



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6168

Die Korrosion der Nickel-Basis-Legierung 625 unter hydrothermalen Bedingungen

**Einfluß der Parameter Temperatur,
Druck, pH-Wert und Anwesenheit
von Sauerstoff sowie der Anionen
Chlorid, Sulfat, Nitrat und Phosphat
auf das Korrosionsverhalten**

P. Kritzer

Institut für Technische Chemie
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

September 1998

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6168

Die Korrosion der Nickel-Basis-Legierung 625
unter hydrothermalen Bedingungen

Einfluß der Parameter Temperatur, Druck, pH-Wert und
Anwesenheit von Sauerstoff sowie der Anionen Chlorid, Sulfat, Nitrat
und Phosphat auf das Korrosionsverhalten

Peter Kritzer

Institut für Technische Chemie
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Dissertation an der Universität Heidelberg
Fakultät für Chemie

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1998

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Reaktorwerkstoffe wie Nickel-Basis-Legierungen unterliegen in sauren wässrigen Hochtemperatur-Hochdruck-Lösungen einer starken Korrosion. Solche Bedingungen liegen z.B. bei der Oxidation von organischen Schadstoffen in überkritischem Wasser (SCWO) vor. In dieser Arbeit wurde die Korrosion der Nickel-Basis-Legierung 625 (NiCr22Mo9Nb) in hydrothermalen Lösungen ($T = 25-500\text{ °C}$; $p = 24-38\text{ MPa}$) der Säuren HCl, H_2SO_4 , HNO_3 und H_3PO_4 , der Salze NaCl, NaHSO_4 und Na_2SO_4 sowie von NaOH in An- bzw. Abwesenheit von Sauerstoff untersucht. Versuchsparameter waren dabei die Konzentrationen der jeweiligen Säure bzw. des Salzes (0,05-1,0 mol/kg), die Konzentration von Sauerstoff (0-3,6 mol/kg), der pH-Wert der Lösung und die Zeit.

Es wurde gezeigt, daß die Korrosion in sauerstoffhaltigen Säuren bis ca. 250 °C vom Anion abhängig ist. Im Temperaturbereich zwischen ca. 250 und $380-450\text{ °C}$ wurde in den Säuren HCl, H_2SO_4 und HNO_3 eine transpassive Auflösung der Legierung beobachtet. Aufgrund der oxidativen Auflösung des Legierungsbestandteils Chrom als Chromat bei gleichzeitiger Instabilität fester Nickeloxide kann unter diesen Bedingungen ein Schutz der Legierung nicht erfolgen. Das Anion hat in diesem Temperaturbereich lediglich Einfluß auf die Korrosionsgeschwindigkeit. Die geringe Korrosion in H_3PO_4 -Lösung konnte mit einer Einlagerung von Phosphat in den Oxidfilm erklärt werden. Bei Temperaturen oberhalb ca. $380-450\text{ °C}$ korrelieren die Korrosionsraten mit den physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels Wasser und sinken bei Dichten unterhalb ca. 300 kg/m^3 auf geringe Werte ab. Unter diesen Bedingungen schützte eine dichte NiO Schicht die Legierung.

Lösungen von H_3PO_4 bei Temperaturen um 440 °C und Säurekonzentrationen oberhalb 0,1 mol/kg wirken äußerst korrosiv auf die untersuchte Nickel-Basis-Legierung, was mit dem Vorhandensein zweier Phasen unter diesen Bedingungen erklärt wurde. In sauerstofffreier HCl-Lösung trat nur eine geringe Korrosion auf, da die Legierung über den gesamten Temperaturbereich in ihrem passiven Zustand verbleibt. Sauerstofffreie H_2SO_4 -Lösung führte hingegen bei Temperaturen um 200 °C zu starker Korrosion hervorgerufen durch aktive Auflösung. Zu höheren Temperaturen hin erfolgte eine Passivierung der Legierung durch Cr(III)-Hydroxide.

Sauerstoffhaltige Lösungen der Salze NaCl, NaCl/NaOH sowie Na_2SO_4 sind weit weniger korrosiv als die der entsprechenden Säuren. Die transpassive Auflösung bei höheren Temperaturen wird in alkalischer NaCl-Lösung sowie in der bei hohen Temperaturen alkalisch reagierenden Na_2SO_4 -Lösung vollständig unterdrückt, da NiO in diesem pH-Bereich eine schützende Oxidschicht ausbildet.

Sauerstofffreie NaOH-Lösung zeigte über den gesamten Temperaturbereich keine Korrosion. Sauerstoffhaltige NaOH-Lösungen führten hingegen zu einer starken Freisetzung von Chromat bei überkritischen Temperaturen. Unter diesen Bedingungen bildet NaOH eine flüssige, mit überkritischem Wasser nur wenig mischbare Phase aus, in der Chrom zu löslichen Cr(VI)-Verbindungen oxidiert werden kann. Auch NiO kann in dieser Phase keinen schützenden Film bilden bzw. wird gelöst.

The Corrosion of the Nickel-Base Alloy 625 under Hydrothermal Conditions

The Influence of Temperature, Pressure, pH Value, and Presence of the Anions Chloride, Sulfate, Nitrate, and Phosphate on the Corrosion Behaviour

Abstract

Reactor materials such as nickel-base alloys are subject to a strong corrosion in acidic high-temperature, high-pressure aqueous solutions. Such conditions are present e.g. during the oxidation of organic pollutants in supercritical water (SCWO).

In this work, the corrosion of the nickel-base alloy 625 (NiCr22Mo9Nb) in hydrothermal solutions ($T = 25\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$; $p = 24\text{-}38\text{ MPa}$) of the acids HCl, H₂SO₄, HNO₃, and H₃PO₄, of the salts NaCl, NaHSO₄, and Na₂SO₄, and of NaOH was investigated. The experimental parameters were the concentrations of the acid or the salt (0.05- 1.0 mol/kg), the concentration of oxygen (0-3.6 mol/kg), the pH value of the solution, and the reaction time.

In acidic solutions, corrosion was dependent of the anion at temperatures up to about 250 °C. In the temperature range between 250 and 380-450 °C, a transpassive dissolution of the alloy occurred in HCl, H₂SO₄, and HNO₃ solutions. At these temperatures, a protective oxide film cannot be formed at the surface of the alloy due to the transformation of the alloying constituent chromium to chromate and a simultaneous instability of solid nickel oxides. The anion has only influence on the corrosion rate. The low corrosion found in H₃PO₄ solutions can be explained with an incorporation of phosphate into the oxide film. At temperatures above approx. 380-450 °C, the corrosion rates correlate with the physical properties of water and are low with water densities being below about 300 kg/m³. Under these conditions, NiO protects the alloy. Solutions of H₃PO₄ are extremely corrosive at temperatures of about 440 °C at acid concentrations above 0.1 mol/kg. To explain this behaviour, the presence of two phases under these conditions was postulated.

In oxygen-free HCl solution, only small corrosion occurred. The alloy remains in its passive state over the entire temperature range. Oxygen-free H₂SO₄ solution caused strong corrosion at temperatures around 200 °C due to active dissolution. At higher temperatures, Cr(III) hydroxides were formed and passivation of the alloy takes place.

Oxygen-containing solutions of NaCl, NaCl/NaOH, or Na₂SO₄, respectively, are far less corrosive than those of the acids. The transpassive dissolution at higher temperatures was completely suppressed in alkaline NaCl solution as well as in Na₂SO₄ solution which reacts alkaline at high temperatures. Under these conditions, NiO forms a protecting oxide film.

Oxygen-free NaOH solution did not cause corrosion over the entire temperature range. In the presence of oxygen, NaOH solutions led to a strong release of chromate at supercritical temperatures. Under these conditions, NaOH forms a liquid phase immiscible with supercritical water. In this phase, chromium was oxidized to soluble Cr(VI) compounds and NiO cannot form a protecting film.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung	2
3 Allgemeine Grundlagen	3
3.1 Das Lösungsmittel Wasser und seine Anwendungen	3
3.1.1 <i>Physikalische Eigenschaften von Wasser</i>	3
3.1.2 <i>Dissoziation von HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, NaCl und NaOH in Wasser</i>	5
3.1.3 <i>Anwendungen von überkritischem Wasser</i>	7
3.2 Korrosion	10
3.2.1 <i>Allgemeine Definition</i>	10
3.2.2 <i>Elektrochemische Auflösung – Die Begriffe Immun – Aktiv – Passiv – Transpassiv</i>	10
3.2.3 <i>Chemische Auflösung</i>	13
3.2.4 <i>Das elektrochemische Verhalten von Nickel</i>	14
3.2.5 <i>Das elektrochemische Verhalten von Chrom</i>	15
3.2.6 <i>Das elektrochemische Verhalten von Molybdän</i>	17
3.2.7 <i>Das elektrochemische Verhalten von Niob</i>	19
3.2.8 <i>Arten der Korrosion</i>	20
3.2.8.1 <i>Lochfraß-Korrosion</i>	20
3.2.8.2 <i>Interkristalline Korrosion</i>	22
3.2.8.3 <i>Spannungsriß-Korrosion</i>	24
3.2.8.4 <i>Korrosion in Hochtemperatur-Lösungen</i>	26
3.2.8.5 <i>Hochtemperatur-Korrosion</i>	28
3.2.8.6 <i>Korrosion in SCWO-Prozessen</i>	29
3.3 Die Werkstoffgruppe der Nickel-Basis-Legierungen	31
3.3.1 <i>Allgemeines</i>	31
3.3.2 <i>Die Legierung 625</i>	32
4 Experimenteller Aufbau	34
4.1 Probenmaterial	34
4.2 Versuche mit rohrförmigen Proben	34
4.3 Versuche mit Couponproben	38
4.4 Aufarbeitung der korrodierten Proben	39
4.5 Untersuchung der Korrosionsprodukte	40
5 Ergebnisse	44
5.1 Korrosionsexperimente in chloridhaltigen Medien	44
5.1.1 <i>Sauerstoffhaltige HCl-Lösungen</i>	44
5.1.2 <i>Sauerstoffhaltige NaCl-Lösung</i>	53
5.1.3 <i>Sauerstoffhaltige, alkalische NaCl-Lösung</i>	55

5.1.4 Sauerstofffreie HCl-Lösung	56
5.2 Korrosionsexperimente in sulfathaltigen Lösungen	57
5.2.1 Sauerstoffhaltige H ₂ SO ₄ -Lösungen	57
5.2.2 Sauerstoffhaltige NaHSO ₄ -Lösung	62
5.2.3 Sauerstoffhaltige Na ₂ SO ₄ -Lösung	63
5.2.4 Sauerstofffreie H ₂ SO ₄ -Lösung	63
5.3 Korrosionsexperiment in nitrathaltiger Lösung	65
5.4 Korrosionsexperimente in phosphathaltigen Lösungen	66
5.5 Korrosionsexperiment in sauerstoffhaltigem Wasser	69
5.6 Korrosion in NaOH-Lösungen	70
5.7 Korrosionsexperimente mit Coupons	71
5.7.1 Legierung 625	72
5.7.2 Chrom	78
5.7.3 Niob	79
6 Diskussion	81
6.1 Korrosionsexperimente in chloridhaltigen Medien	81
6.1.1 Sauerstoffhaltige HCl-Lösungen	81
6.1.2 Sauerstoffhaltige NaCl-Lösung	104
6.1.3 Sauerstoffhaltige, alkalische NaCl-Lösung	106
6.1.4 Sauerstofffreie HCl-Lösung	106
6.2 Korrosionsexperimente in sulfathaltigen Lösungen	108
6.2.1 Sauerstoffhaltige H ₂ SO ₄ -Lösungen	108
6.2.2 Sauerstoffhaltige NaHSO ₄ -Lösung	113
6.2.3 Sauerstoffhaltige Na ₂ SO ₄ -Lösung	113
6.2.4 Sauerstofffreie H ₂ SO ₄ -Lösung	114
6.3 Korrosionsexperiment in nitrathaltiger Lösung	117
6.4 Korrosionsexperimente in phosphathaltigen Lösungen	119
6.5 Korrosionsexperiment in sauerstoffhaltigem Wasser	124
6.6 Korrosionsexperimente in NaOH-Lösungen	125
6.7 Vergleich der Korrosion in den verschiedenen Medien	126
7 Bewertung und Zusammenfassung	133
8 Literatur	137
9 Anhang	168
9.1 Literaturdaten über die Dissoziation anorganischer Spezies in Hochtemperatur-Wasser	168
9.2 Experimentelle Parameter	171
9.3 Metallkonzentrationen in den abfließenden Lösungen	173
9.4 Spektren	175

1 Einleitung

In den vergangenen zwei Jahrzehnten wurde Hochtemperatur- und überkritisches Wasser ein zunehmend interessanteres Medium für chemische Reaktionen, Extraktionen und besonders für die Oxidation organischer Schadstoffe. Mit der Zahl der Anwendungen stieg einerseits der Bedarf an Reaktormaterialien, die den zum Teil extremen Bedingungen widerstehen können, andererseits besteht jedoch eine große Lücke sowohl in experimentellen Untersuchungen als auch im Verständnis der Korrosion, die unter diesen Bedingungen auftritt.

Nickel-Basis-Legierungen werden häufig als Reaktormaterialien für solche Applikationen eingesetzt, da sie verfahrenstechnisch einfach zu handhaben sind. Diese Materialien besitzen sowohl eine für den Einsatz als Hochdruckreaktoren hinreichend hohe mechanische Festigkeit, als auch eine gute Korrosionsresistenz.

Im Verfahren der Totaloxidation organischer Verbindungen in überkritischem Wasser (Supercritical Water Oxidation; SCWO) werden Organika – meist Schadstoffe – zusammen mit Sauerstoff in Wasser eingebracht [Mod82]. Die unter Normalbedingungen vorliegende Mehrphasigkeit verschwindet beim Überschreiten des kritischen Punktes des Wassers ($T_k = 374\text{ °C}$; $p_k = 22\text{ MPa}$). In dem resultierenden einphasigen System findet ein rascher und quantitativer Umsatz der organischen Substanzen zu Kohlendioxid und Wasser statt. In Anwesenheit von Heteroatomen wie Chlor, Schwefel oder Phosphor bilden sich darüber hinaus die Mineralsäuren HCl, H_2SO_4 oder H_3PO_4 . Diese sind in den oxidierenden Medien für die Reaktormaterialien äußerst korrosiv.

H.R. Copson und G. Economy suchten im Jahre 1968 nach einem beschleunigten Korrosionstest für Nickel-Basis-Legierungen, mit dem sie die bis dahin üblichen Untersuchungsmethoden in wesentlich kürzerer Zeit simulieren konnten. Ihre Wahl fiel auf einen Korrosionstest, bei dem der Werkstoff in Wasser bei einer Temperatur von 316 °C in Anwesenheit von 10^{-4} mol/kg Schwefelsäure und Sauerstoff im ppm-Bereich korrodiert wurde [Cop68]. Bei Betrachtung typischer SCWO-Bedingungen, bei denen Säuren in Konzentrationen bis $0,1\text{ mol/kg}$ und Sauerstoff im mol/kg -Bereich vorliegen können, mutet das, was Copson u. Economy ihren vergleichsweise „harmlosen“ und dennoch hochkorrosiven Experimenten zur Entschuldigung mitgaben,

„Such conditions certainly can be considered an overtest,
for they would not be expected to exist to the same degree
under normal operating conditions in pressurized water systems“,

geradezu als Abschreckung für die Anwendung solcher Materialien in SCWO-Systemen an.

2 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Korrosion einer typischen Nickel-Basis-Legierung in hydrothermalen wässrigen Lösungen. Durch Variation der Parameter Temperatur, Dichte des Mediums und pH-Wert sollten deren Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffs untersucht werden. Des weiteren sollten die Korrosionsmechanismen in sauerstoffhaltigen Lösungen der Säuren HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ und HNO₃, der Salze NaCl, NaHSO₄ und Na₂SO₄, sowie von NaOH aufgeklärt werden. Außerdem wurden Experimente durchgeführt, die die Korrosionsmechanismen in Lösungen von HCl, H₂SO₄ und NaOH in Abwesenheit von Sauerstoff klären sollten.

Anhand der Ergebnisse sollten die Bedingungen gefunden werden, für die die Nickel-Basis-Legierung 625 bei SCWO-Applikationen und anderen Anwendungen in Hochtemperatur-Wasser eine akzeptable Korrosionsresistenz zeigt.

3 Allgemeine Grundlagen

3.1 Das Lösungsmittel Wasser und seine Anwendungen

3.1.1 Physikalische Eigenschaften von Wasser

Wasser ist bei Raumtemperatur eine farblose Flüssigkeit. Das Wassermolekül besitzt eine C_{2v} -Symmetrie, wobei die beiden Wasserstoffatome und das zentrale Sauerstoffatom einen Winkel von $104,3^\circ$ einschließen. Die unterschiedlichen Elektronegativitäten von Sauerstoff (3,5) und Wasserstoff (2,2) haben einen stark polaren Charakter der 96 pm langen Bindung zur Folge, was sich im hohen Dipolmoment des Wassers ($1,85 \text{ D} = 6,14 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$) widerspiegelt. In der flüssigen Phase sind Wassermoleküle durch Wasserstoff-Brückenbindungen mit im Durchschnitt 4,4 benachbarten Molekülen im Bereich der Nahordnung (bis 284 pm) verbunden. Die durchschnittliche Brückenbindungsenergie beträgt dabei ca. 20 kJ/mol. Demzufolge besitzt Wasser für seine Molekülmasse außerordentlich hohe Schmelz- und Siedepunkte (0 bzw. 100°C), hohe Schmelz- und Verdampfungsenthalpien (6,0 bzw. 40,7 kJ/mol) sowie eine hohe Oberflächenspannung ($0,073 \text{ N/m}$) und Viskosität ($0,0010 \text{ N s m}^{-2}$ bei 20°C). Unter Normalbedingungen besitzt Wasser ein hohes Lösungsvermögen für Salze und polare Substanzen, wohingegen sich unpolare Stoffe wie organische Lösungsmittel oder Gase nur in sehr geringem Umfang in Wasser lösen und zweiphasige Systeme bilden.

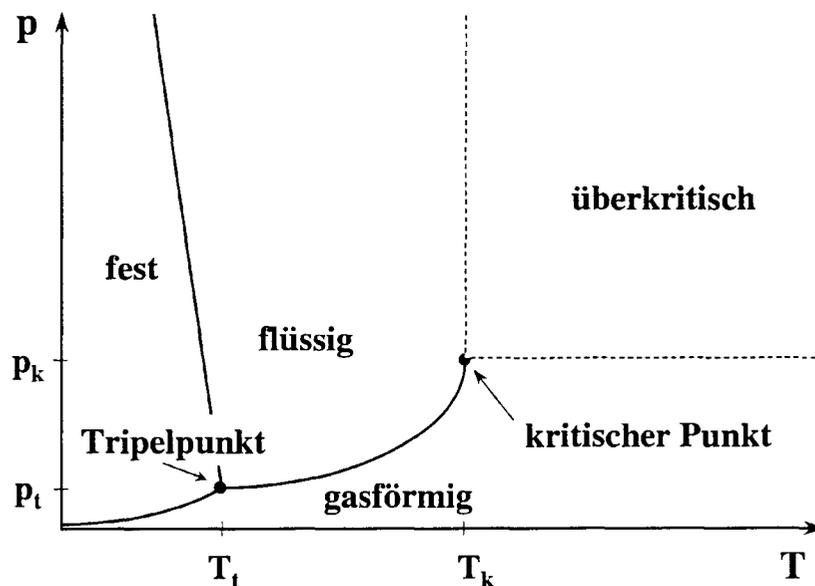


Abb. 3.1: Schematisches Phasendiagramm von Wasser. Lage des Tripelpunktes bei $0,61 \text{ kPa}$ und $0,01^\circ\text{C}$; Lage des kritischen Punktes bei $22,05 \text{ MPa}$ und $374,0^\circ\text{C}$

Das Phasendiagramm für reines Wasser ist schematisch in Abb. 3.1 dargestellt. Die Phasengrenze flüssig-gasförmig beginnt im Tripelpunkt und endet im kritischen Punkt. Die Übergangstemperatur zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase (Sieden) steigt dabei mit steigendem Druck. Dabei sinkt die jeweilige Verdampfungsenthalpie und die flüssige und gasförmige Phase werden sich mit Annäherung an den kritischen Punkt immer ähnlicher. Oberhalb des kritischen Punkts – dieser liegt für Wasser bei 374,0 °C und 22,05 MPa – ist keine Unterscheidung zwischen den Phasen mehr möglich; das als "Fluid" bezeichnete System ist einphasig. Mit der Temperatur ändern sich die physikalischen Eigenschaften von Wasser zum Teil drastisch. Im Vergleich zu den Werten bei Normalbedingungen sind Dichte [Fra84a], statische Dielektrizitätskonstante [Uem80; Fra90] und Ionenprodukt [Mar81] in überkritischem Wasser gering (vgl. Abb. 3.2) und die Stärke der Wasserstoff-Brücken geht deutlich zurück (z.B. bei 500 °C und 25 MPa auf ca. 10% der Raumtemperatur-Werte [Hof97; Iku98]). Die Abnahme der dynamischen Viskosität [Fra61; Fra84a] und die Zunahme der Eigendiffusion [Lam81] führen zu einem schnellen Stofftransport und -austausch im Medium überkritisches Wasser.

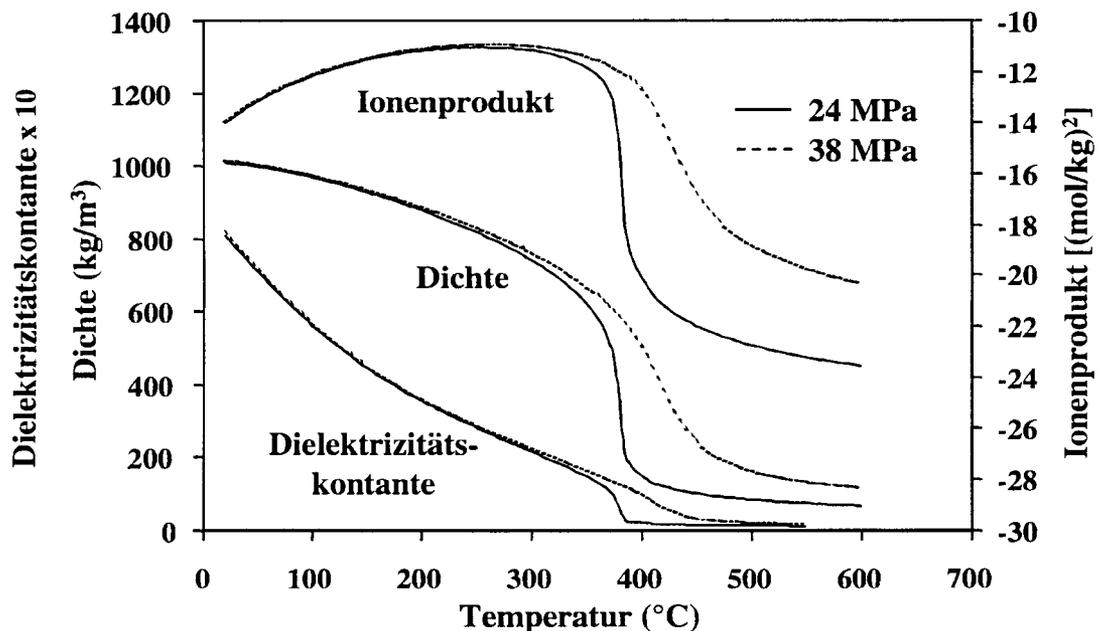


Abb. 3.2: Physikalische Eigenschaften von Wasser bei Drücken von 24 und 38 MPa. Werte nach ASME Steam Tables [Asm92]. Der Anstieg des Ionenproduktes bei mäßig hohen Temperaturen kann mit der Endothermie der H_2O -Dissoziation erklärt werden.

Demzufolge unterscheiden sich die Lösungseigenschaften von überkritischem Wasser erheblich von denen von Wasser bei Raumtemperatur:

- Die Löslichkeit von unpolaren oder schwach polaren organischen Verbindungen steigt stark an; die meisten organischen Substanzen sind mit überkritischem Wasser vollständig mischbar [Con66; Alw67; Joc78; DeL83; Kon84; Tes97].

- Die Löslichkeit von unpolaren Gasen wie Sauerstoff und Wasserstoff steigt oberhalb von etwa 100 °C ebenfalls mit steigender Temperatur und steigendem Druck [Pra52; Zos54; Rey70; Bar71; Cra80]. Oberhalb des kritischen Punktes liegt eine vollständige Mischbarkeit vor [Sew81b; Jap85; Fra87].
- Die Löslichkeit von Salzen hingegen ist in überkritischem Wasser gering (in der Regel unterhalb 100 ppm); Salze fallen demnach aus [Cop53; Jas52; Mar64; Luk75; Mar76; Oel88; Bis89; Arm93; Oel93; Arm94; Ho94; Cui95; Bal96a; Tes97; Sve97].
- Die Dissoziationen von Säuren und Basen wie HCl oder NaOH nehmen in überkritischem Wasser vernachlässigbar kleine Werte an (vgl. Anhang und [Mes88]). Undissoziierte HCl bildet mit überkritischem Wasser eine einphasige Mischung [Bac77], während die bei den hohen Temperaturen flüssige NaOH ($T_s = 318$ °C) mit SC-Wasser ein zweiphasiges System darstellt [Luk75; Ho96].

Die oben gemachten Aussagen gelten streng nur für überkritisches Wasser geringer Dichte ($\rho < \sim 200$ kg/m³). Bei konstanter überkritischer Temperatur (z.B. 500 °C) steigen mit steigendem Druck sowohl Dichte, Dielektrizitätskonstante als auch konsequenterweise die Löslichkeit ionischer Substanzen wieder an. So ist überkritisches Wasser hoher Dichten ($> \sim 100$ MPa) verantwortlich für geochemische Lösungsvorgänge von Mineralien und Erzen [Bar79; Sew81b; Sve97].

3.1.2 Dissoziation von HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, NaCl und NaOH in Wasser

Die Dissoziationskonstanten von HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, NaCl und NaOH in Wasser bei Temperaturen bis 500 °C sind in Abb. 3.3 dargestellt. HCl, H₂SO₄ und HNO₃ sind bei Raumtemperatur starke Säuren, die in Wasser nahezu vollständig dissoziiert vorliegen. Mit steigender Temperatur geht die Dissoziation dieser Säuren jedoch stark zurück und bei überkritischen Bedingungen liegen die Säuren in Wasser undissoziiert vor. Ein im Prinzip analoges Verhalten zeigt H₃PO₄; deren Säurestärken sind allerdings schon bei Raumtemperatur gering, so daß zu höheren Temperaturen hin kein wesentlicher Abfall mehr erkennbar ist. Die Dissoziationskonstanten von NaCl und NaOH weisen einen ähnlichen Verlauf auf wie die der Säuren.

Für alle Substanzen gilt, daß ein höherer Druck (höhere Dichte) bei gleicher Temperatur die Dissoziation begünstigt, wohingegen eine höhere Temperatur (geringere Dichte) bei gleichem Druck zu einer Abnahme der Dissoziation führt.

Die Dissoziationen der verschiedenen Spezies bei Temperaturen oberhalb 100 °C wurden von verschiedenen Autoren gemessen bzw. berechnet. Eine Aufstellung hierüber geben die Ta-

bellen A1 bis A6 im Anhang. Darüber hinaus wurden über diese Thematik einige Übersichtsartikel publiziert [Hel69, Che94; Sve97; Sho97].

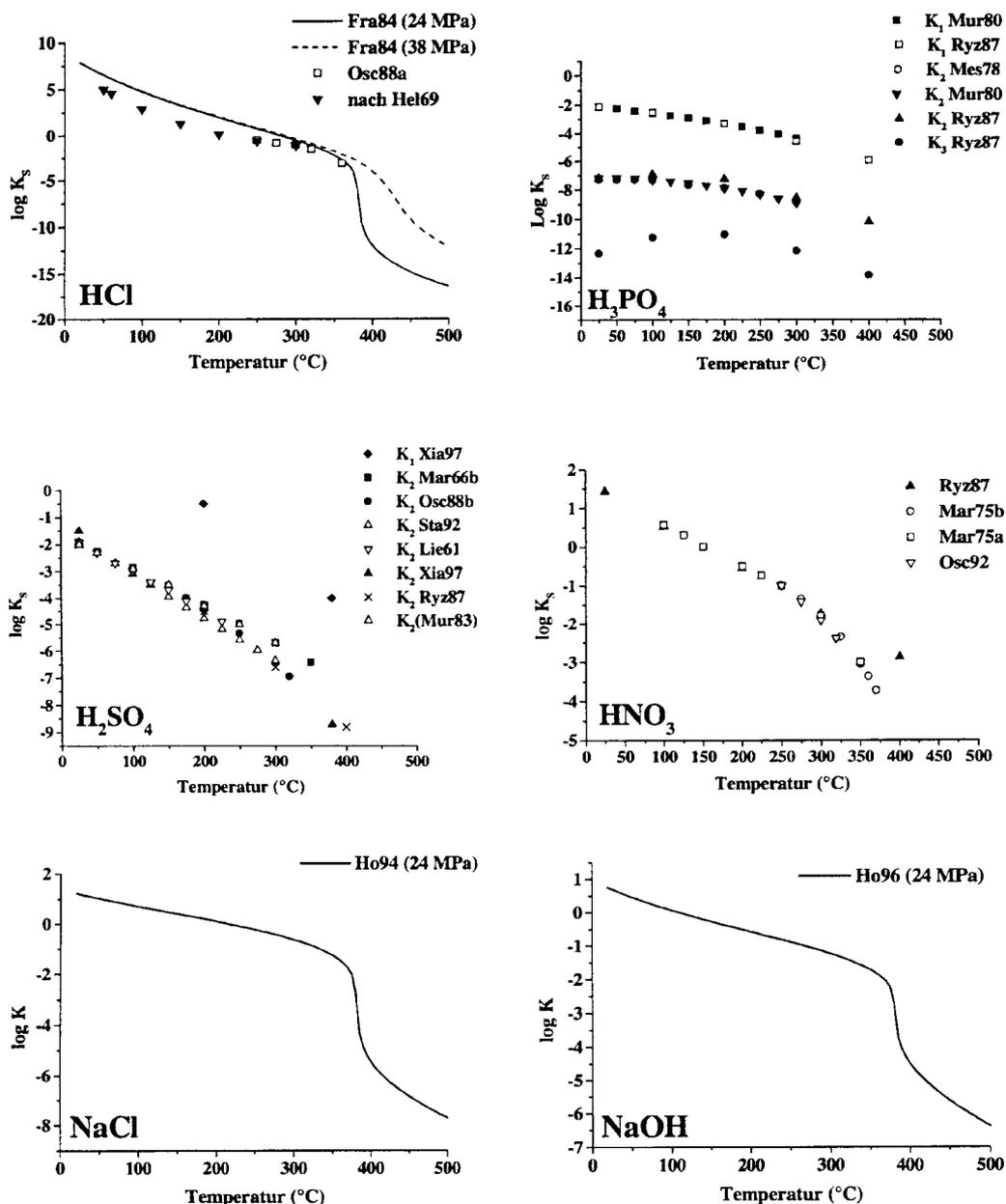


Abb. 3.3: Dissociationskonstanten der Säuren HCl, H₂SO₄, HNO₃ und H₃PO₄, sowie von NaCl und NaOH in Wasser. Wenn nicht anders indiziert, entsprechen die Drücke den Sättigungsdrücken bei den jeweiligen Temperaturen. Die Daten von Ryzhenko u. Bryzgalin [Ryz87] gelten für einen Druck von 50 MPa.

Die geringen Konzentrationen an Salzen und Säuren in den durchgeführten Versuchen der vorliegenden Arbeit bewirken nur eine geringe Änderung sowohl der Lage des kritischen

Punktes als auch der Dichte der Mischung im Vergleich zu der von reinem Wasser [Haa70; Mar74]. So liegt die kritische Temperatur von 0,2 molaren Lösungen von HCl, H₂SO₄ bzw. H₃PO₄ bei 375, 385 bzw. 382 °C [Mar74]. Die Angaben von Dichten beziehen sich daher im folgenden der Einfachheit halber auf die Dichten von reinem Wasser.

3.1.3 Anwendungen von überkritischem Wasser

Übersicht über die Einsatzgebiete von überkritischem Wasser

In den letzten Jahren nahm der Einsatz von überkritischem Wasser als chemisches Reaktionsmedium stark zu. Dabei wurden sowohl von den oben angeführten, stark veränderten Eigenschaften von überkritischem Wasser Gebrauch gemacht als auch von der Möglichkeit, durch Änderung der Parameter Druck oder Temperatur ein Lösungsmittel „gewünschter“ Polarität zu erhalten. So wurde überkritisches Wasser für die Abtrennung von Salzen aus radioaktiven Abfällen [Smi97], für Kohle-Cracking und -Extraktion [Ker89; Sha91a], für die Extraktion von organischen Substanzen und Schadstoffen aus Böden [Haw94], für die Keramik- und Hydrothermalsynthese [Tan83; Rab85; Mat89] und als Lösungsmittel für überkritische Reaktionen wie Oxidationen, Pyrolysen und Hydratisierungen [Tow88; Sha91a; Sav95; Kru96] eingesetzt. Daneben findet überkritisches Wasser als Medium für die Totaloxidation von organischen Schadstoffen (SCWO) Verwendung, auf die im folgenden näher eingegangen wird.

Totaloxidation in überkritischem Wasser (SCWO)

1975 beobachteten Amin et al. eine hohe Umsatzrate bei der Oxidation organischer Verbindungen in überkritischem Wasser, während dieser Umsatz bei unterkritischen Bedingungen vergleichsweise langsam erfolgte [Ami75; Mod78]. Die Anfang der Achtziger Jahre von Modell [Mod82] vorgestellte Oxidation von Schadstoffen in überkritischem Wasser (Supercritical Water Oxidation; **SCWO**) bildet die konsequente Weiterentwicklung der sogenannten Naßoxidation (Wet Air Oxidation; **WAO**), die bei Temperaturen bis ca. 320 °C und Drücken bis ca. 20 MPa durchgeführt wird [Zim50; Mis95]. Aus Abb. 3.4 sind die typischen Temperatur- und Druckparameter beider Verfahren sowie die der herkömmlichen Verbrennung ersichtlich. Der Prozeß der SCWO-Technik ist schematisch in Abb. 3.5 dargestellt. SCWO macht sich die o.g. vollkommenen Löslichkeiten von organischen Verbindungen und Oxidationsmittel in überkritischem Wasser zunutze. Die Oxidation erfolgt in einem einphasigen System und aufgrund der günstigen Stofftransporteigenschaften mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten und Reaktionszeiten, die meist unter einer Minute liegen. Typische Prozeßpara-

meter sind Temperaturen zwischen 500 und 600 °C und Drücke zwischen 25 und 30 MPa. Die Reaktionstemperaturen liegen damit weit unter denen der herkömmlichen Müllverbrennung; trotzdem betragen die Abbauraten der organischen Schadstoffe i.d.R. nahe 100% [Sha91b; Bar92; Glo95; Ble97]. In neuerer Zeit wurden zudem Versuche der katalytischen Oxidation unternommen, um durch SCWO nur langsam abbaubare Substanzen wie z.B. Pyridin schneller oxidieren zu können [Aki96; Din96; Abr97].

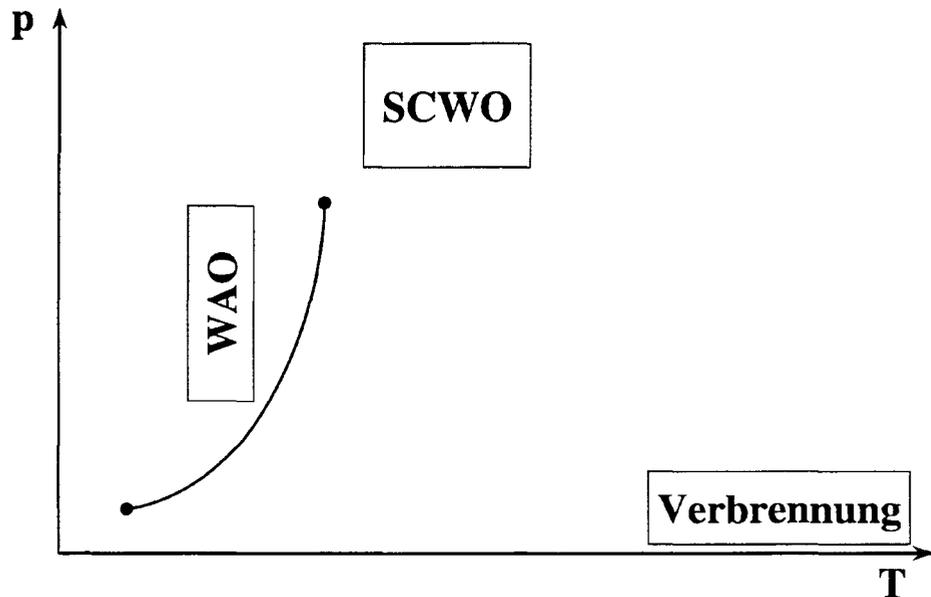


Abb. 3.4: Temperatur- und Druckbedingungen von Naßoxidation (Wet Air Oxidation WAO), Oxidation in überkritischem Wasser (Supercritical Water Oxidation SCWO) und herkömmlicher Verbrennung

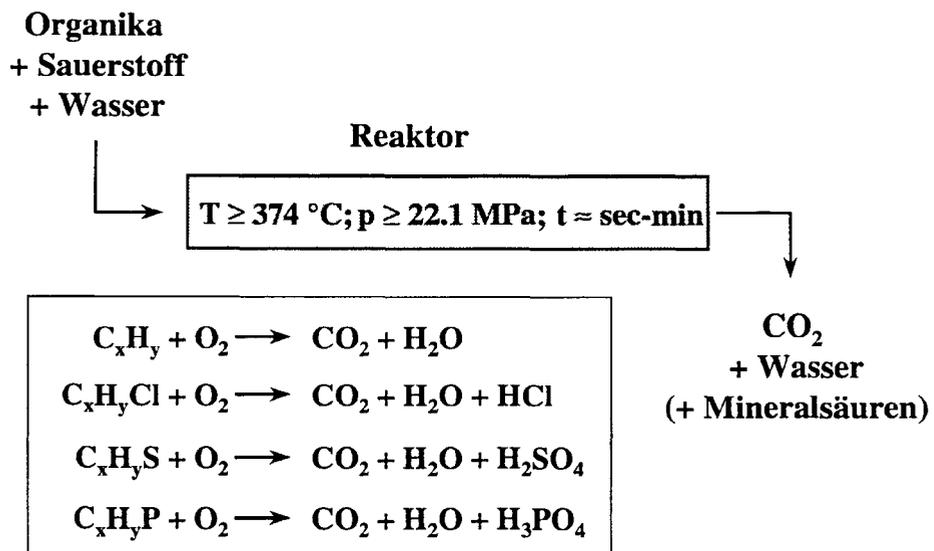


Abb. 3.5: Prinzip des SCWO-Prozesses. In der Technik werden statt reinem Sauerstoff auch Luft, Wasserstoffperoxid oder Nitrat als Oxidationsmittel eingesetzt

Bei der Oxidation von COH-haltigen Organika entstehen als Reaktionsprodukte ausschließlich CO₂ und Wasser. Beim Vorhandensein der Heteroatome Cl, S oder P in der organischen Struktur werden darüber hinaus auch die entsprechenden Mineralsäuren HCl, H₂SO₄ bzw. H₃PO₄ gebildet. Der in organischen Verbindungen enthaltene Stickstoff wird zum Großteil zu N₂ und in untergeordnetem Maße zu N₂O umgewandelt. Aminogruppen werden dabei oxidiert, wohingegen Nitrogruppen selbst als Oxidationsmittel wirken [Kil92; Lua97]. Eine Bildung weiterer Stickoxide findet aufgrund der im Vergleich zu drucklosen Verbrennungsreaktionen niedrigen Reaktionstemperaturen nicht statt.

Bei den typischen SCWO-Temperaturen wird eine vollständige Zerstörung von Dioxinen und keine Neubildung aus deren Precursor-Substanzen beobachtet [vgl. Diskussion Tho91 und Swa92].

SCWO kann prinzipiell mit allen Abwässern, die einen Anteil an organischer Matrix bis etwa 20% besitzen, betrieben werden. Eine Auswahl typischer Schadstoff-Ströme, die mit SCWO behandelt werden können, ist aus folgender Aufstellung zu entnehmen:

- Hausmüll und Klärschlämme [Got97a; Got97b]
- Abwässer aus Papierfabriken [Coo97]
- Abfälle aus der pharmazeutischen Industrie [Joh88]
- Sondermüll und Problemstoffe wie Dioxine und andere polychlorierte Organika [Tho91; Swa92; Tes93; Li94; Glo95; Hat97; Hir97; Sak97; Suz97; Lin98]
- Entsorgung von militärischen Substanzen wie Giftgasen [Dow93; Sha98]. Ross et al. geben in diesem Zusammenhang die zu entsorgende Menge an solchen chemischen Kampfstoffen allein in den Beständen der US-Armee mit 31.000 Tonnen an [Ros97]
- Sprengstoffe wie Di- und Trinitrotoluol [Har93; Li93]
- Müll in geplanten Raumfahrtstationen [Tak89]
- Müll auf Schiffen [Ric94; Sha98]
- Volumenreduktion radioaktiver Abfälle durch Oxidation organischer Bestandteile wie Tributylphosphat und Dodekan [Jou97]

Die Nachteile von SCWO ergeben sich ebenfalls aus den verfahrenstypischen Bedingungen:

- Salze, die in überkritischem Wasser unlöslich sind, verstopfen die Reaktoren. Besondere Probleme verursachen dabei die feinkörnigen, Salzniederschläge, die sich bei der schlagartigen Ausfällung bilden, wenn eine Salzlösung mit unterkritischen Temperaturen auf überkritische Temperaturen erhitzt wird. Armellini u. Tester sprechen in diesem Zusammenhang von einer "shock precipitation" [Arm91; Arm93; Arm94]. Dieses Problem kann verfahrenstechnisch durch geeignete Reaktor-Konzepte gelöst werden. Eine Aufstellung möglicher Reaktoren ist bei Schacht zu finden [Sch98].

- In Anwesenheit von Heteroatomen wie Chlorid, Sulfat oder Phosphat führen die als Nebenprodukte entstehenden Säuren HCl, H₂SO₄ und H₃PO₄ – vor allem in Anwesenheit von Oxidationsmitteln – zu starker Korrosion der eingesetzten Reaktormaterialien. Das Korrosionsproblem des SCWO-Verfahrens ist Thema dieser Arbeit.

3.2 Korrosion

3.2.1 Allgemeine Definition

Korrosion ist laut DIN 50 900 (DIN82) die "Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine meßbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt [...]. In den meisten Fällen ist diese Reaktion elektrochemischer Natur, in einigen Fällen kann sie jedoch auch chemischer [...] Natur sein".

3.2.2 Elektrochemische Auflösung - Die Begriffe Immun - Aktiv - Passiv - Transpassiv

Ein Metall ist gegenüber einer oxidierenden Lösung **immun**, wenn das Oxidationspotential der Lösung unter dem Potential liegt, das für eine Oxidation des Metalls notwendig ist. Das Metall liegt ausschließlich in der Oxidationsstufe 0 vor; die Bildung oxidischer Deckschichten erfolgt nicht.

Bei höheren Potentialen ist eine Oxidation und damit eine elektrochemische Auflösung des Metalls möglich. Das Metall geht dabei unter Bildung löslicher Aquokomplexe in Lösung. Als Reduktionsreaktionen können dabei in wässriger Lösung folgende Reaktionen ablaufen:

- Reduktion von Wasser unter Bildung von Wasserstoff. Diese Reaktion ist in sauren Medien begünstigt; das elektrochemische Potential kann nach der Nernst'schen Gleichung bestimmt werden als $E = 0,059 \cdot pH$ [V].
- Ist Sauerstoff in der Lösung vorhanden, ist alternativ dessen Reduktion unter Bildung von Hydroxidionen möglich. Diese Reaktion läuft bevorzugt bei hohen pH-Werten und hohen Konzentrationen an gelöstem Sauerstoff in der Lösung ab.
- In Anwesenheit von reduzierbaren Anionen wie Nitrat oder Sulfat kann darüber hinaus deren Reduktion erfolgen.

"Unedle" Metalle reagieren in der Regel mit Säure unter Bildung von Metallionen und Wasserstoff. Die resultierende Auflösungsstromdichte – ein Maß für die Menge der in Lösung gehenden Metallionen – ist hoch. Das Metall befindet sich in seinem **aktiven Bereich**. Bei Anlegen eines höheren äußeren Potentials kann die Auflösungsstromdichte um Größenord-

nungen absinken. Grund hierfür ist die Bildung eines undurchlässigen, isolierenden Oxidfilms, der das darunterliegende Metall schützt. Schönbein, der Entdecker dieses Phänomens, nannte das Metall **passiv** [Sch1836]. In der Tat findet in diesem Bereich – trotz einer thermodynamisch begünstigten Auflösung – keine Reaktion statt und das an sich unedle Metall verhält sich wie ein Metall, das in der elektrochemischen Spannungsreihe bei viel positiveren Werten zu finden ist. Monnartz beschrieb 1911 als erster den passivierenden Einfluß von Chrom bei Eisen-Chrom-Legierungen, wofür allerdings eine Mindestkonzentration an Chrom notwendig ist [Mon11]. Das Phänomen der Passivität wurde dabei lange technisch ausgenutzt, bevor seine Ursache erklärt werden konnte. Uhlig schreibt in diesem Zusammenhang [Uhl77]:

"Like electricity, the phenomenon of passivity was widely applied to useful purposes long before the underlying nature of the phenomenon was fully or even adequately understood."

Die Idee eines gebildeten Oxidfilms auf der Metalloberfläche geht auf Michael Faraday zurück, doch bestanden noch Anfang des 20. Jahrhunderts ernsthafte Zweifel an dieser Theorie und es wurden alternativ "modifizierte Metallstrukturen" auf der Oberfläche für die Passivität verantwortlich gemacht [Uhl77]. Nachfolgende Untersuchungen ergaben, daß schützende Passivfilme entweder Isolatoren oder Halbleiter sind [Sat82; Str88].

Bei höheren elektrochemischen Potentialen kann ein plötzlich einsetzender Anstieg der Stromdichte beobachtet werden. Dieses **transpassive Potential** kann durch verschiedene Reaktionen ausgelöst werden:

- Bildung eines Oxides höherer Oxidationszahl, das löslich ist und abgetragen werden kann [z.B. Ble86]. Dies ist der Fall bei Chrom, dessen schützender Cr(III)-Oxidfilm zu löslichem Chromat oxidiert wird. Die Oxidationsstufe der in Lösung gehenden Ionen ist in diesem Falle höher als die der Oxide im transpassiven Film.
- Umwandlung des schützenden in ein zwar nichtlösliches Oxid, das aber das darunter liegende Metall nicht mehr schützen kann, und eine oxidative Auflösung des Metalls zur Folge hat. In diesem Falle kann die Wertigkeit der in Lösung gehenden Metallionen kleiner sein als die der höchsten Oxidationsstufe im Oxidfilm. Beispiele für Metalle, die dieses Verhalten zeigen sind Nickel und Eisen [z.B. Lan77]. Bei beiden Metallen bilden sich im transpassiven Bereich Oxide der Oxidationsstufe III. Diese führen zu einer Änderung der elektrischen Eigenschaften des ehemals isolierenden Oxidfilms. Der Oxidfilm wird ionenleitend und ein Transfer von Metallionen vom Metall durch den Film an die Lösungsgrenzschicht ist möglich. Die Wertigkeit dieser Ionen ist in beiden Fällen II.
- Alternativ zur Metalloxidation kann bei stark positiven Potentialen Sauerstoff-Freisetzung durch Oxidation von Wasser erfolgen. Diese Konkurrenzreaktion ist bei

halbleitenden Oxidfilmen in der Regel der Metallauflösung untergeordnet [Hoa77; Lan77].

Die hohen Geschwindigkeiten der transpassiven Auflösung können zu einer Übersättigung an Korrosionsprodukten an der Oberfläche führen und ein Ausfallen von Metallsalzen zur Folge haben [Lan77; Dat80; Cor96]. Daraus resultiert ein starker Abfall des elektrochemischen Potentials über den sehr dünnen Salzfilm hinweg, was zu einer gleichmäßigen Auflösung der Metalloberfläche führt. Dieses Phänomen findet beim Elektropolieren von Metallen technische Anwendung [Hoa50; Dat73; Dat80; Ala82; Pon87; Sin95; Cor96]. Die Auflösung ist in diesem Fall abhängig von der Auflösungsgeschwindigkeit der Salze bzw. deren Abtransport in die Lösung; d.h. die Reaktion ist diffusionskontrolliert. Die Auflösungsgeschwindigkeit selbst kann in diesem offenen Gleichgewicht in erster Näherung mit der Löslichkeit der entsprechenden Salze gleichgesetzt werden [Gal77].

Die gemessenen transpassiven Potentiale können erheblich höher sein als die der reinen Oxidationsreaktionen, da sowohl für den Ionentransfer als auch für die Oxidation nichtleitender Oxide Überspannungseffekte auftreten können. So liegen die Potentialwerte für die Oxidation von Cr(III)Oxid zu Chromat bei einem pH-Wert von 7 bei +0,7 V. Für die transpassive Auflösung von metallischem Chrom bzw. chromhaltigen Legierungen werden unter vergleichbaren Bedingungen hingegen Potentiale bis zu +0,9 V gemessen [Heu77; Ram85; Pon87; Abd95; Voi95].

Die elektrochemischen Potentiale sind meist abhängig vom pH-Wert der Lösung. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, Potential-pH-Diagramme für Metalle zu erstellen. Solche Diagramme werden nach ihrem Erstautor Marcel Pourbaix als "Pourbaix-Diagramme" bezeichnet. Aus ihnen kann die thermodynamisch bevorzugte Verbindung bei der jeweiligen Potential-pH-Kombination entnommen werden. Ist beispielsweise die thermodynamisch stabile Spezies löslich, ist ein passives Verhalten des Metalls in diesem Bereich unwahrscheinlich. Da Pourbaix-Diagramme allerdings nur rein thermodynamische Aspekte berücksichtigen und kinetische Betrachtungen außer Acht lassen, kann trotzdem Passivität vorliegen, wenn die Auflösungsgeschwindigkeit eines festen Oxids zu einer thermodynamisch bevorzugten löslichen Verbindung gering ist. Andererseits bedeutet das Vorliegen einer unlöslichen Verbindung nicht zwangsläufig Passivität, da für diese die Bildung eines porenfreien Films notwendige Voraussetzung ist [Ino96]. Ein weiteres Problem bei der Voraussage von Korrosionsphänomenen aus Pourbaix-Diagrammen besteht darin, daß die chemische Zusammensetzung der korrodierenden Lösung in Löchern und Rissen nicht notwendigerweise mit der der freien Lösung übereinstimmen muß. Lokale Übersäuerung kann demnach eine Instabilität eines Oxides zur Folge haben, die nach der chemischen Zusammensetzung der freien Lösung nicht vermutet werden konnte [Kri97a].

Da sich die Thermodynamik chemischer Reaktionen mit der Temperatur ändert, muß für jede Temperatur ein separates Pourbaix-Diagramm erstellt werden. Pourbaix-Diagramme bei hohen Temperaturen können sich dabei erheblich von denen bei Raumtemperatur unterscheiden.

In Abb. 3.6 ist der Zusammenhang zwischen aktivem, passivem und transpassivem Bereich von Chrom und dessen Pourbaix-Diagramm schematisch dargestellt. Da Chrom gut schützende Oxidfilme ausbildet, stimmen hier das Vorhandensein eines unlöslichen Oxids und die Passivität gut überein.

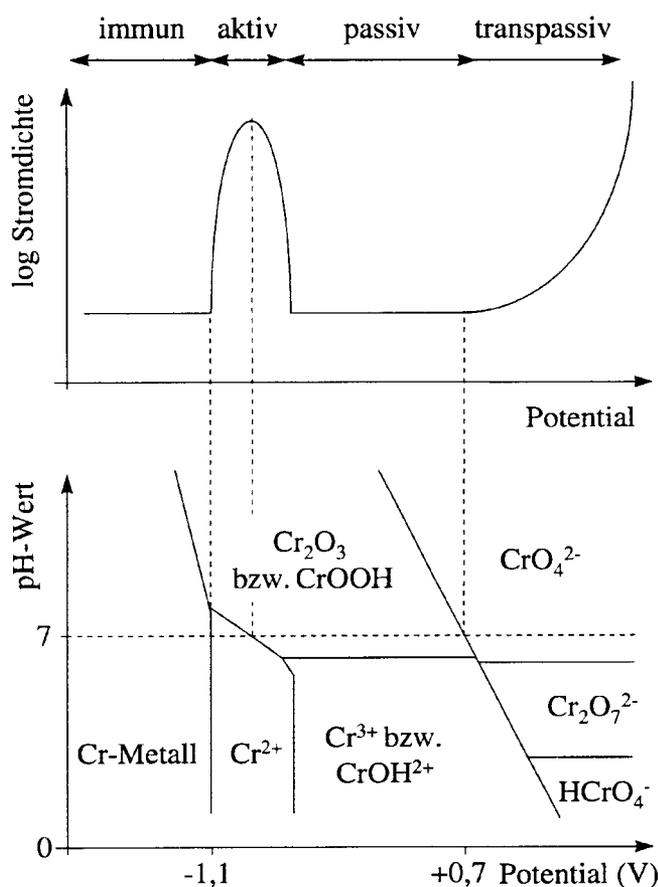


Abb. 3.6: Potential-PH-Diagramm („Pourbaix-Diagramm“) für Chrom bei 25 °C (unten) und die Auswirkungen auf die Strom-Spannungskurve (oben). Überspannungs-Effekte sind nicht berücksichtigt.

3.2.3 Chemische Auflösung

Neben der elektrochemischen Auflösung ist die Geschwindigkeit der Auflösung sowohl von Metalloxiden als auch von eventuell entstandenen Korrosionsprodukten wie Chloriden maßgeblich für die Kinetik der Korrosion. Die meisten Metalloxide lösen sich sowohl in sauren als auch in alkalischen Lösungen, d.h. sie besitzen amphoteren Charakter, was am Beispiel

von Nickel gezeigt werden soll. In sauren Lösungen löst sich NiO unter Bildung löslicher Aquokomplexe (formal Ni^{2+}). In stark alkalischen Lösungen findet hingegen eine Bildung von löslichen Hydroxykomplexen vom Typ $[\text{Ni}(\text{OH})_6]^{4-}$ statt. Die chemische Auflösung spielt eine wesentliche Rolle im Passivbereich der Metalle [Der75; Kov75; Mac80]. Da der Passivfilm im Idealfall einen Isolator darstellt, der keine elektrochemische Reaktion erlaubt, ist die einzige Möglichkeit, ein ideal passives Metall in Lösung zu bringen, dessen chemische Auflösung. Die chemische Auflösung solcher ideal passiven Metalle ist zwar in der Regel in Wasser bei Raumtemperatur vernachlässigbar klein, wird aber in wässrigen Hochtemperaturlösungen, in denen die Kinetik chemischer Prozesse stark beschleunigt wird, immer relevanter.

3.2.4 Das elektrochemische Verhalten von Nickel

Unterhalb eines Potentials von ca. $-0,4$ V kann Ni kein stabiles festes Oxid ausbilden. In diesem Potentialbereich löst sich Ni zweiwertig unter Bildung von Ni^{2+} auf. Die Auflösung erfolgt wahrscheinlich über adsorbierte NiOH-Verbindungen [Sat64; Epe72; Rea80; Ita97a]. Geschwindigkeitsbestimmend scheint hierbei die oxidative Ablösung des adsorbierten NiOH als NiOH^+ zu sein [Ita97]. Bei höheren Potentialen bildet Nickel stabile feste Oxide und Passivierung setzt ein. Frühe Untersuchungen identifizierten die passivierende Spezies als reines $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [Dav63; Oku74; Oht79; Pai80] bzw. reines NiO [Arn60; Sat63; Pet68; Sat74; Dic77; Heu77; Oht77; Har83]. Bei niedrigen Potentialen wird dabei zunächst $\text{Ni}(\text{OH})_2$ gebildet; bei höheren vornehmlich NiO [Oku74; Ord77; Oht77; Obl95; Dic77; Mel96]. Neuere Arbeiten beschreiben hingegen eine Duplexstruktur des Oxidfilms, bei der metallnah NiO und lösungsnah α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ vorliegen [Har83; Hah87; Hop89; Hop90; Sun95; Mel96]. Dabei entsteht der innere, schützende NiO-Film direkt durch Oxidation von metallischem Ni, wohingegen sich der wasserhaltige, poröse äußere Film durch Niederschlag von Hydroxiden aus der Lösung bildet. Dieser Duplex-Charakter ist besonders ausgeprägt in alkalischer Lösung, wo die Löslichkeit der Oxide und Hydroxide vergleichsweise gering ist und ihre Auflösung daher langsamer erfolgt als deren Bildung. In saurer Lösung ist die Löslichkeit von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ hoch und der äußere Oxidfilm verhältnismäßig dünn. Nickel löst sich im Passivbereich zweiwertig [Der75; Mac80; Oku95].

Bei transpassiven Potentialen kann eine reversible Oxidation zu Ni(III)-Verbindungen stattfinden. Dabei wird sowohl eine Oxidation des Passiv-Hydroxids zu nicht-schützendem γ - NiOOH und dessen schnelle Auflösung als Ni^{3+} diskutiert, als auch eine Bildung von NiOOH -„Inseln“ im Inneren des Films selbst [Dic77; Oht79; Har83; Ked85; Hah87; Hop89; Hop90]. Die Ni^{3+} -Ionen beeinflussen die elektronischen Eigenschaften des Films, ermöglichen Ionentransport durch den Film hindurch und führen zur Auflösung des Metalls als Ni^{2+} [Heu77; Rea80; Oha85; Ita97a]. Eine Bildung weiterer Ni(III)- bzw. Ni(IV)Oxide, wie sie in

früheren Arbeiten vermutet wurden [Dav63; Pet68; Fel72; Sat74; Oku74; Lan77; Dro77; Dat79], werden in der neueren Literatur nicht mehr beschrieben.

Bei hohen Auflösungsgeschwindigkeiten – z.B. während des Vorgangs des Elektropolierens – kann die Auflösung der Korrosionsprodukte geschwindigkeitsbestimmend werden. In diesem Fall bildet sich ein nicht-schützender Film aus Ni^{2+} und dem jeweiligen Anion der Lösung (z.B. Sulfat) [Hoa50; Gil69; Tur73; Jou76; Dat77; Oha85; Cor96]. Die Ausbildung eines solchen Salzfilms geringerer Löslichkeit führt zu einer verzögerten Auflösung und wird als **sekundäre Passivierung** bezeichnet.

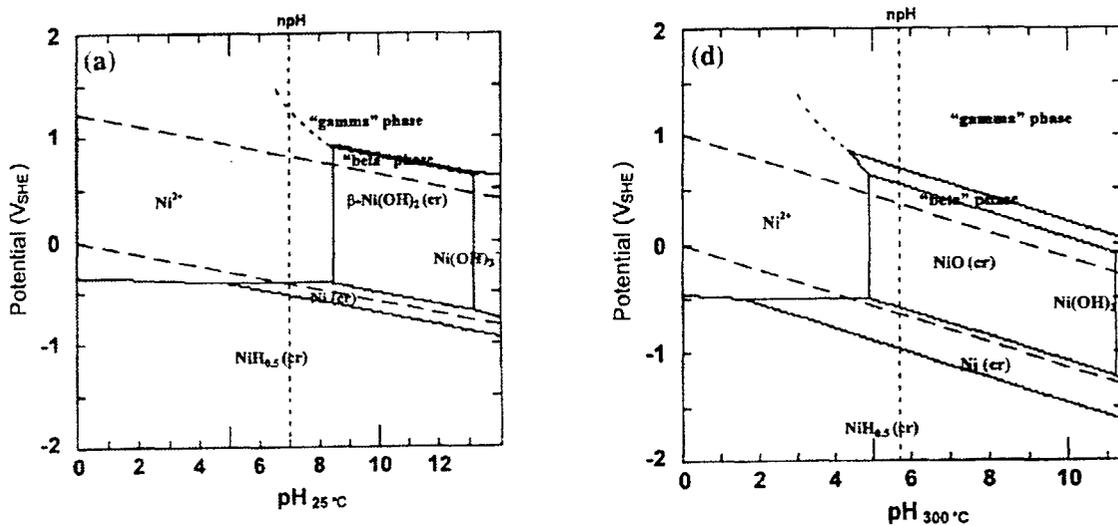


Abb. 3.7: Potential-pH-Diagramme von Nickel bei 25 und 300 °C (nach [Bev97a]). Die gestrichelte senkrechte Linie gibt den pH-Wert an, der durch die reine Eigendissoziation von Wasser vorliegt

Potential-pH-Diagramme (Pourbaix-Diagramme) von Nickel bei erhöhten Temperaturen wurden von zahlreichen Autoren entwickelt [Cow71; Mac79a; Mac79b; Che83; Bev92; Cub93; Bev97a]. In Abb. 3.7 sind die Potential-pH-Diagramme von Nickel bei 25 und 300 °C dargestellt (nach [Bev97a]). Dabei zeigt sich, daß bei 25 °C als stabile feste Form $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ vorliegt, das bei höheren Temperaturen zu NiO dehydratisiert. Die Stabilität des festen Oxides weitet sich mit höheren Temperaturen in den sauren Bereich aus; trotzdem bleibt NiO auch hier bei niedrigen pH-Werten thermodynamisch instabil. Auch bei höheren Temperaturen zeigt NiO noch eine gute Beständigkeit gegenüber der Oxidation zu Ni(III)-Spezies.

3.2.5 Das elektrochemische Verhalten von Chrom

Im aktiven Bereich wird Chrom zu zweiwertigem Cr^{2+} oxidiert. Ein stabiles Oxid existiert in wässriger Lösung nicht und die Auflösungsstromstärke ist hoch [ElB77; Oku85; Hau87; Bjö91; Vya94]. Als Mechanismus dieser Reaktion formulieren Okuyama et al. einen Zwei-

Stufen-Mechanismus, bei dem zunächst CrOH auf der Oberfläche gebildet wird [Oku85]. Dieses wird weiter zu CrOH⁺ oxidiert und desorbiert im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Diese aktive Auflösung zeigt eine Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung, ist aber unabhängig von der Konzentration anwesender Anionen [Bjö91].

Oberhalb ca. -0,35 V findet eine Oxidation zu dreiwertigen Cr-Verbindungen statt. Chrom kann unter diesen Bedingungen stabile, schützende Oxide bilden; Chrom wird passiviert. Über die genaue chemische Zusammensetzung des Oxidfilms finden sich in der Literatur sehr widersprüchliche Aussagen. Frühe Arbeiten beschreiben den Film vor allem als reines kristallines Cr₂O₃ bzw. als Cr₂O₃ mit Einlagerungen von CrOOH [Heu63; Mar66; EIB77; Heu77].

Ein kristalliner Oxidfilm auf Chrom würde allerdings nicht dessen hohen Schutzcharakter erklären. In einem solchen Falle könnte Ionentransport über die Korngrenzen erfolgen, was eine erhöhte Auflösung des darunter liegenden Metalls im Passivbereich zur Folge hätte [Rev77; Feh77; Feh95]. Aus diesem Grund vermuteten Revesz und Kruger einen nicht-kristallinen Charakter des Passivfilms auf Chrom [Rev77]. Dieser Idee folgten auch Moffat und Latanision (1992), die für den nicht-kristallinen Charakter des Oxidfilms die Vielzahl der möglichen Liganden (OH⁻; O²⁻ und H₂O) um das oktaedrisch koordinierte Zentralatom Cr³⁺ verantwortlich machen, die den Aufbau einer Fernordnung im Film verhindern [Mof92]. Neuere XPS-Untersuchungen deuten auf einen zweischichtigen Aufbau des Films hin. Dabei besteht der innere Film aus entwässertem Cr₂O₃ bzw. CrOOH, der äußere aus wasserhaltigem CrOOH bzw. Cr(OH)₃ [Shl85; Sun90; Mau94; Cos95]. Die Gesamtdicke des Films beträgt je nach Medium 0,5 bis 3 nm [Sug80; Mof92; Mel92; Cos95]. Bei höheren elektrochemischen Potentialen wird zunächst eine Entwässerung der äußeren Oxidfilmschichten beobachtet [Shl85; Mau94]. Oberhalb ca. +0,9 V erfolgt in saurer Lösung ein starker Anstieg des Auflösungsstroms. Dieser Anstieg wurde schon früh der Bildung von löslichem Chromat an der Oberfläche zugeordnet [Heu63; Pli69; Arm71; EIB77; Mof94]. Dabei nimmt die Dicke des Oxidfilms ab [Sug80; Hau87]. Geschwindigkeitsbestimmend für diese Reaktion ist die Auflösung des Chromats, was sich demnach an der Oberfläche als Film ausbildet [Sch96]. Für den Mechanismus der Oxidation wurden eine Reihe von Mechanismen vorgeschlagen, von denen die meisten über intermediäre Cr(IV)- und Cr(V)-Zwischenstufen verlaufen [z.B. Kno72]. Neuere Untersuchungen beschreiben jedoch keine experimentellen Hinweise auf solche Zwischenstufen und favorisieren deshalb eine direkte Oxidation von Cr(III) zu Chromat [Bec86; Mel92; Ita95; Sch96]. Bojinov et al. fanden zudem eine deutlich höhere transpassive Auflösung des Chroms in sauren im Vergleich zu neutralen Sulfatlösungen [Boj98].

In der Lösung vorhandene Anionen wie Sulfat oder Chlorid lagern sich zwar in die äußeren Bereiche des Oxidfilms ein, haben aber keinen Einfluß auf die Lage des transpassiven Potentials [Heu63; Mau94; Cos95].

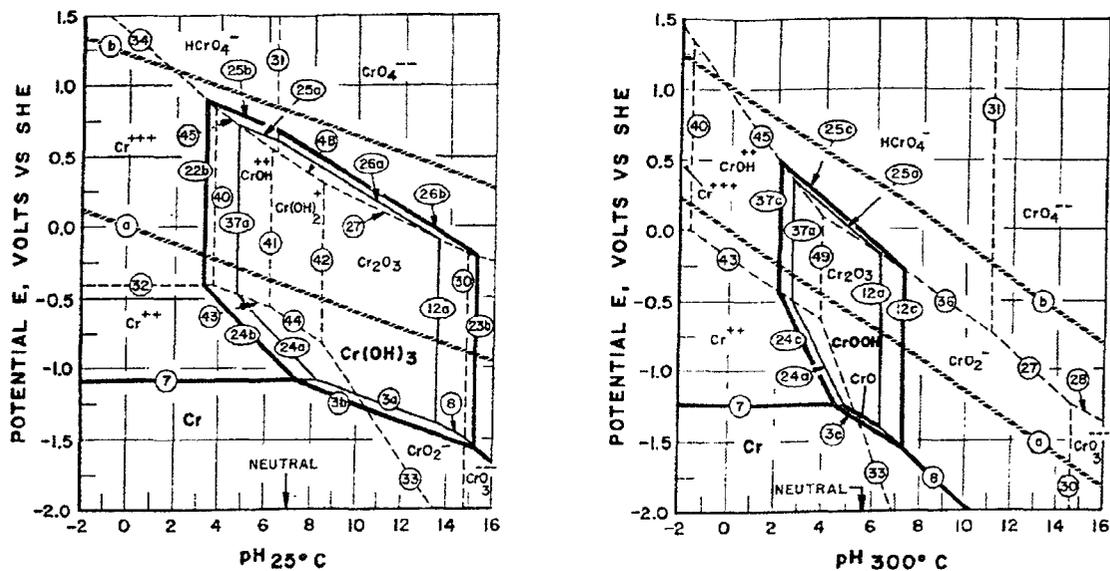


Abb. 3.8: Potential-pH-Diagramme von Chrom bei 25 und 300 °C (nach [Lee81])

Potential-pH-Diagramme (Pourbaix-Diagramme) von Chrom bei erhöhten Temperaturen wurden von zahlreichen Autoren entwickelt [Mac79a; Mac79b; Lee81; Rad82; Che83; Cub89; Hua89; Bev92; Cub93; Bev97b]. In Abb. 3.8 sind die Potential-pH-Diagramme von Chrom bei 25 und 300 °C dargestellt (nach [Lee81]). Dabei zeigt sich, daß sowohl bei 25 als auch bei 300 °C die Stabilität von Cr(III)-Verbindungen gegenüber Oxidationsmitteln mit steigendem pH-Wert abnimmt. Diese Tendenz nimmt mit steigender Temperatur zu, d.h. CrOOH läßt sich bei höheren Temperaturen leichter zu Chromat oxidieren als bei niedrigen. Des weiteren zeigt sich, daß die thermodynamische Stabilität von CrOOH bei niedrigen pH-Werten auch bei hohen Temperaturen noch gegeben ist.

3.2.6 Das elektrochemische Verhalten von Molybdän

Molybdän liegt im Potentialbereich zwischen -0,6 V und -0,2 V als passiviertes Metall vor. Im sauren Bereich ist bei niedrigeren Potentialen nur metallisches Molybdän thermodynamisch stabil. Ein Anstieg der Stromstärke, d.h. eine aktive Auflösung, findet in diesem Potentialbereich nicht statt [Bro88]. Im Passivbereich ist Molybdän von einer ca. 1,5 nm dicken Oxidschicht bedeckt, in der Molybdän in der Oxidationsstufe von III bis V vorliegt (vgl. Tabelle 3.1).

Die erhebliche Diskrepanz der von den verschiedenen Autoren gefundenen Oxide muß sowohl der Möglichkeit einer Umwandlung während des Transfers der Proben aus der wässrigen Lösung in das Analyseinstrument als auch einer Umwandlung während der Analyse

selbst (z.B. durch Sputtern) zugeschrieben werden. Bei höheren Potentialen finden die meisten Autoren eine Oxidation zu MoO_3 , das in schneller Reaktion zu löslichem Molybdat hydrolysiert und die Oberfläche verläßt. Die sich bildenden MoO_4^{2-} -Ionen können an der Oberfläche adsorbieren und so die Anlagerung aggressiver Ionen wie Chlorid verhindern. Auf dieser Tatsache basiert der Schutzmechanismus von Molybdän in Edelstählen gegenüber Chlorid-induzierter Lochfraß-Korrosion

Bei Anwesenheit von Sauerstoff in der Lösung wird schon bei Raumtemperatur das Potential von Molybdän in den transpassiven Bereich verschoben.

Tabelle 3.1: Literaturübersicht über nachgewiesene Molybdänverbindungen in der Oxidschicht im passiven und transpassiven Bereich.

Passiver Bereich	Transpassiver Bereich	Literatur
MoO_2 ; zusätzlich Mischoxid $\text{MoO}_{2,7}$	MoO_3 , Auflösung als Molybdat	Poz66
MoO_2		Heu65; Heu67
kein MoO_2	MoO_3 ; schnelle Auflösung als Molybdat	Joh70
Mo(III)Oxid; bei höheren E MoO_2	Molybdat	Heu71
MoO_2	MoO_3 , Auflösung als Molybdat	Yan84
Mo-Metall; O auf Oberfläche adsorbiert, keine dreidimensionale Oxidschicht	Oxide verschiedener Oxidationsstufen; kein MoO_2 bzw. MoO_3	Bro88
MoO_2 ; $\text{MoO}(\text{OH})_2$	höhere Oxide; MoO_3 , Auflösung als Molybdat	Lu89
Mo(III)Oxid und höhere Oxide	MoO_3 ; schnelle Auflösung als Molybdat	Ürg90
Mo(III)Oxid und Mo(IV)Oxid	Mo(V)Oxid, das zu löslichem Molybdat oxidiert wird	Boj95
v.a. Mo(IV)Oxid und Mo(V)Oxid		Hal95
	Duplex-Filmstruktur: Innen MoO_2 , auf dem sich ein gelartiger MoO_3 -Film bildet. Auflösung als Molybdat, daneben Auflösung als Mo(V)	Ita97b

Heumann fand für die transpassive Auflösung von Molybdän als Molybdat lediglich eine Abhängigkeit vom pH-Wert [Heu67]. Alkalische Lösungen begünstigen dabei die Auflösung. Lösungen der Anionen Phosphat, Sulfat, Chlorid und Acetat zeigten ein ähnliches Auflösungsverhalten, was die Unabhängigkeit der transpassiven Molybdän-Auflösung vom Anion unterstreicht. XPS-Untersuchungen von Halada et al. wiesen bei der Reaktion von Molybdän mit 4 molarer HCl-Lösung eine Einlagerung von Chlorid – vermutlich unter Bildung von Oxychloriden – in der flüssigkeitsnahen Grenzschicht nach [Hal95]. Itagaki et al. fanden einen Einfluß von Chloridionen auf die Mo-Auflösung im Passivbereich; im transpassiven Bereich zeigte sich ein solcher Einfluß hingegen nicht [Ita96].

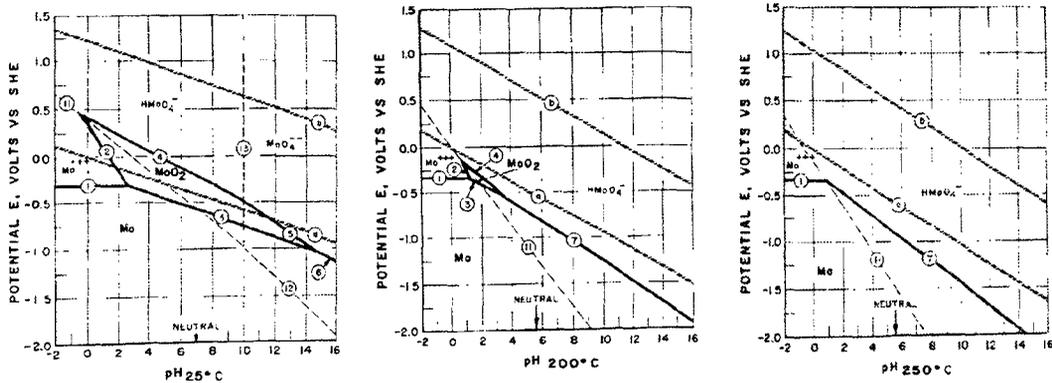


Abb. 3.9: Potential-pH-Diagramme von Molybdän bei 25, 200 und 250 °C (nach [Lee81]).

Über Potential-pH-Diagramme (Pourbaix-Diagramme) von Molybdän bei erhöhten Temperaturen finden sich nur wenige Literaturstellen [Lee81; Van84]. In Abb. 3.9 sind die Potential-pH-Diagramme von Molybdän bei 25, 200 und 250 °C dargestellt [Lee81]. Daraus ist zu entnehmen, daß das einzige, thermodynamisch stabile, feste Oxid MoO_2 ist. Dieses kann allerdings schon bei Raumtemperatur leicht zu hexavalenten Spezies oxidiert werden, wobei dieses Verhalten mit steigendem pH-Wert zunimmt. Mit steigender Temperatur wird die „Stabilitätsinsel“ von MoO_2 immer kleiner und bei 250 °C liegt über den gesamten Potential-pH-Bereich kein thermodynamisch stabiles festes Molybdänoxid mehr vor. Es sei hier allerdings noch einmal bemerkt, daß Potential-pH-Diagramme lediglich die stabilste Form einer Verbindung darstellen; sie schließen allerdings nicht aus, daß auch andere, thermodynamisch weniger stabile Formen bei einer bestimmten Potential-pH-Kombination vorliegen können, wenn deren Umwandlung kinetisch gehemmt ist [The84; Ino96].

3.2.7 Das elektrochemische Verhalten von Niob

Passives Niob wird von einem zweilagigen Film geschützt, dessen innere Lage aus NbO und die äußere Schicht aus amorphem $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ aufgebaut ist, [DiQ90; DA193b]. Die Bandlücke des n-Typ halbleitenden Oxids beträgt 3,4 V [DA193a], was dem Oxidfilm eine hohe Stabilität gegenüber anodischen Potentialen verleiht. Das transpassive Durchbruchpotential wird daher erst bei extrem hohen Werten – je nach chemischer Zusammensetzung der Lösung bis zu 200 V – beobachtet [Böh67; Hur87; Bad89; DiQ90; DA193a]. Die Dicke des Oxidfilms steigt dabei mit angelegtem Potential, was auf einen teilweise porösen Charakter des Films hindeutet [Bad89].

Bei Oxidation an Luft zeigte Niob bis 300 °C eine parabolische Massenzunahme, die oberhalb von 300 °C allerdings in ein lineares Zeitgesetz übergeht [Bai96]. Dieses Verhalten wurde

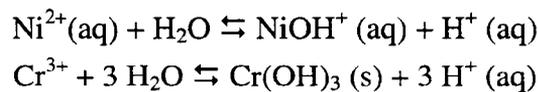
auch in Sauerstoff-Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 500 und 900 °C gefunden [Val94; Niu96] und deutet auf die Bildung eines nicht-schützenden Oxid bei hohen Temperaturen hin.

3.2.8 Arten der Korrosion

3.2.8.1 Lochfraßkorrosion

Das Phänomen der Lochfraßkorrosion wurde in vielen Übersichtsartikeln beschrieben [z.B. Kol63; Gal77; Sat77; Kru82; Str84; Böh84; Szk86; Old87; Sat89; Kru90; Bar95; Grä96; Jay96; Fra98]. Lochfraß tritt ausschließlich im Passivbereich von Metallen auf. Nach lokaler Schädigung der Oxidschicht unter dem Einfluß "aggressiver" Anionen wie Chlorid wird das darunter liegende, blanke Metall oxidativ angegriffen. Die Auflösungsstromdichte in den Löchern ist dabei um fünf bis zehn Größenordnungen höher als die in der passiven Umgebung [Hoa71].

Die Reaktionen der entstehenden Lewis-sauren Metallionen mit der Lewis-Base Wasser unter Bildung von löslichen Hydroxy-Komplexen oder unlöslichen Hydroxiden führen gemäß folgenden Reaktionsgleichungen zu einer lokalen Abnahme des pH-Wertes im Korrosionsloch gegenüber dem der freien Lösung.



Metalle wie Chrom, die schwer lösliche Hydroxide bilden, führen dabei zu einer stärkeren Abnahme des pH-Wertes innerhalb des Lochs, als z.B. Nickel, dessen feste Hydroxide in saurer Lösung unbeständig sind [Pou71; Str95]. Der entstehende Überschuss an positiver Ladung im Korrosionsloch führt zu einer Migration von aggressiven Anionen aus der Lösung in das Korrosionsloch hinein. Die Wiederausbildung der Oxidschicht (Repassivierung) kann in der zunehmend korrosiven Umgebung nicht erfolgen und das Metall wird an dieser Stelle beschleunigt aufgelöst.

Die Auslösemechanismen für Lochfraß-Korrosion – die lokale Zerstörung der Oxidschicht – können in mechanische und chemische Prozesse unterteilt werden. Diese Prozesse können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Bei der Adsorptions-Theorie findet eine Konkurrenzadsorption von Chlorid gegenüber passivierendem Sauerstoff an der Oberfläche des Oxidfilms statt. Durch Bildung von Metall-Chloro-Komplexen und deren Ablösung nimmt die Dicke des Oxidfilms ab. Dies hat wiederum zur Folge, daß der Gradient des elektrischen Feldes über den Film steiler wird, was seinerseits die Ionenmigration durch den Film beschleunigt.

- Penetrations-Modell: Hierbei dringt Chlorid in Fehlstellen des Oxidfilms ein und kann so an die Metalloberfläche wandern. Alternativ wird eine Migration von Chlorid, verursacht durch den Potentialabfall über den Oxidfilm diskutiert. In beiden Fällen führt die Reaktion mit dem Metall unter Bildung von Chloriden zur Oxidfilm-Auflösung.
- Beim sogenannten Durchbruchmechanismus wird der Oxidfilm durch Einwirkung einer mechanischen Belastung zerstört und das darunterliegende blanke Metall unterliegt schneller oxidativer Auflösung.
- Darüber hinaus kann Lochfraß an nicht-metallischen Einschlüssen ausgelöst werden. Zu diesen zählen TiN [Bar94] sowie MnS [Man80; Bar94; Jan94; Böh95; Sut97]. An diesen Fremdkörpern kann auch im Passivbereich kein stabiler, das Metall schützender Oxidfilm ausgebildet werden.
- Lochfraß ist stark abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit des Metalls. Rauhe Oberflächen ermöglichen dabei die Anlagerung von aggressiven Ionen und sind anfälliger gegenüber Lochfraß als mechanisch oder elektropolierte Oberflächen [Ber69; Gal77; Heu77; Xu93; Bur95; Grä96; Ber97; Hon97; Lay97]. Burstein u. Pistorius beschreiben allerdings auch, daß schon gebildete Lochfraß-Keime auf polierten Oberflächen eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit aufweisen als solche auf unpolierten Oberflächen, da bei wenigen Löchern die Stromdichte der anodischen Auflösung im Loch höher ist als bei vielen, parallel wachsenden Löchern [Bur95].

Für jeden dieser Mechanismen existieren eine Vielzahl von experimentellen und theoretischen Untersuchungen, die alle für den jeweiligen Mechanismus sprechen. Es ist daher anzunehmen, daß die eigentliche lokale Zerstörung der Oxidschicht letztendlich stark von den experimentellen Bedingungen abhängt.

Die für den Prozeß der Lochfraßkorrosion weiteren notwendigen Voraussetzungen werden im Folgenden kurz zusammengefaßt:

- Für die Auslösung von Lochfraß wird die Anwesenheit eines aggressiven Anions benötigt. Das aggressivste und zugleich am meisten untersuchte Anion ist Chlorid, aber auch andere Halogenide, Sulfid, Thiosulfat und Sulfat können Lochfraßkorrosion auslösen. Die Aggressivität der Schwefelverbindungen ist dabei allerdings deutlich geringer als die der Halogenide, weshalb in Sulfid-, Thiosulfat- und Sulfatlösungen erst bei wesentlich drastischeren chemischen Bedingungen Lochfraß beobachtet wird. Auffallend ist, daß unterhalb einer bestimmten Anionenkonzentration kein Lochfraß auftritt. In diesem Zusammenhang wird in der Literatur der Begriff "kritische Lochfraßkonzentration" genannt. Diese Konzentration ist abhängig von der Temperatur und vom angegriffenen Metall bzw. von der angegriffenen Legierung. Sie ist umso gerin-

ger, je korrosionsanfälliger das Metall ist. Für Nickel bei 25 °C beträgt die kritische Konzentration an Chlorid, die zu Lochfraß führt, ca. 10^{-3} mol/l [Lum85].

- Lochfraß ist stark abhängig vom pH-Wert der Lösung. Während in sauren Lösungen häufig Lochfraß beobachtet wird, tritt in neutralen oder alkalischen Lösungen Lochfraß erst bei höheren Chloridkonzentrationen auf.
- Lochfraßinitiierung wird erst oberhalb eines bestimmten Potentials (kritisches Lochfraßpotential) beobachtet. Die Ausbildung stabiler Löcher erfordert allerdings noch höhere Potentiale, da Lochkeime bei nicht zu hohen Potentialen wieder einen stabilen Oxidfilm ausbilden und repassivieren können. Erst wenn diese Repassivierung nicht mehr stattfinden kann (oberhalb des Repassivierungspotentials) werden wachsende Löcher beobachtet. Bei Potentialen wenig oberhalb des Repassivierungspotentials werden kristallographisch geätzte Löcher beobachtet, was auf eine aktive Auflösung des Metalls an der Lochoberfläche zurückzuführen ist. Sato spricht in diesem Zusammenhang von "active state pitting" und macht die Protonenkonzentration innerhalb der Löcher für dieses Phänomen verantwortlich [Sat82a; Sat89; Sat90; Sat95]. Die so entstandenen Löcher sind in der Regel frei von Korrosionsprodukten. Zu höheren Potentialen hin ändert sich die Morphologie der Löcher. Es überwiegen halbkugelige Formen, die eine polierte Oberfläche aufweisen, überwiegen [z.B. Hoa71]. Die polierte Oberfläche wird dabei durch eine lokale Übersättigung an Metallsalzen (z.B. NiCl_2), die zu deren Ausfällen und damit zu einer Ausbildung eines "Elektropolierfilms" führen, erzeugt. Diese von Sato als "polishing pitting" bezeichnete Korrosionsmorphologie scheint im wesentlichen abhängig von der Chloridkonzentration zu sein [Sat81; Sat82a; Sat89; Sat90; Sat95; Sat96; Lay97; Sri97]. Innerhalb dieser Löcher wurden von vielen Autoren Korrosionsprodukte gefunden, die eine hohe Anreicherung an Chrom zeigten. Hohe Konzentrationen an Chlorid verschieben die untere Potentialgrenze dieser Art des Lochfraßes zu tieferen Werten, so daß ein kontinuierlicher Übergang zwischen beiden Morphologien erfolgen kann.
- Mit zunehmender Temperatur wird eine Abnahme des Lochfraßpotentials beobachtet, d.h. die Anfälligkeit gegenüber Lochfraß steigt mit steigender Temperatur. Verschiedene Autoren definierten deshalb eine "kritische Lochfraßtemperatur", oberhalb der Lochfraß beobachtet wird [z.B. Kol85; Lum85; Pos88; Aga95].

3.2.8.2 Interkristalline Korrosion

Der Begriff interkristalline Korrosion wird nach DIN 50 900; Teil 1 (DIN82) als "selektiver Angriff der korngränzennahen Bereiche, der bis zum Zerfall des Gefüges in einzelne Körner führen kann", definiert. Die Endstufe der interkristallinen Korrosion wird demnach auch

Kornzerfall bezeichnet. Interkristalline Korrosion beruht auf den unterschiedlichen chemischen oder elektrochemischen Eigenschaften von Korngrenze und dem Korn selbst. Das Phänomen der interkristallinen Korrosion wird bei hochlegierten Edeltählen und Nickel-Basis-Legierungen häufig beobachtet und ist in zahlreichen Übersichtsartikeln beschrieben [Cow73; Bri78; Hän79; Was89; Bru89; Abe92; Kai97]. Interkristalline Korrosion tritt in allen Potentialbereichen des korrodierten Metalls auf und kann verschiedene Ursachen haben, die im Nachfolgenden kurz dargestellt werden [z.B. Jos72; Cow73].

Im aktiven und passiven Potentialbereich werden vor allem chromverarmte Zonen angegriffen. Da die Löslichkeit von Kohlenstoff und anderen Verunreinigungen in der Nickel-Matrix bei Temperaturen unterhalb ca. 900 °C gering ist, kann, wenn die Legierung bei der Fertigung eine genügend lange Zeit in diesem Temperaturbereich behandelt wurde, eine Ausscheidung von der Verunreinigungen z.B. in Form von Chromcarbiden an den Korngrenzen erfolgen [z.B. Sca76].

Die untere Temperaturgrenze dieser Sensibilisierungs-Temperatur ist durch die Diffusionsgeschwindigkeiten der Verunreinigungen in der Metallmatrix bestimmt, die mit abnehmender Temperatur stark abnehmen. Bei geringen Temperaturen gelangen die Verunreinigungen demnach erst nach sehr langen Auslagerungszeiten – typische Werte sind > 10000 h – an die Korngrenzen. Die obere Temperaturgrenze wird durch die Löslichkeit der Verunreinigungen in der Matrix bestimmt. Ausscheidungen werden nur dann beobachtet, wenn deren Konzentration die Sättigungskonzentration übersteigt. Da die Löslichkeit der Verunreinigungen mit steigender Temperatur zunimmt, existiert, abhängig von der Konzentration, eine Temperatur, oberhalb der keine Ausscheidungsprozesse mehr erfolgen können. Die Sensibilisierungstemperatur liegt für die Legierung 625 zwischen etwa 600 und 900 °C [Har71; Hän79; Köh91; Ver91; Kai97].

Durch die Ausbildung von Chromcarbiden (z.B. Cr_6C und Cr_{23}C_6) an den Korngrenzen verarmt die korngrenzennahe Region stark an Chrom. Bruemmer u. Was [Bru94] fanden bei Proben der Nickel-Basis-Legierung 600, die 1 Stunde lang bei einer Temperatur von 700 °C ausgelagert worden waren, eine Abnahme der korngrenzennahen Cr-Konzentration auf die Hälfte der Cr-Konzentration in den Körnern. Da die Diffusion von Chrom in der Legierung bei Temperaturen unterhalb 500 °C nur sehr gering ist, kann bei kurzen Sensibilisierungszeiten eine Diffusion von Chrom aus dem Korninnern nicht erfolgen, und die Verarmungszone ist schmal (unter 100 nm; [Was81; Bru89; Nor91; Bru94]). Da chromverarmte Legierungen analog zu Legierungen mit einem geringen Chromgehalt ein anderes elektrochemisches Verhalten aufweisen als die benachbarten Bereiche mit höherem Chromgehalt (analog zu hochchromhaltigen Legierungen), kann es zu einer Ausbildung von Lokalelementen kommen, was zu einer bevorzugten Auflösung der unedleren, chromverarmten Komponente führt.

Im Übergangsbereich zwischen passiv und transpassiv (Potentiale größer ca. 1,0 V) sind vor allem Verunreinigungen von Elementen wie Phosphor, Silicium und Schwefel maßgeblich für

interkristallinen Angriff. Diese Elemente sind in Legierungen zwar nur in Konzentrationen weit unterhalb 1% enthalten, besitzen aber in der Legierung selbst eine nur geringe Löslichkeit und wandern deshalb während der Wärmebehandlung an die Korngrenzen, wo sie sich stark anreichern [Oka78; Bru89; Bru94]. Dort bilden sie dünne, oft nur monoatomare Filme. Verschiedene Autoren untersuchten den Einfluß verschiedener Spurenelemente auf die interkristalline Korrosion von hochlegierten Edeltählen unter stark oxidierenden Bedingungen (z.B. kochende konzentrierte Salpetersäure unter Zusatz von Chromat). Dabei zeigte sich, daß vor allem Phosphor [Aus66; Arm68b; Aus69; Jos72; Ver75; Bri80; Bru81; Jon86; Kan91; Abe92], Silicium [Arm68; Jos72; Ver75; Per81; Kan91; Sto95] und Schwefel [Jos72; Smi79; Bru81; Jon86] einen stark negativen Einfluß auf die Beständigkeit gegenüber interkristalliner Korrosion ausüben. Andere Elemente wie Bor und Stickstoff haben hingegen keinen oder nur einen geringen Effekt [Arm68; Jos72].

Bei stark transpassiven Potentialen ($> ca. 2,0 V$) ist der Grund für interkristalline Korrosion wiederum in den Chromcarbiden zu suchen. Unter den stark oxidierenden Bedingungen verhalten sich die hochchromhaltigen Carbide unedler als die umgebende Matrix und werden wesentlich schneller zu löslichem Chromat oxidiert als die chromverarmte Umgebung [Oso66; Cow73].

3.2.8.3 Spannungsrißkorrosion (SpRK)

Das Phänomen der Spannungsrißkorrosion wurde in zahlreichen Übersichtsartikeln näher beschrieben [Boy72; Van75; Ber76; Szk80; Bom84; Bru89; Was89; Abe92; Jon92a; Jon92b; Bru94; New95; Reb96]. Die Norm EN ISO 7539-1 [EN95] definiert SpRK als "Synergistischer Angriff auf ein Metall, verursacht durch gleichzeitiges Einwirken eines korrosiven Mediums und einer nominell statischen Zugspannung, welches meist zur Bildung von Rissen führt". Dabei findet eine "verformungsarme Trennung oft ohne Bildung sichtbarer Korrosionsprodukte statt". SpRK zeigt sich in metallischen Proben als Riß, der entlang des mechanischen Belastungsvektors durch den Werkstoff verläuft. Die Risse können sich dabei entlang der Korngrenzen (interkristallin) oder durch die Körner selbst (transkristallin) ausbreiten.

Für ein Auftreten von SpRK ist daher neben einer korrosiven chemischen Umgebung eine mechanische Belastung der Probe notwendig. Beide Faktoren können einen erheblichen Einfluß sowohl auf den Start der SpRK als auch auf deren Fortschreiten nehmen. Generell reicht bei einer chemisch aggressiven Umgebung eine geringere mechanische Belastungskomponente zum Versagen des Materials aus, während bei weniger korrosiven Bedingungen sehr viel größere mechanische Spannungen auf die Probe einwirken müssen, damit SpRK entstehen kann. Eine hohe mechanische Belastung der Probe kann zu einem Abplatzen der schützenden Oxidschicht führen, was ein chemisches Fortschreiten der Korrosion – analog dem des

Lochfraßes – zur Folge hat. In chemisch aggressiveren Umgebungen findet meist eine chemisch induzierte lokale Zerstörung des Oxidfilms statt und Löcher bilden sich aus. An deren gekrümmten Boden ist die mechanische Spannung um ein Vielfaches höher und Risse können leichter entstehen (vgl. unten). Die Startmechanismen für SpRK sind bei Rebak u. Szklarska-Smialowska [Reb96] näher beschrieben.

Die metallurgischen Faktoren, die zu SpRK führen können, sind die gleichen, die auch für interkristalline Korrosion verantwortlich sind. Bei niedrigeren Potentialen spielen Chromcarbidbildung und Chromverarmung [Cho84; Bri86; Was89; Bru89; Reb93; Bru94] und in untergeordnetem Maße Ausscheidungen von Verunreinigungen wie Schwefel [Cha79; Bru81] an den Korngrenzen eine Rolle, wohingegen SpRK bei höheren Potentialen hauptsächlich auf Ausscheidungen von Phosphor [Van75; Bru81; Jon83; Jon86; Bru89; Jac90; Bru94] und Schwefel [Van75; Bru81] an den Korngrenzen zurückgeführt wird.

Besonders anfällig für SpRK ist ein Werkstoff, der sich im Potentialübergangsbereich zwischen dem aktiven und passiven bzw. dem passiven und transpassiven Zustand befindet [Ber76; Cha79; Com87; Cra96; Jon92]. Hier unterliegt die Rißspitze einer wesentlich höheren Auflösungsrate als die passiven Rißwände, was an der Rißspitze zu einem starken Anstieg der Stromdichte führt. Bei niedrigen Potentialen kann sich an der Rißspitze Wasserstoff bilden, der atomar in das Metallgitter hineindiffundieren und zur sogenannten Wasserstoffversprödung führen kann [Ind79; Kol85; Reb96; Ash97a; Ash97b; Ron97]. Schädlich sind in diesem Zusammenhang sowohl saure Lösungen, da hier das Potential zur Wasserstoffbildung sinkt, als auch stark alkalische Lösungen, da hier bei der oxidativen Bildung von Metallaten ebenfalls Wasserstoff freigesetzt werden kann [Van75; Ban85; Sri92; Ron97]. Letzteres Phänomen ist unter dem Begriff "caustic cracking" bekannt.

Die bei höheren Potentialen gebildeten Löcher sind häufig Keime der SpRK. Zum einen ist an deren Böden die Oxidschicht schon zerstört, zum anderen ist hier die lokale mechanische Spannung stark erhöht [Pic65; Miy88; Chr90; Jon92a]. Jones spricht in diesem Zusammenhang von "Lochfraß-induzierter SpRK" [Jon92a]. Oxidierende Bedingungen in wässrigen Hochtemperaturlösungen, beispielsweise aufgrund der Anwesenheit von Sauerstoff, beschleunigen in jedem Fall das Auftreten von SpRK. Diesem Phänomen wird z.B. in Dampferzeugern von Kraftwerken durch Zugabe von Hydrazin oder Sulfit entgegengewirkt. Diese Verbindungen entfernen die oxidierenden Spezies, indem sie selbst zu Stickstoff bzw. Sulfat oxidiert werden können [Mak97]. In Hochtemperaturlösungen reichen schon geringe Mengen an Sauerstoff (z.B. 30 ppm bei 300 °C) aus, um Edelmehle oder Nickel-Basis-Legierungen in deren transpassiven Bereich zu überführen [Oka78]. Die von vielen Autoren beschriebene SpRK in sauerstoffhaltigen Hochtemperaturlösungen scheint deshalb in den o.g. schädlichen Potentialübergangsbereich zwischen passivem und transpassivem Zustand eingeordnet werden zu können [Sug65; Arm68a; Cop68; Ber76; Szk80; Lin81; Lju85; Gan91; Car92; Yan92a; Reb93].

Darüber hinaus fördert die Anwesenheit von verschiedenen Anionen SpRK. Verschiedene Autoren führen dies auf die erhöhte elektrische Leitfähigkeit der Hochtemperaturlösung zurück, die die Transportvorgänge in und aus dem an sich geometrisch ungünstigen Riß beschleunigt [And92; Mac96a]. Neben diesem indirekten Effekt, den alle ionischen Lösungsbestandteile zeigen, trägt vor allem Chlorid als oxidfilmzerstörendes Anion zusätzlich direkt zum Auftreten von SpRK bei [Sug65; Sed73; Ver73; Jon75; Lin81; Stu97].

3.2.8.4 Korrosion in Hochtemperatur-Lösungen

Die Korrosion von Edelstählen und Nickel-Basis-Legierungen in Hochtemperaturlösungen wurde von zahlreichen Autoren untersucht. In **Anwesenheit von Chlorid** zeigte sich bei genügend hohen angelegten Potentialen oder bei Anwesenheit oxidierender Ionen in der Lösung Lochfraß bei Temperaturen oberhalb 50-150 °C. Diese Temperatur ist abhängig von der Legierung, von der Chloridkonzentration und vom pH-Wert der Lösung. Oberhalb dieser Temperatur nimmt das Lochfraß-Potential stark ab, d.h., die Anfälligkeit gegen lokale Korrosion steigt. Die beobachteten Niedertemperatur-Löcher besitzen eine hemisphärische Form und ihre festen Korrosionsprodukte sind in der Regel stark angereichert mit Chrom und – falls in der Legierung enthalten – Molybdän, wohingegen Nickel in den Korrosionsprodukten fehlt. Mit steigender Temperatur werden zwei Effekte beobachtet: Bei einer bestimmten Temperatur wird keine weitere Absenkung des Lochfraß-Potentials mehr beobachtet; es bleibt auf einem Plateauwert bzw. nimmt sogar wieder leicht positivere Werte an (vgl. Tabelle 3.2). Diese Umkehrtemperatur liegt für Edelstähle und Nickel-Basis-Legierungen in neutralen Lösungen bei 150-250 °C (vgl. Tabelle 3.2). Im gleichen Temperaturbereich ändert sich die Morphologie des Korrosionsangriffs. Lagen bei niedrigeren Temperaturen noch einzelne Löcher vor, werden bei höheren Temperaturen flächenhafte Mulden beobachtet. Die Korrosionsprodukte in diesen Mulden zeigen ebenfalls eine starke Anreicherung an Chrom bei fast völligem Fehlen von Nickel. Einige Autoren machen für diese Änderung der Korrosionsmorphologie eine Änderung der elektronischen Oxidfilm-Eigenschaften verantwortlich. Andere Autoren favorisieren hingegen eine transpassive Auflösung des Legierungsbestandteils Chrom zu Chromat oberhalb einer bestimmten Temperatur.

Bogaerts u. Bettendorf schrieben in diesem Zusammenhang [Bog88]:

„This transpassivity of stainless steels or nickel-chromium-iron alloys has in fact not received much attention; far less anyhow than the normal passive state of these alloys.

Nevertheless, transpassive dissolution tends to be a common phenomenon in industrial high-temperature aqueous environments.“

Interessanterweise wurde von Bogaerts u. Bettendorf in alkalischen, chloridhaltigen Hochtemperatur-Lösungen keinerlei Lochfraß mehr beobachtet [Bog86].

Tabelle 3.2: Korrosion von Edeltählen und Nickel-Basis-Legierungen in Hochtemperatur-Chlorid-Lösungen. Lage der „Umkehr-Temperatur“, oberhalb welcher keine weitere Absenkung des Lochfraß-Potentials mehr beobachtet wurde. Getestete Materialien waren die Edeltähle 304 und 321 sowie die Nickel-Basis-Legierungen 600, 625 und 800.

Werkstoff	Lösung (c in mol/kg)	Umkehr-T (°C)	Autor
304	0,1 NaCl	200-250	[Fuj76]
	0,1-2,0 NaCl	150	[Yas96]
	0,01 NaCl	150	[Lin81]
	0,003 NaCl	220	[Man80]
	0,01 – 0,1 KCl	>200	[Bog78; Bog86; Bog 88]
321	0,01 NaCl	250	[Uhl89]
	0,01 NaCl	250	[Geb97]
600	0,1 NaCl	200	[Kar85]
	0,1 NaCl	150-250	[Szk87]
	< 0,15 NaCl	150-200	[Par85a; Par85b]
	0,001 NaCl	> 250	[Hic81]
	0,01 – 0,1 KCl	> 200	[Bog83; Bog86]
625	0,01 – 0,1 KCl	> 200	[Bog86]
	0,1 NaCl	150	[Pos88]
800	0,1 NaCl	200	[Olm96]
	0,1 NaCl	200	[Car96]
	0,01 – 0,1 KCl	> 200	[Bog86]
	0,056 – 4,5 NaCl	200	[Ste97]
	0,01 – 1,0 NaCl	> 200	[Ste84; Ste86]

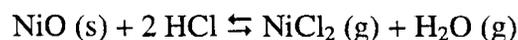
In sulfathaltigen Hochtemperaturlösungen werden bei hohen Potentialen keine Lochfraß-Phänomene beobachtet. Darüber hinaus kann Sulfat in Chloridlösungen als Lochfraß-Inhibitor wirken, wobei etwa die zehnfache Menge an Sulfat vorhanden sein muß [Olm96]. In oxidierenden Lösungen oberhalb 200-250 °C wurde von verschiedenen Autoren eine muldenförmige Angriffsform beschrieben [Bog81; Yam91; Car96; Yan97]. Sulfatlösungen zeigen also bei diesen Temperaturen ein den Chloridlösungen analoges Verhalten.

Hochtemperatur-Phosphat-Lösungen sind ebenfalls weniger korrosiv als Chloridlösungen für Nickel-Basis-Legierungen [Bis63]. So werden Lösungen von Natriumphosphaten als pH-Puffer in Wärmekreisläufen von Kraftwerken eingesetzt. Lange Zeit wurde angenommen, daß Edeltähle und Nickel-Basis-Legierungen immun gegen solche Lösungen sind [Web76; Mal78]. In den Siebziger Jahren traten allerdings die ersten Fälle von schwerer Korrosion

durch die so behandelten Wärmekreislauf-Wasser auf. Dieses Verhalten wurde auf eine Reaktion des Phosphates mit den in der Oxidschicht der Stähle vorhandenen Eisenoxiden zurückgeführt, wobei lösliche Eisen-Phosphato-Komplexe entstehen können [Web76; Her95]. Verschiedene Autoren untersuchten die Korrosion von Werkstoffen in Hochtemperatur-Phosphat-Lösungen. Pessall et al. fanden eine Korrosion, die sie als Lochfraß-ähnlich bezeichneten [Pes77]. Die Autoren führten ihre Versuche in sauerstofffreier Lösung durch und gaben keine Erklärung, welche Reduktion stattgefunden hat. Archakova et al. fanden bei der Korrosion von Edelstählen in H_3PO_4 bei Temperaturen bis zu 200 °C eine hohe Korrosion, die sie auf die Löslichkeit von Cr(III)-Orthophosphaten und -Pyrophosphaten zurückführten [Arc95].

3.2.8.5 Hochtemperatur-Korrosion

Die bis jetzt aufgeführten Prozesse können der Niedertemperatur- oder wässrigen Korrosion zugeordnet werden. Diese Korrosion ist eine elektrochemische Reaktion, die auf den Elektrolyten Wasser angewiesen ist und somit dessen physikalischen und chemischen Eigenschaften unterliegt. Im Gegensatz hierzu verläuft die **Hochtemperatur-Korrosion** bei Temperaturen oberhalb ca. 500 °C in einer in der Regel drucklosen Atmosphäre. Angreifendes Agens ist meist ein reaktives Gas (z.B. HCl , Cl_2 , SO_2 oder O_2) bzw. ein Salz (z.B. Na_2SO_4), das mit dem Metall unter Bildung leichtflüchtiger Verbindungen (von z.B. Metallchloriden) reagiert.



Die schädigende Wirkung auf das Metall beruht in der Flüchtigkeit der entstehenden Korrosionsprodukte [Hos78; Rue81; Smi92; Rap93]. So liegen zwar die Schmelzpunkte für NiCl_2 bzw. CrCl_3 bei 1030 bzw. 1150 °C , aber schon bei 600 °C besitzt NiCl_2 einen Dampfdruck von 10 Pa , was bei langen Auslagerungszeiten zu deutlichen Abtragsraten führen kann [Ell85; Tu97]. Auf der anderen Seite können mechanische Spannungen im Korrosionsproduktfilm zu dessen Abplatzen und weiterer Schädigung führen [Sch93; Lin95]. Hochtemperatur-Korrosion wird i.a. nicht als elektrochemische Reaktion angesehen, obwohl auch hier Oxidations- und Reduktionsprozesse auftreten.

3.2.8.6 Korrosion bei SCWO-Prozessen

Bei der Oxidation von Schadstoffen, die Heteroatome wie Chlor, Schwefel oder Phosphor enthalten, kommt es zu starker Korrosion der Reaktormaterialien. Die Tatsache, daß bei ersten SCWO-Testanlagen mit Reaktoren aus Edelstählen oder Nickel-Basis-Legierungen, nach der Oxidation eine grüne Produktlösung die Reaktoren verließ [z.B. Har93; Ric94; Got97], machte die nähere Untersuchung dieses Problems notwendig. Die ab etwa 1992 folgenden Korrosionsuntersuchungen konzentrierten sich vor allem darauf, in Screening-Tests ein korrosionsresistentes Reaktormaterial zu finden, in dem möglichst alle Schadstoffe oxidiert werden konnten [Dow93; Gar95; Bou96a]. Dieses Ziel bezeichneten allerdings Latanision u. Shaw schon 1993 als „extremely unlikely“ [Lat93]. Zu den möglichen Reaktormaterialien, deren Einsatz in SCWO-Anlagen diskutiert wurde, zählen:

Keramiken sind bekannt für ihre Korrosionsbeständigkeit gegenüber aggressiven Medien und wurden daher konsequenter Weise als SCWO-Reaktormaterialien vorgeschlagen. Boukis et al. untersuchten in Screening-Tests eine Reihe oxidischer und nicht-oxidischer Werkstoffe [Bou97b]. Sie stellten dabei fest, daß letztere schon nach kürzester Zeit durch Umwandlung in Oxide zerfielen. Lediglich Werkstoffe auf Al_2O_3 - und ZrO_2 -Basis zeigten eine gute Korrosionsresistenz. Schacht et al. konnten in den darauf folgenden Untersuchungen zeigen, daß auch diese Werkstoffe je nach Reaktionsmedium stark angegriffen werden [Sch97a; Sch97b; Sch98]. Dabei spielen neben der Löslichkeit der Basismaterialien v.a. die Löslichkeit von Verunreinigungen an den Korngrenzen eine entscheidende Rolle. Bei ZrO_2 -Keramiken kann zudem ein Herauslösen des Stabilisatoroxids stattfinden. Nach dessen Herauslösen kann eine Phasenumwandlung der mechanisch stabilen, thermodynamisch jedoch instabilen kubischen und tetragonalen ZrO_2 -Phasen zu monoklinem ZrO_2 stattfinden. Weitere Nachteile von Keramiken sind deren mangelnde mechanische Festigkeit, so daß aufwendigere Reaktorkonstruktionen gewählt werden müssen [z.B. Bou96b] sowie die fehlende kommerzielle Erhältlichkeit mancher Werkstoffe.

Titan als Reaktormaterial wurde von verschiedenen Autoren in Form von Couponproben und Linern untersucht [Haz95; Dan95; Dow95; Dar96; Rob96; Bou97a; Bou98a]. Die Korrosionsfestigkeit von Titan war dabei v.a. in HCl-Lösungen wesentlich höher als die der Nickel-Basis-Legierungen. Boukis et al. beobachteten allerdings in Lösungen von H_2SO_4 und besonders H_3PO_4 starke Korrosionsraten, die zu einer starken Schädigung des Reaktormaterials führen können [Bou98a].

Gold u. Platin wurden von Boukis et al. in Form von Linern in Rohren u.a. aus der Legierung 625 untersucht. Beide Metalle lösten sich in sauren, oxidierenden Hochtemperatur-Chlorid-Lösungen unter der Bildung löslicher Chlorokomplexe rasch auf [Bou96a; Bou97a].

Niob und Tantal sind durchaus gängige Metalle für den chemischen Apparatebau und zeichnen sich durch höchste Korrosionsresistenz in wässrigen Lösungen auch bei höheren Temperaturen aus [Bis63; Böh67]. Die Korrosionsresistenz für beide Metalle in oxidierenden, sauren Lösungen ist gut bei Temperaturen bis ca. 350 °C, aber extrem schlecht oberhalb ca. 450 °C [Rob96; Kri98f; Fri98]. Dieses Verhalten konnte wie folgt erklärt werden [Kri98f; Fri98]: Bei niedrigen Temperaturen werden beide Metalle durch eine amorphe Schicht aus Me_2O_5 (Me = Nb, Ta) geschützt. Bei höheren Temperaturen findet allerdings eine Phasentransformation in kristalline, orthorhombische Oxide statt, die das Metall nicht mehr schützen können. Beide Metalle werden aufgrund ihrer hohen Affinität zu Sauerstoff innerhalb kürzester Zeit vollständig oxidiert.

Edelstähle und Nickel-Basis-Legierungen besitzen gegenüber den oben erwähnten Materialien den Vorteil, daß sie von sich aus die nötige mechanische Festigkeit für eine SCWO-Anlage besitzen und somit kein kompliziertes Reaktordesign benötigen. Darüber hinaus sind beide Werkstoffgruppen gängige Materialien des Apparatebaus, kommerziell in jeder Form erhältlich und hinsichtlich ihres Korrosionsverhaltens am besten untersucht.

Folglich wurden die ersten SCWO-Versuchsanlagen aus solchen Werkstoffen aufgebaut. Bald stellte sich heraus, daß die höchsten Korrosionsraten nicht bei den höchsten – überkritischen – Temperaturen auftraten, sondern vielmehr bei unterkritischen Temperaturen um 350 °C [Lat93; Cra94; Mit94; Bou95; Kri95; Bou96a; Lat95; Rob96; Lat97]. Als beobachtete Korrosionsphänomene bei diesen Temperaturen wurden Lochfraß [Zil95], Muldenkorrosion [Fil97], interkristalline Korrosion [Bou96a; Mit97] und Spannungsriß-Korrosion [Zil95; Bou96a; Mit97] beschrieben, wobei eine Erklärung deren Auftretens ausblieb. Nickel-Basis-Legierungen zeigten unter diesen Bedingungen durchweg hohe Korrosionsraten [Bar92; Dow93; Har93; Lat93; Cra94; Liu94; Mit94; Ric94; Gar95; Zil95; Bou96a; Lat97; Lin98].

Die meisten Autoren gingen auf die Ursachen der hohen Korrosionsraten in unterkritischem Wasser nicht ein, sondern interessierten sich vielmehr für die starke Abnahme der Korrosion beim Übergang zu überkritischen Temperaturen. Kriksunov u. Macdonald entwickelten daraufhin ein Modell, mit dem sie die Korrosionsrate als Funktion der Dichte des Mediums sowie den Konzentrationen an H^+ und O_2 bezeichnen. Da sowohl Dichte als auch $[\text{H}^+]$ beim Übergang zu überkritischen Temperaturen stark abnehmen, sinkt auch die Korrosionsrate stark ab [Kri95a; Kri95c]. Die in überkritischen Lösungen ablaufenden Korrosionsreaktionen bezeichneten sie hingegen – wie auch andere Autoren – als „ungekoppelte Korrosionsreaktionen“, also als direkte Umsetzung der Metalle oder Metalloxide mit undissoziierter HCl [Li94;

Kri95a]. Interessanterweise findet eine Abnahme der Korrosion beim Übergang zu überkritischen Bedingungen nicht nur in wässrigen Systemen statt. Gurvich u. Zhirmov finden ein ähnliches Verhalten für die Korrosion von Edelstählen in reiner HNO_3 , die bei Temperaturen oberhalb ihrer kritischen Temperatur von ca. 250 °C weit weniger korrosiv ist als bei niedrigen Temperaturen [Gur95].

Die hohen Korrosionsraten in SCWO-Systemen wurden von den verschiedenen Autoren wie folgt erklärt:

Kriksunov machte ein thermogalvanisches Element zwischen dem unterkritischen und überkritischen Bereich für die hohe beobachtete Korrosion verantwortlich [Kri98a]. Huang et al. vermuteten in einer theoretischen Analyse zur Korrosion von Edelstählen in überkritischem Wasser eine Chromatbildung, die zu hohen Korrosionsraten führen sollte [Hua89]. Mitton u. Latanision sehen Spannungsrißkorrosion im Temperaturbereich bei 150 °C und 250-280 °C als schwerwiegendste Korrosionsart in SCWO-Systemen an [Mit97; Mit98]. Diese wird den Autoren zufolge durch eine Auslaugung von Nickel vor allem aus den Korngrenzen der Legierung ausgelöst [Mit98]. Das zurückbleibende Chrom wird zu porösem Chromoxid oxidiert, was zu einem Sauerstoffmangel an der Oxid-Metall-Grenzschicht führt. Hier findet nun aktive Auflösung und interkristalline SpRK statt. Die selben Autoren machten für die hohe Korrosion bei unterkritischen Bedingungen eine Chromatbildung verantwortlich [Mit96], konnten allerdings nicht erklären, warum in alkalischen Lösungen die Korrosionsraten viel geringer waren als in sauren.

3.3 Die Werkstoffgruppe der Nickel-Basis-Legierungen

3.3.1 Allgemeines

Um 1930 begann die Entwicklung von Nickel-Basis-Legierungen. Bei diesen wird das Grundmetall Eisen der rostfreien Stähle durch Nickel ersetzt. Hintergrund der Entwicklung dieser Legierungen war eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften auch bei hohen Temperaturen, wie sie beispielsweise in Turbinen benötigt werden. Die Zulegierung von Chrom und Molybdän führt dabei zu einer weiteren Verbesserung der mechanischen Eigenschaften [Eis91]. Beide Elemente haben darüber hinaus einen günstigen Einfluß auf die Korrosionsresistenz von Legierungen, wobei sich der Einfluß von Molybdän vor allem in reduzierenden, der von Chrom in oxidierenden Medien bemerkbar macht. Die Zulegierung von Niob kann darüber hinaus eine Bildung von Carbiden während der Wärmebehandlung reduzieren, da Niob den Kohlenstoff im Metallgitter stabilisiert [Dav87; Aga95a; Aga95b]

Nickel-Basis-Legierungen lassen sich im warmen und kalten Zustand gut bearbeiten und leicht schweißen, was sie zu weitverbreiteten Werkstoffen gemacht hat. Das Einsatzgebiet von Nickel-Basis-Legierungen umfaßt die Verwendung als thermisch und mechanisch hoch belastete Teile von Turbinen, die Metallurgie, den chemischen Apparatebau (z.B. Herstellung von H_3PO_4), Pumpen und Ventile, Rauchgaswäscher, Kaminauskleidungen, Erdgas-Rohrleitungen, Kohlevergasungsanlagen, Anlagen, die mit Meerwasser in Berührung kommen sowie für Schiffe [Sim87; Heu93].

3.3.2 Die Legierung 625

Eiselstein u. Gadbut erhielten 1964 ein amerikanisches Patent auf eine austenitische Nickel-Basis-Legierung mit kubisch-flächenzentriertem Gitter, die ein Gehalt von rund 22% Chrom, 9% Molybdän und 4% Niob aufwies [Eis64]. Diese Legierung wurde später vom amerikanischen Hersteller Inco Alloys International unter dem Handelsnamen "alloy 625" bzw. "Inconel 625" kommerzialisiert. Andere Hersteller benutzen eigene Bezeichnungen; z.B. "Nicrofer 6020 hMo" von Krupp VDM. Die deutsche Werkstoff-Bezeichnung der Legierung 625 ist **2.4856**; das Werkstoffkurzzeichen **NiCr22Mo9Nb**.

Bis 1991 wurden weltweit von etwa zwei Dutzend Herstellern 45.000 Tonnen dieser Legierung verkauft [Eis91]. Im Vergleich dazu betrug die weltweite Produktion aller Nickel-Basis-Legierungen im Jahr 1992 ca. 145.000 Tonnen [Heu93].

Die physikalischen Eigenschaften der Legierung 625 sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Abb. 3.10 zeigt den Verlauf der Dehngrenze ($R_{p0,2}$) mit der Temperatur. Aus dieser Abbildung ist zu entnehmen, daß die Legierung 625 bei Temperaturen zwischen 25 und 800 °C eine in etwa konstante mechanische Belastbarkeit aufweist, die bei noch höheren Temperaturen allerdings deutlich abfällt.

Tabelle 3.3: Physikalische Eigenschaften der Legierung 625 bei 20 °C

Größe	Einheit	Numerischer Wert
Dichte	kg/m ³	8450
Schmelzbereich	°C	1290-1350
Spezifische Wärmekapazität	J/K kg	400
Ausdehnungsbeiwert	10 ⁻⁶ / K	14,1 (T = 20 - 500 °C)
Elastizitätsmodul	kN/mm ²	210
Dehngrenze $R_{p0,2}$ (Streckgrenze)	N/mm ²	430-500
Zugfestigkeit R_m	N/mm ²	875
Bruchdehnung A5	%	60
Brinellhärte HB		200

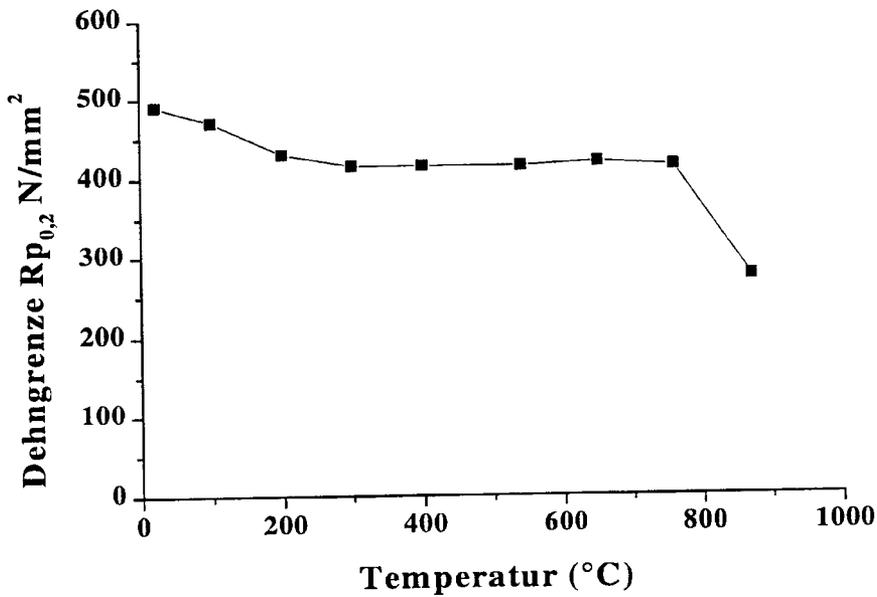


Abb. 3.10: Verlauf der Dehngrenze ($R_{p0,2}$) der Legierung 625 im Temperaturbereich 25 bis 900 °C.

Die Korrosionsresistenz der Legierung 625 in drucklosen wässrigen Lösungen bei Temperaturen bis zu 100 °C wurde von zahlreichen Autoren untersucht [Bor66; Wat76; Clo79; Pow82a; Pow82b; Hon83; Roc84; Lic84; Tjo84; Tut84; Nas85; Sis85; Cru86; Hox86; Mul88; Aga92]. Die Korrosionsraten waren dabei in allen Lösungen gering. Darüber hinaus weist die Legierung eine hohe Korrosionsresistenz gegenüber Gasen bei Temperaturen bis ca. 1000 °C auf [Bor66; Pea67; Hib87; Jes89; Gan91; Ots91; Smi92; Kum96; Lee97].

4 Experimenteller Aufbau

4.1 Probenmaterial

Als Probenmaterial für die Korrosionsexperimente wurden sowohl rohrförmige Proben als auch Coupons eingesetzt. Die chemische Zusammensetzung lt. Hersteller-Zertifikat ist in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Legierung 625 lt. Hersteller-Zertifikat. Angaben in Masse-% bzw. in ppm für Si, C, P und S

Versuch	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Ti	Al	Cu	Mn	Co	Si	C	P	S
Bis I21	Rest	21,9	9,0	3,7	1,6	0,23	0,24	k.A.	0,35	0,18	1300	310	70	100
Ab I21	Rest	22,0	9,0	3,6	3,6	0,28	0,21	k.A.	0,08	0,56	700	250	100	< 10
Coupons	Rest	22,3	9,2	3,5	1,5	0,21	0,15	0,12	0,05	0,03	1200	100	50	20

Das Rohrmaterial (Außendurchmesser 14,3 mm; Innendurchmesser 8,4 mm) wurde käuflich vom Hersteller (Krupp VDM) bezogen. Die nahtlosen Rohre wurden vom Hersteller gezogen und 30 min bei 980 °C im Durchlaufofen lösungsgeglüht. Die anschließende Abkühlung erfolgte in Wasser innerhalb einer Abkühlungszeit, die unterhalb ca. fünf Minuten lag (persönl. Mitteilung Fa. Krupp VDM). Eine weitere metallurgische Behandlung wurde nicht vorgenommen. Bis auf einen Versuch, für den die innere Oberfläche des Rohres auf eine Rauigkeit von unter 0,3 µm poliert (gehohnt) wurde, wurden keine zusätzlichen physikalischen oder chemischen Oberflächenpräparationen unternommen. Alle Rohre wurden vor den Versuchen mit Aceton von möglichen Ölresten befreit und mit destilliertem Wasser gereinigt.

Couponversuche wurden nicht nur mit Coupons der Legierung 625 (Krupp VDM), sondern auch mit Coupons aus dessen Hauptlegierungsbestandteilen Nickel, Chrom, Molybdän und Niob (Goodfellow; Reinheit jeweils 99%) durchgeführt. Die Wärmeverbehandlung der kaltgewalzten Bleche der Legierung 625 durch den Hersteller erfolgte analog zu der der Rohre. Auch hier wurde keine weitere metallurgische Vorbehandlung unternommen. Bei einigen Coupons wurde die Oberfläche mechanisch zuletzt mit 1 µm Diamantpaste poliert.

4.2 Versuche mit rohrförmigen Proben

Der experimentelle Aufbau der Versuche ist aus Abb. 4.1 zu entnehmen. Kernstück war hierbei ein jeweils 1000 mm langer, horizontal angebrachter Rohrreaktor (Außendurchmesser

14,3 mm; Innendurchmesser 8,4 mm) aus der Legierung 625, an dem auch die Korrosionsuntersuchungen vorgenommen wurden. Die Feedlösung wurde in einem 5 l PFA-Vorratstank (VitLab) aufbewahrt. Als Sauerstoffträger wurde H_2O_2 (Merck) eingesetzt, das im kalten Teil des Rohrreaktors an einem Platinnetz-Katalysator vollständig in O_2 und H_2O zersetzt wurde. In einer Probe, die bei abgeschalteter Heizung hinter dem Katalysator genommen wurde, konnte iodometrisch kein H_2O_2 mehr nachgewiesen werden. Die katalytische Zersetzung von H_2O_2 ist dabei einer thermischen Zersetzung vorzuziehen, da diese auch bei höheren Temperaturen noch relativ langsam verläuft [Cro97] und so zu uneinheitlichen Sauerstoffkonzentrationen im Reaktor geführt hätte.

Die Lösung wurde mittels einer HPLC-Pumpe mit Titan-Pumpenkopf (Bischoff 2250) auf den experimentellen Druck von maximal 38 MPa komprimiert. Da die Zersetzung von H_2O_2 in alkalischen Lösungen begünstigt ist, wurden bei Experimenten mit alkalischer Feedlösung zwei Pumpen verwendet und die Ströme in einem T-Stück vermischt. Die Flußrate betrug bei allen Versuchen $1,0 \pm 0,1$ ml/min, was eine maximale Flußgeschwindigkeit im Rohrreaktor von 5 mm/s zur Folge hatte. Die Druckmessung vor dem Rohrreaktor erfolgte mittels eines Druckmessers (Burster 8201). Die Enden des Rohrreaktors wurden mit wassergekühlten Kupferingen durch einen Thermostat (HAAKE Kryo-Thermat 140) auf eine Temperatur von 20 °C gekühlt. Die Heizung der Rohrreaktoren erfolgte durch zwei seriell angebrachte Messingblöcke, die durch zwei elektrische Heizspiralen (Türk u. Hillinger RP4) mit einer installierten Leistung von 315 bzw. 500 W auf eine Maximaltemperatur von 500 °C erhitzt wurden. Durch die Anordnung zweier Heizblöcke konnte ein flaches Temperaturprofil mit einem durchschnittlichen Temperaturgradienten entlang des Rohres von ca. 10 K/cm im Aufheizteil erzeugt werden. Die Temperatur wurde mit 14 Thermoelementen gemessen, die mit einem Aluminiumoxid-Hüllrohr (Friatec Degussit Al23) isoliert an der Außenseite des Reaktorrohrs angebracht wurden. Zwei dieser Thermoelemente dienten zur Steuerung der beiden Heizungen.

Hinter dem Rohrreaktor erfolgte abermals eine Druckmessung (Burster 8201). Die Entspannung auf Atmosphärendruck erfolgte mit einem Druckminderer (Tescom 26-1700) mit elektropneumatischer Druckregelung (Tescom ER-2000). Ein vor dem Druckminderer angebrachter, 150 mm hoher, senkrechter Zylinder mit einem Innendurchmesser von 8,4 mm diente als Feststoffabscheider und verhinderte ein eventuelles Zusetzen des Druckmindererventils mit Feststoffen. Die Zu- und Ableitungen der Anlage bestanden aus Titan-Kapillaren mit Innendurchmessern von 0,5 mm.

Die Steuerung der Pumpen, die Temperatur- und Druckregelung sowie die Datenaufnahme der Temperaturen, von Vor- und Hinterdruck und der Durchflußmenge erfolgte mittels eines PCs mit der Software Paragon 550 über das Meßwerterfassungs- und Regelungssystem Data-scan 7000. Bei Überschreiten kritischer Parameter (Überschreiten der Maximaltemperatur, Aufbau einer Druckdifferenz von > 2 MPa zwischen Ein- und Ausgang des Rohrreaktors und

Druckabfall auf Werte < 2 MPa unterhalb des Solldrucks) wurde die Anlage rechnergesteuert abgeschaltet. Somit konnte vermieden werden, daß bei Verstopfen des Rohrreaktors mit Korrosionsprodukten ein Druckaufbau stattfand, der zu unkontrollierbaren Versuchsbedingungen geführt hätte.

Bei einigen Versuchen wurden mittels eines Aluminiumoxid-Probenhalters (Friatec Degussit Al23) polierte Inconel 625-Coupons (Abmessungen ca. $15 \times 5 \times 2$ mm³) im Innenraum des Reaktors plaziert, ohne daß diese in Kontakt mit dem Reaktorrohr standen.

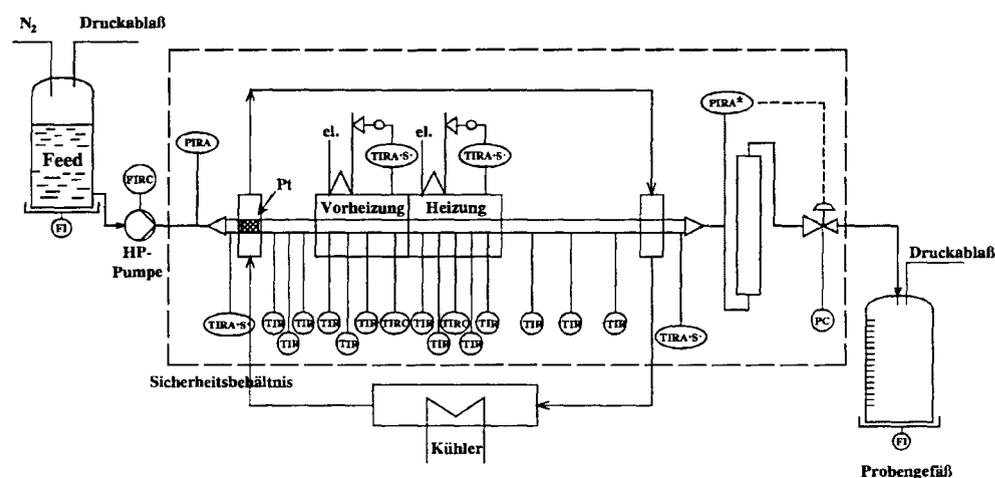


Abb. 4.1: Schematischer Aufbau des Korrosions-Teststands für rohrförmige Proben

Innentemperatur-Messung

Da die eingesetzten korrosiven Lösungen zu einem frühzeitigen Ausfall von innenliegenden Thermoelementen geführt hätten, wurde eine Bestimmung der Innentemperatur nur mit Wasser bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt. Dabei wurden acht Thermoelemente über ein T-Stück in den Innenraum des Rohrreaktors eingeführt. Gleichzeitig wurde die Temperatur an den entsprechenden Stellen an der Rohraußenseite gemessen. Dabei zeigte sich, daß sich bei Durchflußraten von 1 ml/min, Innen- und Außentemperaturen um maximal 10 K voneinander unterschieden, was mit der guten Wärmeleitfähigkeit des Metalls und der gleichzeitig niedrigen Flußgeschwindigkeit der Lösung erklärt werden kann. Die Temperaturverläufe bei 500 °C bzw. 350 °C sind in Abb. 4.2 a bzw. b dargestellt.

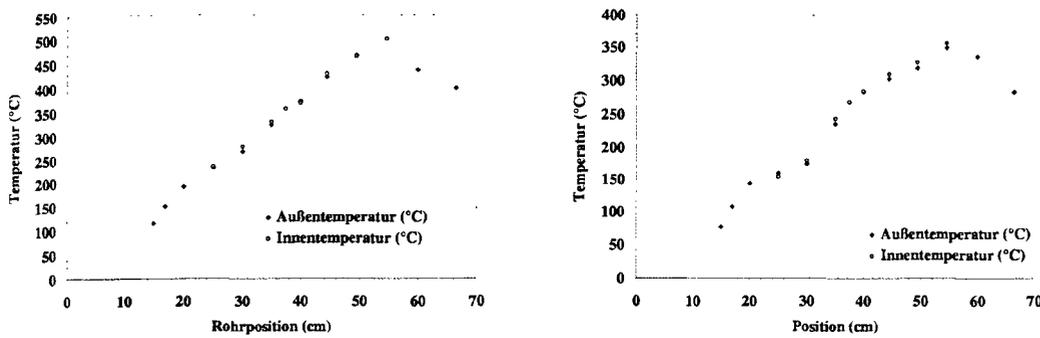


Abb. 4.2 a und b: Temperatureichung. Außen- und Innen-Temperaturen bei Einstellung der Maximaltemperatur von 500 °C (a) bzw. 350 °C (b)

Es konnte deshalb davon ausgegangen werden, daß während der Korrosionsversuche die gemessenen Außentemperaturen mit den tatsächlichen Innentemperaturen innerhalb eines Fehlers von 10 K übereinstimmten. Für die Auswertung der Versuche und die Zuordnung der einzelnen Korrosionsphänomene zu der Temperatur wurden daher die während des eigentlichen Korrosionsversuchs gemessenen Außentemperaturen verwendet.

Feedlösung

In der vorliegenden Arbeit sollte der Einfluß der Parameter Temperatur, Dichte des Mediums und die chemische Zusammensetzung der korrodierenden Lösung untersucht werden. Es wurden dabei Versuche mit Lösungen der Anionen Chlorid, Sulfat, Nitrat und Phosphat unternommen. Durch Änderung der Konzentrationen sowohl der Anionen als auch der des Oxidationsmittels Sauerstoff konnten Rückschlüsse auf den Mechanismus der Korrosion gewonnen werden. Da der pH-Wert einen erheblichen Einfluß auf die Löslichkeiten von Metalloxiden besitzt, wurden einige Experimente in neutralen bzw. alkalischen Lösungen durchgeführt. Die experimentellen Parameter aller Versuche sind im Anhang in den Tabellen A7 bis A10 aufgeführt.

Versuche mit HCl- bzw. chloridhaltigen Lösungen

Die Experimente enthielten HCl in den Konzentrationen 0,05 bis 0,2 mol/kg. Die Sauerstoffkonzentration betrug dabei 0, 0,48 oder 3,6 mol/kg. Um den Einfluß des Druckes (bzw. der Dichte des Mediums) quantifizieren zu können, erfolgten Versuche bei einem Reaktionsdruck von 24 und 38 MPa. Die Maximaltemperatur der Versuche betrug in der Regel 500 °C. Bei einigen Versuchen wurde mit $T_{\max} = 350$ °C eine geringere Maximaltemperatur gewählt. So konnten die Korrosionsphänomene, bedingt durch den geringeren Temperaturgradienten, genauer den Temperaturen zugeordnet werden. Darüber hinaus konnten auch Versuche mit Salzen, die unter überkritischen Bedingungen ausfallen, durchgeführt werden. In drei Versuchen mit jeweils konstanter Chloridkonzentration von 0,05 mol/kg wurde der $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$ -Wert zwi-

schen 1,3 und 12,7 variiert (pH = 1,3: HCl; pH = 7: NaCl; pH = 12,7: NaCl/NaOH). Die Versuchszeiten betragen bis zu 150 h. Alle Versuche sind in Tabelle A7 im Anhang aufgeführt.

Versuche mit H₂SO₄- bzw. sulfathaltigen Lösungen

Der prinzipielle Vorgang der Korrosionsexperimente mit Sulfatlösungen entspricht dem oben genannten für Chlorid. Auch hier sollten durch Änderung der Parameter H₂SO₄-Konzentration (zwischen 0,05 und 0,2 mol/kg), Konzentration des Oxidationsmittels (zwischen 0 und 1,44 mol/kg) und des pH-Wertes, sowie des Reaktionsdruckes Aussagen über den Reaktionsmechanismus getroffen werden. Die Versuchszeiten betragen bis zu 155 h.

Versuch mit HNO₃

Um die Aussagen, die für die Korrosion in anderen Säuren gezogen wurden weiter verallgemeinern zu können, wurde ein Versuch mit den "Standard-Reaktionsbedingungen" 0,2 mol/kg Säure, 0,48 mol/kg Sauerstoff, einem Reaktionsdruck von 24 MPa sowie einer Maximaltemperatur von 500 °C durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 9,75 h.

Versuche mit H₃PO₄-haltigen Lösungen

Bei den Versuchen mit Phosphorsäure wurde lediglich die Konzentration von H₃PO₄ verändert (zwischen 0,05 und 1,0 mol/kg); Sauerstoffkonzentration (0,48 mol/kg) und Reaktionsdruck (24 MPa) waren bei allen Experimenten gleich. Die Versuchszeiten betragen bis zu 185 h.

Versuche mit sauerstoffhaltigem Wasser

Es wurde ein Versuch mit einer Sauerstoffkonzentration von 1,5 mol/kg bei einer Maximaltemperatur von 500 °C und einem Druck von 24 MPa durchgeführt. Die Versuchszeit betrug 800 h.

Versuche mit NaOH-Lösungen

Neben den o.g. Versuchen wurden Versuche mit sauerstofffreier und sauerstoffhaltiger NaOH-Lösung (0,1 mol/kg) vorgenommen. Die Versuchszeiten betragen 54 bzw. 5 Stunden.

4.3 Versuche mit couponförmigen Proben

Coupons mit einer Abmessung von 10 x 10 x 2 mm wurden in einem Reaktor [Bou96b] mit einem inneren, korrosionsbeständigen Rohr aus Al₂O₃ (Friatec Degussit Al23) und einem äußeren Druckrohr aus Inconel 625 plaziert. Die korrosive Lösung strömte dabei durch das innere Al₂O₃-Rohr, während der Ringspalt zwischen dem Al₂O₃-Rohr und dem Druckrohr nur

in Kontakt mit destilliertem Wasser stand. Mittels eines Drucküberträgers konnte eine Druckdifferenz zwischen beiden Flüssigkeiten ausgeschlossen werden. Der experimentelle Aufbau dieser Anlage ist aus Abb. 4.3 ersichtlich. Die Peripherie dieser Anlage war identisch mit der für rohrförmige Proben. Um den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit auf die Korrosion untersuchen zu können, wurde ein Teil der Coupons mit zuletzt 1 μm Diamantsuspension poliert.

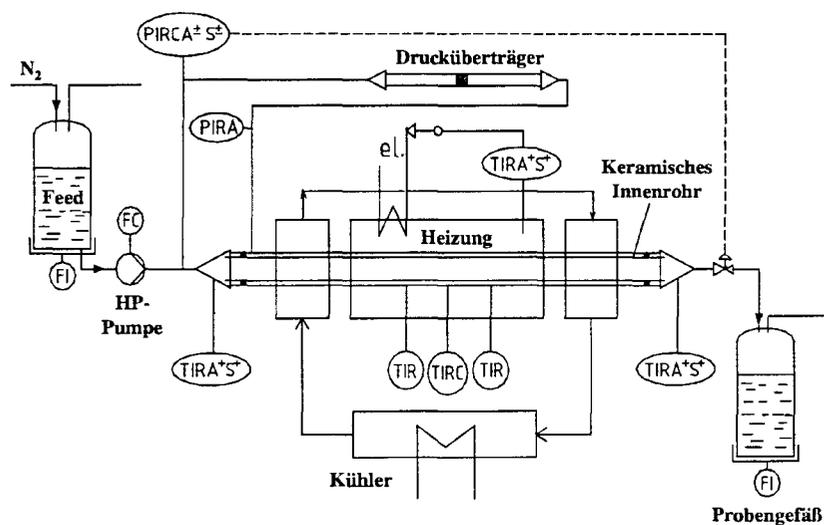


Abb. 4.3: Schematischer Aufbau des Korrosionsteststands für Couponproben. Anlage nach Boukis u. Schacht [Bou96b]

4.4 Aufarbeitung der korrodierten Proben

Die korrodierten Rohre wurden nach den Versuchen mit destilliertem Wasser gespült und an Luft getrocknet. Um die entstandenen Korrosionsprodukte zu fixieren und deren Verschmutzungen während der weiteren Probenaufarbeitung zu verhindern, wurden die Rohre mit Epoxidharz ausgegossen. Mit Hilfe einer Ultraschall-Meßsonde (Krautkrämer Branson) wurde die Wandstärke des korrodierten Rohres an dessen Ober- und Unterseite in Abständen von jeweils 0,5 cm gemessen, um flächenhaften Materialabtrag erkennen zu können. Die Meßgenauigkeit dieses Verfahrens konnte anhand von Mehrfachmessungen und anhand von Vermessung zertifizierten Materials auf $\pm 20 \mu\text{m}$ bestimmt werden.

Anschließend wurden die Rohre längs vertikal mit einer Trennscheibe (Konrad) aufgetrennt und quer in 30 mm lange Stücke zersägt. Diese wurden metallographisch aufgearbeitet.

Die Korrosionsphänomene wurden mit optischer Mikroskopie (Leica DM/RM) und Rasterelektronen-Mikroskopie (Leo Gemini 982) untersucht.

4.5 Untersuchung der Korrosionsprodukte

Die in fester bzw. gelöster Form vorliegenden Korrosionsprodukte wurden mit folgenden analytischen Methoden charakterisiert bzw. quantifiziert:

Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (WD-RFA; Siemens SRS 303)

WD-RFA ist eine Elementanalytik mit geringer Ortsauflösung, bei der eine Probe mit Röntgenstrahlung angeregt wird, was zu einem Herausschlagen innerer Elektronen aus den Atomen der Probe führt. Die resultierenden hochenergetischen Ionen geben ihre Energie entweder durch Emission elementspezifischer Röntgenstrahlung (Fluoreszenz) oder durch Emission von Elektronen (Auger-Effekt) ab. Die emittierte Röntgenstrahlung wird bei der WD-RFA mit Hilfe von Kristallen gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz aufgetrennt und analysiert. Die Informationstiefe der RFA ist stark abhängig vom zu analysierenden Element und der zu untersuchenden Matrix und liegt in der Größenordnung von Mikrometern. Störeffekte, wie die Absorption von emittierter Strahlung durch die Probe selbst und die Sekundäranregung, bei der emittierte Strahlung von Element A ein Element B anregt, können durch Kalibration mit einem der Probe ähnlichen Referenzmaterial minimiert werden. Der relative Fehler liegt dann bei unter 5% (vgl. z.B. [Kri95d]).

Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalytik (REM-EDX; LEO Gemini 982 - Link ISIS 300)

Das Verfahren der Rasterelektronenmikroskopie beruht auf der rasterweisen Abtastung einer Oberfläche mit einem fokussierten Elektronenstrahl. Die Elektronen selbst können dabei von der Probe zurückgestreut werden, Elektronen aus der Probe herausschlagen (Sekundärelektronen) und – bei genügend großen Energien – innere Ionisation bewirken. Mittels Detektion dieser Rückstreu- bzw. Sekundärelektronen kann ein Bild erzeugt werden, auf dem die Oberfläche der Probe mit hoher Ortsauflösung dargestellt wird. Die innere Ionisation führt wiederum zur Emission elementspezifischer Röntgenstrahlung, die im vorliegenden Fall mit Hilfe eines energiedispersiven Hochrein-Germanium-Detektors aufgetrennt und quantifiziert wurde (EDX). Die Fehlerquellen der REM-EDX-Analytik entsprechen prinzipiell denen der RFA, sind jedoch weniger kritisch, da die Eindringtiefen der anregenden Elektronen geringer sind als die der Röntgenstrahlung. Allerdings nimmt mit abnehmender analysierter Fläche die Intensität der Fluoreszenzstrahlung stark ab, was wiederum den analytischen Fehler negativ beeinflusst. Durch Kalibration mit geeigneten Standards kann allerdings auch bei REM-EDX der relative Fehler der Elementanalytik auf Werte unter 5% gebracht werden.

Ein weiteres Problem von REM-EDX ist die Diskrepanz der Tiefenaussage zwischen visuellem Bild und chemischer Analytik. Während die für das visuelle Bild verantwortlichen Sekundärelektronen vornehmlich von den obersten Schichten der Probe ausgehen (< 100 nm), kann

die Fluoreszenzstrahlung je nach Element aus Tiefen > 1500 nm stammen, was zu fehlerhaften Interpretationen z.B. der chemischen Zusammensetzung dünner Schichten führen kann. Die in dieser Arbeit mit REM-EDX untersuchten Proben waren bis auf wenige Ausnahmen (vgl. Abschnitt 5.7) so dick, daß eine Verfälschung durch darunter liegendes Material nicht zu erwarten war.

Um Aufladungen an der Oberfläche zu vermeiden, wurden die gereinigten und getrockneten Schliffproben im Vakuum mit Kohlenstoff bedampft und anschließend mit dem Probenhalter durch Kupferband elektrisch leitend verbunden.

Auger-Elektronenspektroskopie (AES; PHI 600)

Die Anregung bei dem Verfahren der AES beruht auf dem selben Prinzip wie die bei REM, d.h. mit einem fein fokussierten Elektronenstrahl. Hohe Energien (20 keV) führen zur Ionisation der Probenatome mit nachfolgender Emission energiearmer äußerer Elektronen (vgl. oben; E ca. 20-1000 eV). Deren geringe Austrittstiefe von nur wenigen Atomlagen machen die AES zu einer echten Oberflächenanalytik. Verunreinigungen müssen daher vor der Analyse mit Argon weggesputtert werden. Um die rasche Wiederbelegung mit Sauerstoff oder Wasser zu verhindern, ist für Auger-Elektronenspektroskopie ein Ultrahoch-Vakuum notwendig. Mit Auger-Elektronenspektroskopie sind nach der Kalibration mit geeigneten Standards relative Fehler unterhalb 5% möglich.

IR-Spektroskopie (IR; Perkin-Elmer FTIR 2000)

Bei der IR-Spektroskopie werden Atome bzw. funktionelle Gruppen einer Probe durch Absorption von Licht der Wellenlänge 0,8 bis 500 μm in mechanische Schwingungen versetzt, wodurch der einfallende Lichtstrahl geschwächt wird.

IR-Spektroskopie wurde in der vorliegenden Arbeit lediglich zur Überprüfung auf funktionelle Gruppen in den Korrosionsprodukten eingesetzt.

Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD; Siemens D 5000)

Bei der Röntgendiffraktometrie wird die Tatsache ausgenutzt, daß Röntgestrahlung am Gitter von Kristallen gebeugt wird. Der Gangunterschied von an verschiedenen Kristallebenen gebeugten monochromatischen Röntgenstrahlen (hier CuK_α) führt zu einem Beugungsmuster, mit dessen Hilfe Rückschlüsse auf den Kristall gezogen werden können.

Pulverproben bestehen aus Mikrokristalliten, von denen immer ein Teil die Bragg'sche Bedingung für konstruktive Interferenz erfüllt. Alle gebeugten interferierenden Strahlen erscheinen daher in einem Streuengegel. Das Beugungsmuster solcher Proben ist charakteristisch; mit ihm kann mit Hilfe von Vergleichsspektren aus Datenbanken die untersuchte Verbindung identifiziert werden.

In der vorliegenden Arbeit diente XRD zur Identifizierung der hydrothermal entstandenen Verbindungen. Da diese sowohl stets feinkristallin vorlagen (Kristallgrößen im unteren μm -Bereich) als auch die Kristalle miteinander verwachsen waren (vgl. Abschnitt 5.7), gelang eine Strukturanalyse mit Einkristall-XRD nicht.

Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS; Leybold INA-3)

Beim Verfahren der SNMS wird eine Probe mit Ionenbeschuß (hier Ar^+) zerstäubt. Dabei entstehen sowohl Ionen als auch, in überwiegenderem Maße, Neutralteilchen. Die entstandenen Neutralteilchen können anschließend in einem Hochfrequenz-Plasma ionisiert und die gebildeten Ionen massenspektrometrisch detektiert werden.

SNMS diente in der vorliegenden Arbeit zur Erstellung von Tiefenprofilen der Korrosionsschichten. Bei zu dicken nicht-leitenden Substanzen kam es jedoch teilweise zu starken Aufladungen und ungleichmäßigem Abtrag, so daß SNMS in der vorliegenden Arbeit nur für wenig korrodierte Proben mit Korrosionsfilmen $< \text{ca. } 5 \mu\text{m}$ genutzt werden konnte.

Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES; Varian Spectra 150)

Bei ICP-AES werden in Wasser gelöste Metallionen in einem Argon-Plasma hoher Temperatur ($> 5000 \text{ }^\circ\text{C}$) atomisiert und ionisiert. Die Emission elementspezifischer Strahlung erlaubt sowohl die Qualifizierung als auch – nach vorheriger Kalibrierung – die Quantifizierung der Metallionen in der Probe. Obwohl ICP-AES im Vergleich zu den bei viel tieferen Temperaturen ionisierenden Verfahren der Flammen-AAS bzw. Graphitrohr-AAS (Temperaturen unter $3000 \text{ }^\circ\text{C}$) als unanfällig gegen Interferenzen gilt, kann bei Vorhandensein einzelner Elemente die Emission der untersuchten Metalle deutlich diskriminiert werden. Dies ist z.B. dann der Fall, wenn in der Gasphase kurzlebige Verbindungen entstehen, die eine Atomisierung der Proben verhindert (Gasphasen-Interferenz).

Bei den Messungen für die vorliegende Arbeit wurde festgestellt, daß die Anwesenheit von Chlorid die Emission vor allem von Nickel stark diskriminiert. Daraufhin wurden Bezugslösungen hergestellt, die neben den zu untersuchenden Metallen Chlorid in Form von NaCl in den entsprechenden Konzentrationen der Proben enthielten. Natrium in Form von NaNO_3 zeigte dabei keinen diskriminierenden Effekt. Mit solchen Bezugslösungen lassen sich Genauigkeiten von $\pm 5\%$ erreichen (vgl. [Kri95d]). Da auch die Anionen Sulfat und Phosphat einen, wenn auch deutlich geringeren Einfluß auf die Diskriminierung der Metalle zeigten, wurden die angewandten Bezugslösungen analog mit NaHSO_4 bzw. NaH_2PO_4 dotiert.

ICP-AES diente in dieser Arbeit für die Analyse der gelösten Metallionen in den abfließenden Lösungen.

Bestimmung von Chromat

Die Bestimmung von Cr(VI) erfolgte photometrisch mit Diphenylcarbazid (DPC) als Indikator. Dazu wurde die Reaktionslösung (ca. 30 mg/l) mit 0,5 ml 2,4 molarer H_2SO_4 angesäuert und mit 0,5 ml Reagenzlösung (0,25 g DPC in 10 ml Aceton) versetzt. Die Extinktionsmessung erfolgte bei einer Wellenlänge von 540 nm (Colora Hitachi U-1000/1100). Zur Quantifizierung wurden Bezugslösungen ähnlicher Konzentrationen hergestellt. Sowohl Nickel als auch Chlorid störten die Cr(VI)-Bestimmung nicht. Mehrfachbestimmungen bzw. Analyse von zertifizierten Proben ergaben einen relativen Fehler unterhalb von 2%.

Bestimmung von Molybdat

Die Bestimmung von Mo(VI) erfolgte ebenso photometrisch mit Phenylfluoron als Indikator. Zu 2 ml Reaktionslösung, die 10-30 mg Mo(VI) enthielt wurde 1 ml 96%ige Essigsäure, 0,2 ml Gelatinelösung (0,5 g Gelatine in 100 ml heißem H_2O gelöst), 0,6 ml Reagenzlösung (20 mg Phenylfluoron, 0,8 ml 96%ige H_2SO_4 und 4,8 ml H_2O in 84 ml Ethanol gelöst) sowie 1 ml Ethanol zugegeben. Die Extinktionsmessungen erfolgten bei 510 nm (Colora Hitachi U-1000/1100). Da Cr(VI) die Molybdatbestimmung stört, mußte dieses zunächst mit Ascorbinsäure zu Cr(III) reduziert werden. Der relative Fehler dieser Analysemethode konnte mit Mehrfachmessungen bzw. anhand Messungen von zertifiziertem Material mit maximal 5% beziffert werden.

5 Ergebnisse

5.1 Korrosionsexperimente in chloridhaltigen Lösungen

In chloridhaltigen Lösungen wurden 13 Experimente mit rohrförmigen Proben durchgeführt, die HCl in den Konzentrationen 0,05 bis 0,2 mol/kg enthielten. Die Sauerstoffkonzentrationen betragen dabei 0,48 bzw. 3,6 mol/kg. Ein Versuch wurde mit sauerstofffreier HCl-Lösung durchgeführt. Um den Einfluß des Druckes (bzw. der Dichte des Mediums) quantifizieren zu können, erfolgten Versuche bei einem Reaktionsdruck von 24 bzw. 38 MPa. Die Maximaltemperatur der Versuche betrug 450 bzw. 500 °C. Bei einigen Versuchen wurde mit $T_{\max} = 350$ °C eine geringere Maximaltemperatur gewählt. So konnten die Korrosionsphänomene bedingt durch den geringeren Temperaturgradienten genauer der Temperatur zugeordnet werden. Darüber hinaus konnten auch Versuche mit Salzen, die bei überkritischen Bedingungen ausfallen, durchgeführt werden. Hierbei wurden drei Versuche, die jeweils eine Chloridkonzentration von 0,05 mol/kg besaßen mit unterschiedlichen $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$ -Werten (1,3: HCl; 7: NaCl und 12,7: NaCl/NaOH) unternommen. Die Versuchszeiten betragen bis zu 150 h. Die experimentellen Daten aller Versuche sind im Anhang in Tabelle A7 aufgelistet.

5.1.1 Korrosion in sauerstoffhaltigen HCl-Lösungen

Die Änderung der Wandstärke über die Reaktorlänge zeigt Abb. 5.1. Dieser Verlauf war typisch für alle Versuche, die in sauerstoffhaltigen Lösungen von HCl, H_2SO_4 und HNO_3 durchgeführt wurden. Im Folgenden soll eine Beschreibung der beobachteten Korrosionsphänomene gegeben werden.

Die Korrosionsexperimente, die in Anwesenheit sowohl von Sauerstoff als auch von Salzsäure durchgeführt wurden, zeigten ähnliche Befunde. Danach lassen sich die beobachteten Korrosionserscheinungen scharf gegeneinander abgrenzen und bestimmten Temperaturen zuordnen. Bei Experimenten mit maximalen Reaktionstemperaturen von 450 bzw. 500 °C fielen Korrosionsprodukte aus der Hochtemperatur-Lösung aus, was bei einigen Versuchen ein Verstopfen der Rohrreaktoren und ein frühzeitiges Ende des Versuches zur Folge hatte. In diesen Fällen wurde darauf verzichtet, diese Versuche nach einem Säubern der Rohre neu zu starten.

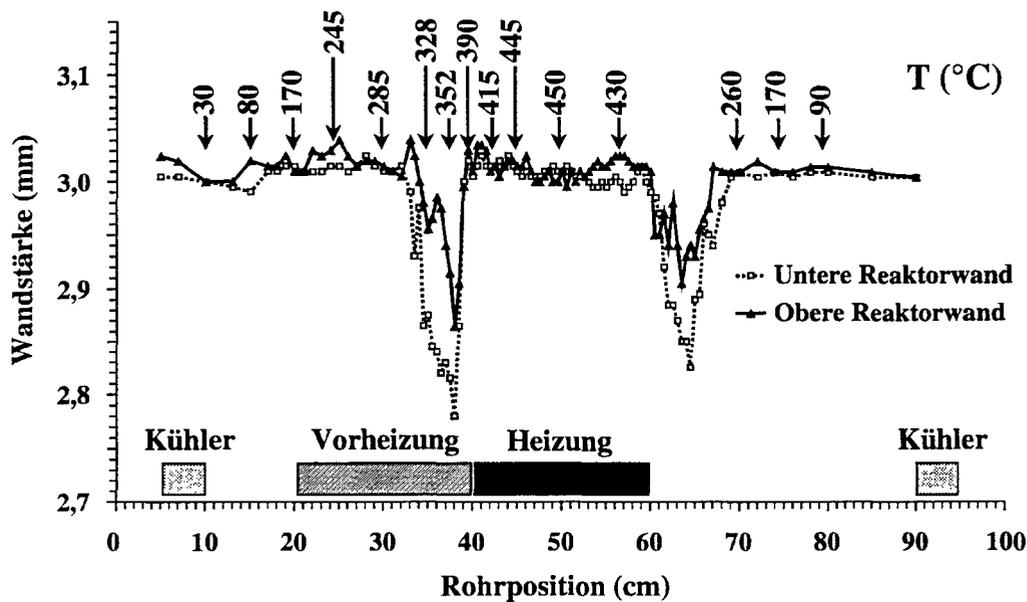


Abb. 5.1: Typischer Verlauf der Wandstärkeänderung bei Rohrreaktoren aus der Legierung 625 in sauerstoffhaltiger HCl-Lösung ($[HCl] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 59 \text{ h}$)

Korrosion bei Temperaturen bis ca. 150 °C: Interkristalline Korrosion

Bei Temperaturen bis ca. 150 °C konnte nur interkristalline Korrosion nachgewiesen werden. Deren Eindringtiefe betrug maximal 10-20 μm . Ein tieferer Korrosionsangriff, der zu einem Herauslösen ganzer Körner und somit zu einer meßbaren Abnahme der Wandstärke geführt hätte, konnte auch durch Ultraschall-Messungen nachgewiesen werden.

Korrosion bei Temperaturen zwischen ca. 150 und 250 °C: Lochfraß-Korrosion

Bei höheren Temperaturen trat Lochfraß-Korrosion auf (vgl. Abb. 5.2). Die niedrigste Temperatur, bei der Lochfraß beobachtet wurde, lag bei allen Versuchen zwischen 130 und 190 °C (vgl. Tabelle 5.1). Bei gehobener Innenoberfläche trat Lochfraß erst bei Temperaturen oberhalb 215 °C auf. Die jeweils tiefsten Löcher wurden bei etwas höheren Temperaturen – je nach Versuch zwischen 170 und 230 °C – festgestellt. Die Eindringtiefe lag dabei zwischen 270 und 1300 μm .

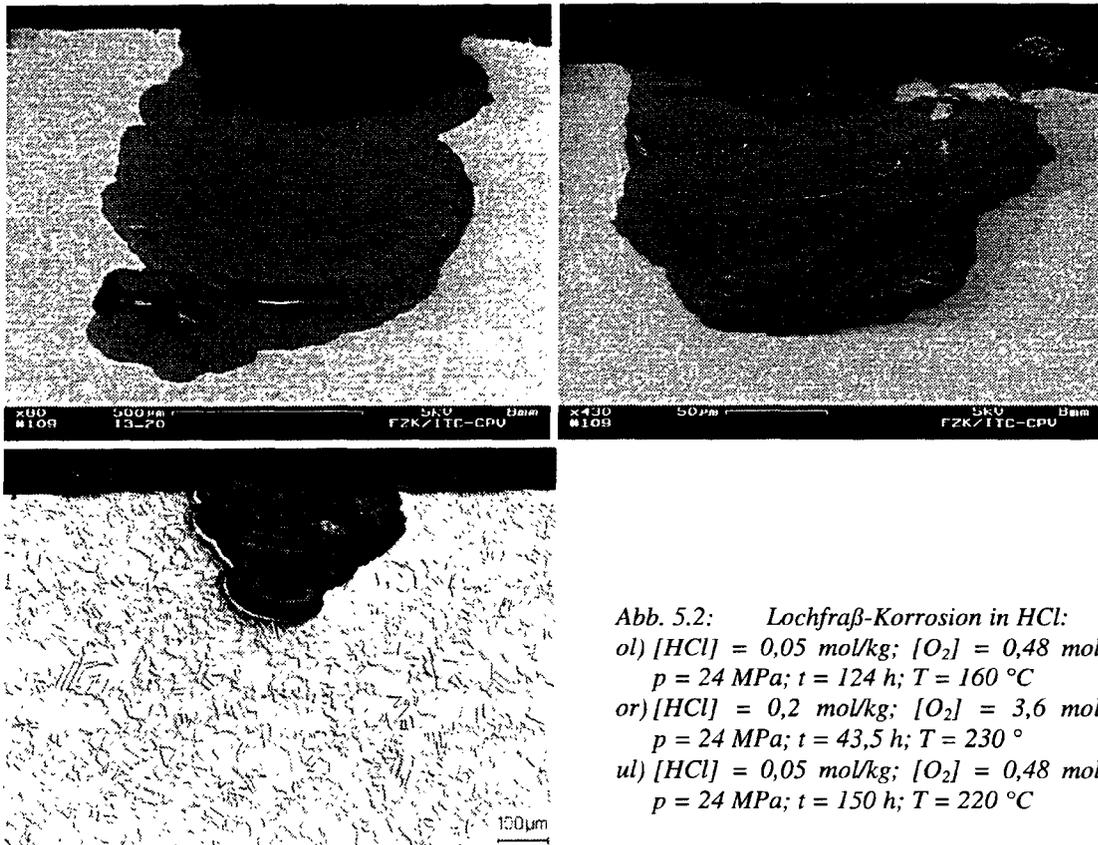


Abb. 5.2: Lochfraß-Korrosion in HCl:
 ol) $[HCl] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$;
 $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 124 \text{ h}$; $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$
 or) $[HCl] = 0,2 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 3,6 \text{ mol/kg}$;
 $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 43,5 \text{ h}$; $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$
 ul) $[HCl] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$;
 $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 150 \text{ h}$; $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$

Tabelle 5.1: Korrosion in HCl: Temperaturen, bei denen zum ersten Mal Lochfraß-Korrosion auftrat sowie Eindringtiefe der tiefsten Löcher

	$[HCl]/[O_2]$ (mol/kg)	p (MPa)	t (h)	min. $T_{\text{Lochfraß}}$ ($^\circ\text{C}$)	max. Eindringtiefe (μm)	bei T ($^\circ\text{C}$)
I-2	0,05/0,48	24	59	180	270	190
I-3	0,05/0,48	24	125	145	1300	160
I-1	0,05/0,48	24	150	135	800	225
I-5*	0,05/0,48	24	49	215	450	220
I-4	0,05/0,48	37	56	180	550	190
I-10	0,05/3,6	24	58	175	600	190
I-6	0,1/0,48	24	58	180	700	180
I-7	0,1/0,48	38	24,5	140	800	220
I-8	0,1/3,6	38	45	160	650	230
I-9	0,2/3,6	24	43,5	130	800	170

* innere Oberfläche gehont

Die Löcher waren vollständig mit Korrosionsprodukten gefüllt. Ihre chemische Zusammensetzung, ermittelt mit REM-EDX, war in allen Experimenten auffällig ähnlich und ist in Tabelle 5.2 aufgelistet. Es zeigte sich eine starke Anreicherung von Chrom und Sauerstoff sowie ein fast vollständiges Fehlen des Hauptlegierungsbestandteils Nickel. Die Verteilung aller Elemente innerhalb der Löcher war homogen.

Tabelle 5.2: Chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte in Lochfraß-Löchern

Element	Konzentration (Atom-%)
O	65-68
Cr	16-20
Mo	8-9
Nb	3-5
Fe	< 1,0
Ni	< 1,0
Cl	< 0,5

Zahl der gemessenen Löcher = 38

Die Oberfläche der Löcher wies eine glatte, polierte Morphologie auf. Ein Korngrenzenangriff innerhalb der Löcher war auch bei starker Vergrößerung nicht erkennbar. Der Anteil der durch Lochfraß-Korrosion angegriffenen Oberfläche betrug bei allen Versuchen zwischen 5 und 80% der gesamten Oberfläche. Die Löcher erreichten Tiefen bis zu 1300 μm bei Versuchszeiten von 125 h.

Zwischen den Löchern war die ursprüngliche Oberfläche vollständig erhalten; ein Materialverlust war mit Ultraschall-Messungen nicht nachweisbar. In diesen Bereichen war die auch bei tieferen Temperaturen beobachtete interkristalline Korrosion vorherrschend. Die Oxidschichten, die bei diesen Temperaturen gefunden wurden, bestanden im wesentlichen aus Chrom, Molybdän und Sauerstoff. Der Hauptlegierungsbestandteil Nickel war hingegen in keiner der untersuchten Proben zu finden. Es zeigte sich eine leichte Anreicherung von Chlorid in den äußeren Schichten des Oxidfilms. An der Grenzschicht zwischen Oxidfilm und Metall reicherte sich Titan an. Die typischen Verläufe der Elementkonzentrationen gemessen mit SNMS auf einem 6,5 h ausgelagerten Coupon sind in Abb. 5.3 dargestellt. Mit steigender Auslagerungszeit fand ein deutliches Wachstum der Oxidschicht statt. Bei gleichen chemischen Bedingungen und gleicher Versuchszeit bewirkte eine Erhöhung der Temperatur von 100 auf 250 $^{\circ}\text{C}$ ebenfalls eine deutliche Zunahme der Oxidfilmdicke (vgl. Tabelle 5.3).

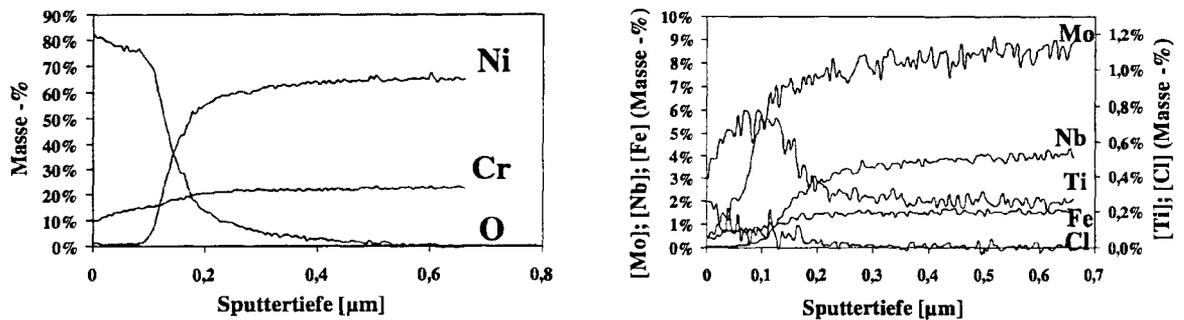


Abb. 5.3: Korrosion in HCl. SNMS Tiefenprofil-Messung der Elementkonzentrationen im Oxidfilm eines Coupons, der bei $T = 215\text{ °C}$ und $p = 38\text{ MPa}$ 6,5 h lang einer Lösung mit $[HCl] = 0,1\text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48\text{ mol/kg}$ exponiert war

Tabelle 5.3: Korrosion in HCl. Dicke der Oxidschichten auf Coupons bei Temperaturen, wo Lochfraß beobachtet wurde. Der experimentelle Druck war bei allen Versuchen 38 MPa

[HCl] / [O ₂] (mol/kg)	T (°C)	t (h)	d (µm)
0,1 / 0,48	215	6,5	0,15
	215	18,0	0,85
	260	6,5	0,70
0,05 / 0,48	100	56	0,35
	190	56	2,3
	250	56	5,2

Die in diesem Temperaturbereich bei allen Versuchen gefundenen Korrosionsprodukte lagen in Form dünner, dunkelbrauner Plättchen vor. Ihre chemische Zusammensetzung (gemessen mit WD-RFA, ohne die Möglichkeit, Sauerstoff zu bestimmen) ergab hohe Konzentrationen an Chrom (> 70 Atom-%), Molybdän und Niob (um 10 Atom-%) und geringe Konzentrationen an Nickel (< 5 Atom-%). FTIR-spektroskopische Untersuchungen (KBr-Pressling) zeigten, daß weder Chromat noch Molybdat in den Korrosionsprodukten vorhanden waren (vgl. Abb. A8 links, im Anhang). Pulver-XRD-Messungen ergaben einen vornehmlich amorphen Charakter der Korrosionsprodukte mit einem geringen kristallinen Anteil (vgl. Abb. A1 im Anhang). Dieser konnte anhand von Vergleichsspektren als CrOOH (Grimaldiit) identifiziert werden. Weitere kristalline Verbindungen lagen nicht vor.

Korrosion bei Temperaturen zwischen ca. 250 und 380 °C: Muldenkorrosion und Materialabtrag

Bei höheren Temperaturen – je nach Versuch zwischen 250 und 330 °C – änderte sich die Korrosionsmorphologie. Der Korrosionsangriff erfolgte hier in Form von flachen, die gesamte Oberfläche bedeckenden Mulden. Typische Beispiele dieser Muldenkorrosion sind in den Abbildungen 5.4 dargestellt.

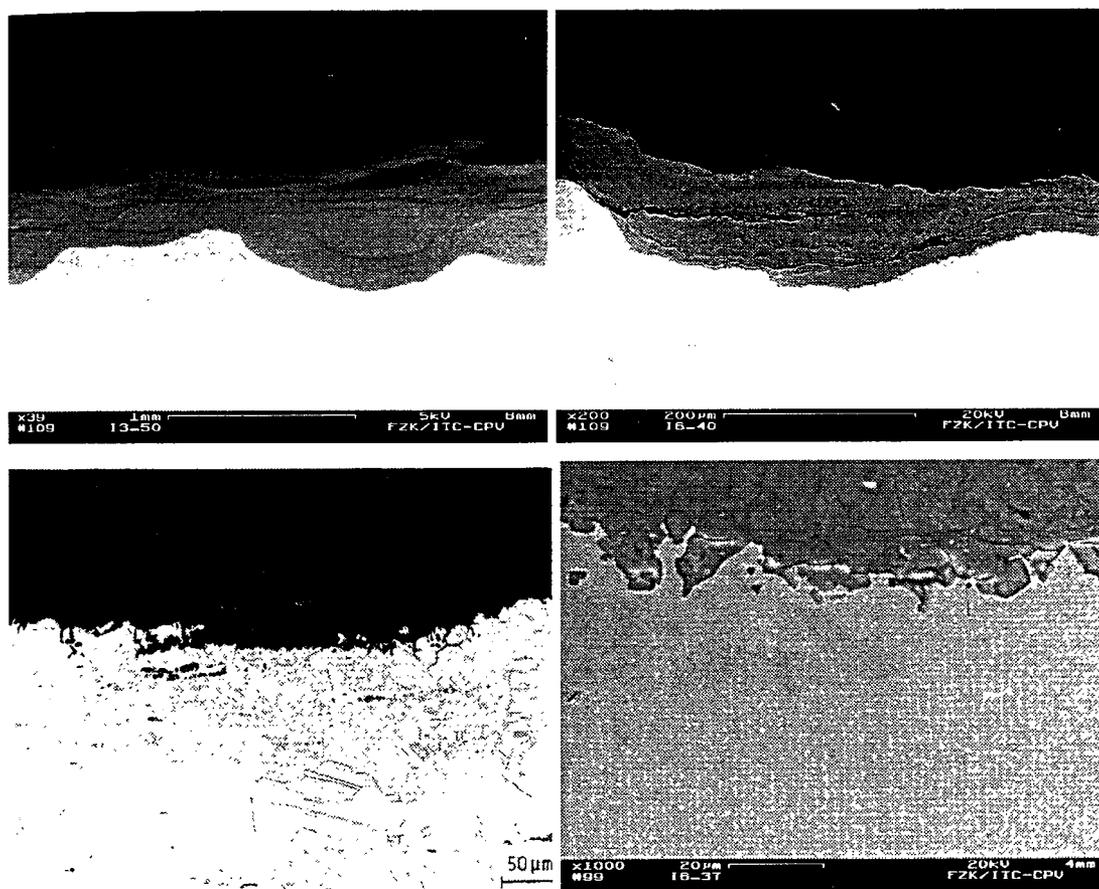


Abb. 5.4: Mulden-Korrosion in HCl:

- ol) $[HCl] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 124 \text{ h}$; $T = 350 \text{ °C}$
- or) $[HCl] = 0,1 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 58 \text{ h}$; $T = 320 \text{ °C}$
- ul) $[HCl] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 150 \text{ h}$; $T = 330 \text{ °C}$
- ur) $[HCl] = 0,1 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 58 \text{ h}$; $T = 320 \text{ °C}$

Die maximale Muldentiefe betrug 150 bis 500 µm. Innerhalb der Mulden war eine z.T. dicke Schicht an Korrosionsprodukten zu erkennen, deren chemische Zusammensetzung in Tabelle 5.4 aufgeführt ist. Auch in diesen Mulden war eine starke Anreicherung an Chrom und ein fast vollständiges Fehlen von Nickel zu beobachten. Es lag zwischen allen Experimenten eine große Übereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung der Korrosionsprodukte vor. Der Boden der Löcher zeigte in der Regel interkristalline Angriffsformen mit Eindringtiefen

bis ca. 20 μm (vgl. Abb. 5.4. ul und ur), während die Wände eine polierte Oberfläche besaßen. Dies galt allerdings nicht streng und es wurden vereinzelt auch Mulden mit polierten Böden gefunden.

Tabelle 5.4: Korrosion in HCl: Chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte in Korrosionsmulden

Element	Konzentration (Atom-%)
O	63-66
Cr	25-28
Mo	5-7
Nb	2-3
Fe	< 1,0
Ni	< 1,0
Cl	< 0,5

Zahl der gemessenen Mulden = 43

Im gleichen Temperaturbereich, bei dem Muldenkorrosion beobachtet wurde, konnte anhand von Ultraschallmessungen ein erheblicher Flächenabtrag festgestellt werden. Der Temperaturbereich, bei dem Flächenabtrag festgestellt wurde, ist in Tabelle 5.5 dargestellt. Die maximalen Eindringtiefen erreichten dabei Werte von bis zu 500 μm .

Tabelle 5.5: Korrosion in HCl: Temperaturbereich und maximale Eindringtiefe der Flächenkorrosion

[HCl]/[O ₂] (mol/kg)	p (MPa)	t (h)	T _{Flächenkorrosion} (°C)	max. Eindringtiefe (μm)
0,05/0,48	24	59	300-360	220
0,05/0,48	24	125	>300**	400
0,05/0,48	24	150	310-370	450
0,05/0,48*	24	49	290-360	200
0,05/0,48	37	56	330-390	450
0,05/3,6	24	58	260-370	180
0,1/0,48	24	58	250-380	300
0,1/0,48	38	24,5	285-445	300
0,1/3,6	38	45	340-430	180
0,2/3,6	24	43,5	275-365	500

* innere Oberfläche gehont

** maximale Reaktionstemperatur = 350 °C

Korrosion bei Temperaturen oberhalb ca. 380 °C: Überkritische Korrosion

Oberhalb einer bestimmten Temperatur kamen sowohl die Flächen- als auch die Muldenkorrosion zum Erliegen. Diese Temperatur lag bei Experimenten mit einem Reaktionsdruck von 24 MPa bei Werten von 375 ± 15 °C und bei Experimenten mit einem Reaktionsdruck von 38 MPa bei Werten zwischen 440 ± 10 °C. Bei niedrigerem Experimentaldruck war die Abnahme der Korrosion abrupt und scharf abgegrenzt, während sie sich bei höherem Experimentaldruck in einem Intervall von ca. 20 °C allmählich vollzog. Bei höheren Temperaturen trat nur noch leichte interkristalline Korrosion auf; bei höheren Drücken waren zudem noch Mulden mit Eindringtiefen unterhalb 20 µm zu finden (vgl. Abb. 5.5 or). Die Eindringtiefen der interkristallinen Korrosion waren bei hohen Drücken größer; in allen Fällen mit Werten unterhalb 20 µm allerdings gering (vgl. Abb. 5.5 unten).

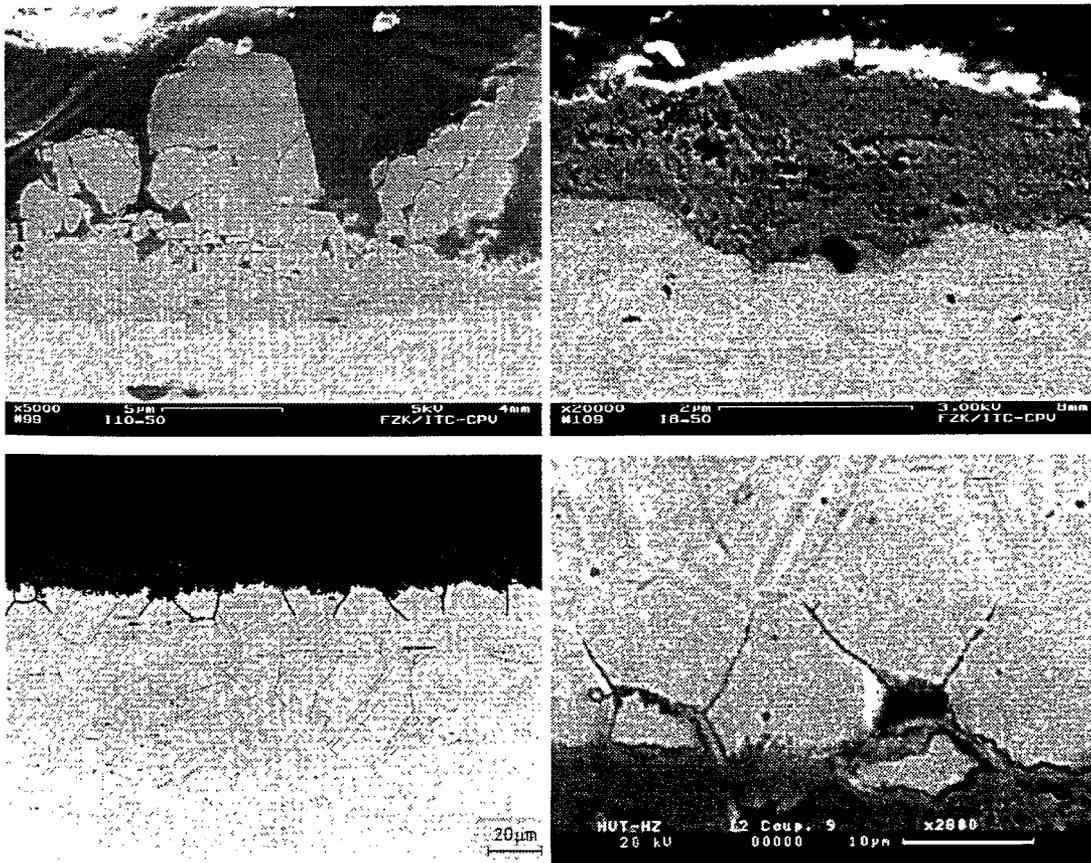


Abb. 5.5: Überkritische Korrosion in HCl:

- ol [HCl] = 0,05 mol/kg; [O₂] = 3,6 mol/kg; p = 24 MPa; t = 58 h; T = 500 °C
- or [HCl] = 0,1 mol/kg; [O₂] = 3,6 mol/kg; p = 38 MPa; t = 45 h; T = 500 °C
- ul [HCl] = 0,05 mol/kg; [O₂] = 0,48 mol/kg; p = 24 MPa; t = 150 h; T = 450 °C
- ur [HCl] = 0,05 mol/kg; [O₂] = 0,48 mol/kg; p = 24 MPa; t = 59 h; T = 500 °C

Auf der Oberfläche bildete sich während aller Experimenten eine bis zu 15 μm dicke, geschlossene Korrosionsschicht. Deren Zusammensetzung konnte mit REM-EDX ermittelt werden und ergab Anteile von Nickel und Sauerstoff von jeweils 49 ± 3 Atom-%. Der Anteil an anderen Legierungsbestandteilen sowie Chlorid betrug zusammen unter 2 Atom-%. Die Korrosionsprodukte innerhalb der Mulden besaßen eine gleiche chemische Zusammensetzung.

Bei allen Experimenten, die bei überkritischen Temperaturen durchgeführt wurden, fand ein Ausfallen von hellgrünen Korrosionsprodukten statt. Die chemische Zusammensetzung ergab hohe Konzentrationen an Nickel (um 30 Atom-%) und Chlorid (um 60 Atom-%). Sauerstoff konnte verfahrensbedingt nicht bestimmt werden. Im FTIR-Spektrum zeigte eine scharfe Bande im Bereich von 3560 cm^{-1} die Anwesenheit von Kristallwasser an (vgl. Abb. A8 rechts, im Anhang). Pulverdiffraktometrie bestätigte den kristallinen Charakter der ausgefallenen Korrosionsprodukte (vgl. Abb. A2 im Anhang). Diese konnten anhand von Vergleichsspektren als $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nickelbischofit) identifiziert werden.

Spannungsrißkorrosion

Bei den beiden Experimenten mit einem Experimentaldruck von 38 MPa und HCl-Konzentrationen von 0,1 mol/kg trat zudem Spannungsrißkorrosion auf, die zu Leckagen des Rohrreaktors und damit zu einem vorzeitigen Abbruch der Experimente führte (vgl. Abb. 5.6).

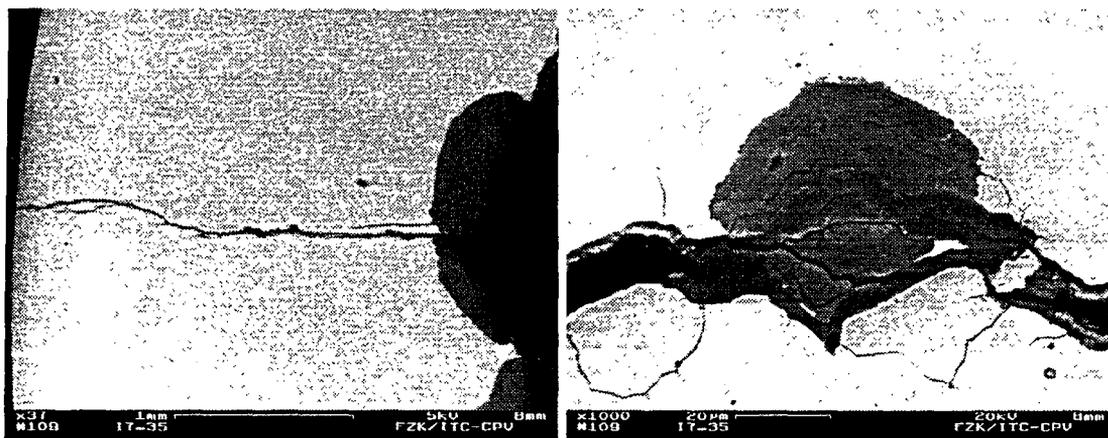


Abb. 5.6 Spannungsriß-Korrosion in HCl ($[\text{HCl}] = 0,1 \text{ mol/kg}$; $[\text{O}_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 38 \text{ MPa}$; $t = 24,5 \text{ h}$; $T = 280 \text{ }^\circ\text{C}$)

links Riß, ausgehend von Muldenboden, der sich durch gesamte Reaktorwand erstreckt
rechts Korrosionsprodukte im Riß bei einem Abstand ca. $900 \mu\text{m}$ von Rißmündung entfernt

Die Spannungsrisse traten in beiden Fällen in einem Temperaturbereich von $280 \text{ }^\circ\text{C}$ auf. Der Ursprung der Risse lag dabei am Boden von Korrosionsmulden und die Risse selbst führten in alle Richtungen radial durch die Reaktorwand (vgl. Abb. 5.6 links). Ihre Ausbreitung war im

lösungsnahen Bereich transkristallin; Rißspitzen und seitlich ablaufende Äste zeigten daneben auch interkristalline Formen (vgl. Abb. 5.6 rechts). Die bis zu 30 μm breiten Rißmündungen enthielten Korrosionsprodukte, deren chemische Zusammensetzung hauptsächlich aus Chrom und Sauerstoff bestand. Die beobachtete lineare Riß-Ausbreitungsgeschwindigkeit wurde zu $> 100 \mu\text{m/h}$ bestimmt.

Metallionen in der abfließenden Lösung

Die Konzentrationen der Metallionen in der abfließenden Lösung sind im Anhang in Tabelle A11 aufgeführt. Sie lagen bei allen Experimenten für Nickel bei Werten zwischen 300 und 1600 ppm, für Chrom zwischen 20 und 270 ppm und für Molybdän zwischen 10 und 100 ppm. Einige Experimente zeigten bei Reaktionszeiten unter 5 Stunden Anfangskonzentrationen, die um bis zu Faktor 3 über den späteren Gleichgewichtskonzentrationen lagen. Bei Reaktionszeiten oberhalb 5 Stunden lagen die Schwankungen in den Konzentrationen um $\pm 10\%$. Der Anteil von Chromat an der gelösten Menge an Chrom lag zwischen knapp 10% bei hohen Säurekonzentrationen und 85% bei geringen Säurekonzentrationen. Molybdän lag ausschließlich als Molybdat vor.

Eine Erhöhung der HCl-Konzentration hatte eine deutliche Zunahme der Konzentrationen aller Metalle zur Folge. Eine Erhöhung der Sauerstoff-Konzentration um den Faktor 7,5 bewirkte hingegen nur eine minimale Erhöhung der Konzentrationen der gelösten Metalle.

Der pH-Wert der abfließenden Lösung lag bei einigen Experimenten etwas (um bis zu 0,4 Einheiten) über dem der eingesetzten Lösung. In keinem Experiment konnte hingegen eine signifikante Änderung der Anionen-Konzentration vor und nach dem Reaktor festgestellt werden.

5.1.2 Korrosionsversuch in sauerstoffhaltiger NaCl-Lösung

Der Versuch mit sauerstoffhaltiger NaCl-Lösung wurde mit einer Maximaltemperatur von 350 $^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, um ein Ausfallen von NaCl in überkritischem Wasser zu verhindern. Die Konzentrationen an NaCl bzw. Sauerstoff betragen 0,05 bzw. 0,48 mol/kg und der Reaktionsdruck 24 MPa. Die Versuchszeit betrug 125 h.

Bei Temperaturen oberhalb 120 $^{\circ}\text{C}$ zeigte sich schwache interkristalline Korrosion mit Eindringtiefen bis zu 15 μm . Oberhalb einer Temperatur von 210 $^{\circ}\text{C}$ war starker Lochfraß erkennbar, wobei die tiefsten Löcher (Eindringtiefen bis zu 1000 μm ; vgl. Abb. 5.7) bei Temperaturen um 330 $^{\circ}\text{C}$ auftraten. In diesen Bereichen waren 10-20% der Oberfläche mit Löchern bedeckt. Die Löcher waren gefüllt mit Korrosionsprodukten, deren chemische Zusammensetzung mit REM-EDX bestimmt wurde und in Tabelle 5.6 aufgelistet ist. Ein signifikanter Un-

terschied der chemischen Zusammensetzung der Korrosionsprodukte konnte sowohl innerhalb der einzelnen Löcher als auch zwischen Löchern, die bei verschiedenen Temperaturen entstanden waren, nicht festgestellt werden.

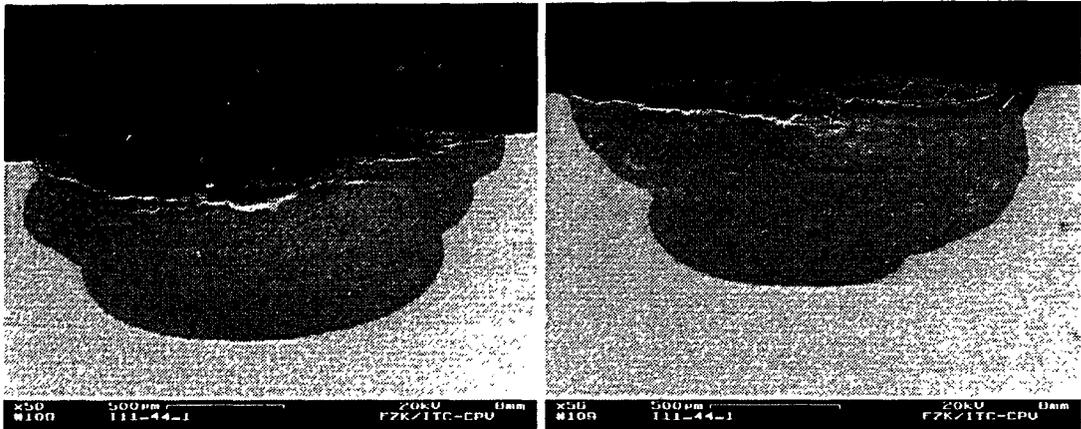


Abb. 5.7: Lochfraß-Korrosion in NaCl:

links $[NaCl] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 125 \text{ h}$; $T = 310 \text{ °C}$

rechts $[NaCl] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 125 \text{ h}$; $T = 330 \text{ °C}$

Tabelle 5.6: Korrosion in NaCl. Chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte innerhalb der Löcher

Element	Konzentration (Atom-%)
O	63-64
Cr	24-25
Mo	6-8
Nb	3-4
Fe	< 0,5
Ni	< 1,0
Cl	< 0,6

Zahl der gemessenen Löcher = 11

Die innere Oberfläche der Löcher zeigte eine glatte, polierte Morphologie. Flächenkorrosion trat im Temperaturbereich zwischen 335 °C und der experimentellen Maximaltemperatur von 350 °C auf. Die maximale Eindringtiefe betrug 150 µm.

Die Proben aus der abfließenden Lösung wurde sofort nach Probennahme mit etwas konz. HNO₃ angesäuert. Die Konzentrationen der Metallionen in dieser Lösung waren deutlich geringer als die, die bei Experimenten in HCl/O₂ gefunden wurden. Nickel lag in Konzentrationen von 10 ppm, Chrom von 24 ppm und Molybdän von 6 ppm vor. Chrom lag in der nicht angesäuerten Lösung zu 98% als Chromat, Molybdän ausschließlich als Molybdat vor.

5.1.3 Korrosionsversuch in sauerstoffhaltiger, alkalischer NaCl-Lösung

Um ein Ausfallen von Salzen zu verhindern, wurde auch dieser Versuch nur bis zu einer Maximaltemperatur von 350 °C durchgeführt. Die Konzentrationen an NaCl und NaOH betragen je 0,05 mol/kg; die an Sauerstoff 0,48 mol/kg. Der Reaktionsdruck des 125 h dauernden Versuchs lag bei 24 MPa. Die hohe Zersetzungsgeschwindigkeit von H_2O_2 in alkalischen Lösungen führte zur Bildung von Sauerstoff schon im Pumpenkopf der HPLC-Pumpe. Für dieses Experiment wurden daher zwei separate Pumpen eingesetzt, und die beiden Ströme (NaOH-Lösung bzw. NaCl/ H_2O_2 -Lösung) in einem T-Stück vor dem Reaktor vermischt.

Bis zu einer Temperatur von 200 °C war keine Korrosion feststellbar. Bei höheren Temperaturen bildete sich auf der Metalloberfläche eine geschlossene, 10-20 μm dicke Schicht (vgl. Abb. 5.8), die vor allem Nickel und Sauerstoff in atomaren Konzentrationen von jeweils > 45% enthielt. Andere Elemente waren in Konzentrationen von jeweils < 1 Atom-% enthalten. Flächenabtrag konnte bei keiner Temperatur festgestellt werden.

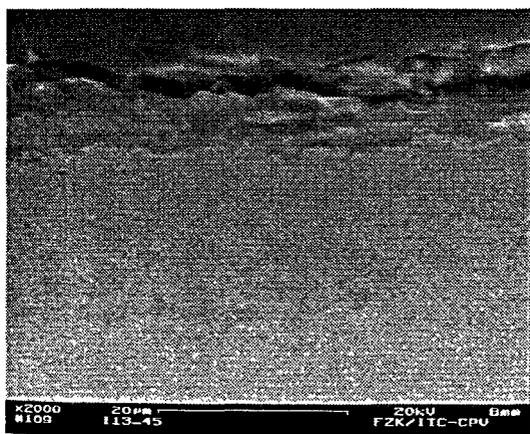


Abb. 5.8: Korrosion in alkalischer NaCl-Lösung ($[NaCl] = [NaOH] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 125 \text{ h}$; $T = 340 \text{ }^\circ\text{C}$)

Die Konzentrationen der Metallionen in der abfließenden und mit HNO_3 konz. angesäuerten Lösung waren gering und lagen für Nickel unterhalb der Nachweisgrenze von 0,1 ppm, für Chrom bei durchschnittlich 1,8 ppm und für Molybdän bei 0,7 ppm. Chrom zeigte dabei einen allmählichen Abfall der Konzentrationen von > 8 ppm bei Versuchszeiten unter 2 h bis zu < 1 ppm nach 100 h. In alkalischer Lösung lagen Chrom ausschließlich als Chromat und Molybdän ausschließlich als Molybdat vor.

5.1.4 Korrosionsversuch in sauerstofffreier HCl-Lösung

Zur Entfernung von Sauerstoff wurde für dieses Experiment 3 Tage lang Stickstoff mit einer Fritte durch die Feed-Lösung geperlt. Die HCl-Konzentration betrug 0,05 mol/kg, die maximale Reaktionstemperatur 500 °C und der Experimentaldruck 24 MPa. Der Versuch lief 60 h. Bei Temperaturen oberhalb etwa 100 °C zeigte sich interkristalline Korrosion mit Eindringtiefen unterhalb 15 µm. Diese wurde zu höheren Temperaturen hin schwächer. Lochfraß- und Flächenkorrosion wurden bis zu der maximalen Versuchstemperatur von 500 °C nicht beobachtet. Bei Temperaturen oberhalb etwa 200 °C bildete sich ein 5-20 µm dicker Chromoxid-Film (vgl. Abb. 5.9). Die Konzentrationen der Metallionen in der abfließenden Lösung wurden für Nickel zu 120 ppm und für Chrom zu 4,1 ppm bestimmt. Chrom lag ausschließlich dreiwertig vor. Die Konzentration von Molybdän lag unterhalb der Nachweisgrenze von 0,1 ppm. Nickel zeigte eine wesentlich höhere Anfangskonzentration, die etwa um Faktor 4 über den späteren Werten lag.



x2000 20 µm 5kV 1mm
#109 114-39 FZK/ITC-CPU

Abb. 5.9: Korrosion in Sauerstoff-freier HCl.
([HCl] = 0,05 mol/kg; p = 24 MPa;
t = 60 h; T = 350 °C

5.2 Korrosionsexperimente in sulfathaltigen Lösungen

Mit sulfathaltigen Lösungen wurden insgesamt 9 Versuche mit Reaktionszeiten bis zu 155 Stunden durchgeführt. Die Konzentrationen an H_2SO_4 betragen dabei 0,05 bis 0,2 mol/kg; die an Sauerstoff 0,48 oder 1,44 mol/kg. Der Experimentaldruck betrug 24 bzw. 38 MPa; die maximale experimentelle Temperatur 350 bzw. 500 °C. Um den Einfluß des pH-Werts zu erfassen, wurden drei Versuche mit NaHSO_4 bzw. Na_2SO_4 bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Ein Versuch wurde mit sauerstofffreier H_2SO_4 -Lösung ($c = 0,2$ mol/kg) durchgeführt. Die experimentellen Parameter dieser Versuche sind im Anhang in Tabelle A8 aufgeführt.

5.2.1 Korrosion in sauerstoffhaltigen H_2SO_4 -Lösungen

Alle Korrosionsexperimente, die mit rohrförmigen Proben in sauerstoffhaltiger Schwefelsäure durchgeführt wurden, zeigten ähnliche Befunde. Die beobachteten Korrosionserscheinungen lassen sich wie folgt gegeneinander abgrenzen und bestimmten Temperaturen zuordnen.

Tabelle 5.7: Korrosion in sauerstoffhaltigen Sulfatlösungen. Zuordnung der beobachteten Korrosionserscheinungen zu der Temperatur.

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ / $[\text{O}_2]$	p	Zeit	IK	IK, polierte Körner	Mulden mit IK	Mulden; glatte Oberfläche	Flächen- korrosion	Max. Eindringtiefe (oben/unten)
mol/kg	(MPa)	(h)	T_{\min} (°C)	T_{\min} (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	(μm)
0.05/0.48	24	100	145	215	245-330	>330	>300	180/110
0.1/0.48	24	60	150	200	230-300	300-390	320-390	160/200
0.1/0.48	38	125	160	210	260-340	340-430	300-430	230/50
0.1/1.44	24	44.5	160	205	270-330	330-385	310-385	210/50
0.2/0.48	24	100	160	205	230-300	>300	>210	500/300
0.2/1.44	24	155	110	170	245-320	>320	>210	400/130
0.2 ^{*1} /0.48	24	100	140	215	250-310	>310	>300	80/80
0.2 ^{*2} /0.48	24	80	150	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

IK = interkristalline Korrosion

n.b. = nicht beobachtet

*1 = Experiment mit NaHSO_4

*2 = Experiment mit Na_2SO_4

Korrosion bei Temperaturen bis ca. 250 °C: Interkristalline Korrosion

Im Temperaturbereich zwischen ca. 150 und 200 °C trat bei allen Versuchen interkristalline Korrosion auf. Die Eindringtiefen lagen bei Werten um 20 µm in 100 h Reaktionszeit. Bei Temperaturen zwischen 200 und 250 °C wurde zudem ein Angriff auf die dazwischen liegenden Körner beobachtet. Die Körner selbst zeigten runde Kanten (vgl. Abb. 5.10). Ein Herauslösen der Körner wurde jedoch nicht beobachtet; mit Ultraschallmessungen konnte kein Materialabtrag festgestellt werden.

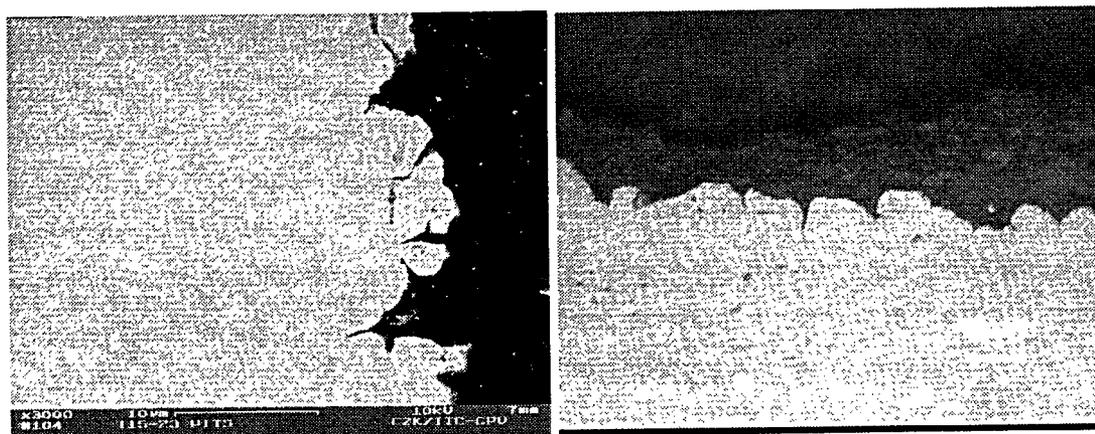


Abb. 5.10: Interkristalline Korrosion in H_2SO_4
 links $[H_2SO_4] = 0,1 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 60 \text{ h}$; $T = 210 \text{ °C}$
 rechts $[H_2SO_4] = 0,2 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 100 \text{ h}$; $T = 210 \text{ °C}$

Korrosion bei Temperaturen zwischen 250 und 380 °C: Muldenkorrosion

Im Temperaturbereich zwischen ca. 250 und 380 °C wurde Muldenkorrosion beobachtet, die die gesamte Oberfläche bedeckte. Die Eindringtiefe der mit Korrosionsprodukten gefüllten Mulden betrug dabei maximal 100 µm bei 125 h Versuchsdauer. Die Muldenwände zeigten eine glatte Oberfläche; die Muldenböden dagegen wiesen starke interkristalline Korrosion auf (vgl. Abb. 5.11). Deren Eindringtiefe erstreckte sich z.T. über mehrere Körner und erreichte Werte von bis zu 200 µm in 125 Stunden. Innerhalb der Risse befanden sich Korrosionsprodukte, deren mit AES bestimmte Zusammensetzung 63-65 Atom-% Sauerstoff, 30 Atom-% Chrom und jeweils 3-4 Atom-% Molybdän und Schwefel ergab. Nickel konnte in den Korrosionsprodukten nicht nachgewiesen werden. Die Matrix neben den Rissen bzw. neben den Korrosionsmulden (Abstand 500 nm) zeigte keine Verarmung an einem der Legierungsbestandteile.

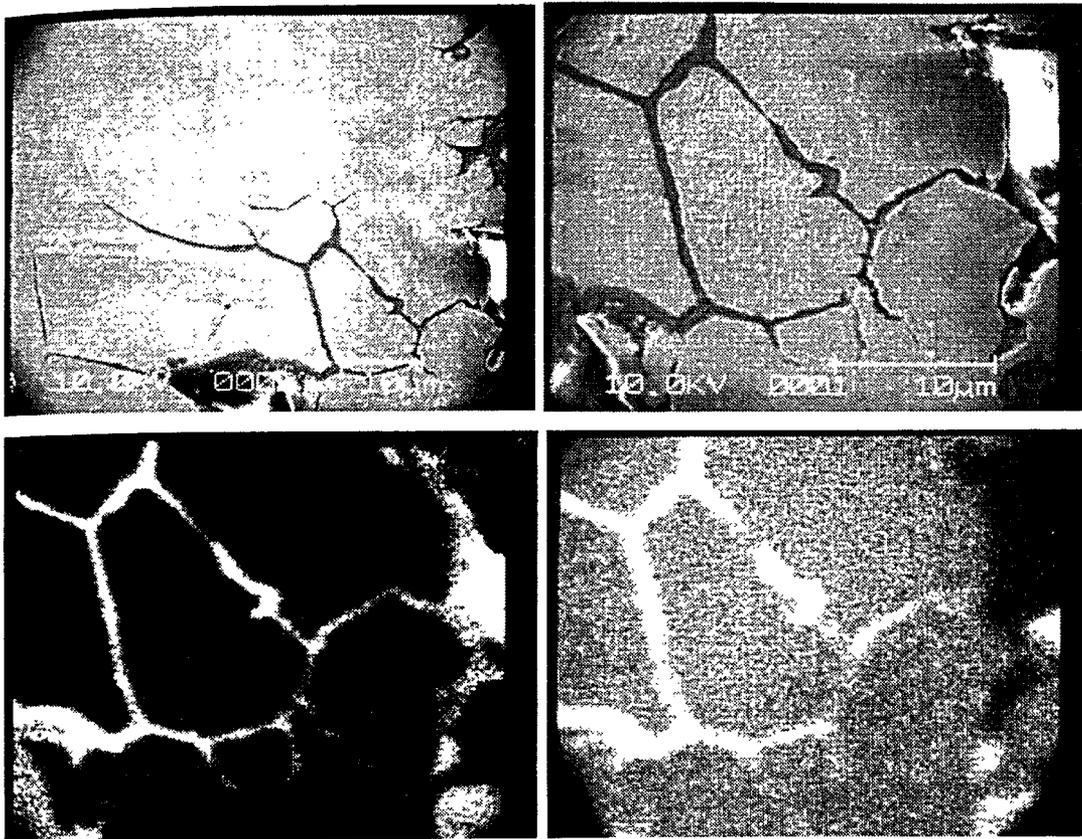


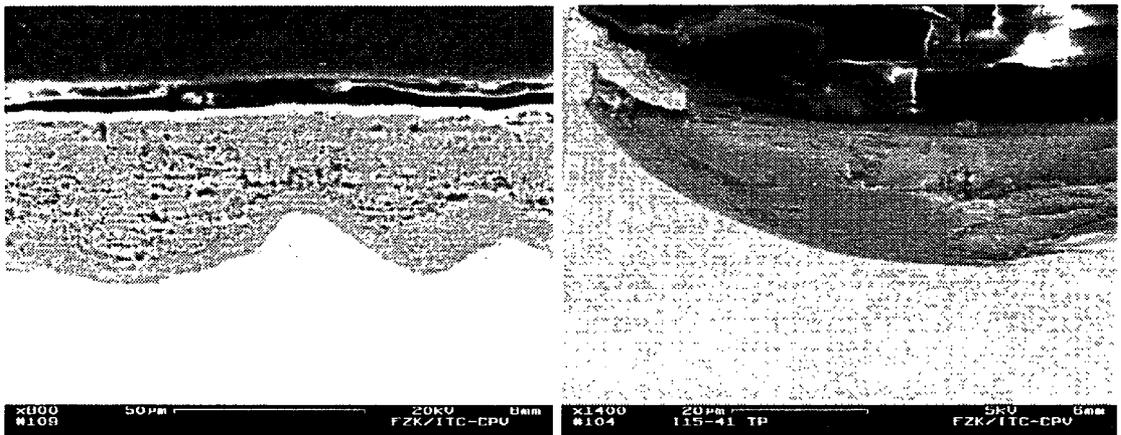
Abb. 5.11: Interkristalliner Angriff auf Muldenböden in H_2SO_4
 oben $[H_2SO_4] = 0,2 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 100 \text{ h}$; $T = 270 \text{ }^\circ\text{C}$
 ul Sauerstoff-Elementverteilung, gemessen mit Augerelektronen-Spektroskopie
 ur Chrom-Elementverteilung

Sowohl AES als auch REM-EDX-Analysen der Korrosionsprodukte innerhalb der Mulden zeigten eine hohe Anreicherung an Chrom und Sauerstoff. Nickel, Hauptbestandteil der Legierung 625, fehlte dagegen fast vollständig. Die Zusammensetzung der Korrosionsprodukte war innerhalb der Mulden homogen. Die chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte ist in Tabelle 5.8 dargestellt.

Tabelle 5.8: Chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte in Korrosionsmulden

Element	Konzentration (Atom-%)
O	62-65
Cr	22-26
Mo	3-6
Nb	2
Fe	< 1,0
Ni	< 1,0
S	< 1,0

Zahl der gemessenen Proben = 17

Abb. 5.12: Muldenkorrosion in H_2SO_4 links $[H_2SO_4] = 0,1 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 60 \text{ h}$; $T = 340 \text{ }^\circ\text{C}$ rechts $[H_2SO_4] = 0,1 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 60 \text{ h}$; $T = 370 \text{ }^\circ\text{C}$

Bei Temperaturen oberhalb etwa $300 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden nur noch Korrosionsmulden, deren Böden keine interkristalline Korrosion mehr aufwiesen, gefunden (vgl. Abb. 5.12). Die Zusammensetzung der Korrosionsprodukte innerhalb der Löcher stimmte mit der überein, die in den Mulden bei tieferen Temperaturen gefunden wurde. Flächenkorrosion wurde bei Temperaturen oberhalb 200 bis $300 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet. Die maximalen Eindringtiefen betragen dabei $500 \text{ }\mu\text{m}$ in 100 h Reaktionszeit.

Korrosion bei Temperaturen oberhalb ca. $380 \text{ }^\circ\text{C}$: Überkritische Korrosion

Bei Versuchen mit einem Experimentaldruck von 24 MPa konnte oberhalb einer Temperatur von 385 - $390 \text{ }^\circ\text{C}$ weder Materialabtrag noch Muldenkorrosion festgestellt werden. Die einzige

beobachtete Korrosionsform in diesem Temperaturbereich war interkristalline Korrosion mit Eindringtiefen unterhalb 20 μm in 100 h.

Bei einem Experimentaldruck von 38 MPa wurde bis zu einer Temperatur von 430 $^{\circ}\text{C}$ Materialabtrag festgestellt. Bei höheren Temperaturen traten allerdings neben interkristalliner Korrosion kleine Mulden mit Eindringtiefen von bis zu 20 μm bei einer Reaktionszeit von 125 h auf (vgl. Abb. 5.13). Die chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte innerhalb der Mulden ergab Konzentrationen von Sauerstoff und Nickel von jeweils ca. 50 Atom-%. Wände und Böden der Mulden wiesen eine kantige Oberfläche auf; tiefere interkristalline Korrosion war jedoch nicht zu beobachten.

Bei allen Experimenten war bei hohen Temperaturen eine 5-10 μm dicke Schicht aus Korrosionsprodukten zu finden, deren chemische Zusammensetzung ebenfalls atomare Konzentrationen von Sauerstoff und Nickel von jeweils ca. 50 Atom-% ergab.

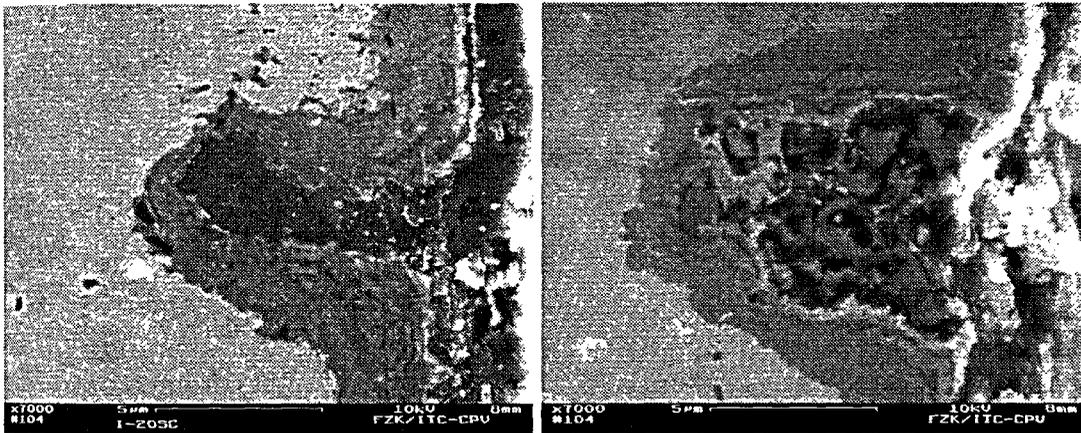


Abb. 5.13: Überkritische Korrosion in H_2SO_4 : ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol/kg}$; $[\text{O}_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 38 \text{ MPa}$; $t = 125 \text{ h}$; $T = 470 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Korrosionsprodukte, die aus der überkritischen Lösung ausfielen, bestanden aus grünen Kristallen. Analyse mit WD-RFA (ohne die Möglichkeit, Sauerstoff zu bestimmen) ergab einen hohen Anteil an Nickel und Schwefel (jeweils 45-50 Atom-%). Chrom war nur in geringen Mengen enthalten (< 3 Atom-%). Die FTIR-spektrometrische Untersuchung eines KBr-Presslings dieser Kristalle zeigte eine breite Bande im Bereich zwischen 1000 und 1200 cm^{-1} (Maximum bei 1100 cm^{-1}), die der asymmetrischen Sulfat-Streckschwingung (ν_3) zugeordnet wurde, sowie ein Dublett bei 600 cm^{-1} (ν_4). Ein scharfer Peak bei 1520 cm^{-1} deutete auf die Anwesenheit von Kristallwasser hin (vgl. Anhang, Abb. A9 links). Die Pulver-XRD-Analyse bestätigte den kristallinen Charakter der Korrosionsprodukte. Diese konnten anhand von Vergleichsspektren als ein Gemisch aus einem hohen Anteil Dwornikit ($\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und einem geringen Anteil an Retgersit ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) identifiziert werden (vgl. Anhang, Abb. A3 und A4).

Die Konzentrationen der Metallionen in der abfließenden Lösung betragen in allen Experimenten zwischen ca. 400 und 1000 ppm für Nickel, zwischen 30 und 130 ppm für Chrom und zwischen 30 und 90 ppm für Molybdän. Chrom lag dabei zwischen 0 und 20 % als Chromat vor; Molybdän ausschließlich als Molybdat (vgl. Tabelle A12 im Anhang). Eine Erhöhung der Säurekonzentration führte dabei zu einer drastischen Erhöhung der Metallkonzentrationen in der Lösung. Eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration bzw. des Reaktionsdruckes führte hingegen nicht zu einer signifikanten Änderung der Metallionenkonzentrationen.

5.2.2 Korrosionsversuch in sauerstoffhaltiger NaHSO₄-Lösung

Es wurde ein Versuch mit 0,2 mol/kg NaHSO₄ und einer Sauerstoffkonzentration von 0,48 mol/kg durchgeführt. Um ein Ausfallen von Salzen bei überkritischen Temperaturen zu verhindern, wurde eine maximale Reaktionstemperatur von 350 °C gewählt; der Reaktionsdruck betrug 24 MPa. Der Versuch lief 100 h.

Die beobachteten Korrosionsphänomene waren ähnlich, allerdings weniger ausgeprägt als die in sauerstoffhaltiger H₂SO₄-Lösung beobachteten. Bei Temperaturen zwischen 140 und 250 °C wurde interkristalline Korrosion mit Eindringtiefen unter 10 µm beobachtet. Oberhalb 215 °C traten zudem polierte Körner auf. Im Temperaturbereich zwischen 250 und 310 °C waren Korrosionsmulden zu finden, deren Böden interkristallin angegriffen waren (Eindringtiefe bis 50 µm; vgl. Abb. 5.14). Zu höheren Temperaturen hin verschwand die interkristalline Korrosion am Boden der Löcher; diese zeigten eine glatte Oberfläche. Flächenkorrosion trat oberhalb 300 °C auf. Die Eindringtiefen waren mit 80 µm allerdings gering.

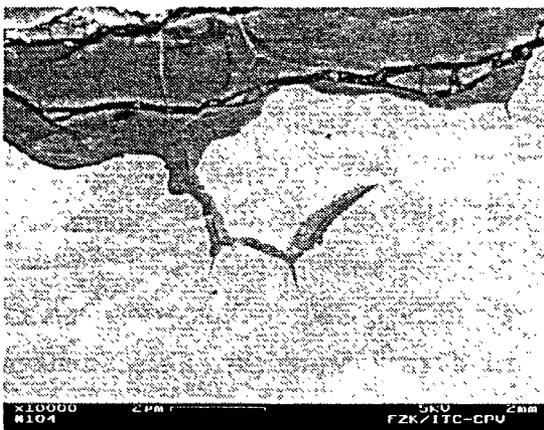


Abb. 5.14: Korrosion in NaHSO₄: Interkristalline Korrosion am Boden von Mulden ([NaHSO₄] = 0,2 mol/kg; [O₂] = 0,48 mol/kg; p = 24 MPa; t = 100 h; T = 290 °C)

Die Konzentrationen der Metallionen in der abfließenden Lösung lagen deutlich unter jenen, die in sauerstoffhaltiger H_2SO_4 -Lösung gefunden wurden (Nickel: 190 ppm; Chrom 70 ppm; Molybdän 30 ppm). Der Anteil an Chromat betrug rund 80%; Molybdän lag ausschließlich als Molybdat vor.

5.2.3 Korrosionsversuch in sauerstoffhaltiger Na_2SO_4 -Lösung

Es wurde ein Versuch mit 0,2 mol/kg Na_2SO_4 und einer Sauerstoffkonzentration von 0,48 mol/kg durchgeführt. Um ein Ausfallen von Salzen bei überkritischen Temperaturen zu verhindern, wurde auch bei diesem Versuch eine maximale Reaktionstemperatur von 350 °C bei einem Reaktionsdruck von 24 MPa gewählt. Die Versuchsdauer betrug 80 h.

Bei Temperaturen um 150 °C wurde leichte interkristalline Korrosion festgestellt. Bei höheren Temperaturen bildete sich ein 5-10 µm dicker Film aus Korrosionsprodukten auf der ansonsten unangegriffenen Oberfläche. Deren chemische Zusammensetzung wurde mit REM-EDX bestimmt und ergab Konzentrationen an Sauerstoff und Nickel zu je rund 50 Atom-%.

Die Konzentrationen der in der abfließenden Lösung vorliegenden Metallionen betrug für Chrom und Molybdän jeweils deutlich unter 5 ppm; die Nickelkonzentration lag unterhalb der Nachweisgrenze von 0,2 ppm. Der Anteil an Chromat betrug 85%; der an Molybdat 100%.

5.2.4 Korrosion in sauerstofffreier H_2SO_4 -Lösung

Für dieses Experiment wurde durch die Feed-Lösung 3 Tage lang Stickstoff mit einer Fritte durch die Lösung gepert, um Sauerstoff zu entfernen. Die H_2SO_4 -Konzentration betrug 0,2 mol/kg, die maximale Reaktionstemperatur 350 °C und der Experimentaldruck 24 MPa. Der Versuch lief 40 h. Beim Öffnen der Apparatur nach Versuchsende wurden sowohl H_2S als auch SO_2 gerochen.

Oberhalb von 90 °C trat interkristalline Korrosion auf. Im selben Temperaturbereich wurden Korrosionsmulden mit Eindringtiefen bis zu 50 µm beobachtet. Zwischen 130 und 210 °C war die Oberfläche vollständig angegriffen. In diesem Bereich traten Mulden mit Eindringtiefen bis zu 200 µm auf (vgl. Abb. 5.15 links). Diese besaßen eine unregelmäßig geformte, aber glatte Oberfläche. Im selben Temperaturbereich wurde Flächenkorrosion mit Eindringtiefen bis zu 200 µm beobachtet. Die Mulden waren vollständig mit Korrosionsprodukten gefüllt, die einen schichtweisen Aufbau parallel zur korrodierten Oberfläche zeigten. Die chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte wurde mit AES bestimmt. Dabei zeigte sich, daß die oberflächennahen Korrosionsprodukte (Abstand zur angegriffenen Oberfläche ca. 1 µm) hauptsächlich Schwefel (38 Atom-%), Molybdän

(35 Atom-%) und Sauerstoff (27 Atom-%) enthielten. Chrom, Nickel und Niob waren nicht nachweisbar. Die Korrosionsprodukte im Abstand von 100-150 μm von der Oberfläche setzten sich aus Sauerstoff (40 Atom-%), Schwefel (36 Atom-%), Chrom (13 Atom-%) und Molybdän (11 Atom-%) zusammen. Auch hier wurden weder Nickel noch Niob gefunden.

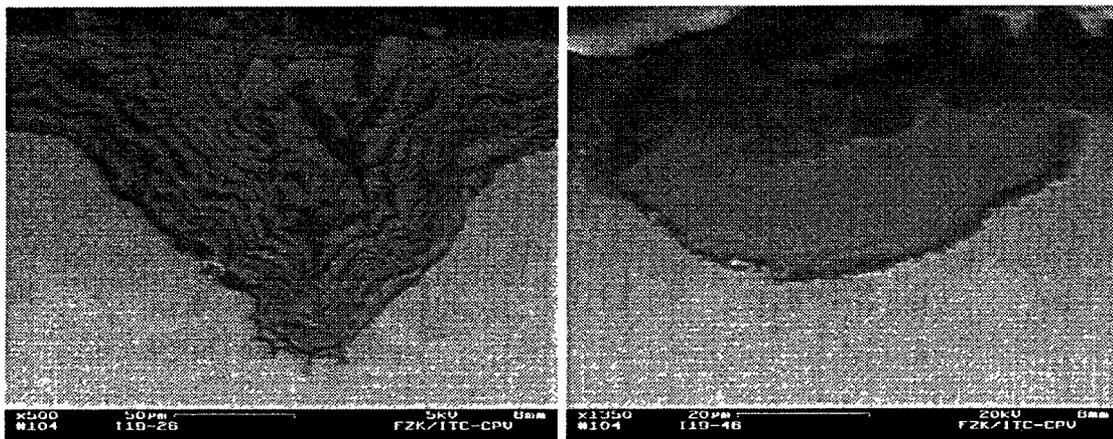


Abb. 5.15: Korrosion in sauerstoff-freier H_2SO_4

links $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 40,25 \text{ h}$; $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$

rechts $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 40,25 \text{ h}$; $T = 330 \text{ }^\circ\text{C}$

Bei höheren Temperaturen zeigten sich nur noch vereinzelte, bis zu 40 μm tiefe Löcher, die eine glatte Oberfläche besaßen und zum Teil interkristallinen Angriff aufwiesen (vgl. Abb. 5.15 rechts). Die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Korrosionsprodukte mittels AES zeigte eine hohe Anreicherung an Sauerstoff (52 Atom-%) und Chrom (34 Atom-%) neben Schwefel (7 Atom-%) und Molybdän (6 Atom-%). Wiederum konnten weder Nickel noch Niob gefunden werden.

Nach dem Öffnen der Reaktoren wurden erhebliche Mengen an dunkelbraunen Korrosionsprodukten gefunden, deren chemische Zusammensetzung mittels WD-RFA hohe Konzentrationen an Chrom, Molybdän und Niob (jeweils über 20 Atom-%) und an Schwefel (über 15 Atom-%) ergab. Sauerstoff konnte verfahrensbedingt nicht bestimmt werden. Im FTIR Spektrum konnten keine Peaks für Sulfat, Sulfit, Thiosulfat oder elementaren Schwefel gefunden werden (vgl. Anhang, Abb. A9 rechts), so daß als die wahrscheinlichste Bindungsform für Schwefel Sulfid bzw. Hydrogensulfid anzunehmen war. Diffraktometrische Untersuchungen zeigten den amorphen Charakter der Korrosionsprodukte (vgl. Anhang, Abb. A5). Die Konzentrationen an Metallionen in der abfließenden Lösung waren für Nickel und Chrom mit 1260 bzw. 190 ppm hoch, für Molybdän wurden hingegen nur geringe Konzentrationen gefunden (um 5 ppm). Chromat konnte in der Lösung nicht gefunden werden. Molybdän lag zu rund 90% als Molybdat vor. In der Lösung wurde Sulfid nach DIN 38 405 [DIN92] bestimmt. Die Sulfidkonzentration lag mit 0,6 ppm signifikant über der Nachweisgrenze. Sulfit konnte ionenchromatographisch nicht nachgewiesen werden.

5.3 Korrosionsexperiment in HNO_3 -Lösung

Es wurde ein Versuch mit sauerstoffhaltiger HNO_3 -Lösung durchgeführt (vgl. Tabelle A10 im Anhang). Die Sauerstoff-Konzentration betrug dabei 0,48 mol/kg; die Konzentration von HNO_3 0,2 mol/kg. Der Experimentaldruck lag bei 24 MPa; die maximale experimentelle Temperatur 500 °C. Der Versuch wurde nach knapp 10 Stunden Reaktionszeit aufgrund von Verstopfungen durch ausgefallene Korrosionsprodukte beendet. Bis 150 °C wurde interkristalline Korrosion mit Eindringtiefen bis 10 μm beobachtet. Bei Temperaturen oberhalb von ca. 250 °C bildeten sich zudem einige flache Mulden (Eindringtiefen um 20 μm). Zwischen 270 und 380 °C war die gesamte Oberfläche in Form flacher Mulden angegriffen. Die Korrosionsprodukte innerhalb der Löcher wiesen eine chemische Zusammensetzung wie folgt auf: Sauerstoff 59 \pm 3 Atom-%; Chrom 20 \pm 2 Atom-%; Nickel 11 \pm 3 Atom-%; Molybdän und Niob jeweils 5 \pm 1 Atom-%. Stickstoff konnte verfahrensbedingt nicht bestimmt werden. Vereinzelt waren die Mulden am Boden interkristallin angegriffen (vgl. Abb. 5.16 links). Im Temperaturbereich, bei dem Muldenkorrosion beobachtet wurde, trat auch erhebliche Flächenkorrosion auf. Der Materialabtrag betrug 200 μm .

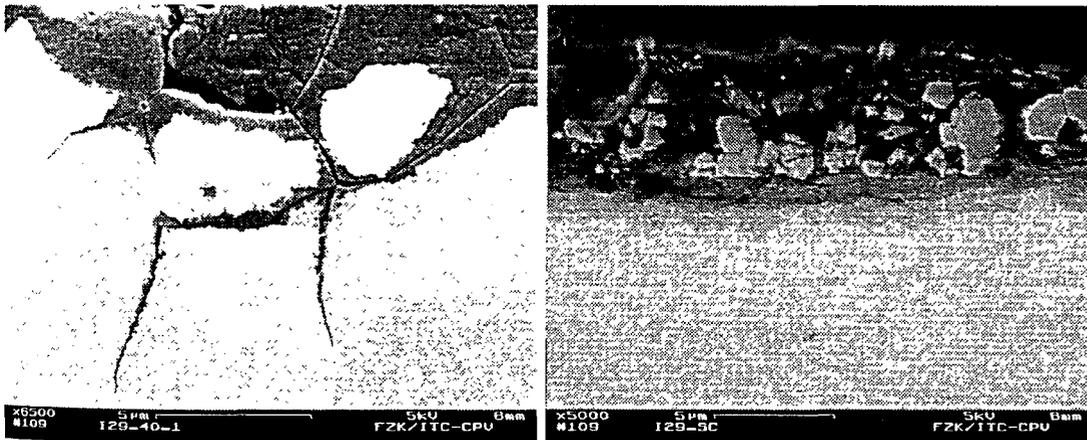


Abb. 5.16: Korrosion in HNO_3 ($[\text{HNO}_3] = 0,2 \text{ mol/kg}$; $[\text{O}_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 9,75 \text{ h}$)
 links $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$;
 rechts $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$

Bei Temperaturen oberhalb 380 °C konnten weder Muldenkorrosion noch ein signifikanter Flächenabtrag nachgewiesen werden. Die Oberfläche war in diesem Bereich leicht interkristallin angegriffen worden (vgl. Abb. 5.16 rechts). Die Eindringtiefen der interkristallinen Korrosion lagen unter 20 μm . Auf der Oberfläche befand sich eine ca. 10 μm dicke Schicht aus Korrosionsprodukten, die sich aus Sauerstoff und Nickel in Anteilen von jeweils ca. 50 Atom-% zusammensetzte.

Bei hohen Temperaturen fiel aus der Lösung ein dunkelbrauner Niederschlag aus, der als Kation hauptsächlich Nickel beinhaltete. Die FTIR-Spektren eines KBr-Presslings der Niederschläge zeigten sowohl die Anwesenheit von Kristallwasser (scharfer Peak bei 3600 cm^{-1}) als auch von Nitrat (ν_1 bei 1063 cm^{-1} ; ν_3 bei 1384 cm^{-1} ; ν_4 bei 770 cm^{-1} ; vgl. Abb. A10 im Anhang). Mittels Pulver-Diffraktometrie konnte der kristalline Charakter der Korrosionsprodukte bewiesen werden (vgl. Abb. A7 im Anhang); eine Identifikation von Einzelsubstanzen anhand von Vergleichsspektren gelang jedoch nicht.

Die Konzentrationen der Metallionen in der abfließenden Lösung waren hoch und betragen für Nickel 1150 ppm, für Chrom 300 ppm und für Molybdän 90 ppm. Der Chromatanteil wurde mit rund 80%, der Molybdatanteil mit nahezu 100% bestimmt. Ammonium konnte in der ausströmenden Lösung nicht nachgewiesen werden.

5.4 Korrosionsexperimente in phosphathaltigen Lösungen

Bei den Korrosionsversuchen in phosphathaltigen Medien wurde als einziger Parameter die Konzentration von H_3PO_4 im Bereich zwischen 0,05 und 1,0 mol/kg verändert (vgl. Tabelle A9 im Anhang). Die Konzentration an Sauerstoff betrug 0,48 mol/kg, der Experimentaldruck 24 MPa und die maximale Experimentaltemperatur $500\text{ }^\circ\text{C}$. Die Reaktionszeiten lagen zwischen 3,5 und rund 185 Stunden, wobei die kurzen Versuchszeiten durch Ausfall des Reaktors aufgrund von schweren Leckagen zustande kamen.

Die Experimente in Phosphorsäure zeigten – im Gegensatz zu den Experimenten in anderen Säuren – eine starke Abhängigkeit der Korrosionsphänomene von der Säurekonzentration (vgl. Tabelle 5.9). Bei einer Säurekonzentration von 0,05 mol/kg trat nach 185 Stunden nur eine leichte interkristalline Korrosion im Temperaturbereich zwischen 150 und $260\text{ }^\circ\text{C}$ auf. Die Eindringtiefen lagen bei Werten bis zu maximal $20\text{ }\mu\text{m}$. Oberhalb $260\text{ }^\circ\text{C}$ bis zur maximalen Temperatur von $500\text{ }^\circ\text{C}$ war die Oberfläche glatt und von einer 5-10 μm dicken Schicht an Korrosionsprodukten überzogen, die eine chemische Zusammensetzung von Sauerstoff (um 60 Atom-%) und Nickel, Chrom und Phosphor in Konzentrationen von jeweils 10-15 Atom-% aufwies.

Bei einer Säurekonzentration von 0,10 mol/kg trat bei Temperaturen zwischen 410 und $460\text{ }^\circ\text{C}$ ausschließlich an der inneren Oberseite Korrosion in Form von flachen Mulden mit Tiefen bis maximal $20\text{ }\mu\text{m}$ auf. Die innere Oberfläche der Mulden war glatt. Bei höheren Temperaturen verschwand dieses Phänomen.

Eine Säurekonzentration von 0,15 mol/kg führte nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden zu einem Verstopfen des Rohrreaktors durch ausgefallene Korrosionsprodukte. Bei diesem Versuch hatten sich im Temperaturbereich zwischen 410 und $475\text{ }^\circ\text{C}$ – ebenfalls ausschließlich

an der Oberseite der Rohrreaktoren – Löcher ähnlicher Morphologie mit Eindringtiefen von bis zu 650 μm gebildet (vgl. Tabelle 5.9 und Abb. 5.17 ol). Die Temperatur, bei der die Eindringtiefe der Korrosion am höchsten war, wurde bei allen Experimenten mit 440 ± 10 °C bestimmt; zu höheren Temperaturen hin nahm die Eindringtiefe bei allen Experimenten deutlich ab.

Tabelle 5.9: Temperaturbereich der Korrosionsphänomene in H_3PO_4

$[\text{H}_3\text{PO}_4]$	IK Angriff	Polierte Oberfläche	Löcher	Maximale Lochtiefe	Leckage	Max. lineare Korrosionsrate
(mol/kg)	(°C)	(°C)	(°C)	(μm) in (h)	(°C)	($\mu\text{m}/\text{h}$)
0,05	>150	>260	n.b.	n.b. (185 h)	n.b.	$\ll 0,1$
0,1	>140	>230	410-460	20 (185 h)	n.b.	0,1
0,15	>140	>240	410-475	650 (48 h)	n.b.	13,5
0,2	>180	>270	400-485	3000 (6,75 h)	430	450
1,0	>140	>220	400-490	3000 (3,5 h)	445	850

n.b. = nicht beobachtet

Säurekonzentrationen von 0,2 bzw. 1,0 mol/kg führten nach 6,75 bzw. 3,5 Stunden Reaktionszeit zu Leckagen in den Rohrreaktoren (vgl. Abb. 5.17 or und unten). Diese Leckagen wurden dabei nicht durch Spannungsrißkorrosion bedingt, sondern durch Löcher, die sich durch die gesamte Rohrwand ausbreiteten. Auch bei diesen Konzentrationen befanden sich die Mulden ausschließlich an der Oberseite der Rohre. Die höchste Temperatur, bei der Muldenkorrosion beobachtet werden konnte, betrug dabei 485 bzw. 490 °C. Bei 500 °C war keine Korrosion mehr erkennbar. Die chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte innerhalb der Löcher ergab hohe Anteile an Sauerstoff (65-70 Atom-%), sowie Phosphor (ca. 14-17 Atom-%), Nickel (ca. 8-11 Atom-%) und Chrom (3-5 Atom-%).

Korrosionsprodukte, die aus der überkritischen Lösung ausgefallen waren, bestanden aus grasgrünen und farblosen Kristallen; die nach längerem Stehenlassen an Luft zerflossen und nach Aufnahme in Wasser nicht mehr kristallisiert werden konnten. Analyse mit WD-RFA ergab einen hohen Anteil an Nickel und Phosphor (jeweils 40-45 Atom-%) sowie an Chrom (15 Atom-%). Die FTIR-spektroskopische Untersuchung eines KBr-Presslings der Kristalle zeigte eine breite Bande im Bereich zwischen 900 und 1200 cm^{-1} (Maximum bei 1005 cm^{-1}), die der asymmetrischen Phosphat-Streckschwingung zugeordnet wurde (vgl. Abb. A10 rechts, im Anhang). Ein scharfer Peak bei 1620 cm^{-1} deutete auf die Anwesenheit von Kristallwasser hin. Pulver-XRD-Analyse bestätigte den kristallinen Charakter der Korrosionsprodukte (vgl.

Abb. A6 im Anhang). Eine exakte Identifizierung der Korrosionsprodukte war allerdings nicht möglich.

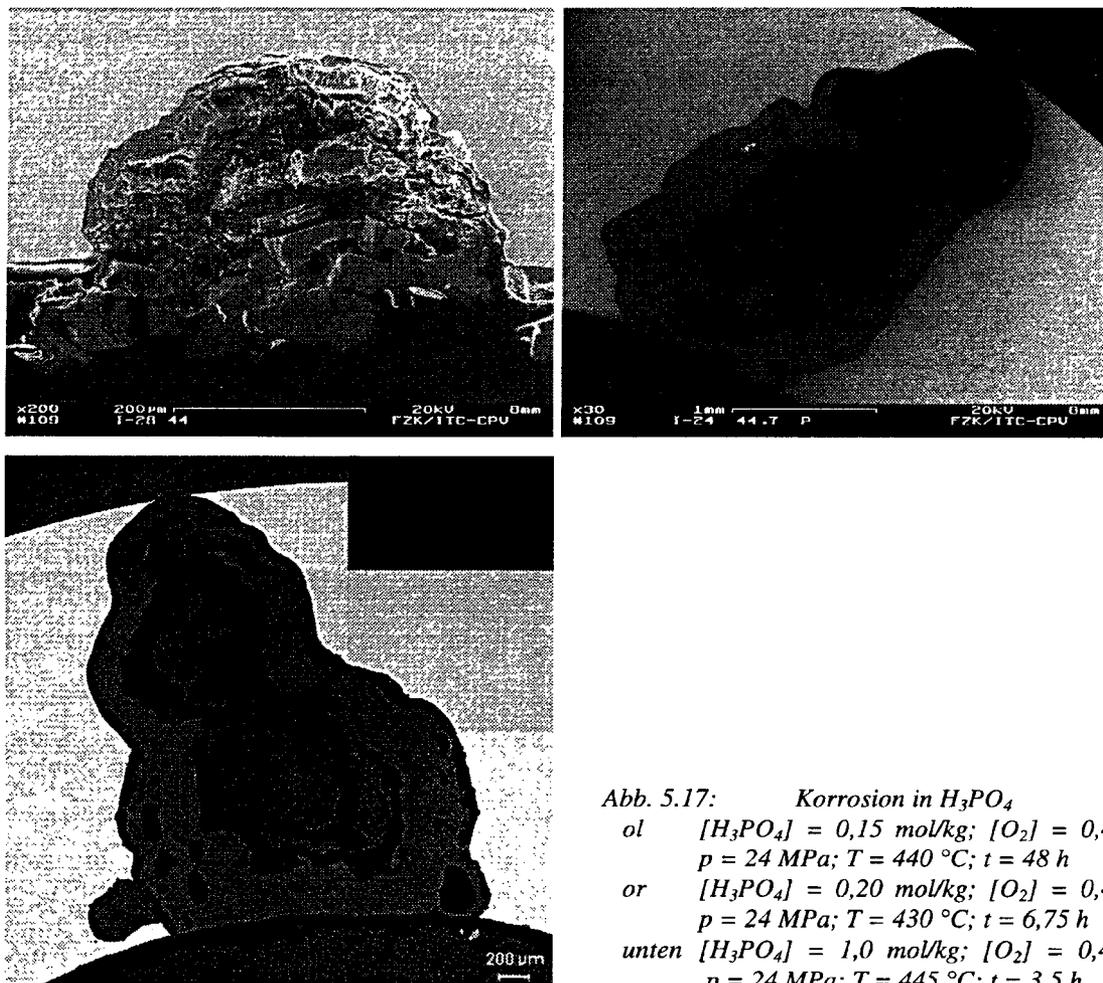


Abb. 5.17: Korrosion in H_3PO_4
 ol $[H_3PO_4] = 0,15 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$;
 $p = 24 \text{ MPa}$; $T = 440 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 48 \text{ h}$
 or $[H_3PO_4] = 0,20 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$;
 $p = 24 \text{ MPa}$; $T = 430 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 6,75 \text{ h}$
 unten $[H_3PO_4] = 1,0 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$;
 $p = 24 \text{ MPa}$; $T = 445 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 3,5 \text{ h}$

Die Konzentrationen der Metallionen in der abfließenden Lösung nahmen mit steigender Säurekonzentration drastisch zu (vgl. Tabelle A13 im Anhang). Für Säurekonzentrationen bis 0,1 mol/kg lagen die Konzentrationen aller Metalle bei jeweils maximal 5 ppm, wohingegen bei einer Säurekonzentration von 1,0 mol/kg Metallkonzentrationen von über 700 ppm Nickel, 550 ppm Chrom und 400 ppm Molybdän gemessen wurden. Bei vergleichbaren Bedingungen sind die Metallkonzentrationen allerdings unter denen, die in Experimenten mit Salz- bzw. Schwefelsäure gemessen wurden.

5.5 Korrosionsversuch in sauerstoffhaltigem Wasser

Der Korrosionsversuch in sauerstoffhaltiger Lösung (1,5 mol/kg) wurde bei einem Druck von 24 MPa und einer Maximaltemperatur von 500 °C über eine Versuchszeit von 800 Stunden durchgeführt (vgl. Tabelle A10 im Anhang). Bei Temperaturen zwischen 100 und 150 °C wurde interkristalline Korrosion mit Eindringtiefen bis zu 20 µm beobachtet (vgl. Abb. 5.18 links). Im Temperaturbereich zwischen 150 und 450 °C zeigte die Oberfläche eine wellige Morphologie ohne interkristalline Angriffsformen. Die Wellen besaßen Tiefen bis maximal 20 µm. An einigen Stellen zeigte sich eine bis 5 µm dicke Schicht an Korrosionsprodukten, deren chemische Zusammensetzung aus jeweils ca. 50 Atom-% Nickel und Sauerstoff bestand. Bei Temperaturen oberhalb 450 °C bis zur experimentellen Maximaltemperatur von 500 °C wurden bis zu 50 µm tiefe Löcher gefunden, die eine glatte Innenoberfläche aufwiesen (vgl. Abb. 5.18 rechts). Die Korrosionsprodukte innerhalb der Löcher besaßen eine chemische Zusammensetzung von Nickel und Sauerstoff in Konzentrationen von jeweils 49 ± 2 Atom-%.

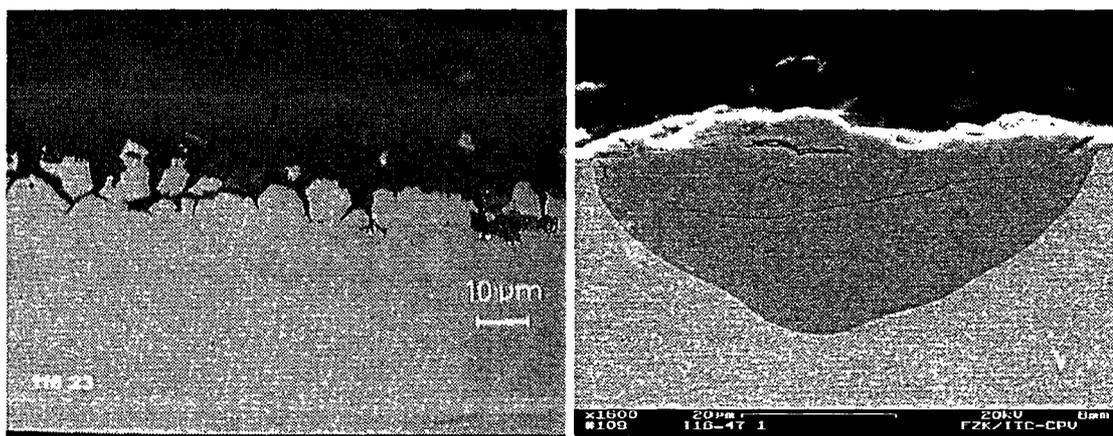


Abb. 5.18: Korrosion in O_2 -Lösung ($[O_2] = 1,5 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 800 \text{ h}$)

links $T = 140 \text{ °C}$

rechts $T = 470 \text{ °C}$

Die Konzentrationen der Metallionen in der abfließenden Lösung betragen für Nickel 0,5 ppm, für Chrom 1,7 ppm und für Molybdän 0,6 ppm. Chrom und Molybdän lagen ausschließlich hexavalent vor. Die Konzentration an Chrom war zu Beginn des Experiments deutlich erhöht (Faktor 3 über den Konzentrationen bei längeren Versuchszeiten).

5.6 Korrosion in Lösungen von sauerstofffreier und sauerstoffhaltiger NaOH

Die Korrosion, verursacht durch sauerstofffreie bzw. sauerstoffhaltige NaOH-Lösung, wurde nur anhand der Konzentrationen der Metallionen in der abfließenden Lösung untersucht. Auf eine metallographische Untersuchung wurde verzichtet.

Ein Rohrreaktor der Legierung 625 wurde bei einer Maximaltemperatur von 500 °C und einem Druck von 24 MPa 54 h lang einer sauerstofffreien 0,1 molaren NaOH-Lösung ausgesetzt. Die farblose Durchfluß-Lösung enthielt Konzentrationen von Nickel, Chrom und Molybdän jeweils unterhalb deren Nachweisgrenze von 1 ppm. Bei einem Versuch unter gleichen experimentellen Bedingungen, aber in Anwesenheit von 0,48 mol/kg Sauerstoff hatte die abfließende Lösung eine tiefgelbe Farbe. In der abfließenden Lösung wurde Chrom in Form von Chromat in Konzentrationen von bis zu 1000 ppm und Molybdän in Form von Molybdat in Konzentrationen bis zu Konzentrationen von 400 ppm gefunden. Die Konzentrationen an Nickel lagen ebenfalls unter der Nachweisgrenze von 1 ppm.

5.7 Korrosionsexperimente mit Coupons

Da bei Rohrreaktoren nur schwer eine definierte innere Oberfläche erzeugt werden kann, wurden Versuche mit Metallcoupons unternommen. Diese Korrosionsexperimente wurden in einem Teststand durchgeführt [Bou96], in dem die korrosive Hochtemperatur-Lösung lediglich mit einem drucklos gelagertem Rohr aus Al_2O_3 in Kontakt stand. Da das verwendete Al_2O_3 keine ausreichende Stabilität gegenüber sauerstoffhaltiger H_2SO_4 im Temperaturbereich zwischen 240 und 390 °C aufweist [Sch98] und die Korrosionsexperimente somit verfälscht worden wären, wurde auf Couponexperimente in dieser Umgebung verzichtet. Experimente in sauerstoffhaltiger H_3PO_4 wurden ebenfalls nicht unternommen, da hier aufgrund der beobachteten Zweiphasigkeit bei überkritischen Bedingungen keine definierten Bedingungen vorgelegen hätten.

Die Korrosionsexperimente wurden sowohl mit Coupons der Legierung 625 als auch mit Coupons aus Molybdän, Nickel, Chrom und Niob als dessen Hauptbestandteile durchgeführt. Die gereinigten, getrockneten und gewogenen Coupons wurden hintereinander und durch Al_2O_3 -Ringe voneinander getrennt horizontal im Rohr plaziert. Die Oberflächen einiger Coupons wurden vor dem Versuch mit 1 μm -Diamantsuspension poliert. Diese Vorbehandlungsart liefert nach Bogaerts u. Bettendorf die am besten reproduzierbaren Ergebnisse [Bog88]; für eine Übertragbarkeit auf praktische Anwendungen sind jedoch unpolierte Proben realistischer. Die Versuche wurden mit einer HCl-Konzentration von 0,05 mol/kg und einer Sauerstoffkonzentration von 0,48 mol/kg durchgeführt. Reaktionstemperatur bzw. -druck lagen bei 350 °C bzw. 24 MPa. Die Versuchszeiten betragen 0,75 h, 5 h, 14,5 h, 20 h und 50 h. Nach Versuchsende wurden die Coupons mit destilliertem Wasser gereinigt, 24 h bei 40 °C unter Vakuum getrocknet und gewogen. Aus der Massendifferenz der Coupons zwischen Versuchsbeginn und -ende wurden auf die Oberfläche bezogene Materialabtragsraten berechnet. Die Oberfläche wurde mit REM-EDX untersucht. Versuche, die sich gebildeten und gut haftenden Korrosionsprodukte auf den Inconel 625-Coupons entweder mechanisch (Bürste bzw. Ultraschallbad) oder chemisch mit heißer, 10%-iger Schwefelsäure [NAC69] zu entfernen, schlugen fehl.

Beim ersten durchgeführten Versuch mit einer Versuchszeit von 5 h löste sich Molybdän vollständig auf und Nickel zeigte einen Massenverlust von über 50%. Um eine eventuelle Kontamination der anderen Metalle zu vermeiden, wurde auf weitere Versuche mit beiden Metallen verzichtet.

Die flächenbezogenen Materialabträge der untersuchten Materialien sind in Abb. 5.19 (Legierung 625), Abb. 5.25 (Chrom) und Abb. 5.28 (Niob) dargestellt. Dabei zeigten Chrom und die Legierung 625 einen deutlichen Massenverlust, wohingegen bei Niob eine Massenzunahme mit der Zeit zu beobachten war.

5.7.1 Legierung 625

Der Verlauf der Massenänderung der Coupons aus der Legierung 625 gegen die Zeit ist in Abb. 5.19 dargestellt.

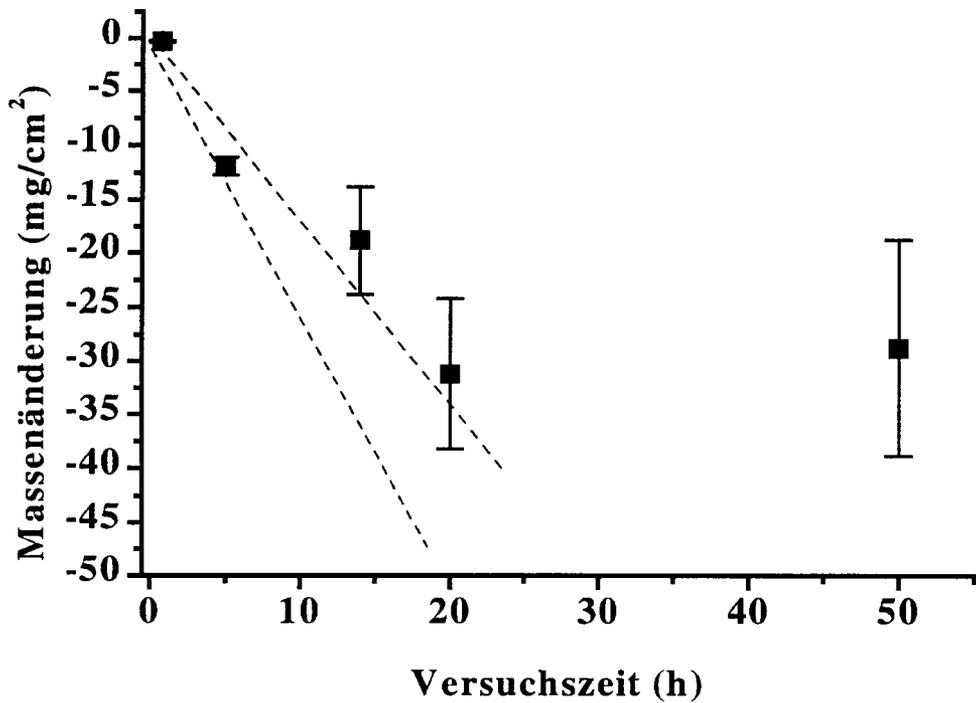


Abb. 5.19: Korrosion in HCl. Verlauf der Massenänderung von Coupons der Legierung 625 ($[HCl] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $T = 350 \text{ °C}$)

Tabelle 5.9: Korrosion in HCl. Lochdurchmesser und Lochhäufigkeiten auf polierter und nicht-polierter Oberfläche. Berücksichtigt wurden nur Löcher mit einem Durchmesser $> 20 \mu\text{m}$.

Versuchszeit (h)	Oberfläche poliert		Oberfläche nicht poliert	
	Mittlerer Loch- durchmesser (μm)	Mittlere Loch- häufigkeit (cm^{-2})	Mittlerer Loch- durchmesser (μm)	Mittlere Loch- häufigkeit (cm^{-2})
0,75	n.n.	n.n.	120	25
5	700	3	400	50
14,5	1000	10	750	100
20	1100	10	950	120
50	*	*	1000	130

n.n. keine Löcher mit Durchmessern $> 20 \mu\text{m}$ nachweisbar.

* aufgrund einer vollständig angegriffenen Oberfläche war eine Bestimmung von mittleren Lochdurchmessern und mittleren Lochhäufigkeiten nicht möglich.

Da sich – besonders bei Versuchszeiten länger als 5 h – auf der Oberfläche dicke Oxidschichten gebildet hatten, ergab sich ein unregelmäßiger Verlauf. Die Massenabträge der einzelnen Coupons zeigten zudem erhebliche Unterschiede, die durch teilweises Abplatzen der Oxidschichten erklärt werden konnten. Eine Aussage über die Kinetik des Materialabtrags war daher nicht möglich. Versuche, die Oxidschichten reproduzierbar zu entfernen, scheiterten. Die Massenabnahmen nach Entfernen der Oxidschichten wären dann erheblich höher ausgefallen. Somit wird im folgenden hauptsächlich auf die Untersuchungen der Korrosionsmorphologie (Durchmesser und Verteilungsdichten der auftretenden Löcher; vgl. Tabelle 5.9) sowie der Korrosionsprodukte eingegangen.

Reaktionszeit = 0,75 h: Auf der polierten Fläche der Coupons war ein Angriff auf die Korngrenzen zu sehen. Zudem hatten sich Löcher mit einem Durchmesser von bis zu $2\ \mu\text{m}$ gebildet. Die Lochhäufigkeit dieser kleinen Löcher betrug in manchen Bereichen bis zu 20 Löcher pro $100\ \mu\text{m}^2$. Viele der Löcher waren entlang der Korngrenzen aufgereiht (vgl. Abb. 5.20 rechts); andere waren direkt in den Körnern zu finden (vgl. Abb. 5.20 links). Die Korrosionsprodukte innerhalb der Korngrenzen-Löcher zeigten dabei eine atomare Zusammensetzung von rund 50% Sauerstoff, 18% Nickel, 15% Chrom und 5% Molybdän. Aufgrund der hohen Austrittstiefe der Röntgenstrahlung sollte allerdings ein Teil der Informationen aus dem darunterliegenden Material stammen. Die isoliert auf der Oberfläche auftretenden Löcher unterschieden sich in der chemischen Zusammensetzung ihrer Korrosionsprodukte deutlich von den Korngrenzen-Löchern. So war in einigen Löchern neben hohen Konzentrationen an Sauerstoff auch Titan in Konzentrationen bis 20 Atom-% zu finden; in anderen zeigten sich hohe Konzentrationen an Mangan und Schwefel (jeweils bis zu 10 Atom-%).

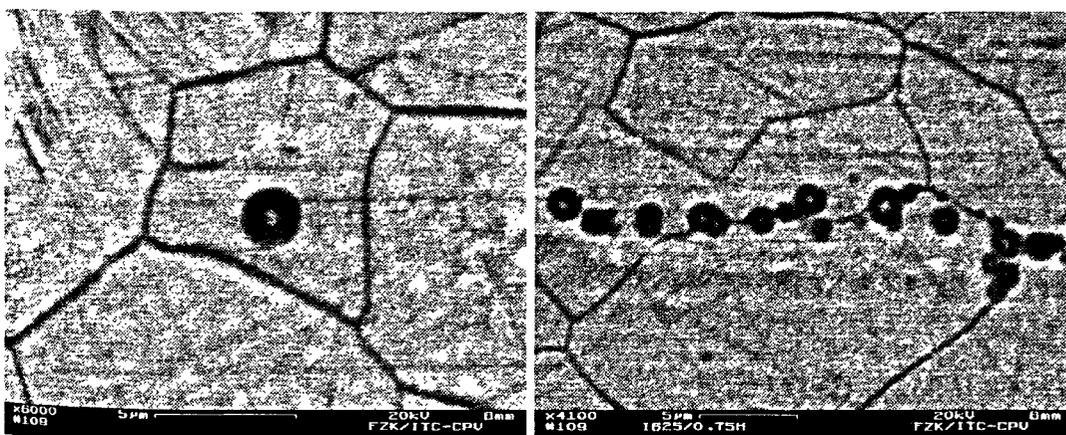


Abb. 5.20: Korrosion in HCl: ($[\text{HCl}] = 0,05\ \text{mol/kg}$; $[\text{O}_2] = 0,48\ \text{mol/kg}$; $p = 24\ \text{MPa}$; $T = 350\ \text{°C}$; $t = 0,75\ \text{h}$)
 links Korrosionsloch in Korn
 rechts Korrosionslöcher entlang der Korngrenzen

Ausschließlich auf Coupons mit unpolierter Oberfläche hatten sich neben diesen kleinen Löchern einige große Löcher mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 120 μm gebildet. Diese waren gefüllt mit Korrosionsprodukten, die sich aus Sauerstoff (um 65 Atom-%), Chrom (um 25 Atom-%), Molybdän (bis 7 Atom-%) und Niob (bis 5 Atom-%) zusammensetzten. Die Lochhäufigkeit dieser großen Löcher betrug rund 25 Löcher/ cm^2 .

Reaktionszeit = 5 h: Auf polierten Coupons bildeten sich einzelne Löcher mit Durchmessern von bis zu 800 μm bei einer Lochhäufigkeit von 3 Löchern/ cm^2 (vgl. Abb. 5.21). Auf der unpolierten Oberfläche waren zur gleichen Zeit 50 Löcher pro cm^2 bei einem mittleren Lochdurchmesser von 400 μm entstanden. Die Korrosionsprodukte innerhalb der Löcher zeigten vergleichbare chemische Zusammensetzungen mit denen innerhalb der Löcher nach 0,75 h Reaktionszeit. Die ursprüngliche Oberfläche war vollständig mit Korrosionsprodukten überzogen; die angegriffenen Korngrenzen waren nicht mehr sichtbar. Die Korrosionsschicht bestand aus kissenartigen Hügeln (Cr: 24 Atom-%; O: 70 Atom-%) und vereinzelt Plättchen (Cr: 30-34 Atom-%; O: um 60 Atom-%). Vergleiche dazu Abb. 5.22 or und ul bzw. Abb. 5.23 ur.

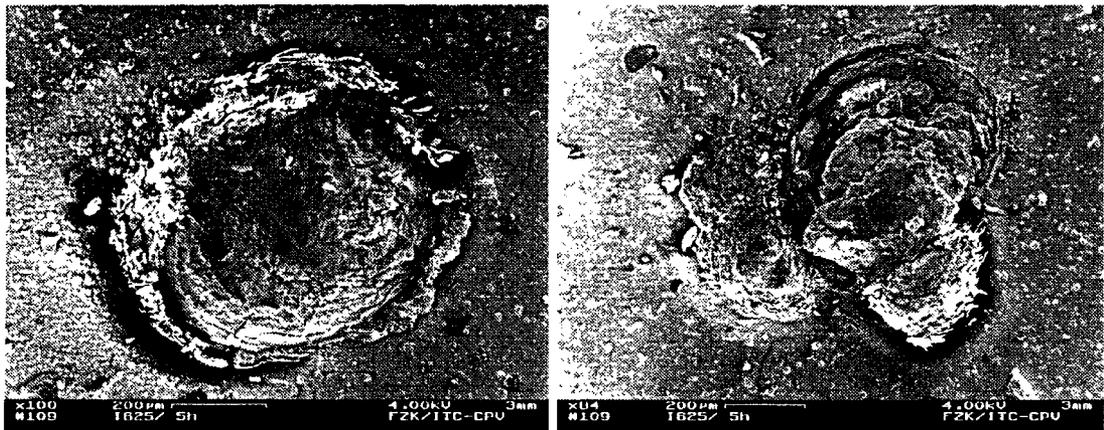


Abb. 5.21: Korrosion in HCl: ($[\text{HCl}] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[\text{O}_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 5 \text{ h}$)
„Große“ Löcher auf polierter Oberfläche

Reaktionszeit = 14,5 h: Auf polierten Coupons hatte sich die Lochhäufigkeit bei gleichzeitiger Zunahme des mittleren Lochdurchmessers auf 1000 μm auf ca. 10 Löcher pro cm^2 erhöht (vgl. Abb. 5.22 ol). Auf unpolierten Coupons verdoppelte sich die Lochhäufigkeit auf 100 Löcher/ cm^2 und der mittlere Lochdurchmesser stieg auf 750 μm an. Die chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte hatte sich gegenüber der bei kürzeren Versuchszeiten nicht geändert. Die Korrosionsprodukte zwischen den Löchern zeigten ein vermehrtes Auftreten sowohl der gebildeten kissenförmigen als auch der plättchenförmigen Chromoxide (vgl. Abb. 5.22 or und ul sowie Abb. 5.23 ur). Dazwischen zeigten sich vereinzelt Plättchen, die eine chemische Zusammensetzung von 41 Atom-% Sauerstoff, 20 Atom-% Nickel und je

19 Atom-% Chrom und Chlorid aufwiesen (vgl. Abb. 5.23 or). Des weiteren konnten – ebenfalls vereinzelt – Plättchen mit einer chemischen Zusammensetzung von jeweils 31-35 Atom-% Sauerstoff, Nickel und Chlorid gefunden werden (vgl. Abb. 5.22 ur und Abb. 5.23 ul). Beide Korrosionsprodukte zeigten sich auch bei Experimenten mit längeren Versuchszeiten.

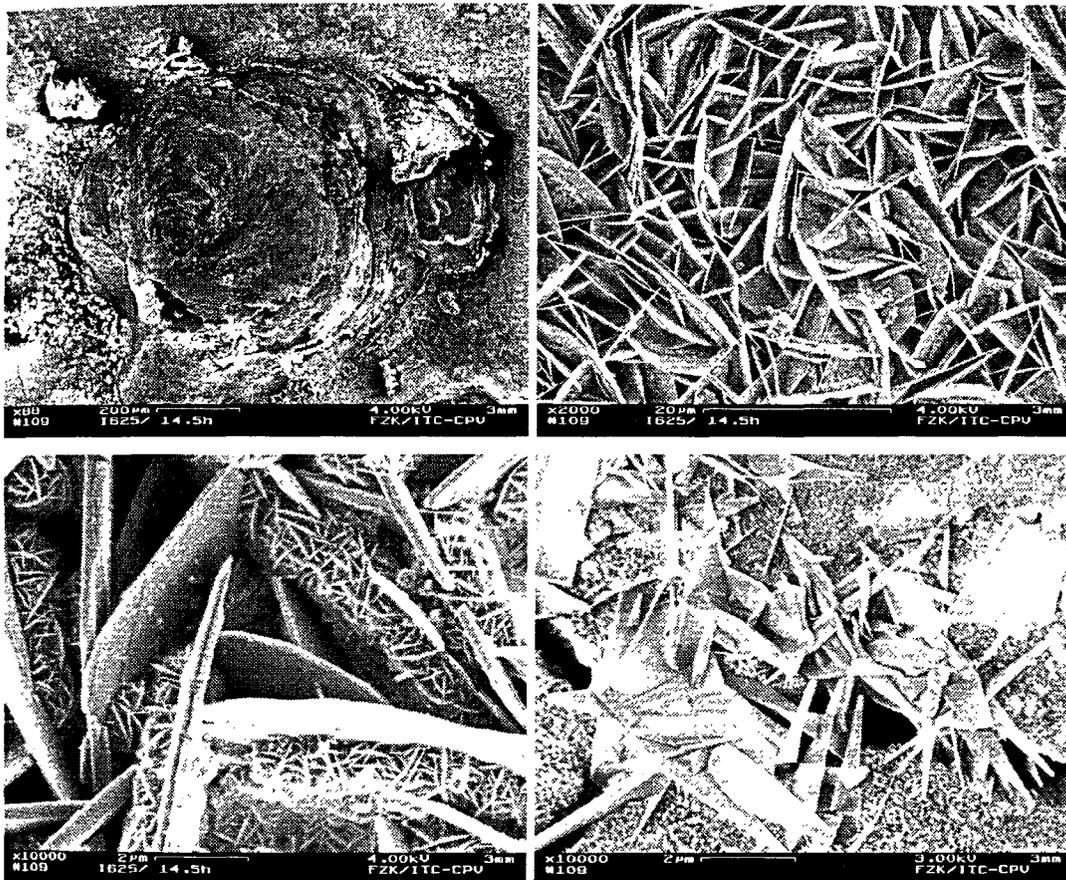


Abb. 5.22: Korrosion in HCl: ($[HCl] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 14,5 \text{ h}$)
 ol Korrosionsloch auf polierter Oberfläche
 or und ul Korrosionsprodukte mit der chemischen Zusammensetzung $Cr:O \approx 1:2$
 ur Korrosionsprodukte mit der chemischen Zusammensetzung $Ni:Cr:O \approx 1:1:1$

Reaktionszeit = 20 h: Auf polierten Coupons stieg der mittlere Lochdurchmesser der Löcher auf Werte von $1100 \mu\text{m}$ an; die Lochhäufigkeit blieb hingegen innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Die gesamte Oberfläche war deutlich wellenförmig angegriffen. Auf unpolierten Coupons stieg die Lochhäufigkeit auf 120 Löcher/cm^2 an; gleichzeitig erhöhte sich der mittlere Lochdurchmesser auf $950 \mu\text{m}$. Bei diesen Versuchszeiten war fast die gesamte Oberfläche mit Löchern übersät. Zwischen den Löchern wurden die selben Korrosionsprodukte gefunden, die bei den Versuchen mit kürzeren Reaktionszeiten beobachtet wurden.

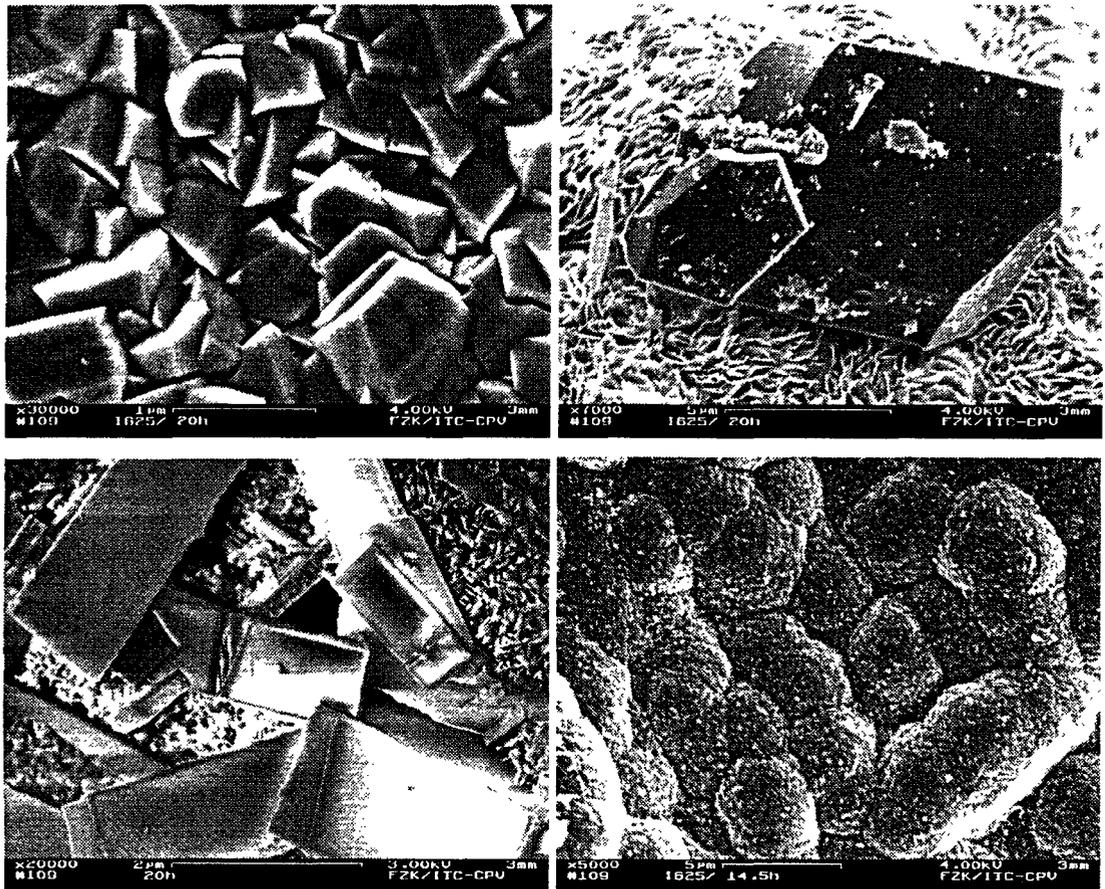


Abb. 5.23: Korrosion in HCl: ($[HCl] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 20 \text{ h}$)
 ol Korrosionsprodukte mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Cr:O} \approx 1:2$
 or Korrosionsprodukte mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Ni:Cr:O:Cl} \approx 1:1:2:1$
 ul Korrosionsprodukte mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Ni:O:Cl} \approx 1:1:1$
 ur Korrosionsprodukte mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Cr:O} \approx 1:3$

Reaktionszeit = 50 h: Auf polierter Oberfläche ließen sich keine einzelnen Löcher mehr zählen; die Oberfläche zeigte einen vollständigen korrosiven Angriff. In der dicken Oxidschicht zeigten sich Löcher; vereinzelt war auch deutliches Abplatzen der Schicht zu erkennen (vgl. Abb. 5.24 ol und or). Auf unpolierter Oberfläche stiegen Lochhäufigkeit und -durchmesser leicht an ($130/\text{cm}^2$ bzw. $1000 \text{ } \mu\text{m}$). Aussehen und chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte war vergleichbar mit der bei kürzeren Versuchszeiten.

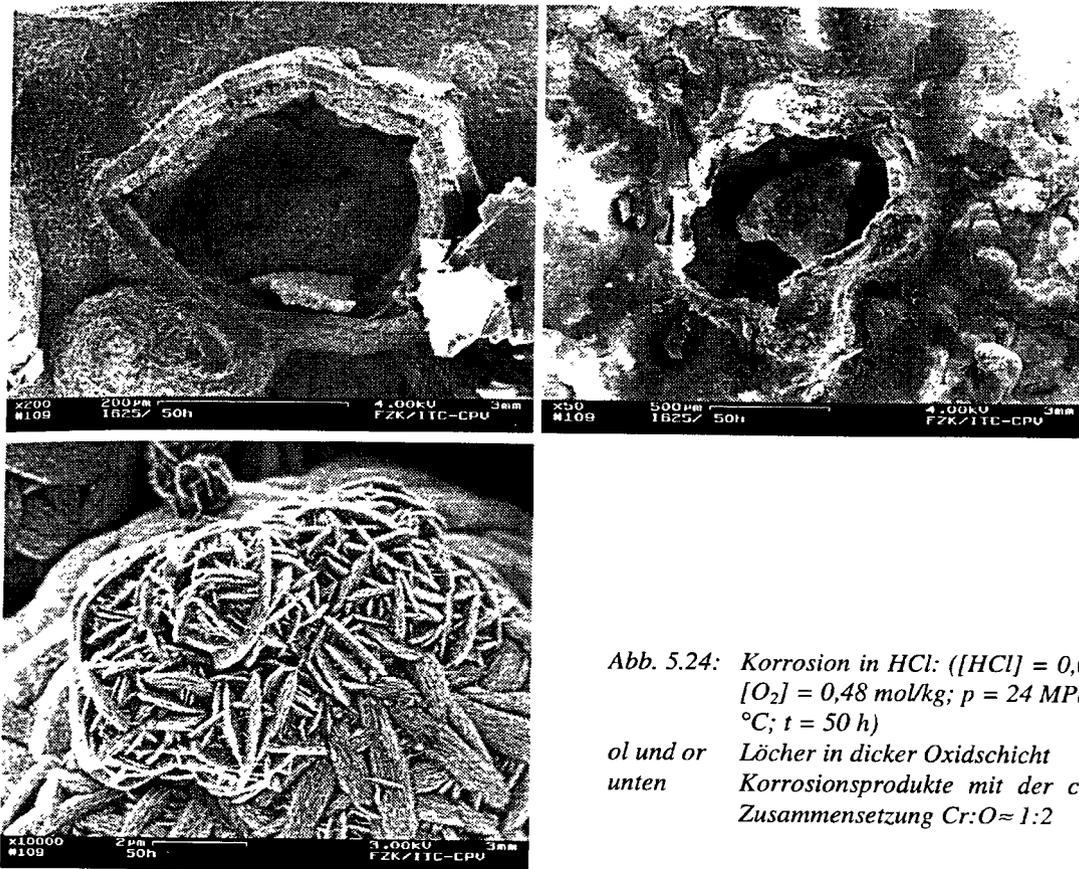


Abb. 5.24: Korrosion in HCl: ($[HCl] = 0,05 \text{ mol/kg}$;
 $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $T = 350$
 $^{\circ}\text{C}$; $t = 50 \text{ h}$)

ol und or Löcher in dicker Oxidschicht
 unten Korrosionsprodukte mit der chemischen
 Zusammensetzung $\text{Cr:O} \approx 1:2$

5.7.2 Chrom

Der zeitliche Verlauf des Massenverlustes von Chrom ist in Abb. 5.25 dargestellt. Bei Versuchszeiten größer als 14,5 h bildeten sich auf der Oberfläche dicke Oxidschichten, was in den größeren Fehlerbalken bei längeren Versuchszeiten zum Ausdruck kommt. Eine Aussage über die Kinetik der Korrosion war daher nur bedingt möglich. Wie bei den Coupons der Legierung 625 scheiterten auch bei Chrom die Versuche, die Oxidschichten quantitativ zu entfernen.

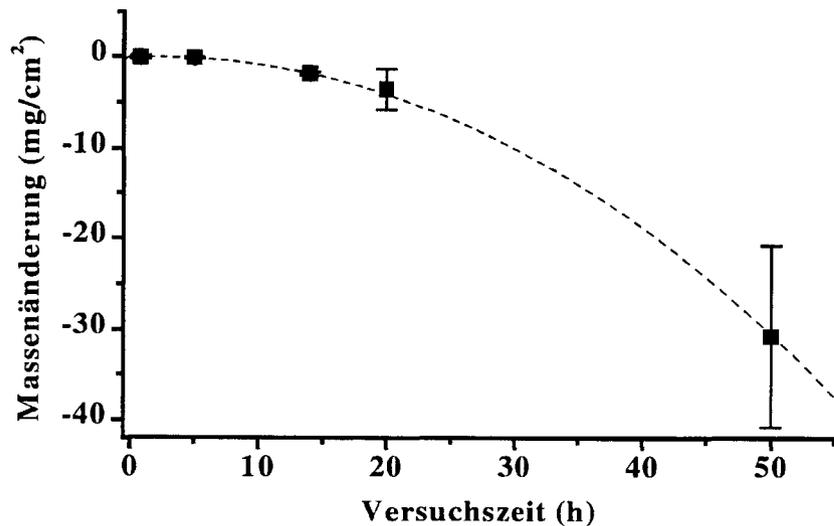


Abb. 5.25: Korrosion in HCl. Verlauf der Massenänderung von Coupons aus Chrom ($[HCl] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$).

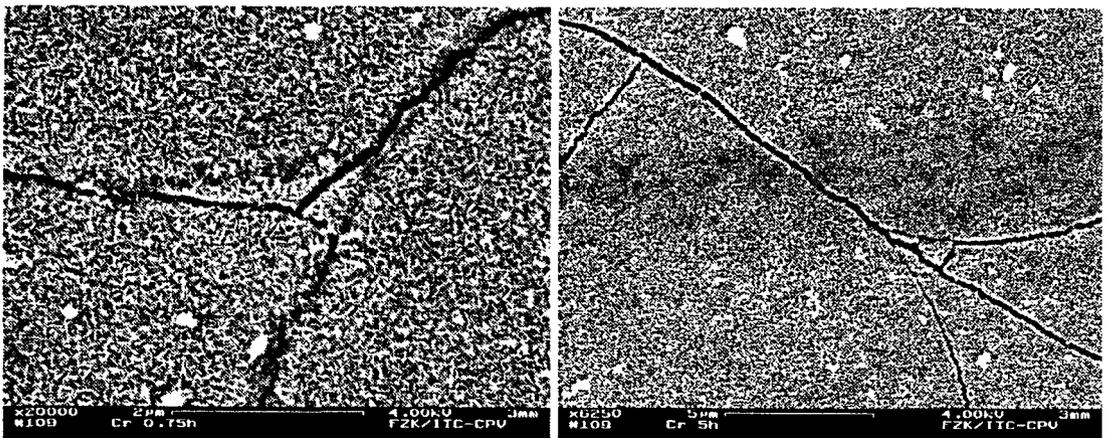


Abb. 5.26: Korrosion in HCl. ($[HCl] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$)
 links Interkristalline Korrosion nach $t = 0,75 \text{ h}$
 rechts Interkristalline Korrosion nach $t = 5 \text{ h}$

Nach einer Reaktionszeit von 0,75 h bildeten sich auf der Oberfläche von Chrom feine, Netzstrukturen mit Gitterweiten um 100 nm. Die Korngrenzen waren stark angegriffen (vgl. Abb. 5.26 links). Nach einer Reaktionszeit von 5 h zeigten sich keine neuen Korrosionserscheinungen. Die interkristallinen Angriffe traten deutlich hervor (vgl. Abb. 5.26 rechts). Bei Versuchszeiten von 14,5 bzw. 20 h zeigten sich plättchenartige, miteinander verwachsene Strukturen auf der Metalloberfläche. Die Größe der Plättchen betrug bis zu 500 nm. Ihre chemische Zusammensetzung wies Anteile von 33 Atom-% Chrom und 67 Atom-% Sauerstoff auf. Nach 50 h waren tiefe, bis zu 10 μm breite Gräben in der Oxidschicht erkennbar. Daneben zeigten sich deutliche Abplatzungen (vgl. Abb. 5.27). Der Oxidfilm zeigte eine chemische Zusammensetzung von 32 Atom-% Chrom und 68 Atom-% Sauerstoff.

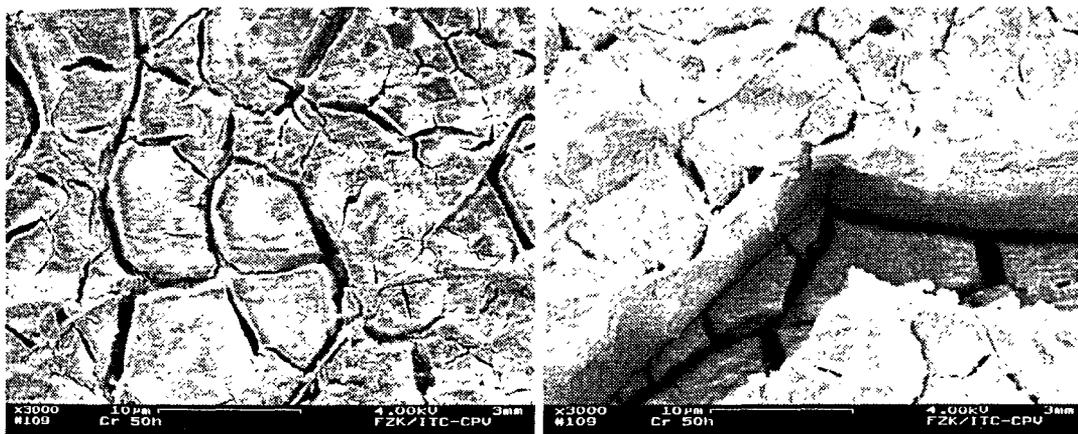


Abb. 5.27: Korrosion von Chrom in HCl. ($[\text{HCl}] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[\text{O}_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 50 \text{ h}$)

5.7.3 Niob

Niob zeigte eine streng monotone Massenzunahme mit der Zeit. Diese ist in Abb. 5.28 dargestellt. Die Abweichungen zwischen den einzelnen Coupons waren dabei gering. Bei Versuchszeiten $>10 \text{ h}$ wurde ein linearer Anstieg mit einer Steigung von $(0,43 \pm 0,03) \text{ mg/cm}^2 \text{ h}$ beobachtet.

Die Korrosionsschichten auf Niob wiesen eine körnige Struktur auf (vgl. Abb. 5.29). Die Korngröße wuchs dabei mit längerer Versuchszeit. Die Korrosionsprodukte zeigten in allen Experimenten eine chemische Zusammensetzung von rund 70 Atom-% Sauerstoff und 26-28 Atom-% Niob. Die Untersuchung der Korrosionsprodukte mit Pulver-XRD-Analyse zeigte das Fehlen kristalliner Strukturen; die Oxide scheinen daher amorph zu sein.

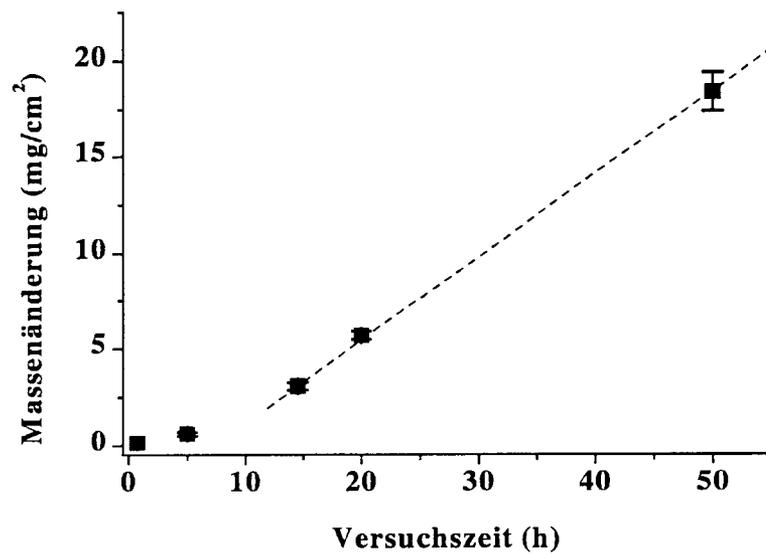


Abb. 5.28: Korrosion in HCl. Verlauf der Massenänderung von Coupons aus Niob ($[HCl] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$)

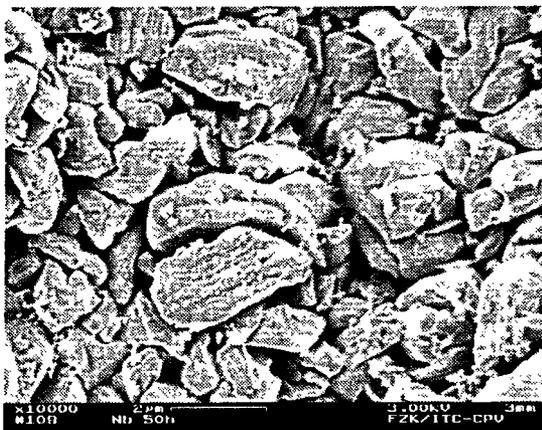


Abb. 5.29: Korrosion von Niob in HCl: ($[HCl] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 50 \text{ h}$)
Korrosionsprodukte auf Niob

6 Diskussion

6.1 Korrosionsexperimente in chloridhaltigen Lösungen

6.1.1 Korrosion in sauerstoffhaltigen HCl-Lösungen

Die Korrosionsphänomene, die bei Versuchen mit sauerstoffhaltiger HCl-Lösung bzw. mit sauerstoffhaltiger NaCl-Lösung beobachtet wurden, sind in Abb. 6.1 dargestellt. Nachfolgend werden die einzelnen Korrosionsphänomene erklärt.

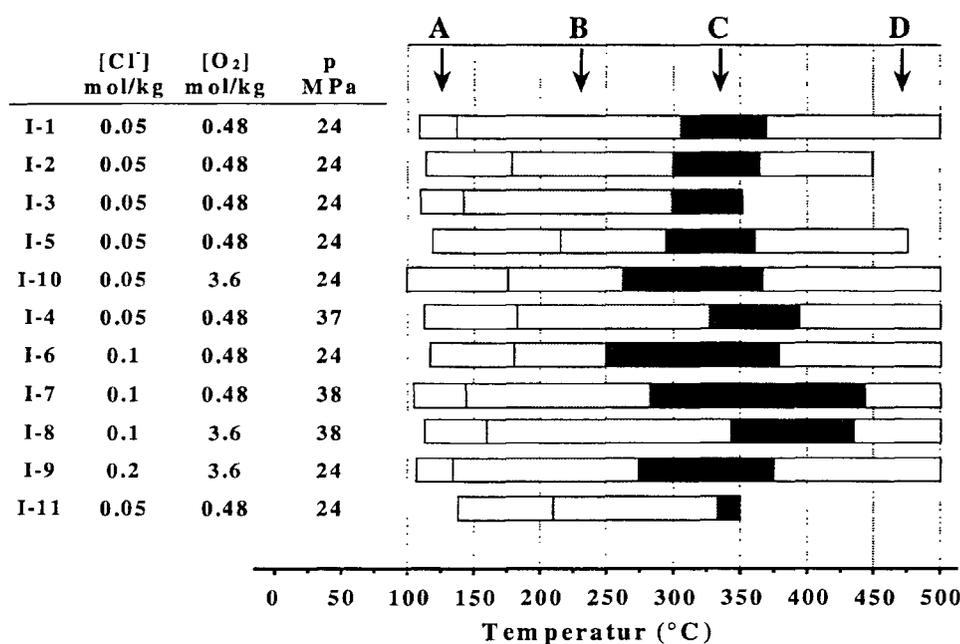


Abb. 6.1: Korrosionsphänomene in sauerstoffhaltigen Lösungen von HCl (I-1 bis I-10) und NaCl (I-11). Die innere Oberfläche des Reaktors I-5 war poliert.
A: Interkristalline Korrosion; B: Lochfraß-Korrosion; C: Muldenkorrosion (transpassive Auflösung); D: geringe Korrosion („Überkritische Korrosion“)

Korrosion bei Temperaturen bis ca. 150 °C: Interkristalline Korrosion

Die einzige Art der Korrosion, die bei der Nickel-Basis-Legierung 625 im Temperaturbereich bis ca. 150 °C beobachtet wurde, war interkristalline Korrosion (Bereich A in Abb. 6.1 und 6.2). Andere Korrosionsarten sowie ein meßbarer Materialabtrag traten nicht auf. Die Erklärung hierfür ist im passiven Zustand zu sehen, in dem sich die Legierung in diesem Temperaturbereich befindet. In sauren Lösungen werden sowohl Edelmetalle als auch Nickel-Basis-Legierungen von einer wenige Nanometer dicken Schicht aus Chromoxid geschützt. Bei geringem Chromanteil in der Legierung ist diese Schicht hauptsächlich kristallin und besitzt bei

Chromkonzentrationen oberhalb von 15-20%, wie sie bei der Legierung 625 vorliegen, einen amorphen Charakter [McB72; Asa78]. Die beobachtete interkristalline Korrosion im Passivbereich von Legierungen ist ein bekanntes Phänomen [z.B. Bro69] und kann mit der unterschiedlichen Zusammensetzung der Korngrenzen und der Körner selbst erklärt werden. So werden an den Korngrenzen Verunreinigungen wie Phosphor und Schwefel angereichert und Ausscheidungen neuer Phasen wie Carbide können erfolgen. Beide Phänomene können zu einer beschleunigten Auflösung entweder der Korngrenzen selbst oder der benachbarten, chromverarmten Zonen führen (vgl. Abschnitt 3.2.8.2). Die beobachteten geringen Eindringtiefen der interkristallinen Korrosion mit maximalen Werten um 20 μm in 100 h verdeutlichen die Ausbildung schützender Oxidfilme der Legierung im Passivbereich, welche eine stärkere Korrosion verhindern.

Korrosion bei Temperaturen zwischen ca. 150 und 250 °C: Lochfraß-Korrosion

Bei höheren Temperaturen trat Lochfraß-Korrosion auf (Bereich B in Abb. 6.1 und 6.2). Diese Korrosionsart wurde ausschließlich in chloridhaltigen Medien beobachtet und erreichte erhebliche Eindringtiefen. Chlorid agiert hierbei als Oxidfilm-zerstörendes Ion. Die mit steigender Temperatur zunehmende Anfälligkeit der Legierung 625 gegen Lochfraß kann demnach auf eine Abnahme der Stabilität des Oxidfilms zurückgeführt werden, die wie folgt erklärt werden kann:

- Mit steigender Temperatur nimmt die Tendenz von Oxidfilmen, Fremdionen einzulagern, zu und daher ihre Stabilität ab [Fuj76b; Man80; Wan88; Car96].
- Mit steigender Temperatur nimmt die Zahl an lokalen Defekten im Oxidfilm zu. Diese führen wiederum zu einem beschleunigten Einlagern von Fremdionen [Oka73; Bel96].
- Chemische Reaktionen wie das Herauslösen von Einschlüssen, die als Startreaktionen der Lochbildung angesehen werden, werden mit steigender Temperatur beschleunigt.

Dieses Verhalten spiegelt sich in der Tatsache wieder, daß mit steigender Temperatur das Lochfraß-Potential von Edelstählen und Nickel-Basis-Legierungen stark absinkt und sich die Anfälligkeit dieser Legierungen gegen Lochfraß demnach erhöht. Verschiedene Autoren definierten daraufhin eine „kritische Lochfraß-Temperatur“, unterhalb der kein Lochfraß beobachtet wird. Nach Literaturangaben liegt diese Temperatur für die Legierung 625 bei Temperaturen um 100-150 °C [Kol85; Pos88].

Bei Lochfraß-Korrosion kommt es zu einer – meist Chlorid-induzierten – lokalen Schädigung des passiven Oxidfilms, der in den Bereichen zwischen den Löchern immer noch vorlag. Anschließend wird das durch die Schädigung freigelegte Metall oxidiert und Metallionen gehen in Lösung bzw. bilden Hydroxide an der Oberfläche. Dabei wird H^+ freigesetzt, was zu einer

pH-Wert-Absenkung der Lösung innerhalb des Loches führt. Das Vorhandensein vor allem von Chrom-, Molybdän- und Niobverbindungen in den festen Korrosionsprodukten innerhalb der Löcher zeigt deren Stabilität auch gegenüber der stärker sauren Lösung. Chrom bildet dabei ein braunes, wasserhaltiges Oxyhydroxid CrOOH . Niob liegt unter vergleichbaren Bedingungen als Nb_2O_5 vor. Molybdän bildet MoO_2 . Diese Oxide sind relativ stabil gegenüber chemischer Auflösung in sauren Lösungen und bleiben daher als Rückstände in den Löchern zurück. Auffallend ist das vollständige Fehlen der Legierungs-Hauptkomponente Nickel in den festen Korrosionsprodukten in den Löchern. Ein ähnliches Verhalten wurde auch von anderen Autoren gefunden [Bog86; Gas87; Hal87; Szk87; Yan94; Car96]. Dies kann einer erhöhten Löslichkeit von Nickeloxiden bzw. Nickelhydroxiden in sauren Lösungen unter Bildung von Komplexen vom Typ NiOH^+ zugeschrieben werden [Mac72; Din93; Str95]. Strehblow gibt die Sättigungskonzentration an gelöstem Nickel in saurer Lösung mit 4,8 mol/kg an [Str95], während nach Ji u. Cooper in schwach alkalischen Lösungen schon oberhalb einer Nickelkonzentration von 10^{-6} mol/kg $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ausfällt [Ji96; Mat97]. Verschiedene Autoren finden darüber hinaus eine besondere Stabilität der löslichen Spezies NiCl^+ in sauren, Chlorid-haltigen Lösungen [Ji96; Sri97]. Chlorokomplexe sollten allerdings aufgrund der hohen Härte der Lewis-Base Chlorid eine niedrigere Stabilität besitzen als die entsprechenden Hydroxide [Fer91]. Hohe Mengen an Chlorid wurden in den Korrosionsprodukten nicht gefunden. Das ist insofern verwunderlich, da sich Chlorid nach der klassischen Lochfraß-Theorie in den Löchern anreichern sollte. Allerdings konnten auch andere Autoren kein bzw. nur wenig Chlorid innerhalb der Löcher finden [Gas87; Hal87; Yan92]. Sie erklärten dies mit der hohen Löslichkeit der Chloride, die auch z.B. während des Reinigungs- bzw. Präparationsvorgangs weggespült werden können.

Auffallend waren die beobachteten polierten Oberflächen der Lochböden. Diese zeigen, daß ein gleichmäßiger Materialabtrag schneller verläuft als eventuelle interkristalline Angriffe. Die beobachteten glatten Oberflächen deuten auf Elektropoliereffekte hin, die sich bei hohen Auflösungs geschwindigkeiten von Metallen an der Oberfläche einstellen [Hoa50; Hun87; Lan87; Ste93; Gri94]. Dabei kommt es zu einem Überschreiten des Löslichkeitsproduktes von Salzen wie NiCl_2 an der Metall-Lösungs-Grenzschicht. Der resultierende hohe Potentialabfall über diesem viskosen Film führt zu gleichmäßiger Metallauf Lösung. Geschwindigkeitsbestimmend für die Korrosion ist dabei die Auflösungs geschwindigkeit des Metallsalzfilms; damit stellt sich die Korrosion als ein diffusionskontrollierter Prozeß dar [Dat75; Gal77; Lan77; Ala82; Pis92; Mag93].

Eine Abhängigkeit der Temperatur, bei der zum ersten Mal Lochfraß auftrat, von der chemischen Zusammensetzung der Lösung konnte in den hier vorliegenden Experimenten nicht festgestellt werden. So lagen diese Temperaturen bei Experimenten, die unter gleichen experimentellen Bedingungen durchgeführt wurden ($[\text{HCl}] = 0,05$ mol/kg; $[\text{O}_2] = 0,48$ mol/kg; $p = 24$ MPa) zwischen 130 und 180 °C. Dies ist insofern nicht verwunderlich, da die Loch-

fraßkorrosion ein statistisches Phänomen ist [Jan77; Shi96], das stark von der lokalen Beschaffenheit der Oberfläche abhängt. Bei gleichen chemischen Bedingungen kann an einer Schwachstelle des Oxidfilms Lochfraß auftreten, wohingegen andere Stellen unangegriffen bleiben. Im Einklang dazu trat bei einem Versuch mit polierter Oberfläche (Versuch I5) Lochfraß erst bei relativ hohen Temperaturen von über 215 °C auf. Dieses Verhalten ist konform zu den Beobachtungen verschiedener Autoren, die zeigten, daß eine mechanische Vorbehandlung der Oberfläche Einschlüsse entfernen kann, die als Keime für Lochfraßkorrosion wirken [Ber69; Gal77; Bur95; Ber97; Hon97].

Hohe Konzentrationen an HCl beschleunigten in jedem Fall die Wachstumsgeschwindigkeit der Löcher. Diese Beobachtung ist plausibel, da sowohl H^+ (als „Oxidlöser“) als auch Chlorid (als Repassivierungshemmer) aktiv am Phänomen des Lochfraßes teilnehmen. Bogaerts u. Bettendorf [Bog86] fanden allerdings, daß der Einfluß von Chlorid auf das Lochwachstum größer ist als der von H^+ . Dies kann dadurch erklärt werden, daß eine geringfügige Absenkung des pH-Wertes der sauren, freien Lösung (z.B. von $[HCl] = 0,05 \text{ mol/kg}$ auf $[HCl] = 0,2 \text{ mol/kg}$) die wesentlich stärker saure Lösung innerhalb der Löcher nur wenig beeinflusst. Wie die vorliegenden Messungen zeigen, sind selbst die Eindringraten des Lochfraßes in neutraler ($pH_{25} = 7$) Lösung vergleichbar mit denen in saurer Lösung bei $pH_{25} = 1,3$ (1000 bzw. 1300 μm in 125 h), was den Schluß zuläßt, daß sich eine Übersäuerung innerhalb der Löcher, die zur Auflösung von Nickeloxiden führt, auch in einer neutralen Umgebungslösung einstellen kann. Ist die freie Lösung hingegen alkalisch, findet die Neutralisation der Lochlösung offenbar so schnell statt, daß der Mindest-pH-Wert innerhalb der Löcher, der für Lochwachstum notwendig ist, nicht erreicht werden kann. Lochfraß bleibt in seinem Anfangsstadium stehen; sich bildende Löcher wachsen nicht und repassivieren nach kurzer Zeit.

Ein signifikanter Unterschied sowohl zwischen den Korrosionsmorphologien, den unteren Lochfraßtemperaturen, als auch zwischen den chemischen Zusammensetzungen der Korrosionsprodukte, die an Ober- und Unterseite der Reaktoren, also in der Gas- und Flüssigkeitsphase auftraten, konnte bei keinem Versuch gefunden werden. Unter Annahme der Nichtmischbarkeit beider Phasen und des idealen Gasgesetzes für die obere Phase, nimmt bei der höchsten Sauerstoff-Konzentration von 3,6 mol/kg die untere Phase ein Volumenanteil von ca. 70% ein (vgl. Tabelle A14 im Anhang). Da aber mit steigender Temperatur die gegenseitige Mischbarkeit der Phasen ineinander zunimmt, sollte der Volumenanteil der oberen Phase mit steigender Temperatur deutlich zurückgehen. Darüber hinaus nähern sich die Konzentrationen von undissoziierter HCl in flüssiger und Gasphase einander an [Sim93]. Es ist daher anzunehmen, daß sich die Phasen nicht so gravierend voneinander unterscheiden, daß signifikante Unterschiede in ihrer Korrosivität gefunden werden können.

Die Oxidfilme, die zwischen den Löchern gefunden wurden, setzten sich hauptsächlich aus amorphen Chromoxiden sowie einem geringen Anteil an kristallinem CrOOH (Grimaldiit) zusammen. Die gefundene amorphe Modifikation von CrOOH ist nach Laubengayer u. McCune die bei diesen Temperaturen stabile Modifikation [Lau52]. Es zeigte sich sowohl ein Wachstum der Dicke dieser Oxidschicht mit wachsender Versuchszeit als auch mit steigender Temperatur. Oxidfilm-Wachstum kann auf zwei prinzipiell verschiedenen Wegen erfolgen [Eva77; Sap81]:

- Wachstum „von innen heraus“, wobei Metallatome an der Metall-Oxidfilm-Grenzschicht oxidiert werden und die entstandenen Metallionen durch den Oxidfilm wandern. Letzteres setzt ein Vorhandensein von Fehlstellen im Oxidfilm voraus.
- Wachstum „von außen“. Durch Ausfallen von Oxiden bzw. Hydroxiden aus der Lösung und deren Ablagerung an der Oxidfilm-Wasser-Grenzschicht findet ein Wachstum des Filmes nach außen statt. Dieser Mechanismus bedarf primär zwar keiner Fehlstellen im Oxidfilm, aber eines Vorhandenseins von Metallionen in Lösung.

In der Praxis wird bei einem Wachstum von Oxidfilmen in der Regel eine Mischform beider Mechanismen beobachtet [Asa89; Rob89; Sat90; Gra95; Alv96]. Tanno u. Aizawa untersuchten die Kinetik der Bildung von CrOOH durch aus der Legierung gelöste Cr(III)-Verbindungen und fanden im Temperaturbereich zwischen 150 und 250 °C eine starke Beschleunigung der CrOOH-Bildung durch Niederschlagsreaktionen aus der Lösung und demnach ein starkes Wachstum der Oxidschicht mit steigender Temperatur [Tan84]. Auf der anderen Seite fanden McIntyre et al. bei 280 °C ein Wachstum der Oxidschicht durch Bildung von Cr₂O₃ aus dem Metall [McI78; McI79]. Welcher der beiden Mechanismen in den vorliegenden Experimenten überwiegt, kann nicht mit letzter Sicherheit nachgewiesen werden. Da aber auch bei dem Experiment mit sauerstofffreier HCl-Lösung, wo die Legierung ausschließlich in ihrem Passivbereich vorliegt, Chrom-Verbindungen gelöst wurden, ist auch in sauerstoffhaltigen Lösungen mit dem Vorhandensein von Cr³⁺ in Lösung zu rechnen. Aus diesem Grund scheint der Niederschlags-Mechanismus favorisiert zu sein. Auf jeden Fall zeigt das Wachstum des Oxidfilms mit der Reaktionszeit, daß dieser keine vollständige Schutzfunktion aufweist. Dafür kann zum einen die abnehmende Stabilität dichter Oxidfilme mit steigender Temperatur und zum anderen eine bei höheren Temperaturen begünstigte Transformation der amorphen Oxide zu kristallinen Formen verantwortlich gemacht werden. Kristalline Oxide besitzen Korngrenzen, die einen größeren Ionentransport ermöglichen, was wiederum zu einem höheren Oxidfilmwachstum führt [Feh77; Rev77; Kru88; Feh95].

Korrosion bei Temperaturen zwischen ca. 250 und 380 °C: Muldenkorrosion und Materialabtrag

Oberhalb einer bestimmten Temperatur wurden sowohl die gesamte Oberfläche angreifende Korrosionsmulden, als auch Flächenabtrag beobachtet (Bereich C in Abb. 6.1 und 6.2).

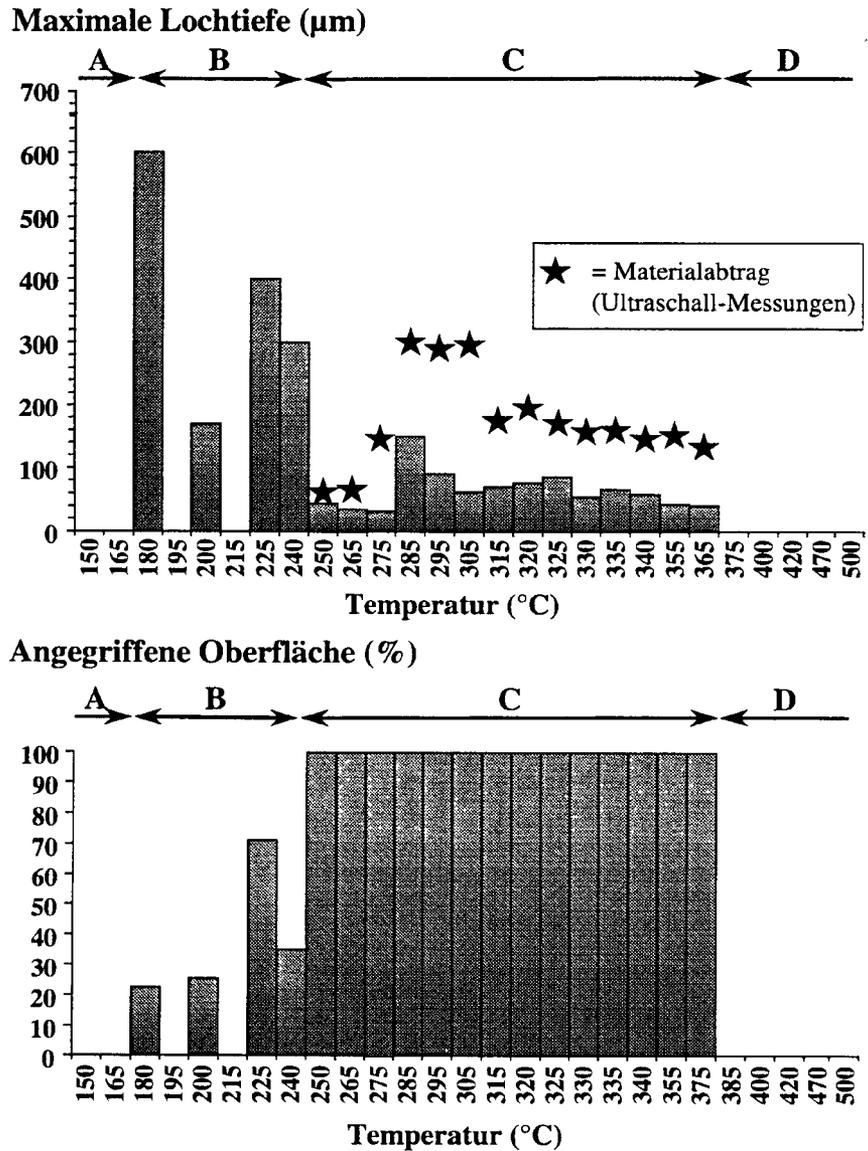


Abb. 6.2: Korrosion in HCl ($[HCl] = 0,1 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 58 \text{ h}$). Maximale Eindringtiefe der Korrosionslöcher bzw. -mulden, des Materialabtrags sowie der Anteil der angegriffenen Oberfläche als Funktion der Temperatur. A: Interkristalline Korrosion; B: Lochfraß-Korrosion; C: Muldenkorrosion (transpassive Auflösung); D: geringe Korrosion („Überkritische Korrosion“)

Beide Korrosionsphänomene traten dabei im exakt identischen Temperaturintervall auf, was einen Schluß auf eine Verknüpfung beider Phänomene zuläßt. Die beobachteten Mulden sind dabei als „Relikte“ einer sich ungleichmäßig auflösenden Oberfläche anzusehen (vgl. Abb.

6.2). Das scharfe Einsetzen beider Korrosionsphänomene beim Überschreiten eines bestimmten Temperaturwertes läßt einen neuen Auflösungsmechanismus vermuten, der bei tieferen Temperaturen noch nicht stattfindet.

Mit steigender Temperatur wird in der Lösung immer mehr Sauerstoff gelöst [Pra52; Zos54; Rey70; Bar71; Cra80], was einen Anstieg des oxidierenden Charakters der Lösung mit sich bringt (vgl. Abb. 6.3 links). Bei den in dieser Arbeit vorliegenden experimentellen Drücken von mindestens 24 MPa sollte die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser bei gleicher Temperatur wesentlich höher sein als die von Zoss et al. [Zos54] gemessenen Werte bei $p = 10$ MPa. Gleichzeitig sinkt das elektrochemische Potential der Chromatbildung ab, d.h. die Chromatbildung wird mit steigender Temperatur begünstigt (vgl. Abb. 6.3 rechts).

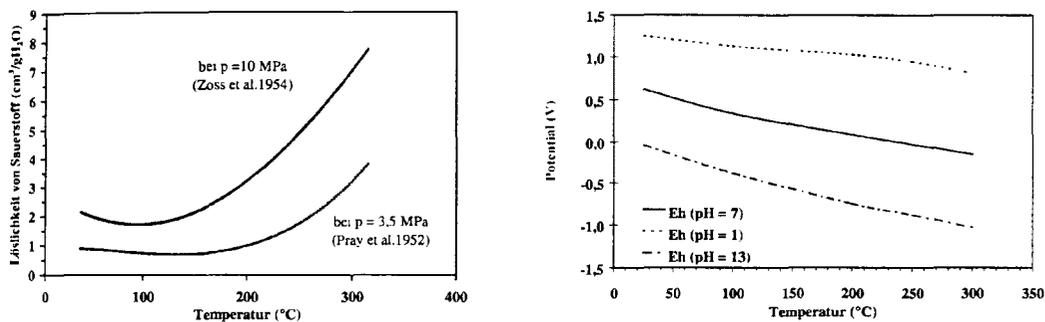


Abb. 6.3:

links Löslichkeit von Sauerstoff in Hochtemperatur-Wasser. Daten nach Zoss et al. [Zos54] sowie Pray et al. [Pra52].

rechts Verlauf des Potentials Cr(III) zu Cr(VI) bei unterschiedlichen pH-Werten und Temperaturen. Daten nach Chen et al [Che83]. Hohe pH-Werte und hohe Temperaturen favorisieren die Chromatbildung.

Bei höheren Temperaturen wird der schützende Chrom(III)-Oxid- bzw. -Hydroxidfilm zu löslichem Chromat oxidiert, welches an der Oberfläche der Legierung aufgelöst wird. Das bedeutet, daß Chromoxide oberhalb einer bestimmten Temperatur die Legierung nicht mehr schützen können. Eine alternative Bildung eines stabilen Oxidfilms von anderen Legierungsbestandteilen kann aus folgenden Gründen nicht stattfinden:

- Nickel kann bei hohen Temperaturen und niedrigen pH-Werten kein thermodynamisch stabiles, festes Oxid bilden. NiO bzw. Ni(OH)_2 lösen sich thermodynamisch begünstigt als Ni^{2+} bzw. NiOH^+ auf. Dies wurde sowohl durch berechnete Hochtemperatur-Pourbaix-Diagramme [Mac72; Mac79a; Che83; Cub93; Bev97; Sho97] als auch durch Löslichkeitsmessungen [Cow71; Tre80a; Wal89; Ish92; Din93] bestätigt. Tremaine u. Leblanc fanden beispielsweise für die Löslichkeit von NiO bei Temperaturen zwischen 150 und 300 $^\circ\text{C}$ zwar eine geringe Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur, aber eine sehr starke Zunahme der Löslichkeit bei Anwesenheit von H^+ [Tre80]. Die geringste Löslichkeit fanden die Autoren im leicht alkalischen pH-Bereich.

- Molybdän liegt bereits unter wenig oxidierenden Bedingungen als Molybdat vor, welches ebenfalls löslich ist. Oberhalb 200-250 °C existiert kein thermodynamisch stabiles, festes Molybdänoxid, das die Legierung schützen könnte [Lee81; Van84]. Nach Cragolino kann Molybdän in oxidierenden Hochtemperaturlösungen Edelmessing und Nickel-Basis-Legierungen nicht mehr gegen Lochfraß-Korrosion schützen [Cra90]. Cavanaugh et al. fanden auch bei der transpassiven Auflösung einer Nickel-Basis-Legierung unter Standardbedingung keinen korrosionsmindernden Einfluß des Legierungsbestandteils Molybdän [Cav83]. Molybdat wird unter weniger stark oxidierenden Bedingungen als Inhibitor gegen Lochfraß-Korrosion angesehen, da dessen Anlagerung auf der Oberfläche die Adsorption aggressiver Anionen wie Chlorid verhindern kann [Sug76; Gal77; Yan84; Mab95]. Diese Funktion versagt allerdings unweigerlich dann, wenn sich die darunter liegende Oberfläche rasch auflöst, was bei hohen Potentialen der Fall ist.

Der Oxidfilm ist somit – wie bei tieferen Temperaturen beobachtet – nicht nur an lokalen Stellen instabil, sondern über seinen gesamten Bereich hinweg. Abd el Wahb et al. beschrieben zwar – konform zu den hier gemachten Beobachtungen – eine hohe Abhängigkeit der Korrosion von der Chloridkonzentration im passiven Bereich, die aber im transpassiven Bereich verloren geht [Abd82]. Chlorid ist demnach im transpassiven Bereich nicht mehr verantwortlich für die Auflösung der Legierung; diese wird hauptsächlich durch die Konzentration an H^+ bestimmt. Auf den Zeitverlauf und die Startphänomene der transpassiven Auflösung wird unten näher eingegangen.

Die beobachteten glatten Wände der Mulden deuten wiederum auf eine diffusionskontrollierte Auflösung hin. Als Salzfilmbildner kommen dabei vor allem $NiCl_2$, Cr_2O_3 und $Cr(VI)$ -Spezies in Frage. Das vornehmlich horizontal erfolgende Muldenwachstum läßt sich mit dem steileren Konzentrationsgradienten der Korrosionsprodukte am Muldenrand im Vergleich zu dem innerhalb der Mulden erklären (vgl. Abb. 6.4). Der für die diffusionskontrollierte Korrosion geschwindigkeitsbestimmende Stoffaustausch mit der freien Lösung ist am Rand der Löcher am größten und das Wachstum der Löcher erfolgt demnach in horizontaler Richtung schneller als in vertikaler.

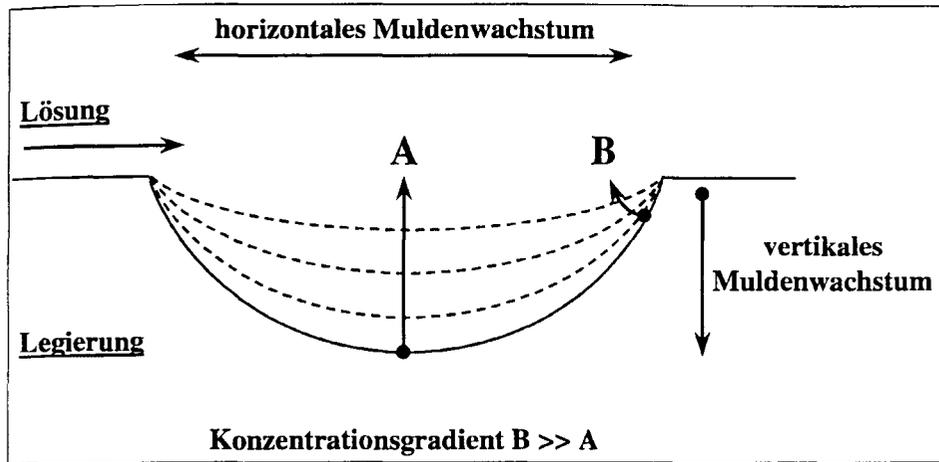


Abb. 6.4: Muldenkorrosion. Konzentrationsgradienten der Korrosionsprodukte am Muldenboden (A) und am Muldenrand (B). Da B viel größer ist als A, folgt ein stärkeres horizontales Muldenwachstum im Vergleich zum vertikalem Muldenwachstum.

Die interkristallin angegriffenen Böden der Korrosionsmulden zeigen, daß die Eindringgeschwindigkeit interkristalliner Korrosion in diesen Bereichen rascher verläuft als die Eindringgeschwindigkeit der Muldenkorrosion. Bei den hohen Temperaturen können an den Böden der Mulden Cr(VI)-Verbindungen gebildet werden, die innerhalb der Löcher bei tieferen Temperaturen noch nicht entstanden sind. Durch die hohe Anreicherung dieser Cr(VI)-Verbindungen am Boden dieser Löcher kann ein Angriff von Chromat bzw. Dichromat auf die Korngrenzen der Legierung erfolgen. Da die Flächenkorrosion in diesen Bereichen der Mulden am langsamsten verläuft, zeigen sich vor allem hier interkristalline Angriffsformen. Ein ähnliches Verhalten wurde von vielen Autoren bei der Korrosion von austenitischen Edelstählen und Nickel-Basis-Legierungen in Anwesenheit von Dichromat sowohl in druckloser, kochender HNO_3 -Lösung [Cor61; Arm65; Arm67; Arm68; Aus69; Jos72; Mor73; Ver75; Bri80; Per81; Hor86; Kaj95] als auch in oxidierenden Hochtemperaturlösungen [Bog86; Bog88; Kri97c] beobachtet. Bedingt wird dieses Verhalten hauptsächlich durch Ausscheidungen von Phosphor und Silicium an den Korngrenzen [Arm68; Aus69; Jos72; Cow73; Bri80]. Das untersuchte Material der Legierung 625 war mit erheblichen Mengen beider Elemente verunreinigt (P: 50-100 ppm; Si: 700-1300 ppm). Es wurde daher versucht, eine mögliche Anreicherung dieser Elemente an den Korngrenzen festzustellen. Dazu wurden aus der Wand des Rohrmaterials 30 mm lange Stäbe von 2 mm Durchmesser gedreht, die in der Mitte eine Einkerbung besaßen. Die Stäbe wurden nach Kontaktkühlung mit flüssigem Stickstoff unter Argonatmosphäre mittels Kerbschlag zerbrochen und sofort im Ultrahochvakuum mit AES untersucht.

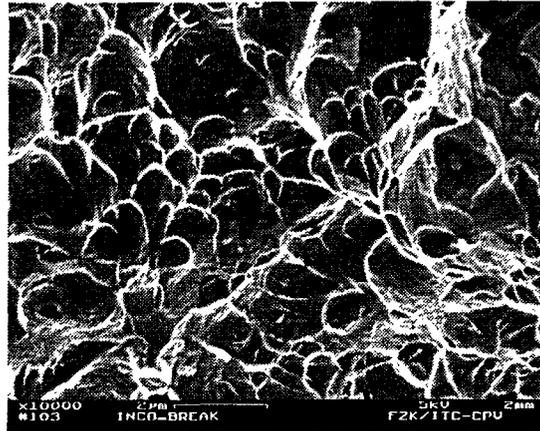


Abb.6.5: REM-Aufnahme der Bruchfläche der Legierung 625. Bruch erzeugt durch Kerbschlag nach Abkühlung durch flüssigem Stickstoff

Wie Abb. 6.5 zeigt, konnte allerdings in keinem Fall ein Bruch entlang der Korngrenzen erzeugt werden. Dieses Verhalten wurde von verschiedenen Autoren mit der hohen Duktilität von Nickel-Basis-Legierungen auch bei tiefen Temperaturen, die keinen interkristallinen Bruch ermöglicht, erklärt [Jos72; Was81; Ily98]. Das beobachtete Fehlen einer Phosphor- oder Silicium-Anreicherung an der so erhaltenen Oberfläche erlaubt es daher nicht, auf eine nicht vorhandene Anreicherung beider Elemente an den Korngrenzen zu schließen.

Eine Abhängigkeit der unteren Temperatur der transpassiven Auflösung von einem der untersuchten Parameter HCl-Konzentration, Sauerstoff-Konzentration und Reaktionsdruck konnte mit den vorliegenden Experimenten nicht gefunden werden. Bei Versuchen, die unter gleichen chemischen Bedingungen durchgeführt wurden (I-1, I-2, I-3 und I-5) trat die transpassive Auflösung allerdings oberhalb der gleichen Temperatur auf ($300 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$), so daß die hier gefundenen Temperaturabhängigkeiten nicht auf experimentelle Schwankungsbreiten zurückzuführen sein sollten. Prinzipiell sollte eine Erhöhung der Sauerstoff-Konzentration die untere Temperatur der transpassiven Auflösung nach unten verschieben, was auch bei HCl-Konzentrationen von 0,05 mol/kg und Drücken von 24 MPa der Fall war. Bei HCl-Konzentrationen von 0,1 mol/kg und einem Reaktionsdruck von 38 MPa lag die untere Temperatur der transpassiven Auflösung bei hohen Sauerstoff-Konzentrationen allerdings um 55 K höher als bei niedrigen.

Bei allen Versuchen lag im Vergleich zur absoluten Korrosionsrate ein hoher Überschuß an Sauerstoff vor (vgl. Tabelle 6.1). Die vorliegenden, sehr hohen Konzentrationen an Sauerstoff übersteigen in jedem Fall deutlich dessen Löslichkeit in der wässrigen Phase bei z.B. $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Aus beiden Gründen ist daher anzunehmen, daß eine Erhöhung der Sauerstoff-Konzentration von 0,48 auf 3,6 mol/kg keinen wesentlichen Einfluß sowohl auf die Geschwindigkeit der anodischen Teilreaktionen als auch auf die Lage des elektrochemischen Potentials in der Lösung hat. Bei der transpassiven Auflösung von chromhaltigen Legierungen wird darüber hin-

aus eine erhebliche Überspannung beobachtet, d.h. das elektrochemische Potential der transpassiven Auflösung liegt erheblich über dem theoretischen Fermi-Potential für die Gleichgewichtsreaktion von Cr(III) zu Cr(VI) [Prof. N. Sato, Hokkaido University, Japan, persönliche Mitteilung].

Tabelle 6.1: Elektronenangebot und -verbrauch während der Korrosion. Angenommen sind eine Sauerstoffkonzentration von 0,48 mol/kg sowie typische Konzentrationen der gelösten Metalle Nickel, Chrom und Molybdän. Feste Korrosionsprodukte sind nicht berücksichtigt. Eine Abschätzung der Korrosion über den Materialverlust durch die Flächenkorrosion ergibt ähnliche Werte.

Reaktionen	c (ppm)	c (mol/kg)	c _{el} (mol/kg)	Summe Elektronen (mol/kg) katodisch / anodisch
$O_2 + 2e^- \rightarrow 2 OH^-$	15000	0,48	1,92	1,92
$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$	1000	0,017	0,034	
$Cr \rightarrow Cr(VI) + 6e^-$	100	0,002	0,012	
$Mo \rightarrow Mo(VI) + 6e^-$	50	0,0005	0,003	0,05

Zeitverlauf der transpassiven Auflösung in sauerstoffhaltigen HCl-Lösungen

Die Versuche zur Aufklärung der Kinetik der transpassiven Auflösung in sauerstoffhaltigen HCl-Lösungen wurden mit Coupon-Proben bei einer Temperatur durchgeführt, die bei den Rohrreaktoren zu transpassiver Auflösung der Legierung 625 führte. Es sollten hier allerdings neben Informationen über die Kinetik der transpassiven Auflösung auch Informationen über deren Startmechanismus gewonnen werden.

Schon nach kurzer Reaktionszeit von 0,75 h zeigten sich auf den polierten Coupons der Legierung 625 sowohl deutliche Angriffe auf die Korngrenzen als auch lochförmige Angriffe. Die Löcher lagen dabei entweder auf den angegriffenen Korngrenzen oder – was für die Mehrzahl der Löcher galt – zeigten in der chemischen Zusammensetzung der in ihnen gefundenen Korrosionsprodukte eine hohe Anreicherung an Mangan und Schwefel bzw. an Titan. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß der transpassive Angriff zunächst auf die typischen Schwachpunkte einer Oberfläche erfolgt. Hierzu zählen vor allem nicht-metallische Einschlüsse wie MnS als auch die mit Verunreinigungen angereicherten Korngrenzen.

Datta u. Landolt fanden für den Start der transpassiven Auflösung von Nickel in NaCl- bzw. NaNO₃-Lösungen bei Raumtemperatur einen ähnlichen lokalen Zusammenbruch der Oxidschicht [Dat73; Dat77]. Die Autoren fanden darüber hinaus in Chloridlösungen einen bevorzugten transpassiven Angriff an den Korngrenzen von Nickel [Dat80]. Bellanger u. Rameau

untersuchten die transpassive Auflösung der Nickel-Basis-Legierung C22 in H_2SO_4 -Lösungen bei einer Temperatur bis 80 °C. Sie fanden ebenfalls Anfänge des transpassiven Angriffs an lokalen Defekten im Oxidfilm.

Die transpassive Auflösung scheint demnach den gleichen Startmechanismus zu besitzen wie die bei niedrigeren Potentialen auftretende Lochfraß-Korrosion. Auch hier werden nicht-metallische Einschlüsse wie MnS oder Titanverbindungen als auch der Angriff auf die Korngrenzen verantwortlich gemacht [vgl. Kapitel 3.2.7.1]. Der Beginn von Lochfraß an Einschlüssen scheint dabei allerdings eine wichtigere Rolle zu spielen als der an den Korngrenzen [Gai80; Szk86].

Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit konnte mit dem unterschiedlichen Korrosionsverhalten von Coupons mit polierter und unpolierter Oberfläche deutlich gemacht werden. Bei Coupons mit polierter Oberfläche zeigten sich erst nach längeren Versuchszeiten Löcher, deren Größe über den unteren Mikrometerbereich hinausging. Dieser Effekt kann sowohl der vergleichsweise geringen Zahl an Fehlstellen, als auch dem Fehlen von „Mikrokavernen“ in einer mechanisch polierten Oberfläche zugeschrieben werden, was von verschiedenen Autoren auch für die Lochfraß-Korrosion an Edelstählen in Raumtemperatur-Wasser experimentell bestätigt [Ber69; Pis92; Bur95; Grä96; Hon97; Lay97] bzw. theoretisch modelliert [Xu93; Mir98].

Die entstehenden, wenigen Löcher bei polierter Oberfläche zeigten allerdings ein schnelleres Wachstum als die vielen Löcher auf unpolierter Oberfläche. Dieses Verhalten kann mit einem Konkurrenzwachstum der Löcher erklärt werden. Bei polierter Oberfläche verteilt sich der anodische Strom auf wenige Löcher, während bei unpolierter Oberfläche mehr Löcher parallel wachsen.

Bei Versuchen mit unpolierten Coupons ist nach ca. 15-20 h Reaktionszeit die gesamte Oberfläche mit Löchern bedeckt (vgl. Abb. 6.6). Allerdings findet auch hier, wie bei der Korrosion polierter Coupons, ein mit steigender Zeit zunehmender Korrosionsangriff auf die „Zwischenlochstellen“ statt, so daß die Oberfläche mehr und mehr mit Korrosionsprodukten bedeckt ist. Die chemische Analyse dieser, überall auf der Oberfläche gefundenen Korrosionsprodukte deutet auf $Cr(OH)_3$ bzw. $CrOOH$ hin. Ein Vorhandensein von hexavalenten Chromverbindungen in den Korrosionsprodukten ist unwahrscheinlich, da diese sowohl während der Abkühlphase der Versuche als auch bei der Probenpräparation weggespült worden wären. Allerdings kann eine Entstehung der gefundenen Kristalle durch eine Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) während der Abkühlphase nicht ausgeschlossen werden. Bei Korrosionsversuchen mit rohrförmigem Probenmaterial konnte im Temperaturbereich bis 370 °C kristallines $CrOOH$ in Form von Grimaldiit pulverdiffraktometrisch nachgewiesen werden, welches nach Thamer et al. und Swaddle et al. die oberhalb ca. 300 °C thermodynamisch stabile Form von Cr(III)-Hydroxid ist [Tha57; Swa71]. Obwohl keine diffraktometrischen Untersuchungen an

den Couponproben durchgeführt wurden, kann davon ausgegangen werden, daß zumindest ein Teil der Kristalle Grimaldiit ist.

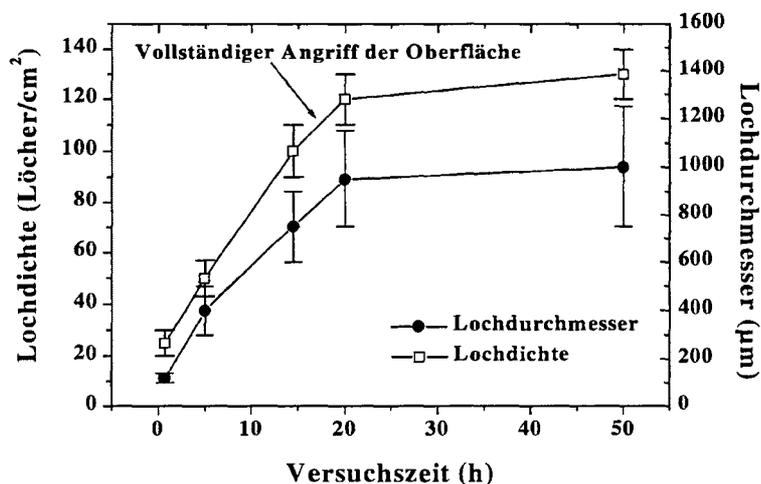


Abb. 6.6: Korrosion in HCl: Lochhäufigkeit und mittlerer Lochdurchmesser auf unpolierten Coupons der Legierung 625. Nach einer Reaktionszeit von 15-20 h ist rechnerisch die gesamte Oberfläche mit Löchern bedeckt.

Zu niedrigeren Temperaturen hin lagern die Kristalle Wasser ein, so daß ihre formale Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ist [Sha54; Tan84; Din96]. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ist dabei bei Temperaturen unterhalb ca. 60-80 °C die thermodynamisch stabile Form [Sha54; Zie92; Din96].

Die nur an vereinzelten und isolierten Stellen aufgetretenen Oxychloride der formalen Zusammensetzung NiCrO_2Cl bzw. $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$ dürften mit größter Wahrscheinlichkeit durch Niederschlagsbildung aus der Lösung entstanden sein. Auch hier kann nicht ausgeschlossen werden, daß dieser Prozeß während der Abkühlphase stattgefunden hat. Gegen diese Annahme spricht allerdings, daß diese Verbindungen vermehrt bei längeren Versuchszeiten gefunden wurden, was auf ein relativ langsames Kristallwachstum während des Versuchs schließen läßt.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen über die Kinetik der transpassiven Auflösung der Legierung 625 nur grobe Schlüsse zu. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, daß es nicht gelang, die sich gebildeten Schichten aus Korrosionsprodukten quantitativ von der Oberfläche zu entfernen. Ein Abplatzen dieser Schichten während oder nach dem Versuch führt daher unweigerlich zu einem nicht reproduzierbaren Massenverlust. Folglich sind die in Abb. 5.19 dargestellten Massenverluste als Minimalwerte anzusehen; der „reale“ Materialabtrag bei langen Versuchszeiten wäre nach Entfernen der Oxidschichten wesentlich höher ausgefallen. Aus dem selben Grund zeigen die Masseverluste der Couponproben mit zunehmender Versuchszeit eine zunehmende Streuung. Über eine Kinetik der Auflösung kann deshalb nur spe-

kuliert werden, doch könnte ein linearer Verlauf, wie er für Reaktionszeiten bis 20 h interpretierbar wäre, auch im Einklang mit den Ergebnissen aus längeren Versuchszeiten sein. Der so erhaltene lineare zeitliche Massenverlust beträgt $(2,0 \pm 0,5) \text{ mg/cm}^2 \text{ h}$. Bei Materialdichten der Legierung 625 von 8450 kg/m^3 resultiert daraus nach einer Versuchszeit von 20 h ein Materialabtrag von 40 bis 60 μm . Bei den Versuchen mit rohrförmigen Proben wurde bei gleichen Versuchsparametern und einer Temperatur von ebenfalls 350 °C nach einer Versuchszeit von 150 h auf der Unterseite des Rohres ein Abtrag von 370 μm gemessen, die – linearer Verlauf vorausgesetzt – einer Eindringtiefe von 50 μm in 20 h entspräche. Bei einem Versuch mit einem Rohrreaktor, dessen Innenoberfläche poliert war, wurde bei 350 °C und einer Reaktionszeit von 49 h ein Materialverlust von 130 μm gemessen, was einem Verlust von 53 μm in 20 h entspräche. Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die transpassive Auflösung in etwa einem linearen Zeitgesetz folgt. Dies stimmt mit der Überlegung überein, daß Korrosionsvorgänge, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt die diffusionskontrollierte Auflösung der Korrosionsprodukte ist, am ehesten mit einem linearen Zeitgesetz beschrieben werden sollten.

Korrosion von Nickel

Reines Nickel zeigte bei einer Temperatur von 350 °C schon nach einer Versuchszeit von 5 h einen hohen Massenverlust. Dies ist damit zu erklären, daß unter den stark oxidierenden, sauren Bedingungen kein festes Nickeloxid oder -chlorid stabil ist. Eine Passivierung des Metalls kann nicht stattfinden und das Metall löst sich rasch auf. Geschwindigkeitsbestimmend sollte auch in diesem Fall die Lösungsgeschwindigkeit der gebildeten Oxide bzw. Chloride sein. Die hohen Korrosionsraten zeigen demnach die hohe Lösungsgeschwindigkeit der Korrosionsprodukte.

Korrosion von reinem Molybdän

Molybdän löste sich nach einer Versuchszeit von 5 h vollständig auf. Unter den Reaktionsbedingungen findet eine Bildung von gut löslichem Molybdat statt. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit theoretischen Arbeiten von Lee und Vanslebrouck et al., die zeigen, daß Molybdän bei Temperaturen oberhalb ca. 200-250 °C kein festes Oxid mehr bilden kann, welches das Metall schützen könnte [Lee81; Van84]. Cragolino beschreibt darüber hinaus bei der Korrosion von Edelstählen ein Verschwinden des Lochfraß-inhibierenden Verhaltens von zulegiertem Molybdän in Hochtemperatur-Wasser oberhalb von 200 °C [Cra90].

Korrosion von reinem Chrom

Auf den Coupons aus Chrom wuchsen mit steigender Versuchszeit dicke Schichten aus Chromoxiden, deren Zusammensetzung $\text{Cr}:\text{O} = 1:2$ betrug. Analog zu den Versuchen mit der Legierung 625 ist eine Existenz von CrOOH wahrscheinlich.

Chrom zeigte wie die Legierung 625 schon nach kurzen Reaktionszeiten interkristallinen Angriff. Auch hier dürften Ausscheidungen von Verunreinigungen an den Korngrenzen verantwortlich für den transpassiven interkristallinen Angriff sein. Laut Hersteller-Zertifikat enthielt das vorliegende Probenmaterial die Verunreinigungen Silicium, Schwefel und Phosphor in den Konzentrationen 80, 5 und 5 ppm.

Lochfraß-Phänomene wurden hingegen auf keinem der untersuchten Coupons gefunden. Dieses Phänomen ist typisch für Chrom und wurde von verschiedenen Autoren mit der geringen Löslichkeit der dreiwertigen Oxide erklärt [Cos95; Str95].

Die nach längeren Versuchszeiten beobachteten breiten Risse in der Oxidschicht können auf deren großflächiges Abplatzen zurückgeführt werden. Aus diesem Grund kann über eine Kinetik der Auflösung deshalb nur spekuliert werden, doch scheint ein parabolischer Verlauf, wie er in Abb. 5.25 angedeutet ist, fraglich.

Die Korrosionsraten liegen allerdings erheblich unter den Korrosionsraten der Legierung 625 unter gleichen Bedingungen. Dies kann damit erklärt werden, daß deren weitere Hauptbestandteile Nickel und Molybdän ein noch schlechteres Korrosionsverhalten als Chrom besitzen und sich daher die Legierung schneller auflöst.

Korrosion von reinem Niob

Der leichte, linear ansteigende Massenzuwachs unter Bildung von amorphem Nb_2O_5 bei $T = 350\text{ °C}$ kann durch einen Migrationsprozeß von entweder Sauerstoff oder Niob durch den Oxidfilm erklärt werden. Das sich bildende Oxid löst sich zwar nicht auf, besitzt aber keinen vollkommenen Schutzcharakter. Ein analoger linearer Massenzuwachs wurde von Bai et al. bei der Oxidation von Niob an Luft bei Temperaturen oberhalb 300 °C gefunden [Bai96]. In oxidierenden wässrigen Lösungen von HCl als auch von H_2SO_4 wurde bei 350 °C das gleiche Verhalten beobachtet, was den Schluß zuläßt, daß die Korrosion unabhängig vom Anion ist [Kri98f]. Die stabilste Modifikation von Nb_2O_5 bei Temperaturen unterhalb ca. 500 °C ist eine amorphe Modifikation, die sich bei höheren Temperaturen in kristalline Strukturen umwandelt [Bra41; Hol54; Sch66; Wan97]. Folgerichtig wurde bei überkritischen Temperaturen eine vollständige Umwandlung von metallischem Niob in orthorhombisches Nb_2O_5 beobachtet [Kri98f]. Für Tantal wurde ein analoges Verhalten festgestellt [Fri98].

Korrosion bei Temperaturen oberhalb ca. 380 °C: „Überkritische Korrosion“

Oberhalb einer bestimmten Temperatur trat bei allen Versuchen keine Flächenabtragskorrosion mehr auf (Bereich D in Abb. 6.1 und 6.2). Bei Versuchen mit einem Reaktionsdruck von 24 MPa lag diese Temperatur bei Werten um 380 °C; bei Reaktionsdrücken von 38 MPa verschob sich die obere Grenze zu Temperaturen um 435 °C (vgl. Abb. 6.7). Die obere Temperatur, bei der die Flächenabtragskorrosion beobachtet wurde, korreliert dabei gut mit der Dichte von Wasser. Flächenabtragskorrosion tritt demnach nur bei Dichten oberhalb von ca. 200 bis 500 kg/m³ auf. Die hohe Unsicherheit resultiert dabei aus der Unsicherheit der Temperaturzuordnung zusammen mit der sprunghaften Änderung der Dichte in einem schmalen Temperaturintervall. Ein verfahrensbedingter Temperaturfehler von ± 10 K hat bei einer absoluten Temperatur von 380 °C und einem Reaktionsdruck von 24 MPa eine Spanne der Dichte zwischen 530 und 180 kg/m³ zur Folge.

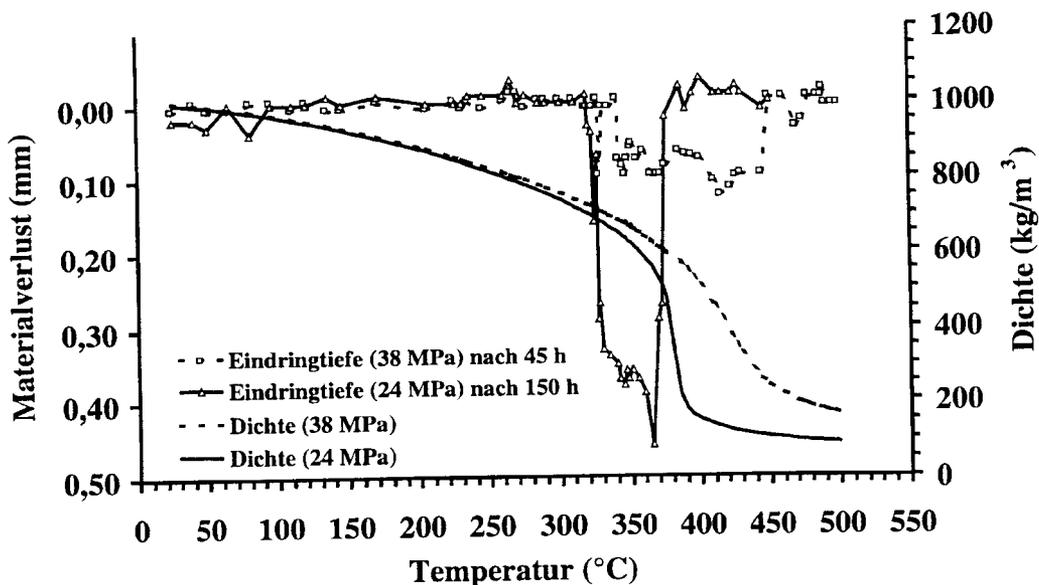
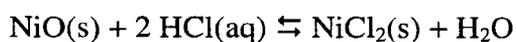


Abb. 6.7: Korrosion in HCl ($[HCl] = 0,1 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$). Transpassive Auflösung der Legierung 625 bei Reaktionsdrücken von 24 von 38 MPa.

Bei Versuchen mit Reaktionsdrücken von 24 MPa – also nahe dem kritischen Druck von Wasser ($p_K = 22,1 \text{ MPa}$) – sinkt die Dichte der Lösung im Temperaturintervall zwischen 360 und 390 °C von Werten um ca. 600 kg/m³ auf unterhalb 200 kg/m³ ab. Die minimalen Dichten der Lösungen liegen bei 500 °C bei Werten um 85 kg/m³. Die überkritische Lösung selbst ist dabei wenig korrosiv (vgl. Bereich D in Abb. 6.1 und 6.2 sowie Abb. 6.7). Korrosionsphänomene wie Lochfraß und transpassiver Flächenabtrag wurden in dieser Lösung nicht beobachtet. Die gefundene leichte interkristalline Korrosion deutet allerdings auf noch stattfindende elektrochemische Reaktionen hin. Durch die vollständige Löslichkeit von Sauerstoff in

überkritischem Wasser [Jap85] sollte das Oxidationspotential der Lösung sehr hoch sein und die interkristallinen Angriffe sind demnach transpassiver Natur.

Auf der Legierungsoberfläche wurde bei allen Versuchen ein Oxidfilm mit einer Zusammensetzung Ni:O = 1:1 gefunden. Das thermodynamisch stabilste Nickeloxid unter diesen Bedingungen ist NiO, welches oberhalb ca. 200-270 °C durch Wasserabspaltung aus dem bei niedrigeren Temperaturen beständigen Ni(OH)₂ hervorgeht [Pis62; Aia66; Swa78; Zie86]. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß dieses Oxid die Legierung in überkritischen wässrigen Lösungen vor Korrosionsangriffen schützt. Die Löslichkeit von kristallinem NiO („Bunsenit“) in hydrothermalen Lösungen ist dabei äußerst gering [Mor57; Got69]. Morey gibt die Löslichkeit von NiO in Wasser bei 500 °C und 200 MPa mit 20 ppm an [Mor57]. Allerdings kann in Anwesenheit von HCl eine Umwandlung zu NiCl₂ gemäß



stattfinden. Lin u. Popp beobachteten in hydrothermalen Lösungen bei Temperaturen zwischen 450 und 700 °C und Drücken von 100 bis 200 MPa für diese Reaktion eine leichte Exergonie; d.h. die Bildung von NiCl₂ ist unter diesen Bedingungen thermodynamisch leicht favorisiert [Lin84]. In einem späteren Artikel bezeichneten Fahlquist u. Popp folglich die hydrothermale Stabilität von NiO auch in HCl-Lösungen als hoch [Fah89]. Lin u. Popp beobachteten allerdings eine Abnahme der Exergonie dieser Reaktion mit abnehmender Dichte der Lösung (die minimalen Dichten der Experimente von Lin u. Popp lagen bei 500 °C bei Werten von 530 kg/m³ [Lin84]). Konsequenter Weise sollte bei den wesentlich geringeren Dichten in den hier vorliegenden Experimenten die Stabilität NiO von gegenüber NiCl₂ noch weiter erhöht sein. Für eine Ausbildung höhervalenter Nickeloxide gibt es in den vorliegenden Experimenten keinerlei Hinweise.

Die aus der überkritischen Lösung ausfallenden Korrosionsprodukte bestanden ausschließlich aus kristallinem NiCl₂·6H₂O („Nickelbischofit“), dessen Struktur von Crook u. Jambor beschrieben wurde [Cro79]. Eine Neubildung von NiCl₂·6H₂O aus der Lösung scheint dabei gegenüber der Bildung von NiO thermodynamisch begünstigt zu sein. Die hohe Konzentration von Nickel gegenüber Chrom und Molybdän in der Durchfluß-Lösung läßt auf eine nicht-quantitative Ausfällung aller Metalle unter den untersuchten Reaktionsbedingungen schließen. Ein ähnliches Verhalten finden Smith et al., die bei Ausfällungsexperimenten aus 1,6 molarer wässriger HNO₃ bei einer Temperatur von 450 °C und einem Druck von 30 MPa lediglich 8,3% des eingesetzten Nickels im Niederschlag wiederfanden, wohingegen Cr(III)-Verbindungen schon bei Temperaturen bis 300 °C zum Großteil ausgefallen waren. Auch Takahashi et al. finden noch bei 400 °C eine hohe Löslichkeit von Nickel-haltigen Korrosionsprodukten [Tak89].

Das Fehlen der Bestandteile Chrom und Molybdän sowohl in der Oxidschicht der Legierung bei hohen Temperaturen als auch in den dort ausgefallenen Korrosionsprodukten deutet auf

eine hohe Löslichkeit der entstandenen Chrom- und Molybdänverbindungen in überkritischem Wasser hin. Die Korrosionsprodukte sollten daher unter diesen Bedingungen als unpolare Verbindungen vorliegen. Beide Elemente wurden bei niedrigen Temperaturen vor allem sechswertig gelöst. Analog zu der in überkritischem Wasser sehr geringen Dissoziation von HCl sollten auch die hexavalenten Chrom- bzw. Molybdänverbindungen die entsprechenden unpolaren Säuren $\text{H}_2\text{CrO}_4/\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bzw. H_2MoO_4 bilden.

Ryzhenko u. Bryzgalin ermittelten für die Dissoziation von H_2CrO_4 bei $T = 400\text{ °C}$ und $p = 50\text{ MPa}$ einen pK-Wert von 7,76 an, d.h. H_2CrO_4 liegt zum Großteil undissoziiert vor [Ryz87]. Der pK-Wert der zweiten Stufe liegt um weitere fünf Größenordnungen über dem der ersten [Ryz87; Sho97; Sve97]. Aki et al. beobachteten eine hohe Auflösungstendenz eines Cr_2O_3 -Katalysators in neutralen überkritischen Lösungen in Anwesenheit von Sauerstoff, was die Autoren ebenfalls einer Bildung von H_2CrO_4 zuschreiben [Aki95]. Kudrin beschreibt ein analoges Verhalten für Molybdat, welches bei Temperaturen von 450 °C und Drücken von 50 MPa ausschließlich als H_2MoO_4 vorliegt [Kud85].

Es kann daher geschlossen werden, daß die bei tieferen Temperaturen löslichen Nickel-Komplexe zum Teil bei überkritischen Temperaturen ausfallen, wohingegen die in der stark oxidierenden Lösung hexavalent vorliegenden Cr- und Mo-Verbindungen in Form ihrer nicht dissoziierten Säuren den Bereich überkritischer Temperaturen passieren können.

Demzufolge kann nur Nickel in oxidierenden überkritischen Lösungen geringer Dichte die Rolle des Schutzoxid-Bildners zukommen. Molybdän und vor allem Chrom, die diese Rolle in unterkritischen Lösungen übernehmen, können bei diesen Temperaturen oxidativ von der Oberfläche gelöst werden. Das zurückbleibende Nickeloxid bildet einen dichten Oxidfilm, der die Legierung vor weiterer Chrom- und Molybdänauslaugung schützt. Für ein sogenanntes „Dealloying“, d.h. für die selektive Auflösung eines Legierungsbestandteils, welches von Mitton et al. für eine Auslaugung von Nickel aus Nickel-Basis-Legierungen während SCWO-Prozessen postuliert wurde [Mit96; Mit97; Mit98], gibt es in den vorliegenden Experimenten keinerlei Hinweise.

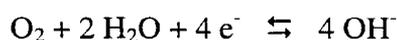
In Experimenten mit einem Reaktionsdruck von 38 MPa trat Flächenabtragskorrosion bis zu Maximaltemperaturen von 435 °C auf. Oberhalb dieser Temperatur war zwar kein Flächenabtrag mehr meßbar, trotzdem konnten noch Korrosionsmulden gefunden werden. Die Korrosion kam in diesen Experimenten nicht oberhalb einer scharf definierten Temperatur zum Erliegen, sondern nahm im Temperaturbereich zwischen 425 und 445 °C allmählich ab.

Die obere Temperatur der Flächenabtragskorrosion fällt wiederum mit der Abnahme der Dichte von Wasser zu höheren Temperaturen hin zusammen. Bei $p = 38\text{ MPa}$ sinkt die Dichte von reinem Wasser in einem vergleichsweise breiten Temperaturintervall zwischen 375 °C und 450 °C von 600 auf 240 kg/m^3 ab. Die minimalen Dichten der Experimente lagen bei 165 kg/m^3 . Demnach kann die obere Temperaturgrenze der Flächenkorrosion einer Temperatur zugeordnet werden, oberhalb der Dichten kleiner etwa $250 - 350\text{ kg/m}^3$ vorliegen.

Bei höheren Temperaturen und geringeren Dichten wurde zwar kein Flächenabtrag mehr beobachtet, aber die Oberfläche zeigte deutlich stärkere Angriffe als bei niedrigeren Reaktionsdrücken. Dies kann damit erklärt werden, daß die Lösung bei Drücken von 38 MPa eine deutlich höhere Dichte aufweist als bei 24 MPa. Demnach sind die ionischen Prozesse wie Löslichkeit von Salzen oder die Dissoziation angreifender Säuren bei höheren Drücken stärker ausgeprägt und typisch „ionische“ Korrosionsphänomene wie Muldenkorrosion finden noch – wenn auch in vergleichsweise geringem Ausmaß – statt. Die hauptsächlich aus NiO bestehenden Korrosionsprodukte innerhalb dieser Löcher zeigen allerdings, daß auch bei höheren Reaktionsdrücken NiO die schützende Rolle des Oxidfilmbildners übernommen hat, wohingegen Chrom und Molybdän vollständig ausgetragen wurden.

Die Abnahme der Korrosion zu höheren Temperaturen und demnach geringeren Dichten hin kann demnach wie folgt erklärt werden:

- Die **angreifende Lösung** ist wesentlich weniger aggressiv. Durch die Abnahme der Dichte und der Polarität von Wasser wird die Dissoziation der angreifenden Spezies HCl nahezu verhindert; die korrosiven Ionen H^+ und Cl^- sind demnach in der Lösung nicht mehr vorhanden (vgl. Abschnitt 3.1.2). Undissoziierte HCl kann zwar korrosiv auf Reaktormaterialien wirken, doch sind hierfür höhere Temperaturen notwendig [Hos78; Rue81; Smi92; Tu97], da die Korrosivität bei diesem nicht-elektrochemischen Prozeß auf der Flüchtigkeit der sich bildenden Metallchloride beruht. Diese ist allerdings bei den untersuchten Temperaturen noch zu gering, als daß sie innerhalb der untersuchten Zeiten zu einem merklichen Korrosionsabtrag führen könnte.
- Korrosionsraten werden stark vom **Abtransport der entstandenen Korrosionsprodukte** bestimmt. Aufgrund der geringen Löslichkeit des entstandenen und schützenden NiO in überkritischem Wasser niedriger Dichte findet ein chemisch bedingter Abtrag der Oxidschicht kaum statt. Da NiO zudem die Oberfläche „versiegelt“ kann ein Herauslösen anderer Legierungsbestandteile nicht erfolgen und die Legierung ist passiviert.
- Durch die vollständige Löslichkeit von Sauerstoff sollte die Oxidationskraft der überkritischen Lösung stark erhöht sein, d.h. eine elektrochemische Korrosion sollte beschleunigt stattfinden. Die dafür verantwortliche kathodische Teilreaktion läuft nach folgender Gleichung ab:



Diese Reaktion sollte daher zu einer **Anreicherung von negativ geladenem Hydroxid** an der Oberfläche führen, das durch das unpolare Lösungsmittel nicht abgetragen werden kann. Damit ist ein Fortschreiten der kathodischen Reaktion blockiert, da ein Elektronentransfer durch die OH^- -Schicht behindert ist.

Kommentar zu Literaturdaten über die Korrosion in überkritischen Lösungen

In der Literatur finden sich zahlreiche Widersprüche über die Korrosionsraten von Nickel-Basis-Legierungen in wässrigen überkritischen Lösungen von SCWO-Systemen. Manche Autoren fanden dabei sehr geringe [Lat93; Mit93; Zil95; Bou95; Kri95; Bou96; Bou97; Lat97], andere hingegen erhöhte oder sogar hohe Korrosionsraten [Dow93; Li94; Gon97; Fod97; Fod98]. Dieser Widerspruch ist damit zu erklären, daß alle Autoren ihre Korrosionsexperimente zwar in überkritischen Lösungen, nicht alle aber in überkritischen Lösungen geringer Dichte durchführten. Fodi et al. untersuchten beispielsweise die Korrosion verschiedener Edelstähle und Nickel-Basis-Legierungen bei einer Temperatur von 430 °C und einem Druck von 40 MPa und fanden für die meisten Werkstoffe eine hohe Korrosion [Fod97; Fod98]. Unter diesen Bedingungen hat reines Wasser eine relativ hohe Dichte von rund 360 kg/m³. In Einklang mit den vorliegenden Experimenten ist die Korrosion unter solchen Bedingungen erhöht.

Vielfach wird in der Literatur der Begriff „überkritisches Wasser“ gleichgesetzt mit dem Begriff „Wasser geringer Dichte“ oder „Wasser geringer Polarität“. Wie geochemische Transport- und Depositionsprozesse zeigen, besitzt überkritisches Wasser bei hohen Drücken (z.B. > 100 MPa) eine hohe Löslichkeit für Mineralien und Erze [Bar79; Ric81; Wal86].

Tabelle 6.2: Physikalische Eigenschaften von Hochtemperatur-Hochdruck-Wasser

Temperatur (°C)	Druck (MPa)	Dichte (kg/m ³)	Dielektrizitätskonstante	Ionenprodukt
400	22	120	1,8	-21,4
	24	150	2,2	-20,1
	30	350	5,8	-14,9
	38	510	10,0	-12,7
	50	580	12,2	-11,9
	75	650	14,6	-11,2
	100	690	16,0	-10,8
360	24	580	13,2	-12,1

Wie Tabelle 6.2 zeigt, besitzt überkritisches Wasser bei einer Temperatur von 400 °C und einem Druck von 50 MPa vergleichbare Werte der Dichte, Dielektrizitätskonstante und Ionenprodukt wie unterkritisches Wasser bei 360 °C und 24 MPa und sollte daher vergleichbare hohe Korrosionsraten aufweisen.

Von verschiedenen Autoren wird diskutiert, ob eine nicht-elektrochemische Korrosion, d.h. die in Abschnitt 3.2.8.5 angeführte direkte Reaktion des Metalls mit undissoziierter HCl verantwortlich für die Korrosion in überkritischem Wasser niedriger Dichte sein könnte [Li94;

Kri95]. Mit den hier vorliegenden Messungen konnte allerdings gezeigt werden, daß die Korrosionsrate in überkritischem Wasser dichteabhängig ist – ein Verhalten, das bei direkter Reaktion mit undissoziierter HCl nicht erwartet werden würde. Ebenso wurde gezeigt, daß die in überkritischem Wasser geringer Dichte auftretenden Korrosionsphänomene elektrochemischer Natur sind. Korrosion in solchen Lösungen wird demzufolge durch elektrochemische Prozesse ausgelöst, die allerdings – aufgrund des geringen Lösevermögens des überkritischen Wassers – stark verlangsamt sind.

Vergleich der Durchfluß-Daten

An dieser Stelle sei noch einmal angemerkt, daß die Konzentrationen an Metallionen in der abfließenden Lösung nur semi-quantitative Aussage für eine über den gesamten Temperaturbereich ablaufende „Gesamtkorrosion“ ermöglichen. Die bei einigen Versuchen bemerkte leichte Zunahme des pH-Wertes kann wie folgt erklärt werden. Für die oxidative Auflösung von 1000 ppm (entsprechend 0,017 mol/kg) Nickel als Ni^{2+} werden gemäß nachfolgender Gleichung



0,034 mol/kg H^+ verbraucht, was eine Erhöhung des Ausgangs-pH-Wertes von 1,0 auf 1,2 zur Folge hätte. Diese pH-Wert-Änderung liegt allerdings im unteren Vertrauensbereich der verwendeten Analytik.

Aus den vorliegenden Messungen wird ersichtlich, daß eine Erhöhung der **Säurekonzentration** zwischen 0,05 und 0,2 mol/kg zu einer starken Erhöhung der Konzentrationen an Nickel, Chrom und Molybdän in der abfließenden Lösung führt. Diese kann damit erklärt werden, daß die Löslichkeit aller Oxide mit steigender Säurekonzentration stark ansteigt und folglich die chemische Auflösung beschleunigt stattfindet.

Der Cr(VI)-Anteil an gelöstem Chrom nimmt mit steigender Säurekonzentration hingegen deutlich ab. Dieser Effekt ist wie folgt zu erklären: Mit steigender Säurekonzentration steigt das elektrochemische Potential der Dichromatbildung an, d.h. eine transpassive Auflösung sollte schwerer erfolgen. Gleichzeitig nimmt allerdings die Dissoziation von HCl mit steigender Temperatur stark ab, und in der somit „neutraleren“ werdenden Lösung kann eine Oxidation leichter erfolgen. Darüber hinaus ist die Dichromatbildung bei hohen Temperaturen zu tieferen Potentialen verschoben. Bei hohen Temperaturen sollte daher in der Lösung vor allem Cr(VI) vorliegen. Im Abkühlbereich der Rohrreaktoren können die Cr(VI)-Verbindungen allerdings wieder zu Cr(III) reduziert werden. Diese Reduktion ist bei tiefen pH-Werten begünstigt und führt zu dem geringen Cr(VI)-Anteil, der in Experimenten, die bei niedrigen pH-Werten durchgeführt wurden, beobachtet werden konnte.

Eine Erhöhung der **Sauerstoff-Konzentration** von 0,48 auf 3,6 mol/kg führt hingegen nicht zu einer signifikanten Erhöhung der Metallkonzentrationen im Durchfluß und nur zu einer leichten Zunahme des Cr(VI)-Anteils. Daraus kann geschlossen werden, daß bei Sauerstoffkonzentrationen höher als 0,48 mol/kg die kathodische Sauerstoff-Zersetzung nicht die geschwindigkeitsbestimmende Teilreaktion sein kann und sich zwischen 0,48 und 3,6 mol/kg das elektrochemische Potential der oxidierenden Lösung nicht mehr zu ändern scheint. Ein ähnlicher „Plateau-Effekt“ wurde auch von Aki et al. bei der Oxidation von Cr_2O_3 in Hochtemperatur-Wasser schon bei deutlich niedrigeren Sauerstoff-Konzentrationen festgestellt [Aki96].

Spannungsriß-Korrosion

Spannungsriß-Korrosion (SpRK) trat in den hier vorliegenden Versuchen nur bei einem Druck von 38 MPa und einer HCl-Konzentration von 0,1 mol/kg auf. Sowohl bei geringeren HCl-Konzentration (0,05 mol/kg) als auch bei einem geringeren Experimentaldruck (24 MPa) wurde keine SpRK beobachtet. Die mechanische Belastung des Reaktormaterials, die als Vergleichsspannung nach der Gestaltänderungsenergiehypothese für duktile Werkstoffe ermittelt wurde, betrug bei einem Innendruck von 38 MPa ca. 100 N/mm^2 , was nur etwa 1/4 des $R_{p0,2}$ -Wertes der Legierung 625 bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ entspricht (vgl. Abb. 3.9). Die mechanische Belastung allein kann demnach auch bei den höchsten Innendrücken nicht zu einer Rißbildung führen. Da bei Versuchen mit Reaktorinnendrücken von 24 MPa (entsprechend einer Vergleichsspannung von ca. 65 N/mm^2) kein Fall von SpRK detektiert wurde, kann vermutet werden, daß zwischen diesen Werten bei der gegebenen chemischen Umgebung eine „kritische mechanische Belastung“ vorliegt, oberhalb der SpRK auftritt. Die Tatsache, daß Ergebnisse von Boukis et al., die bei gleicher chemischer Zusammensetzung und gleicher Reaktor-geometrie SpRK bei der Legierung 625 schon bei 24 MPa zeigten [Bou96], könnte allerdings Hinweise geben, daß diese „kritische mechanische Belastung“ nahe bei Reaktorinnendrücken von 24 MPa liegt.

Die Risse traten in einem scharfen Temperaturbereich von ca. $280 \text{ }^\circ\text{C}$ auf. In diesem Temperaturbereich wurde ebenfalls der Übergang von Lochfraß- zu Muldenkorrosion und das Einsetzen von Materialabtragskorrosion beobachtet. Es kann somit davon ausgegangen werden, daß die hier beobachtete SpRK im Übergangsbereich zwischen passivem und transpassivem Zustand der Legierung auftrat. Dieser Übergangsbereich wird in der Literatur als besonders förderlich für Spannungsrißkorrosion angesehen [Ber76; Cha79; Cra91; Jon92b].

Alle gefundenen Risse hatten ihren Ursprung am Boden von Korrosionsmulden. Hier ist zum einen die inhibierende Oxidschicht zerstört [Pic65; Miy88; Chr90; Jon92] und zum anderen

ist durch die erhöhte Krümmung der Oberfläche innerhalb der Korrosionsmulden die lokale mechanische Spannung stark erhöht.

Sowohl die große Breite der Risse als auch deren transkristalline Ausbreitung im Mündungsbereich zeigen die hohe Auflösungsgeschwindigkeit. So finden sich in den Korrosionsprodukten innerhalb der Löcher keine Nickelsalze; d.h. der Stoffaustausch mit der freien Lösung in den Rohren erfolgt rasch. Die Rißspitzen zeigen hingegen interkristallines Fortschreiten. Es ist daher zu vermuten, daß die SpRK ursprünglich interkristallin begann, sich die Risse aber nach kurzer Zeit durch die korrosive Lösung schnell verbreiterten und ein „transkristallines“ Aussehen annahmen. Für einen interkristallinen Rißstart in hochoxidierenden Medien spricht ebenfalls der schädigende Einfluß von Korngrenzen-Verunreinigungen wie Phosphor oder Schwefel, der bei transpassiver SpRK beschrieben wurde [Van 75; Bru81; Jon83; Jon86; Bru89; Jac90; Bru94].

Einen weiteren beschleunigenden Einfluß auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit der SpRK könnte die elektrische Leitfähigkeit der salzsauren Lösung haben, die bei 38 MPa bei Temperaturen um 280 – 300 °C ein Maximum durchläuft [Fra56; Fra84]. Eine hohe Leitfähigkeit begünstigt dabei den Abtransport der Korrosionsprodukte aus dem Riß [And92; Mac96a]. Mitton et al. fanden unter vergleichbaren Bedingungen zwei Temperaturbereiche, bei denen Spannungsriß-Korrosion auftrat [Mit98]. Diese lagen bei Temperaturen um 150 °C sowie zwischen 250 und 280 °C. Die Autoren geben allerdings keine Begründung für deren Auftreten. Es ist zu vermuten, daß die Spannungsriß-Korrosion bei tiefen Temperaturen von Lochfraß-Löchern ausgeht, die, wie die hier vorliegenden Ergebnisse zeigen, nach längeren Versuchszeiten zu einer erheblichen Abnahme der Wandstärke führen können. Darüber hinaus können an der stark gekrümmten Oberfläche der in der Regel hemisphärischen Löcher stark erhöhte mechanische Spannungen auftreten. Die Spannungsriß-Korrosion, die Mitton et al. bei höheren Temperaturen fanden, können hingegen wiederum dem Übergangsbereich passiv-transpassiv zugeordnet werden.

In den hier vorliegenden Untersuchungen wurde gezeigt, daß das alleinige Vorliegen einer chemisch aggressiven Lösung bei geringeren mechanischen Belastungen im Untersuchungszeitraum noch nicht zu SpRK führte. Auf der anderen Seite trat bei Experimenten mit erhöhter mechanischer Belastung und chemisch weniger aggressiver Lösung ebenfalls keine SpRK auf. Für beide Parameter – mechanische Spannung und Zusammensetzung der Lösung – muß daher eine kritische Grenze existieren, unterhalb der im Untersuchungszeitraum gerade keine SpRK zu erwarten ist. Da allerdings auch SpRK ein statistisches Phänomen ist, ist diese Grenze nicht als scharf definiert zu sehen.

Die Tatsache, daß in Lösungen von H_2SO_4 unter vergleichbaren Bedingungen keine Anzeichen von SpRK zu finden waren, zeigt den starken Einfluß von Chlorid auf die Rißbildung. So erhöhen zwar Ionen allgemein die Anfälligkeit gegenüber SpRK [And92], die Anwesenheit von Chlorid in Hochtemperaturlösungen erhöht jedoch diese Anfälligkeit drastisch

[Sug65; Ver73; Ber76; Nel79; Car92]. Zugabe von Sulfat zu solchen Lösungen kann SpRK sogar verhindern [Yan92b; Ash97a; Bar97].

In der nachfolgenden Abb. 6.8 ist schematisch der Korrosionsmechanismus der Legierung 625 in sauerstoffhaltigen HCl-Lösungen dargestellt [vgl. dazu auch Bou97b; Kri97b; Kri97c; Kri98b; Kri98g].

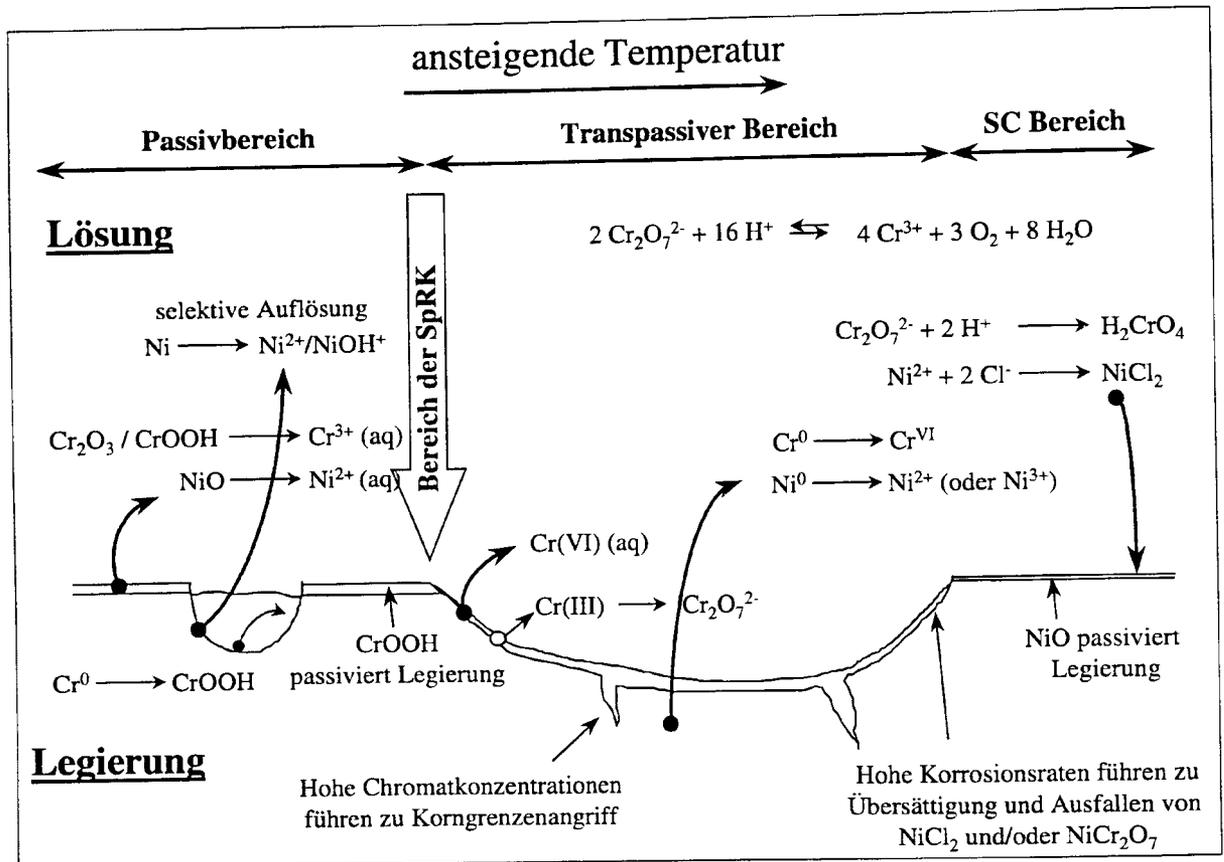


Abb. 6.8: Korrosion in HCl: Mechanismus der Korrosion der Nickel-Basis-Legierung 625 in sauerstoffhaltigen HCl-Lösungen. Spannungsriß-Korrosion (SpRK) trat nur unter bestimmten Bedingungen auf (vgl. Text). SC-Bereich = Überkritischer Bereich geringer Dichte

6.1.2 Korrosion in sauerstoffhaltiger NaCl-Lösung

Die Löslichkeiten von NaCl in überkritischen Lösungen geringer Dichte liegen bei einigen 100 ppm [Mor51; Mar64; Mar76; Arm93; Arm94; Cui95; Sve97]. Reaktionstemperaturen oberhalb der kritischen Temperatur hätten bei den hier eingesetzten Konzentrationen unweigerlich zu einer Verstopfung der Rohrreaktoren schon nach kurzer Betriebszeit geführt, weshalb eine maximale Reaktionstemperatur von 350 °C gewählt wurde.

Die Korrosionserscheinungen, die in NaCl-Lösung beobachtet wurden, entsprechen prinzipiell denen in HCl-Lösung, ihr Auftreten ist allerdings zu höheren Temperaturen verschoben. So trat bei gleichen Chlorid- und Sauerstoff-Konzentrationen Lochfraß-Korrosion erst bei signifikant höheren Temperaturen auf (215 °C im Vergleich zu 150 °C). Ein ähnliches Verhalten in Hochtemperatur-Lösungen wurde auch von anderen Autoren beobachtet [Syr80; Kin81]. Dies ist damit zu erklären, daß Lochfraß-Initiierung bei niedrigen pH-Werten, also aggressiveren Lösungen, leichter erfolgt [Gal77; Tur81; Kol85a; Grä96] und somit zu einer lokalen Schädigung der Oxidschicht schon bei geringeren Temperaturen führt. Darüber hinaus findet eine Übersäuerung innerhalb der Löcher, die für ein stabiles Lochwachstum notwendig ist, in saurer Lösung leichter statt. Trotzdem reicht diese lokale Übersäuerung auch in neutraler NaCl-Lösung zur Entstehung von Lochfraß aus; der Stoffaustausch mit der freien Lösung, die eine Erhöhung des lokalen pH-Werts zur Folge hätte, muß daher vergleichsweise langsam erfolgen.

Lochfraß trat bis zu Temperaturen von oberhalb 300 °C auf, also in Temperaturbereichen, die in saurer Lösung schon zu transpassiver Flächenkorrosion führten. In neutralen Lösungen wurde diese Flächenabtragskorrosion erst bei Temperaturen oberhalb 335 °C beobachtet. Die Korrosionsraten waren verglichen mit denen in saurer Lösung allerdings gering (150 µm in 125 h). Dieses Verhalten ist insofern verwunderlich, da die Chromatbildung bei neutralen pH-Werten stark favorisiert sein sollte und deswegen schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen Flächenabtrag zu erwarten wäre. Es ist daher zu vermuten, daß die in neutralen Lösungen stark verminderte Löslichkeit der Nickeloxide einen starken Flächenabtrag verhindert und die Korrosionsgeschwindigkeit selbst lediglich mit der Löslichkeit von NiO korreliert. Sowohl Fujii als auch Uhlemann et al. fanden bei Korrosionsexperimenten an Edelstählen in oxidierenden, neutralen Chloridlösungen bis zu Temperaturen von 250 °C Lochfraß-Phänomene, die zu höheren Temperaturen hin einem „gleichmäßigen Korrosionsangriff“ wichen [Fuj76; Uhl89]. Da die hohe Auflösung von Metallen innerhalb der Löcher unweigerlich zu einer lokalen pH-Erniedrigung führt, ist die Auflösung von NiO zwar in den Löchern möglich, nicht jedoch in Bereichen außerhalb der Löcher, in denen neutrale Lösung vorliegt. Es kann vermutet werden, daß das aus den Löchern gelöste Nickel aus der neutralen Lösung wieder ausfällt und zum Teil den zwischen den Löchern beobachteten Film aus NiO bildet.

Die Konzentrationen in der abfließenden Lösung lagen für Nickel um ca. zwei Größenordnungen unter den in sauren Lösungen gemessenen Konzentrationen. Diese Meßwerte stehen wiederum im Einklang mit der geringen Löslichkeit von Nickeloxiden in neutralen Lösungen. Die Konzentrationen von Chrom waren in etwa gleich groß und die von Molybdän nahm um den Faktor zwei ab. Der Cr(VI)-Anteil stieg von knapp 70% in saurer Lösung auf fast 100% in neutraler Lösung an. Der hohe Chromatanteil resultiert aus der o.g. favorisierten Bildung von Cr(VI) bei höheren pH-Werten.

6.1.3 Korrosion in sauerstoffhaltiger, alkalischer NaCl-Lösung

In alkalischer Lösung wurde bis zu der gemessenen Maximaltemperatur von 350 °C keine starke Korrosion beobachtet. Dieses Verhalten kann mit der Bildung von schützendem NiO bei höheren Temperaturen erklärt werden, das eine bei alkalischen Bedingungen favorisierte oxidative Auflösung von Chrom als Chromat verhindert. NiO besitzt in leicht alkalischen Lösungen seine höchste Stabilität [Cow71; Mac72; Tom76; Tre80; Wal89; Hir90; Ish92; Din93]. Ein bei niedrigeren Temperaturen thermodynamisch stabiles Ni(OH)₂ dehydratisiert oberhalb von 200-250 °C zu NiO [Mac72; Mac76; Swa78; Zie86; Zie87; Zie92]. Verschiedene Autoren untersuchten die Korrosion von reinem Nickel in alkalischen Hochtemperatur-Lösungen [Pos67; Bey76]. Postlethwaite stellte dabei in alkalischen Lösungen bis zu einer experimentellen Maximaltemperatur von 275 °C auch bei hohen elektrochemischen Potentialen eine extrem hohe Stabilität des Oxidfilms gegenüber Chlorid, das in Konzentrationen bis zur Sättigungskonzentration vorlag, fest [Pos67].

Auffallend ist weiterhin das Fehlen von jeglichen lokalen Korrosionsangriffen wie Lochfraß. Dies kann damit erklärt werden, daß in alkalischer Lösung die Absenkung des pH-Werts innerhalb der Löcher während der oxidativen Metallauflösung nicht ausreicht, den „kritischen Lochfraß-pH-Wert“ zu unterschreiten. Die Legierung repassiviert und stabiles Lochwachstum findet nicht statt. Ein analoges Phänomen wurde sowohl von Fuji auch von Bogaerts et al. bei der Korrosion verschiedener Edelmehle und Nickel-Basis-Legierungen in alkalischer KCl-Lösung beobachtet [Fuj76a; Bog78; Bog86].

Die Stabilität von NiO und dessen Schutzwirkung auf die Legierung zeigt sich deutlich in den äußerst geringen Konzentrationen an Metallionen in der abfließenden Lösung, die für Nickel unterhalb der Nachweisgrenze von 0,2 ppm lagen. Bei Versuchsbeginn bestand die Oxidschicht der Legierung aus Chrom(III)-Oxid. Dieses wurde während der ersten Stunden oxidativ als Chromat entfernt, was zu einer Anreicherung von Nickel an der Oberfläche führte. Mit dem Wachstum dieser schützenden NiO-Schicht kann immer weniger Chrom an die Oxid-Wasser-Grenzschicht gelangen und die Konzentrationen an gelöstem Chrom sinken allmählich ab. Das Vorhandensein von gelöstem Chrom ausschließlich in Form von Chromat läßt sich wiederum auf dessen thermodynamische Stabilität bei hohen pH-Werten zurückführen.

6.1.4 Korrosionsversuch in sauerstofffreier HCl-Lösung

Bei Temperaturen oberhalb etwa 100 °C zeigte die Legierung interkristallinen Angriff. Es ist anzunehmen, daß sich die Legierung in diesem Temperaturbereich in ihrem Passivzustand befindet. Die beobachtete interkristalline Korrosion in sauerstofffreier Lösung und in sauerstoffhaltiger HCl-Lösung ist demnach gleichen Ursprungs.

Oberhalb 200 °C schützt ein dicker Chrom(III)-Oxid-Film die Oberfläche. Die große Dicke dieses Films deutet allerdings auf einen nicht perfekten Schutz der darunterliegenden Oberfläche hin. Anders als in sauerstoffhaltiger Lösung kann der gebildete Cr(III)-Oxid-Film nicht zu Chromat oxidiert werden und Flächenabtrag ist gering. Die chemischen Löslichkeiten von Cr_2O_3 bzw. CrOOH in Hochtemperaturwasser sind gering. Radhakrishnamurty u. Adaikkalam fanden bei 200 °C nur geringe Unterschiede in der Löslichkeit bei neutralen und sauren Lösungen. Die geringste Löslichkeit liegt bei pH 4 vor [Rad82]. Yashiro et al. zeigten allerdings, daß die Löslichkeit von CrOOH bei 250 °C unter Anwesenheit von Chlorid erhöht wird [Yas91]. Die Autoren machen hierfür die Bildung löslicher Chlorokomplexe verantwortlich. Ziemniak findet im Temperaturbereich zwischen 100 und 300 °C für Chromoxid eine um zwei Größenordnungen geringere Löslichkeit wie für Nickeloxid. [Zie92].

Die geringe Löslichkeit von CrOOH im Vergleich zu der von NiO führt zu einer Anreicherung von CrOOH in der Oxidschicht [Rob91]. Da die Korrosion hauptsächlich von der Löslichkeit des Oxidfilms abhängig ist, sind die Konzentrationen der gelösten Metallionen bei sauerstofffreier Lösung geringer als bei sauerstoffhaltiger.

In Abwesenheit von Sauerstoff muß als kathodische Teilreaktion eine Zersetzung von Wasser unter Bildung von Wasserstoff fungieren. Die resultierenden elektrochemischen Potentiale in Hochtemperatur-Wasser liegen allerdings in jedem Fall im Passivbereich der Legierung. Da keine lokalen Korrosionserscheinungen beobachtet wurden, müssen die Potentiale noch unterhalb des Lochfraßpotentials der Legierung 625 liegen. Ein ähnliches Verhalten – ein Nicht-auftreten von Lochfraß-Korrosion trotz Anwesenheit von Chlorid – fanden Hall u. O'Neill bei Korrosionsuntersuchungen an der Nickel-Basis-Legierung 600 bei Temperaturen bis 315 °C [Hal87]. Ein durch Chromatbildung bedingter Flächenabtrag kann aufgrund der zu niedrigen elektrochemischen Potentiale nicht erfolgen.

Das Nicht-Auftreten von Spannungsrißkorrosion trotz der Anwesenheit von Wasserstoff kann ebenso auf den Passivzustand der Legierung zurückgeführt werden. Wie in Kapitel 3.2.8.3 dargelegt, wird SpRK vor allem in den Übergangsbereichen aktiv-passiv und passiv-transpassiv beobachtet; die Anfälligkeit im reinen Passivbereich ist hingegen wesentlich geringer. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, daß bei höheren HCl-Konzentrationen bzw. längeren Versuchszeiten SpRK auftreten kann.

6.2 Korrosionsexperimente in sulfathaltigen Lösungen

6.2.1 Korrosion in sauerstoffhaltigen H₂SO₄-Lösungen

Analog zur Korrosion in sauerstoffhaltigen HCl-Lösungen zeigten die Korrosionsexperimente in sauerstoffhaltigen H₂SO₄-Lösungen bei allen Säurekonzentrationen (0,05 bis 0,2 mol/kg), Sauerstoff-Konzentrationen (0,48 bis 1,44 mol/kg) sowie bei Reaktionsdrücken von 24 und 38 MPa einen einheitlichen Verlauf (vgl. Abb. 6.9).

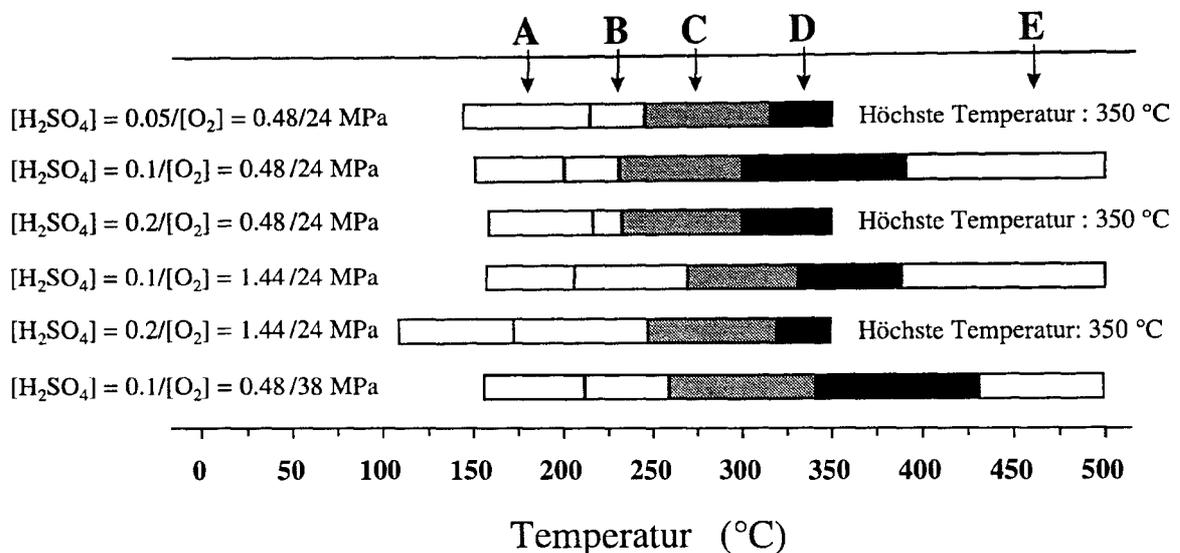


Abb. 6.9: Korrosionsphänomene in sauerstoffhaltigen Lösungen von HCl (I-1 bis I-10) und NaCl (I-11). Die innere Oberfläche des Reaktors I-5 war poliert.

A: Interkristalline Korrosion; B: Interkristalline Korrosion mit polierten Körnern; C: Muldenkorrosion mit starkem interkristallinem Angriff; D: Muldenkorrosion mit polierten Muldenböden; E: geringe Korrosion („Überkritische Korrosion“)

Die beobachtete interkristalline Korrosion im Temperaturbereich zwischen ca. 150 und 200 °C und eine ansonsten unangegriffene Oberfläche deutet wie auch die Ergebnisse in HCl-Lösungen zeigen, auf den Passivzustand der Legierung hin. Bei hoher Säure- (0,2 mol/kg) und zugleich hoher Sauerstoff-Konzentration (1,44 mol/kg) liegt die untere Grenze der interkristallinen Korrosion bei deutlich niedrigeren Temperaturen. Die beobachtete interkristalline Korrosion ähnelt dabei stark der interkristallinen Korrosion, die bei den HCl-Experimenten beobachtet wurde. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß ein Einfluß des Anions für diese Korrosionsart keine oder nur eine unwesentliche Rolle spielt.

Bei Temperaturen zwischen 200 und 250 °C trat zusätzlich zur interkristallinen Korrosion ein Angriff auf die benachbarten Körner auf, so daß diese runde Kanten aufwiesen. Dieses Phänomen kann als eine beginnende Flächenkorrosion gedeutet werden. Allerdings ist die Ein-

dringgeschwindigkeit des konkurrierenden interkristallinen Angriffs noch deutlich größer. Keine der beiden Korrosionsarten führte hier allerdings zu einem meßbaren Materialverlust. Die bei Temperaturen oberhalb von 250 °C auftretenden Korrosionsmulden ähneln in Morphologie und chemischer Zusammensetzung der darin gefundenen Korrosionsprodukte stark den Mulden, die bei gleichen Temperaturen in HCl-Lösung entstanden waren. In diesem Temperaturbereich tritt wiederum eine transpassive Auflösung der Legierung auf. Die Abtragsraten der transpassiven Auflösung sind allerdings etwas geringer als diejenigen, welche in HCl-Lösungen gefunden wurden. Damit kann auch die beobachtete tiefe interkristalline Korrosion am Boden der Mulden über mehrere Kornlagen erklärt werden. In HCl-Lösungen ist die Eindringgeschwindigkeit der Muldenkorrosion höher, so daß interkristalline Angriffe an den Muldenböden nur Eindringtiefen von wenigen Mikrometern zeigten. In H₂SO₄-Lösungen hingegen ist die Eindringgeschwindigkeit der Muldenkorrosion wesentlich geringer als die des konkurrierenden interkristallinen Angriffs, so daß tiefe Risse beobachtet werden können. Mit steigender Temperatur nimmt die Eindringgeschwindigkeit der Muldenkorrosion zu und am Boden der Löcher wird keine oder nur noch geringe interkristalline Korrosion gefunden. Wie bei den Experimenten in HCl-saurer Lösung kann hier davon ausgegangen werden, daß die hohen Konzentrationen an Chromat am Boden der Mulden zusammen mit der Anreicherung von Verunreinigungen an den Korngrenzen der Legierung für die starken interkristallinen Angriffe sind. Am Rand der Mulden, wo ein rascher Stoffaustausch mit der freien Lösung erfolgen kann, liegt zwar ebenfalls ein Elektropolierfilm vor, die lokale Konzentration an Chromat ist allerdings geringer.

Das vollständige Fehlen von festen Nickelsalzen in den interkristallinen Rissen kann wiederum mit der hohen Löslichkeit von Nickelverbindungen in der durch die oxidative Auflösung und das Ausfallen von Chromoxiden und -hydroxiden stark übersäuerten Lösung im Riß erklärt werden. Die Korrosionsprodukte innerhalb der Risse wiesen ein O:Cr-Verhältnis von 2,2:1 auf und sollten damit eine Mischung aus Cr(OH)₃ und CrOOH sein. Höherwertige feste Oxide wie CrO₂ oder CrO₃ besitzen hohe Löslichkeiten und sollten sich nur bilden können, wenn die Oxidation schneller verläuft als die Auflösung. Ein Verbleiben dieser Oxide in den Rissen auch während der Aufarbeitung der Proben (u.a. Polieren unter Wasser) scheint eher unwahrscheinlich. Die Möglichkeit, daß die entstandenen Chromoxide zu einer Chromverarmung in den benachbarten Bereichen der Risse führen, konnte durch AES nicht bestätigt werden. Diese Ergebnisse zeigen darüber hinaus, daß die Anionen Sulfat bzw. Chlorid keinen wesentlichen Einfluß auf den Temperaturbereich, bei dem transpassive Auflösung eintritt, besitzen. Gleiches Verhalten wurde in der Literatur für die transpassive Auflösung sowohl von reinem Chrom als auch von Edelstählen in wässrigen Lösungen bei Raumtemperatur beschrieben [Heu63; Sch96].

Anhand der hier vorliegenden Ergebnisse kann jedoch gezeigt werden, daß das Anion einen erheblichen Einfluß auf die Geschwindigkeit der transpassiven Auflösung hat. In Experimen-

ten, die in HCl-Lösung durchgeführt wurden, liegt diese um etwa den Faktor 2-3 über den Abtragungsgeschwindigkeiten, die in H₂SO₄-Lösung gleicher Konzentration beobachtet wurden. Aufgrund der ungefähr gleichen Dissoziation von HCl und H₂SO₄ in Hochtemperatur-Wasser und der vernachlässigbar kleinen Dissoziation von HSO₄⁻ sollte unter diesen Bedingungen die Konzentration an H⁺ vergleichbar sein. Die Geschwindigkeit der transpassiven Auflösung sollte daher vornehmlich von der Löslichkeit der entstandenen Korrosionsprodukte bestimmt werden. In Sulfatlösungen ist ein Haupt-Korrosionsprodukt NiSO₄, dessen Bildung unter ähnlichen Bedingungen von Shibata u. Fujimoto postuliert wurde [Shi85; Shi90] und auch bei elektrochemischen Untersuchungen von Yang an Nickel-Basis-Legierungen bei 316 °C zu einer Verzögerung der Auflösung geführt haben könnte [Yan97].

Die Löslichkeit von NiSO₄ in Hochtemperatur-Wasser wurde von verschiedenen Autoren untersucht. Sowohl Benrath als auch Cobble beschrieben für neutrale Lösungen eine starke Abnahme der Löslichkeit von NiSO₄ bei Temperaturen oberhalb 100 °C und bezeichnen dieses bei Temperaturen oberhalb 200 °C als unlöslich [Ben41; Cob66]. Marshall untersuchte die Löslichkeit von NiSO₄ in reinem Wasser bei Temperaturen zwischen 200 und 350 °C und fand eine stetige Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur [Mar75]. Der Autor gibt den logK-Wert der Dissoziation mit -4,6 bei 200 °C bzw. mit -9,5 bei 350 °C an. In schwefelsaurer Lösung nimmt die Löslichkeit von NiSO₄ dagegen deutlich zu [Mar62]. Zahlenwerte sind in Tabelle 6.3 aufgeführt.

Tabelle 6.3: Löslichkeit von NiSO₄ (in mol/kg) bei verschiedenen Säurekonzentrationen und Temperaturen. Daten nach Marshall [Mar62]

T (°C)	[H ₂ SO ₄] (mol/kg)		
	0,05	0,10	0,20
200	0,16	0,20	0,28
250	0,14	0,17	0,23
300	0,07	0,09	0,12
350	0,02	0,02	0,03

Die Lösungsgeschwindigkeit der Korrosionsprodukte in diesem offenen Gleichgewicht sollte mit deren Löslichkeit korrelieren [Gal77]. Mit der Annahme, daß die Löslichkeit von NiCl₂ unter analogen Bedingungen höher ist als die von NiSO₄, kann die höhere Korrosionsrate in salzsaurer Lösung erklärt werden.

Korrosion bei Temperaturen oberhalb ca. 380 °C

Oberhalb eines bestimmten, scharfen Temperaturbereichs, der mit einer rapiden Abnahme der Parameter Dichte und Ionenprodukt von Wasser korreliert, wurde auch bei den Versuchen mit Schwefelsäure kein Flächenabtrag mehr beobachtet (vgl. Abb. 6.10). Diese Beobachtungen sind analog zu denen in HCl (vgl. Abb. 6.8) und die Erklärungen sind daher hier nur kurz zusammengefaßt:

- Aufgrund der unpolaren Eigenschaften von überkritischem Wasser geringer Dichte ist die Flächenkorrosion oberhalb einer bestimmten Temperatur vernachlässigbar klein.
- Diese obere Temperatur liegt für einen Reaktionsdruck von 24 MPa bei 385 ± 5 °C und bei einem Reaktionsdruck von 38 MPa bei 430 °C.
- Bei hohem Druck werden bei höheren Temperaturen noch Anfangsstadien von Muldenkorrosion beobachtet, die bei Drücken von 24 MPa fehlen. Für dieses Verhalten kann wiederum die erhöhte Dichte der Lösung bei hohen Drücken verantwortlich gemacht werden. Hier sind ionische Prozesse zwar reduziert, jedoch nicht völlig ausgeschlossen.
- In den Bereichen geringer Korrosion wird eine Bildung von NiO beobachtet. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß – analog zu dem in HCl-Lösungen beobachteten Verhalten – NiO die passivierende Rolle in Hochtemperaturlösungen geringer Dichte übernimmt.

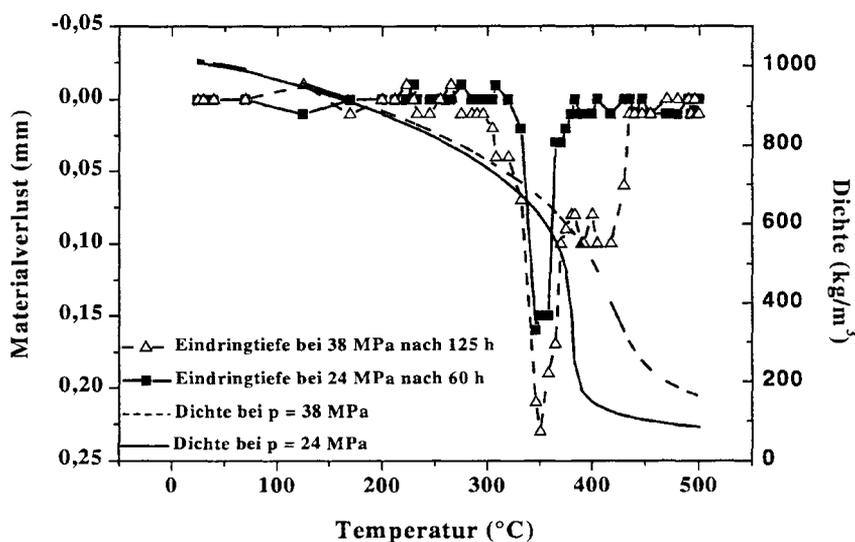


Abb. 6.10: Korrosion in H_2SO_4 ($[H_2SO_4] = 0,1$ mol/kg; $[O_2] = 0,48$ mol/kg). Transpassive Auflösung der Legierung 625 bei Reaktionsdrücken von 24 und 38 MPa

Die bei allen Versuchen aus der überkritischen Lösung ausgefallenen Salze bestanden zum Großteil aus monoklinem $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Dwornikit) mit einem geringen Anteil an tetragonalem $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Retgersit). Dwornikit wird in der Literatur als Hochtemperatur-Modifikation von NiSO_4 beschrieben [Pis60; Wil91]. Retgersit hingegen existiert vor allem bei Temperaturen unterhalb 100°C [Swa57]. Es ist daher anzunehmen, daß sich der geringe Anteil an Retgersit erst während der Abkühlungsphase der Experimente gebildet hat.

Der Chromatanteil in den durchfließenden Lösungen lag durchweg unter den Werten, die bei HCl-Lösungen beobachtet wurden. Dies kann damit erklärt werden, daß eine Reduktion von Cr(VI) bei niedrigeren Temperaturen im Abkühlbereich der Reaktoren stattgefunden hat. Diese Reduktion ist bei niedrigen pH-Werten thermodynamisch begünstigt und erfolgt daher bevorzugt bei den Temperaturen, wo auch HSO_4^- deprotoniert.

In der nachfolgenden Abb. 6.11 ist der Korrosionsmechanismus der Legierung 625 in sauerstoffhaltigen H_2SO_4 -Lösungen schematisch dargestellt [Vgl. auch Kri98c; Kri98d].

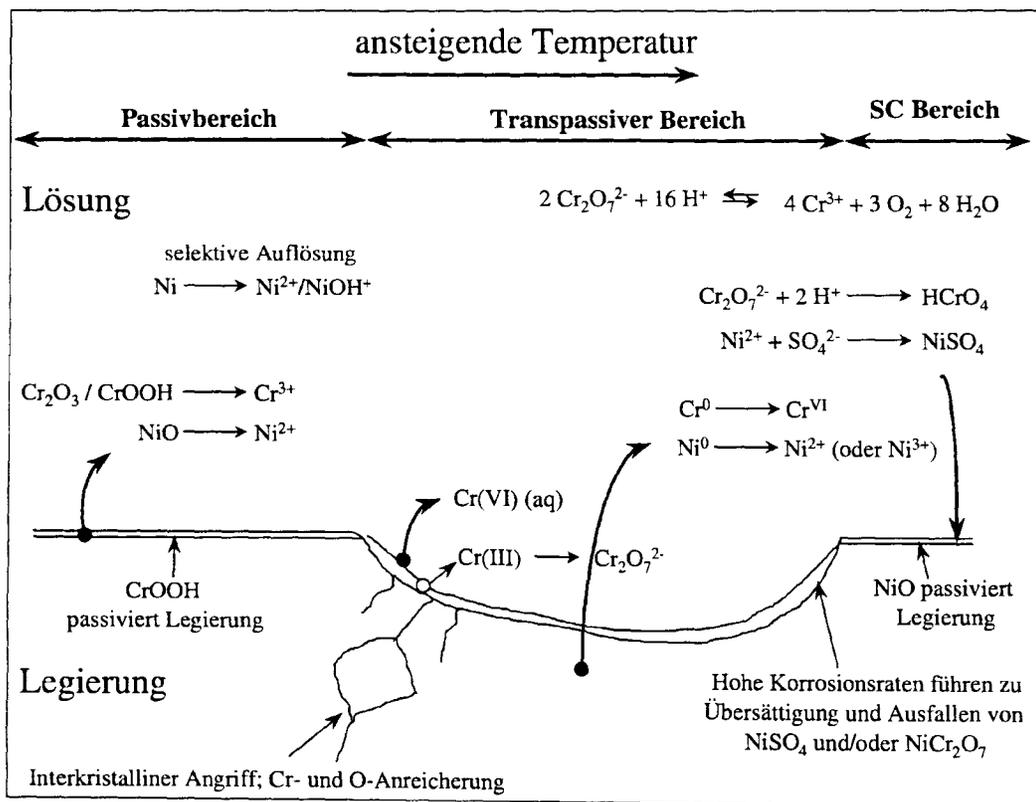


Abb. 6.11: Korrosion in H_2SO_4 : Mechanismus der Korrosion der Nickel-Basis-Legierung 625 in sauerstoffhaltigen H_2SO_4 -Lösungen
 SC-Bereich = überkritisches Wasser mit geringer Dichte

6.2.2 Korrosion in sauerstoffhaltiger NaHSO₄-Lösung

Die Korrosionsphänomene, die nach Experimenten mit sauerstoffhaltiger NaHSO₄-Lösung beobachtet wurden, ähnelten stark den durch H₂SO₄-Lösung verursachten; die Korrosionsphänomene waren zwar durchweg weniger stark ausgeprägt, lagen aber im selben Temperaturbereich.

Die Dissoziation von NaHSO₄ unter Freisetzung von H⁺ nimmt mit steigender Temperatur stark ab; der pK_s-Wert bei 200 °C liegt mit einem Wert von 4,5 jedoch noch etwa bei dem von Essigsäure bei Raumtemperatur [Lie61; Mur83; Rhy84; Osc88]. Die Korrosion bei niedrigeren Temperaturen sollte daher vergleichbar sein mit der von verdünnter H₂SO₄ verursachten Korrosion. Bei höheren Temperaturen ist die Lösung hingegen nahezu neutral. Materialverlust wurde bei Temperaturen oberhalb ca. 300 °C beobachtet, was in einem Temperaturbereich liegt, in dem auch Materialverlust in der (allerdings stärker verdünnten) NaCl-Lösung gefunden wurde. Die im Vergleich zu Experimenten mit H₂SO₄ um den Faktor 4-6 geringeren Abtrag durch transpassive Auflösung kann der geringen Löslichkeit des Korrosionsproduktes NiSO₄ in der neutralen Hochtemperaturlösung zugeschrieben werden. Im Einklang mit der geringen Flächenkorrosion sind die geringen Konzentrationen an Nickel, Chrom und Molybdän in der abfließenden Lösung, die für Nickel und Molybdän um den Faktor 4-5 und für Chrom um den Faktor 2 unter den Konzentrationen lagen, die bei entsprechenden Experimenten mit H₂SO₄ gefunden wurden.

Der Anteil an Cr(VI) an der Gesamtkonzentration an gelöstem Chrom liegt deutlich über den entsprechenden Werten, die in H₂SO₄-Lösung gefunden werden und kann wiederum auf die Zunahme der Stabilität von Cr(VI) mit zunehmenden pH-Werten erklärt werden.

6.2.3 Korrosion in sauerstoffhaltiger Na₂SO₄-Lösung

Die Konzentration an Na₂SO₄ bei diesem Experiment lag nahe der Löslichkeit, die in der Literatur für Na₂SO₄ bei Temperaturen von 350 °C angegeben wird. Pitzer u. Murdzek fanden bei 300 °C und Sättigungsdampfdruck zwar noch eine Löslichkeit von 1,7 mol/kg [Pit82], die aber zu höheren Temperaturen hin stark abnimmt. So bestimmten Marshall et al. bei 350 °C und 22 MPa nur noch eine Löslichkeit von 0,17 mol/kg [Mar54]. Diese nimmt aber mit steigender Dichte der Lösung wieder zu (z.B. auf 0,6 mol/kg bei 350 °C und 28 MPa) [Rav64]. In überkritischen Lösungen geringer Dichte ist die Löslichkeit von Na₂SO₄ unterhalb von 1 ppm [Mar76; Arm93; Arm94]. Versuche, die unter solchen Bedingungen durchgeführt worden wären, hätten schon nach kürzester Zeit zu einem Verstopfen der Rohrreaktoren geführt.

Über den gesamten Temperaturbereich war die beobachtete Korrosion äußerst gering und folglich die Konzentrationen der Metallionen in der abfließenden Lösung niedrig. Aufgrund

der geringen Dissoziation der korrespondierenden Säure HSO_4^- reagiert Na_2SO_4 bei hohen Temperaturen basisch. Diese Basizität ist allerdings gering, da die Bildung von NaSO_4^- gegenüber der Bildung von HSO_4^- thermodynamisch begünstigt ist [Osc88b] und daher nur ein geringer Anteil von Na_2SO_4 mit H_2O unter Bildung von OH^- reagiert.

Diese basische Lösung führt zwar zu einer thermodynamisch favorisierten Chromatbildung bei hohen Temperaturen – was im Einklang mit dem hohen Anteil an Cr(VI) in der abfließenden Lösung steht – verhindert aber die Auflösung von NiO. Die bei Temperaturen oberhalb von ca. 200 °C beobachtete Schicht aus NiO kann demnach die darunterliegende Legierung wirkungsvoll schützen.

Der Korrosionsangriff durch sauerstoffhaltige Na_2SO_4 -Lösung ist damit vergleichbar mit einem Angriff von sauerstoffhaltiger NaCl/NaOH-Lösung.

6.2.4 Korrosion in sauerstofffreier H_2SO_4 -Lösung

Die hohen Korrosionsraten, die in Experimenten mit sauerstofffreier H_2SO_4 -Lösung beobachtet wurden, sind auf den ersten Blick insofern überraschend, da HCl-Lösung in Abwesenheit von Sauerstoff erheblich weniger korrosiv ist als sauerstoffhaltige HCl-Lösung. Zudem waren folgende Beobachtungen zu machen:

- Die höchste Korrosion, verbunden mit Flächenabtrag, war bei Temperaturen zu beobachten (um 180 °C), die in sauerstoffhaltiger H_2SO_4 -Lösung nicht zu Flächenabtrag führten (Abb. 6.12).
- Oberhalb von 190 °C nahm die Flächenkorrosion schlagartig ab und bei Temperaturen, die in sauerstoffhaltiger H_2SO_4 -Lösung zu höchster Korrosion führten, war nur ein minimaler Angriff auf die Legierung zu beobachten. Der Abfall der Korrosion zu höheren Temperaturen hin kann in diesem Fall nicht einer Änderung der physikalischen Eigenschaften von Wasser zugeschrieben werden.

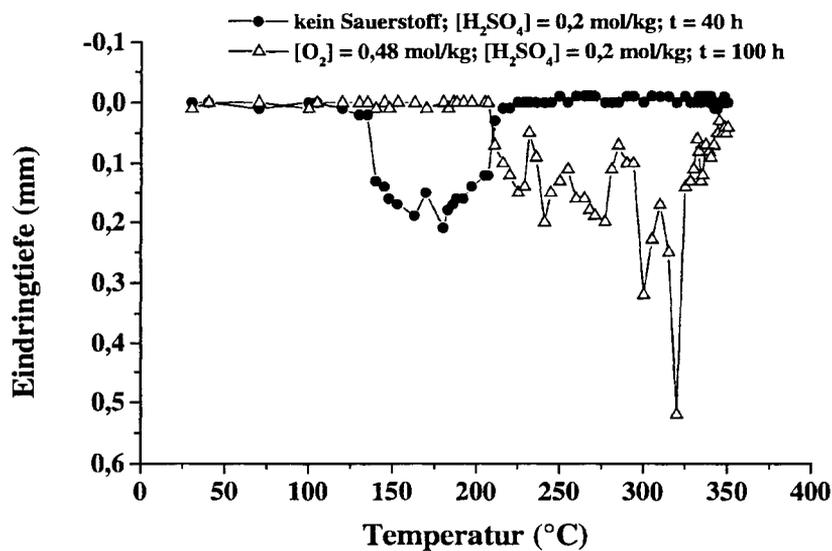


Abb. 6.12: Vergleich der Eindringtiefen des Materialabtrags in sauerstofffreier und sauerstoffhaltiger H_2SO_4 gegen die Temperatur. Der Druck betrug in beiden Fällen 24 MPa

Die Tendenz der Reduktion von H_2SO_4 in wässrigen Lösungen steigt mit steigender Temperatur und abnehmendem pH-Wert [Bie69; Che83; Mur83]. Mit steigenden Temperaturen erfolgt die Bildung von Sulfit, Sulfid und elementarem Schwefel aus Sulfat thermodynamisch begünstigt [Oan66; Ell71; Raf83; Dad93; Bon97]. Dieses Verhalten erklärt sowohl die beim Öffnen des Reaktors nach Versuchsende wahrgenommenen Substanzen H_2S und SO_2 als auch das Vorhandensein von sulfidischen Korrosionsprodukten. Die resultierenden elektrochemischen Potentiale der Hochtemperatur-Sulfat-Reduktion liegen im Bereich von 0 V [Bie69; Cob82; Che83; Mur83]. Dieses Verhalten führt z.B. zur aktiven Auflösung von Metallen in den an Sauerstoff verarmten Lösungen in SpRK-Rissen in Hochtemperatur-Wasser [Tay79a; Gov87; Pag88; Sal91; Bar97].

Es ist daher anzunehmen, daß die Korrosionsmulden, die bei Temperaturen zwischen 130 und 210 °C beobachtet wurden, aufgrund aktiver Auflösung der Legierungsbestandteile Chrom und Nickel entstanden sind, deren Auflösungspotentiale ebenfalls im Bereich von 0 V liegen [Lee81; Che83; Bev97a; Bev97b]. Chrom und Nickel werden hierbei bivalent gelöst und können unter diesen Bedingungen kein stabiles festes Oxid bilden. Der von Marcus u. Protopopoff beschriebene Effekt, daß Monoschichten von adsorbiertem, bei der Sulfatreduktion entstandenem Schwefel die aktive Auflösung von Nickel und Chrom wesentlich beeinflussen [Mar93; Mar95; Mar97], könnte ebenfalls eine Beschleunigung der Auflösung unter diesen Bedingungen bewirken. Folgerichtig konnten in den oberflächennahen Schichten der Korrosionsprodukte ausschließlich Molybdän, Schwefel und Sauerstoff gefunden werden. Das atomare Verhältnis von Mo:S:O von ungefähr 1:1:1 sowie die mit IR-Spektroskopie nachgewie-

sene Abwesenheit von elementarem Schwefel, Sulfit, Thiosulfat und Sulfat lassen eine Zusammensetzung der Korrosionsprodukte aus MoOS bzw. MoO₂ und MoS₂ vermuten.

Das Vorhandensein von Chrom in den weiter von der Oberfläche entfernten Schichten deutet auf ein dortiges zusätzliches Ausfallen von Cr(III)-Verbindungen in der weniger stark oxidierenden Lösung hin. Nickel, welches nirgends in den Korrosionsprodukten gefunden werden konnte, kann in stark sauren Lösungen keine stabilen festen Oxide bzw. Sulfide bilden; die festen Sulfide Ni₃S₂ bzw. NiS werden bei diesen Temperaturen erst oberhalb pH 4 gefunden [Che83]. Die hohen Konzentrationen an Molybdän in den festen Korrosionsprodukten zusammen mit den geringen Konzentrationen an gelöstem Molybdän zeigen die hohe Stabilität von MoO₂ in weniger stark oxidierenden Lösungen bei Temperaturen bis ca. 200 °C [Lee81; Van84].

Mit steigender Temperatur findet der Übergang der Legierung in den passiven Zustand statt, bei dem sich stabile Cr(III)-Oxide ausbilden können, die die Legierung auch vor Nickel- und Molybdän-Auflösung schützen. Aus diesem Grund werden in den nur noch sehr kleinen Löchern bei hohen Temperaturen vor allem Chrom und Sauerstoff gefunden. Nickel kann in der sauren Lösung kein stabiles festes Oxid bilden und wird gelöst, so daß es in den festen Korrosionsprodukten nicht enthalten ist. Molybdän sollte hexavalent vorliegen und als lösliches Molybdat die Oberfläche verlassen. Das Vorhandensein von Molybdat in der ausfließenden Lösung bestätigt diese Vermutung. Inwieweit Mo(VI)-Sulfide oder -Oxysulfide unter den vorliegenden Bedingungen unlöslich sind und eine transpassive Auflösung des Molybdäns verhindern können, ist jedoch unklar.

Die vereinzelt Mulden, die bei höheren Temperaturen auftreten, können durch die in gewissem Maße Passivfilm-zerstörende Wirkung von Sulfat in Hochtemperatur-Wasser erklärt werden [Lum85; Cra90; Yan92]. Da das Oxidationspotential der Lösung aber nicht für eine transpassive Auflösung der schützenden Komponente Chrom ausreichen kann, ist die schädigende Wirkung gering.

Der Korrosionsmechanismus der Legierung 625 in sauerstofffreier H₂SO₄-Lösung ist schematisch in nachfolgender Abb. 6.13 dargestellt.

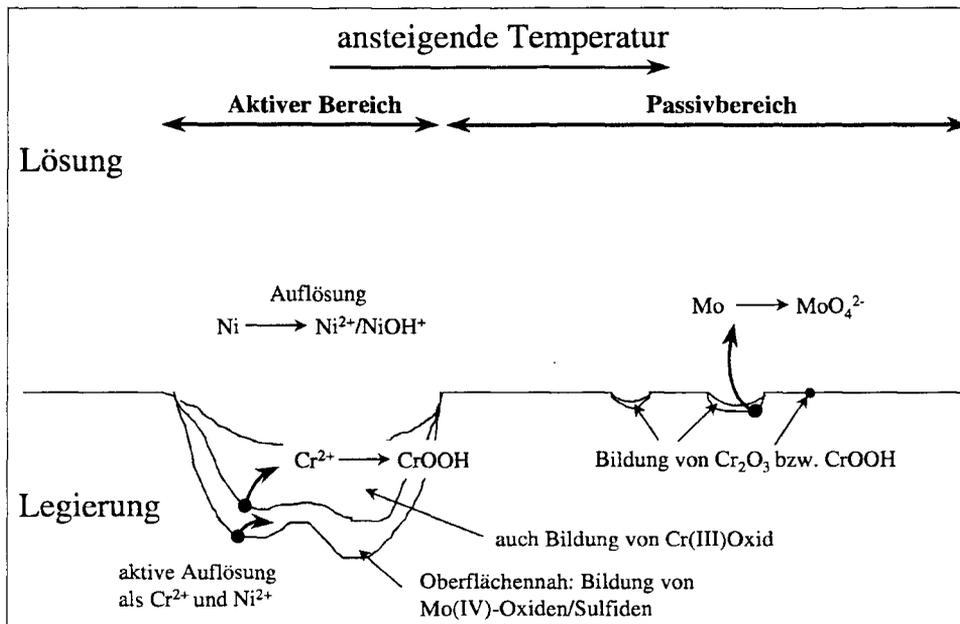


Abb. 6.13: Mechanismus der Korrosion der Nickel-Basis-Legierung 625 in sauerstofffreier H_2SO_4 -Lösung

6.3 Korrosion in sauerstoffhaltigen HNO_3 -Lösungen

Um den Einfluß von Anionen bzw. von H^+ auf die Korrosion zu verdeutlichen, wurde ein Versuch mit sauerstoffhaltiger HNO_3 -Lösung durchgeführt. Hierbei wurden – wie in allen Säuren – bei Temperaturen um $150\text{ }^\circ\text{C}$ wenig ausgeprägte interkristalline Angriffsformen beobachtet. Flächenabtrag und ausgeprägte Muldenkorrosion fand im Temperaturbereich zwischen 270 und $380\text{ }^\circ\text{C}$ statt (vgl. Abb. 6.14). Auch hier zeigt sich, daß die obere Temperatur der Flächenkorrosion gut mit der Temperatur des „Dichtesprungs“ von Wasser korreliert. Bei höheren Temperaturen wurde keine Korrosion mehr beobachtet. Wie für die vorherigen Experimente beschrieben, wird auch in diesem Fall die Legierung von einem schützenden NiO-Film bedeckt.

Die Korrosion in HNO_3 -Lösung verläuft damit analog zu der in HCl- bzw. H_2SO_4 -Lösungen. In Analogie zum Verhalten von HCl und H_2SO_4 nimmt die hohe Säurestärke von HNO_3 mit steigender Temperatur stark ab [Mar75a; Mar75b; Ryz87; Osc92; Che94]. Die transpassive Auflösung der Legierung bei hohen unterkritischen Temperaturen kann wiederum einer Cr(VI)-Bildung bei gleichzeitiger hoher Löslichkeit von Nickeloxiden zugeschrieben werden. Auffällig ist jedoch, daß die Geschwindigkeit der transpassiven Flächenkorrosion um den Faktor 4-8 über den Werten liegt, die bei der Korrosion in HCl- bzw. H_2SO_4 -Lösungen gefunden wurden. Wie oben beschrieben wurde, hängt die Eindringgeschwindigkeit der Flächenkorrosion in erster Linie von der Löslichkeit der entstehenden Korrosionsprodukte ab.

Dies deckt sich mit Literaturdaten von Smith et al., die eine erhebliche Löslichkeit von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ bei unterkritischen Temperaturen feststellten [Smi97]. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ist dabei besser löslich als NiSO_4 . Da die Auflösungsgeschwindigkeit der Korrosionsprodukte jedoch maßgeblich die Geschwindigkeit der Korrosion selbst bestimmt, führen hohe Löslichkeiten zu hohen Korrosionsraten.

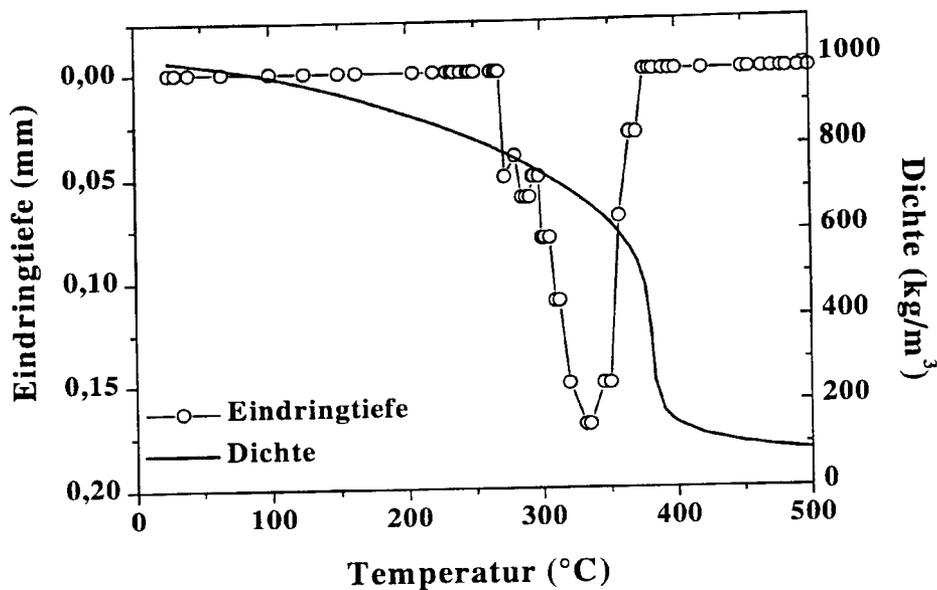


Abb. 6.14: Korrosion in HNO_3 ($[\text{HNO}_3] = 0,2 \text{ mol/kg}$; $[\text{O}_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 9,75 \text{ h}$)

Die bei überkritischen Temperaturen ausgefallenen kristallinen Korrosionsprodukte enthielten sowohl Nickel als auch Nitrat. Da die Wertigkeit von Nickel in den ausgefallenen Salzen während der Versuche mit anderen Säuren ausschließlich +2 war, ist anzunehmen, daß die hier vorliegenden Salze die chemische Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ besitzen. Die Stabilität von Nitraten unter überkritischen Bedingungen konnte von verschiedenen Autoren gezeigt werden [Goe97; Smi97].

Es ist anzumerken, daß HNO_3 allein bzw. als Ko-Oxidationsmittel in Anwesenheit von Sauerstoff sowohl für die unterkritische Naßoxidation als auch für SCWO vorgeschlagen wurde [Bau95; Pro97; Lua97]. Das hier durchgeführte Experiment kann somit auch als Korrosionsversuch für eine solche Aufgabenstellung angesehen werden.

6.4 Korrosion in sauerstoffhaltigen H_3PO_4 -Lösungen

Die Korrosionsuntersuchungen in phosphathaltigen Lösungen wurden auf Experimente mit H_3PO_4 beschränkt. Die Löslichkeit von ionischen Phosphaten wie Na_3PO_4 nimmt schon bei unterkritischen Temperaturen mit steigender Temperatur stark ab [Pan75]. Zudem bilden sich in sauerstoffhaltigen Lösungen bei Temperaturen oberhalb 250 °C eine Vielzahl verschiedener fester Phosphate [Bro77; Tay79b]. In überkritischen Lösungen sind Alkaliphosphate nahezu unlöslich; von K_2HPO_4 lösen sich in Wasser bei 450 °C und 26,8 MPa lediglich 2 mg/kg [Wof95]. Da bei unterkritischen Temperaturen schon in H_3PO_4 keine nennenswerte Korrosion auftrat, ist eine Korrosion durch Salzlösungen bei diesen Temperaturen über die untersuchten Zeiträume hinweg nicht zu erwarten.

Korrosion bei unterkritischen Temperaturen

Bei Temperaturen um 150 °C wurde wie in den Lösungen anderer Säuren leichte interkristalline Korrosion beobachtet. Im Temperaturbereich um 300 °C, wo durch andere Säuren hoher Materialabtrag verursacht wurde, zeigte sich in H_3PO_4 -Lösungen keinerlei Flächenkorrosion. Diese geringen Korrosionsraten können zum Teil auf die nur geringe Dissoziation von H_3PO_4 in Hochtemperatur-Wasser zurückgeführt werden [Mes78; Mur80; Hau85; Ryz87]. Bei gleichen Temperaturen ist die Konzentration an H^+ wesentlich geringer als in Lösungen der Säuren HCl , H_2SO_4 und HNO_3 . Die resultierende Lösung enthält daher vorwiegend die undissoziierte Säure H_3PO_4 und wenig Dihydrogenphosphat. Letzteres dimerisiert in Hochtemperaturlösungen bevorzugt zu $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ [Eco75; Sho97].

In dieser Lösung sind zwar Chromoxide unter Bildung von Chromat löslich, NiO ist aber thermodynamisch stabil. Verschiedene Autoren beobachteten in alkalischen, nicht-oxidierenden Hochtemperatur-Phosphatlösungen eine Bildung von festen bzw. löslichen Korrosionsprodukten vom Typ $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{OH})\text{PO}_4$ bzw. $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ und $\text{Ni}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2-}$, die zu einer beschleunigten Auflösung von NiO in solchen Lösungen führen [Kol79; Zie86; Zie87; Zie89]. Ein analoges Verhalten wurde von den selben Autoren für Cr(III)-Oxide beobachtet [Zie98].

Bei den hier vorliegenden Experimenten wurde die Oberfläche der Legierung bei Temperaturen um 300 °C von einer Chrom-, Nickel-, Sauerstoff- und Phosphor-haltigen Schicht bedeckt. Unter den stark oxidierenden Bedingungen sollte Phosphor in der Oxidationsstufe +V vorliegen. Es ist daher anzunehmen, daß die Legierung unter diesen Bedingungen nicht durch eine reine Oxid-, sondern eine phosphathaltige Deckschicht geschützt wird. Diese Schicht scheint darüber hinaus die transpassive Auflösung von Chrom zu unterdrücken. Ein ähnliches Verhalten wurde sowohl von Atrens et al. bei der transpassiven Auflösung des Edelstahl 304

bei Raumtemperatur [Atr97] als auch von Bogaerts et al. [Bog85; Bog88] und Grötsch et al. [Grö81] in Hochtemperatur-Lösungen beobachtet. Sowohl Yashiro et al. als auch Cragolino beschreiben darüber hinaus bei Korrosionsexperimenten mit Edelstählen und Nickel-Basis-Legierungen in Hochtemperatur-Wasser die Einlagerung von Phosphaten in die schützende Schicht, die zu einer Inhibierung der Korrosion führt [Yas97; Cra90].

Korrosion bei überkritischen Temperaturen

Während der Experimente in H_3PO_4 traten Leckagen schon nach sehr kurzen Reaktionszeiten bei solchen Temperaturen auf, die bei den anderen Säuren als „wenig korrosiv“ betrachtet wurden. Die Korrosionsraten erreichten dabei die extrem hohen Werte von $850 \mu\text{m/h}$ und liegen damit um mindestens drei Größenordnungen über den Werten, die bei der Korrosion in HCl , HNO_3 oder H_2SO_4 unter vergleichbaren Bedingungen gemessen wurden.

Diese hohen Korrosionsraten, die bei überkritischen Temperaturen ausschließlich an der Oberseite der Rohrreaktoren auftraten, lassen sich nur durch einen anderen Korrosionsmechanismus erklären. Da keine Phasendiagramme für das System $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Sauerstoff/Wasser}$ für die untersuchten Temperatur-Druck-Bedingungen in der Literatur zu finden waren, ist der im folgenden entwickelte Mechanismus ein Versuch, die gemachten Beobachtungen zu erklären. Dieser Mechanismus muß durch weitere Experimente und/oder thermodynamische Berechnungen verifiziert werden.

- Die unterschiedlich starke Korrosion im oberen und unteren Teil der Rohrreaktoren kann nur mit der Existenz zweier Phasen bei H_3PO_4 -Konzentrationen oberhalb $0,1 \text{ mol/kg}$ im Temperaturbereich zwischen 400 und $490 \text{ }^\circ\text{C}$ erklärt werden. Mit steigender Säurekonzentration verschiebt sich die obere Grenze der Korrosion zu höheren Temperaturen, was mit einer Ausweitung des Zweiphasengebietes mit steigender H_3PO_4 -Konzentration erklärt werden kann. Die Temperatur, bei der maximale Korrosion auftrat, lag bei allen Versuchen zwischen 435 und $440 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Bei höheren Temperaturen, wo keine Korrosion mehr beobachtet wurde, scheint keine Phasentrennung mehr zu existieren.
- Die obere, weniger dichte Phase ist wesentlich stärker korrosiv als die Phase höherer Dichte. Die gefundenen hohen Korrosionsraten können nur durch einen sehr schnellen Abtransport der primär gebildeten Korrosionsprodukte erklärt werden. Dies kann sowohl der Fall sein, wenn diese eine sehr hohe Löslichkeit in der oberen Phase besitzen oder wenn die entstehenden Korrosionsprodukte in ihrem flüssigen Aggregatzustand vorliegen. Die extrem hohen Materialabtragsraten sprechen allerdings für den zweiten Fall.

- Überschreiten die Korrosionsprodukte die Phasengrenze und gelangen sie in die untere, dichte Phase, findet eine Ausfällung von kristallinen, feinkörnigen Nickel- und Chrom-Phosphaten statt. Der feinkörnige Charakter der Niederschläge deutet auf eine „Schockausfällung“ hin, die andere Autoren beim Injizieren einer unterkritischen Salzlösung in überkritisches Wasser beobachteten [z.B. Arm91]. Folglich muß die dichte Phase, in der sich die gebildeten Salze nicht lösen, die wässrige Phase sein.

Um diese Theorie weiter zu kräftigen, wurde ein Probeentnahme-System entwickelt, das eine diskrete Probeentnahme aus der oberen Phase ermöglichte. Dazu wurde an den Rohrreaktor ein seitliches, 50 mm langes Rohr aus der Legierung 625 mit Außen- und Innendurchmessern von 3,2 bzw. 1,0 mm an genau der Stelle angeschweißt, wo in allen Experimenten die höchste Korrosion beobachtet wurde. Der experimentelle Aufbau dieser Anordnung ist in Abb. 6.15 dargestellt.

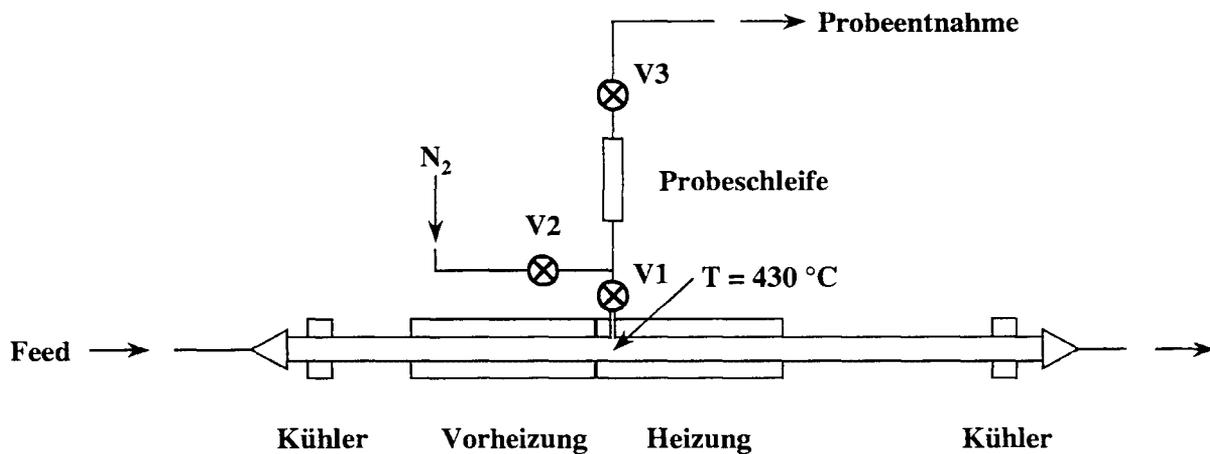


Abb. 6.15: System zur diskreten Probeentnahme aus der oberen Phase ($[H_3PO_4] = 1,0 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$). Die Probeentnahme erfolgte bei Temperaturen um $430 \text{ }^\circ\text{C}$. V = Ventil

Der Versuch wurde mit $1,0 \text{ mol/kg H}_3\text{PO}_4$ und $0,48 \text{ mol/kg O}_2$ bei Maximaltemperaturen von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 24 \text{ MPa}$ durchgeführt. Die Probeentnahmen erfolgten nach einer Anlaufzeit von 1 h mittels Öffnen von Ventil V1 in eine Probegrenzschleife mit einem Volumen von $300 \mu\text{l}$. Die Probe konnte nach Schließen von Ventil V1 und Öffnen der Ventile V3 und V2 mit Stickstoff in ein Probengefäß gespült werden. Insgesamt wurden 15 Proben genommen; der zeitliche Abstand zwischen zwei Probenahmen betrug 10 Minuten. Beim Öffnen von Ventil V3 entwichen hohe Mengen an Sauerstoff aus der Probegrenzschleife. ICP-AES-Messungen zeigten in den enthaltenen Proben deutlich niedrigere Konzentrationen an Phosphor ($0,2 \text{ mol/kg}$) und an gelösten Metallen (Ni: 65 ppm ; Cr, Mo, Nb je um 20 ppm) im Vergleich zu den gleichzeitig beobachteten hohen Metallionen-Konzentrationen in der durchfließenden Lösung (Ni: rd. 700 ppm ; Cr: rd. 500 ppm ; Mo: rd. 400 ppm). Eine metallographische Untersuchung

nach dem Versuch zeigte, daß die Probeentnahme tatsächlich aus dem Bereich hoher Korrosion erfolgte. Die Korrosion bei dem Experiment, das unter gleichen Bedingungen ohne Probeentnahme durchgeführt wurde, war allerdings deutlich höher. Dies kann damit erklärt werden, daß ein ständiges Entfernen der korrosiven Phase die Gesamtkorrosion deutlich verringert.

Auf den Messungen aufbauend wird folgender Korrosionsmechanismus für die Korrosion der Legierung 625 in überkritischen Phosphorsäure-Lösungen vorgeschlagen (vgl. Abb. 6.16):

Die obere, weniger dichte Phase ist stark angereichert mit Sauerstoff, aber verarmt an Phosphor(V)-Verbindungen. Der hoch-oxidierende Charakter dieser Phase kann vorübergehend zu einer Bildung einer Ni(III)-Spezies, z.B. NiPO_4 , führen. In der Literatur konnten allerdings keine Informationen über eine solche Verbindung gefunden werden. Berechnete Hochtemperatur-Potential-pH-Diagramme zeigen jedoch, daß die elektrochemischen Potentiale für die Bildung von Ni(III)-Verbindungen wie z.B. Ni_2O_3 mit steigender Temperatur deutlich absinken (in diesem Falle von +0,9 V bei Raumtemperatur auf +0,4 V bei 300 °C) [Che83]. Mit der weiteren Annahme, ein solches Ni(III)-Phosphat besäße einen Schmelzpunkt um oder unterhalb von 430 °C, könnte die rasche Entfernung der Korrosionsprodukte von der Oberfläche erklärt werden. Beim Überschreiten der Phasengrenze und Eintritt in die wässrige Phase treten zwei Phänomene auf: Zum ersten findet in der an Sauerstoff verarmten Phase eine Reduktion der Ni(III)-Komponente zu Ni(II) statt. Dieses fällt danach als kristallines, feinkörniges Ni(II)-Phosphat aus. Die Reduktion scheint insofern plausibel, da auch in den Experimenten mit anderen Säuren Nickelverbindungen in Form zweiwertiger Salze ausgefallen sind. Die Anwesenheit von Chrom in diesen Niederschlägen, welche in keinem der Experimente in anderen Säuren gefunden wurde, kann ebenfalls durch diesen Mechanismus erklärt werden: Chrom wird in der oberen Phase oxidativ als H_2CrO_4 bzw. $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gelöst. In der an Sauerstoff verarmten wässrigen Phase reicht das Oxidationspotential jedoch nicht aus, hexavalente Chromverbindungen zu erzeugen. Ist der Transfer von der oberen in die untere Phase und die darauffolgende Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) schnell gegenüber dem Abtransport von Cr(VI) aus dem Rohr, kann in der abfließenden Lösung kein Cr(VI) gefunden werden. Das Cr:Ni-Verhältnis in den Niederschlägen entspricht in etwa dem in der Legierung.

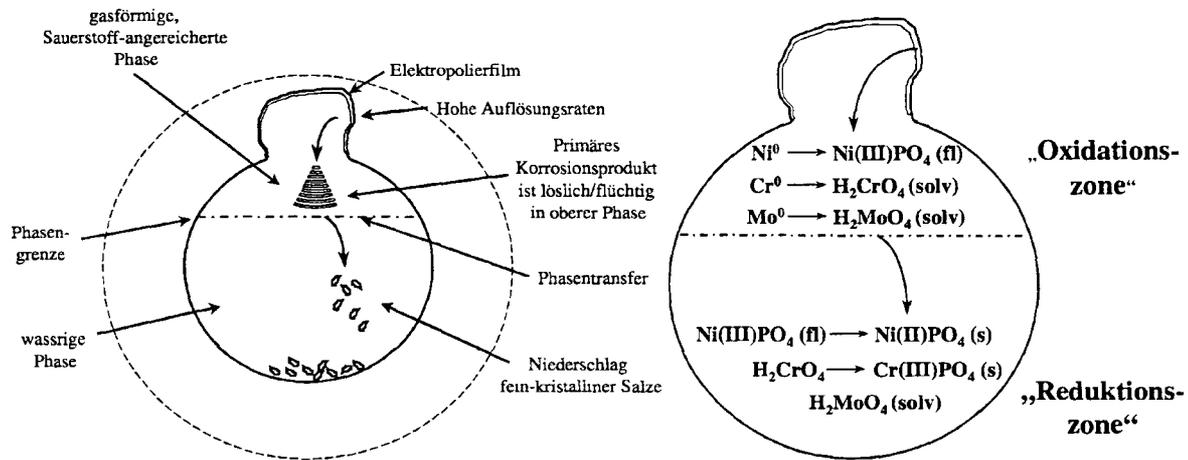


Abb. 6.16: Vorgeschlagener Mechanismus der Korrosion der Legierung 625 in sauerstoffhaltigen H_3PO_4 -Lösungen bei Temperaturen um 440 °C ($[H_3PO_4] > 0,1\text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48\text{ mol/kg}$; $p = 24\text{ MPa}$).

Auffallend ist die extrem hohe Konzentration an gelöstem Molybdän in den abfließenden Lösungen, welches in hoher Anreicherung gegenüber dem Molybdänanteil in der Legierung vorlag. Die nach nachfolgender Gleichung ermittelten Anreicherungsfaktoren (AF) gegenüber dem Normierungselement Nickel lagen bei Werten zwischen 3 und 8, d.h. Molybdän verläßt bevorzugt in löslicher Form die Reaktoren.

$$AF_{Ni}(Mo) = \frac{\frac{[Mo]}{[Ni]}(\text{gelöst})}{\frac{[Mo]}{[Ni]}(\text{Legierung})}$$

Molybdän lag dabei ausschließlich als Molybdat vor. Dies kann damit erklärt werden, daß das Oxidationspotential auch in der unteren Phase noch hoch genug ist, Mo(VI) zu erzeugen. Diese Reaktion läuft bei Temperaturen oberhalb ca. 250 °C schon in Gegenwart von Spuren an Sauerstoff unter Bildung von H_2MoO_4 thermodynamisch begünstigt ab [Kud85]. Molybdän wird demnach in der oberen Phase zu H_2MoO_4 oxidiert, welches schnell die Oberfläche verlassen kann. Während die analoge Chrom-Verbindung jedoch in der wässrigen Phase wieder zu festen Verbindungen reduziert werden kann, verbleibt das weniger stark oxidierende Mo(VI) auch in dieser Phase in der löslichen hexavalenten Form und verläßt den Reaktor.

Die Korrosion in der unteren, wässrigen Phase ist auch deshalb wesentlich geringer, da neben dem niedrigen Oxidationspotential ionische Korrosionsprodukte unlöslich sind und somit eine mögliche Korrosion verzögern. Dieses Verhalten wurde schon bei den Experimenten mit anderen Säuren diskutiert.

Die Einphasigkeit bei höheren Temperaturen ($T = 500\text{ °C}$) bewirkt eine homogene Verteilung von Sauerstoff innerhalb dieser Phase. Eine Anreicherung von Sauerstoff ist nicht mehr möglich. Folglich können sich hoch-oxidierte Ni(III)-Verbindungen nicht mehr bilden und Korrosion ist somit auch bei hohen Säurekonzentrationen gering. Die Verschiebung der oberen Temperatur, bei der Korrosion beobachtet wurde, zu höheren Werten bei erhöhter Säurekonzentration ist ebenfalls konform mit dem vorgeschlagenen Mechanismus.

Es muß allerdings angemerkt werden, daß aufgrund einer möglichen vertikalen und horizontalen Vermischung der Lösung innerhalb der Reaktoren eine Aussage über die genaue Lage der unteren und oberen Phasengrenzen-Temperatur bei der jeweiligen Säurekonzentration nicht streng gemacht werden kann. So kann prinzipiell auch bei 500 °C noch ein Zweiphasengebiet vorliegen, bei dem aber der Anteil der oberen Phase so gering ist, daß aufgrund von Durchmischung die durch sie ausgelöste Korrosion vernachlässigbar klein ist. Analog dazu kann nicht ausgeschlossen werden, daß schon bei Säurekonzentrationen von $0,1\text{ mol/kg}$ und darunter keine Zweiphasigkeit bei Temperaturen um 430 °C vorliegt.

Der hier vorgestellte Korrosionsmechanismus der Legierung 625 in sauerstoffhaltigen H_3PO_4 -Lösungen ist zur Publikation in der Zeitschrift *Materials and Corrosion* akzeptiert [Kri98e].

6.5 Korrosionsversuch in sauerstoffhaltigem Wasser

Auch in ausschließlich sauerstoffhaltiger Lösung wurde im Temperaturbereich um 150 °C lediglich eine schwache interkristalline Korrosion beobachtet. Zu höheren Temperaturen hin konnte kein Flächenabtrag festgestellt werden, da sich bei höheren Temperaturen eine Oxidschicht aus schützendem NiO bildet. Chrom wird unter diesen Bedingungen transpassiv als Chromat gelöst, was zu einer Anreicherung von NiO an der Oberfläche führt. Da NiO in neutralen Hochtemperatur-Lösungen eine geringe Löslichkeit aufweist, sind die Korrosionsraten auch bei solchen Temperaturen gering, die in sauren Lösungen zu starker Flächenkorrosion führen. Darüber hinaus befinden sich in der Lösung keine weiteren Anionen, die entweder lokal Oxidfilm-zerstörend wirken oder zu dessen beschleunigter Auflösung führen können.

In überkritischen Lösungen konnte in diesem Versuch auch nach Reaktionszeiten von 800 h kein meßbarer Flächenabtrag festgestellt werden. Überraschenderweise konnten bei diesen Temperaturen Lochfraß-ähnliche Korrosionsmorphologien beobachtet werden. Die Anreicherung von NiO in diesen Löchern und das vollständige Fehlen von Chrom und Molybdän in den festen Korrosionsprodukten sprechen allerdings für einen anderen Mechanismus als dem für die Lochfraß-Korrosion bekannten. In der hoch-oxidierend wirkenden, überkritischen Lösung werden sowohl Chrom als auch Molybdän zu hexavalentem Chromat bzw. Molybdat

oxidiert, die als undissoziierte Säuren H_2CrO_4 bzw. H_2MoO_4 mit der unpolaren Lösung abtransportiert werden können. Das zurückbleibende Nickel wird zu NiO oxidiert und kann die Oberfläche schützen. Es ist anzunehmen, daß der resultierende Oxidfilm bei den vorliegenden hohen Temperaturen und der zusätzlichen mechanischen Belastung nicht über die gesamte lange Versuchszeit uneingeschränkt schützend sein kann und folglich vereinzelte lokale Defekte auftreten können, die zu lokaler Korrosion führen. Das ausschließliche Auftreten dieser lokalen Korrosionserscheinungen bei überkritischen Temperaturen, kann zum einen mit der hohen Temperatur und zum anderen mit einer höheren Löslichkeit der unpolaren Spezies H_2CrO_4 bzw. H_2MoO_4 im Vergleich zur Löslichkeit der entsprechenden Verbindungen bei unterkritischen Temperaturen erklärt werden kann. Wird ein lineares Zeitgesetz angenommen, entsprechen die maximalen Lochtiefen von $50\ \mu\text{m}$ einer Korrosionsrate von $0,06\ \mu\text{m/h}$ bei Temperaturen zwischen 400 und $500\ ^\circ\text{C}$ und einem Druck von $24\ \text{MPa}$. Es ist weiterhin anzunehmen, daß diese Korrosionsrate auch in Lösungen mit den Säuren HCl , H_2SO_4 und HNO_3 unter analogen Reaktionsbedingungen nicht wesentlich überschritten wird und die beobachteten Korrosionsphänomene auch in diesen Lösungen nach längeren Versuchszeiten auftreten können.

6.6 Korrosion in NaOH-Lösungen

Analog zu Säuren und Salzen nimmt die Dissoziation von NaOH mit steigender Temperatur stark ab [Luk75; Che92; Ho96; Gil98]. Die Löslichkeit von Alkalihydroxiden in überkritischem Wasser ist gering. So beziffern Wofford et al. die Löslichkeit von KOH in Wasser bei $525\ ^\circ\text{C}$ und $22,1\ \text{MPa}$ mit $61\ \text{ppm}$ [Wof95]. Der niedrige Siedepunkt von NaOH von $318\ ^\circ\text{C}$ dürfte zu einem Vorhandensein von zwei flüssigen Phasen bei hohen Temperaturen führen. In den vorliegenden Ergebnissen zeigte sich, daß in Abwesenheit von Sauerstoff ist die Korrosion gering ist. Unter diesen Bedingungen sollte NiO die Legierung schützen, das in alkalischen Lösungen eine geringere Löslichkeit besitzt als Cr(III) -Oxide und sich an der Oberfläche anreichert. Die Metallkonzentrationen in der abfließenden Lösung sind demnach gering. In sauerstoffhaltiger Lösung wurden hingegen sehr hohe Konzentrationen ausschließlich für Chrom (in Form von Chromat) gemessen. Dagegen wurden in Experimenten mit sauerstoffhaltiger NaOH/NaCl -Lösung bei ähnlichen pH-Werten bis zu einer Temperatur von $350\ ^\circ\text{C}$ nur minimale Metallkonzentrationen gefunden. Dies deutet auf ein Auftreten der Korrosion im überkritischen Bereich hin. Danielson fand in Korrosionsexperimenten mit dem Edelstahl 316 in NaOH -Lösungen im Temperaturbereich zwischen 425 und $445\ ^\circ\text{C}$ ebenfalls einen hohen Chromabtrag, gibt allerdings keine Erklärung für dieses Phänomen [Dan95]. Wie schon mehrfach erwähnt, sollte Chrom in überkritischen Lösungen als H_2CrO_4 vorliegen. Dessen Bildung wurde in den Lösungen der Säuren durch Ausbildung einer schützenden NiO -Schicht unter-

drückt. In dem hier vorliegenden Zweiphasengebiet scheint Nickel diese Schutzschicht nicht mehr ausbilden zu können; trotzdem finden sich in der abfließenden Lösung keine hohen Konzentrationen an Nickel. NiO besitzt seine geringste Löslichkeit in leicht alkalischen Lösungen. Bei höheren pH-Werten kann das amphotere Oxid hingegen unter Bildung von $[\text{Ni}(\text{OH})_6]^{4-}$ -Komplexen gelöst werden. Es ist daher anzunehmen, daß am Boden der Reaktoren, wo die flüssige NaOH vorliegt, die Bildung solcher Spezies erfolgen kann. Darüber hinaus wurde von Angell et al. die Bildung ungeladener Nickel-Komplexe in Salzschnmelzen unter hohen Drücken beschrieben [Ang73; Eli88], die ebenfalls eine erhöhte Löslichkeit des NiO bewirken könnten. Bei niedrigeren Temperaturen, wo wieder ein einphasiges System vorliegt, und die Alkalität geringer ist, fallen die gelösten Komplexe wieder als NiO aus und Nickel kann in der abfließenden Lösung nicht nachgewiesen werden.

6.7 Vergleich der Korrosion in den verschiedenen Medien

Die Korrosionsmorphologien der Nickel-Basis-Legierung 625 in sauerstoffhaltigen Lösungen der Säuren HCl, H₂SO₄ und HNO₃ sind im untersuchten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 500 °C sehr ähnlich (vgl. Tabelle 6.4).

Tabelle 6.4: *Mindesttemperaturen des Auftretens der beobachteten Korrosionsphänomene in verschiedenen sauerstoffhaltigen Medien*

Medium	Konzentration (mol/kg)	Interkristalline Korrosion	Lochfraß	Transpassive Auflösung
HCl	0,05-0,2	100-120	130-180	250-310
NaCl	0,05	140	210	335
NaCl/NaOH	0,05	n.b.	n.b.	n.b.
H ₂ SO ₄	0,05-0,2	110-160	n.b.	210-300
NaHSO ₄	0,2	140	n.b.	300
Na ₂ SO ₄	0,2	150	n.b.	n.b.
HNO ₃	0,2	110	n.b.	270
H ₃ PO ₄	0,05-1,0	140-180	n.b.	n.b.

Im Temperaturbereich zwischen ca. 150 und 250 °C tritt ausschließlich in HCl-Lösungen mit der Lochfraß-Korrosion ein zusätzliches Korrosionsphänomen auf, das allerdings zu starker Schädigung des Materials führt. Es konnte gezeigt werden, daß Lochfraß-Korrosion Chlorid-

induziert ist und unter den vorliegenden Versuchsbedingungen weder von Sulfat noch von Nitrat ausgelöst wird.

Die bei höheren Temperaturen auftretende transpassive Auflösung der Legierung ist im Temperaturbereich ihres Auftretens unabhängig vom Anion. Der Oxidfilm ist in diesem Bereich über die gesamte Oberfläche hinweg nicht-schützend. Folglich verliert auch Chlorid, welches zu lokalen Instabilitäten in schützenden Oxidfilmen führen kann, im transpassiven Bereich seinen Einfluß.

Für das Auftreten der transpassiven Auflösung ist das Vorhandensein einer Mindestkonzentration an H^+ notwendig. Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, daß nach oxidativer Auflösung des ehemals schützenden Cr(III)-Oxids zu löslichem Chromat auch alle potentiell sich bildenden Nickeloxide in saurer Lösung eine hohe Löslichkeit besitzen und daher ebenfalls keinen schützenden Oxidfilm ausbilden können.

Die Geschwindigkeit der transpassiven Auflösung, die zu starkem Flächenabtrag führt, ist allerdings stark abhängig vom vorhandenen Anion. Dieses Verhalten konnte mit der unterschiedlichen Löslichkeit der intermediär sich bildenden Metall-Anion-Verbindungen (wahrscheinlich Nickel-Salze) an der Oberfläche der korrodierenden Legierung erklärt werden, deren Auflösungsgeschwindigkeit letztendlich die Korrosionsrate bestimmt. Generell kann im Temperaturbereich zwischen etwa 250 und 380 °C folgende Abhängigkeit der Korrosionsrate (R_{Korr}) vom Anion aufgestellt werden:



Die Löslichkeiten der intermediären Korrosionsprodukte verhalten sich dazu analog; Nickel-Phosphat scheint sogar so gering löslich zu sein, daß nach einer Reaktionszeit von 6,75 h kein Materialabtrag beobachtet wurde. Der auf eine Reaktionszeit von 100 h extra bzw. interpolierte Materialverlust in 0,2 molaren Lösungen der Säuren HCl, H₂SO₄ und HNO₃ ist in Abb. 6.17 dargestellt. Eine solche Extrapolation scheint aus den in Abschnitt 6.1.1 angeführten Gründen gerechtfertigt. Der in H₃PO₄-Lösungen im Temperaturbereich bis 400 °C bei einer Reaktionszeit von 6,75 h gefundene Flächenabtrag lag unterhalb der Meßgenauigkeit von 20 µm. Der auf 100 h extrapolierte Materialabtrag unter diesen Bedingungen kann damit mit maximal 150 µm angegeben werden.

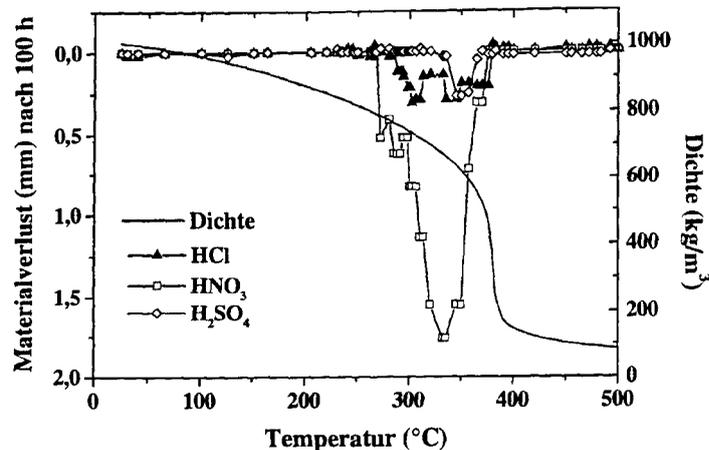


Abb. 6.17: Materialverlust durch transpassive Auflösung in oxidierenden Lösungen von HCl, H₂SO₄ und HNO₃. [Säure] = 0,2 mol/kg; p = 24 MPa; Reaktionszeiten linear extra- bzw. interpoliert auf 100 h

Aus Abb. 6.17 ist darüber hinaus ersichtlich, daß die obere Temperatur, bei der Materialabtrag beobachtet wurde, in allen Lösungen mit der Temperatur korreliert, bei der die Dichte des Wassers sprunghaft abnimmt. Die Faktoren, die die Korrosionsbereiche und Korrosionsraten der Legierung 625 in sauerstoffhaltigen Lösungen von HCl, H₂SO₄ und HNO₃ bestimmen, sind in Abb. 6.18 dargestellt.

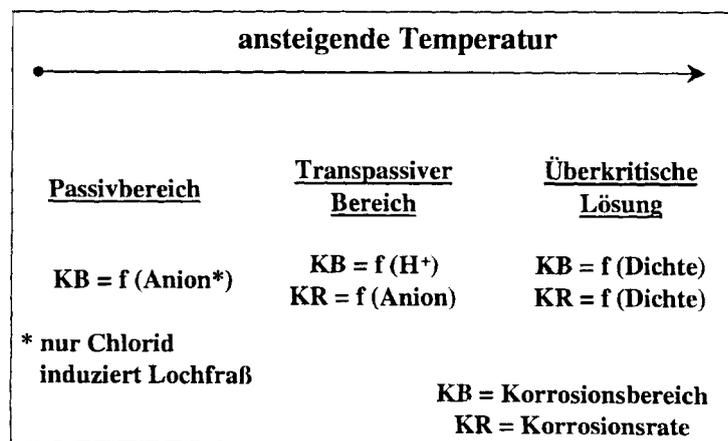


Abb. 6.18: Faktoren, die die Korrosionsbereiche und Korrosionsraten der Legierung 625 in sauerstoffhaltigen Lösungen von HCl, H₂SO₄ und HNO₃ bestimmen

Bei noch höheren Temperaturen nimmt die Korrosion in sauerstoffhaltigen Lösungen der Säuren HCl, H₂SO₄ und HNO₃ schlagartig ab. Dieses Verhalten konnte der Abnahme der Dichte und des Ionenproduktes von Wasser auf Werte unterhalb ca. 200-300 kg/m³ bzw. ca. 10⁻¹⁸ mol²/kg² bei höheren Temperaturen zugeordnet werden. Folgerichtig verschiebte sich diese „obere Korrosionstemperatur“ bei höherem experimentellen Druck zu höheren Werten und zwar unabhängig vom Anion.

In überkritischem Wasser geringer Dichte laufen zwar immer noch elektrochemische Reaktionen ab, diese sind aber sowohl aufgrund der geringeren Aggressivität des angreifenden Mediums als auch aufgrund der geringen Abtransport-Möglichkeit eventuell sich bildender ionischer Korrosionsprodukte stark verzögert. Die passivierende Rolle in überkritischem Wasser übernimmt NiO, da sowohl Chrom als auch Molybdän unter den stark oxidierenden Bedingungen als undissoziierte hexavalente Spezies vom Typ H_2MeO_4 (Me = Cr, Mo) abgetragen werden können. Anzeichen für eine sogenannte Hochtemperatur-Korrosion, bei der eine direkte Umwandlung der Legierungsbestandteile in flüchtige Verbindungen erfolgt, konnten auch bei experimentellen Maximaltemperaturen von 500 °C nicht gefunden werden. In sauerstoffhaltigen Lösungen von H_3PO_4 trat bei $T = 430$ °C ein völlig anderes Korrosionsverhalten auf, dessen Erklärung eines neuen Korrosionsmechanismus bedurfte. Dieses Verhalten zeigt Abb. 6.19, in der die Korrosionsrate der Legierung 625 in den Säuren HCl, H_2SO_4 und H_3PO_4 bei 350 und 430 °C dargestellt ist (logarithmische Skala!).

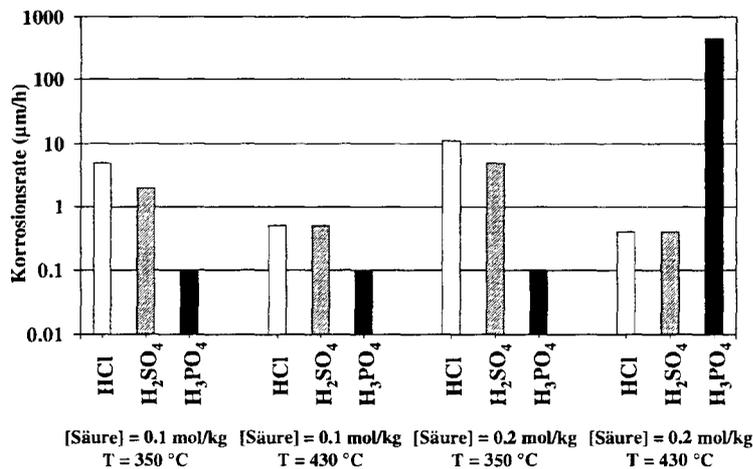


Abb. 6.19: Vergleich der Korrosionsraten der Legierung 625 in sauerstoffhaltigen Lösungen von HCl, H_2SO_4 und H_3PO_4 bei 350 und 430 °C

Dieses Verhalten wurde in der vorliegenden Arbeit mit dem Auftreten von zwei Phasen in sauerstoffhaltigen Lösungen von H_3PO_4 bei Temperaturen zwischen ca. 400 und 490 °C und H_3PO_4 -Konzentrationen $> 0,1$ mol/kg erklärt werden. Der postulierte Mechanismus geht von einer intermediären Bildung von dreiwertigen Nickel-Phosphor-Verbindungen in der oberen, stark oxidierenden Phase aus. Die weitere Annahme, solche Verbindungen besäßen einen geringen Schmelzpunkt und damit eine hohe Flüchtigkeit, könnten die beobachteten extrem hohen Korrosionsraten erklären. Es ist nicht auszuschließen, daß auch in Systemen mit anderen Säuren eine solche Zweiphasigkeit auftreten kann, wenn die Säuren in höheren als die untersuchten Konzentrationen vorliegen. Dies könnte zu einer ähnlich schnellen Korrosion führen, wie bei H_3PO_4 beobachtet wurde.

Neutrale und alkalische sauerstoffhaltige Lösungen von Chlorid und Sulfat sind bedeutend weniger korrosiv als saure. Dieses Verhalten ist insofern überraschend, da Chrom mit zunehmendem pH-Wert immer leichter in lösliches Chromat überführt werden kann. Die trotz dieses Verhaltens niedrigen Korrosionsraten und die niedrigen Konzentrationen der Metallionen in den abfließenden Lösungen (Abb. 6.20) können mit der erhöhten thermodynamischen Stabilität von NiO in alkalischen Lösungen erklärt werden, das alternativ die Legierung schützen kann.

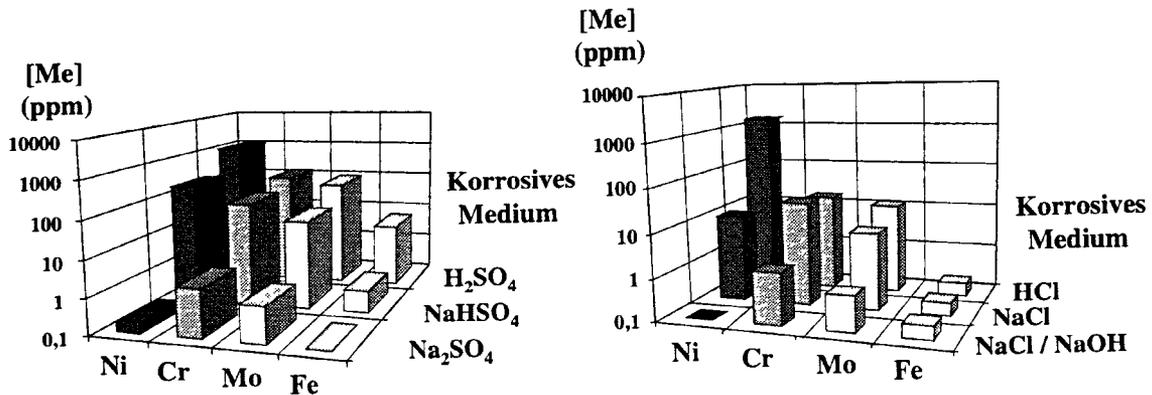


Abb. 6.20: Konzentrationen der Metallionen in den abfließenden Lösungen bei Korrosion durch sulfat- bzw. chloridhaltige Medien ($[Sulfat] = 0,2 \text{ mol/kg}$; $[Chlorid] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[OH] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $T_{max} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$. Konzentrationen nach Versuchszeiten von $> 15 \text{ h}$)

Einschränkend sei bemerkt, daß neutrale NaCl-Lösungen im Temperaturbereich bis ca. $300 \text{ }^\circ\text{C}$ immer noch zu starker, Chlorid-induzierter Lochfraß-Korrosion führen.

Eine Aufstellung der korrosionsbedingten Faktoren der Legierung 625 in Hochtemperatur-Lösungen ist schematisch in Abb. 6.21 dargestellt.

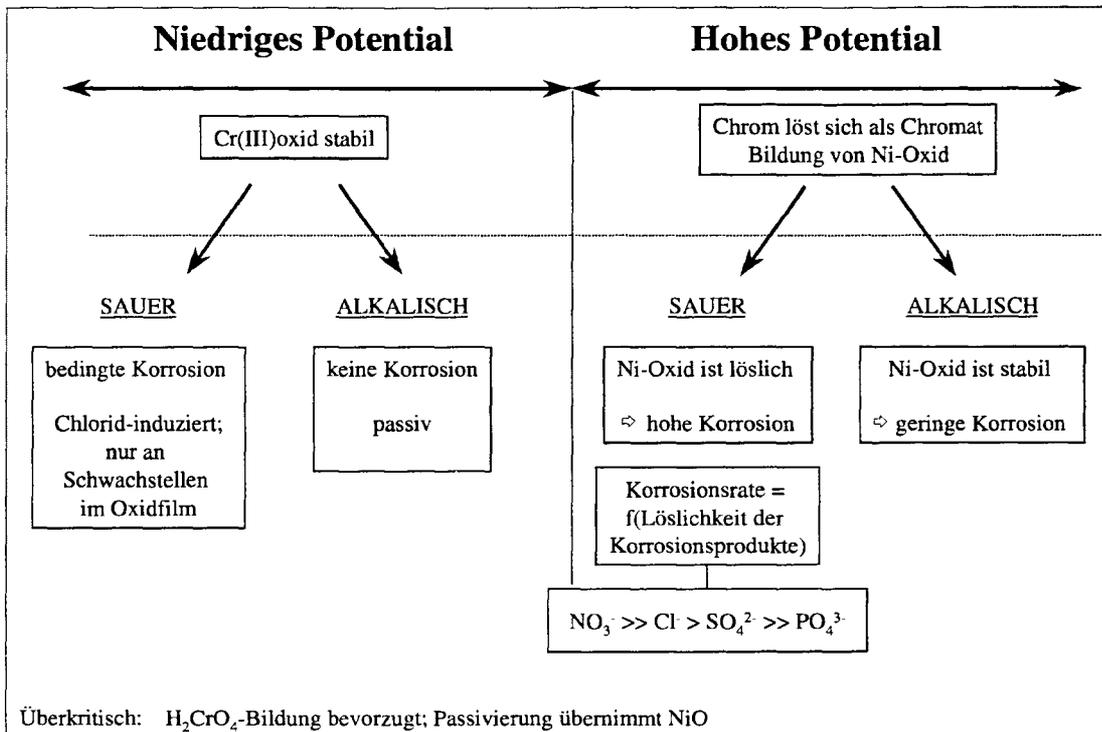


Abb. 6.21: Schematisches Verhalten der Legierung 625 bei niedrigen und hohen elektrochemischen Potentialen in sauren und alkalischen Lösungen

Sauerstofffreie Lösungen von HCl und H₂SO₄ verursachen stark unterschiedliche Korrosion. Dieses Verhalten ist mit dem unterschiedlichen Verhalten des Anions in Hochtemperatur-Wasser zu erklären. Während sich in HCl-Lösungen der Strom der kathodischen Teilreaktion lediglich durch die Wasserstoff-Freisetzung ergibt, kann in sulfathaltigen Lösungen zusätzlich Sulfatreduktion auftreten, wobei die entstehenden Spezies zusätzlich korrosionsbeschleunigend wirken können.

Lösungen von sauerstofffreier NaOH sind über den gesamten Temperaturbereich nur wenig korrosiv, wohingegen in Anwesenheit von Sauerstoff bei überkritischen Temperaturen eine starke Freisetzung von Chromat und Molybdat aus der Legierung zu beobachten war. Sauerstoffhaltige Lösungen von NaOH führen – vermutlich durch Ausbildung zweier Phasen und oxidativem Abtrag von Chrom – zu starker Korrosion ausschließlich bei überkritischen Temperaturen.

In Abbildung 6.22 ist zusammenfassend der Einfluß der physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels Wasser auf die Korrosion dargestellt. Mit den Ergebnissen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß in erster Linie die Löslichkeit der schützenden Oxide für die Korrosion von Nickel-Basis-Legierungen verantwortlich ist. Die physikalischen Eigenschaften des Wassers beeinflussen dabei direkt bzw. indirekt über die Dissoziation angreifender Spezi-

es bzw. die Löslichkeit von Sauerstoff die Löslichkeit dieser Oxide. Die Löslichkeiten der entstehenden Korrosionsprodukte besitzen nur Ewinfluß auf die Geschwindigkeit der Auflösung.

Neben diesen Effekten können andere Effekte wie die in Abschnitt 6.4 beschriebene Ausbildung eines Zweiphasengebietes oder die Phasentransformation der Oxide in nicht-schützende Modifikationen maßgeblich die Korrosion metallischer Werkstoffe beeinflussen.

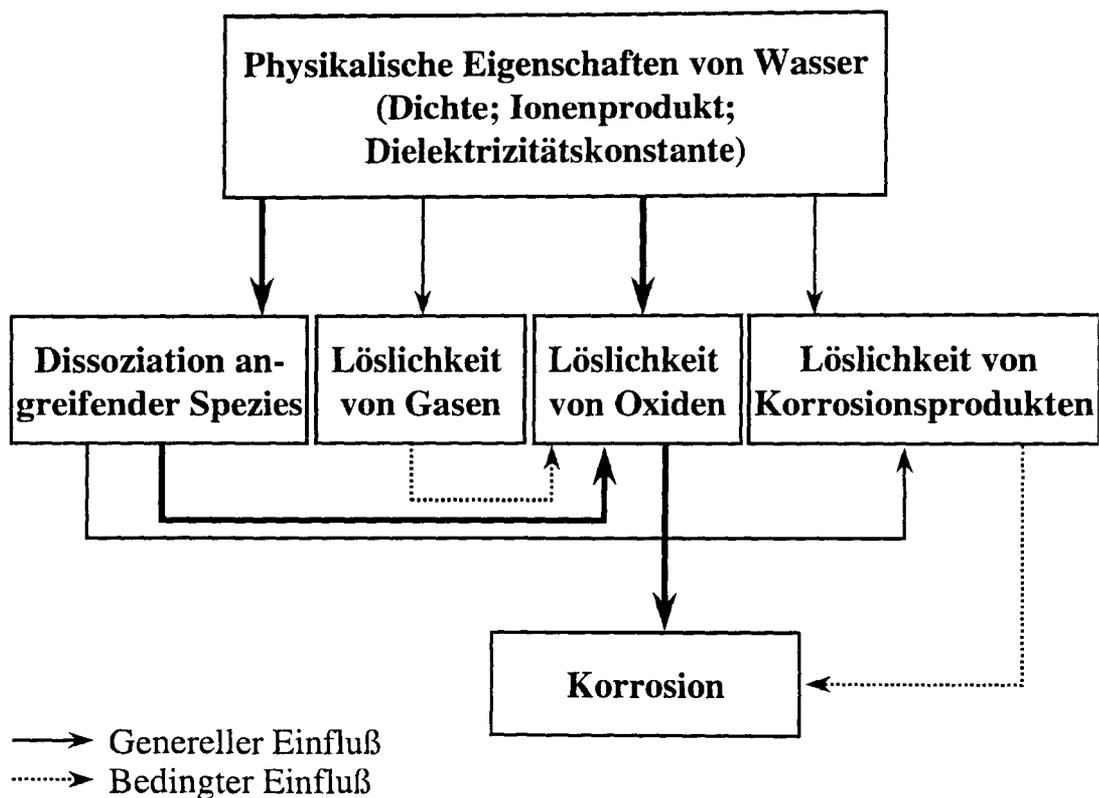


Abb. 6.22: Direkter und indirekter Einfluß der physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels Wasser auf die Korrosion metallischer Werkstoffe in Hochtemperatur-Lösungen

7 Bewertung und Zusammenfassung

Extrapolation der Ergebnisse dieser Arbeit auf andere Materialien

Materialien wie Edelstähle und Nickel-Basis-Legierungen, die sowohl eine hohe mechanische Festigkeit als auch eine hohe Korrosionsresistenz aufweisen, enthalten als Legierungsbestandteil Chrom in Konzentrationen meist über 10%. Chrom bildet bei diesen Legierungen den oxidischen Schutzfilm, der maßgeblich für deren Korrosionsresistenz ist. Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, wird Chrom unter den hoch-oxidierenden Bedingungen, die während des SCWO-Prozesses herrschen, zu Chromat oxidiert. Chrom kann demnach in Hochtemperatur-Hochdruck-Lösungen die Legierung nicht mehr schützen. Nickel kann in sauren Lösungen kein thermodynamisch stabiles, festes Oxid bilden, welches statt dessen die Legierung schützen könnte. Nickel-Basis-Legierungen unterliegen daher hohen Korrosionsraten.

Alternative Basiskomponenten für hochwarmfeste Legierungen sind Eisen und Cobalt. Deren Oxide besitzen allerdings in sauren Hochtemperaturlösungen eine noch höhere Löslichkeit als NiO [Jon64; Tow70; Mar76; Tom76; Cho77; Tre77; Tre80b; Vas81; Fre84; Din93; Bev96], so daß Edelstähle und Cobalt-Basis-Legierungen eine noch geringere Korrosionsresistenz aufweisen sollten. Die deutlich geringere Korrosionsresistenz von Edelstählen gegenüber Nickel-Basis-Legierungen konnte dabei experimentell bestätigt werden [Bou95; Bou96a; Kri97c]; Messungen an Cobalt-Basis-Legierungen stehen noch aus.

Konsequenzen der vorliegenden Arbeit für den Einsatz von Nickel-Basis-Legierungen für die Applikation SCWO

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, daß

- in sauerstoffhaltigen Lösungen von HCl, H₂SO₄ und HNO₃ im Temperaturbereich zwischen ca. 250 und 380 °C die Nickel-Basis-Legierung 625 stark angegriffen wird.
- ausschließlich HCl-Lösungen bereits bei tieferen Temperaturen Lochfraß-Korrosion mit sehr hohen Eindringtiefen verursachen
- in überkritischem Wasser geringer Dichte auch in Anwesenheit von Sauerstoff und o.g. Säuren nur eine geringe Korrosion auftritt
- in Lösungen von H₃PO₄ bei Konzentrationen bis 0,1 mol/kg über den gesamten Temperaturbereich eine nur geringe Korrosion stattfindet
- bei höheren Konzentrationen an H₃PO₄ im Temperaturbereich um ca. 440 °C eine sehr starke Korrosion beobachtet wird

- sauerstoffhaltige neutrale Lösungen wesentlich weniger korrosiv sind, in Anwesenheit von Chlorid aber immer noch starke Lochfraß-Korrosion auftritt
- sauerstoffhaltige, leicht alkalische Lösungen bei unterkritischen Temperaturen keine nennenswerte Korrosion verursachen
- alkalische Lösungen bei überkritischen Bedingungen allerdings zu einer starken Korrosion führen

Nickel-Basis-Legierungen sind demnach für den Teil eines SCWO-Reaktors, der mit einer überkritischen Lösung geringer Dichte in Kontakt steht, als Reaktormaterial einsetzbar. Reaktorteile, die im Temperaturbereich liegen, bei dem starke Korrosion auftritt – zwischen 250 und 380 °C bei Lösungen mit H₂SO₄ und HNO₃ bzw. zwischen 130 und 380 °C in Anwesenheit von Chlorid – sollten dagegen aus anderen Materialien bestehen. Denkbar wären in diesem Zusammenhang Liner aus temperaturbeständigen Kunststoffen wie Teflon oder aus Metallen wie Titan, die unter diesen Bedingungen eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Inwieweit es bei der Kombination mehrerer Metalle zu einer Lokalelementbildung kommen kann, war nicht Gegenstand dieser Arbeit und muß in weiteren Experimenten geklärt werden. Eine Konzentration an H₃PO₄ oberhalb 0,1 mol/kg sollte aufgrund der hohen Korrosionsraten auf jeden Fall vermieden werden.

Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit sowie in der Literatur erhältlichen Daten kann die Existenz eines Reaktormaterials, das in sauerstoffhaltigen Lösungen aller Säuren über einen weiten Temperatur- und Dichtebereich eine hinreichende Korrosionsresistenz aufweist, mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch gezeigt, daß durch eine geeignete Änderung der chemischen Parameter eine stark verminderte Korrosion der untersuchten Nickel-Basis-Legierung stattfindet. Dies kann technisch in einer veränderten Reaktionsführung umgesetzt werden.

Die Zugabe von NaOH zu der Feedlösung wurde von verschiedenen Autoren angedacht [Mod85; Bar92; Lat93; Zi195; Hon96]. Die hier durchgeführten Experimente zeigen jedoch, daß die Nickel-Basis-Legierung 625 bei überkritischen Bedingungen einer starken Korrosion unterliegt. Alternativ wären bei einer solchen Prozeßführung Reaktormaterialien wie Nickel oder Gold denkbar, die in oxidierenden alkalischen Lösungen eine höhere Beständigkeit als chromhaltige Legierungen aufweisen [Har93].

Von verschiedenen Autoren wurde eine Neutralisation der Produktlösung durch Einspeisung kalter NaOH-Lösung nach der Reaktionszone vorgeschlagen [Hon96]. Dabei ist nach den hier vorliegenden Experimenten zu beachten, daß erst durch Zugabe eines Überschusses an Lauge die Korrosion auf akzeptable Werte reduziert werden kann, da in Anwesenheit von Chlorid auch in neutralen Lösungen schwerwiegende Korrosion auftritt.

Basierend auf den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit wurden drei Patente beim Deutschen Patentamt in München angemeldet [Kri97d; Kri97e; Bou98b].

Zusammenfassung der Korrosionsergebnisse

Reaktorwerkstoffe unterliegen in wässrigen Hochtemperaturlösungen, besonders in Anwesenheit von Säuren und Sauerstoff einer besonders hohen chemischen und mechanischen Beanspruchung. Solche Reaktionsbedingungen herrschen z.B. während der Oxidation von organischen Schadstoffen in überkritischem Wasser vor. Typische Materialien für solche Applikationen sind Nickel-Basis-Legierungen, die sowohl eine hohe mechanische Festigkeit, als auch eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen.

In der vorliegenden Arbeit wurde stellvertretend für diese Werkstoffgruppe die Korrosionsbeständigkeit der Legierung 625 (63% Ni; 22% Cr; 9% Mo, 3,5% Nb) unter hydrothermalen Bedingungen untersucht. Dabei wurden Versuche in wässrigen Lösungen der Säuren HCl, H₂SO₄, HNO₃ und H₃PO₄, der Salze NaCl, NaHSO₄ und Na₂SO₄ sowie von NaOH in An- bzw. Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt. Die variierten Parameter waren dabei die Konzentrationen der jeweiligen Säure (bis 1,0 mol/kg), die Konzentrationen von Sauerstoff (bis 3,6 mol/kg) sowie der pH-Wert der Lösung. Die Versuche wurden zumeist in Rohrreaktoren, die gleichzeitig als Proben dienten, bei Temperaturen bis zu 500 °C und Drücken von 24 bzw. 38 MPa durchgeführt.

Die beobachteten Korrosionsphänomene wurden wie folgt erklärt: In sauerstoffhaltigen wässrigen Lösungen der Säuren wurde im Temperaturbereich bis ca. 250 °C lediglich in HCl starke Lochfraß-Korrosion beobachtet. In diesem Temperaturbereich befindet sich die Legierung in ihrem passiven Zustand und Korrosion kann nur nach Chlorid-induzierter Schädigung der Oxidschicht erfolgen. Im Temperaturbereich zwischen ca. 250 und 380 °C wurde in den Säuren HCl, H₂SO₄ und HNO₃ ein gleiches Korrosionsverhalten beobachtet. In diesem Temperaturbereich findet eine Oxidation des schützenden Cr(III)-Hydroxids zu löslichem Chromat statt. In den sauren Lösungen kann sich kein stabiles, festes Nickeloxid bilden, das alternativ die Legierung schützen könnte, und die Legierung unterliegt einer hohen Auflösung. Die Korrosionsraten (KR) korrelieren dabei mit den Auflösungsgeschwindigkeiten der Korrosionsprodukte und zeigen folgendes Verhalten:

$$KR_{\text{HNO}_3} > KR_{\text{HCl}} > KR_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

In H₃PO₄ findet eine Einlagerung von Phosphat in den Oxidfilm statt und es wird auch in diesem Temperaturbereich keine starke Korrosion beobachtet.

Bei Temperaturen oberhalb ca. 380 °C korrelieren die Korrosionsraten mit den physikalischen Eigenschaften wie Dichte, Dielektrizitätskonstante und Ionenprodukt des Lösungsmittels Wasser. In Lösungen der Säuren HCl, H₂SO₄ und HNO₃ wurde unterhalb einer Dichte von ca. 300 kg/m³ nur noch eine geringe elektrochemische Korrosion beobachtet. Dieses Verhalten kann sowohl mit der geringeren Dissoziation und somit Korrosivität der angreifenden Säuren als auch mit der eingeschränkten Löslichkeit möglicher ionischer Korrosionsprodukte erklärt

werden. In überkritischem Wasser wird zwar Chrom zu löslichem H_2CrO_4 oxidiert, NiO ist aber stabil und passiviert die Legierung.

Lösungen von H_3PO_4 sind bei höheren Säurekonzentrationen äußerst korrosiv in überkritischem Wasser geringer Dichte. Dieses Verhalten kann mit dem Vorhandensein zweier Phasen unter diesen Bedingungen erklärt werden. Zur Erklärung der ausschließlich in der oberen, stark oxidierenden Phase auftretenden Korrosion wird die Bildung niedrigschmelzender Ni(III)-Phosphate postuliert, die nach Phasentransfer in die untere, wässrige Phase dort zu Ni(II)-Phosphat reduziert werden können und ausfallen.

In sauerstofffreier HCl-Lösung tritt nur geringe Korrosion auf, da die Legierung über den gesamten Temperaturbereich in ihrem passiven Zustand verbleibt und die Korrosion lediglich von der Löslichkeit des schützenden Cr(III)-Hydroxides abhängt. Sauerstofffreie H_2SO_4 -Lösung führt hingegen zu starker Korrosion bei Temperaturen um 200 °C. Als Oxidationsmittel fungiert bei diesen Temperaturen Sulfat, das zu Sulfit, Sulfid und elementarem Schwefel reduziert werden kann. Die dabei resultierenden elektrochemischen Potentiale bewirken eine Oxidation von Chrom lediglich zu Cr(II), welches kein thermodynamisch stabiles, festes Oxid ausbilden kann. Die Legierung unterliegt aktiver Auflösung. Zu höheren Temperaturen hin erfolgt eine Bildung passivierender Cr(III)-Hydroxide, und die Legierung wird nur wenig angegriffen.

Sauerstoffhaltige Lösungen der Salze NaCl, NaCl/NaOH sowie Na_2SO_4 sind weit weniger korrosiv als die entsprechenden Säuren. NaCl zeigt allerdings im Temperaturbereich um ca. 250 °C Lochfraß-Korrosion mit ähnlich hohen Korrosionsraten wie in HCl-Lösung. In NaCl/NaOH-Lösung findet dagegen keinerlei Lochfraß mehr statt. Die transpassive Auflösung bei höheren Temperaturen wird in alkalischer NaCl-Lösung sowie in der bei hohen Temperaturen alkalisch reagierenden Na_2SO_4 -Lösung vollständig unterdrückt. Zwar findet in solchen Lösungen eine bevorzugte Oxidation von Chrom zu löslichen hexavalenten Verbindungen statt, NiO besitzt in diesem pH-Bereich allerdings seine höchste Stabilität und bildet eine schützende Oxidschicht aus.

Sauerstofffreie NaOH-Lösungen zeigen über den gesamten Temperaturbereich keine Korrosion, da im alkalischen Bereich eine Reduktion von Wasser unter H_2 -Freisetzung stark eingeschränkt ist. Sauerstoffhaltige NaOH-Lösungen führen zu einer starken Freisetzung von Chromat bei überkritischen Temperaturen. Unter diesen Bedingungen bildet NaOH eine flüssige, mit überkritischem Wasser nur wenig mischbare Phase aus, in der Chrom zu löslichen Cr(VI)-Verbindungen oxidiert werden kann. Auch NiO kann in dieser Phase keinen schützenden Film bilden bzw. wird gelöst. Während die Cr-Verbindungen den Reaktor verlassen, fallen gelöste Nickel-Verbindungen bei unterkritischen Temperaturen wieder aus.

8 Literatur

- [Abd82] F.M. Abd el Wahb; M.G.A. Khedr; H.A. El Shayeb: "Electrochemical Behavior of Iron-Chrome Alloys in Relation to Pitting Corrosion" J. Mater. Sci. 17 (1982) S. 3401-3408
- [Abd95] S.S. Abd el Rehim; S.M. Abd el Haleem; M.Sh. Shalaby: "Electrochemical Behaviour and Corrosion of 18-8 Austenitic Stainless Steel in Sulphate Solutions" Surf. Technol. 26 (1985) S. 77-85
- [Abe92] S. Abe; M. Kaneko: "Corrosion of Grain Boundaries in Iron-Chromium-Nickel Alloys", in: S.M. Bruemmer; E.I. Meletis; R.H. Jones; W.W. Gerberich; F.P. Ford; R.W. Staehle: Parkins Symposium on Fundamental Aspects on Stress Corrosion Cracking, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA (1992), S. 389-398
- [Abr97] M.A. Abraham; S.N.V.K. Aki: "A Comparison of Heterogeneous Catalysts for Use in Supercritical Water Oxidation" Proc. 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan, (1997) S. 67-70
- [Aga92] D.C. Agarwal; F. White: "Newer Alloys & 6 Moly Super Austenitics. Field Tests & Applications", in: National Association of Corrosion Engineers, CORROSION 92, NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA, Paper No. 324 (1992) 8 S.
- [Aga95a] D.C. Agarwal; W. Herda: "Nickel-Base Alloys Combat Corrosion" Adv. Mater. Proc. (1995) S. 6/25-6/28
- [Aga95b] D.C. Agarwal; W.R. Herda; U. Brill: "Nickel Alloys: Combat High-Temperature Corrosion" Adv. Mater. Proc. (1995) S. 10/42-10/45
- [Aia66] M.A. Aia: "Hydrothermal Studies of the System NiO - H₂O" J. Electrochem. Soc. 113 (1966) S. 1045-1047
- [Aki96] S.N.V.K. Aki; Z.Y. Ding; M.A. Abraham: "Catalytic Supercritical Water Oxidation: Stability of Cr₂O₃ Catalyst" AIChE J. 42 (1996) S. 1995-2004
- [Ala82] I.L. Alanis; D.J. Schiffrin: "The Influence of Mass Transfer on the Mechanism of Electropolishing of Nickel in Aqueous Sulphuric Acid" Electrochim. Acta 27 (1982) S. 837-845
- [Alv96] M.G. Alvarez; A.M. Olmedo; M. Villegas: "Corrosion Behaviour of Alloy 800 in High Temperature Aqueous Solutions: Long Term Autoclave Studies" J. Nucl. Mater. 229 (1996) S. 93-101
- [Alw67] Z. Alwani; G. Schneider: "Druckeinfluß auf die Entmischung flüssiger Systeme. VI. Phasengleichgewichte und kritische Erscheinungen im System Benzol - H₂O zwischen 250 und 368 °C bis 3700 bar" Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71 (1967) S. 633-638
- [Ami75] S. Amin; R.C. Reid; M. Modell: "Reforming and Decomposition of Glucose in an Aqueous Phase " Am. Soc. Mech. Eng.; 75-ENAs-21 (1975) 8 S.
- [And92] P.L. Andresen: "Effects of Temperature on Crack Growth Rate in Sensitized Type 304 Stainless Steel and Alloy 600", CORROSION 92, NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA, Paper No. 89, (1992), 18 S.
- [Ang73] C.A. Angell; M.L. Abkemeier: "Diamond Cell Study of Pressure-Induced Coordination Changes for Nickel(II) in Liquid Chloride Solvents" Inorg. Chem. 12 (1973) S. 1462-1464
- [Arc95] M.Y. Archakova; Y.P. Kostikov; K.I. Tikhonov: "Corrosion Resistance of Alloyed Steels in Hot Orthophosphoric Acid Solutions" Russ. J. Appl. Chem. 68 (1995) S. 1370-1372
- [Arm65] J.S. Armijo: "Intergranular Corrosion of Nonsensitized Austenitic Stainless Steels - 1. Environmental Variables" Corrosion 21 (1965) S. 235-244
- [Arm67] J.S. Armijo: "Impurity Adsorption and Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steel in Boiling HNO₃ - K₂Cr₂O₇ Solutions" Corros. Sci. 7 (1967) S. 143-150
- [Arm68a] J.S. Armijo: "Intergranular Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in Oxygenated High Temperature Water" Corrosion 24 (1968) S. 319-325

- [Arm68b] J.S. Armijo: "Intergranular Corrosion of Nonsensitized Austenitic Stainless Steels" *Corrosion* **24** (1968) S. 24-30
- [Arm71] R.D. Armstrong; M. Henderson: "The Transpassive Dissolution of Chromium" *J. Electroanal. Chem.* **32** (1971) S. 1-11
- [Arm91] F.J. Armellini; J.W. Tester: "Experimental Methods for Studying Salt Nucleation and Growth from Supercritical Water" *J. Supercritical Fluids* **4** (1991) S. 254-264
- [Arm93] F.J. Armellini; J.W. Tester: "Solubility of Sodium Chloride and Sulfate in Sub- and Supercritical Water Vapor from 450-550 °C and 100-250 bar." *Fluid Phase Equilibria* **84** (1993) S. 123-142
- [Arm94] F.J. Armellini; J.W. Tester: "Precipitation of Sodium Chloride and Sodium Sulfate in Water from Sub- to Supercritical Conditions: 150 to 550 °C; 100 to 300 bar." *J. Supercritical Fluids* **7** (1994) S. 147-158
- [Arn60] K. Arnold; K.J. Vetter: "Zum Flade-Potential des passiven Nickels" *Z. Elektrochem.* **64** (1960) S. 407-413
- [Asa78] K. Asami; K. Hashimoto; S. Shimodaria: "An XPS Study Of the Passivity of a Series of Iron-Chromium Alloys in Sulphuric Acid" *Corros. Sci.* **18** (1978) S. 151-160
- [Asa89] Y. Asakura; H. Karasawa; M. Sakagami; S. Uchida: "Relationships Between Corrosion Behavior of AISI 304 Stainless Steel in High-Temperature Pure Water and Its Oxide Film Structure" *Corrosion* **45** (1989) S. 119-124
- [Ash97a] E.A. Ashour; K. Mummert; H.J. Klauß: "Stress Corrosion Cracking of Inconel 600 in Aqueous Solutions at Elevated Temperature. Part I: Initiation and Inhibition of Corrosion Cracking Process" *Mater. Corros.* **48** (1997) S. 151-156
- [Ash97b] E.A. Ashour; F. Schneider; K. Mummert: "Stress Corrosion Cracking of Inconel 600 in Aqueous Solutions at Elevated Temperature. Part II: Effects of Chloride and Sulphate Ions on the Electrochemical Behaviour of Inconel 600" *Mater. Corros.* **48** (1997) S. 409-413
- [Asm92] "ASME Steam Tables, 6th Edition" The American Society of Mechanical Engineers, New York, NY, USA (1992)
- [Atr97] A. Atrous; B. Baroux; M. Mantel: "The Secondary Passive Film for Type 304 Stainless Steel in 0.5 M H₂SO₄" *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) S. 3697-3704
- [Aus66] K.T. Aust; J.S. Armijo; J.H. Westbrook: "Heat Treatment and Corrosion Resistance of Austenitic Type 304 Stainless Steel" *Trans. ASM* **59** (1966) S. 544-556
- [Aus69] K.T. Aust: "Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steels" *Trans. Metallurg. Soc. AIME* **245** (1969) S. 2117-2126
- [Bac77] R.W. Bach; H.A. Friedrichs; H. Rau: "p-V-T Relations for HCl-H₂O Mixtures up to 500 °C and 1500 Bars" *High Temperatures-High Pressures* **9** (1977) S. 305-312
- [Bad89] W.A. Badawy; A. Felske; W.J. Plieth: "Electrochemical and Photoelectrochemical Behaviour of Passivated Ti and Nb Electrodes in Nitric Acid Solutions" *Electrochim. Acta* **34** (1989) S. 1711-1715
- [Bai96] X.D. Bai; D.H. Zhu; B.X. Liu: "Anodic and Air Oxidation of Niobium Studied by Ion Beam Analysis with Implanted Xe Marker" *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **114** (1996) S. 64-69
- [Bal96a] P.B. Balbuena; K.P. Johnston; P.J. Rossky: "Molekular Dynamics Simulation of Electrolyte Solutions in Ambient and Supercritical Water. 1. Ion Solvation" *J. Phys. Chem.* **100** (1996) S. 2706-2715
- [Bal96b] P.B. Balbuena; K.P. Johnston; P.J. Rossky: "Molekular Dynamics Simulation of Electrolyte Solutions in Ambient and Supercritical Water. Relative Acidity of HCl" *J. Phys. Chem.* **100** (1996) S. 2716-2722
- [Ban85] R. Bandy; D. Vanrooyen: "Mechanisms of Stress Corrosion Cracking and Intergranular Attack in Alloy 600 in High Temperature Caustic and Pure Water" *Proc. Int. Conf. on Corrosion of Nickel-Base Alloys, American Society for Metals, Cincinnati, OH, USA* (1985) S. 117-126
- [Bar71] G. Barbery; Y. Bérubé: "An Automated Method for Analysis of Dissolved Gases in Water at High Temperatures and Pressures" *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **10** (1971) S. 632-634

- [Bar79] H.L. Barnes: "Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits", John Wiley & Sons, New York, NY, USA, Vol 2 (1979)
- [Bar92] H.E. Barner; C.Y. Huang; T. Johnson; G. Jacobs; M.A. Martch; W.R. Killilea: "Supercritical Water Oxidation: An Emerging Technology" J. Hazardous Mater. 31 (1992) S. 1-17
- [Bar94] B. Baroux; D. Gorse: "The Effect of pH and Potentiostatic Polarisation on the Pitting Resistance of Stainless Steels: Relation to Non-Metallic Inclusions or Passive Film Modifications" in: Marcus, P.; Baroux, B.; Keddam, M.: Modifications of Passive Films, European Federation of Corrosion Publications Nr. 12, The Institute of Materials, London, UK (1994) S. 300-307
- [Bar95] B. Baroux: "Further Insights on the Pitting Corrosion of Stainless Steels" in: Marcus, P.; Oudar, J.: Corrosion Mechanisms in Theorie and Practice; Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong (1995) S. 265-309
- [Bar97] G. Barkleit; F. Schneider; K. Mummert: "Untersuchungen zum Einfluß von Sulfationen auf die chloridinduzierte lokale Korrosion am Stahl 1.4541 bei Temperaturen bis zu 280 °C und gleichzeitiger Werkstoffdehnung" Mater. Corros. 48 (1997) S. 822-828
- [Bau95] K.G. Baur: "Druckoxidation mit HNO₃ als Oxidationsmittel" in: Vogelpohl, A.: Clausthaler "2. Fachtagung Naßoxidative Abwasserbehandlung", Umwelttechnik-Institut GmbH, CUTEC-Schriftenreihe Bd. 20, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland, (1995)
- [Bec86] Beck; F.; H. Schulz; B. Jansen: "Transpassive Dissolution of Chromium and Cr/Fe Alloys in Solutions of Isopropanol in 1 M H₂SO₄" Electrochim. Acta 31 (1986) S. 1131-1137
- [Bel96] G. Bellanger; J.J. Rameau: "Behaviour of Hastelloy C22 Steel in Sulphate Solutions at pH 3 and Low Temperatures" J. Mater. Sci. 31 (1996) S. 2097-2108
- [Ben41] A. Benrath: "Über die Löslichkeit von Salzen und Salzgemischen in Wasser bei Temperaturen oberhalb von 100 °. III." Z. Anorg. Allg. Chem. 247 (1941) S. 147-161
- [Ber69] J.P. Berge: "Influence of Surface Treatment of Various Types of Stainless Steels Corrosion" Proc. Int. Conf. Metallic Corrosion, Moskau, UdSSR, MIR 405-417 (1969) S. 405-417
- [Ber76] W.E. Berry: "The Corrosion Behavior of Fe-Cr-Ni Alloys in High-Temperature Water", in: D. de G. Jones; J. Slater; R.W. Staehle: High Temperature High Pressure Electrochemistry NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA , (1976) S. 48-66
- [Ber97] P. Berge: "Importance of Surface Preparation for Corrosion Control in Nuclear Power Stations" Mater. Perform. 36(11) (1997) S. 56-62
- [Bev92] B. Beverskog; I. Puigdomenech: "Revised Potential-pH Diagrams for the Systems Fe-H₂O, Cr-H₂O and Ni-H₂O at 25-300 °C" 12th. Scandinavian Corros. Cong. & Eurocorr '92; Espoo, Finland; Vol. 2 (1992) S. 179-185
- [Bev96] B. Beverskog; I. Puigdomenech: "Revised Pourbaix Diagrams for Iron at 25-300 °C" Corros. Sci. 38 (1996) S. 2121-2135
- [Bev97a] B. Beverskog; I. Puigdomenech: "Revised Pourbaix Diagrams for Nickel at 25-300 °C" Corros. Sci. 39 (1997) S. 969-980
- [Bev97b] B. Beverskog; I. Puigdomenech: "Revised Pourbaix Diagrams for Chromium at 25-300 °C" Corros. Sci. 39 (1997) S. 43-57
- [Bey76] J.G. Beynon; G. Butler; P.E. Francis; A.S. McKie: "The Influence of Oxygen on the Corrosion Potentials of a Number of Metals at 150 and 250 °C" in: Jones, D. de G.; Slater, J.; Staehle, R.W. (Hrsg.); NACE-4: High Temperature High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions; NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA (1976) S. 425-431
- [Bie69] R.J. Biernat; R.G. Robins: "High Temperature Potential/pH Diagrams for the Sulphur-Water System" Electrochim. Acta 14 (1969) S. 809-820
- [Bis63] C.R. Bishop: "Corrosion Tests at Elevated Temperatures and Pressures" Corrosion 19 (1963) S. 308t-314t

- [Bis89] J.L. Bischoff; K.S. Pitzer: "*Liquid-Vapor Relations for the System NaCl-H₂O of the p-T-x Surface from 300° to 500 °C*" Am. J. Sci. 289 (1989) S. 217-248
- [Bjö91] L. Björnkvist; I. Olefjord: "*The Electrochemistry of Chromium in Acidic Chloride Solutions: Anodic Dissolution and Passivation*" Corros. Sci. 32 (1991) S. 231-242
- [Ble86] M.A. Blesa; A.J.G. Maroto: "*Dissolution of Metal Oxides*" J. Chimie Physique 83 (1986) S. 757-764
- [Ble97] H.J. Bleyl; J. Abeln; N. Boukis; H. Goldacker; M. Kluth; A. Kruse; G. Petrich; H. Schmieder; G. Wiegand: "*Hazardous Waste Diposal by Supercritical Fluids*" Separation Sci. Tech. 32 (1997) S. 459-485
- [Bog78] W.F. Bogaerts; A.A. Van Haute; M.J. Brabers: "Pitting Behaviour of Austenitic Stainless Steel at Elevated Temperatures", : Int. Congress on Metallic Corrosion 7, Rio de Janeiro, Brasilien (1978) S. 526-537
- [Bog81] W. Bogaerts; A. Van Haute; M. Brabers; P. Vanslembrouck; D. Kennis: "*Influence of Cl⁻, HCO₃⁻ and SO₄²⁻ on the Corrosion of Fe-Cr-Ni Alloys in Hot Water Systems*", in: DECHEMA: Proc. 8th Int. Cong. Met. Corros. Frankfurt, Germany (1981) S. 1887-1892
- [Bog83] W.F. Bogaerts; A.A. Van Haute; M.J. Brabers: "*Relative Critical Potentials for Pitting Corrosion of 304 Stainless Steel, Incoloy 800 and Inconel 600 in Alkaline High-Temperature Aqueous Solutions*" J. Nucl. Mater. 115 (1983) S. 339-342
- [Bog85] W.F. Bogaerts; A.A. Van Haute: "*Chloride Pitting and Water Chemistry Control in Cooling or Boiler Circuits*" Corros. Sci. 25 (1985) S. 1149-1161
- [Bog86] W.F. Bogaerts; C. Bettendorf: "*Electrochemistry and Corrosion of Alloys in High-Temperature Water*", EPRI-Report NP-4705; Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, USA (1986)
- [Bog88] W.F. Bogaerts; C. Bettendorf: "*High-Temperature Electrochemistry and Corrosion*" EPRI-Report NP-5863; Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, USA (1988)
- [Böh67] H. Böhni: "*Über das Korrosionsverhalten verschiedener seltener Metalle gegenüber wässrigen Säuerlösungen, unter besonderer Berücksichtigung von Niob und Tantal*" Schweizer Archiv (1967) S. 339-363
- [Böh84] H. Böhni: "*Pitting and Crevice Corrosion*", in: M.O. Speidel; A. Atrens: Corrosion in Power Generating Equipment, Plenum Press, New York u. London (1984) S. 29-52
- [Böh95] H. Böhni; T. Suter; A. Schreyer: "*Micro- and Nanotechniques to Study Localized Corrosion*" Electrochim. Acta 40 (1995) S. 1361-1368
- [Boj95] M. Bojinov; I. Betova; R. Raicheff: "*Transpassivity of Molybdenum in H₂SO₄ Solution*" J. Electroanal. Chem. 381 (1995) S. 123-131
- [Boj98] M. Bojinov; G. Fabricius; T. Laitinen; T. Saario: "*The Mechanism of the Transpassive Dissolution of Chromium in Acidic Sulfate Solutions*" J. Electrochem. Soc. 145 (1998) S. 2043-2050
- [Bom84] C. Bombara: "*Review of Surface Factors in Stress Corrosion Cracking of Alloys*" Metallurg. Sci. Tech. 2 (1984) S. 54-70
- [Bon97] G.V. Bondarenko; Y.E. Gorbaty: "*In Situ Raman Spectroscopic Study of Sulfur-Saturated Water at 1000 bar Between 200 and 500 °C*" Geochim. Cosmochim. Acta 61 (1997) S. 1413-1420
- [Bor66] H.U. Borgstedt: "*Das Korrosionsverhalten der Nickelbasislegierung Inconel 625*" Werkst. Korros. 17 (1966) S. 1027-1033
- [Bou95] N. Boukis; R. Landvatter; W. Habicht; G. Franz; S. Leistikow; R. Kraft; O. Jacobi : "*First Experimental SCWO Corrosion Results of Ni-Base Alloys Fabricated as Pressure Tubes and Exposed to Oxygen Containing Diluted Hydrochloric Acid at T < 450 °C and p = 24 MPa*" First Int. Workshop on Supercritical Water Oxidation, Amelia Island, FL, USA, WCM Forum, Lake Bluff, IL, USA (1995) 7. S.
- [Bou96a] N. Boukis; G. Franz; C. Friedrich; W. Habicht; K. Ebert: "*Corrosion Screening Tests with Ni-Base Alloys in Supercritical Water Containing Hydrochloric Acid and Oxygen*" Proc. ASME Heat Transfer Division HDT Vol. 335, Vol. 4 (1996) S. 159-167

- [Bou96b] N. Boukis; M. Schacht: "Vorrichtung zur Durchführung von chemischen Reaktionen"; Deutsches Patent 4443452, (1996)
- [Bou97a] N. Boukis; C. Friedrich; W. Habicht; M. Schacht; E. Dinjus: "Corrosion Screening Tests in Supercritical Water Containing Hydrochloric Acid and Oxygen" EUROCORR '97; European Federation of Corrosion, Event No. 208; Trondheim, Norwegen Vol. 1 (1997) S. 617-622
- [Bou97b] N. Boukis; N. Claussen; K. Ebert; R. Janssen; M. Schacht: "Corrosion Screening Tests of High-Performance Ceramics in Supercritical Water Containing Oxygen and Hydrochloric Acid" J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) S. 71-76
- [Bou97c] N. Boukis; P. Kritzer: "Corrosion Phenomena on Alloy 625 in Aqueous Solutions Containing Hydrochloric Acid and Oxygen under Subcritical and Supercritical Conditions" CORROSION 97; NACE National Association of Corrosion Engineers; Houston, TX, USA, Paper No. 10 (1997) 11 S.
- [Bou98a] N. Boukis; C. Friedrich; E. Dinjus: "Titanium as Reactor Material for SCWO Applications. First Experimental Results" CORROSION 98; NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA, Paper No. 417 (1998) 7 S.
- [Bou98b] N. Boukis; P. Kritzer: "Verfahren zur Durchführung einer salz- oder säurebildenden Reaktion in überkritischem Wasser als Lösungsmittel" Patentanmeldung 19833676.4; Anmeldetag 27.07.1998
- [Boy72] W.K. Boyd; W.E. Berry: "Stress Corrosion Cracking Behavior of Nickel and Nickel Alloys", in: American Society for Testing Materials: ASTM STP 518 (1972) S. 58-78
- [Bra41] G. Brauer: "Die Oxyde des Niobs" Z. Anorg. Allgem. Chem. 248 (1941) S. 1-31
- [Bri78] C.L. Briant; S.K. Banerji: "Intergranular Failure in Steel: The Role of Grain-Boundary Composition" Int. Met. Rev. 4 (1978) S. 164-199
- [Bri80] C.L. Briant: "The Effects of Sulfur and Phosphorus on the Intergranular Corrosion of 304 Stainless Steel" Corrosion 36 (1980) S. 497-509
- [Bri86] C.L. Briant; C.S. O'Toole; E.L. Hall: "The Effect of Microstructure on the Corrosion and Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in Acidic and Neutral Environments" Corrosion 42 (1986) S. 15-27
- [Bro69] M.H. Brown: "The Relationship of Heat Treatment to the Corrosion Resistance of Stainless Alloys" Corrosion 25 (1969) S. 438-443
- [Bro77] D. Broadbent; G.G. Lewis; E.A.M. Wetton: "Phase Equilibria in Aqueous Sodium Phosphate Solutions at Elevated Temperatures" J. Chem. Soc. Dalton Trans. 5 (1977) S. 464-468
- [Bro88] B. Brox; Y.H. Wu; I. Olefjord: "Electrochemical and Surface Analyses of Mo (100) Single Crystal Polarized in 0.5 M H₂SO₄" J. Electrochem. Soc. 135 (1988) S. 2184-2187
- [Bru81] S.M. Bruemmer; R.H. Jones; D.R. Baer; M.T. Thomas: "The Effect of Sulfur and Phosphorus on the Intergranular Stress Corrosion Cracking of Nickel" CORROSION 81; NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA, Paper No. 243 (1981) 7 S.
- [Bru89] S.M. Bruemmer: "Grain Boundary Chemistry and Intergranular Failure of Austenitic Stainless Steels" Mater. Sci. Forum 46 (1989) S. 309-334
- [Bru94] S.M. Bruemmer; G.S. Was: "Microstructural and Microchemical Mechanisms Controlling Intergranular Stress Corrosion Cracking in Light-Water-Reactor Systems" J. Nucl. Mater. 216 (1994) S. 348-363
- [Bur95] G.T. Burstein; P.C. Pistorius: "Surface Roughness and the Metastable Pitting of Stainless Steel in Chloride Solutions" Corros. Sci. 51 (1995) S. 380-385
- [Car92] J.P. Carter; S.D. Cramer: "Materials of Construction for High-Salinity Geothermal Brines", in: United States Bureau of Mines: Report of Investigations No. 9402 (1992).
- [Car96] R.M. Carranza; M.G. Alvarez: "The Effect of Temperature on the Passive Film Properties and Pitting Behaviour of a Fe-Cr-Ni Alloy" Corros. Sci. 38 (1996) S. 909-925
- [Cav83] M.A. Cavanaugh; J.A. Kargol; J. Nickerson; N.F. Fiore: "The Anodic Dissolution of a Ni-Base Superalloy" Corrosion 39 (1983) S. 144-150

- [Cha79] H. Chaung; J.B. Lumsden; R.W. Staehle: "Effect of Segregated Sulfur on the Stress Corrosion Susceptibility of Nickel" *Met. Trans. A* **10A** (1979) S. 1853-1857
- [Che83] C.M. Chen; K. Arai; G.J. Theus: "Computer-Calculated Potential pH Diagrams to 300 °C", EPRI-Report NP-3137, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, USA, (1983)
- [Che92] X. Chen; S.E. Gillespie; J.L. Oscarson; R.M. Izatt: "Enthalpy of Dissociation of Water of 325 °C and $\log K$, dH , dS , and C_p Values for the Formation of NaOH(aq) from 250 to 325 °C" *J. Solution Chem.* **21** (1992) S. 803-824
- [Che94] X. Chen; R.M. Izatt; J.L. Oscarson: "Thermodynamic Data for Ligand Interaction with Protons and Metal Ions in Aqueous Solutions at High Temperatures" *Chem. Rev.* **94** (1994) S. 467-517
- [Cho77] I.M. Chou; H.P. Eugster: "Solubility of Magnetite in Supercritical Chloride Solutions" *Am. J. Sci.* **277** (1977) S. 1296-1314
- [Cho84] H.J. Choi; Y.H. Hu; M. Karaminezhad-Ranjbar; J. Mankowski; F.H. Beck; S. Smialowska; D.D. Macdonald: "The Effect of Flow Velocity on Pitting Corrosion and Stress Corrosion Cracking of Reactor Materials", in: National Association of Corrosion Engineers: Proc. Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors Houston, TX, USA (1984) S. 532-570
- [Chr90] T.K. Christman: "Relationships Between Pitting, Stress, and Stress Corrosion Cracking of Line Pipe Steels" *Corrosion* **46** (1990) S. 450-453
- [Clo79] S.P. Clough; T.R. Pinchback: "Surface Film Composition and Electrochemical Properties of Mo Bearing Ni-Cr-Fe and Fe-Ni-Cr Alloys" *J. Mater. Energy Sys.* **1** (1979) S. 55-61
- [Cob66] J.W. Cobble: "High-Temperature Aqueous Solutions" *Science* **152** (1966) S. 1479-1485
- [Cob83] J.W. Cobble; R.C. Murray Jr.; P.J. Turner; K. Chen: "High-Temperature Thermodynamic Data for Species in Aqueous Solution", EPRI-Report NP-2400, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, USA (1983)
- [Com87] P. Combrade; O. Cayla; M. Foucault; D. Vancon; A. Gelpi; G. Slama: "About the Role of Surface Films on Alloy 600 Corrosion in High Temperature Deaerated Environments" Proc. 3rd. Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Traverse City, MI, USA (1987) S. 525-533
- [Con66] J.F. Connolly: "Solubility of Hydrocarbons in Water Near the Critical Solution Temperatures" *J. Chem. Eng. Data* **11** (1966) S. 13-16
- [Coo97] S.P. Cooper; H.G. Folster; S.A. Gairns; E.G. Hauptmann: "Treatment of Lagoon Sludge, Primary Clarifier Sludge, and Bleach Plant Effluent by Supercritical Water Oxidation" *Pulp & Paper Canada* **98(10)** (1997) S. 37-41
- [Cop53] C.S. Copeland; J. Silverman; S.W. Benson: "The System NaCl - H₂O at Supercritical Temperatures and Pressures" *J. Chem. Phys.* **21** (1953) S. 12-16
- [Cop68] H.R. Copson; G. Economy: "Effect of Some Environmental Conditions on Stress Corrosion Behavior of Ni-Cr-Fe Alloys in Pressurized Water" *Corrosion* **24** (1968) S. 55-65
- [Cor61] H. Coriou; J. Hure; G. Plante: "Aspect Electrochimique de la Corrosion D'Aciers Inoxydables Austenitiques en Milieu Nitrique et en Presence de Chrome Hexavalent" *Electrochim. Acta* **5** (1961) S. 105-111
- [Cor96] G. Cordeiro; O.R. Mattos; O.E. Barcia; L. Beaunier; C. Deslouis; B. Tribollet: "Anodic Dissolution of Nickel in Concentrated Sulfuric Acidic Solutions" *J. Appl. Electrochem.* **26** (1996) S. 1083-1092
- [Cos95] D. Costa; W.P. Yang; P. Marcus: "XPS Analysis of Passive Films Formed on Chromium in Acidic Solution without and with Chloride Ions" *Mater. Sci. Forum* **185-188** (1995) S. 325-336
- [Cow71] R.L. Cowan; R.W. Staehle: "The Thermodynamics and Electrode Kinetic Behavior of Nickel in Acid Solution in the Temperature Range 25° to 300 °C" *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) S. 557-568
- [Cow73] R.L. II Cowan; C.S. Jr. Tedmon: "Intergranular Corrosion of Iron-Nickel-Chromium Alloys" in: Fontana, M.G.; Staehle, R.W.: *Advances in Corrosion Science and Technology*, Vol. 3; Plenum Press New York, London (1973) S. 293-400

- [Cra80] S.D. Cramer: "The Solubility of Oxygen in Brines from 0 to 300 °C" *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **19** (1980) S. 300-305
- [Cra90] G. Cragnolino: "A Review of Pitting Corrosion in High-Temperature Aqueous Solutions" in: Isaacs, H. (Hrsg.): *Advances in Localized Corrosion*, Int. Corros. Conf. Ser. NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA (1990) S. 413-431
- [Cra96] G. Cragnolino; D.S. Dunn; N. Sridhar: "Environmental Factors in the Stress Corrosion Cracking of Type 316L Stainless Steel and Alloy 825 in Chloride Solutions" *Corrosion* **52** (1996) S. 194-203
- [Cro79] W.W. Crook III; J.L. Jambor: "Nickelbischofite, a New Nickel Chloride Hydrate" *Canadian Mineralogist* **17** (1979) S. 107-109
- [Cro97] E. Croiset; S.F. Rice; R.G. Hanush: "Hydrogen Peroxide Decomposition in Supercritical Water" *AIChE J.* **43** (1997) S. 2343-2352
- [Cru86] J.R. Crum; M.E. Adkins; W.G. Lipscomb: "Performance of High Nickel Alloys in Intermediate Temperature Refinery and Petrochemical Environments", *CORROSION* 86, NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA, Paper No. 208 (1986) 10 S.
- [Cub89] D. Cubicchiotti: "Equilibrium Chemistry of Nitrogen and Potential-pH Diagrams for the Fe-Cr-H₂O Systems in BWR Water" *J. Nucl. Mater.* **167** (1989) S. 241-248
- [Cub93] D. Cubicchiotti: "Potential-pH Diagrams for Alloy-Water Systems under LWR Conditions" *J. Nucl. Mater.* **201** (1993) S. 176-183
- [Cui95] S.T. Cui; J.G. Harris: "The Structure and Phase Equilibria of Salt-Water Solution at Supercritical Conditions" *Int. J. Thermophys.* **16** (1995) S. 493-502
- [Dad93] T.P. Dadze; V.I. Sorokin: "Experimental Determination of the Concentrations of H₂S, HSO₄⁻, SO_{2aq}, H₂S₂O₃, S⁰_{aq} and S_{tot} in the Aqueous Phase in the S-H₂O System at Elevated Temperatures" *Geochem. Int.* **30**(8) (1993) S. 36-51
- [DAI93a] C.V. D'Alkaine; L.M.M. De Souza; F.C. Nart: "The Anodic Behaviour of Niobium. I. The State of the Art" *Corros. Sci.* **34** (1993) S. 109-115
- [DAI93b] C.V. D'Alkaine; L.M.M. De Souza; F.C. Nart: "The Anodic Behaviour of Niobium. II. General Experimental Electrochemical Aspects" *Corros. Sci.* **34** (1993) S. 117-127
- [Dan95] T.D. Danielson: "Corrosion of Selected Alloys in Sub- and Supercritical Water Oxidation Systems" Master Thesis, University of Texas in Austin, Austin, TX, USA (1995) 73 S.
- [Dar96] G.L. D'Arcy: "Corrosion Behavior of Titanium Alloys Exposed to Supercritical Water Oxidation Conditions" Master Thesis, University of Texas in Austin, Austin, TX, USA (1996) 174 S.
- [Dat73] M. Datta; D. Landolt: "Stoichiometry of Anodic Nickel Dissolution in NaCl and NaClO₃ under Active and Transpassive Conditions" *Corros. Sci.* **13** (1973) S. 187-197
- [Dat75] M. Datta; D. Landolt: "Surface Brightening during High Rate Nickel Dissolution in Nitrate Electrolytes" *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) S. 1466-1472
- [Dat77] M. Datta; D. Landolt: "Film Breakdown on Nickel under Transpassive Dissolution Conditions in Sodium Nitrate Solutions" *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) S. 483-489
- [Dat79] M. Datta; H.J. Mathieu; D. Landolt: "Anodic Film Studies on Nickel under High Rate Transpassive Dissolution Conditions" *Electrochim. Acta* **24** (1979) S. 843-850
- [Dat80] M. Datta; D. Landolt: "On the Role of Mass Transport in High Rate Dissolution of Iron and Nickel in ECM Electrolytes. I. Chloride Solutions" *Electrochim. Acta* **25** (1980) S. 1255-1262
- [Dav66] D.E. Davies; W. Barker: "Influence of pH on Corrosion and Passivation of Nickel" 2nd. Int. Congress on Metallic Corrosion, New York (1963), NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX., USA (1966) S. 551-557
- [Dav87] L.R. Davies-Smith; J.D. Lane; T. Riley: "Effect of Niobium on Marine Crevice Corrosion Resistance of Inconel Alloy 625" *Br. Corros. J.* **22** (1987) S. 90-94

- [Daw86] B.S.W. Dawson; D.E. Irish; G.E. Toogood: "Vibrational Spectral Studies of Solutions at Elevated Temperatures and Pressures. 8. A Raman Spectral Study of Ammonium Hydrogen Sulfate Solutions and the $\text{HSO}_4^- - \text{SO}_4^{2-}$ Equilibrium" J. Phys. Chem. **90** (1986) S. 334-341
- [DeL83] T.W. De Loos; J.H. Van Dorp; R.N. Lichtenthaler: "Phase Equilibria and Critical Phenomena in Fluid (*n*-Alkane + Water) Systems at High Pressures and Temperatures" Fluid Phase Equilibria **10** (1983) S. 279-287
- [Der75] O.G. Deryagina; E.N. Paleolog: "Effect of pH on the Solution and Oxidation Kinetics of Passive Nickel in Sulfate Solution" Soviet Electrochem. **11** (1975) S. 930-933
- [Dic77] T. Dickinson; A.F. Povey; P.M.A. Sherwood: "Dissolution and Passivation of Nickel. An X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study" J. Chem. Soc. Faraday Trans. **73** (1977) S. 327-343
- [Dic90] A.G. Dickson; D.J. Wesolowski; D.A. Palmer; R.E. Mesmer: "Dissociation Constant of Bisulfate Ion in Aqueous Sodium Chloride Solutions to 250 °C" J. Phys. Chem. **94** (1990) S. 7978-7985
- [DIN82] Normenausschuß Materialprüfung: "Korrosion der Metalle – Begriffe", DIN 50 900, Teil 1, Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin, Deutschland (1982) 6 S.
- [DIN92] Anonymus: "Bestimmung von leicht freisetzbarem Sulfid" Deutsche Norm DIN 38 405; Teil D 27 27. Lieferung (1992) 11 S.
- [Din93] K. Dinov; C. Matsuura; D. Hiroishi; K. Ishigure: "Solubility of Nickel and Cobalt Oxides in High-Temperature Water" Nucl. Sci. Eng. **113** (1993) S. 207-216
- [Din96] Z.Y. Ding; M.A. Frisch; L. Li; E.F. Gloyna: "Catalytic Oxidation in Supercritical Water" Ind. Eng. Chem. Res. **35** (1996) S. 3257-3279
- [DiQ90] F. Di Quarto; S. Piazza; C. Sunseri: "Investigation of the Kinetics of Growth of Anodic Oxide Films on Niobium by Galvanostatic and Tensiodynamic Experiments" Corros. Sci. **31** (1990) S. 267-273
- [Dow93] K.W. Downey; R.H. Snow; D.A. Hazlebeck; A.J. Roberts: "Corrosion and Chemical Agent Destruction. Research on Supercritical Water Oxidation of Hazardous Military Wastes", in: K.W. Hutchenson; N.R. Foster: ACS Symposium Series 608 ACS, Washington D.C.; USA (1993), S. 313-326
- [Dro77] B. Droste; H.G. Feller: "The Passivity of Nickel and Nickel Alloys", in: Frankenthal, R.P., Kruger, J. (Hrsg.): Passivity of Metals; Proc. 4. Int. Symposium on Passivity, Warrenton, VA, USA (1977) S. 802-826
- [Eco75] G. Economy; A.J. Panson; C. Liu; J.N. Esposito; W.T. Lindsay Jr.: "Sodium Phosphate Solutions at Boiler Conditions: Solubility, Phase Equilibria, and Interactions with Magnetite" Proc. Int. Water Conf. 36, Pittsburgh, PA, USA (1975) S. 161-173
- [Eis64] H.L. Eiselstein, J. Gadbut: "Matrix-Stiffened Alloy", US-Patent 3,160,500 (1964)
- [Eis91] H.L. Eiselstein; D.J. Tillack: "The Invention and Definition of Alloy 625", in: E.A. Loria: Superalloys 718, 625 and Various Derivatives, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrenton, PA, USA (1991), S. 1-14
- [ElB77] M. El-Basiouny; S. Haruyama: "The Polarization Behaviour of Chromium in Acidic Sulphate Solutions" Corros. Sci. **17** (1977) S. 405-415
- [ElB84] M.S. El-Basiouny; A.M. Bekheet; A.G. Gad Allah: "Influence of Chloride Concentration on Surface Oxide Films on Niobium" Corrosion **40** (1984) S. 116-119
- [Eli88] A. Elias; C.A. Angell: "Influence of Cation Coordination Numbers on Transport Properties of Ionic Liquid Mixtures" J. Phys. Chem. **92** (1988) S. 5858-5860
- [Ell71] A.J. Ellis; W. Giggenbach: "Hydrogen Sulphide Ionization and Sulphur Hydrolysis in High Temperature Solution" Geochim. Cosmochim. Acta **35** (1971) S. 247-260
- [Ell85] P. Elliot; C.J. Tyreman; R. Prescott: "High Temperature Alloy Corrosion by Halogens" J. Met. (1985) S. 20-23

- [EN95] Normenausschuß Materialprüfung: "Korrosion der Metalle und Legierungen – Prüfung der Spannungsrißkorrosion", EN ISO 7539-1, Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin, Deutschland (1995) 12 S.
- [Epe72] I. Epelboin; M. Keddam: "Kinetics of Formation of Primary and Secondary Passivity in Sulphuric Aqueous Media" *Electrochim. Acta* 17 (1972) S. 177-186
- [Eug81] H.P. Eugster: "Metamorphic Solutions and Reactions", in: D.T. Rickard; F. Wickman: Chemistry and Geochemistry of Solutions at High Temperatures and Pressures Pergamon Press, Oxford, (1981) S. 461-507
- [Eva77] T.E. Evans: "Growth of Surface Oxide Films on Metals and Alloys by Dissolution and Precipitation Processes" in: Frankenthal, R.P., Kruger, J. (Hrsg.): Passivity of Metals; Proc. 4. Int. Symposium on Passivity, Warrenton, VA, USA (1977) S. 410-412
- [Fah89] L.S. Fahlquist; R.K. Popp: "The Effect of NaCl on Bunsenite Solubility and Ni-Complexing in Supercritical Aqueous Fluids" *Geochim. Cosmochim. Acta* 53 (1989) S. 989-995
- [Feh77] F.P. Fehlner: "Can Vitreous Oxides Best Protect Metals from Corrosive Environments?" in: Frankenthal, R.P., Kruger, J. (Hrsg.): Passivity of Metals; Proc. 4. Int. Symposium on Passivity, Warrenton, VA, USA (1977) S. 181-183
- [Feh95] F.P. Fehlner; M.J. Graham: "Thin Oxide Film Formation on Metals" in: Marcus, P.; Oudar, J.: Corrosion Mechanisms in Theorie and Practice; Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong (1995) S. 123-141
- [Fel72] H.G. Feller; H.J. Rätzer-Scheibe; W. Wendt: "Anodic Dissolution of Ni in 1 n H₂SO₄ Studied by Dynamic Impedance Measurements" *Electrochim. Acta* 17 (1972) S. 187-195
- [Fer91] M.G.S. Ferreira; A.M.P. Simoes: "Passivation and Localized Corrosion", in: M.G.S. Ferreira; C.A. Melendres: Electrochemical and Optical Techniques for the Study and Monitoring of Metallic Corrosion, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, UK (1991), S. 485-520
- [Fil97] C. Fill; H. Tiltscher: "Untersuchungen zur Werkstoff- und Korrosionsproblematik bei der Oxidation von Schadstoffen in überkritischen Wasser" *Mater. Corros.* 48 (1997) S. 146-150
- [Fod97] S. Fodi; J. Konys; J. Hausselt; H. Schmidt; V. Casal: "Corrosion of High Temperature Alloys in a Supercritical Water Oxidation Process" EUROCORR '97; European Federation of Corrosion, Event No. 208; Trondheim, Norwegen Vol. 1 (1997) S. 629-633
- [Fod98] S. Fodi; J. Konys; J. Hausselt; H. Schmidt; V. Casal: "Corrosion of High Temperature Alloys in Supercritical Water Oxidation Systems" CORROSION 98; NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA, Paper No. 416 (1998) 10 S.
- [Fra56] E.U. Franck: "Hochverdichteter Wasserdampf III. Ionendissoziation von HCl, KOH und H₂O in überkritischem Wasser" *Z. Phys. Chem. N. F.* 8 (1956) S. 192-206
- [Fra61] E.U. Franck: "Überkritisches Wasser als elektrolytisches Lösungsmittel" *Angew. Chem.* 73 (1961) S. 309-322
- [Fra84a] E.U. Franck: "Physicochemical Properties of Supercritical Solvents" *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) S. 820-825
- [Fra84b] J.D. Frantz; W.L. Marshall: "Electrical Conductances and Ionization Constants of Salts, Acids, and Bases in Supercritical Aqueous Fluids: I. Hydrochloric Acid from 100° to 700 °C and at Pressures to 4000 bars" *Am. J. Sci.* 284 (1984) S. 651-667
- [Fra87] E.U. Franck: "Fluids at High Pressures and Temperatures" *J. Chem. Thermodynamics* 19 (1987) S. 225-242
- [Fra90] E.U. Franck; S. Rosenzweig; M. Christoforakos: "Calculation of the Dielectric Constant of Water to 1000 °C and Very High Pressures" *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 94 (1990) S. 199-203
- [Fra98] G.S. Frankel: "Pitting Corrosion of Metals - A Review of the Critical Factors" *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) S. 2186-2198
- [Fre84] W.W. Frenier; F.B. Growcock: "Mechanism of Iron Oxide Dissolution - A Review of Recent Literature" *Corrosion* 40 (1984) S. 663-668

- [Fri98] C. Friedrich; P. Kritzer; N. Boukis; G. Franz; E. Dinjus: "The Corrosion of Tantalum in Oxidizing Sub- and Supercritical Aqueous Solutions of HCl, H₂SO₄ and H₃PO₄" eingereicht zur Publikation in J. Mater. Sci. (1998)
- [Fuj76a] T. Fujii: "Electrochemical Study on the Corrosion Behavior of Metals and Alloys in Aqueous Solutions at High Temperature and High Pressure" Trans. Nat. Res. Inst. Metals 18 (1976) S. 101-111
- [Fuj76b] T. Fujii; T. Kobayashi; G. Ito: "The Influence of Dissolved Oxygen on the Electrochemical Behavior of Mild Steel and Stainless Steel in Aqueous Solution at Temperatures Above 100 °C" in: Jones, D. de G.; Slater, J.; Staehle, R.W. (Hrsg.); NACE-4: High Temperature High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions; NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA (1976) S. 416-424
- [Gai80] L.J. Gainer; G.R. Wallwork: "Effect of Alloy Element Additions on Pitting Corrosion of Mild Steel" Corrosion 36 (1980) S. 348-355
- [Gal77] J.R. Galvele: "Present State of Understanding of the Breakdown of Passivity and Repassivation" in: Frankenthal, R.P., Kruger, J. (Hrsg.): Passivity of Metals; Proc. 4. Int. Symposium on Passivity, Warrenton, VA, USA (1977) S. 285-327
- [Gan91] P. Ganesan; C.M. Renteria; J.R. Crum: "Versatile Corrosion Resistance of INCONEL Alloy 625 in Various Aqueous and Chemical Processing Environments", in: E.A. Loria: Superalloys 718, 625 and Various Derivatives, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrenton, VA, USA (1991) S. 663-680
- [Gar95] K.M. Garcia; R.E. Mizia: "Corrosion Investigation in Supercritical Water Oxidation Process Environments", in: The American Society of Mechanical Engineers: Proceedings of the ASME Heat Transfer Division New York, USA, Bd. 2, (1995) S. 299-308
- [Gas87] R. Gassen; K.E. Heusler: "Korrosion des Hastelloy C4 und anderer metallischer Werkstoffe in heißen, konzentrierten Salzlaugen" Werkst. Korros. 38 (1987) S. 12-19
- [Geb97] A. Gebert, F. Schneider, K. Mummert: "Influence of Oxide Structure on the Elevated Temperature Pitting Behaviour of Fe-Cr-Ni Alloys" Nucl. Eng. Des. 174 (1997) S. 327-334
- [Gil69] G. Gilli; P. Borea; F. Zucchi; G. Trabanelli: "Passivation of Ni Caused by Layers of Salts in Concentrated H₂SO₄" Corros. Sci. 9 (1969) S. 673-681
- [Gil98] S.E. Gillespie; X. Chen; J.L. Oscarson; R.M. Izatt: "Enthalpies of Dilution of Aqueous Solutions of NaOH, KOH, and CsOH at 300, 325, and 350 °C" J. Solution Chem. 27 (1998) S. 183-194
- [Gla94] H. Glasbrenner; R. Kraft; S. Leistikow; V. Casal; M. Gegenheimer; H. Schmidt: "Experimentelle Untersuchungen zur Korrosion potentieller Anlagen-Werkstoffe für die oxidative Schadstoffzersetzung in überkritischem Wasser bei 500 °C, 270 bar" KfK 5401, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, Deutschland (1994)
- [Glo95] E.F. Gloyna; L. Li: "Supercritical Water Oxidation Research and Development Update" Environ. Prog. 14 (1995) S. 182-192
- [Goe97] M.G.E. Goemans; T.J. Funk; M.A. Sedillo; S.J. Buelow; G.K. Anderson: "Electrical Conductances of Aqueous Solutions of Inorganic Nitrates at 25-505 °C and 100-490 bar" J. Supercritical Fluids 11 (1997) S. 61-72
- [Gon97] V. Gonzalez; B. Michelfelder; V. Kolarik; M. Juez-Lorenzo; T. Hirth; N. Eisenreich: "Corrosion of Nickel-Base Alloys under the Conditions of Supercritical Water Oxidation (SCWO)" EUROCORR '97; European Federation of Corrosion, Event No. 208; Trondheim, Norwegen Vol. 1 (1997) S. 623-628
- [Got69] V.D. Gotsiridze: "Löslichkeit einiger Schwermetalloxide in überkritischem Wasserdampf" Trudy Instituta Energetiki. Akademija Nauk Gruzinskoj 18 (1969) S. 347-353 (in Russisch)
- [Got97a] M. Goto; T. Nada; A. Kodama; T. Hirose: "Supercritical Water Oxidation by Hydrogen Peroxide for Destruction of Alcohol Distillery Wastewater and Municipal Sludge" Proc. 4th. International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan, (1997) S. 91-94
- [Got97b] M. Goto; T. Nada; S. Kawajiri; A. Kodama; T. Hirose: "Decomposition of Municipal Sludge by Supercritical Water Oxidation" J. Chem. Eng. Japan 30 (1997) S. 813-818

- [Gov87] S. Govindarajan; G. Cragolino: "Effect of pH on the Intergranular Stress Corrosion Cracking of Sensitized AISI 304 Stainless Steel in High Temperature Sulfate Solutions" J. Electrochem. Soc. 134 (1987) S. 2986-2992
- [Grä96] H. Gräfen; D. Kuron: "Lochkorrosion an nichtrostenden Stählen" Werkst. Korros. 47 (1996) S. 16-26
- [Gri94] R.D. Grimm; D. Landolt: "Salt Films Formed during Mass Transport Controlled Dissolution of Iron-Chromium Alloys in Concentrated Chloride Media" Corros. Sci. 36 (1994) S. 1847-1868
- [Grö81] G. Grötsch; E. Wendler-Kalsch; H. Kaesche: "A Study of the Electrochemical Behaviour and Stress Corrosion Susceptibility of High-Alloy Steels in High-Temperature, High-Pressure Phosphate Solutions" Metallic Corrosion - Proc. 8th. Int. Cong. Met. Corros.; Mainz, Deutschland (1981) S. 1628-1633
- [Gur95] L.G. Gurvich; A.D. Zhirnov: "Effect of Temperature on Corrosion Resistance and Electrochemical Behavior of Steels and Alloys in Red Fuming Nitric Acid" Protect. Met. 31 (1995) S. 418-424
- [Haa70] J.L. Haas Jr.: "An Equation for the Density of Vapor-Saturated NaCl-H₂O Solutions from 75° to 325 °C" Am. J. Sci. 269 (1970) S. 489-493
- [Hah87] F. Hahn; D. Floner; B. Beden; C. Lamy: "In situ Investigation of the Behaviour of a Nickel Electrode in Alkaline Solution by UV-VIS and IR Reflectance Spectroscopies" Electrochim. Acta 32 (1987) S. 1631-1636
- [Hal87] J.F. Hall; A.S. O'Neill: "Pitting of Alloy 600 Steam Generator Tubes under Heat Transfer Conditions" Proc. 3rd. Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Traverse City, MI, USA (1987) S. 437-447
- [Hal95] G.P. Halada; C.R. Clayton; H. Herman: "An X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of the Passive Film Formed on Pure Mo and MoSi₂ in 4M HCl" J. Electrochem. Soc. 142 (1995) S. 74-81
- [Hän79] H.E. Hänninen: "Influence of Metallurgical Variables on Environment-Sensitive Cracking of Austenitic Alloys" Int. Met. Rev. 3 (1979) S. 85-135
- [Har71] J.A. Harris; R.C. Scarberry: "Effect of Metallurgical Reactions in INCONEL Nickel-Chromium-Molybdenum Alloy 625 on Corrosion Resistance in Nitric Acid" J. of Metals (1971) S. 9/45-9/49
- [Har83] N. Hara; K. Sugimoto: "In-Situ Analysis of Passivation and Transpassivation Films on Nickel by Modulated UV-Visible Reflection Spectroscopy" J. Japan Inst. Metals 47 (1983) S. 39-47
- [Har93] D.M. Harradine; S.J. Buelow; P.C. Dell'Orco; R.B. Dyer; B.R. Foy; J.M. Robinson: "Oxidation Chemistry of Energetic Materials in Supercritical Water" Hazardous Waste Hazardous Mater. 10 (1993) S. 233-246
- [Hat97] K. Hatakeda; Y. Ikushima; S. Ito; O. Sato; N. Saito: "Supercritical Water Oxidation (SCWO) of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Using Hydrogen Peroxide" Proc. 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan (1997) S. 71-74
- [Hau85] P. Haufe: "Spectrophotometric and Potentiometric Investigations of the H₂PO₄⁻ - HPO₄²⁻ Equilibrium at Elevated Pressure and Temperature" J. Solution Chem. 14 (1985) S. 73-85
- [Hau87] S. Haupt; H.H. Strehblow: "The Formation of the Passive Layer on Cr in 0.5 M H₂SO₄. A Combined Electrochemical and Surface Analytical Study" J. Electroanal. Chem. 228 (1987) S. 365-392
- [Haw94] S.B. Hawthorne; Y. Yang; D.J. Miller: "Extraction of Organic Pollutants from Environmental Solids with Sub- and Supercritical Water" Anal. Chem. 66 (1994) S. 2912-2920
- [Hel67] H.C. Helgeson: "Thermodynamics of Complex Dissociation in Aqueous Solution at Elevated Temperatures" J. Phys. Chem. 71 (1967) S. 3121-3136
- [Hel69] H.C. Helgeson: "Thermodynamics of Hydrothermal Systems at Elevated Temperatures and Pressures" Am. J. Sci. 267 (1969) S. 729-804
- [Hen97] N. Henriksen; O.H. Larsen: "Corrosion in Ultra Supercritical Boilers for Straw Combustion" Mater. High Temperatures 14 (1997) S. 227-236
- [Her95] H.M. Herro; A. Banweg: "Phosphate Corrosion in High-Pressure Boilers" Mater. Perform. 34(12) (1995) S. 49-53

- [Heu63] T. Heumann; H.S. Panesar: "Contribution to the Electrochemical Behavior of Chromium and Iron-Chromium Alloys in the Transpassive Region" J. Electrochem. Soc. **110** (1963) S. 628-633
- [Heu65] T. Heumann; G. Hauck: "Zur Frage der Kinetik der Molybdänauflösung in sauren Elektrolyten" Z. Metallkde. **56** (1965) S. 75-79
- [Heu67] T. Heumann; G. Hauck: "Reaktionskinetik der anodischen Auflösung von Molybdän und Zeitgesetze der Oxidschichtbildung in alkalischen und sauren Elektrolyten" Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **71** (1967) S. 404-410
- [Heu71] T. Heumann; M. Klimmeck: "Elektrochemische Untersuchungen an Molybdän" Werkst. Korros. **22** (1971) S. 115-120
- [Heu77] K.E. Heusler: "Passivity and Breakdown of Passivity of Nickel, Cobalt, and Chromium" in: Frankenthal, R.P., Kruger, J. (Hrsg.): Passivity of Metals; Proc. 4. Int. Symposium on Passivity, Warrenton, VA, USA (1977) S. 771-801
- [Heu93] U. Heubner; U. Brill; T. Hoffmann; M. Jasner; R. Kirchheiner; R. Köcher; H. Richter; M. Rockel; F. White: "Nickelwerkstoffe und hochlegierte Sonderedelstähle" Kontakt & Studium, Bd. 153, Expert-Verlag, Ehningen, Deutschland, 2. Auflage (1993) 272 S.
- [Hib87] E.L. Hibner; R.W. Ross Jr.: "Localized Corrosion Behavior of Nickel Alloys in Model SO₂ Scrubber Environments" Corrosion **44** (1987) S. 404-411
- [Hic81] J. Hickling; N. Wieling: "Electrochemical Investigations of the Resistance of Inconel 600, Incoloy 800, and Type 347 Stainless Steel to Pitting Corrosion in Faulted PWR Secondary Water at 150 to 250 °C" Corrosion **37** (1981) S. 147-152
- [Hir90] H. Hirano; H. Takaku; T. Kurosawa: "The Relationship Between the Characteristics of Oxide Film and Stress Corrosion Susceptibility of Ni-Cr-Fe Alloy in High Temperature Water" Corros. Sci. **31** (1990) S. 557-562
- [Hir97] T. Hirth; R. Schweppe; S. Jähnke; G. Bunte; N. Eisenreich; H. Krause: "Degradation Processes in Sub- and Supercritical Water" Proc. 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan (1997) S. 75-77
- [Ho94] P.C. Ho; D.A. Palmer; R.E. Mesmer: "Electrical Conductivity Measurements of Aqueous Sodium Chloride Solutions to 600 °C and 300 MPa" J. Solution Chem. **23** (1994) S. 997-1019
- [Ho96] P.C. Ho; D.A. Palmer: "Ion Association of Dilute Aqueous Sodium Hydroxide Solutions to 600 °C and 300 MPa by Conductance Measurements" J. Solution Chem. **25** (1996) S. 711-729
- [Hoa50] T.P. Hoar; J.A.S. Mowat: "Mechanism of Electropolishing" Nature **165** (1950) S. 64-65
- [Hoa71] T.P. Hoar: "Bright Pitting" in: Brown, B.F.: Localized Corrosion, Proc. Int. Conf. Williamsburg, VA, USA., Int. Corrosion Conference Series 3, NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA (1971) S. 112-116
- [Hoa77] J.P. Hoare: "On the Transpassive Dissolution of Oxide Films on Steel Anodes in Neutral Electrolytes" in: Frankenthal, R.P., Kruger, J. (Hrsg.): Passivity of Metals; Proc. 4. Int. Symposium on Passivity, Warrenton, Va, USA (1977) S. 505-520
- [Hof97] M.M. Hoffmann; M.S. Conradi: "Are There Hydrogen Bonds in Supercritical Water?" J. Am. Chem. Soc. **119** (1997) S. 3811-3817
- [Hol57] F. Holtzberg; A. Reisman; M. Berry; M. Berkenbilt: "Chemistry of the Group VB Pentoxides. VI. The Polymorphism of Nb₂O₅." J. Am. Chem. Soc. **79** (1957) S. 2039-2043
- [Hon83] Y.K. Hong; C.H. Pitt: "Corrosion of Selected Metall Alloys in Utah Geothermal Waters" J. Mater. Energy Sys. **5** (1983) S. 77-83
- [Hon96] G.T. Hong; W.R. Killilea; A.L. Bourhis: "Method for Treating Halogenated Hydrocarbons Prior to Hydrothermal Oxidation" US-Patent 5,492,634 (1996)
- [Hon97] T. Hong; M. Nagumo: "Effect of Surface Roughness on Early Stages of Pitting Corrosion of Type 301 Stainless Steel" Corros. Sci. **39** (1997) S. 1665-1672

- [Hop89] H.W. Hoppe; H.H. Strehblow: "XPS and UPS Examinations of the Formation of Passive Layers on Ni in 1 m Sodium Hydroxide and 0.5 m Sulphuric Acid" Surf. Interface Anal. 14 (1989) S. 121-131
- [Hop90] H.W. Hoppe; H.H. Strehblow: "XPS and UPS Examinations of Passive Layers on Ni and Fe53Ni Alloys" Corros. Sci. 31 (1990) S. 167-177
- [Hor86] E.M. Horn; H. Kohl: "Werkstoffe für die Salpetersäure-Industrie" Werkst. Korros. 37 (1986) S. 57-69
- [Hos78] M.K. Hossain; A.C. Noke; S.R.J. Saunders: "Oxidation of a Ni-Cr-Al Alloy at 850 °C in Air Containing HCl Gas" Oxidat. Met. 12 (1978) S. 451-471
- [Hox86] E.C. Hoxie: "Nickel and Nickel Base Alloys", in: B.J. Monitz: Process Industries Corrosion, NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA (1986) S. 461-478
- [Hua89] S. Huang; K. Daehling; T.E. Carleson; P. Taylor; C. Wai; A. Propp: "Thermodynamic Analysis of Corrosion of Iron Alloys in Supercritical Water", Supercritical Science and Technology, American Chemical Society, USA (1989), S. 276-286
- [Hun87] F. Hunkeler; A. Krolikowski; H. Böhni: "A Study of the Solid State Film on Nickel and Stainless Steel" Electrochim. Acta 32 (1987) S. 615-620
- [Hur87] T. Hurlen; H. Bentzen; S. Hornkjøl: "Passive Behaviour of Niobium" Electrochim. Acta 11 (1987) S. 1613-1617
- [Iku98] Y. Ikushima; K. Hatakeda; N. Saito; M. Arai: "An in situ Spectroscopy Study of Subcritical and Supercritical Water: The Peculiarity of Hydrogen Bonding Near the Critical Point" J. Chem. Phys. 108 (1998) S. 5855-5860
- [Ily98] A.M. Ilyin: "Some Features of Grain Boundary Segregations in Sensitized Austenitic Stainless Steel" J. Nucl. Mater. 252 (1998) S. 168-170
- [Ind79] M.E. Indig; A.R. McIlree: "High Temperature Electrochemical Studies of the Stress Corrosion of Type 304 Stainless Steel" Corrosion 35 (1979) S. 288-295
- [Ino96] H. Inoue: "How to Use Potential-pH Equilibrium Diagrams" Corros. Eng. 45 (1996) S. 811-815
- [Ish92] K. Ishigure; K. Dinov; D. Hiroishi; C. Matsuura: "Solubility Measurements and Interactions of Metal Ions with Oxides", : Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 6 British Nuclear Energy Society, London, UK, Bd. 2 (1992) S. 119-126
- [Ita95] M. Itagaki; A. Matsuzaki; K. Watanabe: "The Electrochemical Impedance Response of Transpassive Dissolution of Chromium in Neutral Solutions Containing Sodium Chloride and Sodium Fluoride" Corros. Sci. 37 (1995) S. 1867-1878
- [Ita96] M. Itagaki; T. Suzuki; K. Watanabe: "Influence of Halide Ions on Transpassive Dissolution of Mo in Neutral Aqueous Solution" Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku 64 (1996) S. 311-313
- [Ita97a] M. Itagaki; H. Nakazawa; K. Watanabe; K. Noda: "Study of Dissolution Mechanisms of Nickel in Sulfuric Acid Solution by Electrochemical Quartz Crystal Microbalance" Corros. Sci. 39 (1997) S. 901-911
- [Ita97b] M. Itagaki; T. Suzuki; K. Watanabe: "Channel Flow Double Electrode Study on Anodic Dissolution of Molybdenum in Sulfuric Acid Solution" Electrochim. Acta 42 (1997) S. 1081-1086
- [Jac90] A.J. Jacobs: "Grain-Boundary Segregation and IGSCC in Cold-Worked Type 304 SS" Corrosion 46 (1990) S. 30-37
- [Jan77] M. Janik-Czachor; M.B. Ives: "The Use of Pit-Size Distributions for the Study of the Localized Breakdown of Passive Films" in: Frankenthal, R.P., Kruger, J. (Hrsg.): Passivity of Metals; Proc. 4. Int. Symposium on Passivity, Warrenton, VA, USA (1977) S. 369-384
- [Jan94] E.F.M. Jansen; W.G. Sloof; J.H.W. De Wit: "Inclusions in Stainless Steels. Their Role in Pitting Initiation" in: Marcus, P.; Baroux, B.; Keddah, M.: Modifications of Passive Films, European Federation of Corrosion Publications Nr. 12, The Institute of Materials, London, UK (1994) S. 290-295
- [Jap85] M.L. Japas; E.U. Franck: "High Pressure Phase Equilibria and PVT-Data of the Water-Oxygen System Including Water-Air to 673 K and 250 MPa" Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89 (1985) S. 1268-1275
- [Jas52] K. Jasmund: "Löslichkeit von KCl in der Gasphase von überkritisch erhitztem Wasser" Heidelberger Beitr. Mineral. Petrograph. 3 (1952) S. 380-405

- [Jay96] M. Jayalakshimi; V.S. Muralidharan: "Empirical and Deterministic Models of Pitting Corrosion - An Overview" *Corros. Rev.* **14** (1996) S. 375-402
- [Jes89] H. Jesper; W. Schendler: "Korrosion in Rauchgasen bei 1000 °C" *Werkst. Korros.* **40** (1989) S. 532-538
- [Ji96] J. Ji; C. Cooper: "Nickel Speciation in Aqueous Chloride Solutions" *Electrochim. Acta* **41** (1996) S. 1549-1560
- [Joc78] R. Jockers; G.M. Schneider: "Fluid Mixtures at High Pressures Fluid Phase Equilibria in the Systems Fluorobenzene + Water, 1,4-Difluorobenzene + Water, and 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene + Decahydronaphthalene(trans) + Water up to 360 MPa" *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **82** (1978) S. 576-582
- [Joh70] J.W. Johnson; C.H. Chi; C.K. Chen; W.J. James: "The Anodic Dissolution of Molybdenum" *Corrosion* **26** (8) (1970) S. 238-242
- [Joh88] J.B. Johnston; R.E. Hannah; V.L. Cunningham; B.P. Daggy; F.J. Sturm; R.M. Kelly: "Destruction of Pharmaceutical and Biopharmaceutical Wastes by the MODAR Supercritical Water Oxidation Process" *Bio/Technol.* **6** (1988) S. 1423-1427
- [Joh96] K.P. Johnston; G.E. Bennett; P.B. Balbuena; P.J. Rossky: "Continuum Electrostatics Model for Ion Solvation and Relative Acidity of HCl in Supercritical Water" *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) S. 6746-6752
- [Joh98] K.P. Johnston; P.J. Rossky; P.B. Balbuena: "Solution Chemistry in Supercritical Water: Spectroscopy and Simulation" NATO Advanced Study Institute on Supercritical Fluids - Fundamentals and Applications, Kemer, Turkei (1998) 9 S.
- [Jon64] M.E. Jones: "The Solubilities of Ni-Cr-Fe Alloy 600 Corrosion Products", Report KAPL-3017, Knolls Atomic Power Laboratory, Schenectady, NY, USA (1964) 40 S.
- [Jon75] R.L. Jones: "Potential and Chloride Effects in the Stress Corrosion Cracking of Type 304 Stainless Steel in 290 °C Water" *Corrosion* **31** (1975) S. 424-431
- [Jon83] R.H. Jones; M.J. Danielson; S.M. Bruemmer; D.R. Baer; M.T. Thomas: "Contributions of Segregated Phosphorus to the Intergranular Stress Corrosion Cracking of Nickel" TMS-AIME Meeting, Philadelphia, PA, USA (1983) 20 S.
- [Jon86] R.H. Jones; M.J. Danielson; D.R. Baer: "Role of Segregated P and S in Intergranular Stress Corrosion Cracking of Ni" *J. Mater. Energy Sys.* **8** (1986) S. 185-196
- [Jon92a] R.H. Jones: "Stress-Corrosion Cracking" ASM International, Materials Park, OH, USA (1992) 450 S.
- [Jon92b] R.H. Jones; R.E. Ricker: "Mechanisms of Stress-Corrosion Cracking" in: Jones, R.H.: Stress-Corrosion Cracking, ASM International, Materials Park, OH, USA (1992) S. 1-39
- [Jos72] A. Joshi; D.F. Stein: "Chemistry of Grain Boundaries and Its Relation to Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steel" *Corrosion* **28** (1972) S. 321-330
- [Jou76] A. Jouanneau; M. Keddam; M.C. Petit: "A General Model of the Anodic Behaviour of Nickel in Acidic Media" *Electrochim. Acta* **21** (1976) S. 287-292
- [Jou97] C. Jousset-Dubien; C. Perre; M. Carles; Y. Garrabos: "Volume Reduction of Nuclear Fuel Cycle Waste Using Supercritical Water Oxidation" Proc. 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan, (1997) S. 79-82
- [Kai97] V. Kain; R.C. Prasad; P.K. De: "Detection of Sensitization and Intergranular Corrosion of Fe-Cr-Ni Alloys" *High Temperature Mater. Proces.* **16** (1997) S. 183-199
- [Kaj95] H. Kajimura; M. Harada; T. Okada; M. Okubo; H. Nagano: "Tunneling Corrosion Mechanism of 25% Chromium-20% Nickel-Niobium Stainless Steel in Highly Oxidizing Nitric Acid" *Corrosion* **51** (1995) S. 507-517
- [Kan91] N. Kaneko; S. Abe: "The Mechanism of the End Grain Corrosion in Stainless Steels and its Preventive Method" Proc. Int. Conf. Stainless Steels, ISIJ, Chiba, Japan (1991) S. 280-287

- [Kar85] M. Karaminezhad-Ranjbar; J. Mankowski; D.D. Macdonald: "Pitting Corrosion of Inconel 600 in High Temperature Chloride Solution under Controlled Hydrodynamic Conditions" *Corrosion* **41** (1985) S. 197-204
- [Ked85] M. Keddam; H. Takenouti; N. Yu: "Transpassive Dissolution of Ni in Acidic Sulfate Media: A Kinetic Model" *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) S. 2561-2566
- [Ker89] J.R. Kershaw: "Supercritical Fluids in Coal Processing" *J. Supercritical Fluids* **2** (1989) S. 35-45
- [Kil92] W.R. Killilea; K.C. Swallow; G.T. Hong: "The Fate of Nitrogen in Supercritical-Water Oxidation" *J. Supercritical Fluids* **5** (1992) S. 72-78
- [Kin81] P.J. King; D.P. Dautovich: "Pitting Corrosion of Nuclear Steam Generator Materials" *Nucl. Technol.* **55** (1981) S. 196-206
- [Kno72] R. Knoedler; K.E. Heusler: "The Mechanism of Oxidation of Chromium to Chromate" *Electrochim. Acta* **17** (1972) S. 197-212
- [Köh91] M. Köhler: "Effect of the Elevated-Temperature-Precipitation in Alloy 625 on Properties and Microstructure", in: E.A. Loria: "Superalloys 718, 625 and Various Derivatives", The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA (1991) S. 363-374
- [Kol63] J.M. Kolotyrkin: "Pitting Corrosion of Metals" *Corrosion* **19** (1963) S. 261t-268t
- [Kol79] A.W. Kolsi: "Systeme $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. Diagramme de Phase et Etude Cristallographique des Orthophosphates Doubles" *Rev. Chim. Mineral.* **16** (1979) S. 593-596
- [Kol85] J. Kolts; N. Sridhar: "Temperature Effects in Localized Corrosion", in: R.C. Scarberry: *Corrosion of Nickel-Base Alloys*, American Society for Metals, USA (1985), S. 191-198
- [Kon84] R. Koningsveld; L.A. Kleintjens; G.A.M. Diepen: "Solubility of Solids in Supercritical Solvents. I. General Principles" *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88** (1984) S. 848-855
- [Kov75] V.N. Kovtun; V.F. Mogilenko; A.M. Greshchik: "A Kinetic Scheme of the Reactions in the Anodic Dissolution of Nickel in Sulfuric Acid" *Soviet Electrochem.* **11** (1975) S. 256-258
- [Kri95a] L.B. Kriksunov; D.D. Macdonald: "Corrosion in Supercritical Water Oxidation Systems: A Phenomenological Analysis" *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) S. 4069-4073
- [Kri95b] L.B. Kriksunov; D.D. Macdonald: "Corrosion Testing and Prediction in SCWO Environments", in: The American Society of Mechanical Engineers: *Proceedings of the ASME Heat Transfer Division*, New York, NY, USA, Bd. 2 (1995) S. 281-288
- [Kri95c] L.B. Kriksunov; D.D. Macdonald: "Understanding Chemical Conditions in Supercritical Water Oxidation Systems", in: The American Society of Mechanical Engineers: *Proceedings of the ASME Heat Transfer Division*, New York, NY, USA, Bd. 2 (1995) S. 271-279
- [Kri95d] P. Kritzer: "Untersuchung von Aerosolen aus dem Osterzgebirge" *Heidelberger Beitr. Umwelt-Geochem.* **1** (1995) S. 1-105
- [Kri97a] L.B. Kriksunov; D.D. Macdonald: "Potential-pH Diagrams for Iron in Supercritical Water" *Corrosion* **53** (1997) S. 605-611
- [Kri97b] P. Kritzer; N. Boukis; E. Dinjus: "Change of Corrosion Phenomena in Sub- and Supercritical Water" *EUROCORR '97*; European Federation of Corrosion, Event No. 208; Trondheim, Norwegen Vol. 2 (1997) S. 229-234
- [Kri97c] P. Kritzer; N. Boukis; E. Dinjus: "Transpassive Dissolution of Nickel-Base Alloys and Stainless Steels in Oxygen- and Chloride Containing High-Temperature Water" *Mater. Corros.* **48** (1997) S. 799-805
- [Kri97d] P. Kritzer; N. Boukis: "Verfahren zur Durchführung von chemischen Reaktionen in überkritischen wässrigen Systemen" Patentanmeldung 19747696.1; Anmeldetag 29.10.1997
- [Kri97d] P. Kritzer; C. Friedrich, M. Schacht: "Verfahren zur Verminderung der Korrosion bei der Oxidation von organischen Schadstoffen" Patentanmeldung 19753524.0; Anmeldetag 03.12.1997
- [Kri98a] L.B. Kriksunov: "Thermogalvanic Effects in Corrosion in Supercritical Water" *CORROSION 98*; NACE National Association of Corrosion Engineers; Houston, TX, USA, Paper No. 418 (1998) 9 S.

- [Kri98b] P. Kritzer; N. Boukis; E. Dinjus: "Corrosion of Alloy 625 in Aqueous Chloride and Oxygen Containing Solutions" Corrosion 54 (1998) im Druck
- [Kri98c] P. Kritzer; N. Boukis; E. Dinjus: "Corrosion Phenomena of Alloy 625 in Aqueous Solutions Containing Sulfuric Acid and Oxygen under Subcritical and Supercritical Conditions" CORROSION 98; National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA, Paper No. 415 (1998) 8 S.
- [Kri98d] P. Kritzer; Boukis; N.; E. Dinjus: "Corrosion of Alloy 625 in High Temperature Sulfate Solutions" Corrosion 54 (1998) im Druck
- [Kri98e] P. Kritzer; N. Boukis; E. Dinjus: "The Corrosion of Alloy 625 (NiCr22Mo9Nb; 2.4856) in High-Temperature, High-Pressure Aqueous Solutions of Phosphoric Acid and Oxygen. Corrosion at Sub- and Supercritical Temperatures" Mater. Corros. 49 (1998) im Druck
- [Kri98f] P. Kritzer; N. Boukis; G. Franz; E. Dinjus: "The Corrosion of Niobium in Oxidizing Sub- and Supercritical Aqueous Solutions of HCl and H₂SO₄" eingereicht zur Publikation in J. Mater. Sci. Lett. (1998)
- [Kri98g] P. Kritzer; N. Boukis; E. Dinjus: "Corrosion Phenomena and Corrosion Products Found during the Transpassive Dissolution of Alloy 625, Chromium, Nickel, and Molybdenum in High-Temperature Solutions Containing HCl and Oxygen" eingereicht zur Publikation in Corrosion 54 (1998)
- [Kru82] J. Kruger; K. Rhyne: "Current Understanding of Pitting and Crevice Corrosion and Its Application to Test Methods for Determining the Corrosion Susceptibility of Nuclear Waste Metallic Containers" Nucl. Chem. Waste Management 3 (1982) S. 205-227
- [Kru88] J. Kruger: "Passivity of Metals - A Materials Science Perspective" Int. Mater. Rev. 33 (1988) S. 113-130
- [Kru90] J. Kruger: "Breakdown of Protective Films" in: Gaden Jr., E.L.: "Perspectives on Corrosion", AIChE Symp. Ser. No. 278, Vol. 86, American Institute of Chemical Engineers, New York, NY, USA (1990) S. 14-21
- [Kru96] A. Kruse; K.H. Ebert: "Chemical Reactions in Supercritical Water 1. Pyrolysis of tert.-Butylbenzene" Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 100 (1996) S. 80-83
- [Kud85] A.V. Kudrin: "Experimental Study of Solubility of Tugarinovite MoO₂ in Aqueous Solutions at High Temperatures" Geokhimiya 5 (1985) S. 870-883
- [Kum96] L. Kumar; R. Venkataramani; M. Sundararaman; P. Mukhopadhyay; S.P. Garg: "Studies of the Oxidation Behavior of Inconel 625 Between 873 and 1523 K" Oxidation Met. 45 (1996) S. 221-244
- [Lam81] W.J. Lamb; G.A. Hoffman; J. Jonas: "Self-Diffusion in Compressed Supercritical Water" J. Chem. Phys. 74 (1981) S. 6875-6880
- [Lan77] D. Landolt: "Transpassivity" in: Frankenthal, R.P., Kruger, J. (Hrsg.): Passivity of Metals; Proc. 4. Int. Symposium on Passivity, Warrenton, VA, USA (1977) S. 484-504
- [Lan87] D. Landolt: "Fundamental Aspects of Electropolishing" Electrochim. Acta 32 (1987) S. 1-11
- [Lat93] R.M. Latanision; R.W. Shaw: "Corrosion in Supercritical Water Systems", in: MIT The Energy Laboratory: Workshop Summary, Boston, MA, USA (1993), 14 S.
- [Lat95] R.M. Latanision: "Corrosion Science, Corrosion Engineering, and Advanced Technologies" Corrosion 51 (1995) S. 270-283
- [Lat97] R.M. Latanision; D.B. Mitton; S.H. Zhang; J.A. Cline; N. Caputy; T.A. Arias; A. Rigos: "Corrosion and Corrosion Mechanisms in Supercritical Water Oxidation Systems for Hazardous Waste Diposal" Proc. 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan (1997) S. 865-868
- [Lau52] A.W. Laubengayer; H.W. McCune: "New Crystalline Phases in the System Chromium(III) Oxide - Water" J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) S. 2362-2364
- [Lay97] N.J. Laycock; R.C. Newman: "Localized Dissolution Kinetics, Salt Films and Pitting Potentials" Corros. Sci. 39 (1997) S. 1771-1790
- [Lee81] J.B. Lee: "Elevated Temperature Potential -pH Diagrams for the Cr-H₂O, Ti-H₂O, Mo-H₂O, and Pt-H₂O Systems" Corrosion 37 (1981) S. 467-481

- [Lee97] S. Lee; S. Tsujikawa: "Corrosion Behavior of Ni-Cr-Base Commercial Alloys in Flowing Ar - 42.6% O₂ - 14.7% Br₂ Gas Mixture at 700 °C" *Mater. Corros.* **48** (1997) S. 420-428
- [Li93] L. Li; E.F. Gloyna; J.E. Sawicki: "Treatability of DNT Process Wastewater by Supercritical Water Oxidation" *Water Environ. Res.* **65** (1993) S. 250-257
- [Li94] L. Li; N. Crain; A. Kanthasamy; C.F. Matthews; S.W. Rollans; E.F. Gloyna: "Supercritical Water Oxidation Model Development for Selected EPA Priority Pollutants" *Hazardous Waste Management and Control. Proc. of the 87th Annual Meeting of the Air & Waste Management Association, Cincinnati, OH, USA* (1994) 16 S.
- [Lic84] K.A. Lichi; H. Bijnen; P.G. McIlhone: "A Comparison of Pitting Corrosion and Stress Corrosion Cracking Characteristics of Some Engineering Alloys" *Met. Australasia* **5** (1984)
- [Lie61] M.H. Lietzke; R.W. Stoughton; T.F. Young: "The Bisulfate Acid Constant from 25 to 225 °C as Computed from Solubility Data" *J. Phys. Chem.* **65** (1961) S. 2247-2249
- [Lin81] L.F. Lin; G. Cragolino; Z. Szklarska-Smialowska; D.D. Macdonald: "Stress Corrosion Cracking of Sensitized Type 304 Stainless Steel in High Temperature Chloride Solutions" *Corrosion* **37** (1981) S. 616-627
- [Lin84] S. Lin; R.K. Popp: "Solubility and Complexing of Ni in the System NiO-H₂O-HCl" *Geochim. Cosmochim. Acta* **48** (1984) S. 2713-2722
- [Lin95] T. Link; A. Rahmel; M. Schütze: "The Influence of Gaseous Impurities in Air on the High Temperature Corrosion of Coated and Uncoated Nickel-Based Superalloys" *Mater. High Temp.* **13** (1995) S. 55-66
- [Lin98] K.S. Lin; H.P. Wang; M.C. Li: "Oxidation of 2,4-Dichlorophenol in Supercritical Water" *Chemosphere* **36** (1998) S. 2075-2083
- [Liu94] C. Liu; D.D. Macdonald; E. Medina; J.J. Villa; J.M. Bueno: "Probing Corrosion Activity in High Subcritical and Supercritical Water Through Electrochemical Noise Analysis" *Corrosion* **50** (1994) S. 687-694
- [Lju85] L.G. Ljungberg; D. Cubicciotti: "Effect of Water Impurities on Stress Corrosion Cracking in a Boiling Water Reactor" *Corrosion* **41** (1985) S. 290-295
- [Lu89] Y.C. Lu; C.R. Clayton: "An XPS Study of the Passive and Transpassive Behavior of Molybdenum in Deaerated 0.1 M HCl" *Corros. Sci.* **29** (1989) S. 927-937
- [Luan97] L. Luan; P.I. Proesmans; S.J. Buelow: "Hydrothermal Oxidation of Ammonia / Organic Waste Mixtures" *Proc. 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan*, (1997) S. 869-874
- [Luk75] Y.M. Lukashov; K.B. Komissarov; B.P. Golubev; S.N. Smirnov; E.P. Svistunov: "An Experimental Investigation of the Electrolytic Properties of Uni-Univalent Electrolytes at High Parameters of State" *Thermal Eng.* **22** (12) (1975) S. 78-81
- [Lum85] J.B. Lumsden: "Localized Corrosion", in: R.C. Scarberry: *Corrosion of Nickel-Base Alloys* American Society for Metals, USA (1985) S. 181-189
- [Mab95] E.M. Mabrouk; H.E. Megahed; M. Abdallah; A.A. Abd El-Fattah: "Dissolution Kinetics of Nickel Alloys and Stainless Steels in Acidic Media" *Bull. Electrochem.* **11** (1995) S. 217-221
- [Mac72] D.D. Macdonald: "The Thermodynamics of Metal-Water Systems at Elevated Temperatures. Part 4: The Nickel-Water System", AECL-4139, Atomic Energy of Canada Limited, Whiteshell Nuclear Research Establishment, Pinawa, Canada (1972) 51 S.
- [Mac76] D.D. Macdonald; D. Owen: "The Electrochemistry of Nickel Metal in Lithium Hydroxide Solutions at 22, 170, and 250 °C" in: Jones, D. de G.; Slater, J.; Staehle, R.W. (Hrsg.); NACE-4: High Temperature High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions; NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA (1976) S. 513-523
- [Mac79a] D.D. Macdonald; B.C. Syrett; S.S. Wing: "The Use of Potential-pH Diagrams for the Interpretation of Corrosion Phenomena in High Salinity Geothermal Brines" *Corrosion* **35** (1979) S. 1-11

- [Mac79b] D.D. Macdonald; B.C. Syrett: "Potential-pH Diagrams for Iron and Nickel in High Salinity Geothermal Brine Containing Low Concentrations of Hydrogen Sulfide" *Corrosion* 35 (1979) S. 471-475
- [Mac80] B. MacDougall: "Role of Oxide Defects in the Anodic Oxidation of Nickel" *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) S. 789-795
- [Mac96a] D.D. Macdonald: "On the Modeling of Stress Corrosion Cracking in Iron and Nickel Base Alloys in High Temperature Aqueous Environments" *Corros. Sci.* 38 (1996) S. 1003-1010
- [Mac96b] D.D. Macdonald; P.C. Lu; M. Urquidi-Macdonald; T.K. Yeh: "Theoretical Estimation of Crack Growth Rates in Type 304 Stainless Steel in Boiling-Water Reactor Coolant Environments" *Corrosion* 52 (1996) S. 768-785
- [Mag93] S. Magaino; M. Matlosz; D. Landolt: "An Impedance Study of Stainless Steel Electropolishing" *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) S. 1365-1373
- [Mak66] I.N. Maksimova; V.F. Yushkevich: "Electric Conductivity of Aqueous Solutions of Formic, Acetic, Oxalic, Sulfuric, and Phosphoric Acids at High Temperatures" *Russ. J. Electrochem.* 3 (1966) S. 532-542
- [Mak97] N.L. Makarova; A.A. Nazarov: "Corrosion of Steels in Contact with Boiler Water and Methods of Its Prevention" *Protect. Met.* 33 (1997) S. 295-302
- [Mal78] D.D. Malinowski; W.D. Fletcher: "Update of Operations with Westinghouse Steam Generators" *Nucl. Technol.* 37 (1978) S. 103-110
- [Man80] P.E. Manning; D.J. Duquette: "The Effect of Temperature (25° - 289 °C) on Pit Initiation in Single Phase and Duplex 304L Stainless Steels in 100 ppm Cl⁻ Solution " *Corros. Sci.* 20 (1980) S. 597-609
- [Mar54] W.L. Marshall; H.W. Wright; C.H. Secoy: "A Phase-Study Apparatus for Semi-Micro Use Above Atmospheric Pressure" *J. Chem. Educat.* (1954) S. 34-36
- [Mar62] W.L. Marshall; J.S. Gill; R. Slusher: "Aqueous Systems at High Temperature - VI Investigations on the System NiO-SO₃-H₂O and its D₂O Analogue from 10⁻⁴ to 3 m SO₃, 150-450 °C" *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24 (1962) S. 889-897
- [Mar64] O.I. Martynova: "Some Problems of the Solubility of Involatile Inorganic Compounds in Water Vapour at High Temperatures and Pressures" *Russ. J. Phys. Chem.* 38 (1964) S. 587-592
- [Mar66a] T. Markovic; P. Zivkovic: "Anodisches und kathodisches Verhalten des Chroms in salzsaurer Lösung" *Werkst. Korros.* 17 (1966) S. 857-862
- [Mar66b] W.L. Marshall; E.V. Jones: "Second Dissociation Constant of Sulfuric Acid from 25 to 350 °C Evaluated from Solubilities of Calcium Sulfate in Sulfuric Acid Solutions" *J. Phys. Chem.* 70 (1966) S. 4028-4040
- [Mar74] W.L. Marshall; E.V. Jones: "Liquid-Vapor Critical Temperatures of Aqueous Electrolyte Solutions " *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36 (1974) S. 2313-2318
- [Mar75a] W.L. Marshall; R. Slusher: "The Ionization Constant of Nitric Acid at High Temperatures from Solubilities of Calcium Sulfate in HNO₃ - H₂O, 100 - 350 °C; Activity Coefficients and Thermodynamic Functions" *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37 (1975) S. 1191-1202
- [Mar75b] W.L. Marshall; R. Slusher: "Experimental and Calculated Solubilities of Magnesium Sulfate Monohydrate in Aqueous Nitric Acid and Related Solubilities, 200 - 350 °C; Ionization Constants of Nitric Acid at 300 - 370 °C" *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37 (1975) S. 2165-2170
- [Mar75c] W.L. Marshall: "Thermodynamic Functions at Saturation of Several Metal Sulfates in Aqueous Sulfuric and Deuteriosulfuric Acid at Temperatures up to 350 °C" *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37 (1975) S. 2155-2163
- [Mar76a] O.I. Martynova: "Solubility of Inorganic Compounds in Subcritical and Supercritical Water" in: Jones, D. de G.; Slater, J.; Staehle, R.W. (Hrsg.); NACE-4: High Temperature High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions; NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA (1976) S. 131-138

- [Mar76b] W.L. Marshall: "Predicting Conductance and Equilibrium Behavior of Aqueous Electrolytes at High Temperatures and Pressures" in: Jones, D. de G.; Slater, J.; Staehle, R.W. (Hrsg.); NACE-4: High Temperature High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions; NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA (1976) S. 117-130
- [Mar81] W.L. Marshall; E.U. Franck: "Ion Product of Water Substance, 0-1000 °C, 1-10000 Bars. New International Formulation and Its Background" J. Phys. Chem. Data 10 (1981) S. 295-304
- [Mar93] P. Marcus; E. Protopopoff: "Potential pH Diagrams for Sulfur and Oxygen Adsorbed on Nickel in Water at 25 and 300 °C" J. Electrochem. Soc. 140 (1993) S. 1571-1575
- [Mar95] P. Marcus: "Sulfur-Assisted Corrosion Mechanisms and the Role of Alloyed Elements" in: Marcus, P.; Oudar, J.: Corrosion Mechanisms in Theorie and Practice; Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong; (1995) S. 239-263
- [Mar97] P. Marcus; E. Protopopoff: "Potential - pH Diagrams for Sulfur and Oxygen Adsorbed on Chromium in Water" J. Electrochem. Soc. 144 (1997) S. 1586-1590
- [Mat89] D.W. Matson; R.D. Smith: "Supercritical Fluid Technologies for Ceramic-Processing Applications" J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) S. 871-881
- [Mat97] S.V. Mattigod; D. Rai; A.R. Felmy; L. Rao: "Solubility and Solubility Product of Crystalline Ni(OH)₂" J. Solution Chem. 26 (1997) S. 391-403
- [Mau94] V. Maurice; W.P. Yang; P. Marcus: "XPS and STM Investigation of the Passive Film Formed on Cr(110) Single-Crystal Surfaces" J. Electrochem. Soc. 141 (1994) S. 3016-3027
- [McB72] C.L. McBee; J. Kruger: "Nature of Passive Films on Iron-Chromium Alloys" Electrochim. Acta 17 (1972) S. 1337-1341
- [McI78] N.S. McIntyre; D.G. Zetaruk; D. Owen: "XPS Study of the Initial Growth of Oxide Films on Inconel 600 Alloy" Surf. Sci. 2 (1978) S. 55-73
- [McI79] N.S. McIntyre; D.G. Zetaruk; D. Owen: "X-Ray Photoelectron Studies of the Aqueous Oxidation of Inconel-600 Alloy" J. Electrochem. Soc. 126 (1979) S. 750-760
- [Mel92] C.A. Melendres; M. Pankuch; Y.S. Li; R.L. Knight: "Surface Enhanced Raman Spectroelectrochemical Studies of the Corrosion Films on Iron and Chromium in Aqueous Solution Environments" Electrochim. Acta 37 (1992) S. 2747-2754
- [Mel96] C.A. Melendres: "'In-Situ' Laser Raman and Infrared Spectroscopic Studies of Anodic Corrosion Films on Metals" in: Jones, R.H.; Baer, D.R.: New Techniques for Characterizing Corrosion and Stress Corrosion Cracking; The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA (1996) S. 33-51
- [Mes74] R.E. Mesmer; C.F. Jr. Baes: "Phosphoric Acid Dissociation Equilibria in Aqueous Solutions to 300 °C" J. Solution Chem. 3 (1974) S. 307-322
- [Mes78] R.E. Mesmer; D.L. Herting: "Thermodynamics of Ionization of D₂O and D₂PO₄⁻" J. Solution Chem. 7 (1978) S. 901-913
- [Mes88] R.E. Mesmer; W.L. Marshall; D.A. Palmer; J.M. Simonson; H.F. Holmes: "Thermodynamics of Aqueous Association and Ionization Reactions at High Temperatures and Pressures" J. Solution Chem. 17 (1988) S. 699-718
- [Mil82] C. Milton: "Dwornikite, (Ni,Fe)SO₄H₂O, a Member of the Kiserite Group from Minasragra, Peru" Miner. Mag. 46 (1982) S. 351-355
- [Mir98] R.A. Mirzoev; M.I. Styrov; N.I. Stepanova: "Dissolution Rate of the Anodic Oxide as a Function of Its Surface Curvature" Russ. J. Electrochem. 34 (1998) S. 155-159
- [Mis95] V.S. Mishra; V.V. Mahajani; J.B. Joshi: "Wet Air Oxidation" Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) S. 2-48
- [Mit94] D.B. Mitton; J.C. Orzalli; R.M. Latanision: "Corrosion Phenomena Associated with SCWO Systems", in: G. Brunner; M. Perrut: Proceedings of the 3rd. International Symposium on Supercritical Fluids Strasbourg, Frankreich; Vol. 3 (1994) S. 43-48

- [Mit95] D.B. Mitton; J.C. Orzalli; R.M. Latanision: "Corrosion in Supercritical Water Oxidation Systems", in: 12th ICPWS: Physical Chemistry of Aqueous Systems - Meeting the Needs of Industry, Begell House, NY, USA (1995) S. 638-643
- [Mit96] D.B. Mitton; P.A. Marrone; R.M. Latanision: "Interpretation of the Rationale for Feed Modification in SCWO Systems" J. Electrochem. Soc. 143 (1996) S. L59-L61
- [Mit97] D.B. Mitton; S.H. Zhang; K.E. Hautanen; J.A. Cline; E.H. Han; R.M. Latanision: "Evaluating Stress Corrosion and Corrosion Aspects in Supercritical Water Oxidation Systems for the Destruction of Hazardous Waste", CORROSION 97, NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA, Paper No. 203 (1997) 6 S.
- [Mit98] D.B. Mitton; S.H. Zhang; M.S. Quintana; J.A. Cline; N. Caputy; P.A. Marrone; R.M. Latanision: "Corrosion Mitigation in SCWO Systems for Hazardous Waste Disposal" CORROSION 98; NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA, Paper No. 414 (1998) 15 S.
- [Miy88] A. Miyasaka; K. Denpo; H. Ogawa: "Environmental Aspects of SCC of High Alloys in Sour Environments", CORROSION 88, NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA, Paper No. 70 (1988) 15 S.
- [Mod78] M. Modell; R.C. Reid; S.I. Amin: "Gasification Process" US-Patent 4,113,446 (1978)
- [Mod82] M. Modell: "Processing Methods for the Oxidation of Organics in Supercritical Water" US Patent 4,338,199, (1982)
- [Mod85] M. Modell: "Processing Methods for the Oxidation of Organics in Supercritical Water" US-Patent 4,543,190 (1985)
- [Mof92] T.P. Moffat; R.M. Latanision: "An Electrochemical and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Passive State of Chromium" J. Electrochem. Soc. 139 (1992) S. 1869-1879
- [Mof94] T.P. Moffat; F.-R.F. Fan; S.-L. Yau; A.J. Bard: "Passivity and Activation of Chromium", in: F. Mansfeld: Proceedings of the H.H. Uhlig Memorial Symposium, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, USA, 94-26 (1994) S. 76-87
- [Mon11] P. Monnartz: "Beitrag zum Studium der Eisenchromlegierungen unter besonderer Berücksichtigung der Säurebeständigkeit" Metallurgie 8 (1911) S. 161-176; 193-201
- [Mor51] G.W. Morey; J.M. Hesselgesser: "The Solubility of Quartz and Some Other Substances in Superheated Steam at High Pressures" Tran. Am. Soc. Mech. Eng. (1951) S. 865-875
- [Mor57] G.W. Morey: "The Solubility of Solids in Gases" Econ. Geol. 62 (1957) S. 225-251
- [Mor73] F.M.J. Morin; K.T. Aust: "Corrosion of Type 303 Stainless Steel in a Highly Oxidizing Environment" Can. Met. Quart. 12 (1973) S. 131-136
- [Mul88] S.J. Mulford; D. Tromans: "Crevice Corrosion of Nickel-Based Alloys in Neutral Chloride and Thiosulfate Solutions" Corros. Sci. 44 (1988) S. 891-900
- [Mur80] R.C. Murray; J.W. Cobble: "Chemical Equilibria in Aqueous Systems at High Temperature" Proc. Int. Water Conf. 41; Pittsburgh, Pa, USA (1980) S. 295-310
- [Mur83] R.C. Jr. Murray; D. Cubicciotti: "Thermodynamics of Aqueous Sulfur Species to 300 °C and Potential - pH Diagrams" J. Electrochem. Soc. 130 (1983) S. 866-869
- [NAC69] Anonymus: "Laboratory Corrosion Testing of Metals for the Process Industries" NACE Standard TM-01-69; NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA (1969) 10 S.
- [Nas85] N. Nassif: "Influence of Impurities in Phosphoric Acid on the Corrosion Resistance of Some Commercially Produced Alloys" Surf. Technol. 26 (1985) S. 189-198
- [Nel79] J.A., Van Kirk, Nelson: "Stress Corrosion Cracking Evaluation of Alloys in the Accelerated Wet Ox Environment" CORROSION 79; NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA, Paper 43 (1979) 28 S.
- [New95] R.C. Newman: "Stress-Corrosion Cracking Mechanisms" in: Marcus, P.; Oudar, J.: Corrosion Mechanisms in Theorie and Practice; Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong (1995) S. 311-372

- [Niu96] Y. Niu; F. Gesmundo; F. Viani: "The Corrosion of Pure Niobium in Oxidizing, Sulfidizing, and Oxidizing-Sulfidizing Gas Mixtures at 600-800 °C" *Oxidat. Met.* **46** (1996) S. 287-297
- [Nor91] K. Norring; K. Stiller; J.O. Nilsson: "Grain Boundary Microstructure Chemistry, and IGSCC in Alloy 600 and Alloy 690" *Proc. 5th Int. Symp. Environmental Degredation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, Monterrey, CA, USA (1991) S. 482-487
- [Noy07] A.A. Noyes: "The Electrical Conductivity of Aqueous Solutions", in: A.A. Noyes; W.D. Coolidge; A.C. Melcher; H.C. Cooper; Y. Kato; R.B. Sosman; G.W. Eastman; C.W. Kanolt; W. Böttger: *Series of Experimental Investigations*, The Carnegie Institution of Washington, Washington D.C.; USA (1907), S. 239-281
- [Oan66] S. Oana; H. Ishikawa: "Sulfur Isotopic Fractionation between Sulfur and Sulfuric Acid in the Hydrothermal Solution of Sulfur Dioxide" *Geochem. J.* **1** (1966) S. 45-50
- [Ob195] L.J. Oblonsky; T.M. Devine: "Surface Enhanced Raman Spectra from the Films Formed on Nickel in the Passive and Transpassive Regions" *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) S. 3677-3682
- [Oco66] B.H.O. O'Connor; D.H. Dale: "A Neutron Diffraction Analysis of the Crystal Structure of Tetragonal Nickel Sulphate Hexadeuterate" *Acta Cryst.* **21** (1966) S. 705-709
- [Oel88] E.H. Oelkers; H.C. Helgeson: "Calculation of the Thermodynamic and Transport Properties of Aqueous Species at High Pressures and Temperatures: Dissociation Constants for Supercritical Alkali Metal Halides at Temperatures from 400 to 800 °C and Pressures from 500 to 4000 bar" *J. Phys. Chem.* **92** (1988) S. 1631-1639
- [Oel93] E.H. Oelkers; H.C. Helgeson: "Multiple Ion Association in Supercritical Aqueous Solutions of Single Electrolytes" *Science* **261** (1993) S. 888-891
- [Oha85] K. Ohashi; T. Hirai: "Potential Oscillations and Dissolution of Nickel Electrodes in Transpassive Region" *New Mater. New Proces.* **3** (1985) S. 173-177
- [Oht77] T. Ohtsuka; K.E. Heusler: "Investigation of the Passivating Film on Nickel in Sulfuric Acid Solution by Reflectivity Measurements" in: Frankenthal, R.P., Kruger, J. (Hrsg.): *Passivity of Metals*; Proc. 4. Int. Symposium on Passivity, Warrenton, VA, USA (1977) S. 270-272
- [Oht79] T. Ohtsuka; K.E. Heusler: "Potential-Dependent Properties of the Passivating Film on Nickel in Sulphuric Acid Solution from Multiple-Angle-of-Incidence Reflectivity Measurements" *J. Electroanal. Chem.* **102** (1979) S. 175-187c
- [Oka73] G. Okamoto: "Passive Film of 18-8 Stainless Steel Structure and its Function" *Corros. Sci.* **13** (1973) S. 471-489
- [Oka78] H. Okada; S. Abe; M. Kojima; Y. Hosoi: "Improvement of IGSCC Resistance of Austenitic Stainless Steels in High Temperature Water" *Int. Congress on Metallic Corrosion 7*, Rio de Janeiro, Brasilien (1978) S. 887-901
- [Oku74] M. Okuyama; S. Haruyama: "Passive Film Formed on Nickel in a Neutral Solution" *Corros. Sci.* **14** (1974) S. 1-14
- [Oku85] M. Okuyama; M. Kawakami; K. Ito: "Anodic Dissolution of Chromium in Acidic Sulphate Solutions" *Electrochim. Acta* **30** (1985) S. 757-765
- [Oku95] M. Okuyama; S. Kambe; D.L. Piron: "A Proposed Mechanism on Ni²⁺ Dissolution during Growth of Passive Films on Nickel in a Neutral Solution" *Mater. Sci. Forum* **192-194** (1995) S. 489-496
- [Old87] J.W. Oldfield: "Test Techniques for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Nickel-Base Alloys in Chloride-Containing Environments" *Int. Mater. Rev.* **32** (1987) S. 153-170
- [Olm96] A.M. Olmedo; M. Villegas; M.G. Alvarez: "Corrosion Behaviour of Alloy 800 in High Temperature Aqueous Solutions: Electrochemical Studies" *J. Nucl. Mater.* **229** (1996) S. 102-114
- [Ord77] J.L. Ord: "An Ellipsometric View of Passivity" in: Frankenthal, R.P., Kruger, J. (Hrsg.): *Passivity of Metals*; Proc. 4. Int. Symposium on Passivity, Warrenton, VA, USA (1977) S. 273-284

- [Osc88a] J.L. Oscarson; S.E. Gillespie; J.J. Christensen; R.M. Izatt; P.R. Brown: "Thermodynamic Quantities for the Interaction of H^+ and Na^+ with $C_2H_3O_2^-$ and Cl^- in Aqueous Solution from 275 to 320 °C" J. Solution Chem. 17 (1988) S. 865-885
- [Osc88b] J.L. Oscarson; R.M. Izatt; P.R. Brown; Z. Pawlak; S.E. Gillespie; J.J. Christensen: "Thermodynamic Quantities for the Interaction of SO_4^{2-} with H^+ and Na^+ in Aqueous Solution from 150 to 320 °C" J. Solution Chem. 17 (1988) S. 841-863
- [Osc92] J.L. Oscarson; S.E. Gillespie; R.M. Izatt; X. Chen; C. Pando: "Thermodynamic Quantities for the Ionization of Nitric Acid in Aqueous Solution from 250 to 319 °C" J. Solution Chem. 21 (1992) S. 789-801
- [Oso66] K. Osozawa; K. Bohnenkamp; H.J. Engell: "Potentiostatic Study on the Intergranular Corrosion of an Austenitic Chromium-Nickel Stainless Steel" Corros. Sci. 6 (1966) S. 421-433
- [Ots91] N. Otsuka; H. Fujikawa: "Scaling of Austenitic Stainless Steels and Nickel Base Alloys in High-Temperature Steam at 973 K" Corrosion 47 (1991) S. 240-248
- [Pag88] R.A. Page; A. McMinn; S.J. Hudak Jr.: "Characterization of Crack Tip Electrochemistry Using a Simulated Crack" Corrosion 44 (1988) S. 622-631
- [Pai80] W. Paik; Z. Szklarska-Smialowska: "Reflectance and Ellipsometric Study of Anodic Passive Films Formed on Nickel in Sodium Hydroxide Solution" Surf. Sci. 96 (1980) S. 401-412
- [Pan75] A.J. Panson; G. Economy; C.T. Liu; T.S. Bulischeck; W.T. Lindsay Jr.: "Sodium Phosphate Solubility and Phase Relations Basis for Invariant Point Chemistry Control" J. Electrochem. Soc. 122 (1975) S. 915-918
- [Par85a] J.R. Park; Z. Szklarska-Smialowska: "Pitting Corrosion of Inconel 600 in Aqueous Chloride Solutions at 60 to 280 °C" Proc. 2nd Int. Symp. Environmental Degredation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Monterey, CA, USA (1985) S. 456-463
- [Par85b] J.R. Park; Z. Szklarska-Smialowska: "Pitting Corrosion of Inconel 600 in High-Temperature Water Containing $CuCl_2$ " Corrosion 41 (1985) S. 665-675
- [Pea63] D. Pearson; C.S. Copeland; S.W. Benson: "The Electrical Conductance of Aqueous Hydrochloric Acid in the Range 300 to 388°" J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) S. 1047-1049
- [Pea67] W.L. Pearl; E.G. Brush; G.G. Gaul; S. Leistikow: "General Corrosion of Inconel Alloy 625 in Simulated Superheat Reactor Environment" Nucl. Appl. 3 (1967) S. 418-432
- [Per81] A.R. Perrin; K.T. Aust: "Intergranular Corrosion of High Purity Austenitic Stainless Steel Containing Silicon Additions" Mater. Sci. Eng. 51 (1981) S. 165-174
- [Pes77] N. Pessall; A.B. Dunlap; D.W. Feldman: "The Corrosion Resistance of Inconel Alloy 600 in High Temperature Phosphate Solutions" Corrosion 33 (1977) S. 130-144
- [Pet68] M.C. Petit: "Etude de la Transpassivité du Nickel en Milieu Sulfurique" Electrochim. Acta 13 (1968) S. 557-569
- [Pic65] A.E. Pickett; W.L. Pearl; M.C. Rowland: "Development of Test to Simulate Intergranular Cracking of Nonsensitized Stainless Steel in Water Reactor Environments" Nucl. Appl. 1 (1965) S. 453-461
- [Pis60] C.W.F.T. Pistorius: "Lattice Constants of $FeSO_4 \cdot H_2O$ (Artificial Szomolnokite) and $NiSO_4 \cdot H_2O$ " Bull. Soc. Chim. Belg. 69 (1960) S. 570-574
- [Pis62] C.W.F.T. Pistorius: "Thermal Decomposition of the Hydroxides of Cobalt and Nickel to 100 Kilobars" Z. Phys. Chem. N.F. 34 (1962) S. 287-294
- [Pis92] P.C. Pistorius; G.T. Burstein: "Stable Pitting Corrosion of Stainless Steel and the Transition to Stability" Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 341 (1992) S. 531-559
- [Pit82] K.S. Pitzer; J.S. Murdzek: "Thermodynamics of Aqueous Sodium Sulfate" J. Solution Chem. 11 (1982) S. 409-413

- [Pli69] W.J. Plieth; K.J. Vetter: "Über die transpassive Auflösung des Chroms als Chromat" Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73 (1969) S. 1077-1084
- [Pon87] L. Ponto; M. Datta; D. Landolt: "Electropolishing of Iron-Chromium Alloys in Phosphoric Acid - Sulphuric Acid Electrolytes" Surf. Coat. Technol. 30 (1987) S. 265-276
- [Pos67] J. Postlethwaite: "Breakdown of Passivity of Nickel in Alkaline Chloride Solutions at 25-275 °C" Electrochim. Acta 12 (1967) S. 333-346
- [Pos88] J. Postlethwaite; R.J. Scoular; M.H. Dobbin: "Localized Corrosion of Molybdenum-Bearing Nickel Alloys in Chloride Solutions" Corrosion 44 (1988) S. 199-203
- [Pou71] M. Pourbaix: "The Electrochemical Basis for Localized Corrosion" in: Brown, B.F.: Localized Corrosion, Proc. Int. Conf. Williamsburg, Va., Int. Corrosion Conference Series 3, NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA (1971) S. 12-33
- [Pow82a] C.A. Powell: "The Use of Nickel Base Alloys in the Chemical and Process Industries", The Institution of Mechanical Engineers: Materials for the Process Industries, London, UK (1982) S. 35-43
- [Pow82b] C.A. Powell; R.V. Davis: "Inconel Alloy 625 - Weld Overlaying for Corrosion Resistance", Proceedings of the UK National Corrosion Conference, London, UK (1982) S. 71-75
- [Poz66] A.A. Pozdeeva; E.I. Antonovskaya; Sukhotin; A.M.: "Passivity of Molybdenum" Corros. Sci. 6 (1966) S. 149-158
- [Pra52] H.A. Pray; C.E. Schweickert; B.H. Minnich: "Solubility of Hydrogen, Oxygen, Nitrogen, and Helium in Water at Elevated Temperatures" Ind. Eng. Chem. 44 (1952) S. 1146
- [Pro97] P.I. Proesmans; L. Luan; S.J. Buelow: "Hydrothermal Oxidation of Organic Wastes Using Ammonium Nitrate" Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) S. 1559-1566
- [Qui65] A.S. Quist; W.L. Marshall; H.R. Jolley: "Electrical Conductances of Aqueous Solutions at High Temperatures and Pressure. II. The Conductances and Ionizations Constants of Sulfuric Acid - Water Solutions from 0 to 800° and at Pressures up to 4000 Bars" J. Phys. Chem. 69 (1965) S. 2726-2735
- [Qui66] A.S. Quist; W.L. Marshall: "Electrical Conductances of Aqueous Solutions at High Temperatures and Pressures. III. The Conductances of Potassium Bisulfate Solutions from 0 to 700° and at Pressures up to 4000 Bars" J. Phys. Chem. 70 (1966) S. 3714-3725
- [Rab85] A. Rabenau: "Die Rolle der Hydrothermalsynthese in der präparativen Chemie" Angew. Chem. 97 (1985) S. 1017-1032
- [Rad82] P. Radhakrishnamurty; P. Adaikkalam: "pH-Potential Diagrams at Elevated Temperatures for the Chromium / Water System" Corros. Sci. 22 (1982) S. 753-773
- [Raf83] R.P. Rafalsky; L.S. Medvedeva; V.A. Alexeev: "Interaction of Sulfur and Water under High Temperatures" Geokhimiya 5 (1983) S. 665-676
- [Ram85] N. Ramasubramanian; N. Preocanin; R.D. Davidson: "Analysis of Passive Films on Stainless Steel by Cyclic Voltammetry and Auger Spectroscopy" J. Electrochem. Soc. 132 (1985) S. 793-798
- [Rap93] R.A. Rapp: "Fundamental Aspects of High-Temperature Corrosion" J. Physique IV 3 (1993) S. 1-15
- [Rav64] M.I. Ravich; F.E. Borovaya: "Phase Equilibria in the Sodium Sulphate - Water System at High Temperatures and Pressures" Russ. J. Inorg. Chem. 9 (1964) S. 520-532
- [Rea80] S.G. Real; J.R. Vilche; A.J. Arvia: "The Characteristics of the Potentiodynamic Potential/Current Profiles Obtained with the Ni/0.5 N H₂SO₄ Interface. A Contribution to the Mechanism of the Electrode Process" Corros. Sci. 20 (1980) S. 563-586
- [Rea88] A.J. Read: "The First Ionization Constant from 25 to 200 °C and 2000 bar for Orthophosphoric Acid" J. Solution Chem. 17 (1988) S. 213-224
- [Reb93] R.B. Rebak; Z. Xia; Z. Szklarska-Smialowska: "Effects of Carbides on Susceptibility of Alloy 600 to Stress Corrosion Cracking in High-Temperature Water" Corrosion 49 (1993) S. 867-876
- [Reb96] R.B. Rebak; Z. Szklarska-Smialowska: "The Mechanism of Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Temperature Water" Corros. Sci. 38 (1996) S. 971-988

- [Rev77] A.G. Revesz; J. Kruger: "The Role of Noncrystalline Films in Passivation and Breakdown of Passivation" in: Frankenthal, R.P., Kruger, J. (Hrsg.): Passivity of Metals; Proc. 4. Int. Symposium on Passivity, Warrenton, VA, USA (1977) S. 137-155
- [Rey70] M.B. Reynolds; W.L. Jr. Clarke: "Measurement and Control of Dissolved O₂ Content of Water at Elevated Temperatures and Pressures" Corros. Sci. 10 (1970) S. 883-884
- [Ric81] D.T. Rickard, F. Wickman: "Chemistry and Geochemistry of Solutions at High Temperatures and Pressures", Pergamon Press, Oxford, UK (1981)
- [Ric94] S.F. Rice; R.R. Steeper; C.A. LaJeunesse: "Destruction of Representative Navy Wastes Using Supercritical Water Oxidation", Final Report, Sandia National Laboratories, Livermore, CA, USA (1994) 35 S.
- [Rob89] J. Robertson: "The Mechanism of High Temperature Aqueous Corrosion of Steel" Corros. Sci. 29 (1989) S. 1275-1291
- [Rob91] J. Robertson: "The Mechanism of High Temperature Aqueous Corrosion of Stainless Steels" Corros. Sci. 32 (1991) S. 443-465
- [Rob96] A.G. Robertson: "Corrosion Evaluation of Selected Materials under Acidic Hydrothermal Oxidation Conditions" Master Thesis, University of Texas in Austin, Austin, TX, USA (1996) 148 S.
- [Roc84] M.B. Rockel; M. Renner: "Pitting, Crevice and Stress Corrosion Resistance of High Chromium and Molybdenum Alloy Stainless Steels" Wekst. Korros. 35 (1984) S. 537-542
- [Ron97] G. Rondelli; B. Vincentini; E. Sivieri: "Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels in High Temperature Caustic Solutions" Corros. Sci. 39 (1997) S. 1037-1049
- [Ros97] D.S. Ross; I. Jayaweera; D.C. Bomberger: "Method for Hot and Supercritical Water Oxidation of Material Using Specific Reactants" WO-Patent 97/34660 (1997) 47 S.
- [Rua87] J.R. Ruaya; T.M. Seward: "The Ion-Pair Constant and Other Thermodynamic Properties of HCl up to 350 °C" Geochim. Cosmochim. Acta 51 (1987) S. 121-130
- [Rue81] E. Ruedl; F. Coen-Porisini; T. Sasaki; C. De Asmundis: "High Temperature Behaviour of the Alloy Hastelloy B in a Hydrogen Chloride / Water Vapour Atmosphere" J. Nucl. Mater. 101 (1981) S. 135-146
- [Ryz87] B.N. Ryzhenko; O.V. Bryzgalin: "Dissoziation of Acids under Hydrothermal Conditions" Geochem. Int. 24(1) (1987) S. 137-142
- [Sak97] T. Sako; T. Sugeta; K. Otake; M. Sato; M. Tsugumi; T. Hiaki; M. Hongo: "Decomposition of Dioxins in Fly Ash with Supercritical Water Oxidation" J. Chem. Eng. Japan 30 (1997) S. 744-747
- [Sal91] B. Sala; P. Combrade; R. Erre; R. Benoit; M. Le Calvar: "Chemistry of Sulfur in High Temperature Water - Reduction of Sulfates" Proc. 5th Int. Symp. Environmental Degregation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Monterrey, CA, USA (1991) S. 502-510
- [Sap81] R.S. Sapiieszko; E. Matijevic: "Hydrothermal Formation of (Hydrous) Oxides on Metal Surfaces" Corrosion 37 (1981) S. 152-161
- [Sat63] N. Sato; G. Okamoto: "Anodic Passivation of Nickel in Sulfuric Acid Solution" J. Electrochem. Soc. 110 (1963) S. 605-614
- [Sat64] N. Sato; G. Okamoto: "Kinetics of the Anodic Dissolution of Nickel in Sulfuric Acid Solutions" J. Electrochem. Soc. 111 (1964) S. 897-903
- [Sat74] N. Sato; K. Kudo: "An Ellipsometric Study of Anodic Passivation of Nickel in Borate Buffer Solution" Electrochim. Acta 19 (1974) S. 461-470
- [Sat77] N. Sato: "The Passivity of Metals and Passivating Films" in: Frankenthal, R.P., Kruger, J. (Hrsg.): Passivity of Metals; Proc. 4. Int. Symposium on Passivity, Warrenton, VA, USA (1977) S. 29-58
- [Sat81] N. Sato: "Passivity Breakdown and Pitting" Metallic Corrosion - Proc. 8th Int. Cong. Met. Corros.; Mainz, Deutschland (1981) S. 2053-2064

- [Sat82a] N. Sato: "The Stability of Pitting Dissolution of Metals in Aqueous Solution" J. Electrochem. Soc. 129 (1982) S. 260-264
- [Sat82b] N. Sato: "Anodic Breakdown of Passive Films on Metals" J. Electrochem. Soc. 129 (1982) S. 255-260
- [Sat89] N. Sato: "Toward a More Fundamental Understanding of Corrosion Processes" Corrosion 45 (1989) S. 354-368
- [Sat90] N. Sato: "An Overview on the Passivity of Metals" Corros. Sci. 31 (1990) S. 1-19
- [Sat95] N. Sato: "The Stability of Localized Corrosion" Corros. Sci. 37 (1995) S. 1947-1967
- [Sat96] N. Sato: "Potential-Dimension Diagrams of Pitting and Crevice Corrosion of Metals" Corros. Eng. 45 (1996) S. 795-809
- [Sav95] P.E. Savage; S. Gopalan; T.I. Mizan; C.J. Martino; E.E. Brock: "Reactions at Supercritical Conditions: Applications and Fundamentals" AIChE J. 41 (1995) S. 1723-1778
- [Sca76] R.C. Scarberry; S.C. Pearman; J.R. Crum: "Precipitation Reactions in Inconel Alloy 600 and Their Effect on Corrosion Behavior" Corrosion 32 (1976) S. 401-406
- [Sch1836] C.F. Schönbein: "Ueber das Verhalten des Zinns und des Eisens gegen die Salpetersäure" Pogg. Ann. (Ann. Phys. Chem.) 37 (1836) S. 390-399
- [Sch66] H. Schäfer; R. Gruehn; F. Schulte: "Die Modifikationen des Niobpentoxids" Angew. Chem. 78 (1966) S. 28-41
- [Sch93] M. Schütze: "Mechanical Aspects of High-Temperature Oxidation" Corros. Sci. 35 (1993) S. 955-963
- [Sch96] P. Schmuki; S. Virtanen; A.J. Davenport; C.M. Vitus: "Transpassive Dissolution of Cr and Sputter-Deposited Cr Oxides Studied by In Situ X-Ray Near-Edge Spectroscopy" J. Electrochem. Soc. 143 (1996) S. 3997-4005
- [Sch97a] M. Schacht; N. Boukis; E. Dinjus; K. Ebert; R. Janssen; F. Meschke; N. Claussen: "Corrosion of Zirconia Ceramics in Acidic Solutions at High Pressures and Temperatures" Key Eng. Mater. 132-136 (1997) S. 1677-1682
- [Sch97b] M. Schacht; N. Boukis; N. Claussen; E. Dinjus; K. Ebert; R. Janssen; F. Meschke: "Reactor for Investigations of the Corrosion of Ceramics in HCl Containing SCWO Environments and First Experimental Results" Proc. 4th Int. Symp. Supercritical Fluids; May 11-14, 1997 (1997) S. 147-150
- [Sch98] M. Schacht: "Das Korrosionsverhalten von Werkstoffen auf Aluminiumoxid- und Zirkondioxid-Basis in wäßrigen Lösungen unter hydrothermalen Bedingungen", FZKA 6112, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, Deutschland (1998) 125 S.
- [Sed73] A.J. Sedricks: "Stress-Corrosion Cracking of Stainless Steels and Nickel Alloys" J. Inst. Met. 101 (1973) S. 225-232
- [Sew81a] T.M. Seward: "Metal Complex Formation in Aqueous Solutions at Elevated Temperatures and Pressures", in: D.T. Rickard; F. Wickman: Chemistry and Geochemistry of Solutions at High Temperatures and Pressures Pergamon Press, Oxford, UK (1981) S. 113-132
- [Sew81b] T.M. Seward; E.U. Franck: "The System Hydrogen - Water up to 440 °C and 2500 bar Pressure" Ber. Bunsenges. Physikal. Chem. 85 (1981) S. 2-7
- [Sha54] M.W. Shafer; R. Roy: "Verbindungsbildung und Phasengleichgewicht in den Systemen $Cr_2O_3 - H_2O$, $Sc_2O_3 - H_2O$ und $Tl_2O_3 - H_2O$ " Z. Anorg. Allgem. Chem. 276 (1954) S. 275-288
- [Sha91a] R.W. Shaw; T.B. Brill; A.A. Clifford; C.A. Eckert; E.U. Franck: "Supercritical Water - A Medium for Chemistry" Chem. Eng. New. 69 (51) (1991) S. 26-39
- [Sha91b] A. Shanableh; E.F. Gloyna: "Supercritical Water Oxidation - Wastewaters and Sludges" Wat. Sci. Tech. 23 (1991) S. 389-398
- [Sha98] R.W. Shaw: "Destruction of Toxic Organic Materials Using Supercritical Water" NATO Advanced Study Institute on Supercritical Fluids – Fundamentals and Applications, Kemer, Türkei (1998) 5 S.
- [Shi85] T. Shibata; S. Fujimoto: "Breakdown of Passivity on Pure Nickel by Sulfate Ion in High Temperature Aqueous Solution" Corrosion 41 (1985) S. 177-179

- [Shi90] T. Shibata; S. Fujimoto: "Breakdown of Passive Film on Ni-Cr Alloys in High-Temperature High-Pressure Water Containing Sulfate Ions" *Corrosion* **46** (1990) S. 793-798
- [Shi96] T. Shibata: "Statistical and Stochastic Approaches to Localized Corrosion" *Corrosion* **52** (1996) S. 813-830
- [Shl85] M.N. Shlepakov; A.M. Sukhotin; Y.P. Kostikov; E.G. Kuz'mina: "The Passivity of Chromium. Oxide-Film Composition in the Passive and Transpassive Region" *Soviet Electrochem.* **21** (1985) S. 1366-1371
- [Sho97] E.L. Shock; D.C. Sassani; M. Willis; D.A. Sverjensky: "Inorganic Species in Geologic Fluids: Correlations Among Standard Molal Thermodynamic Properties of Aqueous Ions and Hydroxide Complexes" *Geochim. Cosmochim. Acta* **61** (1997) S. 907-950
- [Sim93] J.M. Simonson; D.A. Palmer: "Liquid-Vapor Partitioning of HCl (aq) to 350 °C" *Geochim. Cosmochim. Acta* **57** (1993) S. 1-7
- [Sin95] V.B. Singh; U. Arvind: "Active, Passive and Transpassive Dissolution of a Nickel Base Super Alloy in Concentrated Acid Mixture Solution" *Werkst. Korros.* **46** (1995) S. 590-594
- [Smi79] S. Smialowska; C.Y. Chao; H.E. Chaung; R.W. Staehle: "Effect of Sulfur Segregation on Intergranular Corrosion of Nickel in Dilute Sulfuric Acid Solutions" *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979) S. 2038-2041
- [Smi92] G.D. Smith; W.G. Lipscomb: "Field and Laboratory Performance of Alloys 825 and 625 in Waste Incineration Environments", in: G.Y. Lai; G. Sorell: *Materials Performance in Waste Incineration Systems*, NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA (1992) 15 S.
- [Smi97] R.L. Smith Jr.; P. Atmaji; Y. Hakuta; M. Kawaguchi; T. Adschiri; K. Arai: "Recovery of Metals from Simulated High-Level Liquid Waste with Hydrothermal Crystallization" *J. Supercritical Fluids* **11** (1997) S. 103-114
- [Sri92] N. Sridhar; G. Cragolino: "Stress-Corrosion Cracking of Nickel-Base Alloys" in: Jones, R.H.: *Stress-Corrosion Cracking*, ASM International, Materials Park, OH, USA (1992) S. 131-179
- [Sri97] N. Sridhar; D.S. Dunn: "In Situ Study of Salt Film Stability in Simulated Pits of Nickel by Raman and Electrochemical Impedance Spectroscopies" *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) S. 4243-4253
- [Sta92] B.R. Staples; G.R. Holcomb; S.D. Cramer: "Calculation of pH for High-Temperature Sulfate Solutions at High Ionic Strengths" *Corrosion* **48** (1992) S. 35-41
- [Ste84] B. Stellwag; W. Beyer; N. Wieling: "Influence of SG Water Treatment, Temperature, Cl⁻ and O₂ Content on the Pitting Performance of Alloy 800" *Proc. Int. Symp. on Environ. Degradat. Mater. in Nucl. Power Sys.*, Myrtle Beach, SC, USA; NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA (1984) S. 947-965
- [Ste85] C.E. Stevens; R.W. Ross Jr.: "Production, Fabrication, and Performance of Alloy 625 Clad Steel for Aggressive Corrosive Environments", in: R.D. Sisson: *Coatings and Bimetals for Aggressive Environments*, ASM, Metals Park, OH, USA (1985) S. 1-11
- [Ste86] B. Stellwag; W. Beyer; N. Wieling: "Electrode Potential Monitoring in Hot Water Systems - A Method to Identify Critical Corrosion Conditions" *Dechema-Monographs* **101** (1986) S. 17-26
- [Ste93a] U. Steinsmo; H.S. Isaacs: "Dissolution and Repassivation Kinetics of Fe-Cr Alloys in Pit Solutions" *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) S. 643-653
- [Ste93b] U. Steinsmo; H.S. Isaacs: "The Dissolution and Repassivation Kinetics of Fe-Cr-Alloys in Pit Solutions" *Corros. Sci.* **35** (1993) S. 83-88
- [Ste97] B. Stellwag: "Pitting Resistance of Alloy 800 as a Function of Temperature and Prefilming in High-Temperature Water" *Corrosion* **53** (1997) S. 120-128
- [Sto95] J. Stolarz: "Influence of Silicon, Carbon and Phosphorus on Intergranular Corrosion of High Purity Austenitic Stainless Steels under Transpassive Conditions" *J. de Physique IV* **5** (1995) S. C7/423-C7/428
- [Str84] H.H. Strehblow: "Breakdown of Passivity and Localized Corrosion: Theoretical Concepts and Fundamental Experimental Results" *Werkst. Korros.* **35** (1984) S. 437-448

- [Str88] H.H. Strehblow: "Combined Surface Analytical and Electrochemical Studies for Corrosion Research" Surf. Interface Anal. 12 (1988) S. 363-379
- [Str95] H.H. Strehblow: "Mechanisms of Pitting Corrosion" in: Marcus, P.; Oudar, J.: Corrosion Mechanisms in Theory and Practice; Marcel Dekker Inc. New York, Basel, Honkong (1995) S. 201-237
- [Stu97] C.P. Sturrock; W.F. Bogaerts: "Empirical Learning Investigations of the Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in High-Temperature Aqueous Environments" Corrosion 53 (1997) S. 333-343
- [Sug65] K. Sugimoto; T. Maekawa; M. Kagawa: "Effects of Chloride Ion and Dissolved Oxygen on Stress Corrosion Cracking of Austenite Stainless Steels in High Temperature Water" Boshoku Gijitsu (Corros. Eng., Tokyo) 14 (1965) S. 155-158
- [Sug76] K. Sugimoto; Y. Sawada: "The Role of Alloyed Molybdenum in Austenitic Stainless Steels in the Inhibition of Pitting in Neutral Halide Solutions" Corrosion 32 (1976)
- [Sug80] K. Sugimoto; S. Matsuda: "Passive and Transpassive Films on Fe-Cr Alloys in Acid and Neutral Solutions" Mater. Sci. Eng. 42 (1980) S. 181-189
- [Sun90] C. Sunseri; S. Piazza; F. Di Quarto: "Photocurrent Spectroscopic Investigations of Passive Films on Chromium" J. Electrochem. Soc. 137 (1990) S. 2411-2417
- [Sun95] C. Sunseri; S. Piazza; F. Di Quarto: "A Photoelectrochemical Study of Passivating Layers on Nickel" Mater. Sci. Forum 185-188 (1995) S. 435-446
- [Sut97] T. Suter; H. Böhni: "A New Microelectrochemical Method to Study Pit Initiation on Stainless Steels" Electrochim. Acta 42 (1997) S. 3275-3280
- [Suz97] A. Suzuki; T. Oe; N. Anjo; H. Suzugaki; T. Nakamura: "Commercialization of Supercritical Water Oxidation - Destruction of Trichlorethylene, Dimethyl Sulfoxide and Isopropyl Alcohol with Pilot-Scale Process" Proc. 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan (1997) S. 895-900
- [Sve97] D.A. Sverjensky; E.L. Shock; H.C. Helgeson: "Prediction of the Thermodynamic Properties of Aqueous Metal Complexes to 1000 °C and 5 kb" Geochim. Cosmochim. Acta 61 (1997) S. 1359-1412
- [Swa57] H.E. Swanson; N.T. Gilfrich; M.I. Cook, M.I.: "Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns" National Bureau of Standards Circular 539; Vol. 7, US Government Printing Office, Washington, DC, USA (1957) 70 S.
- [Swa71] T.W. Swaddle; J.H. Lipton; G. Guastalla: "The Aqueous Chemistry of Chromium(III) above 100 °C: Hydrothermal Synthesis of Chromium Spinels" Can. J. Chem. 49 (1971) S. 2433-2441
- [Swa78] T.W. Swaddle; T.C.T. Wong: "Hydrothermal Reaction Kinetics: The Decomposition of Nickel (II) Hydroxid" Can. J. Chem. 56 (1978) S. 363-369
- [Swa92] K.C. Swallow; W.R. Kililea: "Comment on "Phenol Oxidation in Supercritical Water: Formation of Dibenzofuran, Dibenzo-p-dioxin, and Related Compounds"" Environ. Sci. Technol. 26 (1992) S. 1849-1850
- [Syr80] B.C. Syrett; D.D. Macdonald; H. Shih: "Pitting Resistance of Engineering Materials in Geothermal Brines I. Low Salinity Brine" Corrosion 36 (1980) S. 130-139
- [Szk80] S. Szklarska-Smialowska; G. Cragolino: "Stress Corrosion Cracking of Sensitized Type 304 Stainless Steel in Oxygenated Pure Water at Elevated Temperatures (Review)" Corrosion 36 (1980) S. 653-665
- [Szk86] Z. Szklarska-Smialowska: "Pitting Corrosion of Metals" NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA (1986) 430 S.
- [Szk87] Z. Szklarska-Smialowska; D. Grimes; J. Park: "The Kinetics of Pit Growth on Alloy 600 in Chloride Solutions at High Temperatures" Corros. Sci. 27 (1987) S. 859-867
- [Tag97] B.R. Tagirov; A.V. Zotov; N.N. Akinfiev: "Experimental Study of Dissociation of HCl from 350 to 500 °C and from 500 to 2500 Bars: Thermodynamic Properties of HCl_(aq)" Geochim. Cosmochim. Acta 61 (1997) S. 4267-4280
- [Tak89] Y. Takahashi; T. Wydeven; C. Koo: "Subcritical and Supercritical Water Oxidation of CELSS Model Wastes" Adv. Space Res. 9(8) (1989) S. 99-110

- [Tan83] E. Tani; M. Yoshimura; S. Somiya: "Formation of Ultrafine Tetragonal ZrO_2 Powder under Hydrothermal Conditions" *J. Am. Ceram. Soc.* **65** (1983) S. 11-14
- [Tan84] K. Tanno; M. Aizawa: "Compositional Changes of Anolyte on Electrolyzing Stainless Steel in High Temperature Chloride Media" *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) S. 2772-2777
- [Tay79a] D.F. Taylor: "Crevice Corrosion of Alloy 600 in High Temperature Aqueous Environments" *Corrosion* **35** (1979) S. 550-559
- [Tay79b] P. Taylor; P.R. Tremaine; M.G. Bailey: "Sodium Oxide - Phosphorus(V)Oxide - Water Phase Diagram near 300 °C: Equilibrium Solid Phases" *Inorg. Chem.* **18** (1979) S. 2947-2953
- [Tes93] J.W. Tester; H.R. Holgate; F.J. Armellini; P.A. Webley; W.R. LKillilea; G.T. Hong; H.H. Barner: "Supercritical Water Oxidation Technology - Process Development and Fundamental Research" Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III, ACS Symposium Series 518, Washington D.C., USA (1993) S. 35-76
- [Tes97] J.W. Tester; P.A. Marrone; M.M. DiPippo; K. Sako; M.T. Reagan; T. Arias; W.A. Peters: "Chemical Reactions and Phase Equilibria of Model Halocarbons in Sub- and Supercritical Water (200 to 250 bar, 100 to 600 °C)" *Proc. 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan* (1997) S. 881-893
- [Tha57] B.J. Thamer; R.M. Douglass; E. Staritzky: "The Thermal Decomposition of Aqueous Chromic Acid and Some Properties of the Resulting Solid Phases" *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) S. 547-550
- [The84] G.J. Theus; P.L. Daniel; S.L. Harper: "Computer-Calculated Potential-pH Diagrams to 300 °C. Applications to Corrosion in Power Generating Systems" in: Frankenthal, R.P.; Kruger, J.; *Equilibrium Diagrams Localized Corrosion. Proc. Int. Symp. Honoring Professor Marcel Pourbaix on His Eightieth Birthday, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA* (1984) S. 95-103
- [Tho91] T.D. Thornton; D.E. LaDue; P.E. Savage: "Phenol Oxidation in Supercritical Water: Formation of Dibenzofuran, Dibenzop-dioxin, and Related Compounds" *Environ. Sci. Technol.* **25** (1991) S. 1507-1510
- [Tjo84] S.C. Tjong: "Localized Corrosion Behaviour of Ni-Base Superalloys" *Metals Forum* **7** (1984) S. 251-253
- [Tom76] M. Tomlinson: "Transport of Corrosion Products" in: Jones, D. de G.; Slater, J.; Staehle, R.W. (Hrsg.); NACE-4: High Temperature High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions; NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA (1976) S. 221-234
- [Tow70] H.E. Jr. Townsend: "Potential-pH Diagrams at Elevated Temperature for the System $Fe-H_2O$ " *Corros. Sci.* **10** (1970) S. 343-358
- [Tow88] S.H. Townsend; M.A. Abraham; G.L. Huppert; M.T. Klein; S.C. Paspek: "Solvent Effects during Reactions in Supercritical Water" *Ind. Eng. Chem. Res.* **27** (1988) S. 143-149
- [Tre77] P.R. Tremaine; R.v. Massov; G.R. Shierman: "A Calculation of Gibbs Free Energies for Ferrous Ions and the Solubility of Magnetite in H_2O and D_2O to 300 °C" *Thermochim. Acta* **19** (1977) S. 287-300
- [Tre80a] P. Tremaine; J.C. Leblanc: "The Solubility of Nickel Oxide and Hydrolysis of Ni^{2+} in Water to 573 K" *J. Chem. Thermodynamics* **12** (1980) S. 521-538
- [Tre80b] P.R. Tremaine; J.C. LeBlanc: "The Solubility of Magnetite and the Hydrolysis and Oxidation of Fe^{2+} in Water to 300 °C" *J. Solution Chem.* **9** (1980) S. 415-442
- [Tu97] J.P. Tu; Z.Z. Li; Z.Y. Mao: "Internal Chlorination of Ni-Based Alloys and Its Relation to Voltalization Corrosion" *Mater. Corros.* **48** (1997) S. 441-446
- [Tur73] M. Turner; G.E. Thompson; P.A. Brook: "The Anodic Behaviour of Nickel in Sulphuric Acid Solutions" *Corros. Sci.* **13** (1973) S. 985-991
- [Tur83] A. Turnbull: "The Solution Composition and Electrode Potential in Pits, Crevices and Cracks" *Corros. Sci.* **23** (1983) S. 833-870

- [Tut84] H. Tuthill: "Relative Resistance of 24 Fe-Ni-Cr-Mo and 2 Titanium Alloys to Localized Corrosion in Aggressive Chloride Environments", CORROSION 84, NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA, Paper No. 249 (1984) 17 S.
- [Uem80] M. Uematsu; E.U. Franck: "Static Dielectric Constant of Water and Steam" J. Phys. Chem. Ref. Data 9 (1980) S. 1291-1306
- [Uhl77] H.H. Uhlig: "History of Passivity, Experiments and Theories" in: Frankenthal, R.P., Kruger, J. (Hrsg.): Passivity of Metals; Proc. 4. Int. Symposium on Passivity, Warrenton, VA, USA (1977) S. 1-28
- [Uhl89] M. Uhlemann; K. Mummert; F. Schneider: "Zum Mechanismus der lokalen Korrosion am Austenitischen Stahl bei erhöhten Temperaturen und unterschiedlichen Belastungszuständen" Proc. Conf. Upgrading the Operating Reliability and Lifetime of PWR-Type Nuclear Power Plant Steam Generators, Ostrava, CSSR (1989) S. 166-172
- [Ürg90] M. Ürgen; U. Stolz; R. Kirchheim: "ESCA Measurements of Films on Molybdenum Formed in the Passive and Transpassive Region" Corros. Sci. 30 (1990) S. 377-391
- [Val94] C. Valot; D. Ciosmak; M. Lallemand: "Morphological Characteristics of the Oxidation of Niobium II: The Role of Stresses on High-Temperature Morphologies" Oxidat. Met. 41 (1994) S. 235-250
- [Van75] D. Van Rooten: "Review of the Stress Corrosion Cracking of Inconel 600" Corrosion 31 (1975) S. 327-337
- [Van84] P. Vanslebrouck; W. Bogaerts; A. Van Haute: "Pourbaix Diagrams Predict the Electrochemical Behaviour of Mo in Oxide Films on Fe-Cr-Ni-Mo Alloys in High Temperature Solutions" in: Frankenthal, R.P.; Kruger, J.; Equilibrium Diagrams Localized Corrosion. Proc. Int. Symp. Honoring Professor Marcel Pourbaix on His Eightieth Birthday, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA (1984) S. 166-174
- [Vas81] G.V. Vasilenko: "Thermodynamic Analysis of the Solubility of Iron Compounds in Water at High Temperature" Thermal Eng. 28 (1981) S. 471-474
- [Ver73] D.A. Vermilyea: "Stress Corrosion Cracking of Iron and Nickel Base Alloys in Sulfate Solutions at 289 °C" Corrosion 29 (1973) S. 442-448
- [Ver75] D.A. Vermilyea; C.S. Jr. Tedmon; D.E. Broecker: "Effects of Phosphorus and Silicon on the Intergranular Corrosion of a Nickel-Base Alloy" Corrosion 31 (1975) S. 222-223
- [Ver91] C. Vernot-Loier; F. Cortial: "Influence of Heat Treatments on Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Behaviour of Alloy 625 Forged Rod". in: E.A. Loria: Superalloys 718, 625 and Various Derivatives, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrenton, PA, USA (1991) S. 409-422
- [Voi95] C. Voigt; H. Werner; R. Kirchheiner; L. Schambach: "Die Bedeutung der pH-abhängigen Durchbruchsreaktion bei NiCrMo-Werkstoffen in Medien der Chemie- und Umwelttechnik mit hohem Redoxpotential" Werkst. Korros. 46 (1995) S. 27-32
- [Vya94] N.V. Vyazovikina; V.V. Kamyschenko; N.A. Krapivka: "Temperature Effects upon Kinetics of Chromium Anodic Dissolution in Acidic Sulfate Solutions" Russ. J. Electrochem. 30 (1994) S. 941-947
- [Wal86] J.V. Walther: "Mineral Solubilities in Supercritical H₂O Solutions" Pure & Appl. Chem. 58 (1986) S. 1585-1598
- [Wal89] S.M. Walker; E.W. Thornton: "Reanalysis of Oxide Solubility Data", : Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 5 British Nuclear Energy Society, London, UK, Bd. 1 (1989) S. 89-95
- [Wan88] J.H. Wang; C.C. Su; Z. Szklarska-Smialowska: "Effects of Cl⁻ Concentration and Temperature on Pitting of AISI Stainless Steel" Corrosion 44 (1988) S. 732-737
- [Wan97] C. Wang; Q. Su; F. Liu; Y. Qian; G. Zhao: "Preparation of Ultrafine Powders of Nb₂O₃ by Hydrothermal H₂O₂ Oxidation Starting from Metallic Nb" Nanostructured Mater. 8 (1997) S. 163-169
- [Was81] G.S. Was; H.H. Tischner; R.M. Latanision: "The Influence of Thermal Treatment on the Chemistry and Structure of Grain Boundaries in Inconel 600" Met. Trans. A 12A (1981) S. 1397-1408

- [Was89] G.S. Was: "Grain Boundary Chemistry and Intergranular Fracture in Austenitic Nickel-Base Alloys" Mater. Sci. Forum **46** (1989) S. 335-358
- [Wat76] M. Watkins; J.B. Greer: "Corrosion Testing of Highly Alloyed Materials for Deep, Sour Gas Well Environments" J. Petrol. Technol. (1976) S. 698-704
- [Web76] J. Weber; P. Sury: "Intergranular Stress Corrosion Cracking of Nickel Alloys in Pressurized Water" Mater. Perform. **15**(2) (1976) S. 34-43
- [Wil91] M. Wildner; G. Giester: "The Crystal Structures of Kieserite-Type Compounds. I. Crystal Structures of $Me(II)SO_4 \cdot H_2O$ ($Me = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$)" N. Jb. Miner. Mh. (1991 (7)) S. 296-306
- [Wof95] W.T. Wofford; P.C. Dell'Orco; E.F. Gloyna: "Solubility of Potassium Hydroxide and Potassium Phosphate in Supercritical Water" J. Chem. Eng. Data **40** (1995) S. 968-973
- [Xia96] T. Xiang; K.P. Johnston; W.T. Wofford; E.F. Gloyna: "Spectroscopic Measurement of pH in Aqueous Sulfuric Acid and Ammonia from Sub- to Supercritical Conditions" Ind. Eng. Che. Res. **35** (1996) S. 4788-4795
- [Xu93] Y. Xu; M. Wang; H.W. Pickering: "On Electric Field Induced Breakdown of Passive Films and the Mechanism of Pitting Corrosion" J. Electrochem. Soc. **140** (1993) S. 3448-3457
- [Yam91] K. Yamanaka: "Straining Electrode Behavior and Corrosion Resistance of Nickel Base Alloys in High Temperature Acidic Solution" Proc. 5th Int. Symp. Environmental Degredation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Monterey, CA, USA (1991) S. 773-778
- [Yan84] W. Yang; R.C. Ni; H.Z. Hua: "An XPS and AES Investigation of the Potential-pH Diagrams for Mo and its Application to the Study of Localized Corrosion" Int. Congress Met. Corros., Toronto Vol. 4 (1984) S. 329-335
- [Yan92a] I.U. Yang: "Effect of Sulphate and Chloride Ions on the Crevice Chemistry and Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Temperature Aqueous Solutions" Corros. Sci. **33** (1992) S. 25-37
- [Yan92b] I.J. Yang: "The Integrity of Inconel Alloys in High Temperature Chemistry", in: British Nuclear Energy Society: Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 6; Proceedings of the International Conference Organized by the British Nuclear Energy Society, London, UK (1992), S. 177-180
- [Yan94] W.P. Yang; D. Costa; P. Marcus: "Chemical Composition, Chemical States, and Resistance to Localized Corrosion of Passive Films on an Fe-17%Cr Alloy" J. Electrochem. Soc. **141** (1994) S. 111-116
- [Yan97] I.J. Yang: "Electrochemical Study of Nickel-Based Alloys in High Temperature Water Chemistry" Mater. Chem. Phys. **49** (1997) S. 50-55
- [Yas91] H. Yashiro; T. Itoh; K. Tanno: "The Hydrolysis of Chromium (III) Related to Depassivation of Stainless Steel in High Temperature Chloride Solution" Corros. Sci. **32** (1991) S. 125-138
- [Yas96] H. Yashiro; K. Tanno; S. Koshiyama; K. Akashi: "Critical Pitting Potentials for Type 304 Stainless Steel in High-Temperature Chloride Solutions" Corrosion **52** (1996) S. 109-114
- [Yas97] H. Yashiro; A. Oyama; K. Tanno: "Effects of Temperature and Potential on the Inhibitive Action of Oxoacid Salts for Pitting in High-Temperature Chloride Solutions" Corrosion **53** (1997) S. 290-297
- [Zie86] S.E. Ziemniak; M.E. Jones; K.E.S. Combs: "Solubility and Phase Behavior of Nickel Oxide in Aqueous Sodium Phosphate Solutions at Elevated Temperatures" Report KAPL-4184; Knolls Atomic Power Laboratory; Schenectady, NY, USA (1986) 30 S.
- [Zie87] S.E. Ziemniak; E.P. Opalka: "Nickel Oxide Stability in Aqueous Sodium Phosphate Solutions at Elevated Temperatures" Proc. 3rd. Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Traverse City, MI, USA (1987) S. 153-156
- [Zie89] S.E. Ziemniak; M.E. Jones; K.E.S. Combs: "Solubility and Phase Behavior of Nickel Oxide in Aqueous Sodium Phosphate Solutions at Elevated Temperatures" J. Solution Chem. **18** (1989) S. 1133-1152
- [Zie92] S.E. Ziemniak: "Metal Oxide Solubility Behavior in High Temperature Aqueous Solutions" J. Solution Chem. **21** (1992) S. 745-760

- [Zie98] S.E. Ziemniak; M.E. Jones; K.E.S. Combs: "*Solubility and Phase Behavior of Cr(III) Oxides in Alkaline Media at Elevated Temperatures*" J. Solution Chem. 27 (1998) S. 33-66
- [Zil95] V.A. Zilberstein; J.A. Bettinger; D.W. Ordway; G.T. Hong: "*Evaluation of Materials Performance in a Supercritical Wet Oxidation System*" CORROSION 95; NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA, Paper No. 558 (1995) 19 S.
- [Zim50] F.J. Zimmermann: "*Wet Air Oxidation of Hazardous Organics in Wastewater*" US-Patent Nr. 2,665,249 (1950)
- [Zos54] L.M. Zoss; S.N. Suci; W.L. Sibbitt: "*The Solubility of Oxygen in Water*" Transactions of the ASME (1954) S. 69-71

9 Anhang

9.1 Literaturdaten über die Dissoziation anorganischer Spezies in Hochtemperatur-Wasser

Tabelle A1: *Quelle der Literaturdaten für die Dissoziation bzw. Flüssig-Gasphasen-Verteilung ([Sim93]) von HCl bei $T > 100$ °C*

Temperaturbereich (°C)	p (MPa)	Meßmethode	Literaturstelle
20-304	Sättigung	el. Leitfähigkeit	Noy07
275-320	Sättigung	Flußkalorimeter	Osc88a
20-350	Sättigung	Verteilung	Sim93
25-350	Sättigung	Löslichkeit von AgCl	Rua87
25-375	bis 40	berechnet	Sim90
300-383		el. Leitfähigkeit	Pea63
25-374	k.A.	berechnet	Bal96b
25-500	bis 50	berechnet	Joh96
350-500	50-250	Löslichkeit von AgCl	Tag97
450-550	200	Ag-AgCl-Puffer	Cho77
25-600	bis 300	k.A.	Ryz87
25-700	bis 280	el. Leitfähigkeit	Fra56
100-700	bis 400	el. Leitfähigkeit	Fra83; Fra84b

k.A. = keine Angabe

Tabelle A2: Quelle der Literaturdaten für die Dissoziation von H_2SO_4 bei $T > 100\text{ °C}$

Temperaturbereich (°C)	p (MPa)	Meßmethode	Bemerkungen	Literatur- stelle
25-225	Sättigung	Löslichkeit von Ag_2SO_4	K_2	Lie61
50-250	Sättigung	potentiometrisch	K_2	Dic90
25-300	Sättigung	berechnet	K_2	Mur83
20-300	Sättigung	el. Leitfähigkeit	K_1	Mak66
25-300	Sättigung	potentiometrisch	K_2	Mac92
25-300	Sättigung	Raman- spektroskopisch	K_2	Daw86
25-300	Sättigung	berechnet	K_2	Sta92
20-304	Sättigung	el. Leitfähigkeit	keine Aussage über K	Noy07
150-320	Sättigung	Flußkalorimeter	K_2	Osc88b
25-350	Sättigung	Löslichkeit von $CaSO_4$	K_2	Mar66
200-400	24-41	Indikator	K_1 ; K_2	Xia96
25-600	bis 300	k.A.	K_2	Ryz87
0-700	bis 400	el. Leitfähigkeit	K_2	Qui66
0-800	100-300	el. Leitfähigkeit	K_1	Qui65

Tabelle A3: Quelle der Literaturdaten für die Dissoziation von HNO_3 bei $T > 100\text{ °C}$

Temperaturbereich (°C)	p (MPa)	Meßmethode	Literatur- stelle
20-304	Sättigung	el. Leitfähigkeit	Noy07
250-319	Sättigung	Flußkalorimeter	Osc92
100-350	Sättigung	Löslichkeit von $CaSO_4$	Mar75a
300-370	Sättigung	Löslichkeit von $MgSO_4$	Mar75b
25-600	bis 300	k.A.	Ryz87

Tabelle A4: Quelle der Literaturdaten für die Dissoziation von H_3PO_4 bei $T > 100\text{ °C}$

Temperaturbereich (°C)	p (MPa)	Meßmethode	Bemerkungen	Literatur- stelle
25-200	0,1-200	el. Leitfähigkeit	K ₁	Rea88
100-200	50- 100	potentiometrisch u. Raman- spektroskopisch	K ₂	Hau85
0-300	Sättigung	berechnet	K ₁ ; K ₂	Mur80
0-300	Sättigung	potentiometrisch	K ₂	Mes78
20-300	Sättigung	el. Leitfähigkeit	K ₁ ; K ₂	Mak66
25-300	Sättigung	potentiometrisch	K ₁	Mac92
50-300	Sättigung	potentiometrisch	K ₁ ; K ₂ ; K ₃	Mes74
20-304	Sättigung	el. Leitfähigkeit	k.A.	Noy07
25-600	bis 300	k.A.	K ₁ ; K ₂ ; K ₃	Ryz87

Tabelle A5: Quelle der Literaturdaten über die Dissoziation von NaCl bei $T > 100\text{ °C}$

Temperaturbereich (°C)	p (MPa)	Meßmethode	Literatur- stelle
75-300	Sättigung	osmotisch	Liu72
275-320	Sättigung	Flußkalorimeter	Osc88a
100-600	bis 300	el. Leitfähigkeit	Ho94
400-800	50-400	berechnet	Oel88

Tabelle A6: Quelle der Literaturdaten über die Dissoziation von NaOH bei $T > 100\text{ °C}$

Temperaturbereich (°C)	p (MPa)	Meßmethode	Literatur- stelle
250-325	bis 12,4	kalorimetrisch	Che92
300-350	bis 17,6	kalorimetrisch	Gil98
100-600	bis 300	el. Leitfähigkeit	Ho96
0-1000	bis 500	berechnet	Sve97

9.2 Experimentelle Parameter

Tabelle A7: Experimentelle Parameter der Versuche mit Chloridlösung

	Zeit (h)	[Cl ⁻] (mol/kg)	[O ₂] (mol/kg)	pH (25 °C)	T _i (max.) (°C)	p (MPa)
I-1	150	0,05	0,48	1,3	450	23,7±1,4
I-2	59	0,05	0,48	1,3	500	22,8±1,9
I-3	124	0,05	0,48	1,3	350	24,1±0,3
I-4	56	0,05	0,48	1,3	450	36,9±0,66
I-5*	49	0,05	0,48	1,3	450	23,4±0,8
I-6	58	0,1	0,48	1,0	500	24,0±0,4
I-7	24,5	0,1	0,48	1,0	500	37,9±0,3
I-8	45	0,1	3,6	1,0	500	37,8±0,3
I-9	43,5	0,2	3,6	0,7	500	23,9±0,4
I-10	58	0,05	3,6	1,3	500	24,0±0,6
I-11	125	0,05	0,48	7	500	24,1±0,1
I-13	125	0,05	0,48	12,7	350	24,0±0,5
I-14	60	0,05	0	1,3	500	24,1±0,3

* = Innenoberfläche poliert

Tabelle A8: Experimentelle Parameter der Versuche mit Sulfatlösung

	Zeit (h)	[SO ₄ ²⁻] (mol/kg)	[O ₂] (mol/kg)	T (max.) (°C)	p (MPa)
I-15	60	0,1	0,48	500	24,1±0,5
I-17	100	0,2	0,48	350	23,9±0,5
I-18	100	0,05	0,48	350	23,9±0,3
I-19	40,25	0,2	0	350	24,1±0,1
I-20	125	0,1	0,48	500	38,2±0,5
I-21*	100	0,2	0,48	350	24,0±0,3
I-23**	79,5	0,2	0,48	350	23,9±0,8
I-30	44,5	0,1	1,44	500	23,6±0,8
I-31	155	0,2	1,44	350	24,0±1,1

* = NaHSO₄-Lösung

** = Na₂SO₄-Lösung

Tabelle A9: Experimentelle Parameter der Versuche mit Phosphatlösung

	Zeit (h)	[PO ₄ ³⁻] (mol/kg)	[O ₂] (mol/kg)	T (max.) (°C)	p _h (MPa)
I-24	6,75	0,2	0,48	500	24,1±0,2
I-25	184	0,1	0,48	500	24,1±0,1
I-26	186,5	0,05	0,48	500	24,1±0,1
I-28	33,33	0,2	0,48	500	24,1±0,2
I-32	3,5	1,0	0,48	500	24,1±0,1
I-33	48	0,15	0,48	500	24,1±0,2

Tabelle A10: Experimentelle Parameter der Versuche mit anderen Lösungen

	Medium	Zeit (h)	T (max.) (°C)	p _h (MPa)
I-29	0,2 HNO ₃ / 0,48 O ₂	9,75	500	24,1±0,3
I-16	1,5 O ₂	800	500	24,1±0,2
I-27	0,1 NaOH	54	500	24,1±0,1
I-34	0,1 NaOH / 0,48 O ₂	5	500	24,1±0,1

9.3 Metallkonzentrationen in den abfließenden Lösungen

Tabelle A11: Konzentrationen an gelösten Metallen sowie der Anteil an Chromat in Versuchen mit Chloridlösung

	[Ni] ppm	[Mo] ppm	[Cr] ppm	[Cr ^{VI}] / [Cr _{ges.}] %
I-2	390	26	41	70
I-1	400	20	59	71
I-4	320	18	52	72
I-10	480	26	49	85
I-6	710	44	84	34
I-7	1050	20	103	67
I-8	1360	60	150	70
I-9	1640	95	265	7
I-3	1560	12	17	68
I-11	10	6	24	98
I-13	< 0,1	0,7	1,8	100
I-14	120	< 0,1	4,1	0

$$[\text{Cr}_{\text{ges.}}] = [\text{Cr}^{\text{III}}] + [\text{Cr}^{\text{VI}}]$$

Tabelle A12: Konzentrationen an gelösten Metallen sowie der Anteil an Chromat in Versuchen mit Sulfatlösung

	[Ni] ppm	[Mo] ppm	[Cr] ppm	[Cr ^{VI}] / [Cr _{ges.}] %	[Fe] ppm
I-15	450	70	67	0	4,3
I-17	1040	85	130	2	5,2
I-18	370	31	32	16	0,8
I-20	420	56	53	18	1,8
I-30	460	91	78	0	12
I-31	890	85	130	1	13
I-21	190	27	69	79	0,4
I-22	< 0,2	1,0	2,1	85	< 0,1
I-19	1260	5,5	190	0	34

$$[\text{Cr}_{\text{ges.}}] = [\text{Cr}^{\text{III}}] + [\text{Cr}^{\text{VI}}]$$

Tabelle A13: Konzentrationen an gelösten Metallen in Versuchen mit Phosphatlösung

	[Ni] ppm	[Cr] ppm	[Mo] ppm	[Fe] ppm	[Nb] ppm
I-25	3,8	0,8	2,9	< 0,1	< 0,5
I-26	3,2	0,5	2,2	< 0,1	< 0,5
I-33	23	4,7	29	1,0	< 0,5
I-24	140	42	60	5,6	3,4
I-32	730	550	400	100	52

Tabelle A14: Volumenanteil der unteren (wässrigen) und oberen (sauerstoffhaltigen) Phasen bei $[O_2] = 3,6$ mol/kg und $p = 24$ MPa. Das Volumen der unteren Phase ergibt sich nach $V = nM/p$; für das Volumen der oberen Phase wurde die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes angenommen, wonach gilt: $V = nRT/p$. Die gegenseitige Mischbarkeit der Phasen wurde nicht berücksichtigt. Bei überkritischen Temperaturen liegt Einphasigkeit vor.

Temperatur (°C)	$\rho_{\text{flüssig}}$ (kg/m ³)	$V_{\text{flüssig}}$ (10 ⁻³ m ³)	V_{gas} (10 ⁻³ m ³)	$V_{\text{flüssig}} / (V_{\text{flüssig}} + V_{\text{gas}})$
100	970	1,02	0,478	69%
150	930	1,01	0,53	67%
200	880	1,12	0,59	66%
250	820	1,21	0,65	65%
300	740	1,33	0,71	65%
350	620	1,59	0,78	67%
400	150	#	#	#

= System ist einphasig

9.4 Spektren

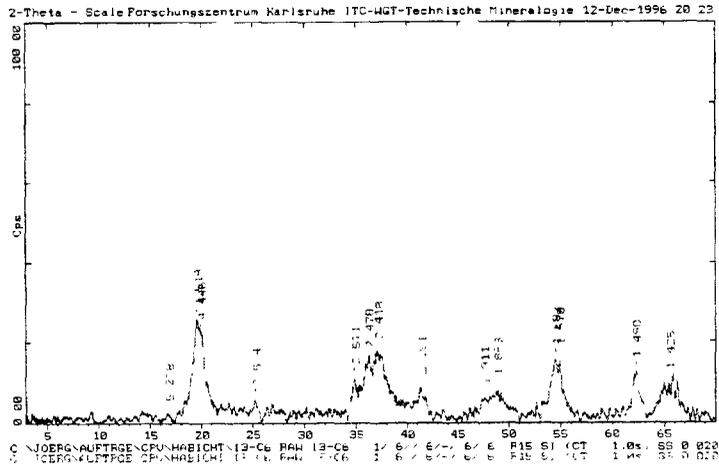


Abb. A1: Pulver-XRD-Spektrum von CrOOH-Korrosionsprodukten ($[HCl] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 125 \text{ h}$; $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$)

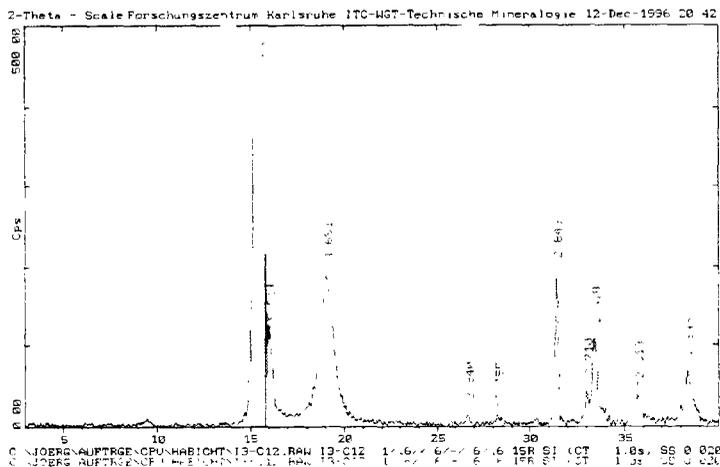


Abb. A2: Pulver-XRD-Spektrum von NiCl₂-Korrosionsprodukten ($[HCl] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 150 \text{ h}$; $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$)

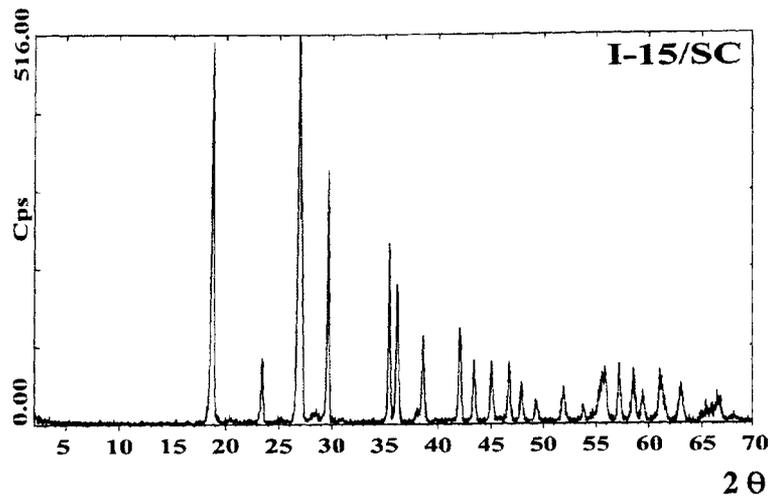


Abb. A3: Pulver-XRD-Spektrum von Korrosionsprodukten ($[H_2SO_4] = 0,1 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 60 \text{ h}$; $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$).

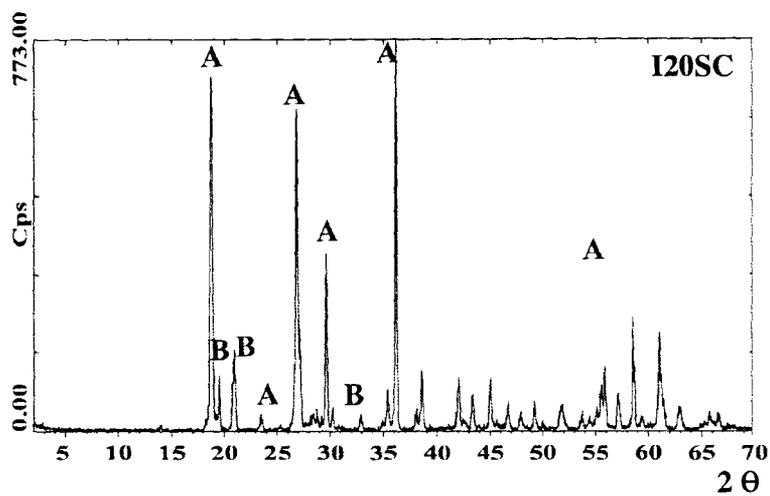


Abb. A4: Pulver-XRD-Spektrum von Korrosionsprodukten ($[H_2SO_4] = 0,1 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 38 \text{ MPa}$; $t = 125 \text{ h}$; $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$). A: Peaks herrührend von Dwornikit [Mil82]; B: Peaks herrührend von Retgersit [Oco66]

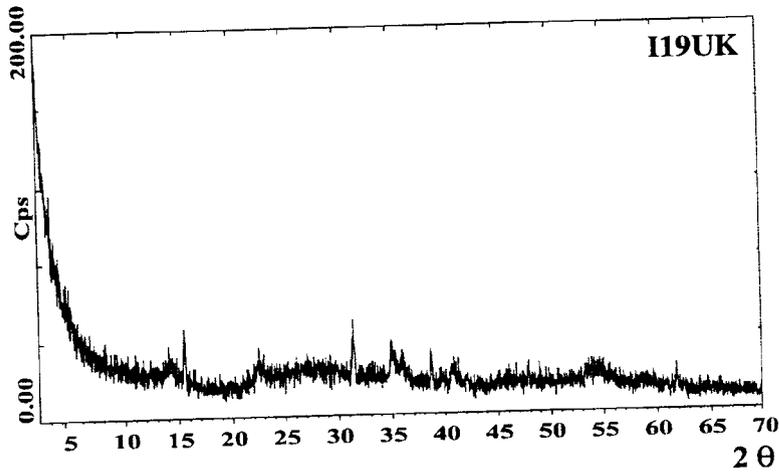


Abb. A5: Pulver-XRD-Spektrum von Korrosionsprodukten ($[H_2SO_4] = 0,2 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 40,25 \text{ h}$; $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$).

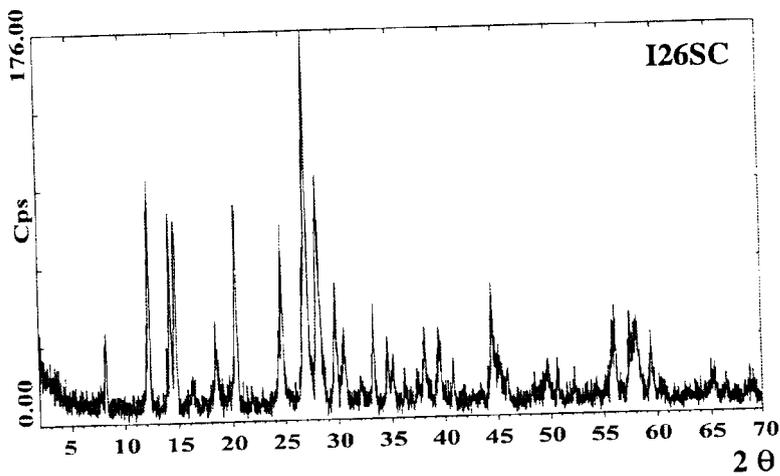


Abb. A6: Pulver-XRD-Spektrum von Korrosionsprodukten ($[H_3PO_4] = 0,1 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 187 \text{ h}$; $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$).

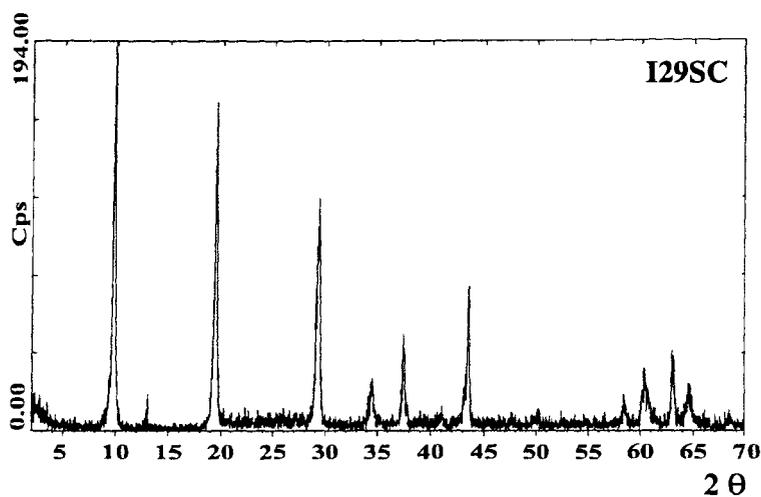


Abb. A7: Pulver-XRD-Spektrum von Korrosionsprodukten ($[\text{HNO}_3] = 0,2 \text{ mol/kg}$; $[\text{O}_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 9,75 \text{ h}$; $T = 500 \text{ °C}$)



Abb. A8: IR-Spektren von Korrosionsprodukten

links $[\text{HCl}] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[\text{O}_2] = 3,6 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 58 \text{ h}$; $T = 300 \text{ °C}$

rechts $[\text{HCl}] = 0,1 \text{ mol/kg}$; $[\text{O}_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 58 \text{ h}$; $T = 500 \text{ °C}$

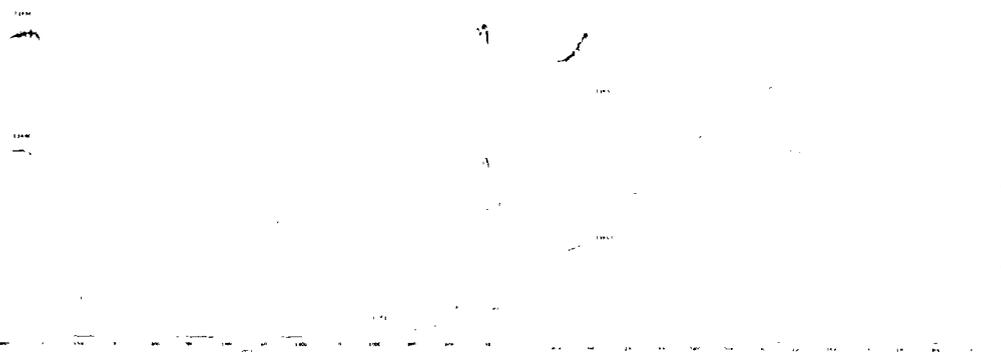


Abb. A9: IR-Spektren von Korrosionsprodukten

links oberes Spektrum: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol/kg}$; $[\text{O}_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 60 \text{ h}$; $T = 500 \text{ °C}$

unteres Spektrum: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol/kg}$; $[\text{O}_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 38 \text{ MPa}$; $t = 125 \text{ h}$; $T = 500 \text{ °C}$

rechts beide Spektren: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,2 \text{ mol/kg}$; $[\text{O}_2] = 0 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 40 \text{ h}$; $T = 200 \text{ °C}$

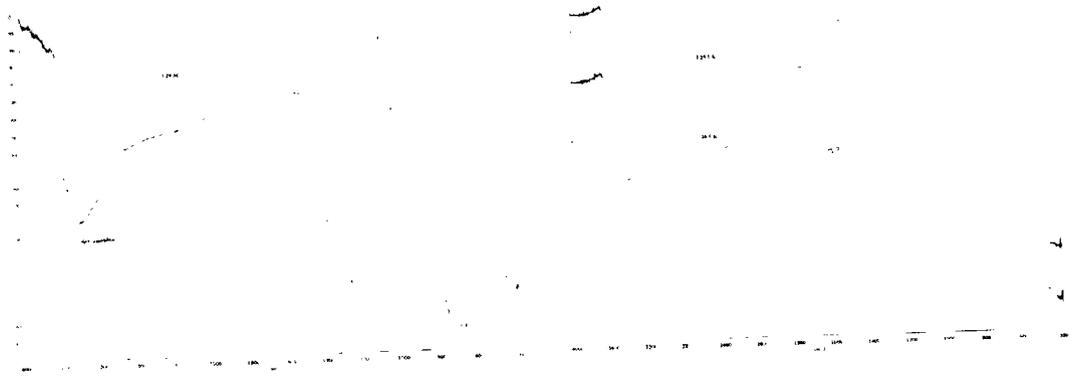


Abb. A10: IR-Spektrum von Korrosionsprodukten

links $[HNO_3] = 0,2 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 9,75 \text{ h}$; $T = 500 \text{ °C}$

rechts oberes Spektrum: $[H_3PO_4] = 0,05 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 185 \text{ h}$; $T = 500 \text{ °C}$

unteres Spektrum: $[H_3PO_4] = 0,1 \text{ mol/kg}$; $[O_2] = 0,48 \text{ mol/kg}$; $p = 24 \text{ MPa}$; $t = 186 \text{ h}$; $T = 500 \text{ °C}$

Wichtige Abkürzungen

AES	Auger-Elektronenspektroskopie
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
ICP-AES	Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IK	Interkristalline Korrosion
IR	Infrarot
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenz-Analyse
SCWO	Totaloxidation in überkritischem Wasser
SNMS	Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie
SpRK	Spannungsrißkorrosion
XRD	Röntgendiffraktometrie