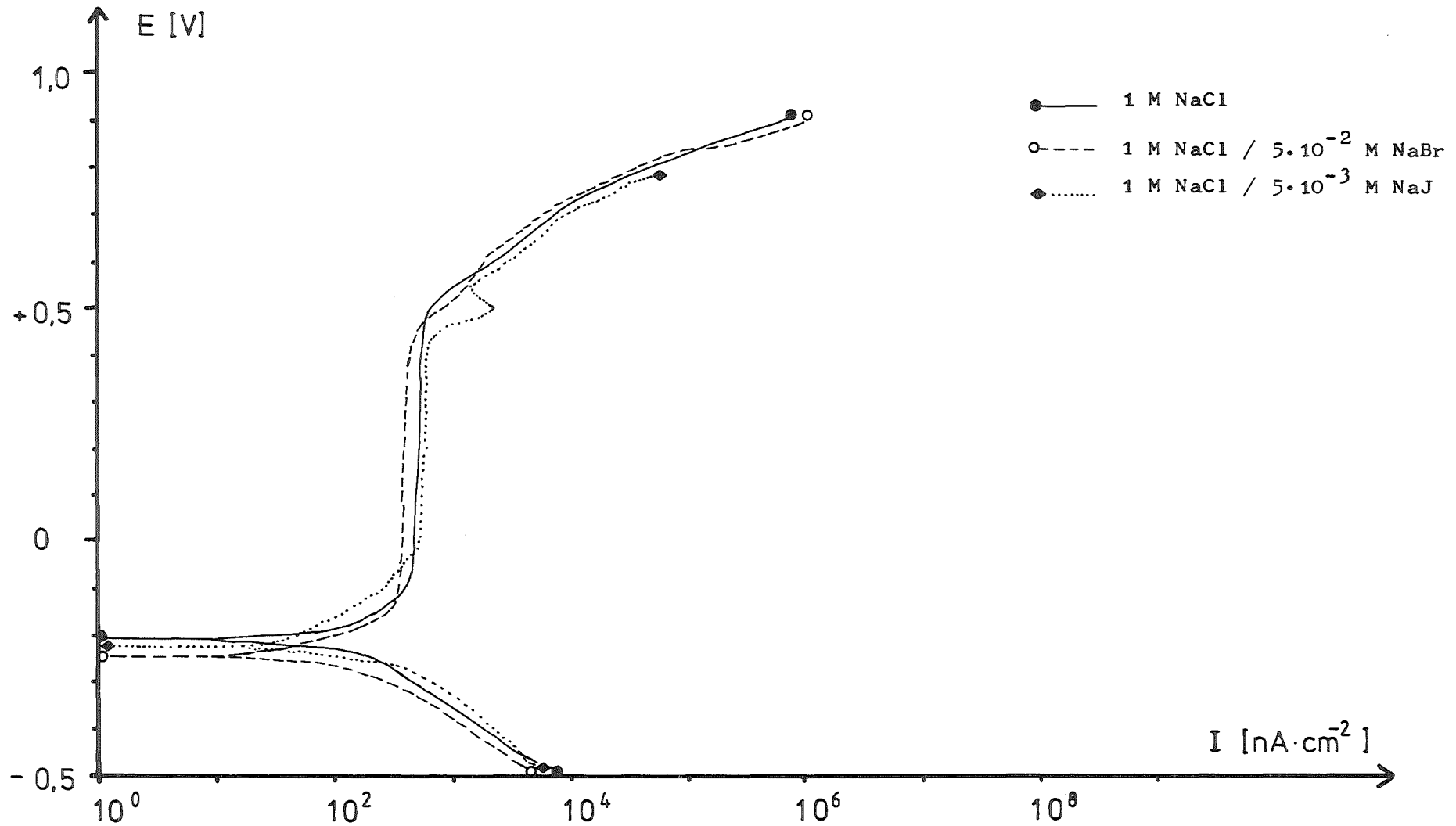


Abb.14

I/E - Verhalten von Hastelloy C 4 in 1 M NaCl; Einfluß von  $H_2O_2$ :  $T = 25^\circ C$ ;  $t_D = 3$  h;  
 $E_I = E_{C/t} - (\geq 250) mV$ ;  $E_F = +1,0$  V;  $dE/dt = 0,1$  mV $\cdot$ sec $^{-1}$ ; E(V) vs. Ag/AgCl(3 M KCl)

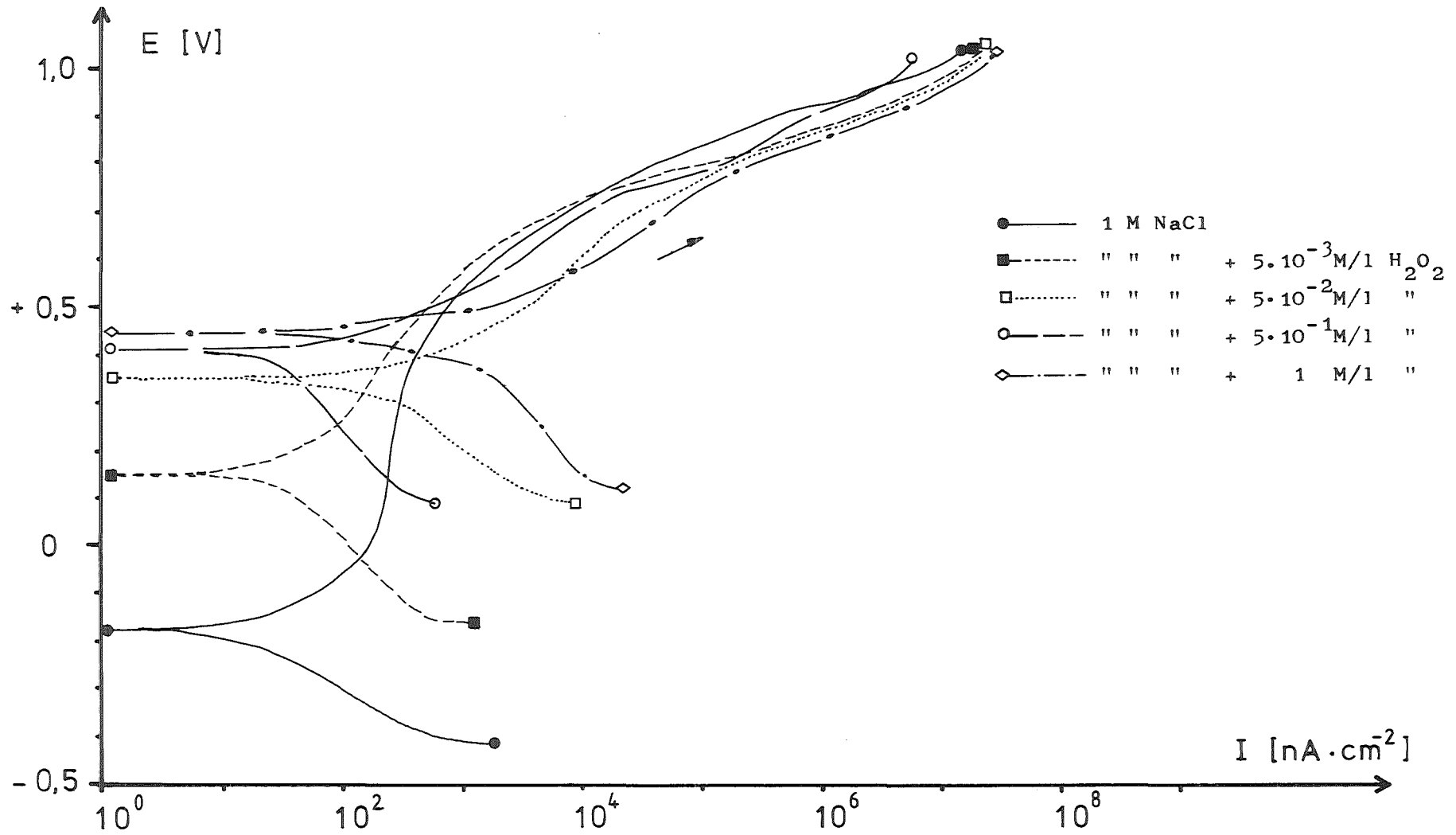


Abb.14A

Konzentrationsabhängiger Einfluß von  $H_2O_2$  auf die sich frei einstellenden Korrosionspotentiale  $E_{C/t}$  (open-circuit-potentials) als Funktion der Zeit; 1 M NaCl;  $T = 25^\circ C$ ;  $E(V)$  vs. Ag/AgCl(3 M KCl)

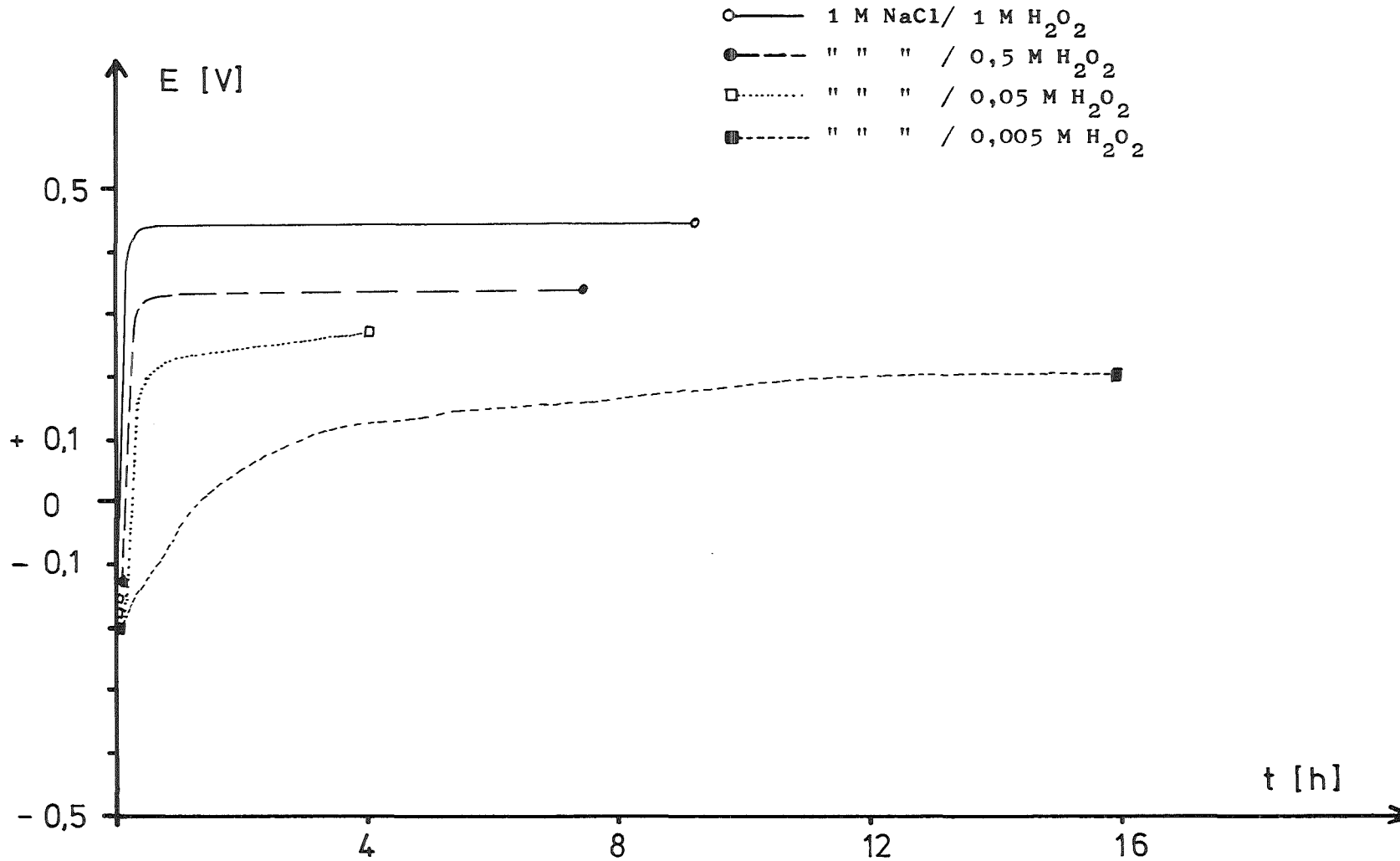




Abb. 15

Einfluß unterschiedlicher  $H_2O_2$  - Konzentrationen auf das I/E - Verhalten von Hastelloy C 4 in 1 M NaCl mit 0,1 M HCl; pH 1 ;  $T = 25^\circ C$ ;  $t_D \geq 24$  h;

$E_I = E_{C/t} - 250$  mV;  $E_F = +1,0$  V;  $dE/dt = 0,1$  mV $\cdot$ sec $^{-1}$ ; E(V) vs. Ag/AgCl(3 M KCl)

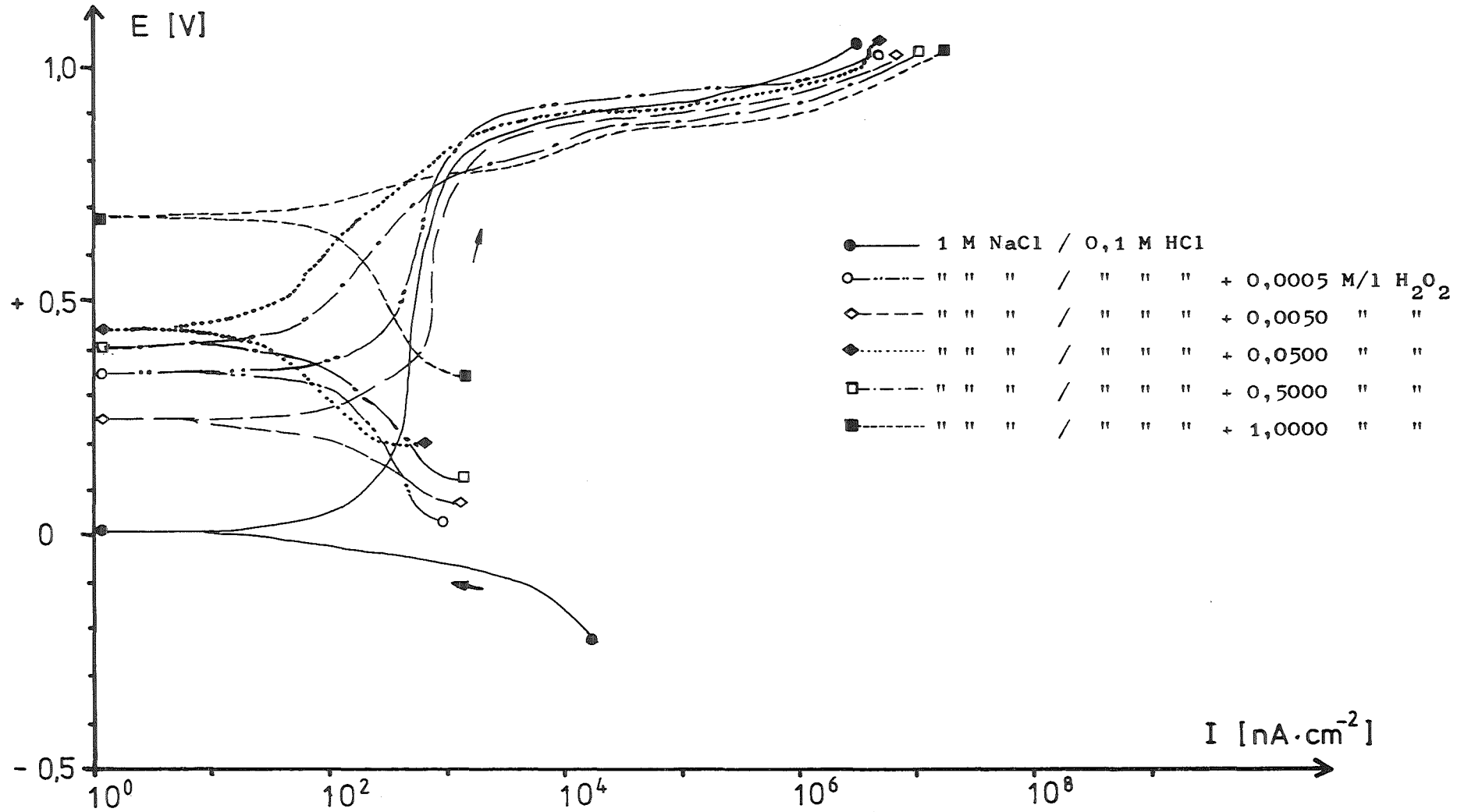


Abb. 16

Einfluß von NaClO auf das I/E - Verhalten von Hastelloy C 4: 1 M NaCl;  
 $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ; (A)  $t_D = 3 \text{ h}$ ; (B)  $t_D = 66 \text{ h}$ ;  
 $E(\text{V})$  vs. Ag/AgCl(3 M KCl)

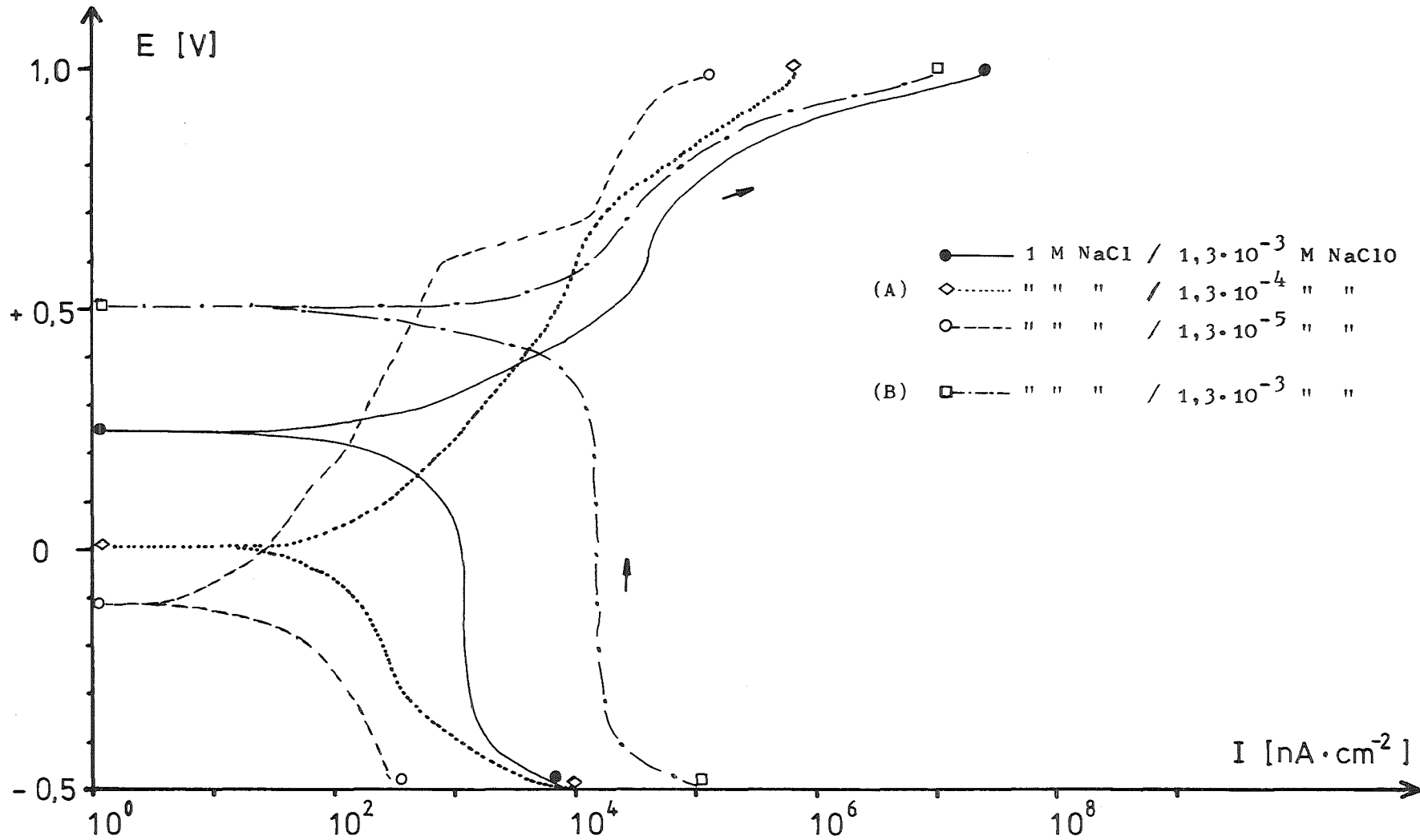


Abb. 17

Vergleich des I/E - Verhaltens von Hastelloy C 4 in 1 M NaCl bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$  und  $T = 90^{\circ}\text{C}$ ;  $t_D = 3 \text{ h}$ ;  $E_I = - 0,5 \text{ V}$ ;  $E_F = + 1,0 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ;  $E(\text{V})$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}(3 \text{ M KCl})$

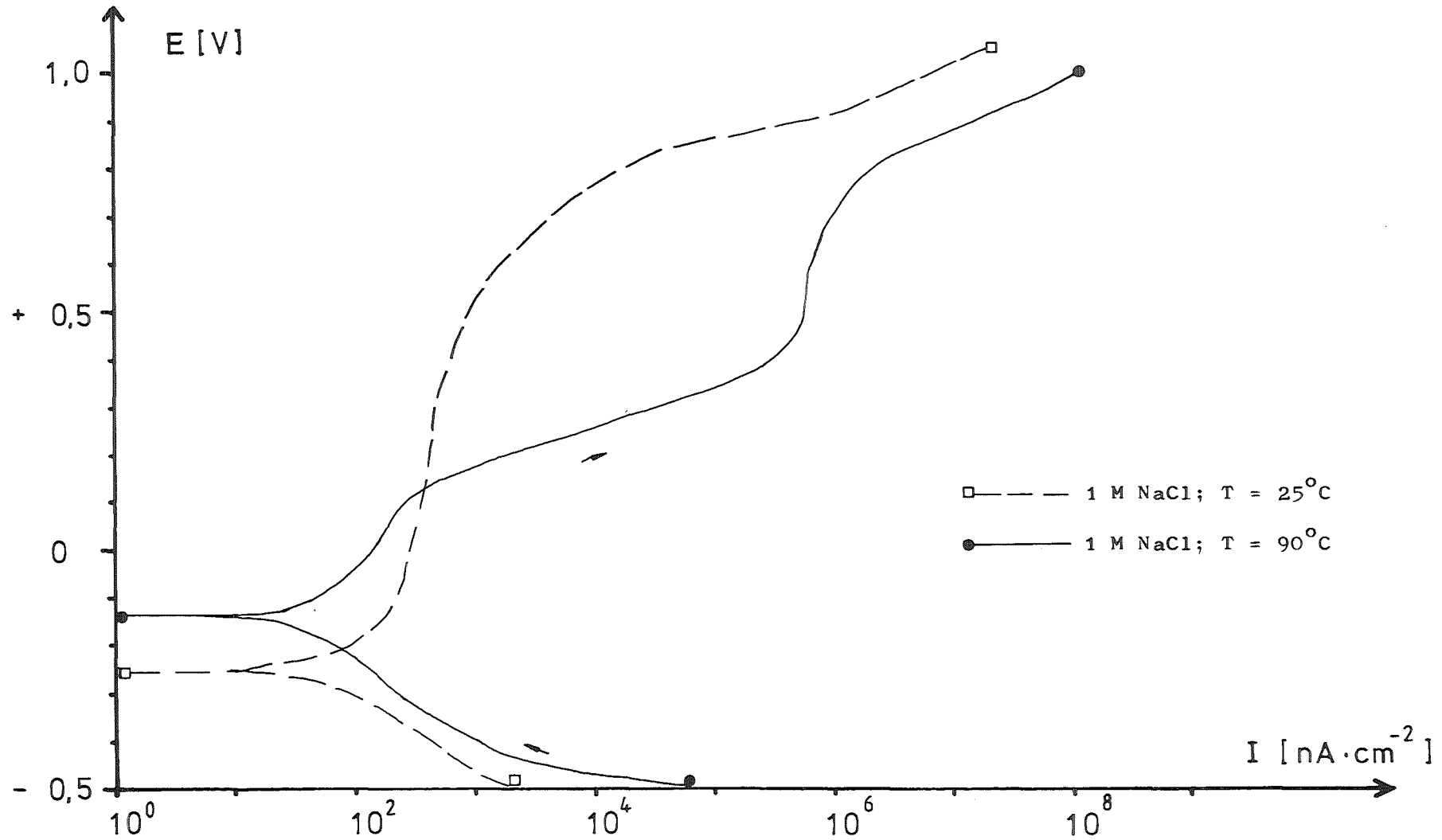


Abb.18

I/E - Verhalten von Hastelloy C 4; 1 M NaCl; T = 90°C; Einfluß von Br<sup>-</sup> und J<sup>-</sup> für C<sub>Br</sub> ≤ 5·10<sup>-2</sup> M/l und C<sub>J</sub> ≤ 5·10<sup>-3</sup> M/l; t<sub>D</sub> = 3 h; E<sub>I</sub> = -0,5 V; E<sub>F</sub> = + 1,0 V; dE/dt = 0,1 mV·sec<sup>-1</sup>; E(V) vs. Ag/AgCl (3 M KCl)

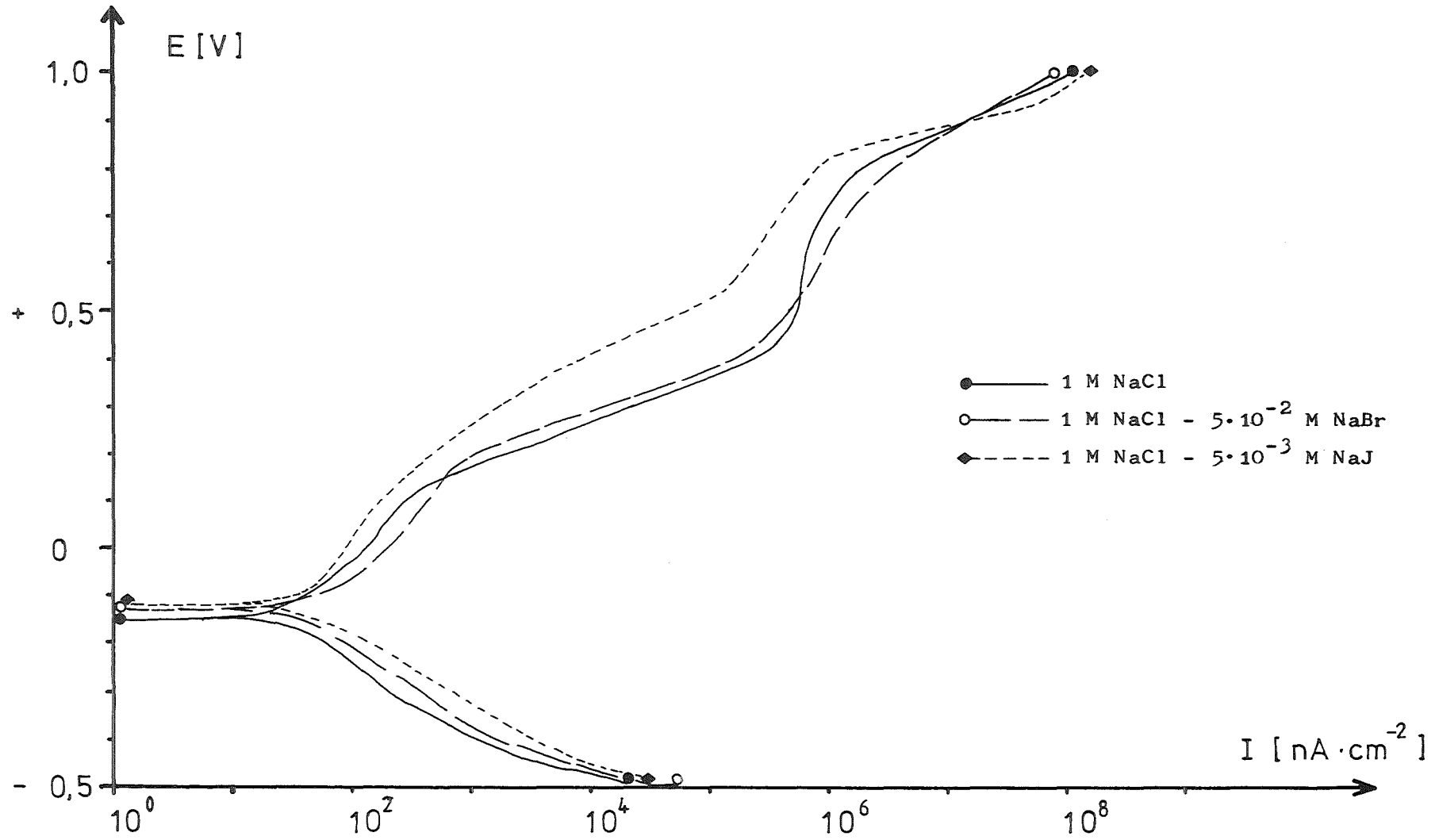


Abb.19

Einfluß unterschiedlicher HCl - Konzentrationen auf das I/E - Verhalten von Hastelloy C 4; 1 M NaCl;  $T = 90^{\circ}\text{C}$ ;  $t_D = 3 \text{ h}$ ;  $\text{pH } 0 - 4$ ;  $E_I = - 0,5 \text{ V}$ ;  $E_F = + 1,0 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ;  $E(\text{V})$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}(3 \text{ M KCl})$

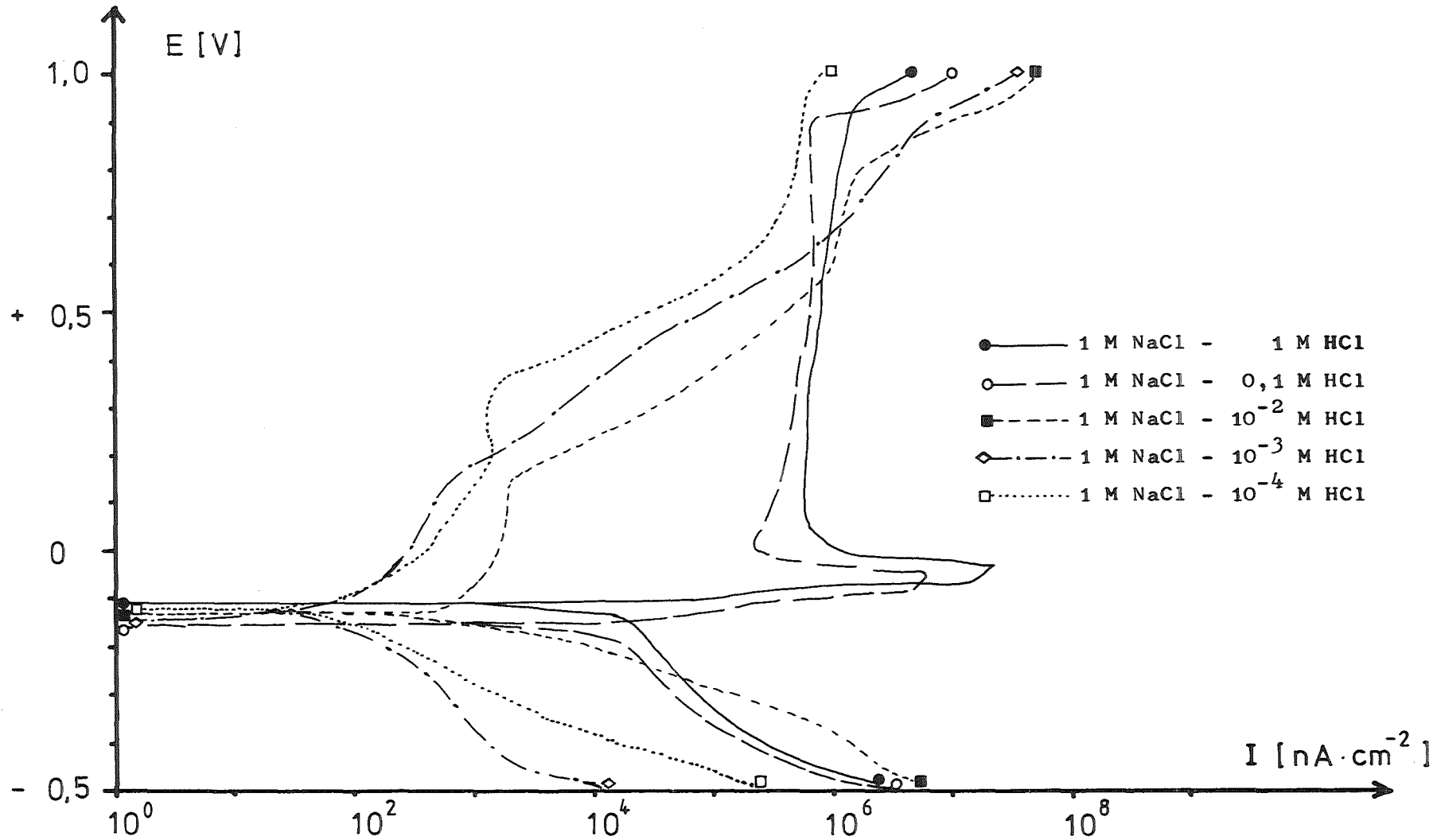


Abb. 20

Einfluß unterschiedlicher  $H_2O_2$  - Konzentrationen auf das I/E - Verhalten von Hastelloy C 4; 1 M NaCl;  $T = 90^\circ C$ ;  $t_D = 3$  h;  $E_I = E_{C/t} - 250$  mV;  $E_F = + 1,0$  V;  $dE/dt = 0,1$  mV $\cdot$ sec $^{-1}$ ; E(V) vs. Ag/AgCl(3 M KCl)

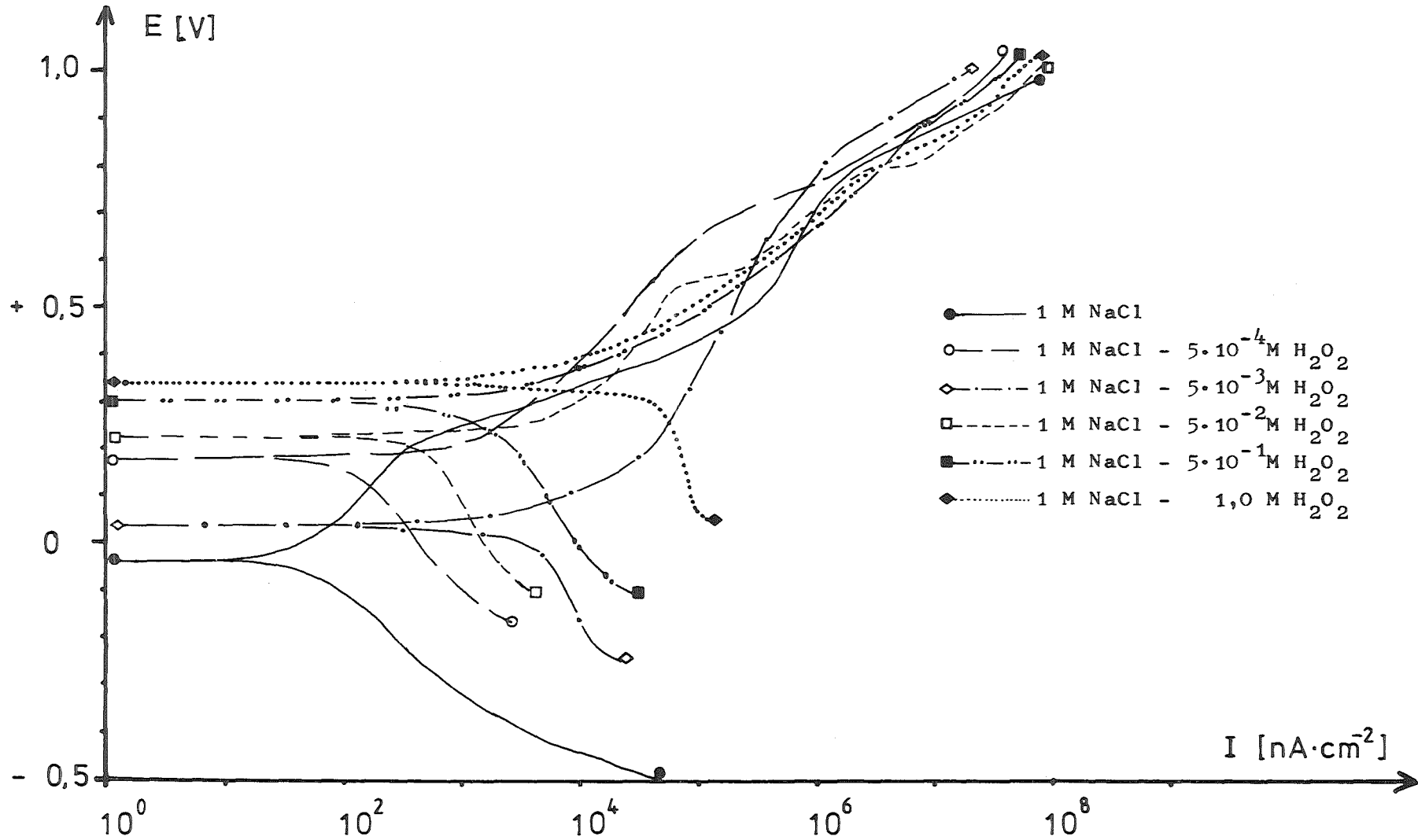


Abb.21

Einfluß unterschiedlicher  $H_2O_2$  - Konzentrationen auf das I/E - Verhalten von Hastelloy C 4: 1 M NaCl - 0,01 M HCl - Lösung:  $T = 90^\circ C$ ;  $t_D = 3$  h:  
 $E_I = E_C/t - 250$  mV;  $E_F = + 1,0$  V;  $dE/dt = 0,1$  mV $\cdot$ sec $^{-1}$ ; E(V) vs. Ag/AgCl  
 (3 M KCl)

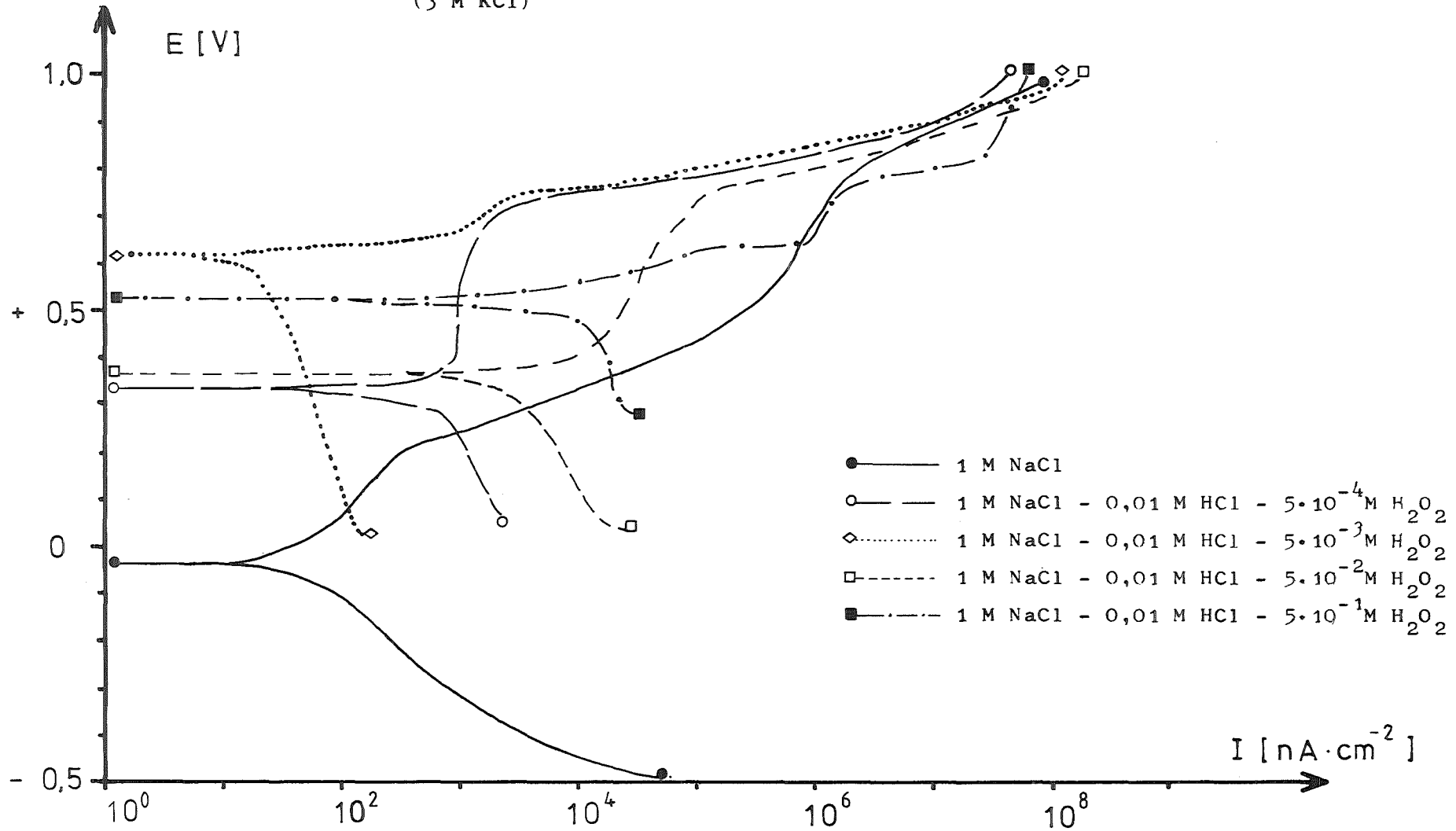


Abb.22

Einfluß von NaClO auf das I/E - Verhalten von Hastelloy C 4: 1 M NaCl;  
T = 90°C;  $t_D = 3$  h;  $E_I = -0,5$  V;  $E_F = +1,0$  V;  $dE/dt = 0,1$  mV·sec<sup>-1</sup>;  
E(V) vs. Ag/AgCl(3 M KCl)

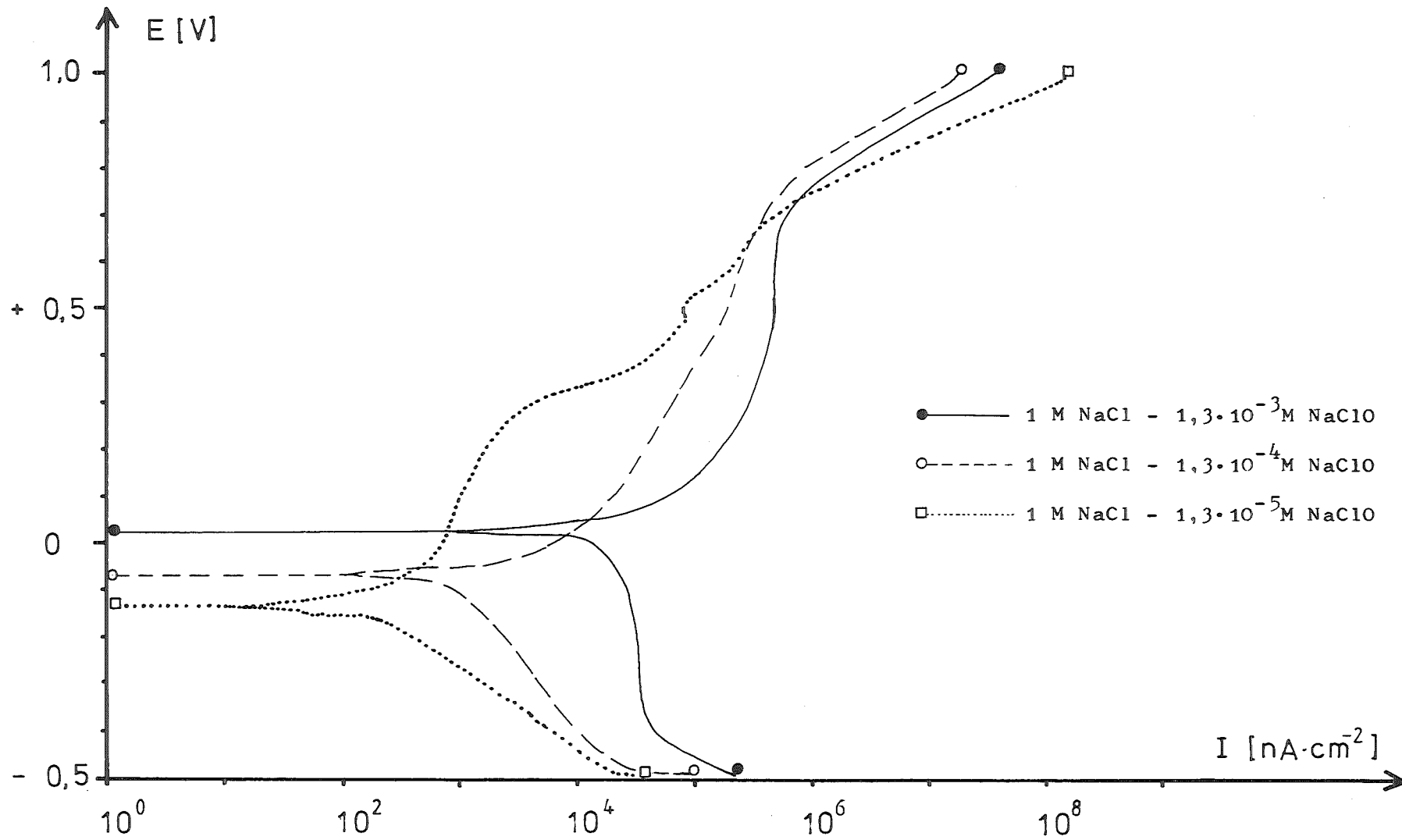




Abb.23

Einfluß von  $\text{Cu}^{2+}$ , als  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  zugesetzt, auf das I/E - Verhalten von  
Hastelloy C 4: 1 M NaCl;  $T = 90^\circ\text{C}$ ;  $t_D = 3 \text{ h}$ ;  $E_I = E_{C/t} - 250 \text{ mV}$ ;  
 $E_F = + 1,0 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ ; E(V) vs. Ag/AgCl (3 M KCl)

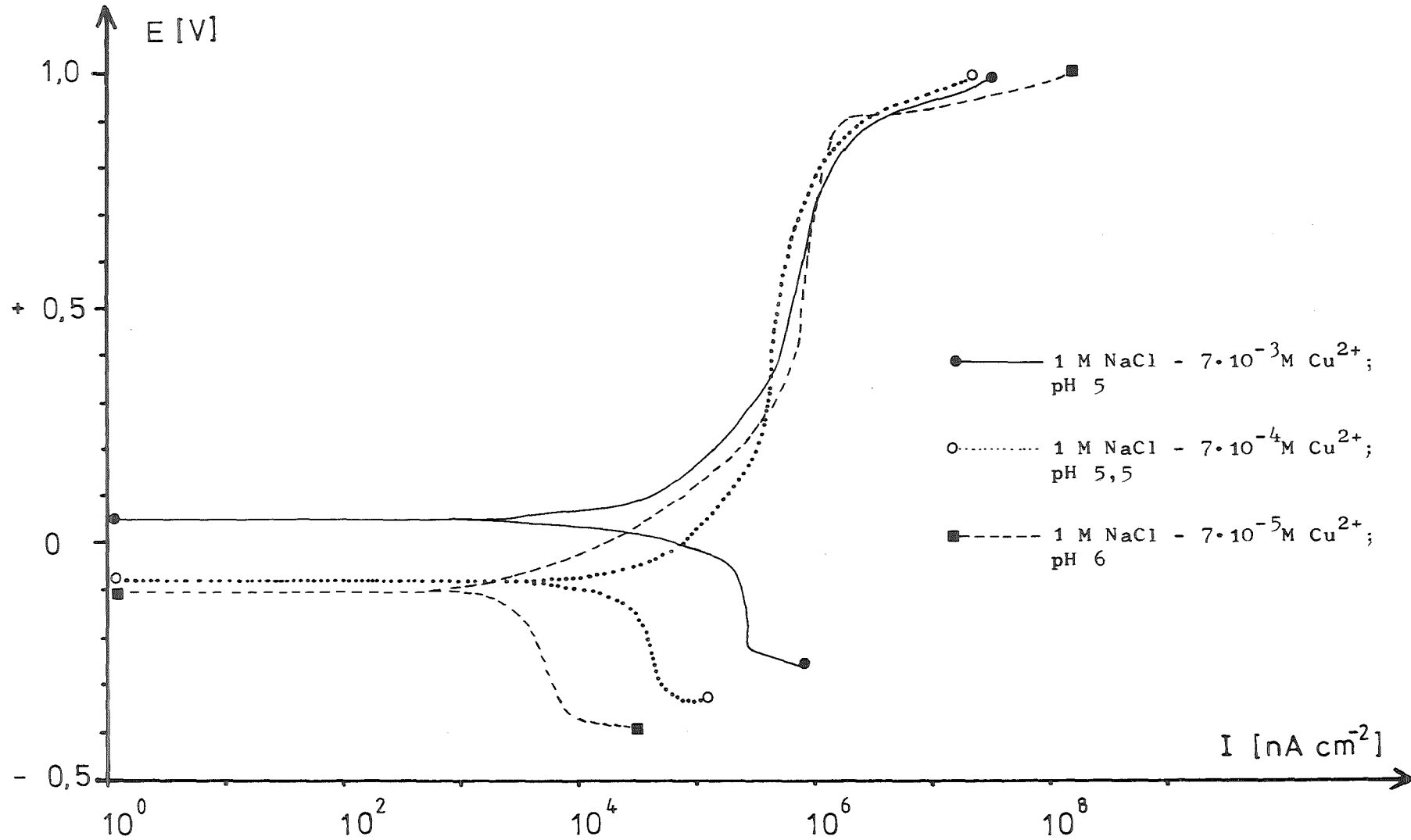


Abb.24

Einfluß von  $\text{Fe}^{3+}$ , zugesetzt als  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , auf das I/E - Verhalten von Hastelloy C 4: 1 M NaCl;  $T = 90^\circ\text{C}$ ;  $t_D = 3 \text{ h}$ ;  $E_I = -0,5 \text{ V}$ ;  $E_F = + 1,0 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ ; E(V) vs. Ag/AgCl (3 M KCl)

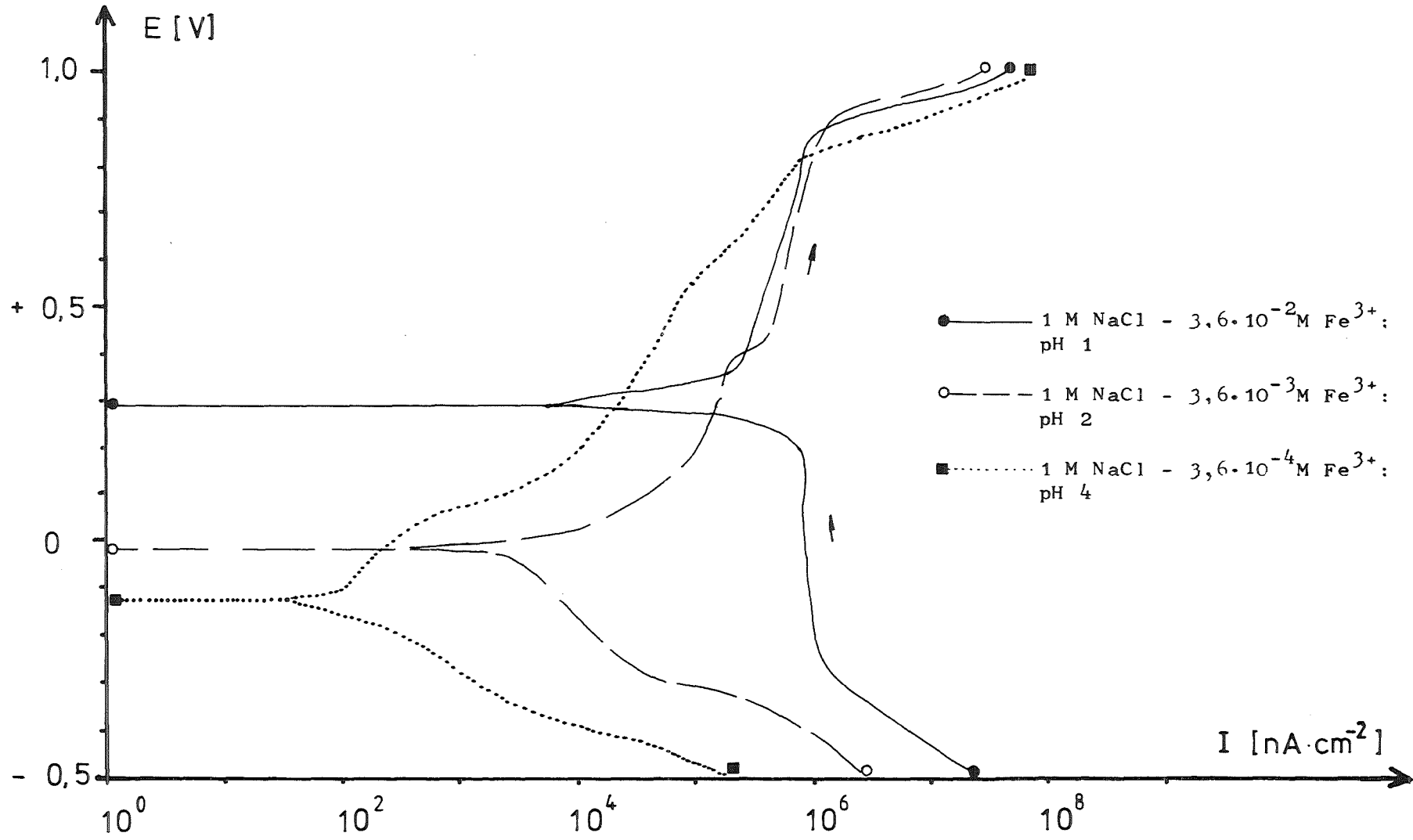


Abb.25

Einfluß von  $\text{NaClO}_3$  und  $\text{NaClO}_4$  auf das I/E - Verhalten von Hastelloy C 4 in  
1 M NaCl;  $T = 90^\circ\text{C}$ ;  $t_D = 3 \text{ h}$ ;  $E_I = -0,5 \text{ V}$ ;  $E_F = +1,0 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ;  
 $E(\text{V})$  vs. Ag/AgCl(3 M KCl)

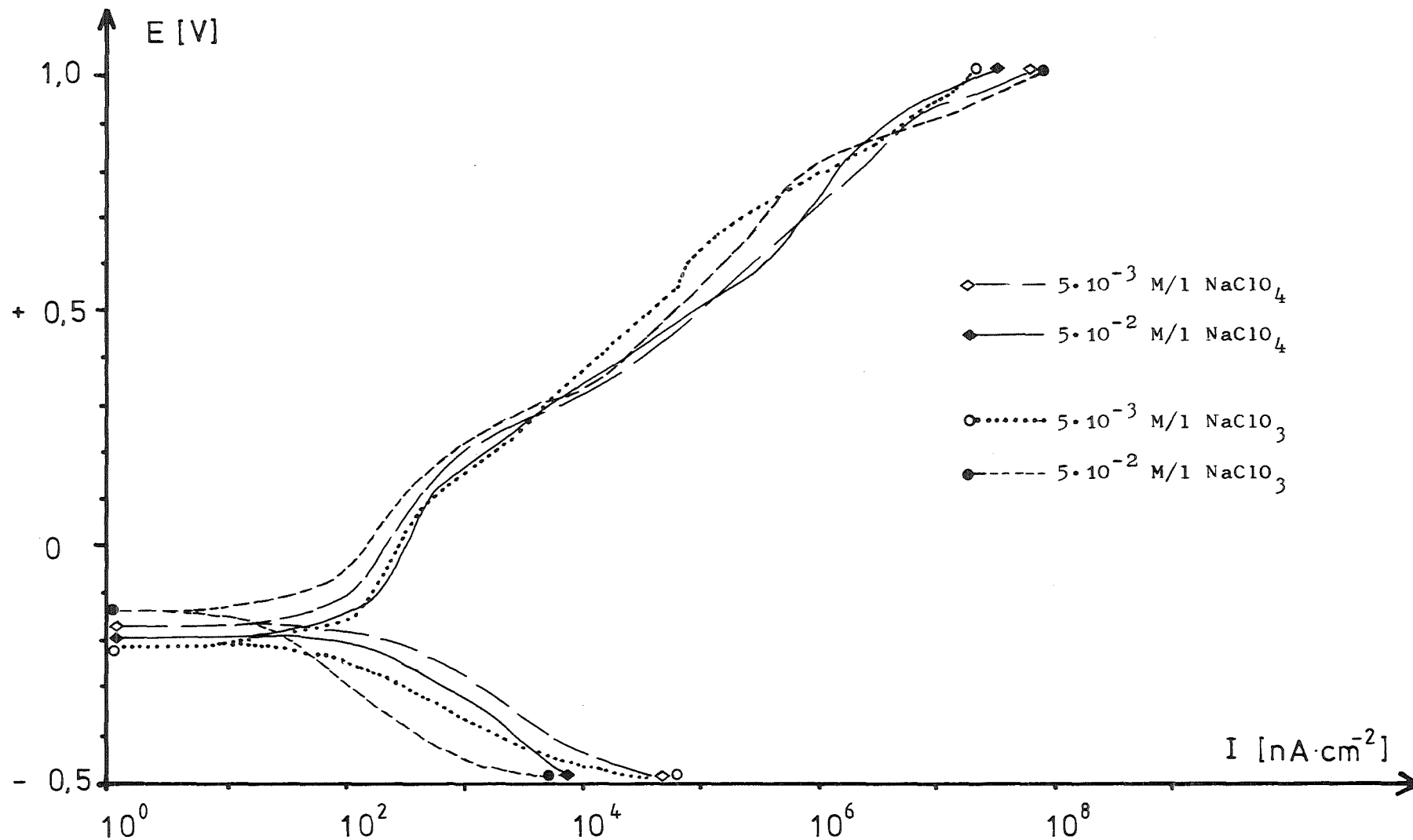


Abb.26

Einfluß von  $\text{NaClO}_3$  auf das I/E - Verhalten von Hastelloy C 4 in 1 M NaCl -  
0,01 M HCl - Lösung;  $T = 90^\circ\text{C}$ ;  $t_D = 24 \text{ h}$ ;  $E_I = -0,5 \text{ V}$ ;  $E_F = +1,0 \text{ V}$ ;  
 $dE/dt = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ;  $E(\text{V})$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}(3 \text{ M KCl})$

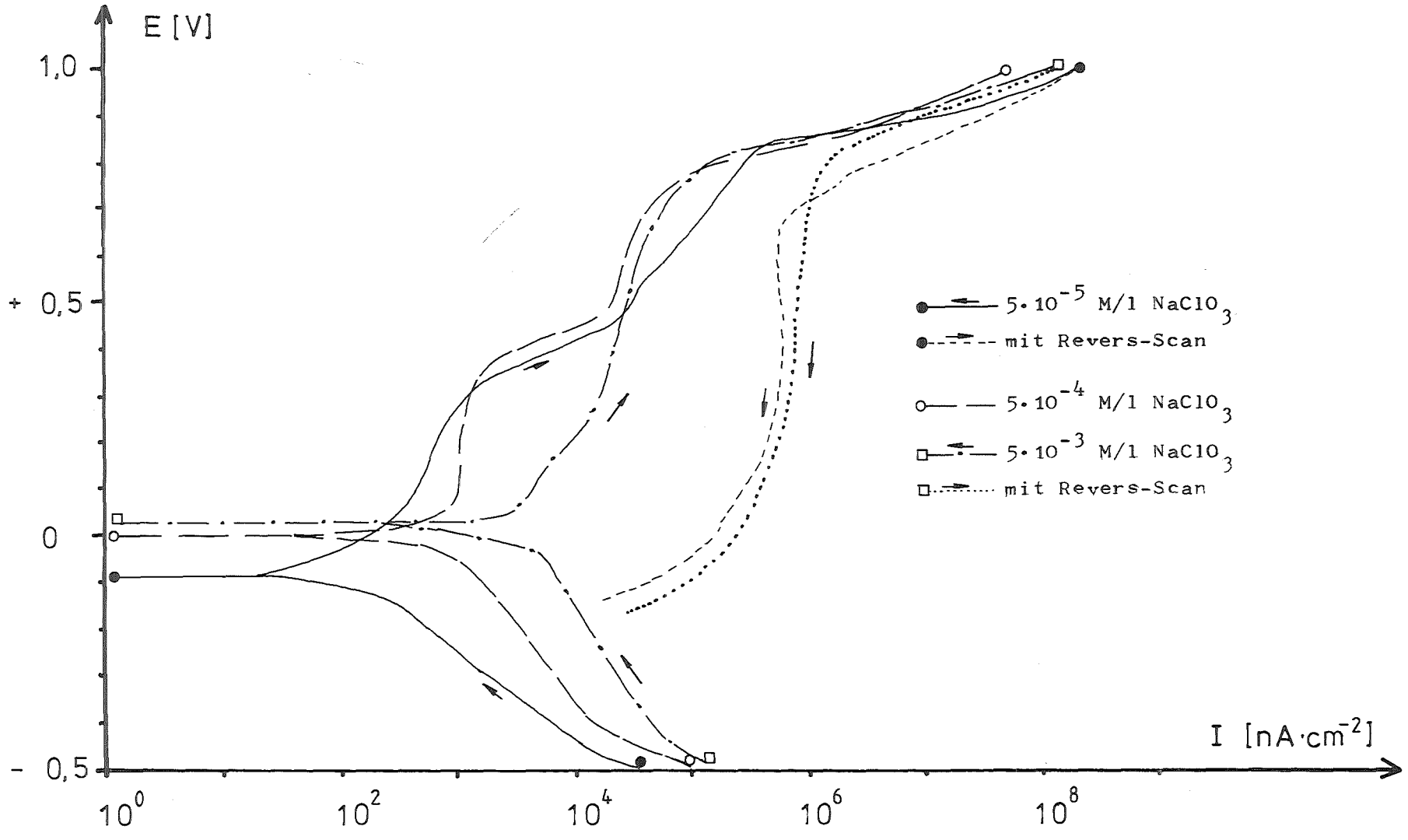


Abb.27

Einfluß von  $\text{Na}_2\text{S}$  auf das I/E - Verhalten von Hastelloy C 4; 1 M NaCl;  
 $T = 90^\circ\text{C}$ ;  $t_D = 3 \text{ h}$ ;  $E_I = E_{C/t} - 250 \text{ mV}$ ;  $E_F \cong + 0,8 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ;  
 $E(\text{V})$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}(3 \text{ M KCl})$

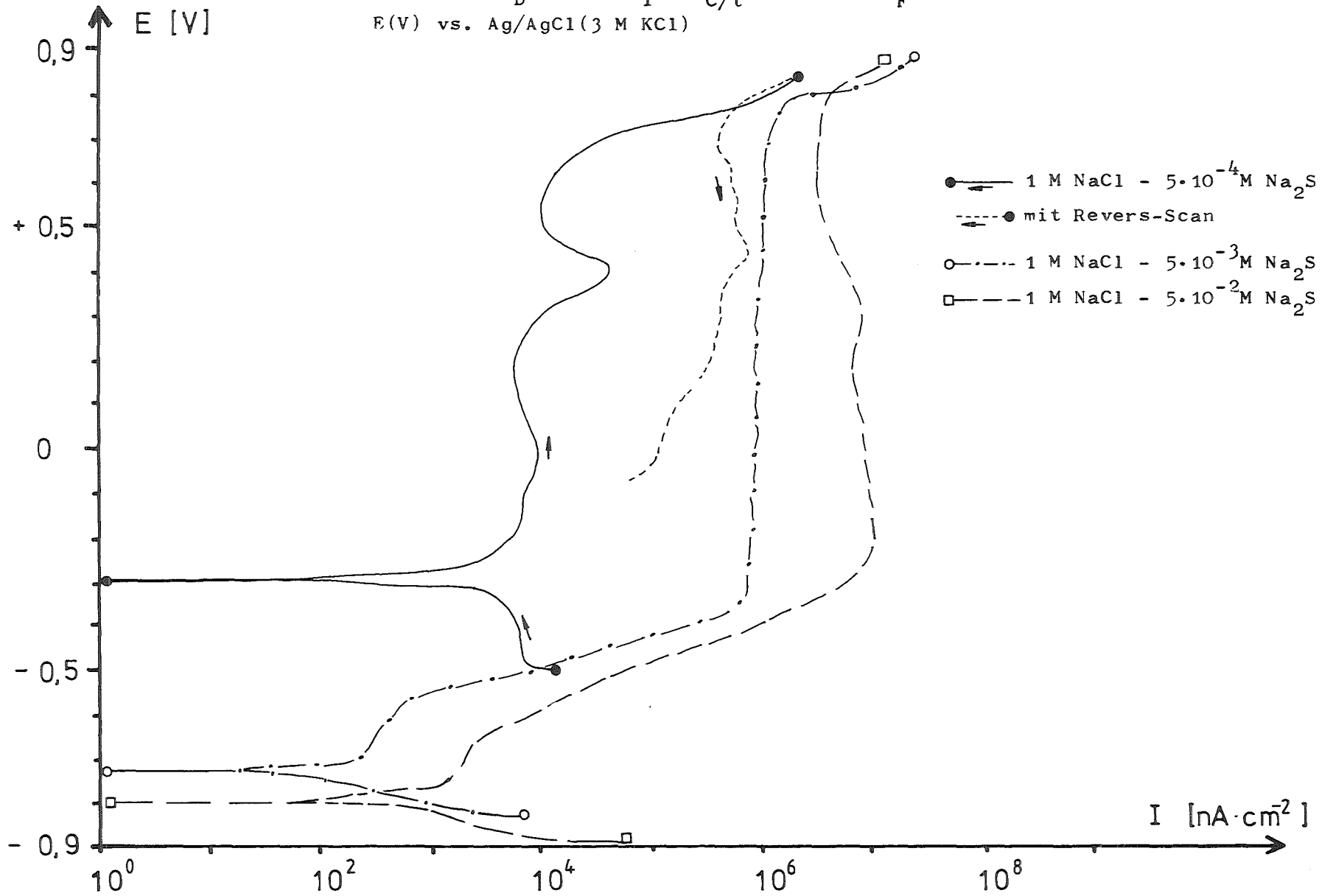


Abb.27A

Einfluß von  $\text{Na}_2\text{S}$  auf das I/E - Verhalten von Hastelloy C 4: 1 M NaCl - 0,01 M HCl;  $T = 90^\circ\text{C}$ ;  $t_D = 3 \text{ h}$ ;  $E_I = E_{C/t} - 250 \text{ mV}$ ;  $E_F = + 0,4 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ;  $E(\text{V})$  vs. Ag/AgCl(3 M KCl)

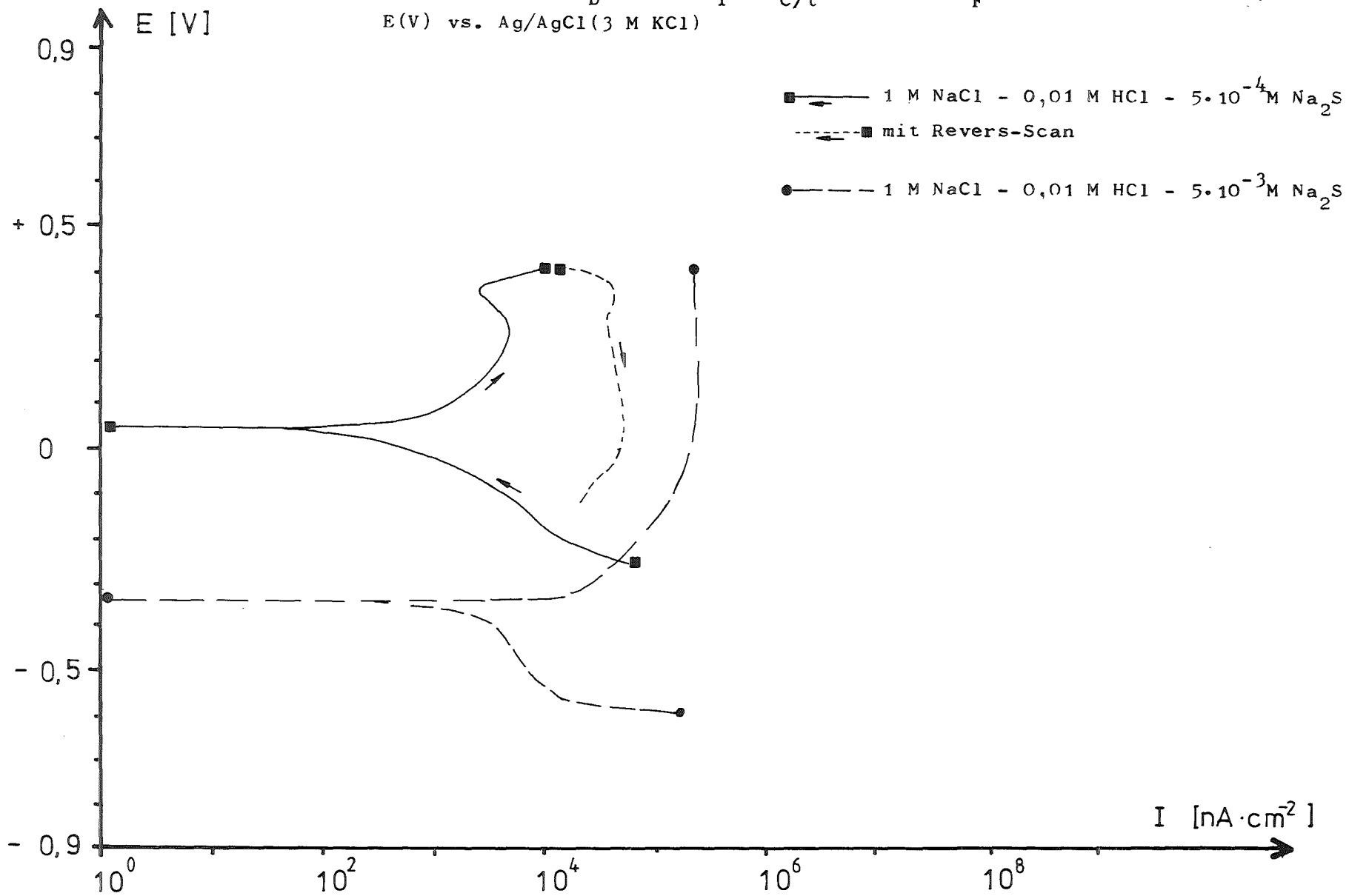


Abb.28

Einfluß von  $\text{Br}^-$  und  $\text{J}^-$  auf das I/E - Verhalten von Hastelloy C 4;  
Q-Lösung;  $T = 90^\circ\text{C}$ ;  $E_I = -0,5 \text{ V}$ ;  $E_F \cong +0,6 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,2 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ;  
 $t_D = 3 \text{ h}$ ; E(V) vs. Ag/AgCl(3 M KCl)

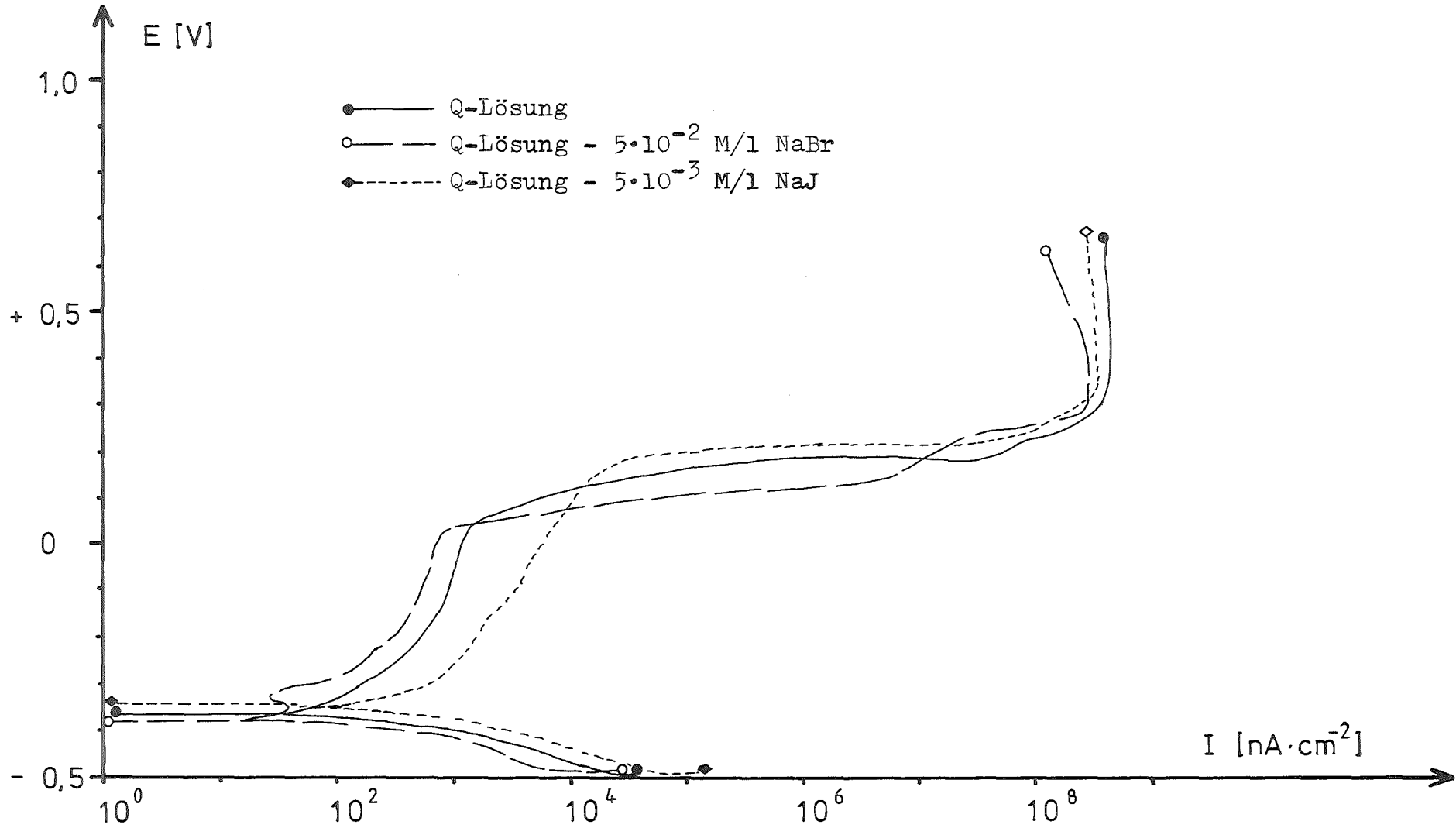


Abb.29

Einfluß von  $\text{ClO}_4^-$  auf das I/E - Verhalten von Hastelloy C 4  
in Q-Lösung;  $T = 90^\circ\text{C}$ ;  $t_D = 3 \text{ h}$ ;  $E_I = -0,5 \text{ V}$ ;  $E_F \geq +0,6 \text{ V}$ ;  
 $dE/dt = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ; E(V) vs. Ag/AgCl(3 M KCl)

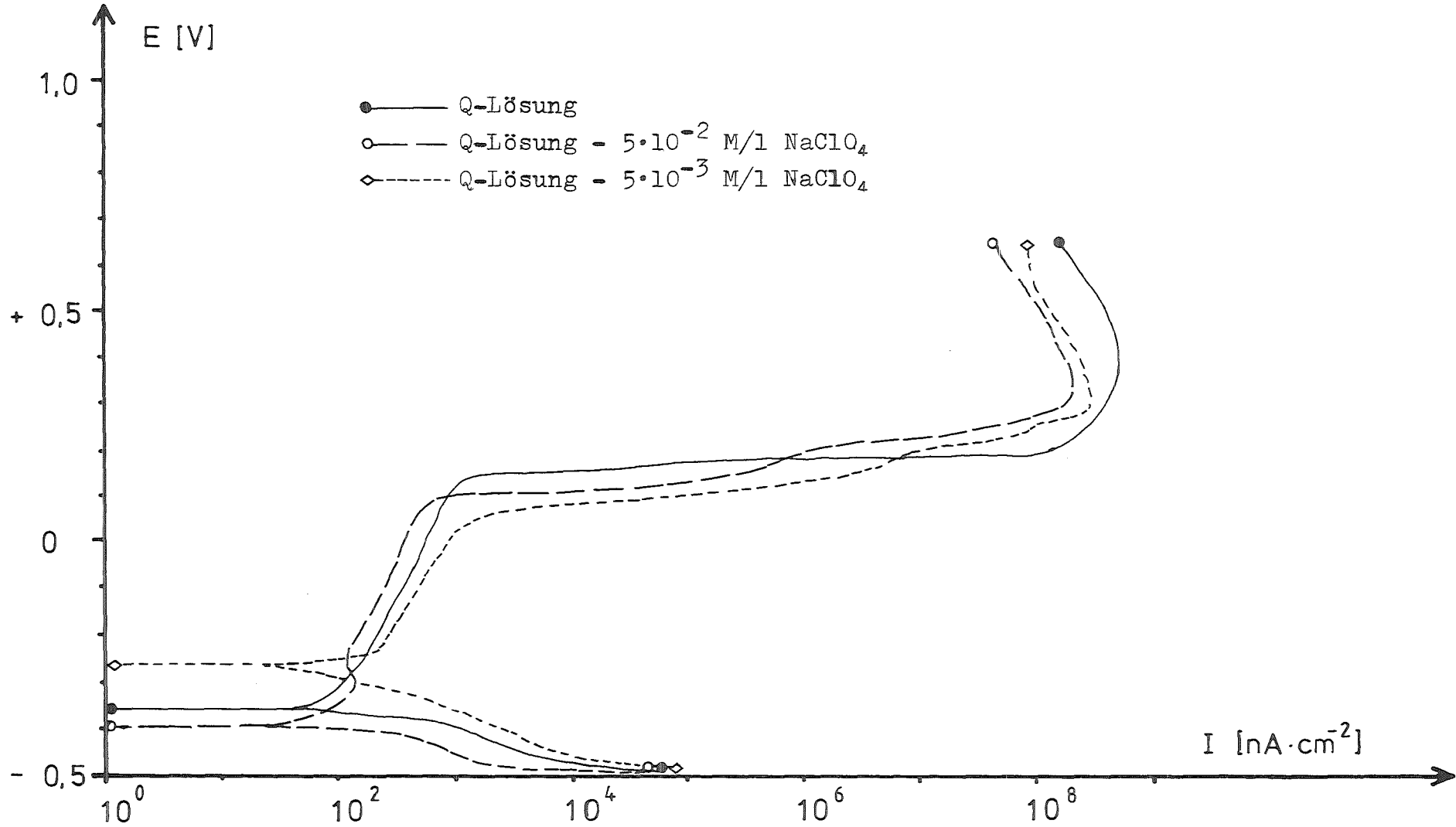




Abb.30

Einfluß von HCl auf das I/E - Verhalten von Hastelloy C 4 in Q-Lösung;  
pH wird bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$  mit 1 N HCl eingestellt;  $T = 90^{\circ}\text{C}$ ;  $E_I = - 0,5 \text{ V}$ ;  
 $E_F \geq + 0,5 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,2 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ;  $E(\text{V})$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}(3 \text{ M KCl})$

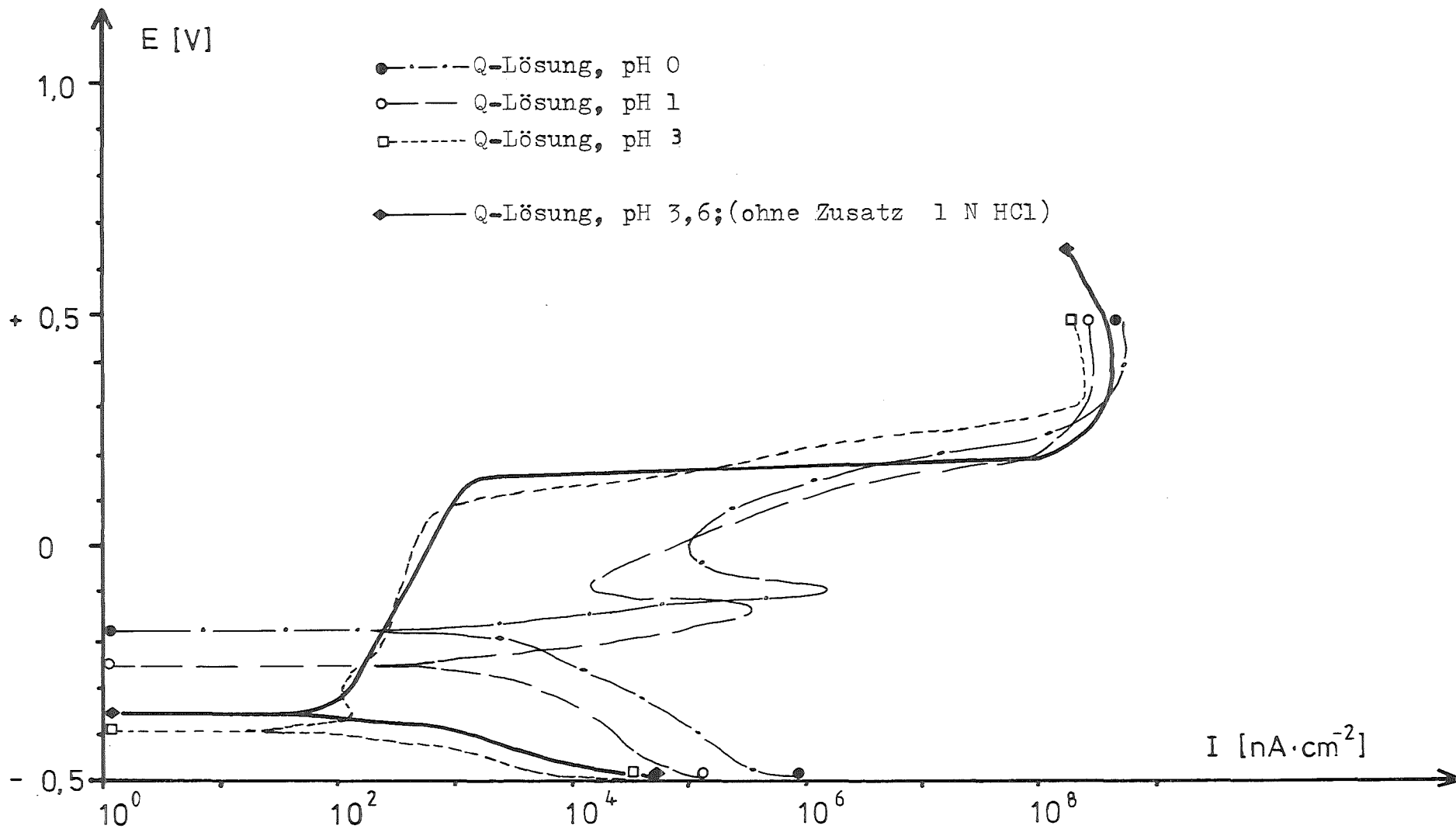


Abb. 31

Einfluß von  $H_2O_2$  auf das I/E - Verhalten von Hastelloy C 4 in Q-Lösung;  
 $T = 90^\circ C$ ;  $t_D = 15 \text{ min.}$ ;  $E_I = - 0,5 \text{ V}$ ;  $E_F \cong + 0,5 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,2 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ;  
 $E(V)$  vs.  $Ag/AgCl(3 \text{ M KCl})$

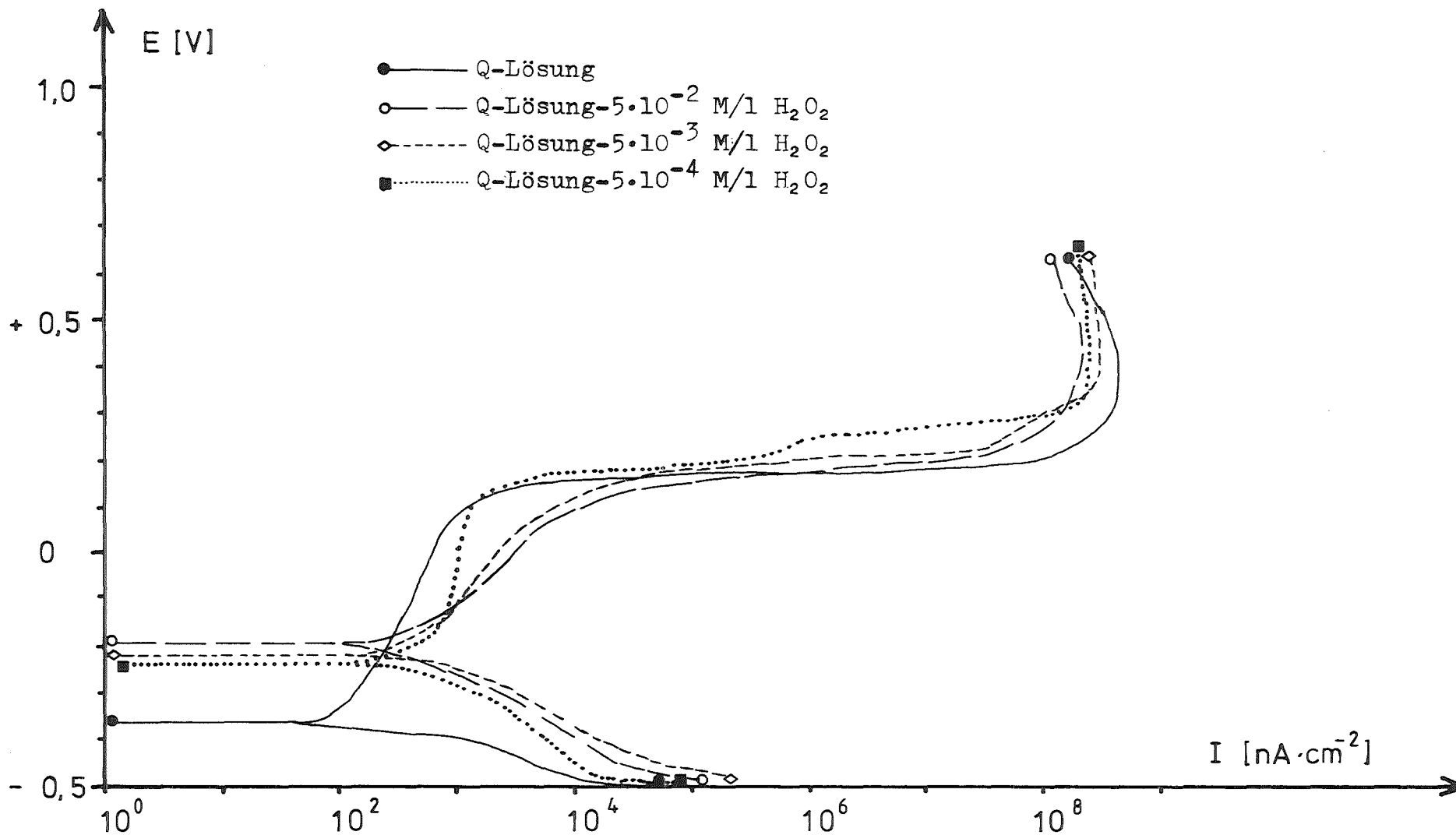


Abb.32

Einfluß von  $H_2O_2$  auf das I/E - Verhalten von Hastelloy C 4 in Q-Lösung;  
 $T = 90^\circ C$ ;  $t_D = 24$  h bei  $T = 25^\circ C$ , dann  $t_D = 1$  h bei  $T = 90^\circ C$ ;  $E_I = -0,5$  V;  
 $E_F \approx +1,0$  V;  $dE/dt = 0,1$  mV $\cdot$ sec $^{-1}$ ; E(V) vs. Ag/AgCl(3 M KCl)

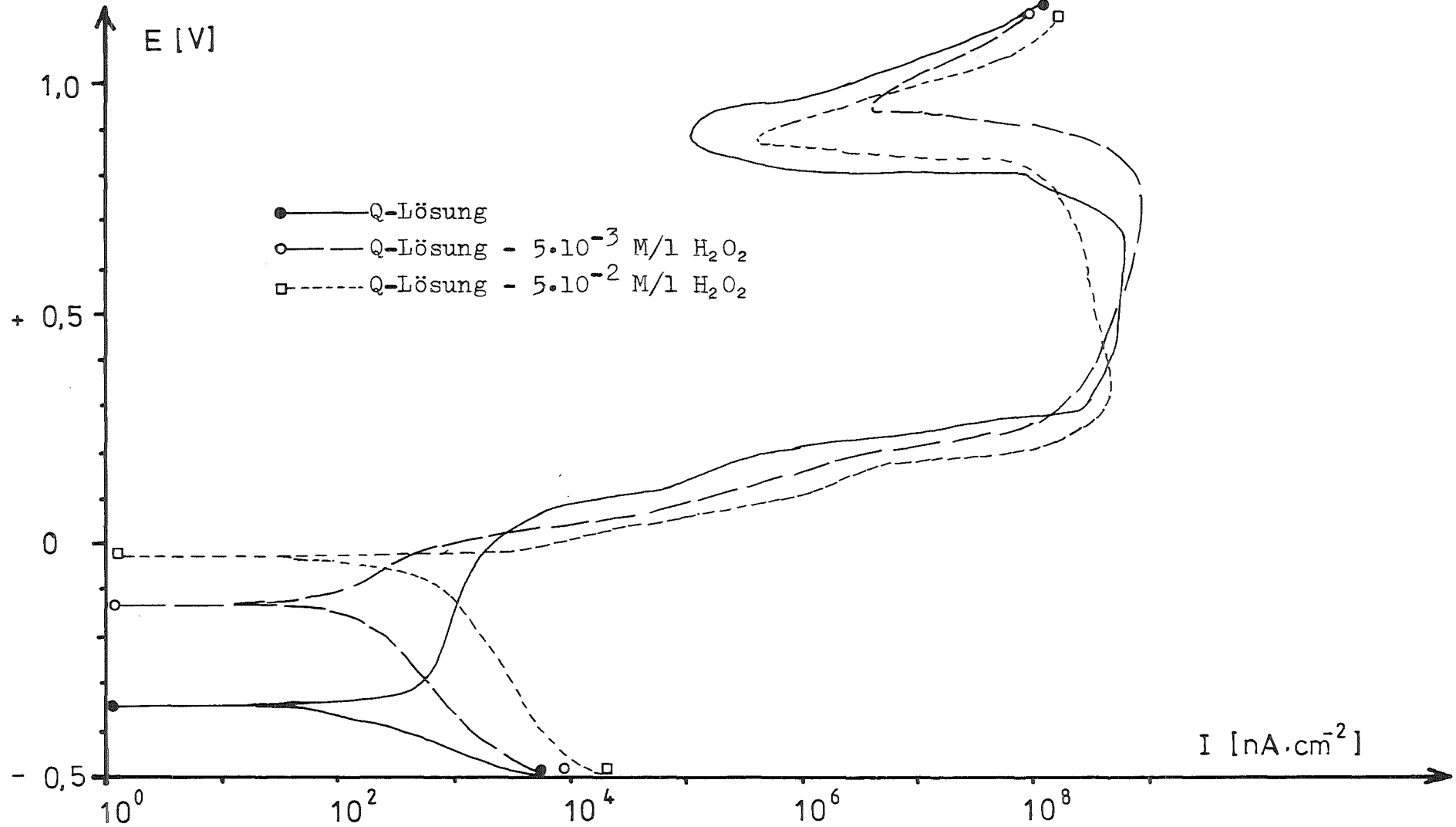


Abb. 33

Einfluß von NaClO auf das I/E - Verhalten von Hastelloy C 4 in Q-Lösung;  
 $T = 90^{\circ}\text{C}$ ;  $t_D = 1 \text{ h}$ ;  $E_I = -0,5 \text{ V}$ ;  $E_F \geq +0,6 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ;  
 $E(\text{V})$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}(3 \text{ M KCl})$

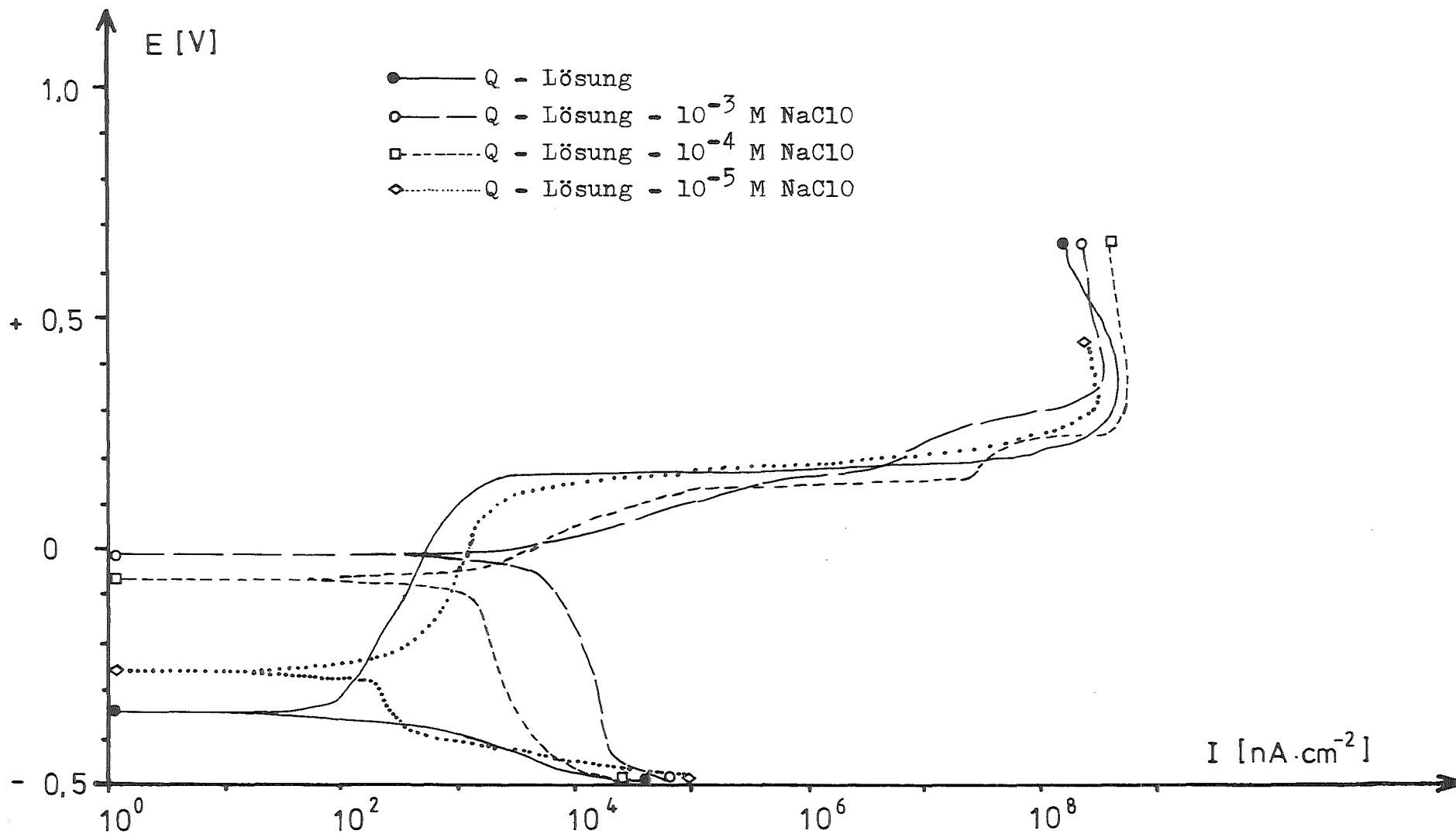


Abb. 34

Einfluß von  $\text{Cu}^{2+}$  auf das I/E - Verhalten von Hastelloy C 4 in Q-Lösung;  
 $T = 90^\circ\text{C}$ ;  $t_D = 3 \text{ h}$ ;  $E_I = -0,5 \text{ V}$ ;  $E_F \cong +0,5 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ;  
 $E(\text{V})$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}(3 \text{ M KCl})$

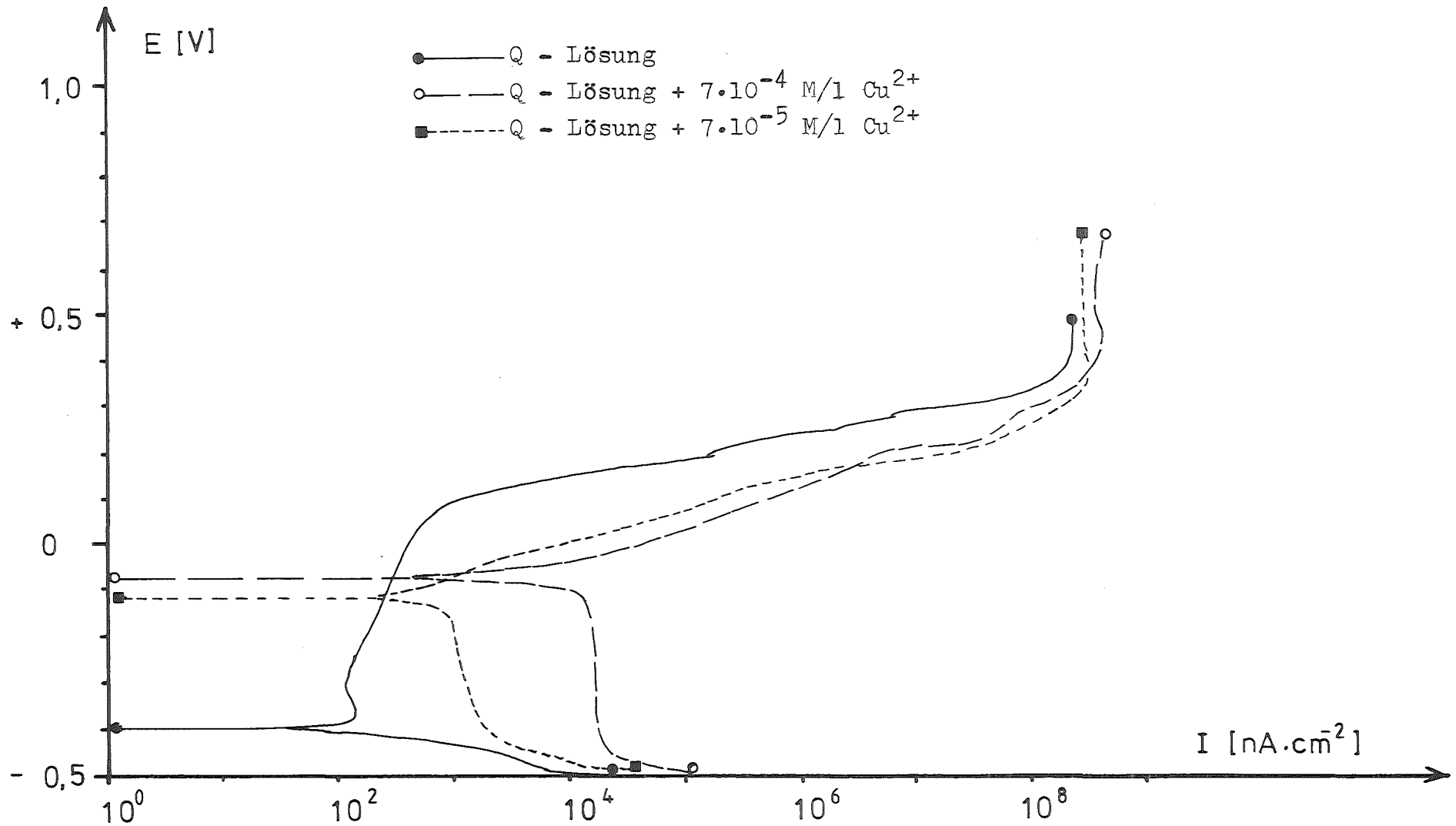


Abb. 35

Einfluß von  $\text{Fe}^{3+}$  auf das I/E - Verhalten von Hastelloy C 4 in Q-Lösung;  
 $T = 90^\circ\text{C}$ ;  $E_I = -0,5 \text{ V}$ ;  $E_F \geq +0,6 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ;  $t_D = 3 \text{ h}$ ;  
 $E(\text{V})$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}(3 \text{ M KCl})$

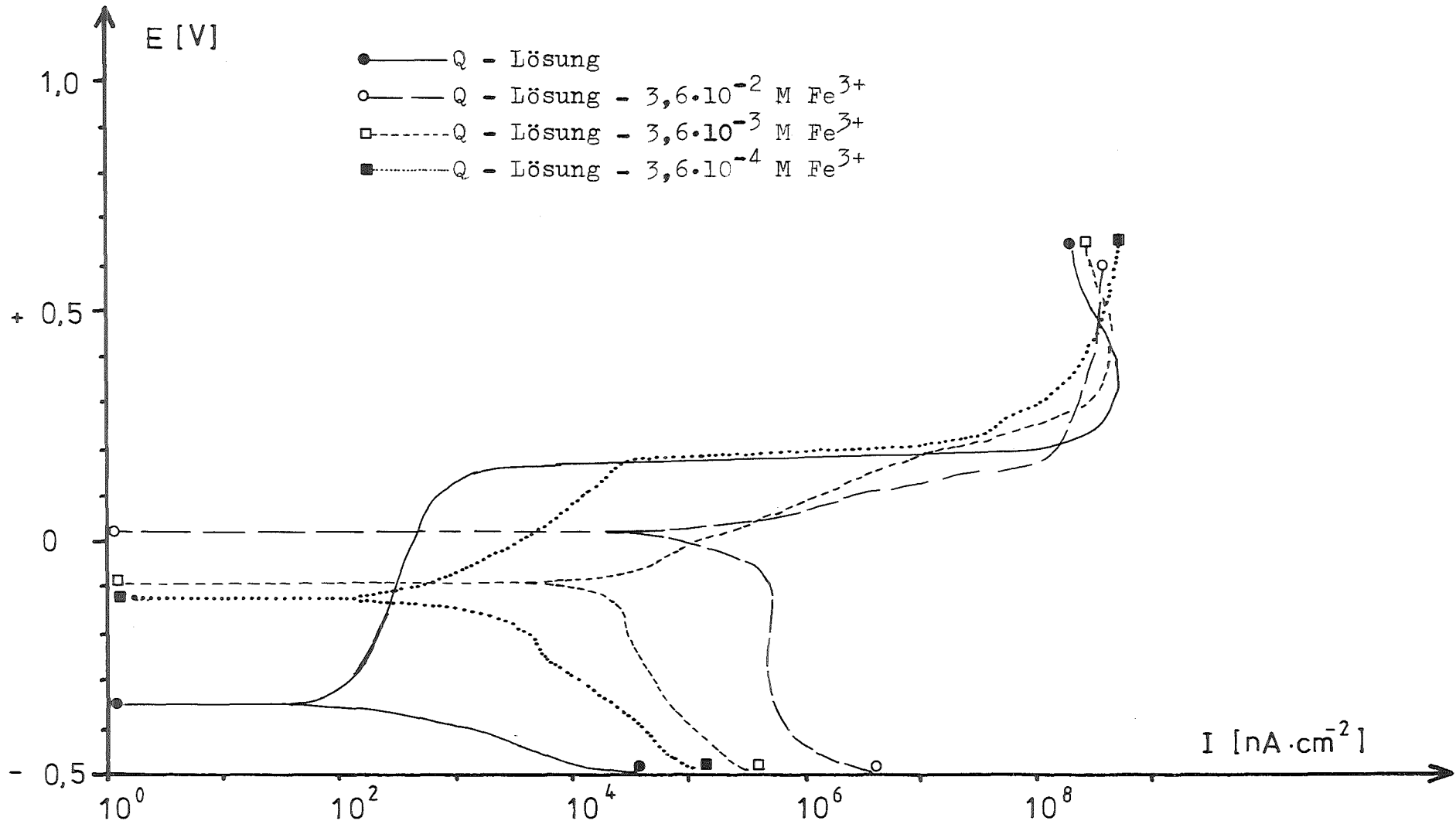


Abb.36

Einfluß von  $\text{NaClO}_3$  auf das I/E - Verhalten von Hastelloy C 4 in  
Q - Lösung;  $T = 90^\circ\text{C}$ ;  $t_D \geq 24 \text{ h}$ ;  $E_I = E_C/t - 250 \text{ mV}$ ;  $E_F \geq + 0,5 \text{ V}$ ;  
 $E(\text{V})$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}(3 \text{ M KCl})$

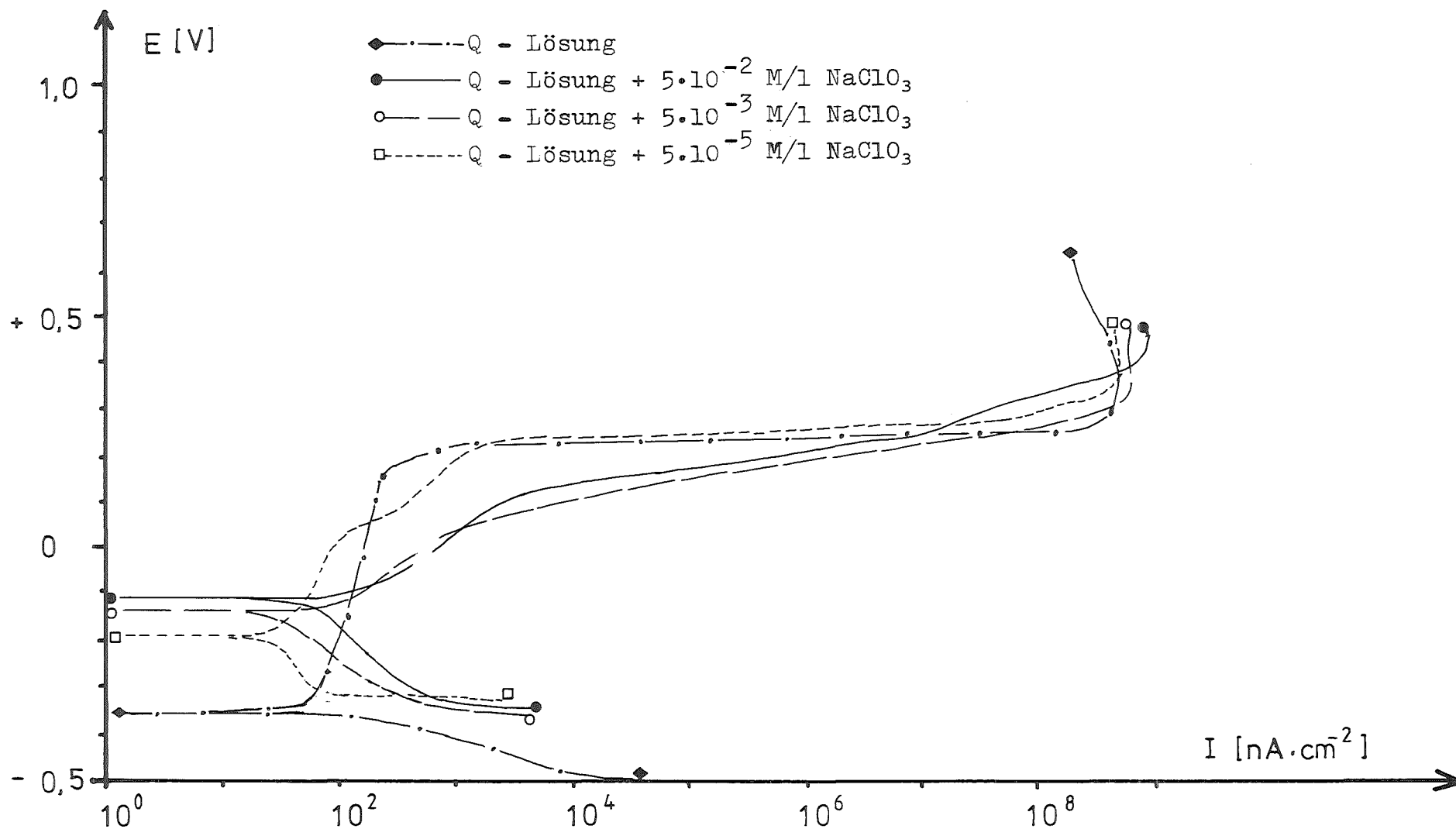


Abb.37

Einfluß von  $\text{Na}_2\text{S}$  auf das I/E - Verhalten von Hastelloy C 4 in Q-Lösung  
 $t_D = 3 \text{ h}$ ;  $T = 90^\circ\text{C}$ ;  $E_I = -0,5 \text{ V}$ ;  $E_F \geq +0,4 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ;  
 $E(\text{V})$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}(3 \text{ M KCl})$

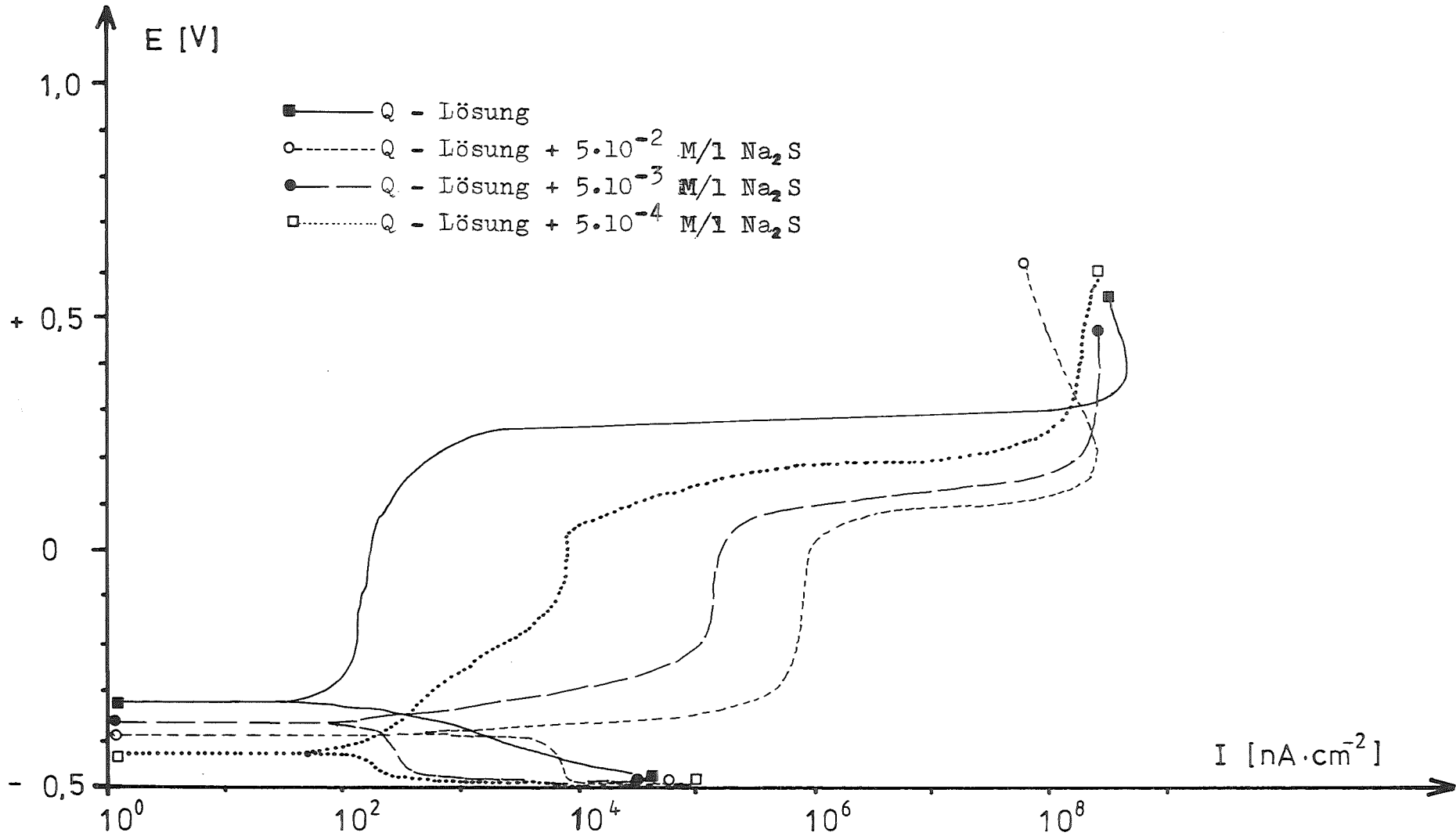
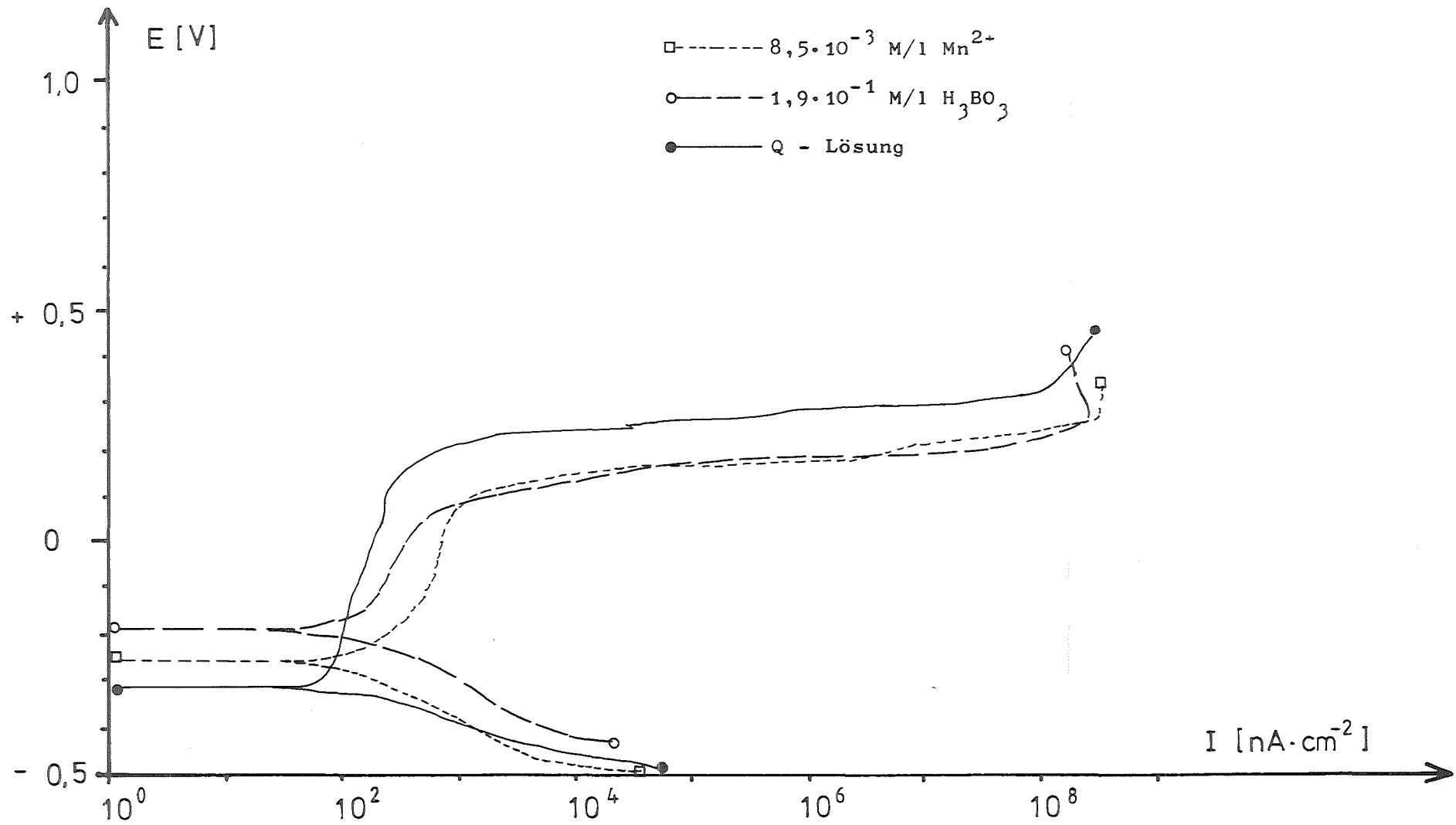




Abb.38

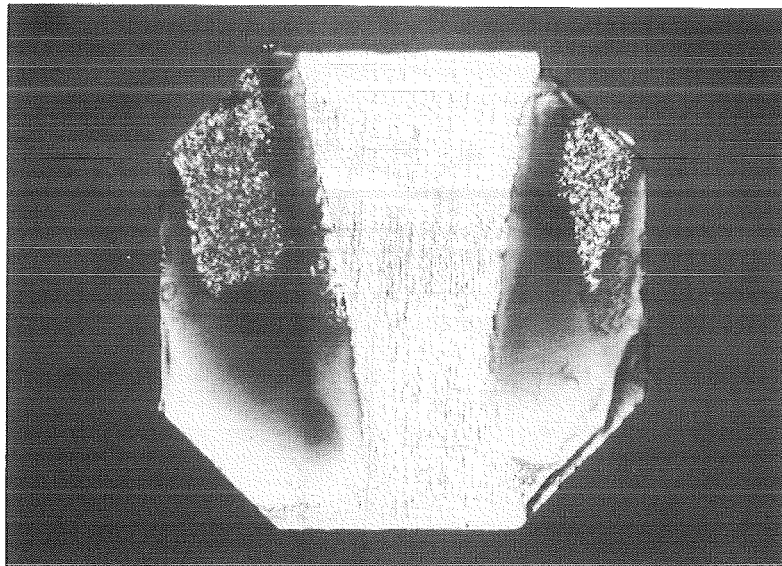
I/E - Verhalten von Hastelloy C 4 in Q-Lösung mit  $Mn^{2+}$  und  $H_3BO_3$ ;  $T = 90^\circ C$ ;  
 $t_D = 3$  h;  $dE/dt = 0,1$  mV $\cdot$ sec $^{-1}$ ; E(V) vs. Ag/AgCl(3 M KCl)



Hastelloy C 4 - Proben nach potentiodynamischer Polarisation bis anodischen Endpotentialen  $E_F > E_L$ ; Q - Lösung; T = 90°C

Lokale Korrosion und ihre Ausbreitung bei zunehmend anodischer Belastung

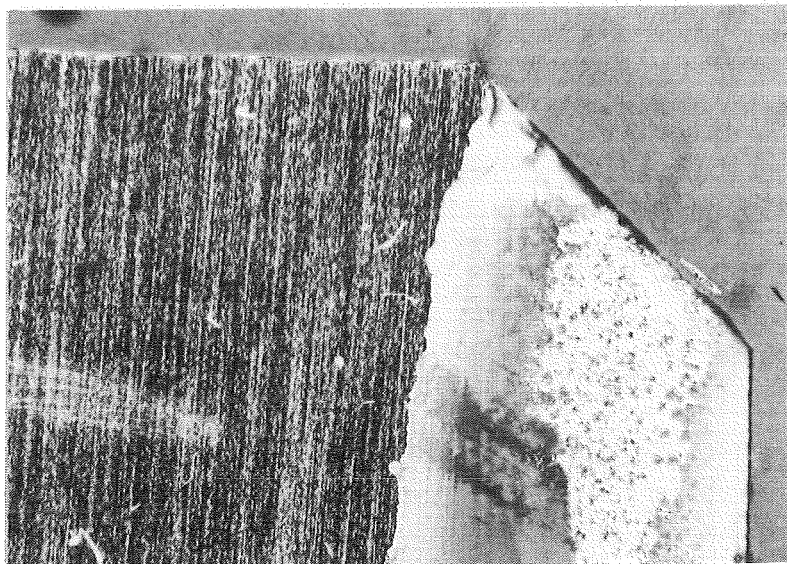
B 1



4,5:1

Primäre Bildung tiefer Spalte zwischen Metall und Einbettmasse;  
 $E_I = - 0,5 \text{ V}$ ;  $E_F = + 0,5 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,05 \text{ mV/sec}$

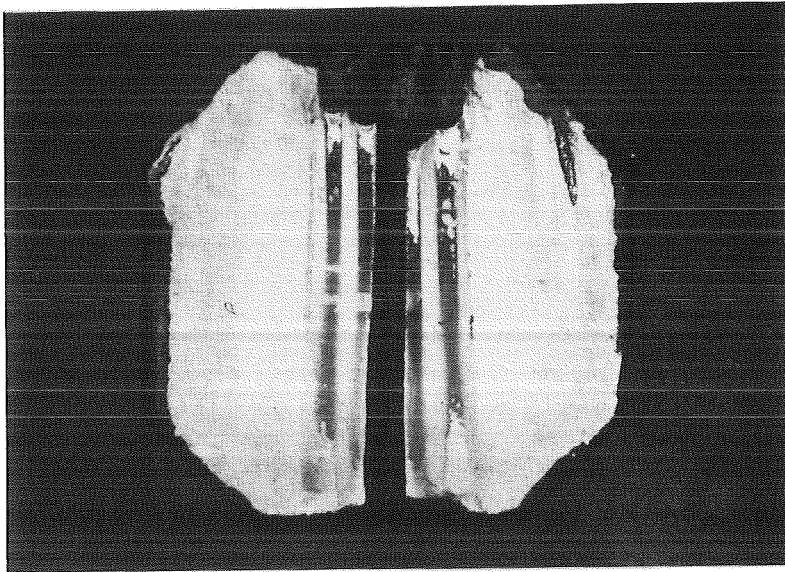
B 2



100:1

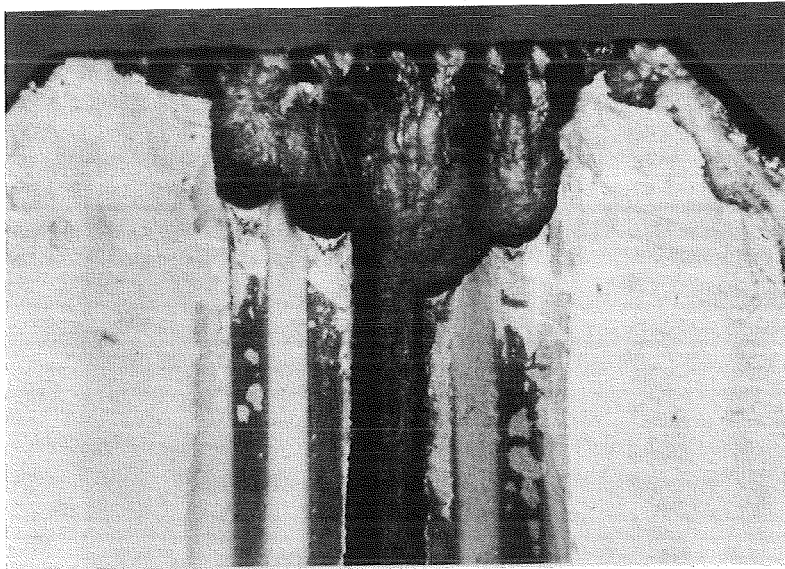
Sekundäre Bildung von Bezirken mit zahlreichen, kleinen Löchern von geringer Tiefe (ca. 10-30  $\mu\text{m}$ ); Lochbildung erfolgt zeitlich nach der Spaltbildung; B 2 = Ausschnittvergrößerung von B 1  
 $E_I = - 0,5 \text{ V}$ ;  $E_F = + 0,5 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,05 \text{ mV/sec}$

B 3



4,5:1

B 4

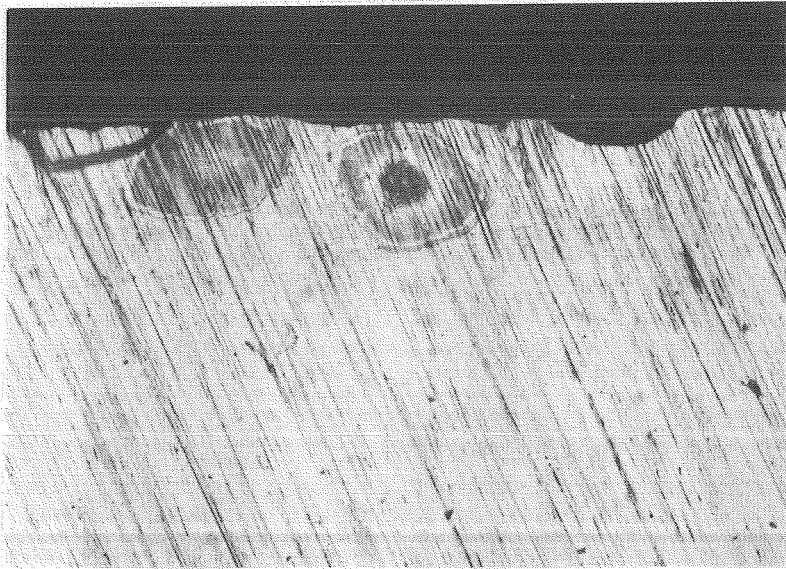


10:1

Bei  $E = + 110 \text{ mV}$  einsetzende Spaltbildung und das Übergreifen auf die Probenfläche bei zunehmend anodischer Belastung

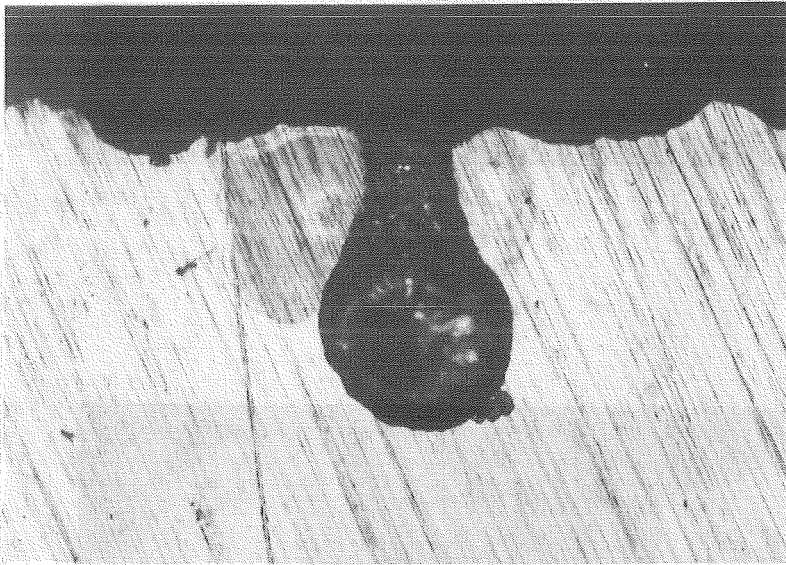
$E = - 0,5 \text{ V}$ ;  $E_F = + 1,0 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV/sec}$   
I

B 5



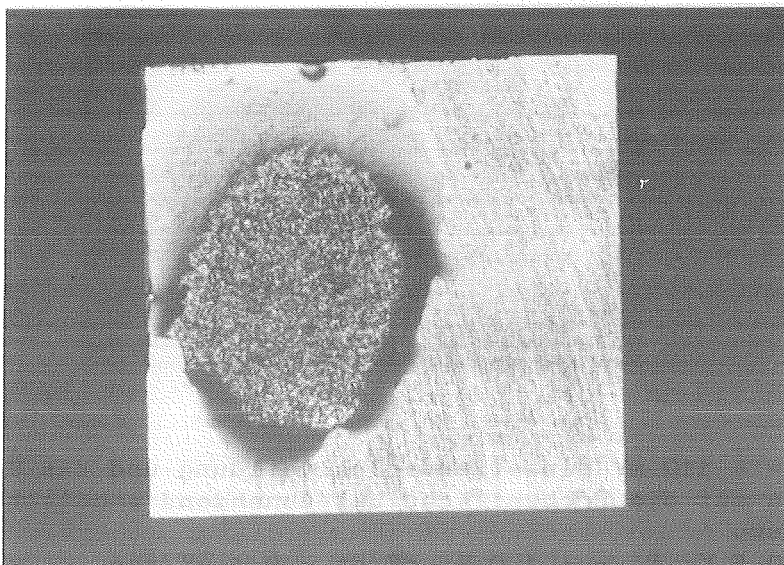
100:1

B 6



100:1

B 7

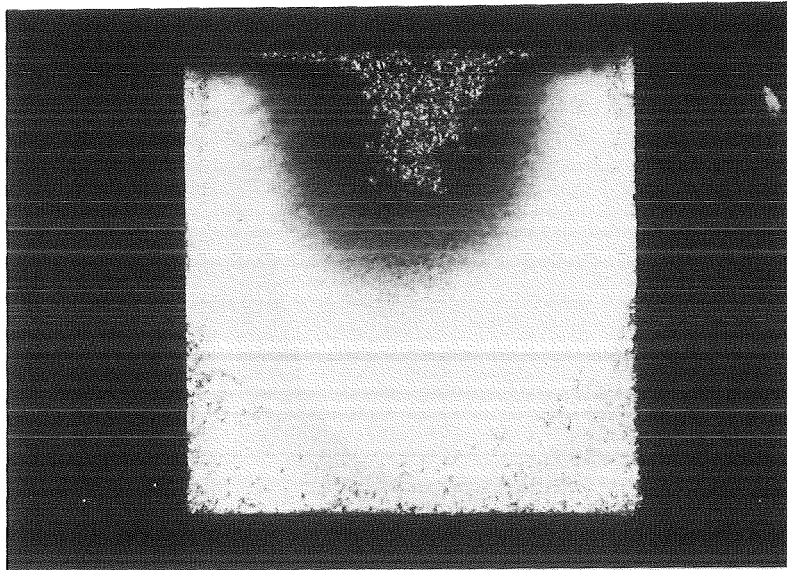


4,5:1

Neben der Spaltbildung gleichzeitiges Auftreten von Löchern auf der Probenoberfläche und ihre Ausbreitung mit zunehmend anodischer Polarisierung

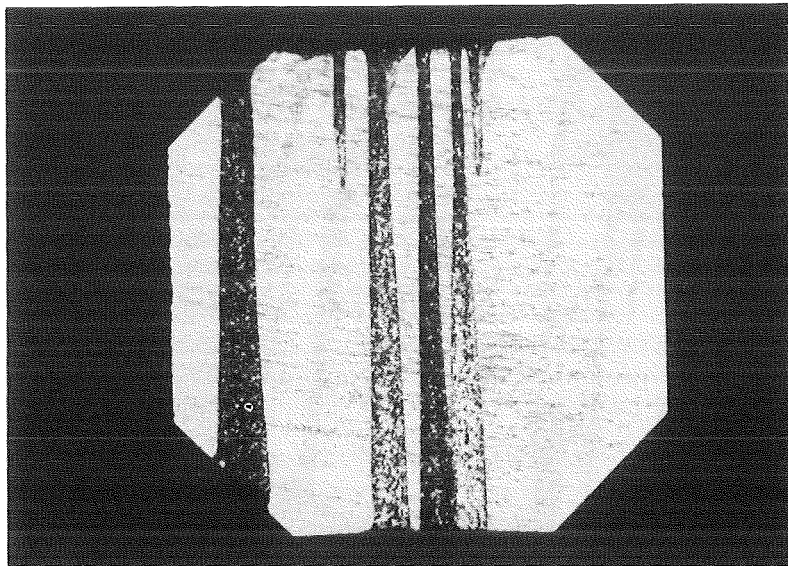
$E_I = - 0,5 \text{ V}$ ;  $E_F = + 0,5 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,05 \text{ mV/sec}$

B 8



4,5:1

B 9



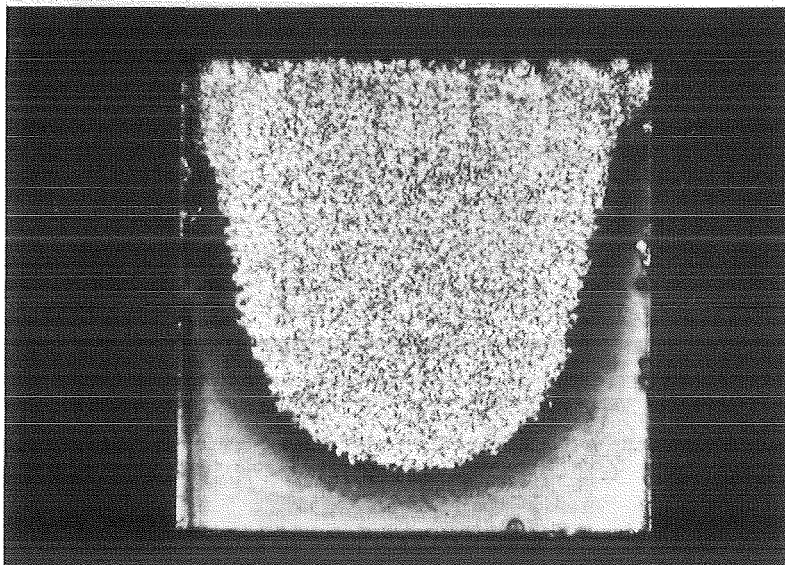
4,5:1

Unterschiedliche Auswirkungen einer potentiodynamischen, anodischen Polarisation auf verschiedene Hastelloy C 4 - Proben; Q - Lösung; T = 90°C;

$$E_I = - 0,5 \text{ V}; E_F = + 0,65 \text{ V}; dE/dt = 0,1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$$

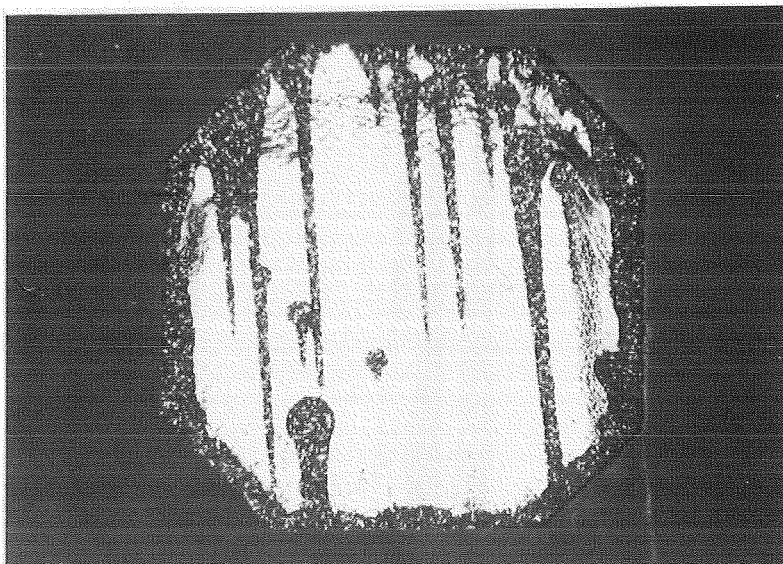


B 10



4,5:1

B 11



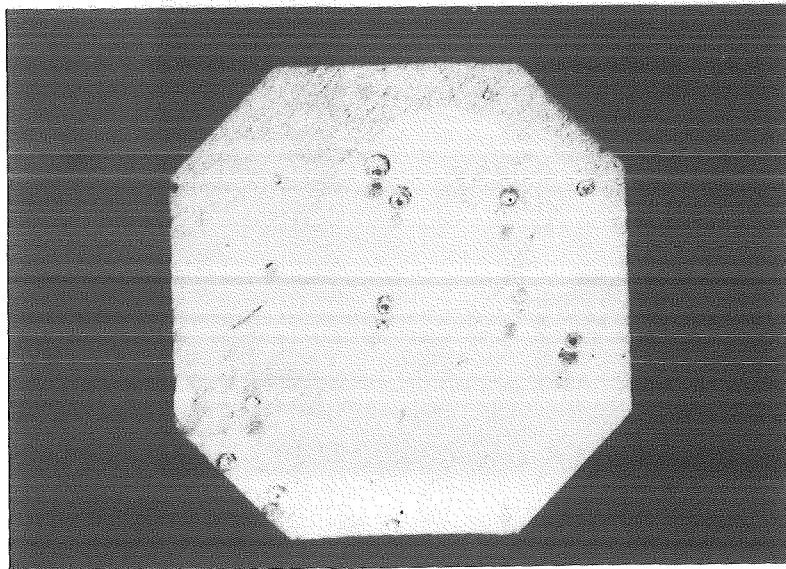
4,5:1

Unterschiedliche Auswirkungen einer potentiodynamischen, anodischen Polarisation auf verschiedene Hastelloy C 4 - Proben; Q - Lösung; T = 90°C;

$$E_I = - 0,5 \text{ V}; E_F = + 1,0 \text{ V}; dE/dt = 0,1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$$

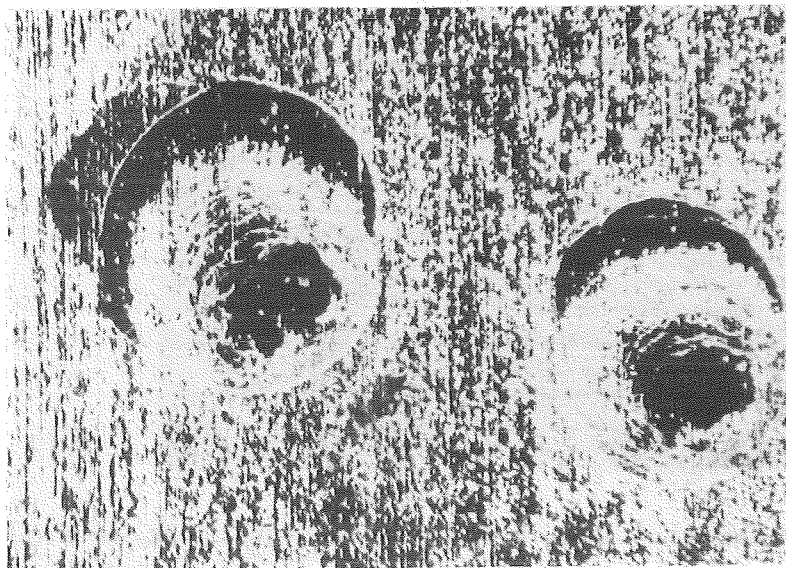
Lokale Korrosionsangriffe bei potentiodynamischer Polarisation  
von Hastelloy C 4 über den Potentialbereich der Passivität hinaus

B 12



4,5:1

B 13

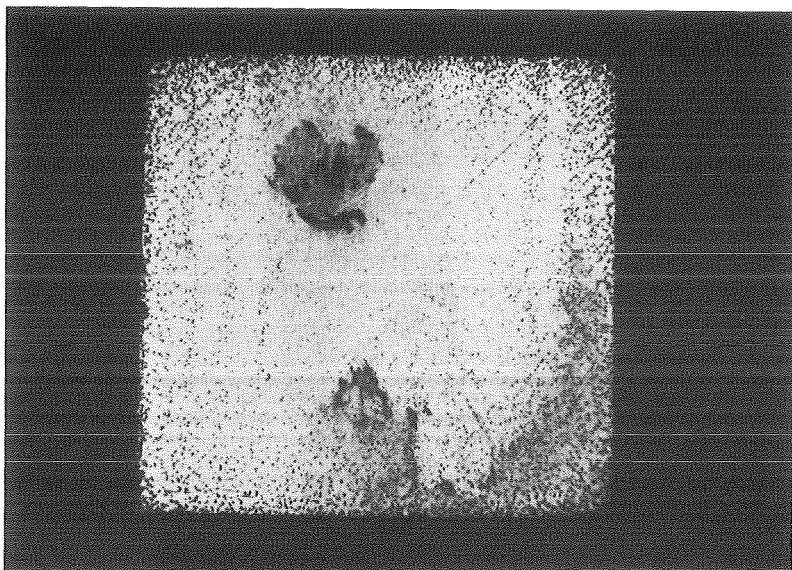


50:1

I. Probe: Hastelloy C 4; 1 M NaCl;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ ;  
 $E_{\text{Initial}} = - 0,5 \text{ V}$ ;  $E_{\text{Final}} = + 1,0 \text{ V}$ ;

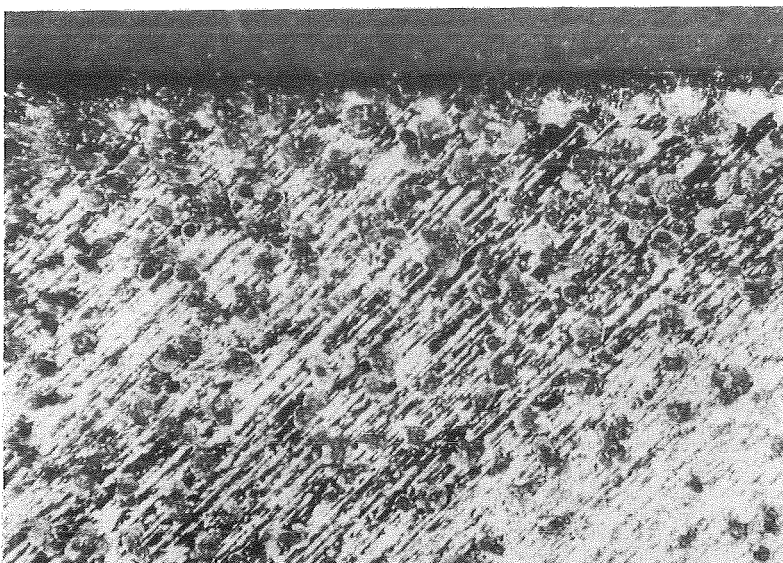
Vereinzelte Löcher

B 14



4,5:1

B 15



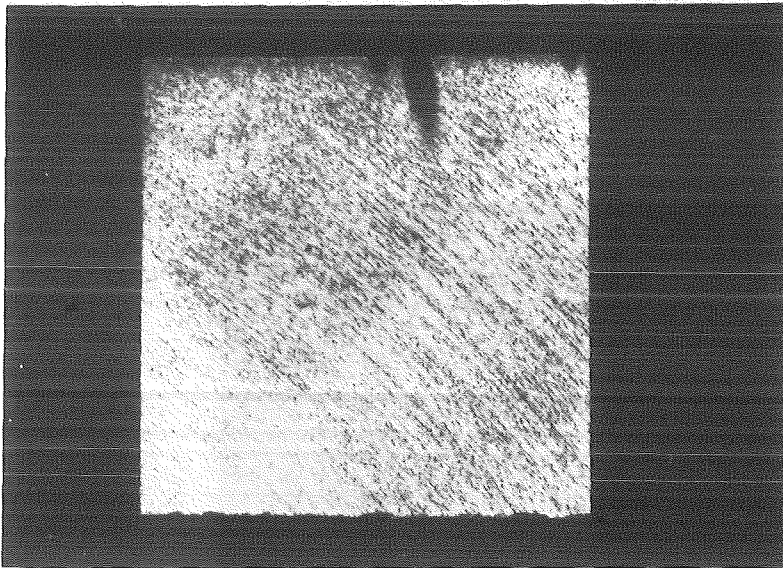
50:1

II. Probe: Hastelloy C 4; 1 M NaCl;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ ;  
 $E_I = - 0,5 \text{ V}$ ;  $E_F = + 1,0 \text{ V}$ ;

Zahlreiche, kleine Löcher mit lokal variierender Häufigkeit  
und Bereichen, in denen die Löcher zusammenwachsen

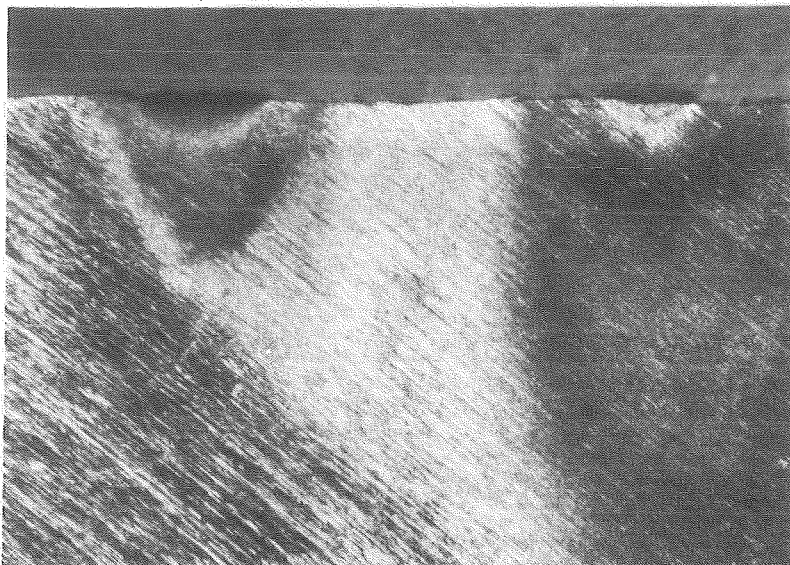


B 16



4,5:1

B 17



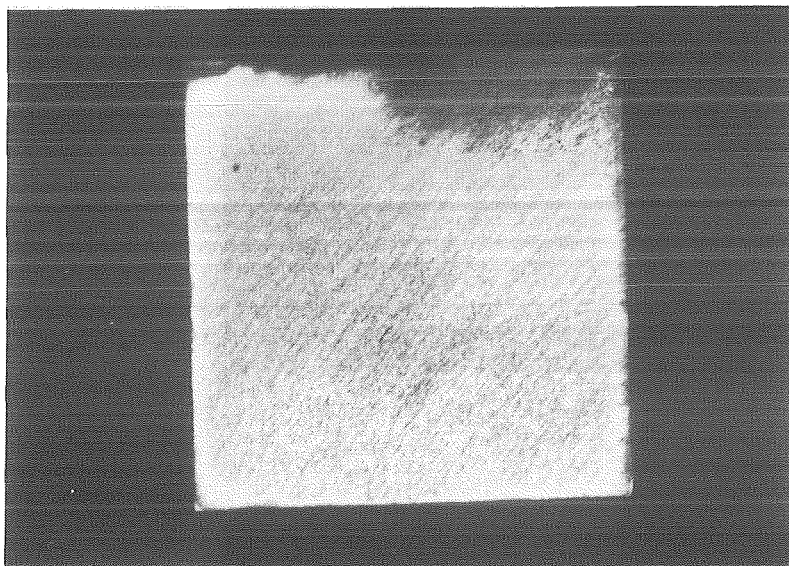
50:1

III. Probe: Hastelloy C 4; 1 M NaCl;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ ;  
 $E_{\text{I}} = - 0,5 \text{ V}$ ;  $E_{\text{F}} = + 1,0 \text{ V}$ ;

Bildung von Spalten zwischen Einbettmasse und Werkstoff  
im Bereich starker Verfärbungen

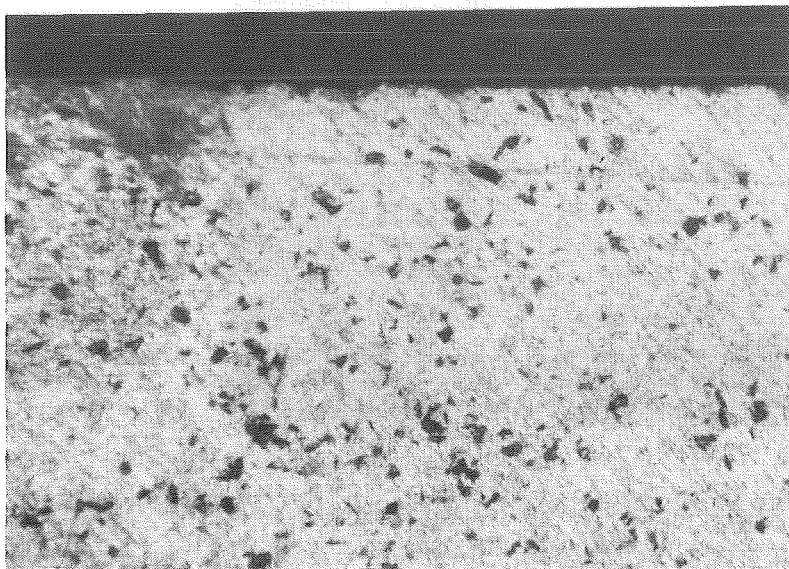
Hastelloy C 4 - Proben nach potentiodynamischer Polarisation  
anodischer als  $E_{\text{Lokal}}$  in 1 M NaCl mit unterschiedlichen HCl-  
Konzentrationen bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$

B 18



4,5:1

B 19

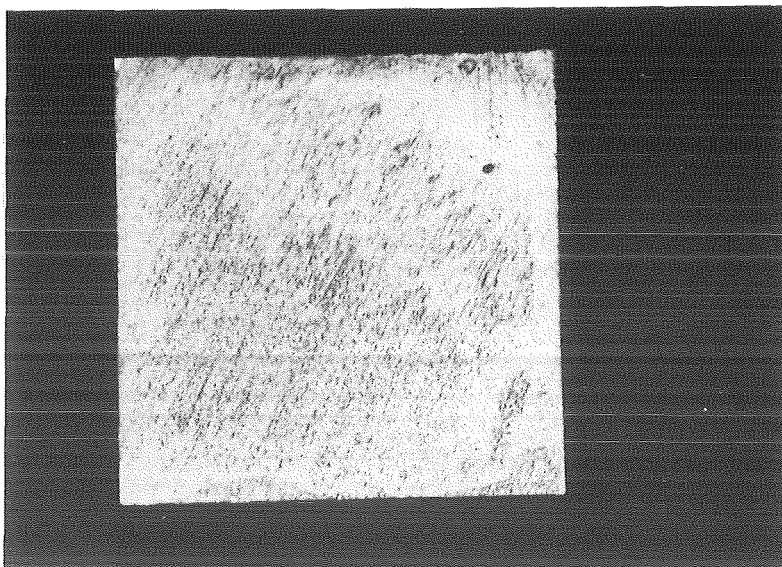


50:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl -  $10^{-4}$  M HCl; pH 4;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  
 $E_{\text{I}} = -0,5 \text{ V}$ ;  $E_{\text{F}} = + 1,0 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$

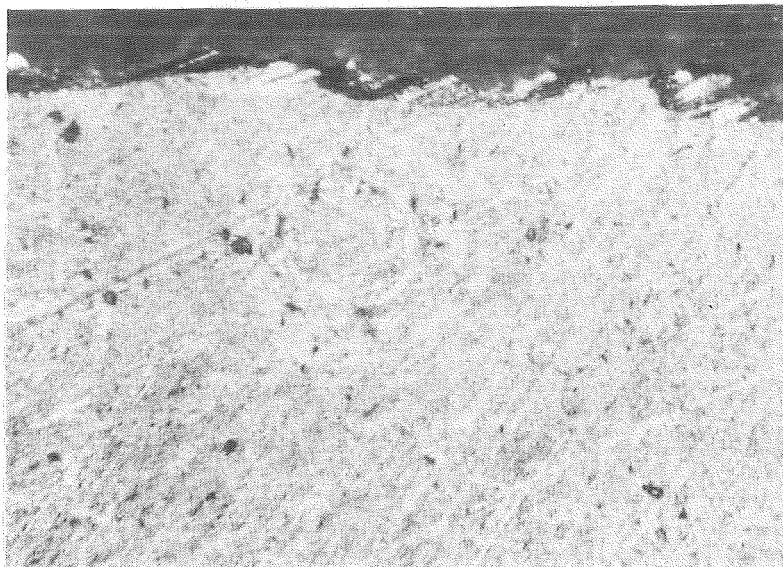
Lokale Verfärbungen mit Anhäufung kleiner Löcher

B 20



4,5:1

B 21



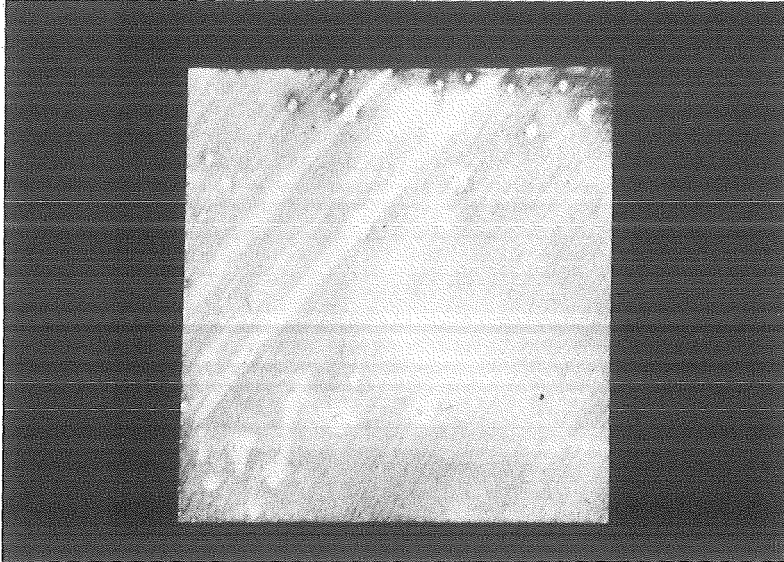
50:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl -  $10^{-3}$  M HCl; pH 3; T = 25°C;

$E_I = -0,5$  V;  $E_F = +1,0$  V;  $dE/dt = 0,1$  mV·sec<sup>-1</sup>

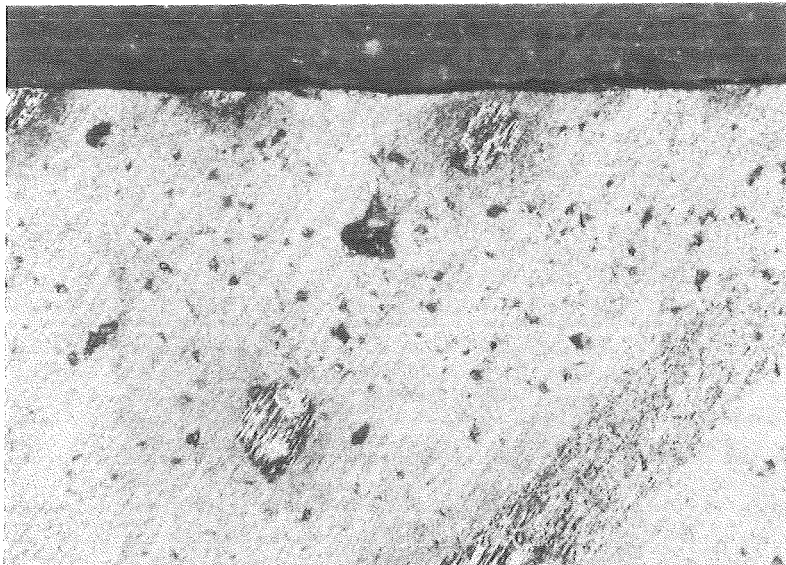
Ungleichförmiger Flächenangriff; vereinzelte, kleine Löcher;  
Verfärbungen und Spaltbildung zwischen Werkstoff und Ein-  
bettmasse

B 22



4,5:1

B 23



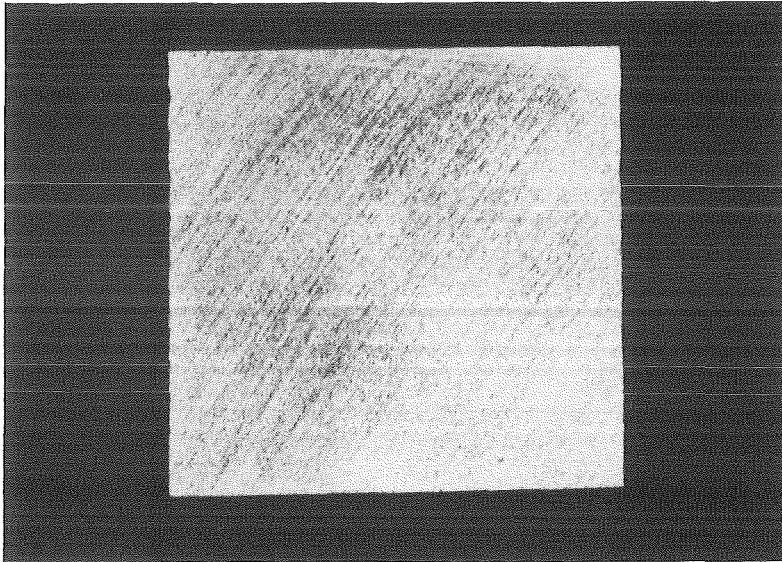
50:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl -  $10^{-2}$  M HCl; pH 2; T = 25°C;  
 $E_I = - 0,5$  V;  $E_F = + 1,0$  V;  $dE/dt = 0,1$  mV·sec<sup>-1</sup>

Lokale, lochartige Korrosionsangriffe im Bereich verfärbter Gebiete; Spaltbildung zwischen Einbettmasse und Werkstoff

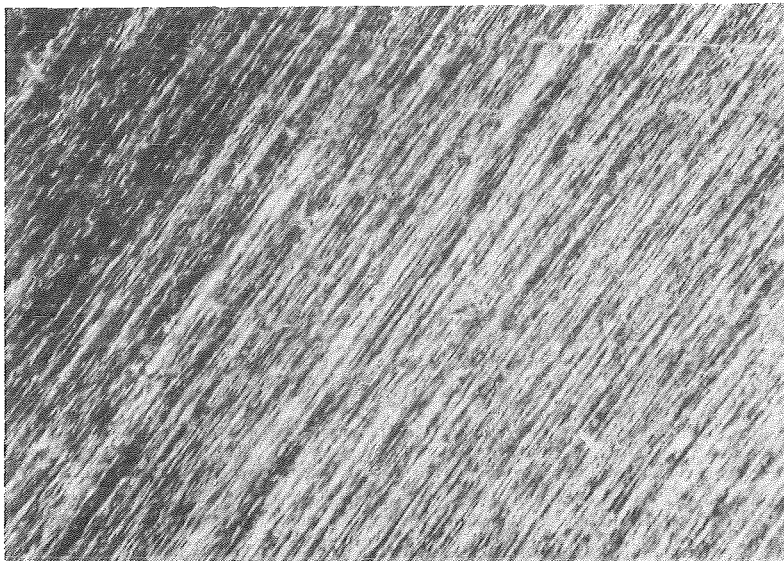


B 24



4,5:1

B 25

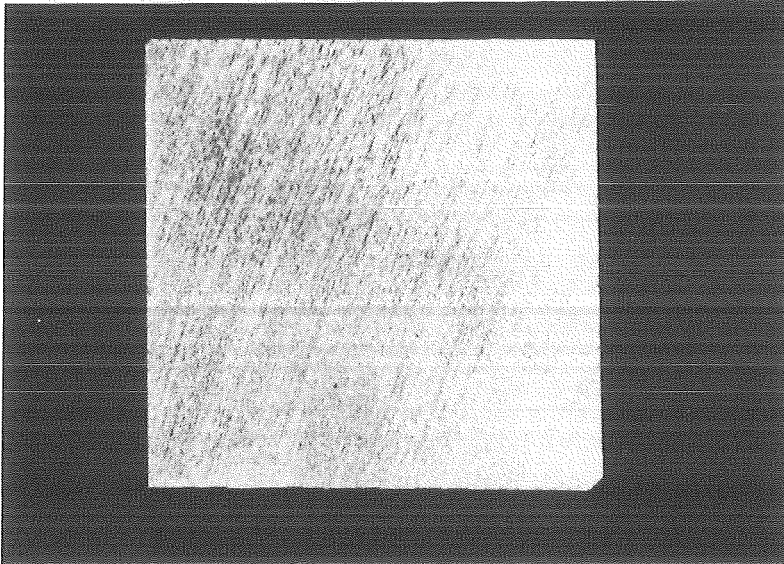


50:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl -  $10^{-1}$  M HCl; pH 1; T = 25°C;  
 $E_I = -0,5$  V;  $E_F = +1,0$  V;  $dE/dt = 0,1$  mV·sec<sup>-1</sup>

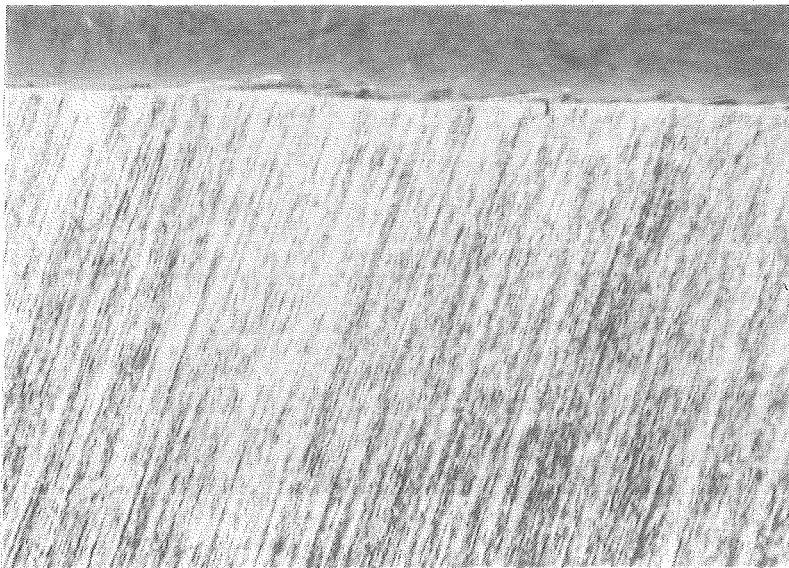
Gelbliche Deckschicht; nach Entfernen dieser Schicht durch Abwischen sind leichte Verfärbungen, aber keine lokalen Angriffe erkennbar

B 26



4,5:1

B 27

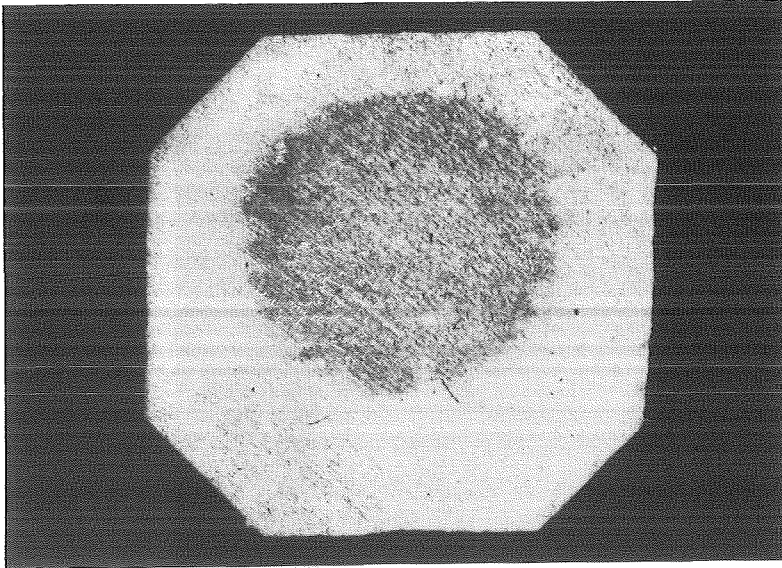


50:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl - 1 M HCl; pH 0; T = 25°C;  
 $E_I = - 0,5 \text{ V}$ ;  $E_F = + 1,0 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$

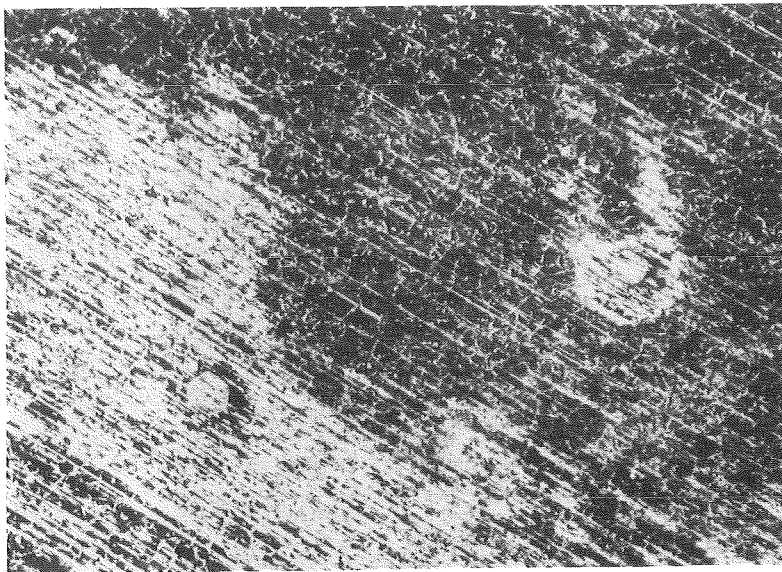
Abwischbare, gelbliche Deckschicht; nach Abwischen nur geringe Verfärbungen; erste lokale Angriffe im Spalt zwischen Werkstoff und Einbettmasse

B 28



4,5:1

B 29



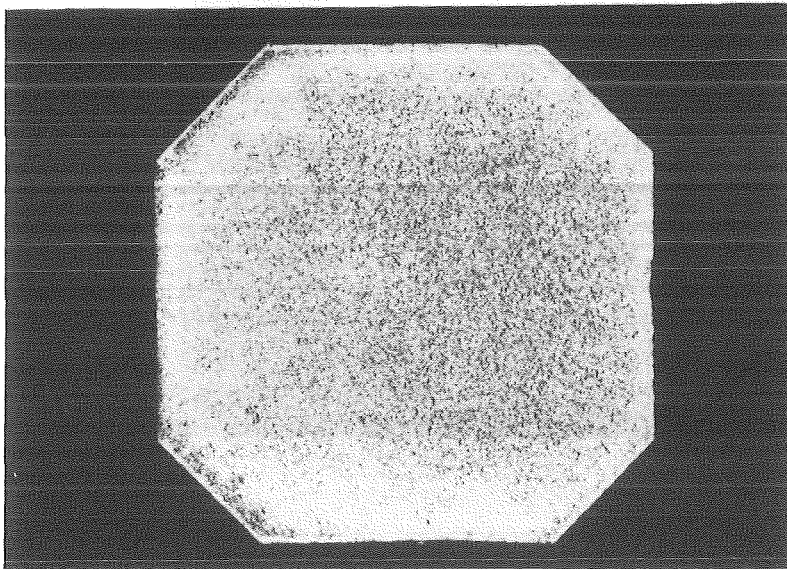
50:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl -  $10^{-2}$  M HCl; pH 2; T = 25°C;  
 $E_I = - 0,4$  V;  $E_F = + 1,2$  V;  $dE/dt = 0,1$  mV·sec<sup>-1</sup>

Starke Verfärbungen und beginnende Lochbildung

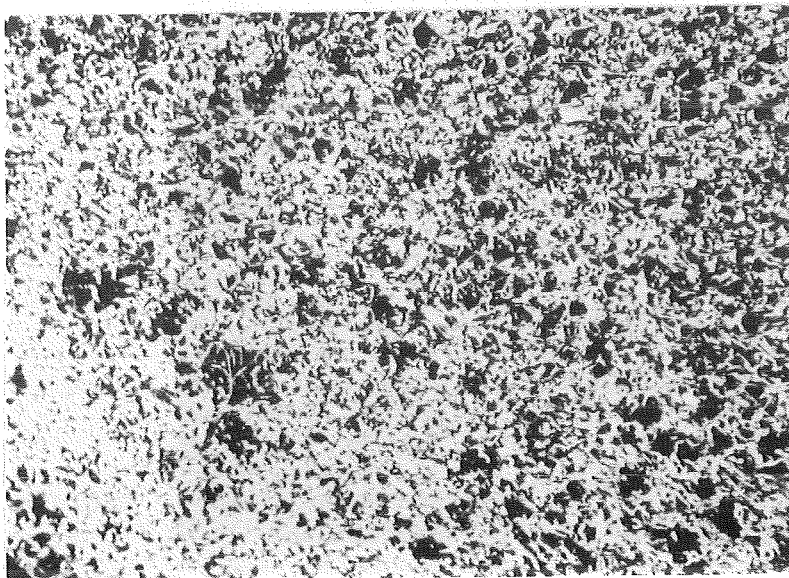
Lokale Korrosionsangriffe auf Hastelloy C 4 in 1 M NaCl  
bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$  in Gegenwart von unterschiedlichen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -  
Konzentrationen für potentiodynamische Polarisation ano-  
discher als  $E_{\text{Lokal}} \geq + 0,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}(3 \text{ M KCl})$

B 30



4,5:1

B 31



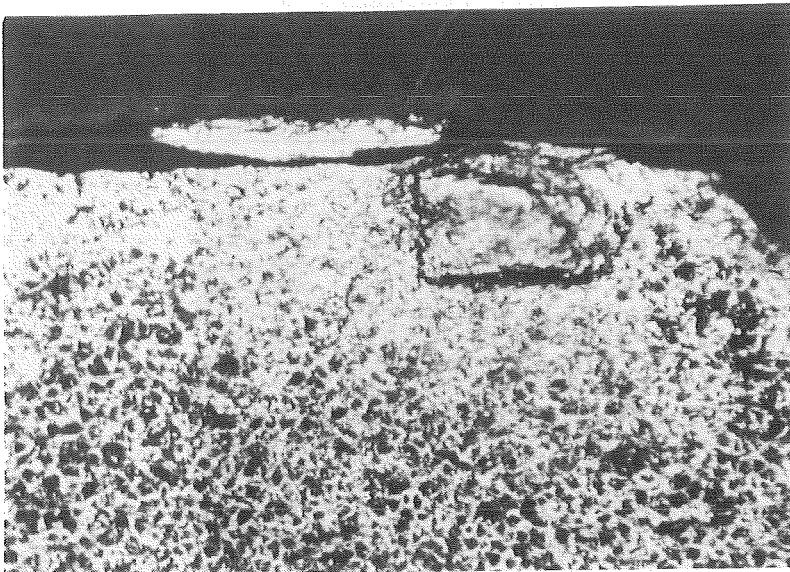
50:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl -  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M H}_2\text{O}_2$ ;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ ;  
 $E_{\text{I}} = + 0,1 \text{ V}$ ;  $E_{\text{F}} = + 1,1 \text{ V}$ ;  $E_{\text{C}} = + 0,354 \text{ V}$ ;

Zahlreiche kleine Löcher mit lokal variierender Häufigkeit



B 32

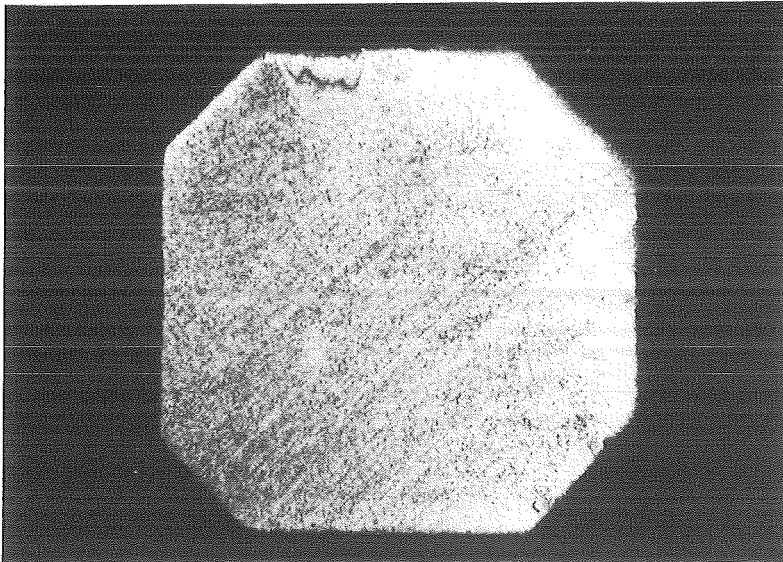


50:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl - 0,5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; T = 25°C; dE/dt = 0,1 mV·sec<sup>-1</sup>;  
E<sub>I</sub> = + 0,11 V; E<sub>F</sub> = + 1,1 V; E<sub>C</sub> = + 0,41 V

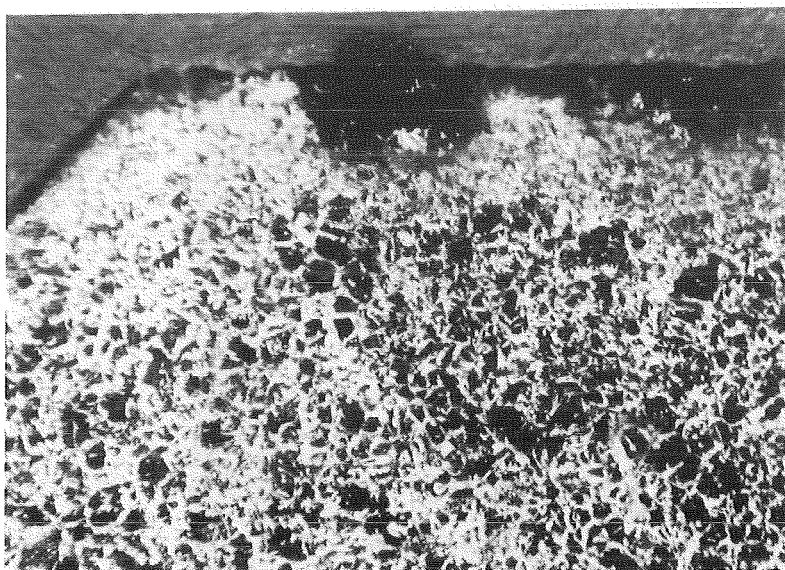
Loch - und Spaltkorrosion

B 33



4,5:1

B 34

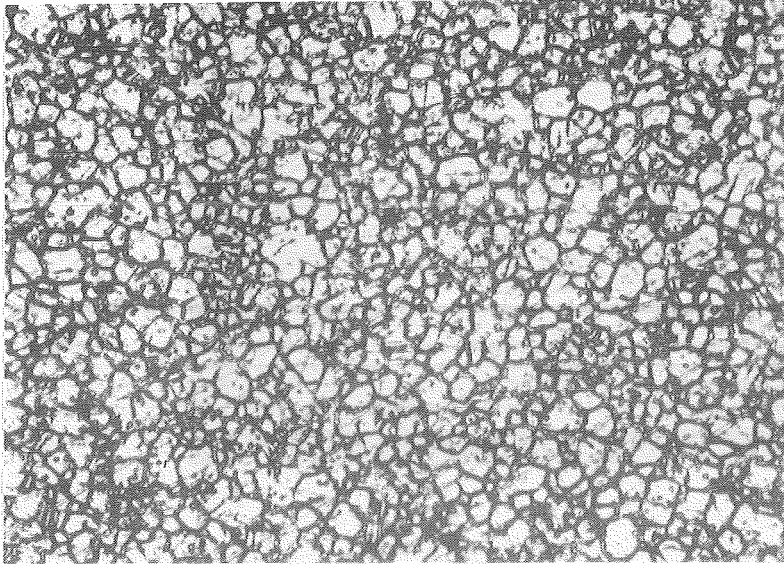


50:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl - 1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; T = 25°C; dE/dt = 0,1 mV·sec<sup>-1</sup>  
E<sub>I</sub> = + 0,19 V; E<sub>F</sub> = + 1,1 V; E<sub>C</sub> = + 0,43 V;

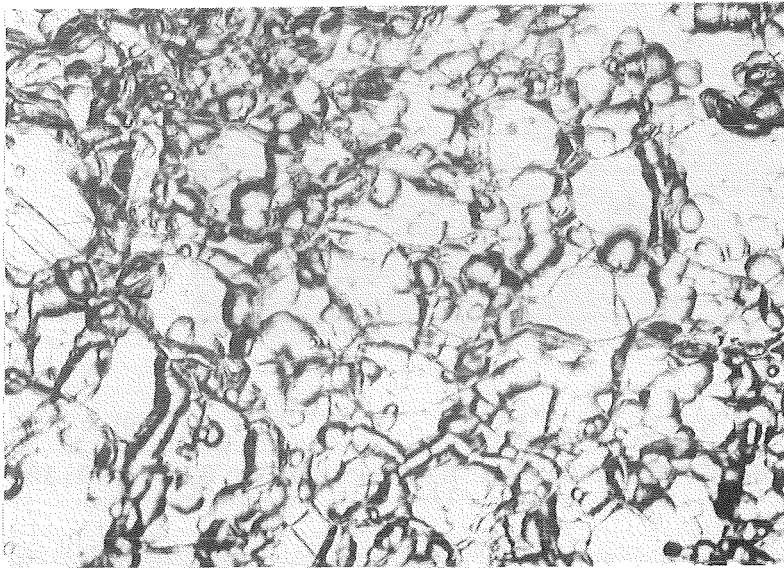
Loch - und Spaltkorrosion; überwiegend im Bereich starker Verfärbungen

B 35



4,5:1

B 36

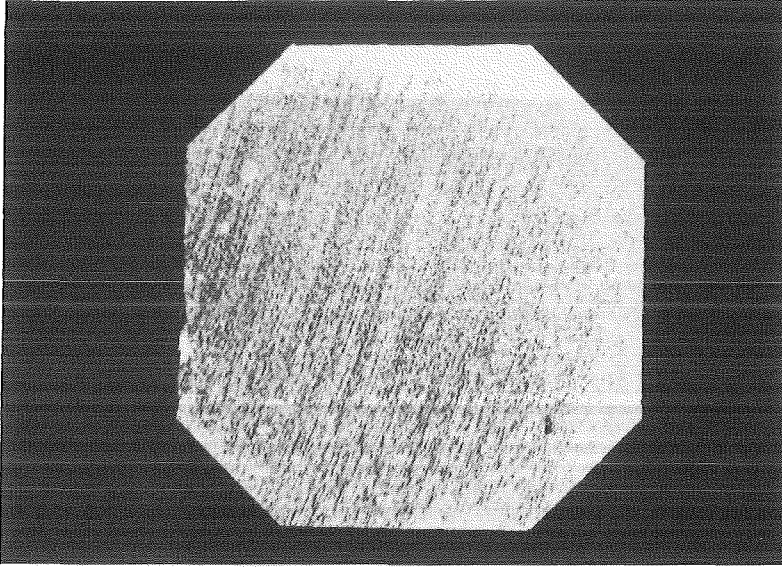


200:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl - 0,1 M HCl - 1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; pH 0,8; T = 25°C;  
dE/dt = 0,1 mV·sec<sup>-1</sup>; E<sub>I</sub> = + 0,4 V; E<sub>F</sub> = + 1,2 V; E<sub>C</sub> = + 0,66 V

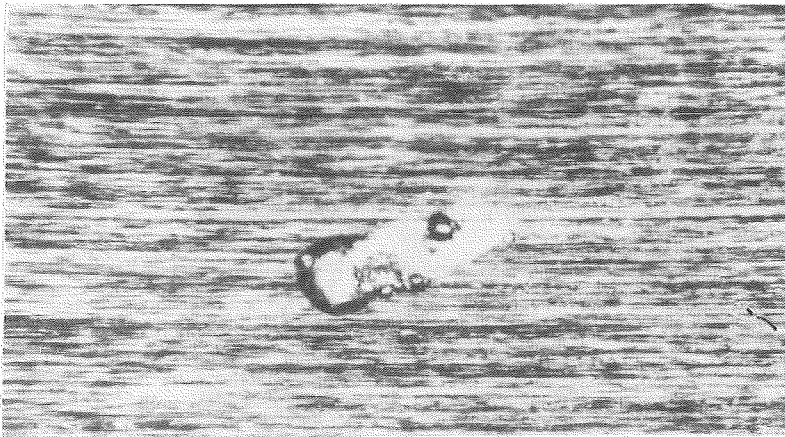
Bildung kleiner Löcher und Korngrenzenangriffe

B 37



4,5:1

B 38

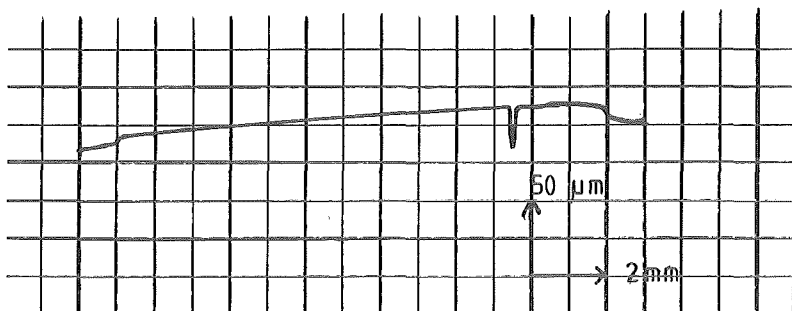


100:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl - 0,1 M HCl -  $5 \cdot 10^{-4}$  M  $H_2O_2$ ; pH 1; T = 25°C;  
 $dE/dt = 0,1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ ;  $E_I = 0,1 \text{ V}$ ;  $E_F = + 1,2 \text{ V}$ ;  $E_C = + 0,36 \text{ V}$

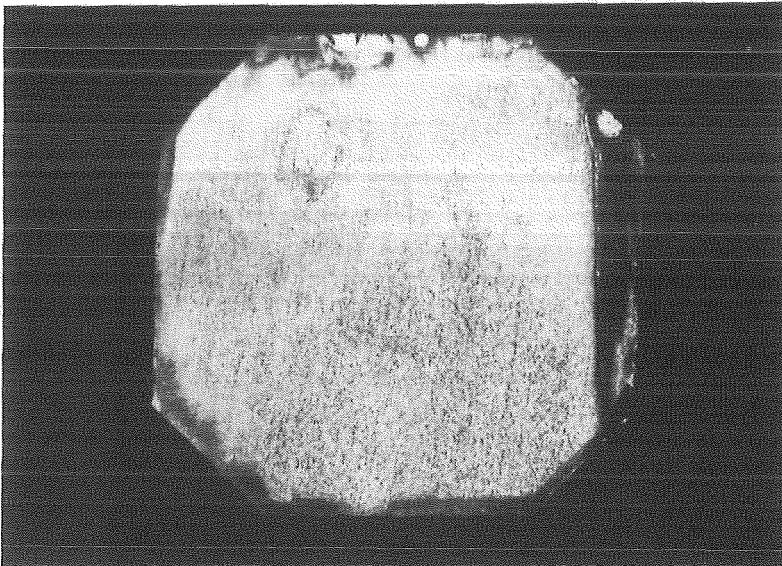
Verfärbungen mit kleinen Löchern; daneben ein Loch mit ca. 25  $\mu\text{m}$  Tiefe (s. Oberflächenprofilaufnahme)

Oberflächenprofil der zu B37-38 gehörenden Probe:



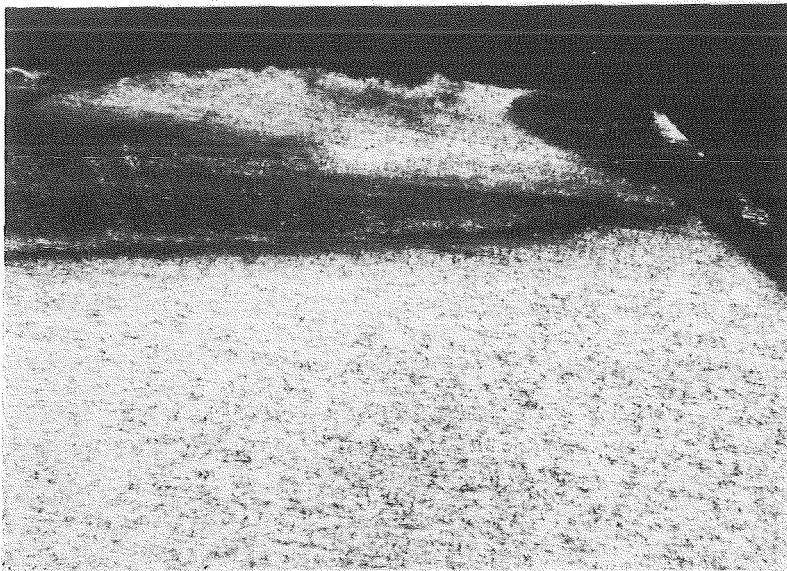
Lokale Korrosionsangriffe auf Hastelloy C 4 in 1 M NaCl  
bei  $T = 90^{\circ}\text{C}$  für potentiodynamische Polarisation anodischer  
als  $E_{\text{Lokal}} = + 0,15 \text{ V vs. Ag/AgCl}(3 \text{ M KCl})$

B 39



4,5:1

B 40



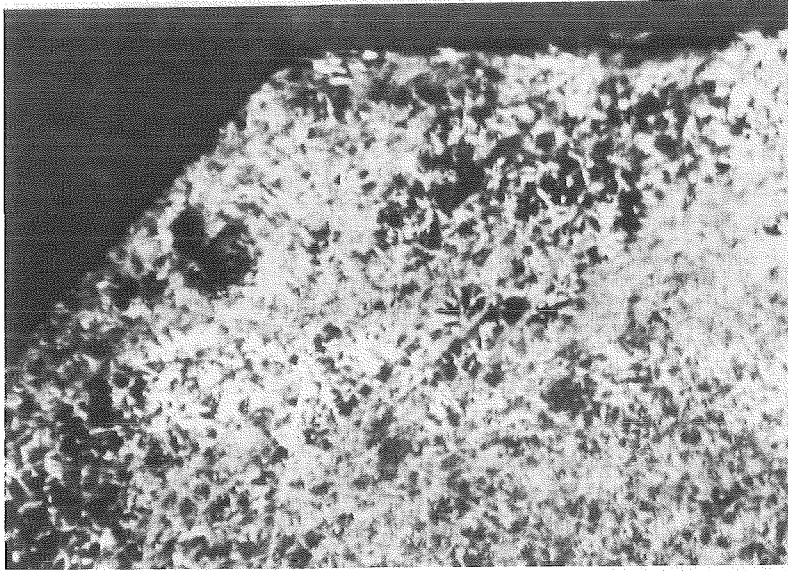
20:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl;  $T = 90^{\circ}\text{C}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ;  
 $E_{\text{I}} = - 0,39 \text{ V}$ ;  $E_{\text{F}} = + 1,0 \text{ V}$ ;  $E_{\text{C}} = - 0,195 \text{ V}$

Loch- und Spaltkorrosion in Bereichen starker Verfärbung



B 41



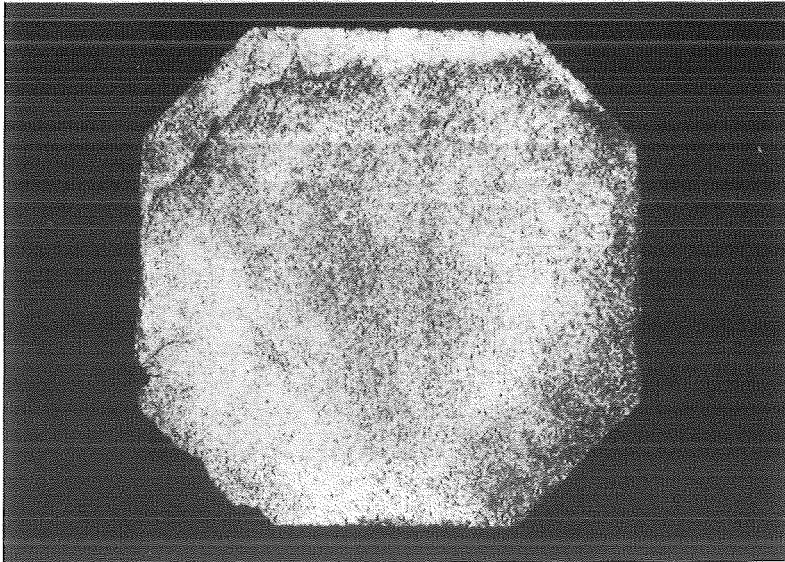
50:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl;  $T = 90^{\circ}\text{C}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ ;  
 $E_{\text{I}} = - 0,3 \text{ V}$ ;  $E_{\text{F}} = + 1,1 \text{ V}$ ;  $E_{\text{C}} = - 0,03 \text{ V}$ ;

Loch- und Spaltkorrosion

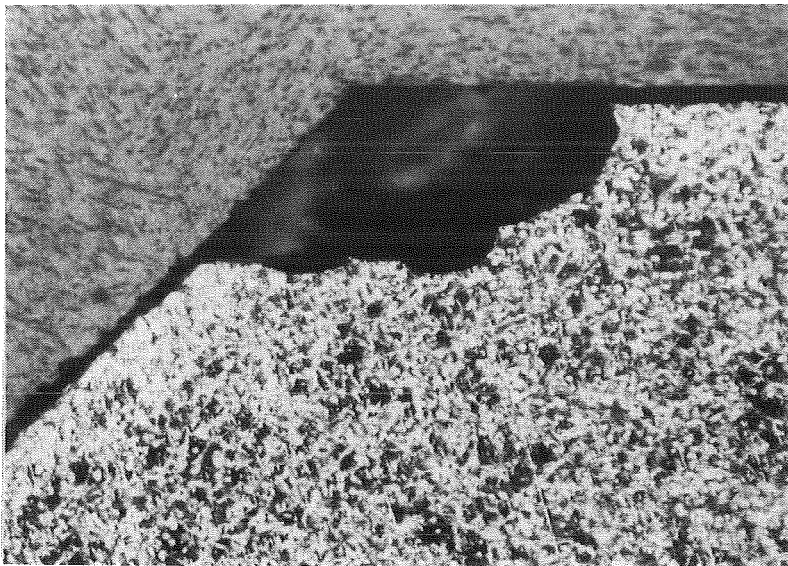
Lokale Korrosionsangriffe auf Hastelloy C 4 in 1 M NaCl mit  
0,1 M/l HCl und  $10^{-3}$  M/l HCl bei  $T = 90^{\circ}\text{C}$  für potentiodyna-  
mische Polarisation anodischer als  $E_{\text{Lokal}} = + 0,15 \text{ V vs.}$   
Ag/AgCl(3 M KCl)

B 42



4,5:1

B 43

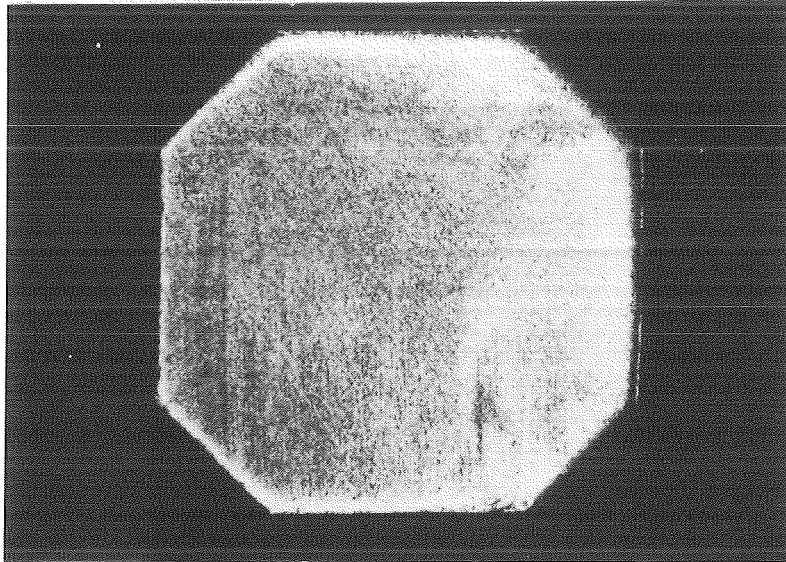


50:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl - 0,1 M HCl;  $T = 90^{\circ}\text{C}$ ;  
 $E_{\text{I}} = - 0,40 \text{ V}$ ;  $E_{\text{F}} = + 1,2 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ ;

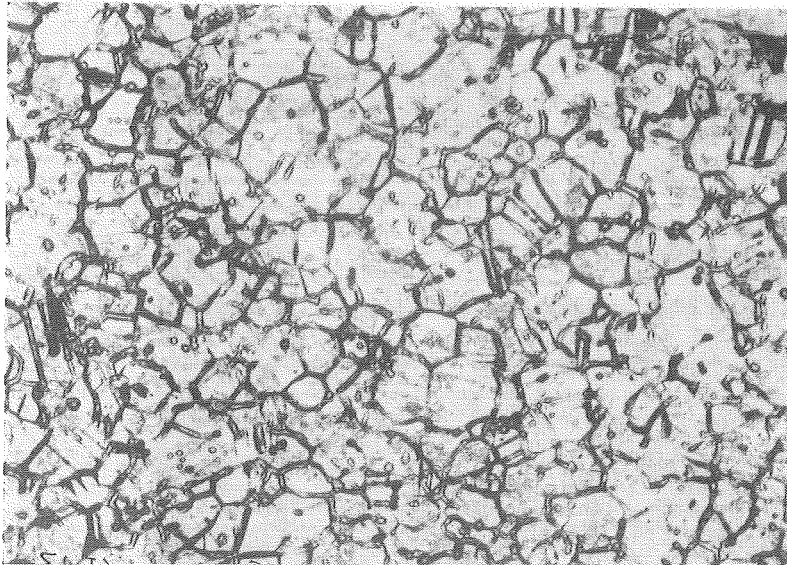
Loch- und Spaltkorrosion

B 44



4,5:1

B 45



50:1

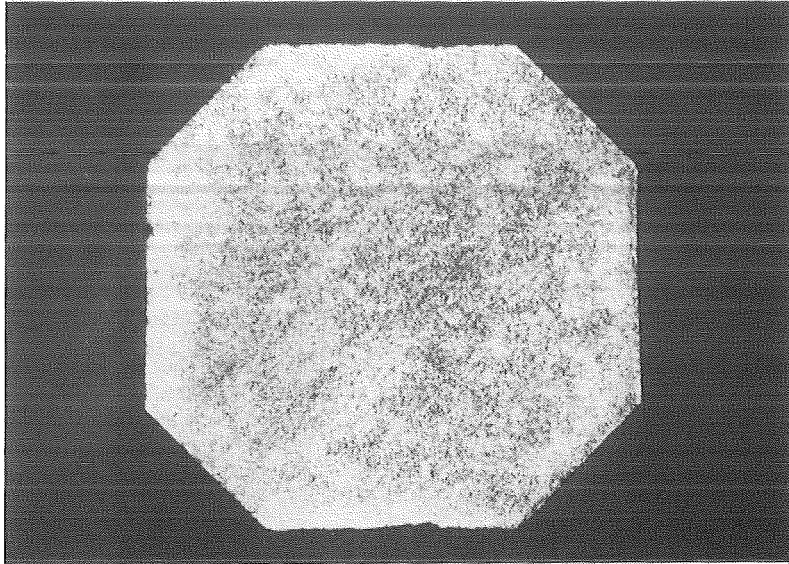
Hastelloy C 4; 1 M NaCl -  $10^{-3}$  M HCl; T = 90°C;  
 $E_I = - 0,35$  V;  $E_F = + 1,1$  V

Bildung kleiner Löcher und Korngrenzenangriffe



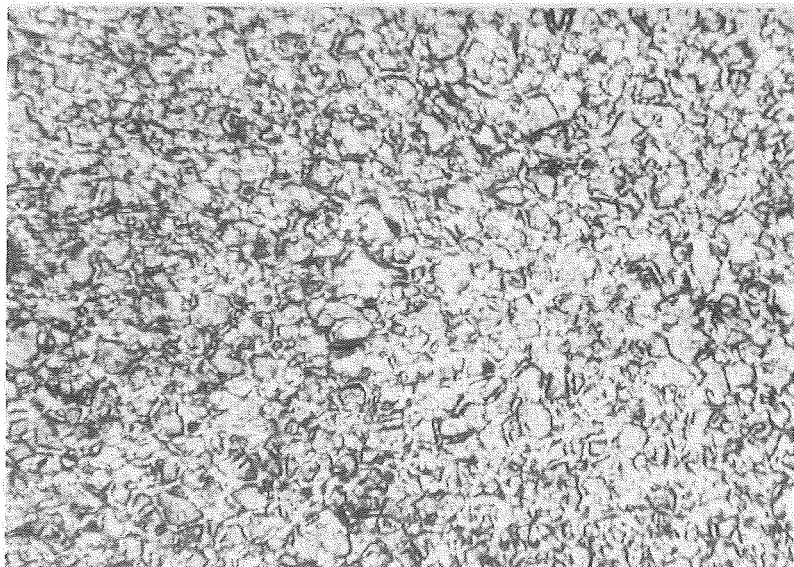
Lokale Korrosionsangriffe auf Hastelloy C 4 in 1 M NaCl mit  $5 \cdot 10^{-3}$  M/l  $H_2O_2$  bei  $T = 90^\circ C$  für potentiodynamische Polarisation anodischer als  $E_C$

B 46



4,5:1

B 47



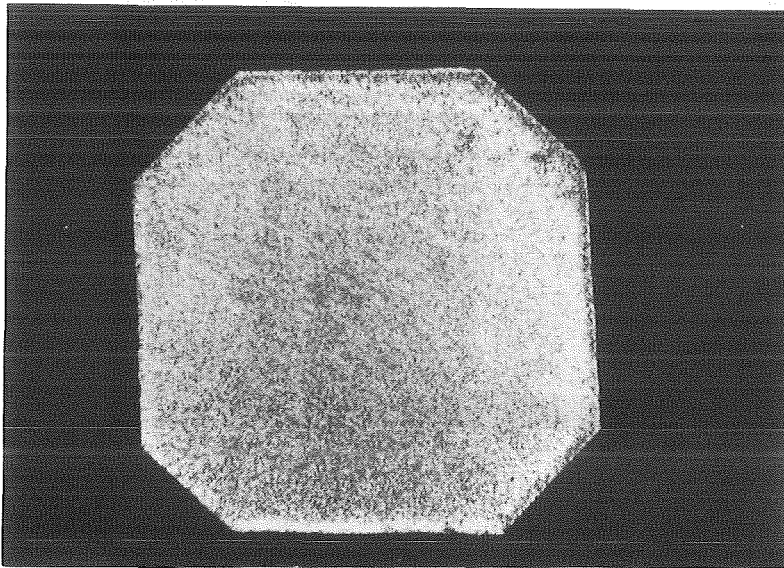
50:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl - 1 M  $H_2O_2$ ;  $T = 90^\circ C$ ; pH 3;

$E_I = 0,06$  V;  $E_F = + 1,1$  V;  $E_C = + 0,305$  V;  $dE/dt = 0,1$  mV $\cdot$ sec $^{-1}$

Bildung kleiner Löcher und Korngrenzenvertiefungen;  
Spaltbildung zwischen Werkstoff und Einbettmittel

B 48



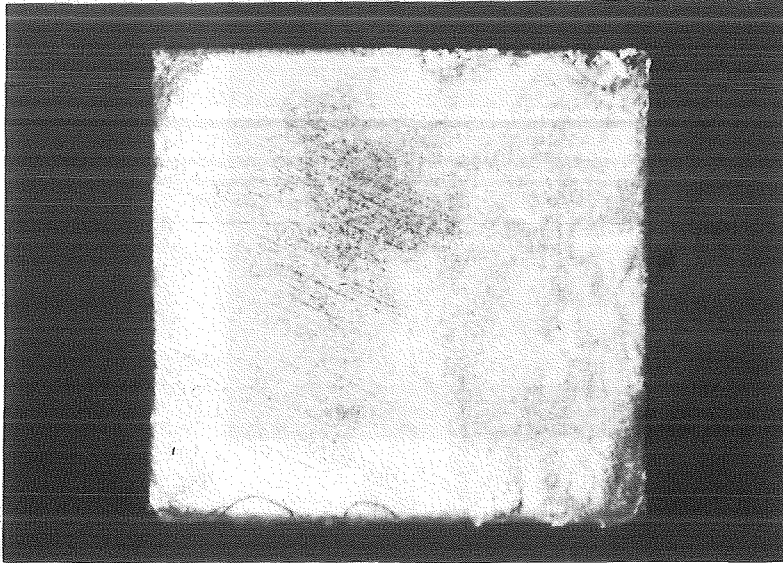
4,5:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl - 0,01 M HCl - 0,05 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; pH 1,8;  
T = 90°C; E<sub>I</sub> = + 0,19 V; E<sub>F</sub> = + 1,0 V; E<sub>C</sub> = + 0,43 V;  
dE/dt = 0,1 mV·sec<sup>-1</sup>;

**Bildung kleiner Löcher und Spaltkorrosion zwischen Werkstoff und Einbettmittel**

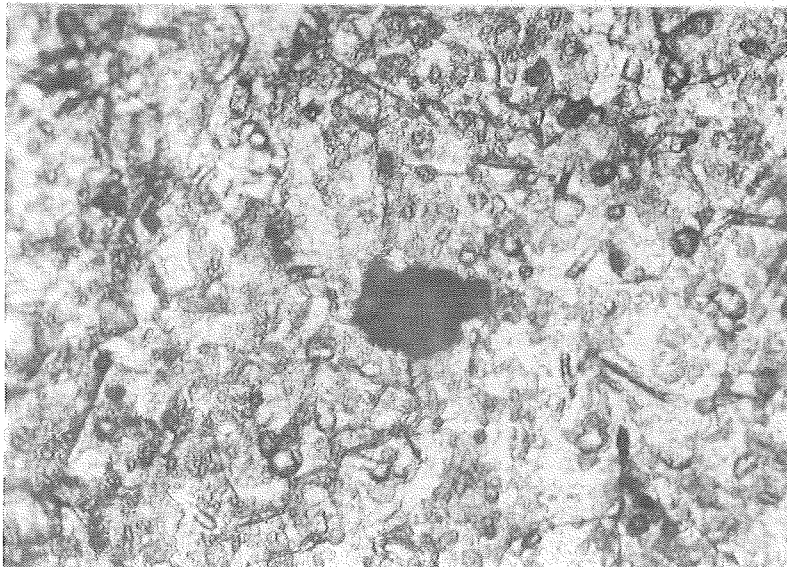
Lokale Korrosionsangriffe auf Hastelloy C 4 in 1 M NaCl bei  $T = 90^{\circ}\text{C}$  durch Salzverunreinigungen und Radiolyseprodukte, wie  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{ClO}_3^-$  und  $\text{S}^{2-}$  für anodische Polarisation anodischer als  $E_C$

B 49



4,5:1

B 50

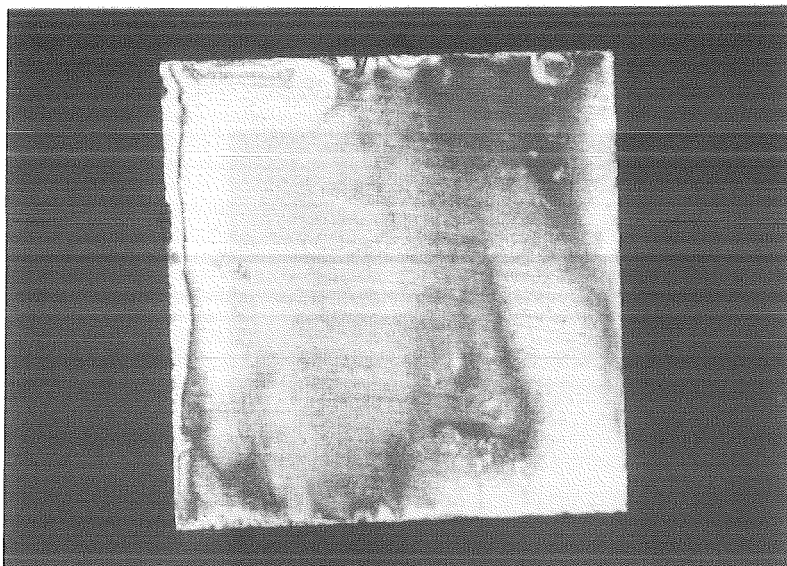


200:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl -  $1,3 \cdot 10^{-5}$  M NaClO;  $T = 90^{\circ}\text{C}$ ;  
 $E_I = - 0,5 \text{ V}$ ;  $E_F = + 1,0 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ ;

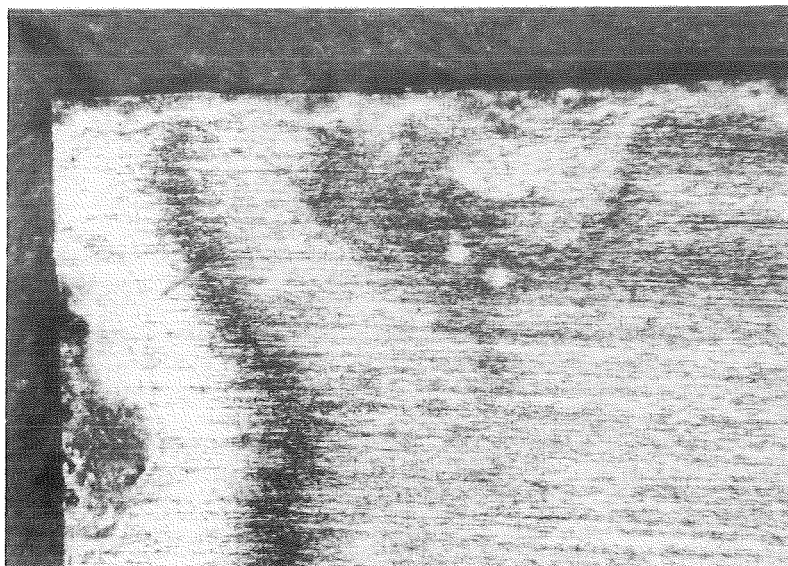
Bildung kleiner Löcher im Bereich starker Verfärbungen  
und Spaltkorrosion

B 51



4,5:1

B 52

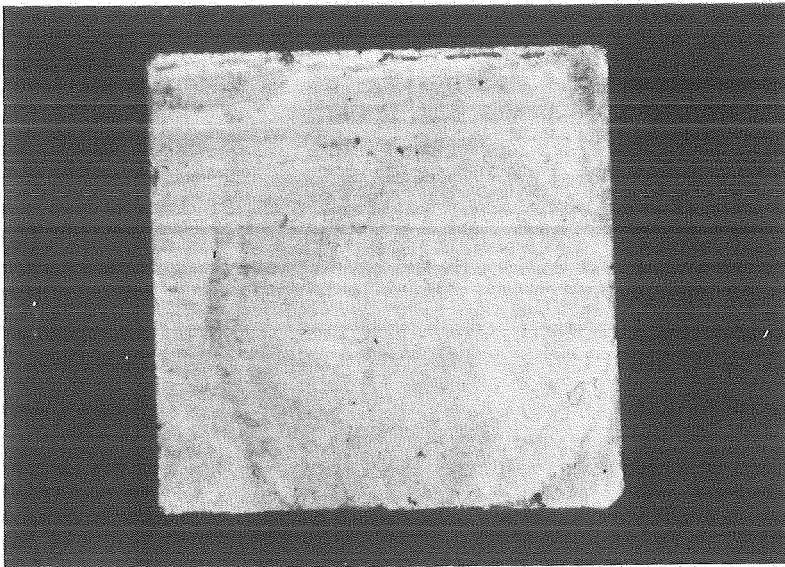


50:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl -  $7 \cdot 10^{-3}$  M Cu<sup>2+</sup>; T = 90°C; pH 5;  
 $E_I = E_{C/t} - 250$  mV;  $E_F = + 0,8$  V;  $E_C = + 0,06$  V;  $dE/dt = 0,1$  mV·sec<sup>-1</sup>;

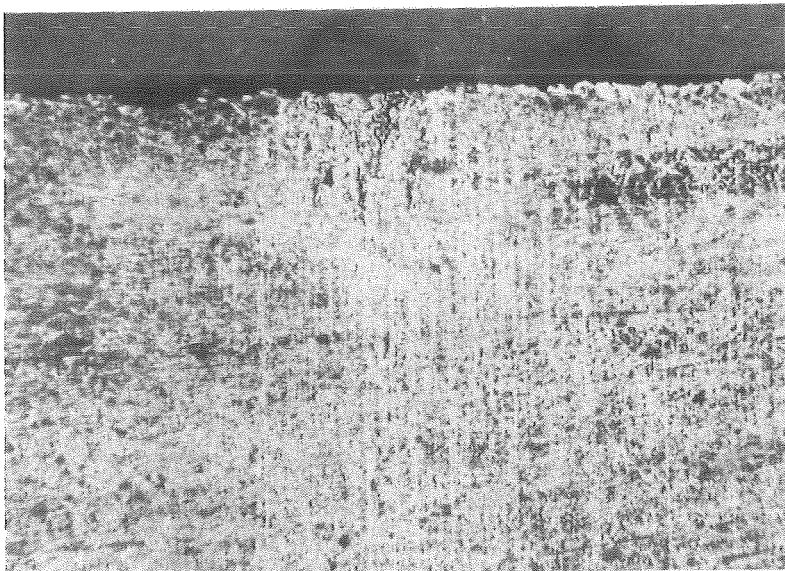
**Starke Verfärbungen mit Lochbildung und Spaltkorrosion**

B 53



4,5:1

B 54



50:1

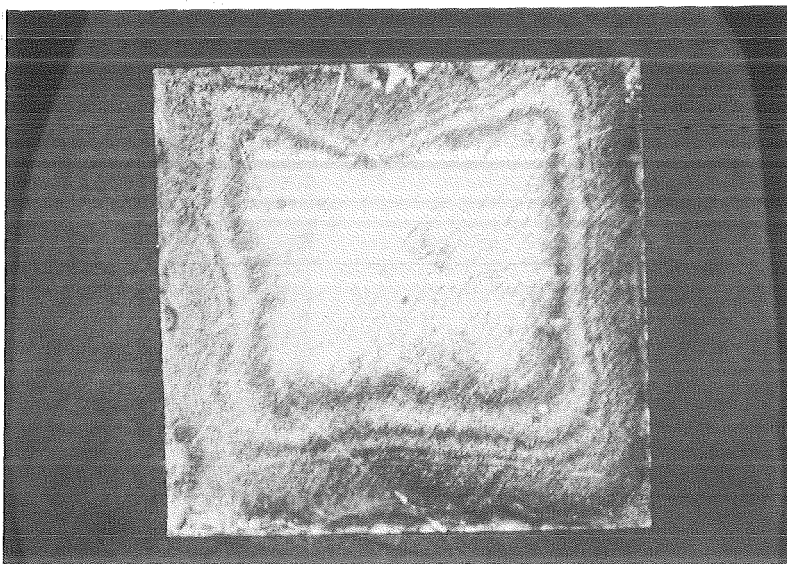
Hastelloy C 4; 1 M NaCl -  $3,6 \cdot 10^{-3}$  M Fe<sup>3+</sup>; T = 90<sup>0</sup>C; pH 2;  
E<sub>I</sub> = - 0,5 V; E<sub>F</sub> = + 0,8 V; dE/dt = 0,1 mV·sec<sup>-1</sup>;

Verfärbungen mit kleinen Löchern und Spaltbildung



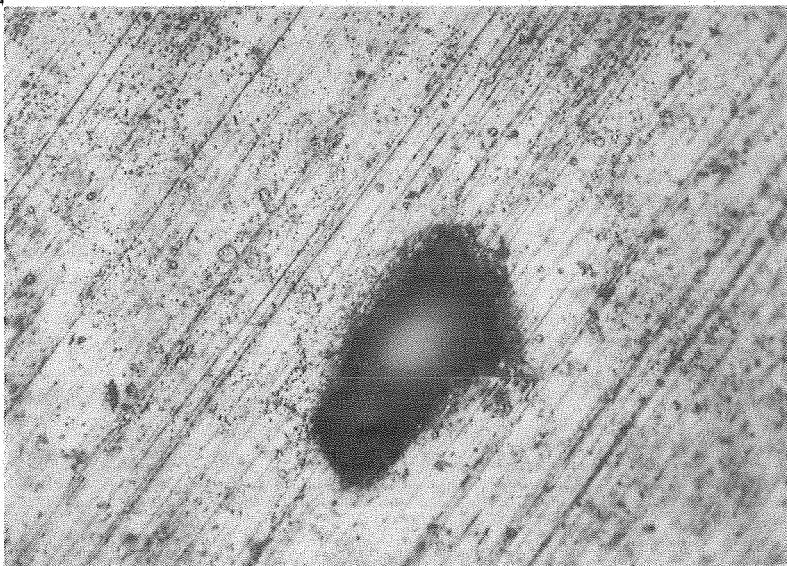
Lokale Korrosionsangriffe auf Hastelloy C 4 bei  
Immersionsversuchen in 1 M NaCl mit FeCl<sub>3</sub>

B 54A



4,5:1

B 54B

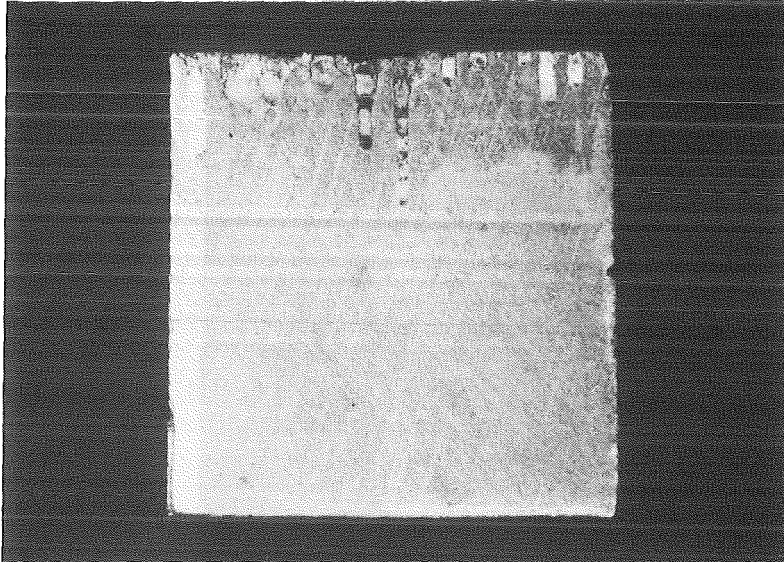


50:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl -  $3,6 \cdot 10^{-2}$  M Fe<sup>2+</sup>; T = 90°C;  
Immersionversuch; Dauer: t = 8 d; F = 2 cm<sup>2</sup>; V = 0,25 l;

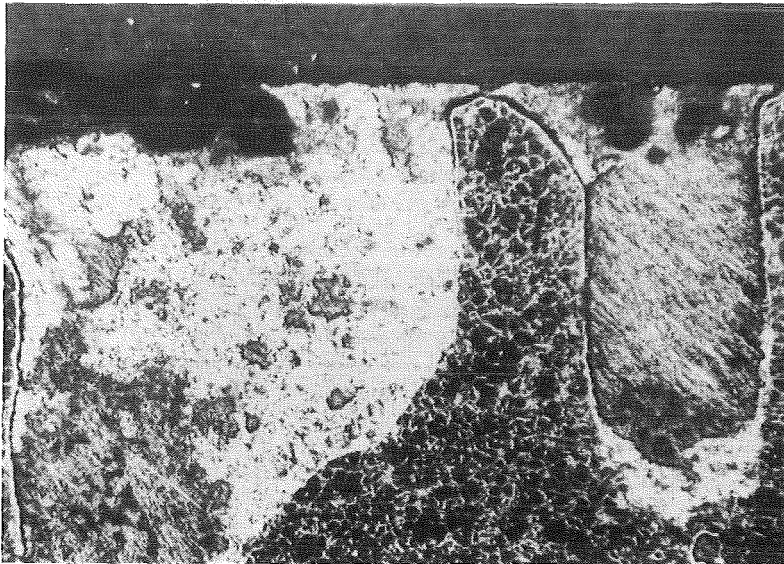
Starke Verfärbungen mit Loch- und Spaltbildung

B 55



4,5:1

B 56



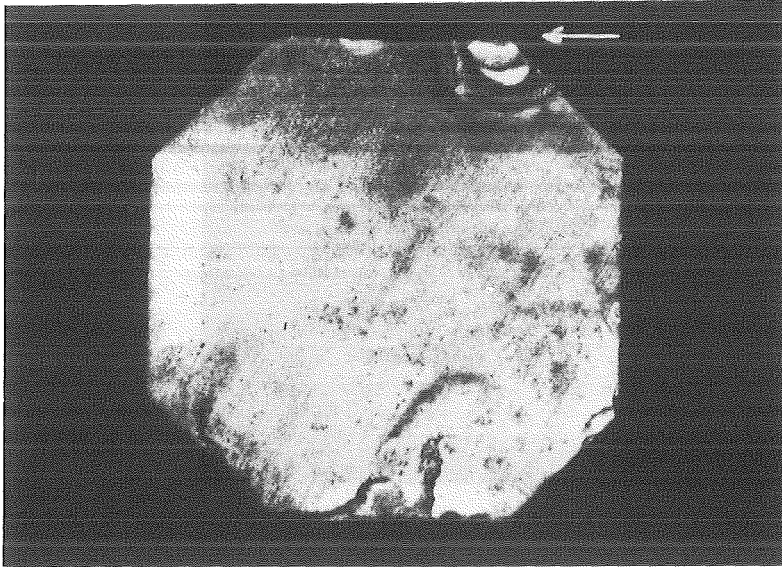
50:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl - 0,01 M HCl -  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaClO<sub>3</sub>; T = 25<sup>0</sup>C;  
pH 2;  $E_I = E_{C/t} - 250$  mV;  $E_F = +1,0$  V;  $dE/dt = 0,1$  mV·sec<sup>-1</sup>;

Lokale Korrosionsangriffe; sich ausbreitende Löcher und Spaltkorrosion

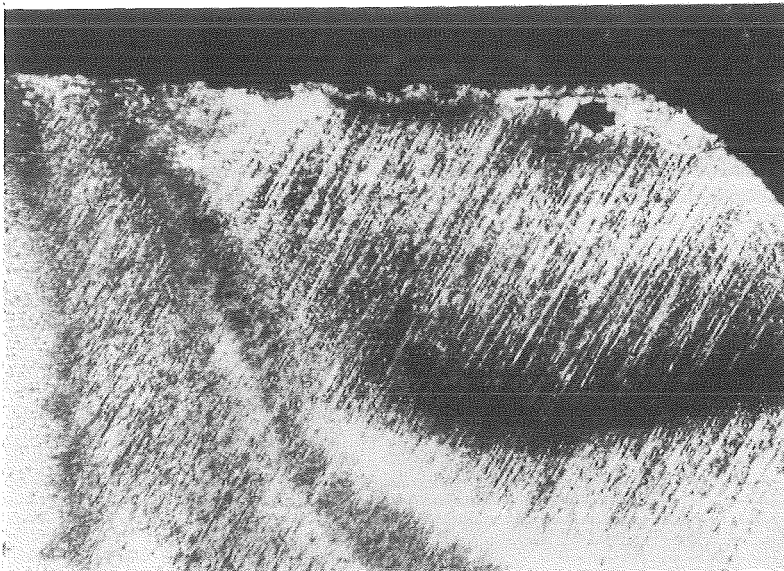
Lokale Korrosionsangriffe auf Hastelloy C 4 in 1 M NaCl mit  $\text{Na}_2\text{S}$  bei  $T = 90^\circ\text{C}$  für potentiodynamische Polarisation anodischer als  $E_C$

B 57



4,5:1

B 58



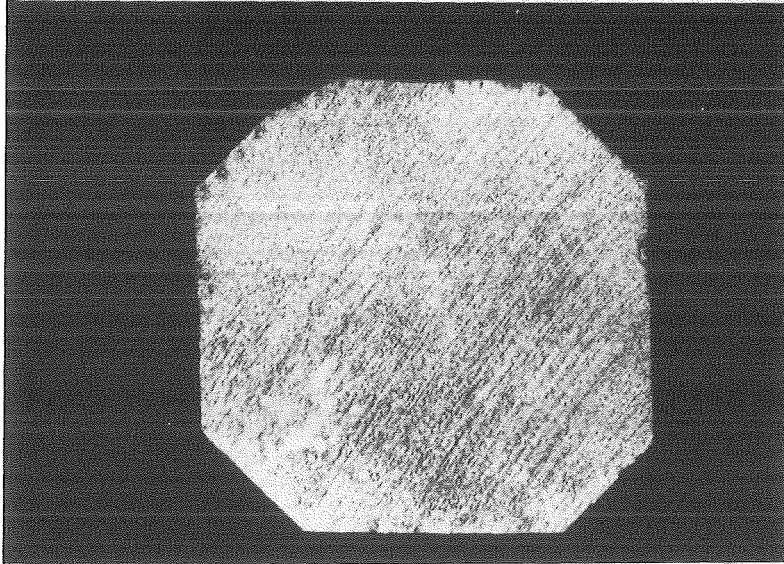
50:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl -  $5 \cdot 10^{-2}$  M  $\text{Na}_2\text{S}$ ;  $T = 90^\circ\text{C}$ ;  
 $E_I = - 0,94 \text{ V}$ ;  $E_F = + 0,85 \text{ V}$ ;  $E_C = - 0,80 \text{ V}$ ;  $dE/dt = 0,1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ ;

Starke Verfärbungen mit Lochbildung und Spaltkorrosion

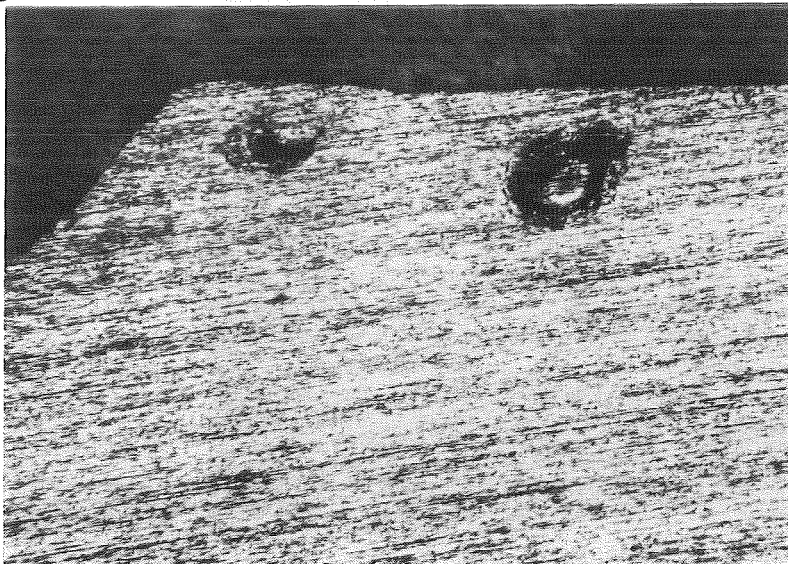


B 59



4,5:1

B 60

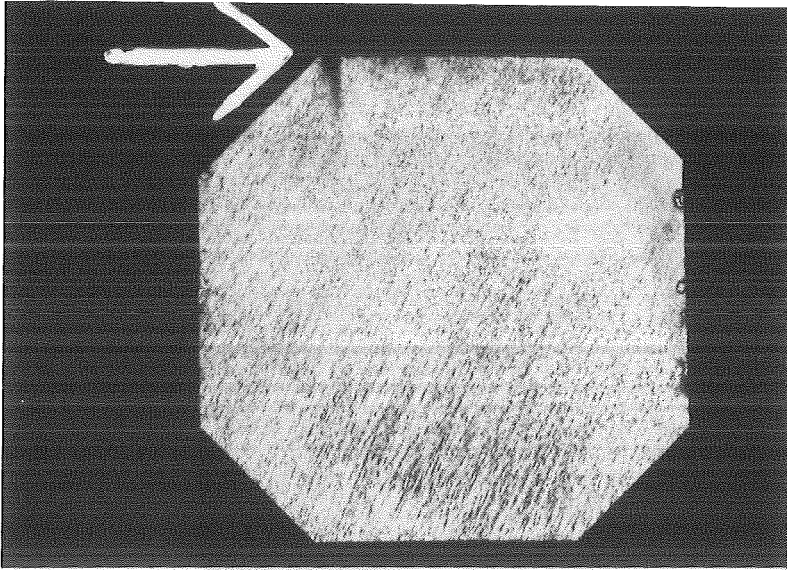


50:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl -  $5 \cdot 10^{-3}$  M Na<sub>2</sub>S; T = 90°C;  
 $E_I = - 0,84$  V;  $E_F = + 0,97$  V;  $E_C = - 0,74$  V;  $dE/dt = 0,1$  mV·sec<sup>-1</sup>;

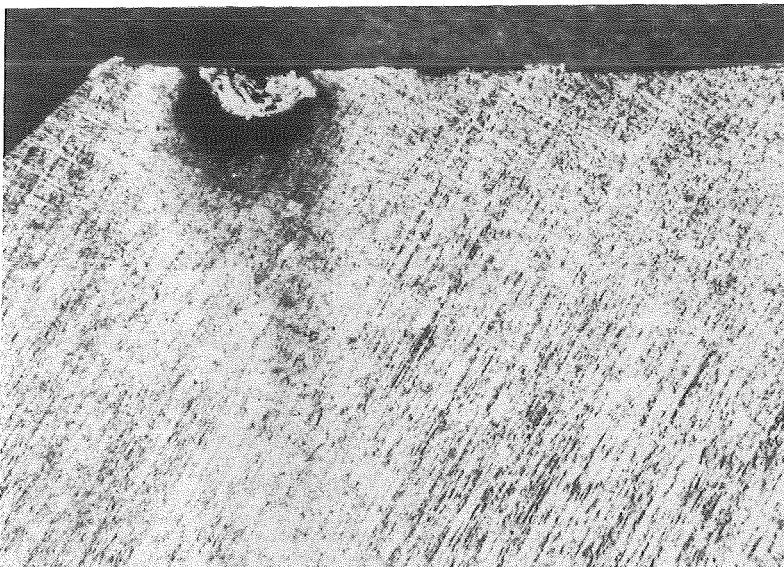
Schwache Verfärbungen; Lochkorrosion

B 61



4,5:1

B 62



50:1

Hastelloy C 4; 1 M NaCl,  $5 \cdot 10^{-4}$  M Na<sub>2</sub>S; T = 90°C;  
E<sub>I</sub> = - 0,57 V; E<sub>F</sub> = + 0,80 V; E<sub>C</sub> = - 0,298 V; dE/dt = 0,1 mV·sec<sup>-1</sup>;

Lochbildung und Spaltkorrosion