

KfK 4594
Juli 1989

**24 h-Korrosionsversuche
mit elektrochemischen
Potentialmessungen am
CrNi-Stahl DIN W.Nr. 1.4306
in 7 molarer Salpetersäure unter
Zusatz oxidierender Metallionen
bei 90° C**

**G. Schanz, S. Leistikow
Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung**

Kernforschungszentrum Karlsruhe



Kernforschungszentrum Karlsruhe

Institut für Material- und Festkörperforschung

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 4594

PWA 40/89

24 h-Korrosionsversuche mit elektrochemischen Potentialmessungen
am CrNi-Stahl DIN W.Nr. 1.4306 in 7 molarer Salpetersäure unter
Zusatz oxidierender Metallionen bei 90°C

G. Schanz, S. Leistikow

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

24 h-Korrosionsversuche mit elektrochemischen Potentialmessungen am CrNi-Stahl DIN W.Nr. 1.4306 in 7 molarer Salpetersäure unter Zusatz oxidierender Metallionen bei 90°C

Kurzfassung

Unter Messung des Freien Korrosionspotentials der zu prüfenden Stähle und des Redox-Potentials der angewandten Salpetersäure-Medien wurden Korrosionsversuche durchgeführt. Drei verschiedene Versionen des austenitischen CrNi-Stahls DIN W.Nr. 1.4306 (AISI Type 304 L) wurden im lösungsgeglühten Zustand bei 90°C während 24 h in Salpetersäure und Fe(III)-, Cr(VI)- und Ce(IV)-Ionen enthaltenden salpetersauren Lösungen geprüft. Die Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit von dem Freien Korrosionspotential der korrodierenden Stähle wurde als exponentiell bestätigt. Weiterhin wurde gezeigt, daß diese Kurzzeitversuche in einem engen Band des Freien Korrosionspotentials (1150 - 1250 mV) ein Ausmaß der Oberflächenkorrosion erreichen können, das typisch ist für kleinere Zusammensetzungs- und Gefügeunterschiede dieser Stähle.

24 h-Corrosion Tests Combined with Electrochemical Potential Measurements of CrNi-Steel DIN W. Nr. 1.4306 (AISI Type 304 L) in 7 molar Nitric Acid Containing Oxidizing Metal Ions at 90°C

Abstract

Corrosion experiments - combined with measurements of the free corrosion potential of the steels under test and the redox potential of the corrosive nitric acid media - have been performed. Three different versions of the austenitic CrNi steel DIN W.Nr. 1.4306 (AISI Type 304 L) in the solution annealed condition were tested at 90°C during 24 h in nitric acid and nitric acid solutions containing single or combined additions of Fe(III)-, Cr(VI)- und Ce(IV)-ions. The relationship between the rate of metal loss and the free corrosion potential of the corroding steels was confirmed to be an exponential one. Furthermore, it was shown that these short-term tests could reveal within a narrow band of free corrosion potentials (1150 - 1250 mV) an extent of surface corrosion which is specific for small compositional or microstructural differences of these steels.

Gliederung

	Kurzfassung	
1.	Einleitung	1
2.	Experimenteller Teil	1
2.1	Untersuchter Werkstoff	1
2.2	Versuchseinrichtung	2
2.3	Prüflösungen und ihre Analyse	3
2.4	Versuchsdurchführung und -auswertung	4
3.	Ergebnisse	5
3.1	Potentialmessungen	5
3.2	Massenverlust und abgeleitete Korrosionsraten	6
3.3	Nachuntersuchung der Korrosionsproben	7
4.	Diskussion	8
4.1	Potentiale	8
4.2	Ausmaß der Korrosion	11
4.3	Angriffsform der Korrosion	12
5.	Zusammenfassung	13
6.	Danksagung	13
7.	Literatur	14
	Tabellen	15
	Abbildungen	18

1. Einleitung

Der vorgelegte Bericht behandelt eine Serie von Kurzzeit-Korrosionsversuchen unter elektrochemischer Messung der zeitlichen Verläufe des Freien Korrosionspotentials des zu prüfenden Werkstoffs und des Redoxpotentials der Prüflösung. Geprüft wurden drei verschiedene Qualitätsstufen des kohlenstoffarmen austenitischen Chrom-Nickel-Stahls DIN W.Nr. 1.4306 in 7 molarer Salpetersäure bei 90°C, der Eisen-, Chrom- und Cer-Ionen in ihrer jeweils höchsten Oxidationsstufe einzeln und in Kombination zugesetzt wurde.

Auf grundlegende elektrochemische Messungen aufbauend /1/ wurden die Versuche als Begleitstudie zu chemischen Langzeit-Korrosionsuntersuchungen der gleichen Werkstoffgruppe in identischen Medien durchgeführt /2/. Sie dient dem Verständnis des Korrosionsverhaltens des o.g. Anlagenstrukturmaterials unter den Bedingungen der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen. Dieses Verhalten hängt von dem Salpetersäure-Gehalt, der Temperatur und der Konzentration der brennstoff- und spaltstoffhaltigen Lösungen im jeweiligen Anlagenteil ab, hierbei im besonderen von der Oxidationsstufe der Metallionen-Arten. Mit den im Experiment verwendeten Zusätzen von Fe(III)-, Cr(VI)- und Ce(IV)-Ionen sollten nicht die realen Verhältnisse des Wiederaufarbeitungsprozesses simuliert werden. Vielmehr sollte unter realistischen Redoxpotentialen in einfach zusammengesetzten Lösungen nachgewiesen werden, daß die Meßgrößen: ● Korrosionsgeschwindigkeit und das sich in ihnen einstellende ● Freie Korrosionspotential des Werkstoffs eng miteinander verknüpft sind /2/. Außerdem waren eventuelle elementspezifische Einflüsse zu beachten und die mögliche Übertragbarkeit der Ergebnisse auf das Langzeit-Korrosionsverhalten zu beurteilen.

2. Experimenteller Teil

2.1 Untersuchter Werkstoff

Bei den geprüften Materialien handelt es sich um drei Chargen des CrNi-Stahls DIN W.Nr. 1.4306 (X 2CrNi 19 11) in den Qualitätsabstufungen n (Normalqualität), s (Sonderqualität) und s (ESU), letztere eine im Elektroschlack-Umschmelzverfahren behandelte Sonderqualität hoher Reinheit und Homogenität. Die Materialien lagen in Blechform vor und kamen - wie angeliefert - im betrieblich lösungsgeglühten Zustand zum Einsatz. Angaben zu

ihrer Charakterisierung sind Tab. 1 zu entnehmen. Die darin angegebenen chemischen Zusammensetzungen liegen im Bereich der Spezifikation nach DIN 17440. Für alle drei Werkstoffvarianten liegen bereits Ergebnisse aus mehreren Korrosionsuntersuchungen vor, aus denen hervorgeht, daß die Korrosionsbeständigkeit in der angegebenen Reihenfolge von Werkstoff Nr. 1.4306 n über 1.4306 s nach 1.4306 s (ESU) zunimmt.

Die Untersuchung wurde an runden Blechproben mit $\varnothing = 29,5$ mm durchgeführt, die durch Drehen aus dem Blech herausgearbeitet worden waren. Die Grundflächen der Proben wurden gemäß dem metallographischen Verfahren durch Naßschleifen bis zur Körnung 1000 sorgfältig vorbereitet. An der nicht weiter behandelten abgedrehten Mantelfläche wurde zur Aufhängung im Elektrolyt und zum Potentialabgriff ein Kontaktdraht aus Werkstoff Nr. 1.4301 ($\varnothing = 0,5$ mm) durch Kondensatorentladungs-Punktschweißen angebracht. Damit konnten die Proben frei eintauchend geprüft, und die in früheren Versuchen im Zusammenhang mit einem Probenhalter nachgewiesene Beeinflussung des Freien Korrosionspotentials vermieden werden. Die Probenoberflächen wurden makroskopisch vermessen, mit Aceton im Ultraschallbad entfettet, mit Isopropanol gespült und getrocknet; sodann wurden die Proben gewogen.

2.2 Versuchseinrichtung

Zur Durchführung der Korrosionsversuche bei gleichzeitiger Potentialmessung wurde ein doppelwandiges Planschliff-Glasgefäß von 0,25 l Füllvolumen verwendet. Auf die Probenoberfläche bezogen entsprach dieses Volumen ca. 14-17 ml/cm². Zur Temperatureinstellung und -Kontrolle dienten eine Thermostathheizung des Gefäßmantels, eine Magnetrührereinrichtung und ein Kontrollthermometer im Planschliffdeckel. Dieser Deckel erlaubte über mehrere Normschliff- und Gewindeflansche außerdem die abgedichtete Herausführung des Kontaktdrahtes der Korrosionsprobe, den Einsatz einer Platin-Elektrode (ca. 3 cm² Blechoberfläche mit glaseingeschmolzenem Anschlußdraht), die Einführung der Haber-Luggin (HL)-Kapillare des Bezugsелеktrodensystems, den Anschluß eines Rückflußkühlers und das Einfüllen des Elektrolyten (Abb. 1).

Das Bezugsелеktrodensystem bestand aus einer Hg/Hg₂SO₄-Elektrode mit gesättigter K₂SO₄-Lösung als Bezugsелеktrolyt. Diese war in ein mit gesättigter KNO₃-Lösung gefülltes, thermostatisiertes Brückengefäß (22°C) eingesetzt, das

direkt in die HL-Kapillare übergang. Der Austausch zwischen dem Bezugs elektrolyt und dem der Zelle war somit über die Glasfritte der Bezugs elektrode, den Brückenelektrolyt und die Kapillare begrenzt. Durch eine vollständige Füllung des vor dem Einsetzen in die Zelle bereits temperierten Brückengefäßes wurde der Elektrolytaustausch vertretbar gering gehalten. Das Bezugs elektrodenpotential von $E_B = +648 \text{ mV}_H$ wurde nicht bezüglich Diffusionspotentialen korrigiert.

Zur unverfälschten Messung der Potentiale dienten zwei hochohmige Millivoltmeter (10^{12} Ohm Eingangswiderstand, Typ FET K10, Fa. Jaissle) und zur Registrierung ein Mehrkanalschreiber (Fa. W+W). Die Meßleitungen waren gegen Störfelder abgeschirmt.

2.3 Prüflösungen und ihre Analyse

Zur Herstellung der Elektrolyt-Lösungen wurde von einer Vorratslösung verdünnter Salpetersäure der Stoffmengenkonzentration $c(\text{HNO}_3) = 7 \text{ mol/l}$ und daraus hergestellten Konzentrat-Lösungen mit Fe(III)-, Cr(VI)- und Ce(IV)-Gehalten ausgegangen, die dann in den für die gewünschten Ionenkonzentrationen erforderlichen Verhältnissen gemischt wurden. Die Fe(III)-haltige Konzentratlösung wurde durch Auflösen von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in einer Konzentration von ca. 50 g Fe(III)/l hergestellt. Zum Ansatz der Cr(VI)-haltigen Konzentratlösung mit ca. 12,5 g Cr(VI)/l wurde CrO_3 , für die Ce(IV)-haltige Konzentratlösung mit ca. 40 g Ce(IV)/l wurde $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aufgelöst.

In den fertigen Elektrolyten lagen die genannten Ionen einzeln und in Kombination in den Konzentrationen 2 g Fe(III)/l, 0,5 g Cr(VI)/l und 2 g Ce(IV)/l vor. Dies wurde durch Kontroll-Titrationen bestätigt. Entsprechende Analysen der Endkonzentrationen nach den Korrosionsversuchen wurden zur Bestimmung der Konzentrationsabnahme durchgeführt.

Die Fe(III)-Konzentrationen wurden jodometrisch bestimmt. Dazu wurden 20 ml Elektrolyt mit 100 ml H_2O verdünnt und mit Kaliumjodid versetzt. Die gebildete Jodmenge wurde durch Titration mit Natriumthiosulfatlösung ($c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$) bestimmt.

Zur Analyse des Cr(VI)-Gehaltes wurde ein Titrationsverfahren angewandt, dessen Anwendung bereits dokumentiert wurde /2/. Es beruht auf der Reduktion

der Cr(VI)-Ionen mit einem Überschuß an Fe(II) und der Rücktitration mit Ce(IV). Dazu wurden 20 ml der Lösung auf 50 ml verdünnt, mit 10 ml Eisensulfatlösung ($c(\text{FeSO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$) versetzt und mit Cersulfat-Lösung ($c(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) = 0,1 \text{ mol/l}$) potentiometrisch titriert.

Das ebenfalls bereits erprobte Analysenverfahren auf Ce(IV) beruht auf dessen Reduktion mit Fe(II). Dazu wurden 50 ml Lösung mit 10 ml Schwefelsäure ($c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/l}$) angesäuert, mit 100 ml H_2O verdünnt und mit FeSO_4 -Lösung ($c(\text{FeSO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$) potentiometrisch titriert.

Lösungen mit kombiniertem Ionenzusatz wurden nicht auf Fe(III)-Gehalt analysiert, da auch nach den Korrosionsversuchen noch Restgehalte an Cr(VI) bzw. Ce(IV) vorhanden waren, und es erwartet werden kann, daß sich das Redox-Gleichgewicht der Lösung erst dann in Richtung auf Fe(II) verschiebt, wenn die Restkonzentration an Ionen mit höheren Redoxpotentialen klein geworden ist. In den Prüflösungen, die anfänglich Ce(IV) in Kombination mit Cr(VI) enthielten, wurde in entsprechendem Sinn der Cr(VI)-Restgehalt bestimmt. Aus dem nachgewiesenen Verbrauch an Cr(VI) ist zu schließen, daß Ce(IV) praktisch vollständig verbraucht worden war. Auch der zeitliche Verlauf des Redoxpotentials, der in diesen Korrosionsversuchen gemessen wurde und im Ergebnisteil noch zu besprechen ist, bestätigt diese Interpretation.

Das Ansetzen der Lösungen erfolgte unter Verwendung von Dosiergeräten (Dosimat 665, Fa. Metrohm), die Analysen unter Einsatz einer Titriereinrichtung mit automatischer Endpunktsbestimmung (Titroprocessor 682, Fa. Metrohm).

2.4 Versuchsdurchführung und -auswertung

Zur Vorbereitung der Potentialmessungen im Korrosionsversuch wurde zunächst die Bezugselektrode in einem mit K_2SO_4 -Lösung gefüllten Gefäß gegen eine Referenzelektrode kontrolliert und in das mit KNO_3 -Lösung gefüllte Elektrodengefäß mit HL-Kapillare eingesetzt. Die vorbereitete Stahlprobe wurde in der Prüfeinrichtung aufgehängt, der Elektrolyt eingefüllt und innerhalb einiger Minuten auf die Versuchstemperatur von 90°C aufgeheizt. Gleichzeitig wurde mit dem Eintauchen des Bezugselektrodensystems die Potentialmessung begonnen und über die gesamte Versuchsdauer von 24 h fortgesetzt. Das Redoxpotential des Elektrolyten ergab sich aus der Potentialdifferenz zwischen der Platinelektrode und der Bezugselektrode, das Freie Korrosionspotential

entsprechend aus der Potentialdifferenz zwischen der Probe und der Bezugselektrode, jeweils unter Addition von 648 mV zum Bezug auf die Standardwasserstoffelektrode.

Nach Versuchsende wurde die Korrosionsprobe sorgfältig unter fließendem Wasser gespült, getrocknet und rückgewogen. Aus dem Massenverlust wurde unter Bezug auf Probenoberfläche und Versuchszeit die flächenbezogene Massenverlustrate bestimmt. Mit dem Wert $7,90 \text{ g/cm}^3$ für die Dichte des austenitischen CrNi-Stahls wurde der mittlere Korrosionsabtrag und die mittlere Abtragungsgeschwindigkeit errechnet. Die angegebenen Korrosionsraten sind aus der Kurzzeitprüfung hochgerechnete Werte eines mittleren Abtrages, der für Auslegungsberechnungen eines langzeitigen technischen Einsatzes nicht geeignet ist, vor allem deshalb, weil oft eine vorausseilende Tiefenschädigung des Gefüges, insbesondere bei der Normalqualität (n), beobachtet wird.

Die Korrosionserscheinungen an den Proben wurden makroskopisch und mikroskopisch untersucht. Metallographische Querschliffe der Proben wurden in Aufnahmen mit 200- und 500-facher Vergrößerung im ungeätzten und im geätzten Zustand auf das Ausmaß der von der Oberfläche aus in die Tiefe gehenden interkristallinen Korrosion beurteilt. Eine Oberflächenuntersuchung der Proben erfolgte im Rasterelektronenmikroskop.

3. Ergebnisse

3.1 Potentialmessungen

In Abb. 2-11 sind Beispiele der aufgenommenen Zeitverläufe des Redoxpotentials und des Freien Korrosionspotentials für die drei Qualitätsstufen des Werkstoffs und die jeweiligen Prüflösungen dargestellt. Abb. 2 macht deutlich, daß in der reinen, verdünnten Säure nach unsystematischen Anfangswerten und Verläufen mit längerer Versuchsdauer annähernd stationäre Werte gemessen werden. Im Vergleich zu diesen Ergebnissen aufgetragene Verläufe aus Wiederholungsversuchen (Abb. 3) bestätigen das sehr einheitliche Niveau der Redoxpotentiale und den größeren Streubereich der Freien Korrosionspotentiale. In der Tendenz liegt die bessere Werkstoffvariante im oberen Teil des Streubandes. Wie Abb. 4 deutlich macht, äußert sich ein Zusatz von Fe(III)-Ionen im Redoxpotential nicht nachweisbar, während die Freien Korrosionspotentiale etwas niedriger ausfallen. Die Potentiale der Cr(VI)-haltigen Elektrolyte bzw. der darin

geprüften Proben (Abb. 5) liegen auf wesentlich höheren Werten, die nach kurzen Anstiegszeiten im Bereich einer Stunde eingestellt werden. Das Streuband der Werkstoffqualitäten ist deutlich enger als im Fall der reinen Säure. Wie Abb. 6 zeigt, ist ein Fe(III)-Zusatz hier mit einer nachweisbaren Erhöhung beider Potentiale verbunden.

Ein wesentlich anderer Potentialverlauf ist aus Abb. 7 für die Ce(IV)-haltigen Lösungen zu entnehmen. Von hohen Anfangswerten ausgehend, im Fall des Redoxpotentials nach Überschreiten von frühen Maxima, fallen die Potentiale stetig und langsamer werdend ab. Der stärkste und schnellste Abfall entspricht der Werkstoffgüte W.Nr. 1.4306 n. Ein Einfluß eines zusätzlichen Fe(III)-Gehaltes ist aus Abb. 8 nicht zu erkennen. Die Potentialkurven der Ce(IV)- und Cr(VI)-haltigen Lösungen in Abb. 9 sind in Abb. 10 und 11 mit den Kurven der entsprechenden, nur einen Ionenzusatz enthaltenden Lösungen verglichen. Das Anfangsniveau der "Kombinationslösung" entspricht dem der Ce(IV)-haltigen Lösung (Abb. 10) und das Endniveau dem der Cr(VI)-haltigen Lösung (Abb. 11).

In Tab. 2 sind die nach 1 h und zum Versuchsende gemessenen Potentialwerte aller Korrosionsversuche zusammengestellt. In diese Tabelle wurden auch die Angaben zur relativen Restkonzentration der zugesetzten Ionen aufgenommen, die sich aus der Analyse der Lösungen nach den Korrosionsversuchen ergeben haben. Die Werte lassen erkennen, daß in der Regel mit zunehmender Qualität des korrodierenden Werkstoffs ein höherer Restgehalt an Cr(VI)-Ionen verbleibt /2/, während Fe(III) unreduziert und Ce(IV) meist bis auf nicht mehr nachweisbare Restgehalte abgebaut ist.

3.2 Massenverlust und abgeleitete Korrosionsraten

Die Angaben zum Massenverlust der Korrosionsproben und zu den daraus abgeleiteten Korrosionsgrößen sind in Tab. 3 zusammengestellt. In den Versuchen ohne Zusätze von Cr(VI) und Ce(IV) ergaben sich Massenverluste unter 1 mg, mit diesen Zusätzen, und entsprechend abgestuft, Werte über 10 mg. In der Kombination scheinen sich die korrosiven Abtragswirkungen von Cr(VI) und Ce(IV) praktisch zu addieren. In Kombination mit Cr(VI) hat Fe(III) eine leicht korrosionsfördernde Wirkung gezeigt, während in Kombination mit Ce(IV) keine solche nachweisbar war. Es sei hier wiederholt, daß Fe(III)-Zusatz die Potentiale der Cr(VI)-haltigen Elektrolyte bzw. der Korrosionsproben in diesen erhöht hat,

während in den Versuchen mit Ce(IV)-haltigen Elektrolyten keine solchen Einflüsse nachgewiesen wurden.

Im Vergleich der verschiedenen Werkstoffvarianten hat sich für alle Cr(VI)-haltigen Lösungen eine Abstufung des Massenverlustes bzw. der Korrosionsraten ergeben, die der Qualitätsabfolge entspricht. Im Gegensatz dazu haben die Versuche mit Ce(IV)-haltigen, aber Cr(VI)-freien Lösungen für die beste Variante W.Nr. 1.4306 s (ESU) die höchste Abtragungsgeschwindigkeit erbracht. In Form eines Balkendiagramms sind die Abtragungsgeschwindigkeiten aus allen Versuchen in Abb. 12 zusammengestellt. Aus Maßstabsgründen kommen hierbei die Ergebnisse der Versuche mit den zusatzfreien und den nur Fe(III)-haltigen Lösungen nicht zum Ausdruck.

3.3 Nachuntersuchung der Korrosionsproben

Bei visueller Betrachtung ergaben sich bereits Hinweise auf das Ausmaß der Korrosion aus der oberflächlichen Färbung der Proben. Mit zunehmendem Korrosionsangriff wurden bräunliche bis dunklere Färbungen, im Fall der aggressivsten Lösungen auch eine Interferenzfärbung der gebildeten Oberflächenfilme beobachtet. Korngrenzenangriffe waren eindeutiger im metallographischen Querschliff nachzuweisen und zu beurteilen.

In Abb. 13-15 sind Aufnahmen ungeätzter Querschliffe zum Einfluß einzelner und kombinierter Metallionen-Zusätze und zur Abstufung der Werkstoffgüte zusammengestellt. Abb. 13 zeigt einen unbedeutenden Korngrenzenangriff Cr(VI)-haltiger Lösungen auf den Werkstoff Nr. 1.4306 s (ESU) und die wesentlich stärkeren interkristallinen Angriffe auf die beiden anderen Qualitätsstufen, auf die Fe(III)-Zusatz keinen nachweisbaren Einfluß ausübt. Ein solcher ist auch im Fall der Ce(IV)-haltigen Elektrolyte nicht gefunden worden (Abb. 14). Ansonsten ist der Korngrenzenangriff hier stärker, nicht hinsichtlich seiner Tiefe, sondern bezüglich der Breite der Korngrenzengräben, die hier Keilform haben. Der stärkere Angriff auch auf den Werkstoff Nr. 1.4306 s (ESU) kommt auch in Abb. 15 zum Ausdruck. Diese Abbildung verdeutlicht aber vor allem die in Gegenwart beider korrosionsfördernder Ionenarten Ce(IV) und Cr(VI) verstärkte auftretende interkristalline Korrosion und das beginnende Herausfallen von Körnern.

In Abb. 16-18 sind Aufnahmen geätzter Querschliffe - getrennt nach den drei Werkstoffqualitätsstufen - zusammengestellt, in denen im Vergleich zur Korro-

sion in einer salpetersauren Lösung der zunehmende korrosionsfördernde Einfluß von Cr(VI), Ce(IV) und der Kombination Ce(IV) + Cr(VI) zum Ausdruck kommt. In geätzten Querschliffen wurde außerdem nachgewiesen, daß der grabenförmige Tiefenangriff in Cr(VI)-haltigen Lösungen im wesentlichen die Korngrenzen betrifft, während in Ce(IV)-haltigen Lösungen auch Zwillingsgrenzen davon betroffen sind.

In Abb. 19-21 sind Beispiele aus der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung der Korrosionsproben gezeigt. Für die Cr(VI)-haltige Lösung typisch (Abb. 19) sind die dunkle Färbung der noch die Spuren der Vorbehandlung zeigenden Oberflächen und der Korngrenzenangriff in Form schmaler Gräben, deren Ausbildung bei der Qualitätsstufe s (ESU) erst beginnt. In Abb. 20 wird erneut die breitere Form der Korngrenzengräben, der punktförmig beginnende Zwillingsgrenzenangriff und der nur teilweise Angriff auf den Werkstoff Nr. 1.4306 s (ESU) deutlich. Dem hat sich ein allgemeiner Korrosionsangriff überlagert, der die Oberflächen gleichförmiger aussehen läßt als im Fall des Cr(VI)-Zusatzes. Abb. 21 schließlich bietet als Beispiel für den Werkstoff Nr. 1.4306 n erneut einen Vergleich des abgestuften Angriffs gemäß der Aggressivität der Metallionen-Zusätze.

4. Diskussion

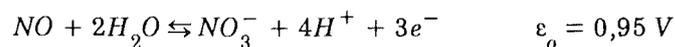
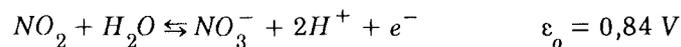
4.1 Potentiale

Bei der Messung elektrochemischer Parameter der Korrosion in komplizierten Systemen aus Werkstoff und Medium ist grundsätzlich nicht mit einfachen Abhängigkeiten zu rechnen, da die Korrosion einerseits vom chemischen Zustand des Mediums abhängig ist, und andererseits die Korrosionsprodukte auf diesen zurückwirken. Entsprechend kann die nachfolgende Diskussion nicht den Anspruch erheben, die primären Ursachen aller beobachteten Erscheinungen deutlich werden zu lassen, da nur zu einzelnen Aspekten Stellung bezogen wird.

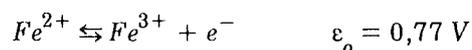
In der Anfangsphase ist die Potentialmessung noch durch die Temperatureinstellung des Systems beeinflußt. Der chemische Zustand der Oberflächen der Korrosionsprobe und der Platin-Elektrode, der Grenzschicht und des Mediums selbst nähern sich dabei den für die Versuchstemperatur typischen Werten. Die Einstellung stationärer Potentialwerte kann offensichtlich mehrere Stunden erfordern. Die in den Versuchen mit reiner Salpetersäure und mit salpetersauren

Lösungen unter Fe(III)- und Cr(VI)-Zusatz gemessenen Potential-Endwerte können als solche Stationärwerte interpretiert werden. Die relativ geringfügige, überlagerte Korrosion der Proben, die prinzipiell mit der reduktiven Zersetzung der Salpetersäure bzw. der Reduktion der zugesetzten Fe(III) oder Cr(VI)-Ionen einhergeht, kann die Meßwerte nur wenig beeinflußt haben. Im Fall der Versuche mit Ce(IV)-haltiger Lösung war dagegen die Korrosion so stark, daß sich keine stationären Potentiale einstellen konnten. Da die zugesetzten Ionen praktisch vollständig verbraucht wurden (siehe Tab. 2), hat sich kein Gleichgewichtszustand sondern der registrierte, stetige Abfall des Redoxpotentials und des Freien Korrosionspotentials ergeben.

Zur Beurteilung der Redox-Vorgänge in den verwendeten Elektrolyten genügt bereits die Betrachtung der Normalpotentiale der betreffenden Redox-Teilreaktionen. Der reduktive Zerfall der Salpetersäure kann im Prinzip zu einer Fülle verschiedener Spezies führen, deren Konzentrationsverhältnisse über Gleichgewichtsreaktionen miteinander verknüpft sind. Da im wesentlichen die nitrosen Gase NO₂ und NO als Reduktionsprodukte gebildet werden, sollen hier nur die folgenden beiden Redoxgleichungen und die zugehörigen Normalpotentiale ε_o betrachtet werden:

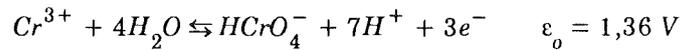


Die beiden folgenden Redoxreaktionen sollen für die Korrosion des Stahles stehen, aber auch die Auswirkung eines Zusatzes von Fe(III)-Ionen zur Lösung verdeutlichen:



Den Normalpotentialen gemäß ist plausibel, daß die Salpetersäure in der Lage sein sollte, die Eisen-Ionen bis zur dritten Wertigkeitsstufe zu oxidieren. Da beobachtet wurde, daß Fe(III)-Zusatz das Redoxpotential der Salpetersäure nicht wesentlich verändert hat, kann hier auf eine genauere Betrachtung der Konzentration nitrosen Gase in den salpetersauren Lösungen und ihres Einflusses auf das Redoxpotential verzichtet werden.

Mit dem Zusatz von Cr(VI)- bzw. Ce(IV)-Ionen sind die folgenden beiden Redox-Teilreaktionen zu betrachten:



(In saurer Lösung ist allerdings das Gleichgewicht vom Chromat - zum Dichromat-Ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ verschoben). Diese Ionen erhöhen - wie beobachtet - das Redoxpotential so stark, daß davon auszugehen ist, daß in den betreffenden Lösungen die Salpetersäure-Reduktion und die damit verbundene Entwicklung nitroser Gase so lange unterbunden ist, bis diese Ionen im Verlauf der Korrosion reduziert worden sind. Die im Vergleich zu der Cr(VI)-haltigen Lösung beobachteten, geringfügig höheren Potentiale für die Lösungen mit kombiniertem Cr(VI)- und Fe(III)-Gehalt sind auf der Basis dieser Diskussion nicht zu deuten.

Der Potential-Verlauf der Elektrolyte mit kombiniertem Ce(IV)- und Cr(VI)-Gehalt kann wie folgt verstanden werden: Er spiegelt zunächst den Verbrauch an Ce(IV) wider, der bei Anwesenheit der weniger beständigen W.Nr. 1.4306-Varianten n und s stärker ist, so lange, bis das für Cr(VI)-haltige Lösung typische Potential erreicht ist (Abb. 11), und die Korrosion nun unter Verbrauch an Cr(VI) verlangsamt fortschreitet. Durch diesen korrosionsbedingten Potentialabfall, der vor allem in Gegenwart der schlechteren Qualitäten eintritt, kommt es zu einer Verlangsamung der Korrosionsgeschwindigkeit, die die Qualitätsunterschiede der geprüften Werkstoffvarianten weniger deutlich werden läßt.

Das Redoxpotential ergibt sich aus den an der Platin-Elektrode ablaufenden anodischen und kathodischen Redox-Teilprozessen und der Bedingung der äußeren Stromlosigkeit. Das Freie Korrosionspotential wird zusätzlich durch die Korrosionsreaktionen bestimmt, die als weitere anodische Teilprozesse ablaufen. Die gemessenen Differenzen der beiden Potentiale, z.B. nach 1 h Versuchszeit, lagen für die Salpetersäure und die Fe(III)-haltige Lösung bei Werten um ca. 250 mV, für die Cr(VI)-haltigen Elektrolyte bei 200 mV und für die Ce(IV)-haltigen Lösungen bei 350 mV. Im Rahmen der vor allem für die Säure beträchtlichen Streuungen könnte bei Kenntnis der Zusammensetzung einer Lösung und ihres Redoxpotentials grob auf das nicht gemessene oder nicht meßbare Freie Korrosionspotential geschlossen werden, das sich am Werkstoff Nr. 1.4306

einstellen würde. Diese Abschätzung würde jedoch keineswegs für eine Beurteilung des Korrosionsverhaltens ausreichen.

4.2 Ausmaß der Korrosion

Die korrosionsbedingten Massenverluste, die in Tab. 3 zusammengefaßt und in Abb. 12 dargestellt sind, erlauben nicht immer die sichere Beurteilung der Werkstoffqualität. Die besten Ergebnisse liefern in dieser Hinsicht die Versuche mit den Cr(VI)-haltigen Lösungen ohne und mit Fe(III)- und Ce(IV)-Gehalte. In den Ce(IV)-haltigen, aber Cr(VI)-freien Lösungen ist die Differenzierung der Werkstoffqualität deshalb nicht zufriedenstellend, weil stärkere Korrosion mit dem schnelleren Abbau der korrosionsfördernden Ce(IV)-Ionen verknüpft ist. Da die Wirkung des Ce(IV) nachlassend, die des Cr(VI) andauernd ist, ist die Beobachtung, daß in Kombination beide jedenfalls additiv sind /3/, mit Vorsicht zu beurteilen.

In Abb. 22 sind die in den Versuchen bestimmten mittleren Abtragungsgeschwindigkeiten (Tab. 3) den dabei an den Proben gemessenen Freien Korrosionspotentialen (Tab. 2) gegenübergestellt. Für die Potentiale sind dabei die Bereiche angegeben, in denen sich diese zwischen 1 h und Versuchsende bewegt haben. Im Fall der Ce(IV)-haltigen Lösungen haben die eingetragenen Bereichsmittelpunkte nicht genau die Bedeutung "effektiver", über Zeit- und Korrosionsverlauf gemittelter Potentiale. Die gestrichelt eingezeichneten Ausgleichskurven geben den Verlauf der Korrosionsraten der Werkstoffvarianten in Abhängigkeit vom Freien Korrosionspotential wieder. Damit entsprechen sie der Potentialabhängigkeit der Korrosions-Teilstromdichte der anodischen Metallauflösung in einem elektrochemischen Korrosionsversuch. Der Anstieg der Kurven entspricht dem Stromanstieg am Ende des Passiv- und am Anfang des Transpassivbereichs von passivierbaren Stählen, also im Bereich des sog. Durchbruchpotentials.

Im Sinn einer Arbeitshypothese wird mit Abb. 22 verdeutlicht, daß das Ausmaß der Korrosion des betrachteten Werkstoffs weniger von den korrosionswirksamen Ionenzusätzen selbst, vielmehr von ihren Einflüssen auf das sich einstellende Freie Korrosionspotential bestimmt wird. Die genannten Bezüge zur elektrochemischen Korrosionsprüfung lassen eine weitere Verallgemeinerung zu: Die Korrosion ist davon unabhängig, ob es sich beim Potential der Probe um das chemisch kontrollierte Freie Korrosionspotential oder um ein

durch Probenpolarisation elektrochemisch aufgeprägtes Korrosionspotential handelt /4/.

4.3 Angriffsform der Korrosion

Bei den in den Versuchen nachgewiesenen Korrosionserscheinungen handelt es sich um einen Materialabtrag, der entsprechend der Schärfe der chemischen Bedingungen und der Qualität der Werkstoffvariante abgestuft gemessen worden ist. Im dynamischen Gleichgewicht zwischen dem Wachstum und der Auflösung einer Passivschicht kommt es zu einem allgemeinen Oberflächenabtrag und gegebenenfalls zu einem bevorzugten Angriff der die Oberfläche durchstoßenden Korngrenzen. Die Versuche waren nicht auf die Ursache der Korngrenzenkorrosion ausgerichtet, die bekanntlich nicht nur von der Zusammensetzung, sondern auch von der thermischen Behandlung und den damit erzielten Gefügeständen abhängt.

Die Angriffstiefe der Korngrenzen ist unter den milderer chemischen Bedingungen im Rahmen der Prüfdauer noch unbedeutend, erreicht in den Cr(VI)-haltigen Lösungen beträchtliche Ausmaße, nimmt dann aber für die Ce(IV)-haltigen Lösungen nicht mehr wesentlich zu. Die um ein Mehrfaches stärkeren Massenverluste in den Ce(IV)-haltigen Lösungen sind somit einem stärkeren flächigen Abtrag zuzuschreiben, der sich auch in der Verbreiterung der Korngrenzengräben ausdrückt. Das Herausfallen erster, korrosiv "unterminierter" Körner trägt ebenfalls dazu bei. Ein spezifischer Einfluß der zugesetzten Ionen ist aus diesen Ergebnissen nicht nachzuweisen.

Die Varianten des Stahls W.Nr. 1.4306 n und s unterscheiden sich auch in der Angriffsform nicht wesentlich. Die bessere Qualität der Variante W.Nr. 1.4306 s (ESU), die sich im Angriff nur eines Teils der Korngrenzen darstellt, kommt im Vergleich der Massenverluste weniger deutlich zum Ausdruck. Auch daraus ist auf einen wesentlichen Anteil allgemeiner, abtragender Korrosion zu schließen.

Aus den vorgelegten Ergebnissen dieser Arbeit allein können nur qualitative Aussagen zum Langzeit-Korrosionsverhalten des Werkstoffes abgeleitet werden. Einerseits können bei der teilweise geringfügigen Korrosion über die kurze Versuchsdauer noch Einflüsse des ursprünglichen Oberflächenzustandes, wie z.B. die Rauigkeit und Kaltverformung, wirksam sein. Andererseits erfordert die Einstellung stationärer Korrosionsvorgänge um so mehr Zeit, je kor-

rosionsbeständiger das geprüfte Material ist. Insbesondere der einer allgemeinen, abtragenden Korrosion vorausseilende Korngrenzenangriff wird nach Ausbildung tiefer Gräben, in denen eine modifizierte Chemie wirksam wird, zur "Unterminierung" ganzer, sich dann ablösender Kornschichten führen. Diese Vorgänge werden dann auch von Parametern zweiter Ordnung, wie z.B. der Korngröße des Materials, und der Gleichmäßigkeit des Korngrenzenangriffs abhängen.

5. Zusammenfassung

Es wird über Korrosionsversuche berichtet, die unter elektrochemischer Messung der zeitlichen Verläufe des Freien Korrosionspotentials der Proben und des Redoxpotentials der Elektrolytlösungen durchgeführt wurden: Der Werkstoff Nr. 1.4306 wurde am Beispiel dreier Qualitätsstufen in salpetersauren Lösungen ($c(\text{HNO}_3) = 7 \text{ mol/l}$) mit einzelnen und kombinierten Zusätzen von Fe(III)-, Cr(VI)- und Ce(IV)-Ionen über 24 h bei 90°C geprüft. Als Ergebnisse wurden die Potentialverläufe und der Verbrauch der korrosionswirksamen Ionen verfolgt, aus dem Massenverlust der Proben die Korrosionsgeschwindigkeit abgeleitet und die Form des interkristallinen Tiefenangriffs metallographisch bestimmt.

Die Abstufung der Werkstoffqualität ließ sich am besten aus den Versuchen in Cr(VI)-haltigen, aber Ce(IV)-freien Lösungen erkennen. In den Lösungen mit Ce(IV)-Zusatz verwischte der Verbrauch dieser Ionen die Qualitätsunterschiede. Diese Einflüsse sind jedoch nicht als spezifisch für die betreffende Ionen-Art zu verstehen. Vielmehr wurde ein enger funktionaler Zusammenhang zwischen der Korrosionsrate und dem Freien Korrosionspotential des Werkstoffs festgestellt, wonach die Wirkung der zugesetzten Ionen auf den Einfluß beschränkt ist, den sie auf dieses Potential ausüben.

6. Danksagung

Die Autoren danken den Herren P. Brenner und H.R. Goebel für die Mithilfe bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten, den Mitarbeitern des metallographischen Labors für die Nachuntersuchung der korrodierten Proben.

7. Literatur

- /1/ R. Simon
Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen an austenitischen CrNi-Stählen in Salpetersäure mit und ohne Metallionenzusätze.
KfK 4372, April 1988
- /2/ S. Leistikow, R. Kraft, G. Schanz
Standard and Applied Material Testing Methods of Austenitic CrNi Stainless Steels in Different Nitric Acid Media - Procedures and Results.
Proc. Intern. Symp. "Corrosion Resistant Alloys" AGH Krakow, PL,
24-26.11.1988, im Druck
KfK 4595, Juli 1989
- /3/ M. Okubo, M. Shintani, H. Ishimaru, K. Tokunaga, M. Nagayama, A. Itoh
Demonstration Tests on Corrosion Resistance of Equipments for Spent Fuel Reprocessing Process.
Proc. Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management,
"RECOD 87", Paris 1987, Vol. 3, S. 1181-1188
- /4/ Y.M. Kolotyркиn
Electrochemical Behavior of Metals during Anodic and Chemical Passivation in Electrolytic Solutions.
First Intern. Congr. Metallic Corrosion, London, 10-15 Apr. 1961, S. 10-20

Tab. 1: Technische Daten und Zusammensetzung der geprüften Werkstoff-Varianten W.Nr. 1.4306 n, -s, -s(ESU)

Werkstoff W.-Nr.	Hersteller Firma	Charge Nr.	Blechdicke (mm)	Mittl. Korn- durchmesser (μm)
1.4306 n	Thyssen	681870	5	39
1.4306 s	Krupp	296313	5	58
1.4306 s (ESU)	Krupp	010457	2	63

Werkstoff W.Nr.	Massenanteil der Bestandteile in %							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
1.4306 n	0.024	0.60	1.44	0.025	0.003	18.00	0.17	10.23
1.4306 s	0.015	0.02	1.7	0.022	0.007	19.11	0.02	12.5
1.4306 s (ESU)	0.007	0.02	1.59	0.022	0.005	19.13	-	12.40

Tab. 2: Redoxpotentiale und Freie Korrosionspotentiale im Verlauf von Kurzzeittests des DIN W.Nr. 1.4306 in salpetersauren Medien mit Ionenzusätzen (Qualitätsstufen 1.4306 n, s, s (ESU); 90°C, 24 h; HNO₃, 7 mol/l; Fe(III), 2 g/l; Cr(VI), 0,5 g/l; Ce(IV), 2 g/l).

Medium HNO ₃ + :	Werkst. Nr. 1.4306	Redoxpotential (mV _H)		Freies Korrosionspot. (mV _H)		Rel. Ionen- Restkonz. (%·c ₀) 24 h
		1 h	24 h	1 h	24 h	
-	n	1270	1285*	1010	1025*	..*
"	s	1275	1295*	1055	1060*	..*
"	s(ESU)	1285	1300**	1020	1050**	..**
-	n	1290	1305*	1025	1040*	..*
"	s	1280	1295**	1070	1090**	..**
"	s(ESU)	1290	1305	1060	1060	-
Fe(III)	n	1270	1310	980	1000	Fe: 100
"	s	1280	1330	1000	1060	100
"	s(ESU)	1260	1320	1045	1060	100
Cr(VI)	n	1400	1405*	1210	1220*	Cr: 87*
"	s	1390	1415**	1225	1235**	95**
"	s(ESU)	1410	1410**	1210	1230**	98**
Cr(VI) + Fe(III)	n	1410	1420	1220	1230	Cr: 88
"	s	1440	1435	1230	1250	90
"	s(ESU)	1445	1435	1220	1250	94
Ce(IV)	n	1620	1390**	1275	1170**	Ce: <3**
"	s	1625	1415**	1275	1200**	<3**
"	s(ESU)	1640	1410	1290	1200	<3
Ce(IV) + Fe(III)	n	1640	1425	1280	1195	Ce: 10
"	s	1610	1380	1270	1180	12
"	s(ESU)	1640	1425	1280	1215	<3
Ce(IV) + Cr(VI)	n	1625	1420	1280	1220	Ce: 0 Cr: 81
"	s	1620	1420	1285	1240	0 85
"	s(ESU)	1645	1435	1275	1235	<1 100

* Versuchsdauer 22 h

** Versuchsdauer 23 h

Tab. 3: Massenverlust und daraus abgeleitete Korrosionsgrößen im Kurzzeittest des DIN W.Nr. 1.4306 in salpetersauren Medien mit Ionenzusätzen (Qualitätsstufen 1.4306 n, s, s(ESU); 90°C, 24 h; HNO₃, 7 mol/l; Fe(III), 2 g/l; Cr(VI), 0,5 g/l; Ce(IV), 2 g/l)

Medium HNO ₃ + :	Werkst.Nr. 1.4306	Massen- verlust mg	mittl. Abtrag µm	Flbz. Massen- verlustrate g/m ² h	mittl. Abtrags- geschwindigkeit mm/a
-	n	0,43*	3,03·10 ⁻² *	1,09·10 ⁻²	1,21·10 ⁻²
"	s	0,25*	1,75·10 ⁻² *	6,27·10 ⁻³	6,95·10 ⁻³
"	s(ESU)	0,01**	8,23·10 ⁻⁴ **	2,83·10 ⁻⁴	3,14·10 ⁻⁴
-	n	0,30*	2,11·10 ⁻² *	7,57·10 ⁻³	8,39·10 ⁻³
"	s	0,25**	1,73·10 ⁻² **	5,95·10 ⁻³	6,60·10 ⁻³
"	s(ESU)	0,29	2,40·10 ⁻²	7,90·10 ⁻³	8,76·10 ⁻³
Fe(III)	n	0,45	3,23·10 ⁻²	1,06·10 ⁻²	1,18·10 ⁻²
"	s	0,30	2,08·10 ⁻²	6,84·10 ⁻³	7,59·10 ⁻³
"	s(ESU)	0,06	4,91·10 ⁻³	1,62·10 ⁻³	1,79·10 ⁻³
Cr(VI)	n	14,56*	1,02*	0,367	0,407
"	s	13,43**	0,931**	0,320	0,354
"	s(ESU)	8,41**	0,692**	0,238	0,264
Cr(VI) + Fe(III)	n	19,76	1,38	0,455	0,505
"	s	15,77	1,10	0,361	0,400
"	s(ESU)	10,92	0,893	0,294	0,326
Ce(IV)	n	56,73**	3,97**	1,37	1,51
"	s	57,28**	3,98**	1,37	1,52
"	s(ESU)	57,75	4,74	1,56	1,73
Ce(IV) + Fe(III)	n	58,03	4,06	1,34	1,48
"	s	57,56	4,00	1,32	1,46
"	s(ESU)	55,18	4,53	1,49	1,65
Ce(IV) + Cr(VI)	n	82,05	5,80	1,91	2,12
"	s	81,75	5,68	1,87	2,07
"	s(ESU)	59,12	4,93	1,62	1,80

* Versuchsdauer 22 h

** Versuchsdauer 23 h

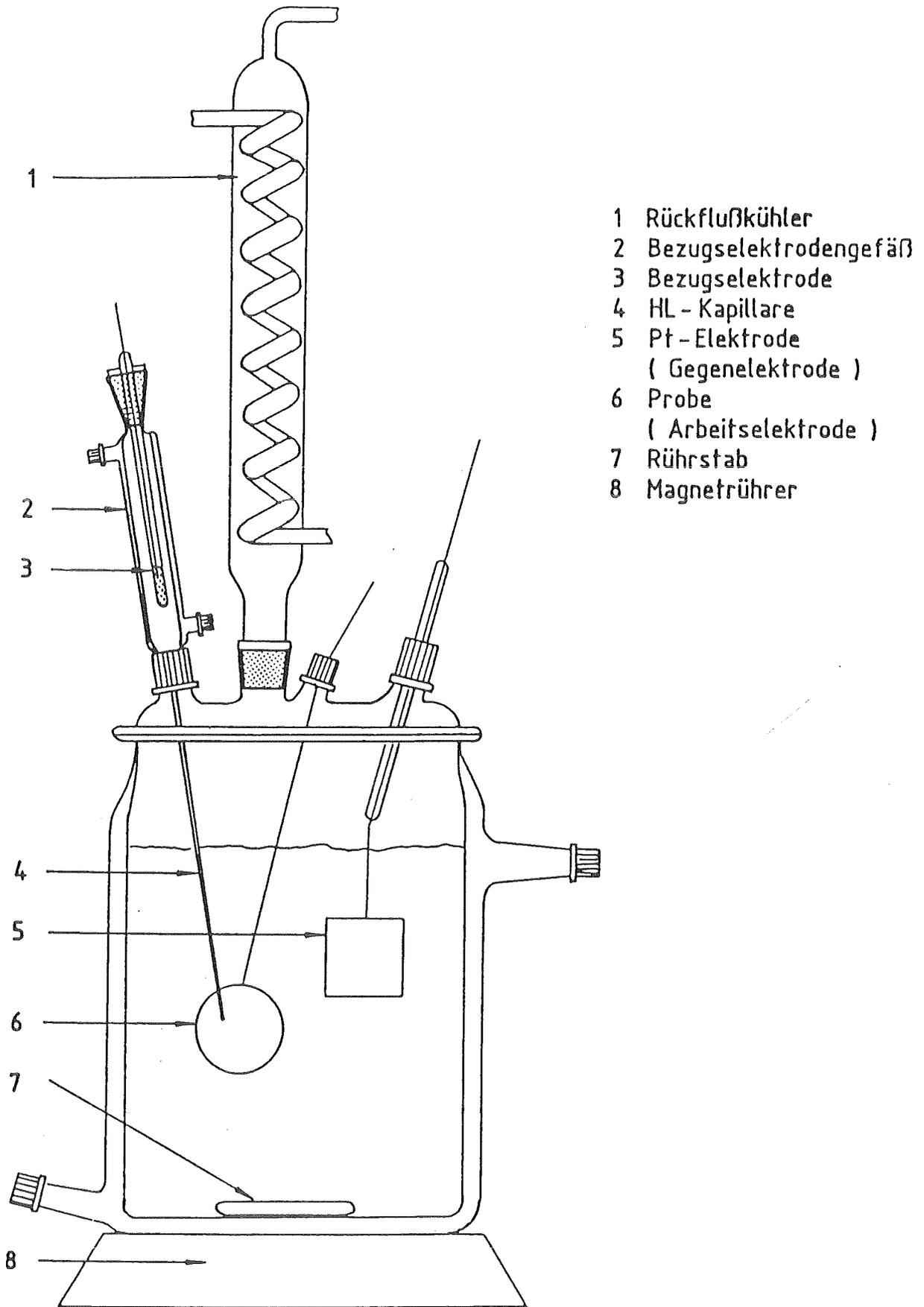


Abb. 1:

Meßzelle für Korrosionsuntersuchungen an frei eintauchenden Proben

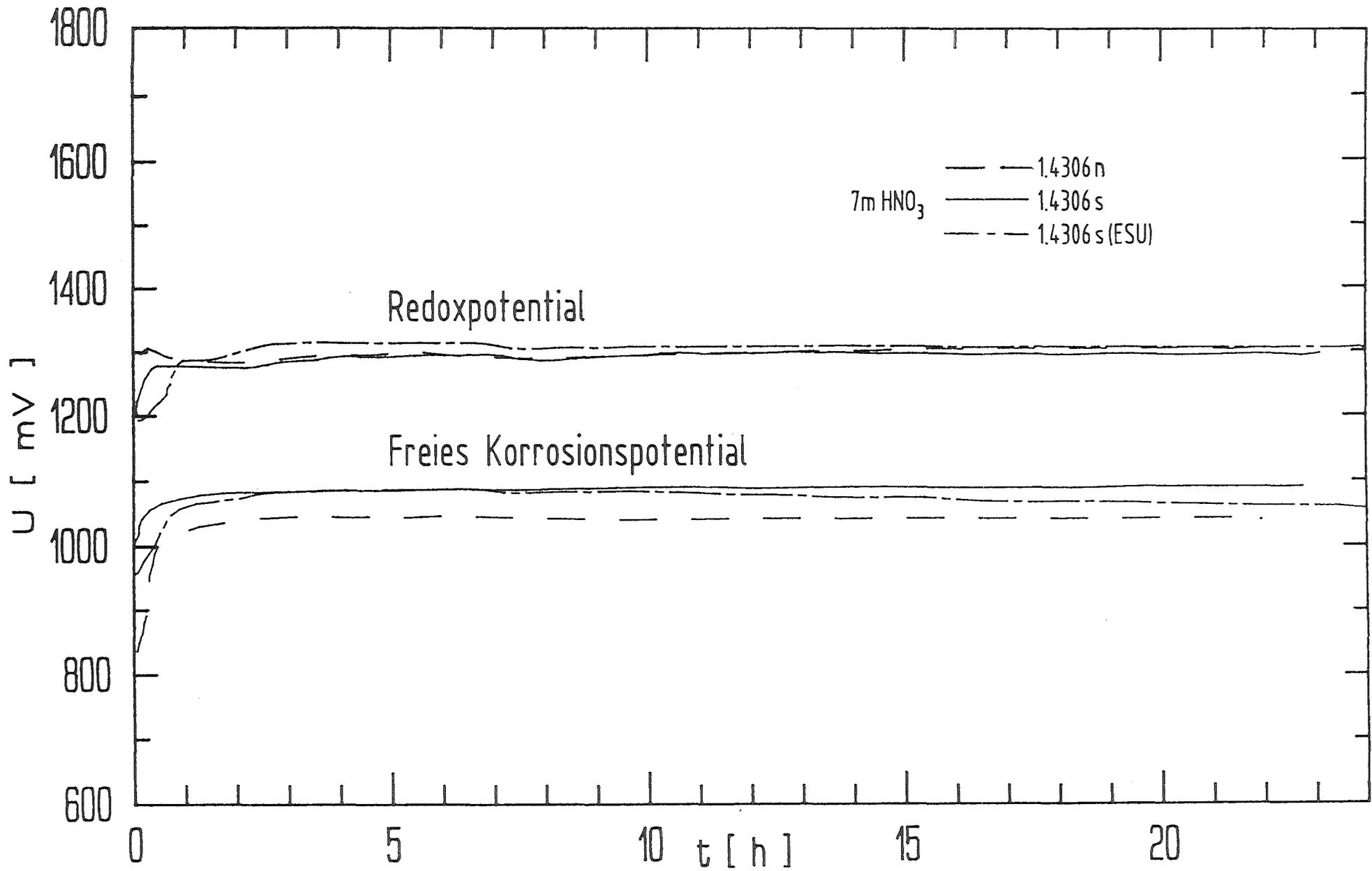


Abb. 2: Potentialverläufe bei der Korrosion dreier Varianten des W.Nr. 1.4306 in Salpetersäure ($c(\text{HNO}_3) = 7 \text{ mol/l}$, 90°C , 24 h)

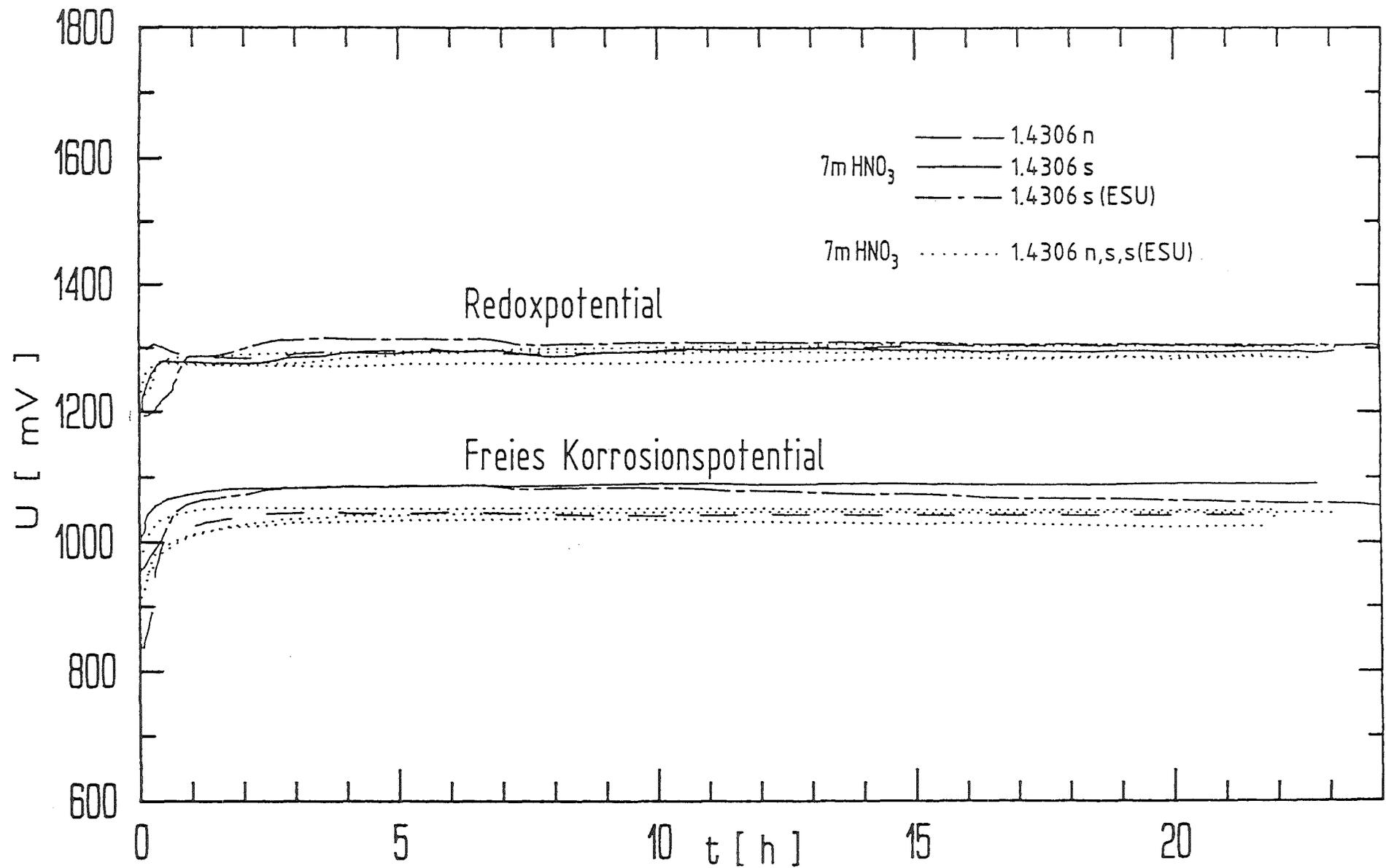


Abb. 3: Vergleich von Potentialverläufen bei der Korrosion des W.Nr. 1.4306 in Salpetersäure. Reproduzierbarkeit bei Wiederholungsversuchen ($c(\text{HNO}_3) = 7 \text{ mol/l}$, 90°C , 24 h)

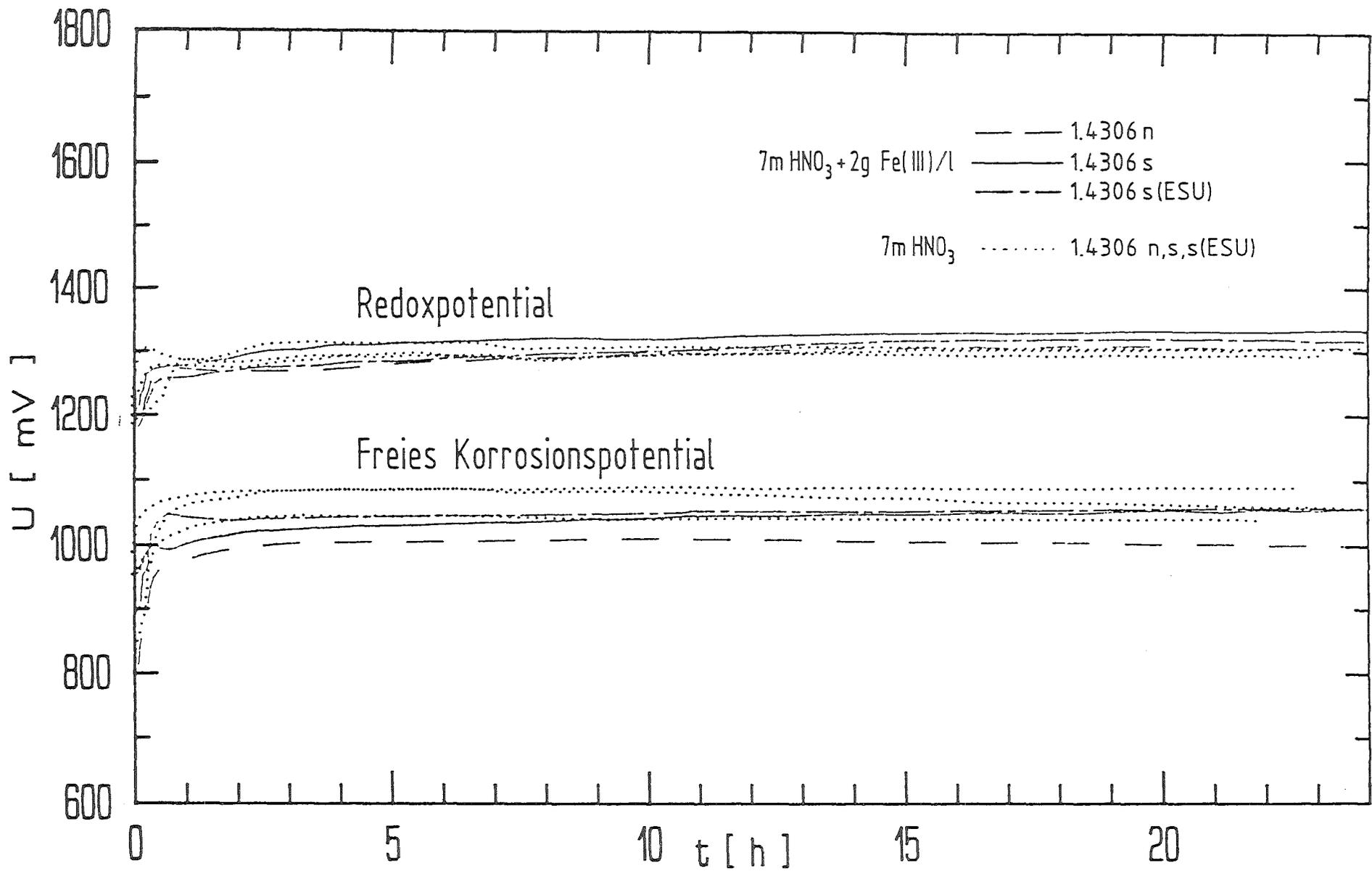


Abb. 4: Vergleich von Potentialverläufen bei der Korrosion des W.Nr. 1.4306 in Salpetersäure. Einfluß eines Fe(III)-Zusatzes ($c(\text{HNO}_3) = 7 \text{ mol/l}$, 2 g Fe(III)/l , 90°C , 24 h)

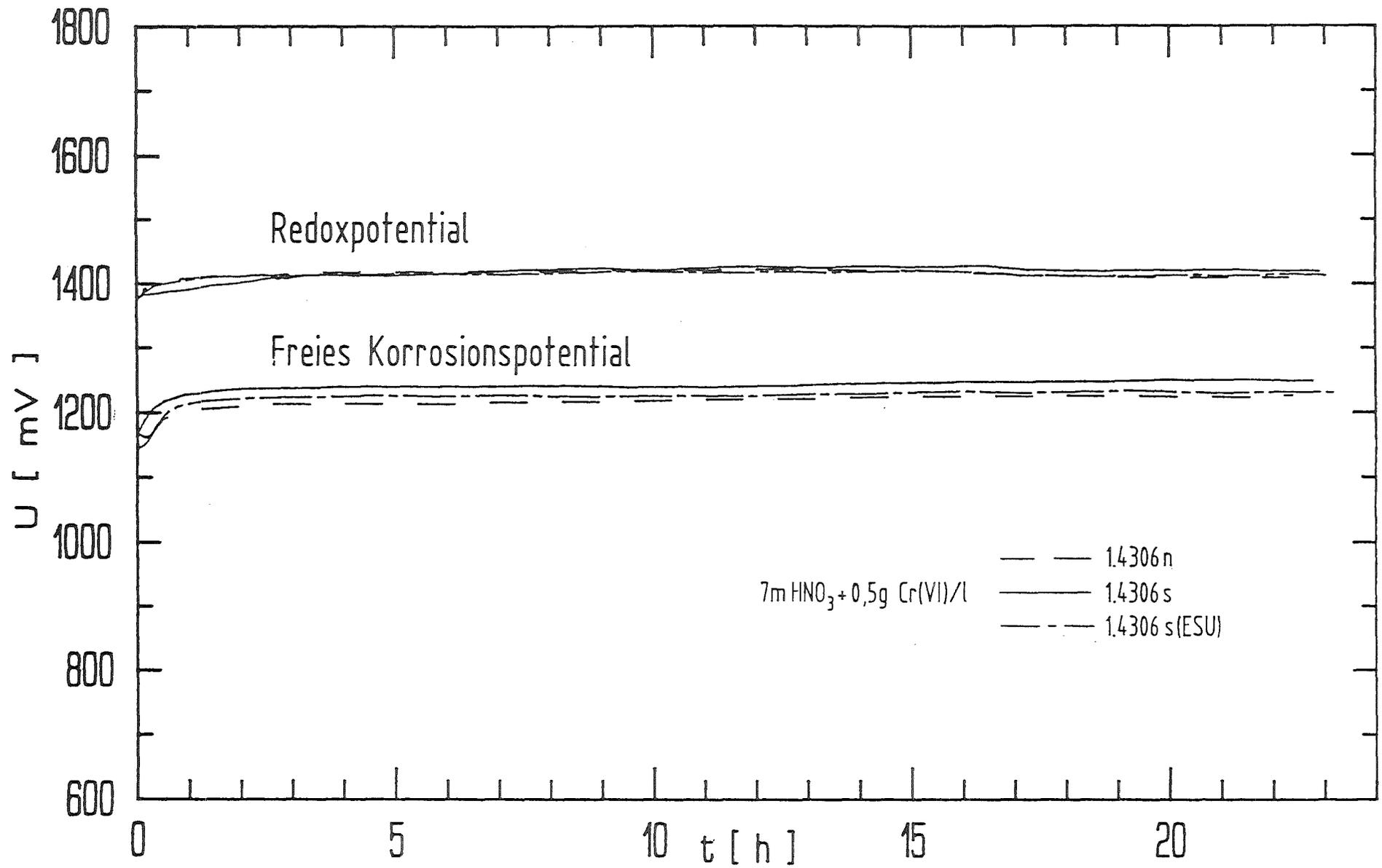


Abb. 5: Potentialverläufe bei der Korrosion des W.Nr. 1.4306 in Cr(VI)-haltiger Salpetersäure ($c(\text{HNO}_3) = 7 \text{ mol/l}$, $0,5 \text{ g Cr(VI)/l}$, 90°C , 24 h)

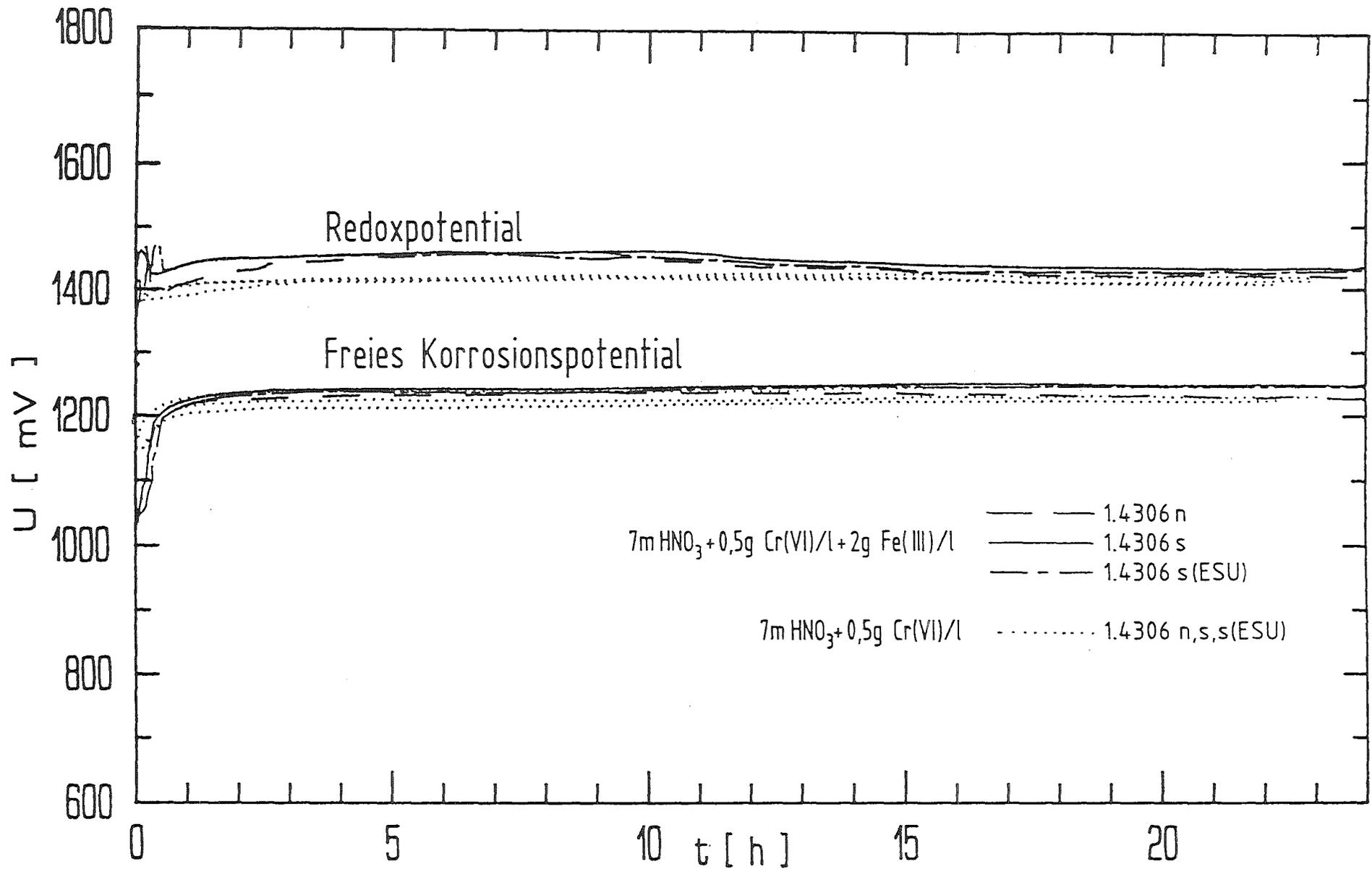


Abb. 6: Vergleich von Potentialverläufen bei der Korrosion des W.Nr. 1.4306 in Cr(VI)-haltiger Salpetersäure. Einfluß eines Fe(III)-Zusatzes ($c(\text{HNO}_3) = 7 \text{ mol/l}$, 2 g Fe(III)/l , 90°C , 24 h)

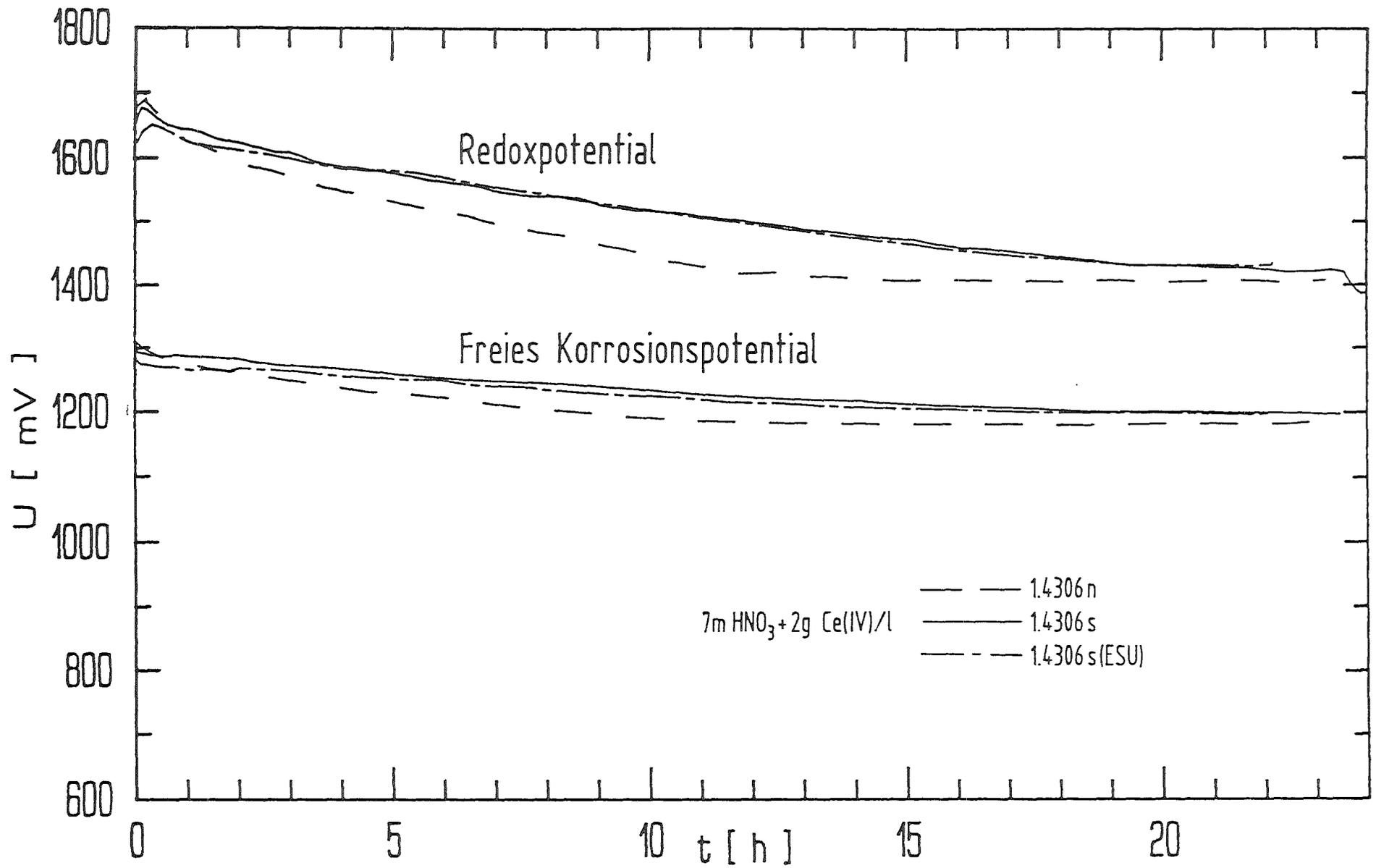


Abb. 7: Potentialverläufe bei der Korrosion des W.Nr. 1.4306 in Ce(IV)-haltiger Salpetersäure ($c(\text{HNO}_3) = 7 \text{ mol/l}$, 2 g Ce(IV)/l , 90°C , 24 h)

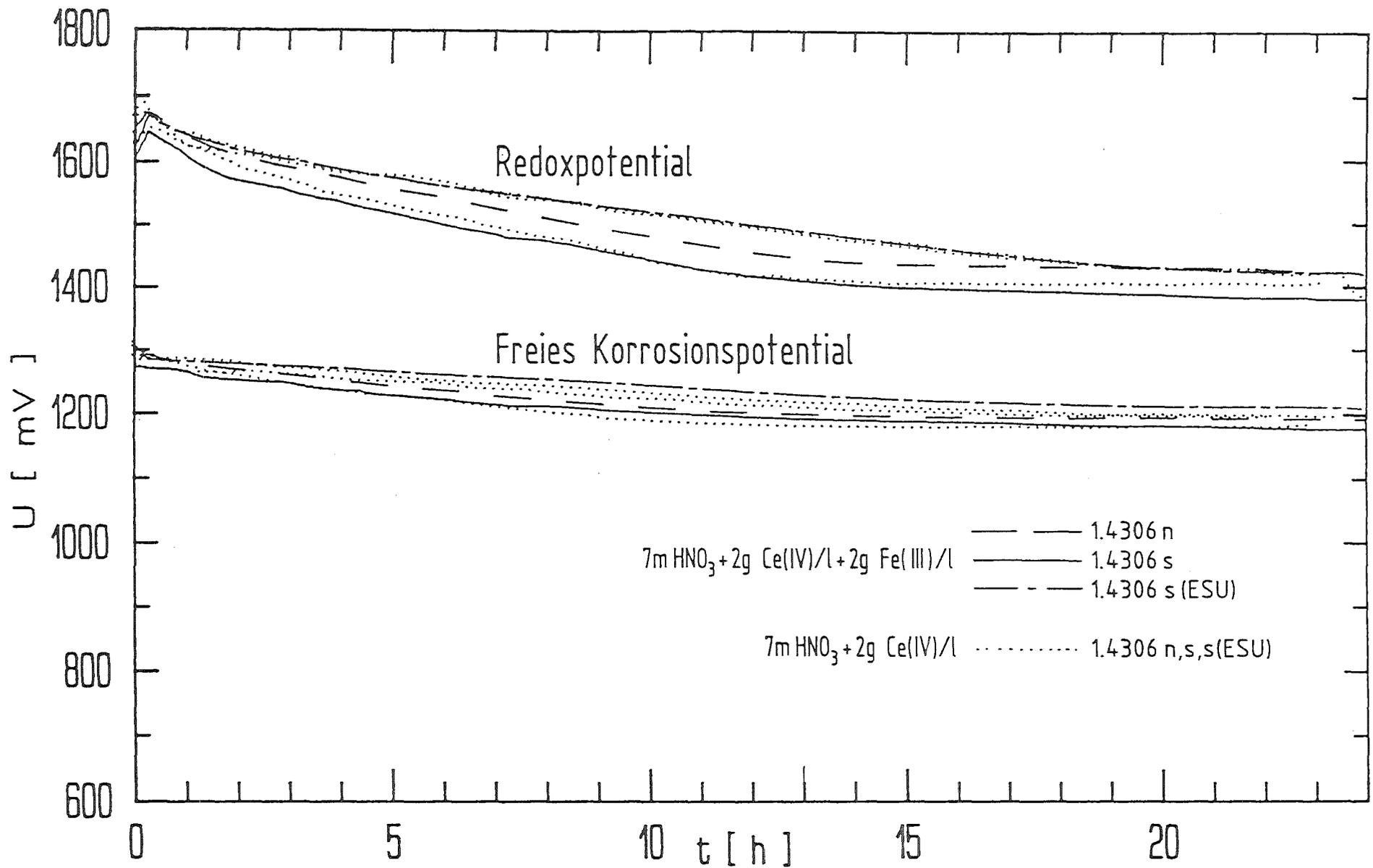


Abb. 8: Vergleich von Potentialverläufen bei der Korrosion des W.Nr. 1.4306 in Ce(IV)-haltiger Salpetersäure. Einfluß eines Fe(III)-Zusatzes ($c(\text{HNO}_3) = 7 \text{ mol/l}$, 2 g Fe(III)/l , 90°C , 24 h)

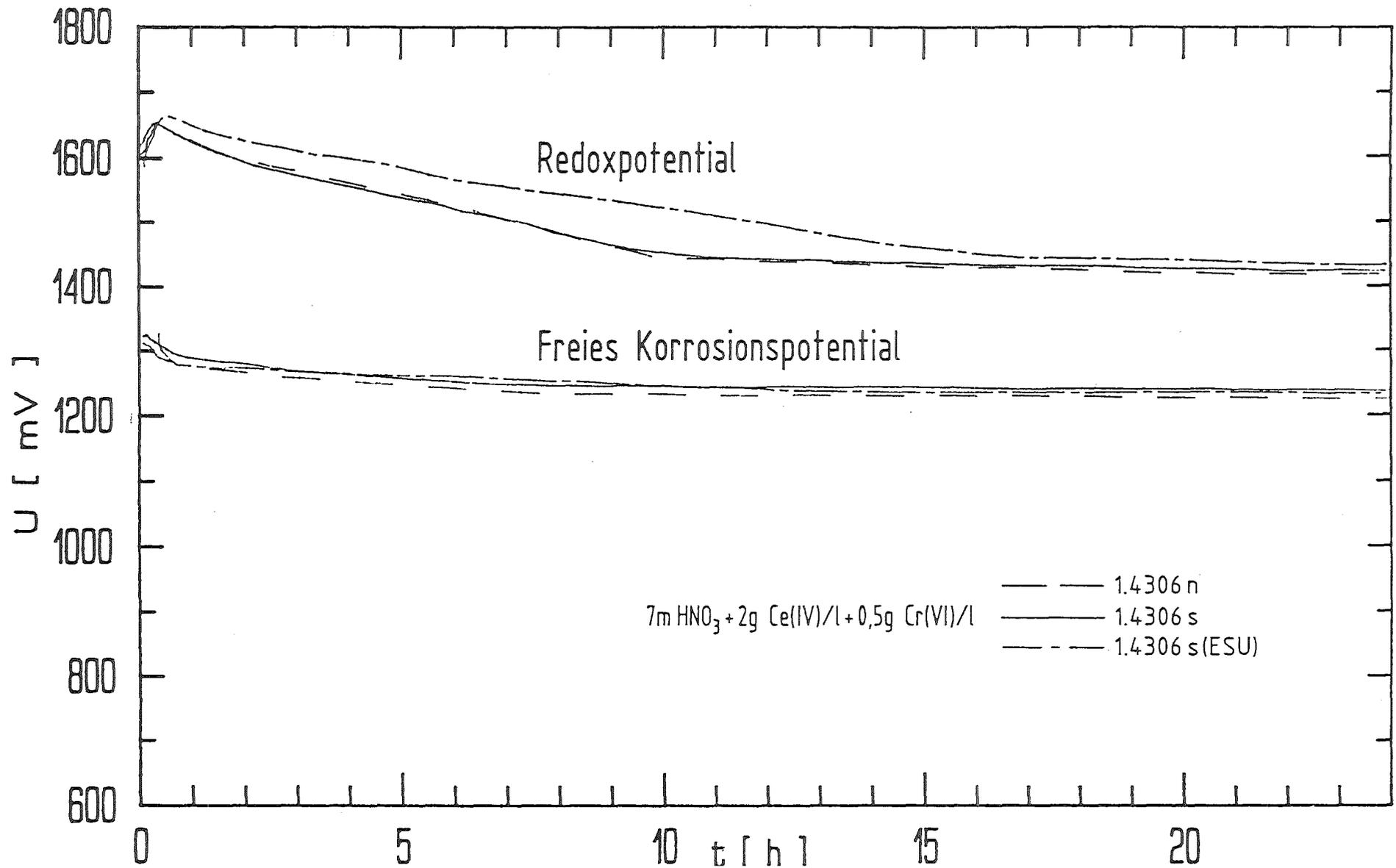


Abb. 9: Potentialverläufe bei der Korrosion des W.Nr. 1.4306 in Ce(IV)- und Cr(VI)-haltiger Salpetersäure ($c(\text{HNO}_3) = 7 \text{ mol/l}$, 2 g Ce(IV)/l , $0,5 \text{ g Cr(VI)/l}$, 90°C , 24 h)

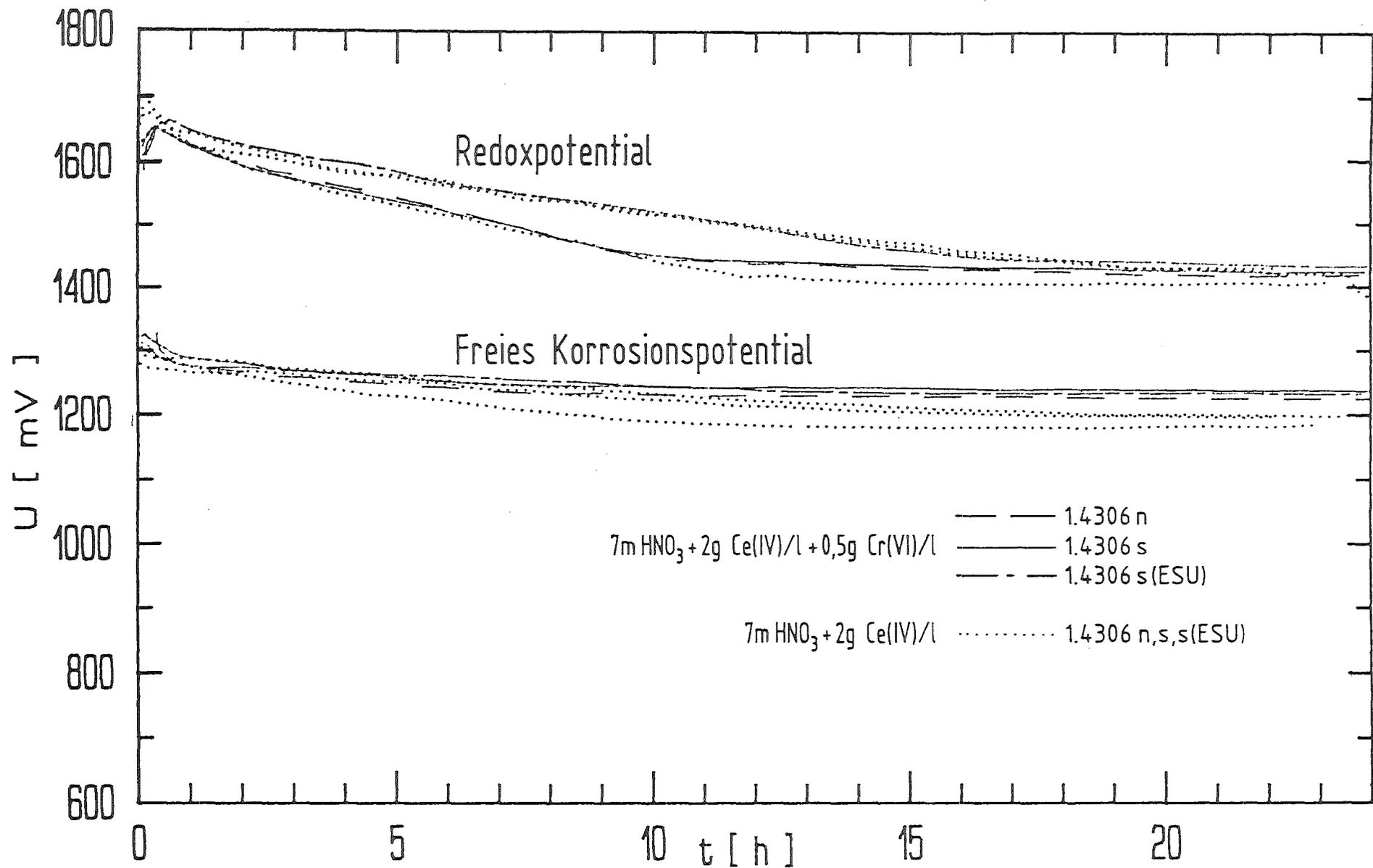


Abb. 10: Vergleich von Potentialverläufen bei der Korrosion des W.Nr. 1.4306 in Ce(IV)-haltiger Salpetersäure. Einfluß eines Cr(VI)-Zusatzes ($c(\text{HNO}_3) = 7 \text{ mol/l}$, 2 g Ce(IV)/l , $0,5 \text{ g Cr(VI)/l}$, 90°C , 24 h)

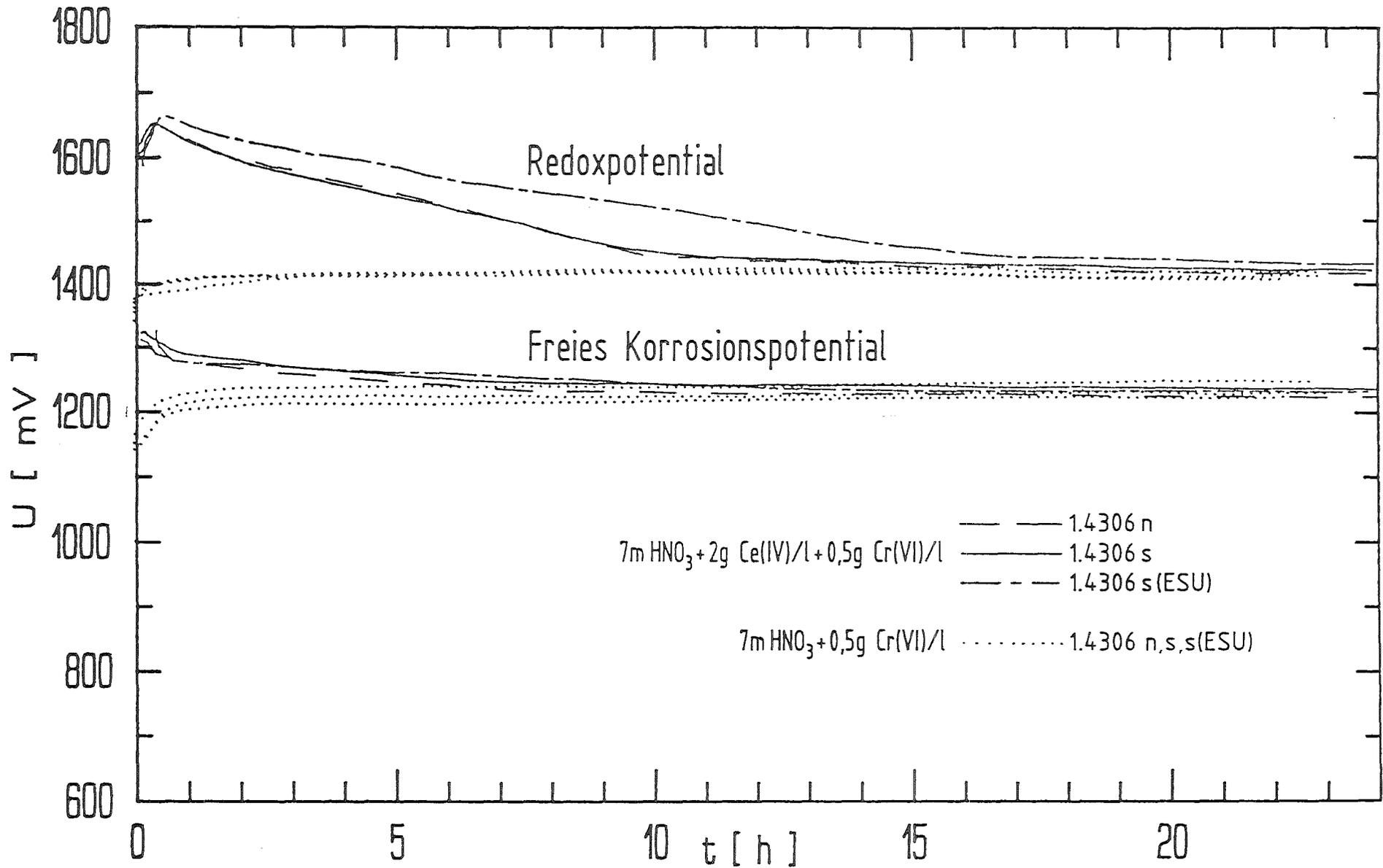


Abb. 11: Vergleich von Potentialverläufen bei der Korrosion des W.Nr. 1.4306 in Cr(VI)-haltiger Salpetersäure. Einfluß eines Ce(IV)-Zusatzes ($c(\text{HNO}_3) = 7 \text{ mol/l}$, 2 g Ce(IV)/l , $0,5 \text{ g Cr(VI)/l}$, 90°C , 24 h)

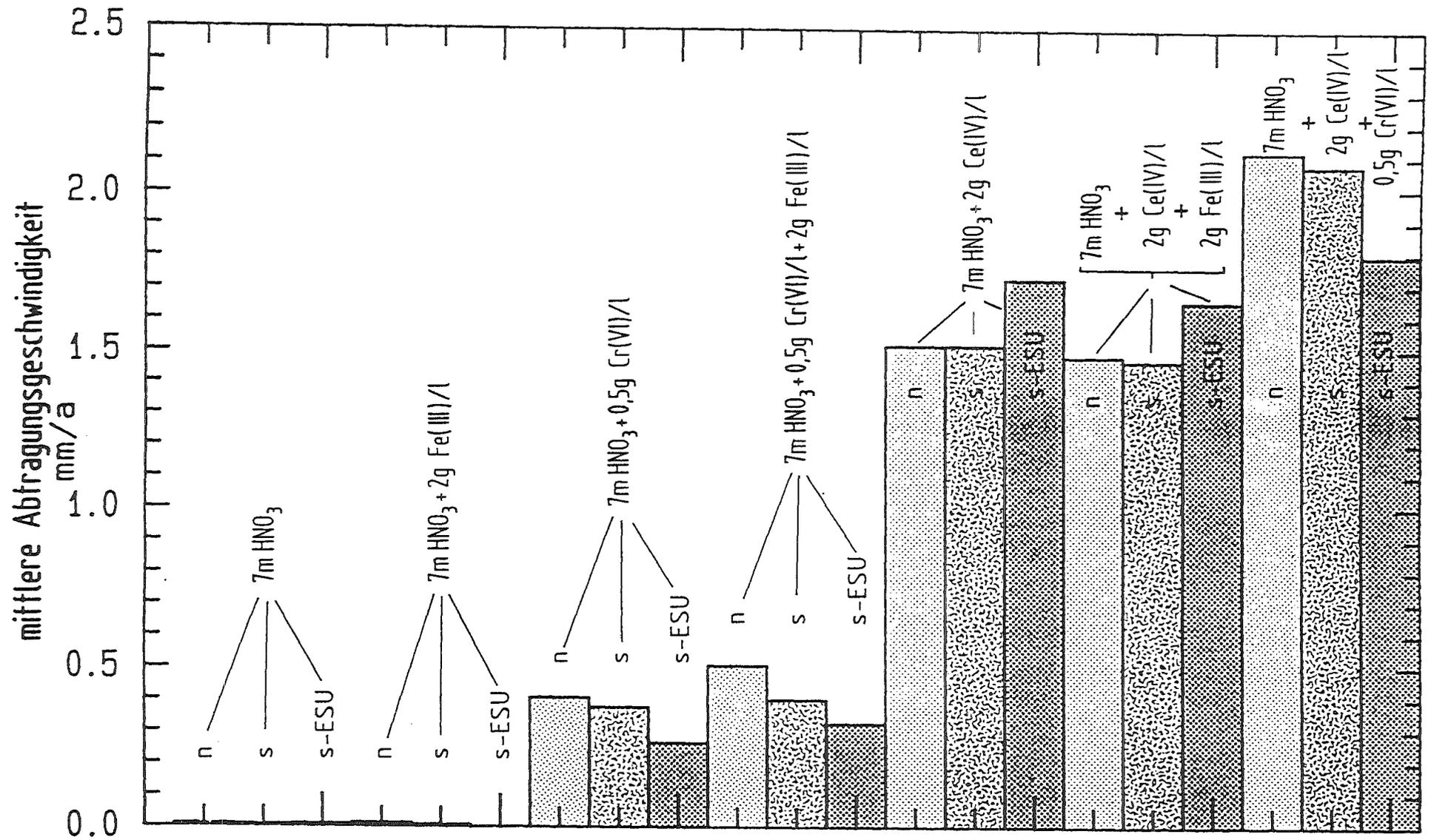
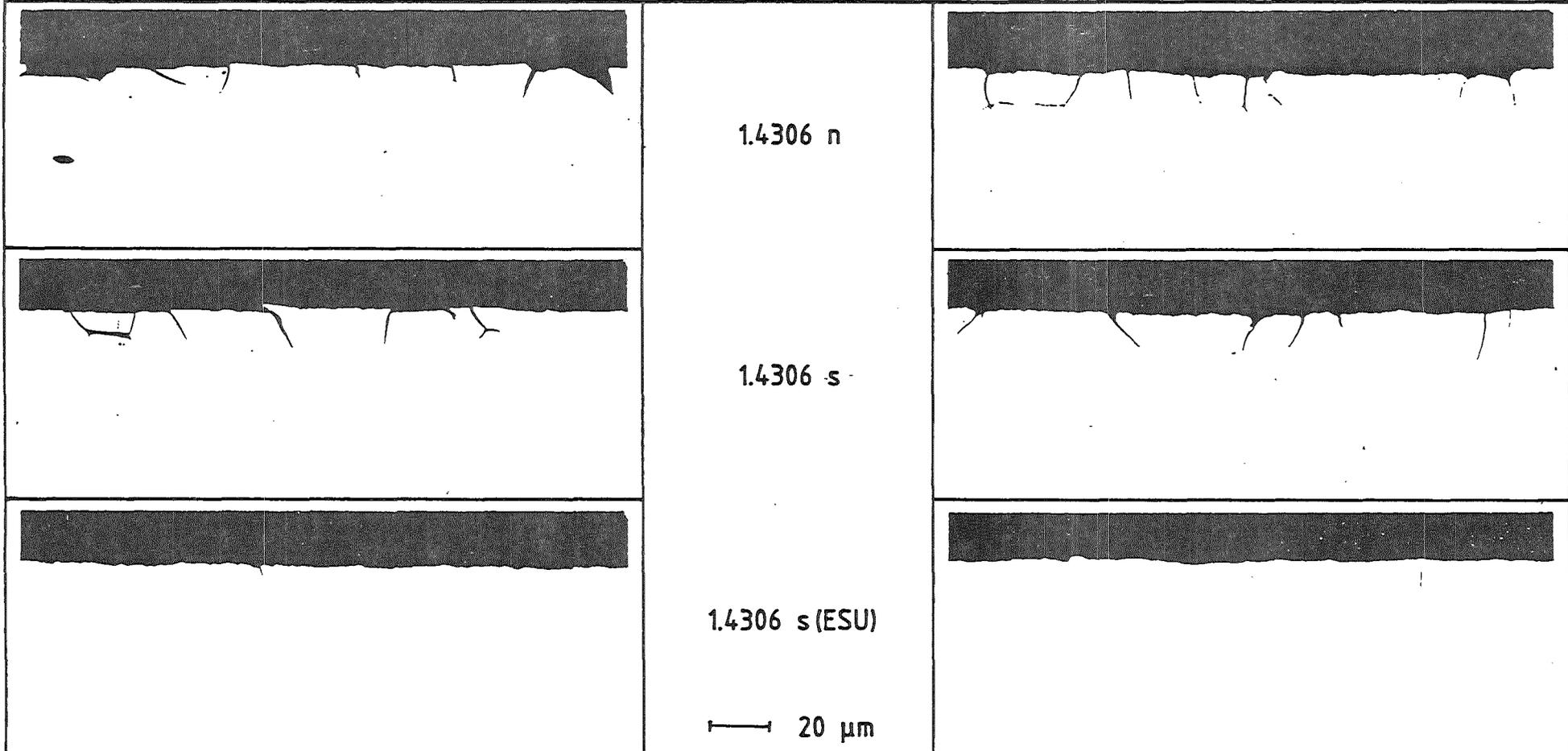


Abb. 12: Vergleich der mittleren Abtragungsgeschwindigkeiten bei der Korrosion des W.Nr. 1.4306 in Salpetersäure bzw. salpetersauren Lösungen mit Metallionen-Zusätzen ($c(\text{HNO}_3) = 7 \text{ mol/l}$, 2 g Fe(III)/l , $0,5 \text{ g Cr(VI)/l}$, 2 g Ce(IV)/l , 90°C , 24 h)

Querschliffaufnahmen ungeätzt

$\text{HNO}_3 + \text{Cr(VI)}$

$\text{HNO}_3 + \text{Cr(VI)} + \text{Fe(III)}$



1.4306 n

1.4306 s

1.4306 s (ESU)

20 μm



Abb. 13:

Korrosionsuntersuchungen am Werkstoff Nr. 1.4306 verschiedener Qualitätsstufen in salpetersauren Lösungen, Einfluß von Cr(VI)- und Fe(III)- Ionenzusätzen. ($c(\text{HNO}_3) = 7 \text{ mol/l}$, $0,5\text{g Cr(VI)/l}$, 2g Fe(III)/l , 90°C , 24h)

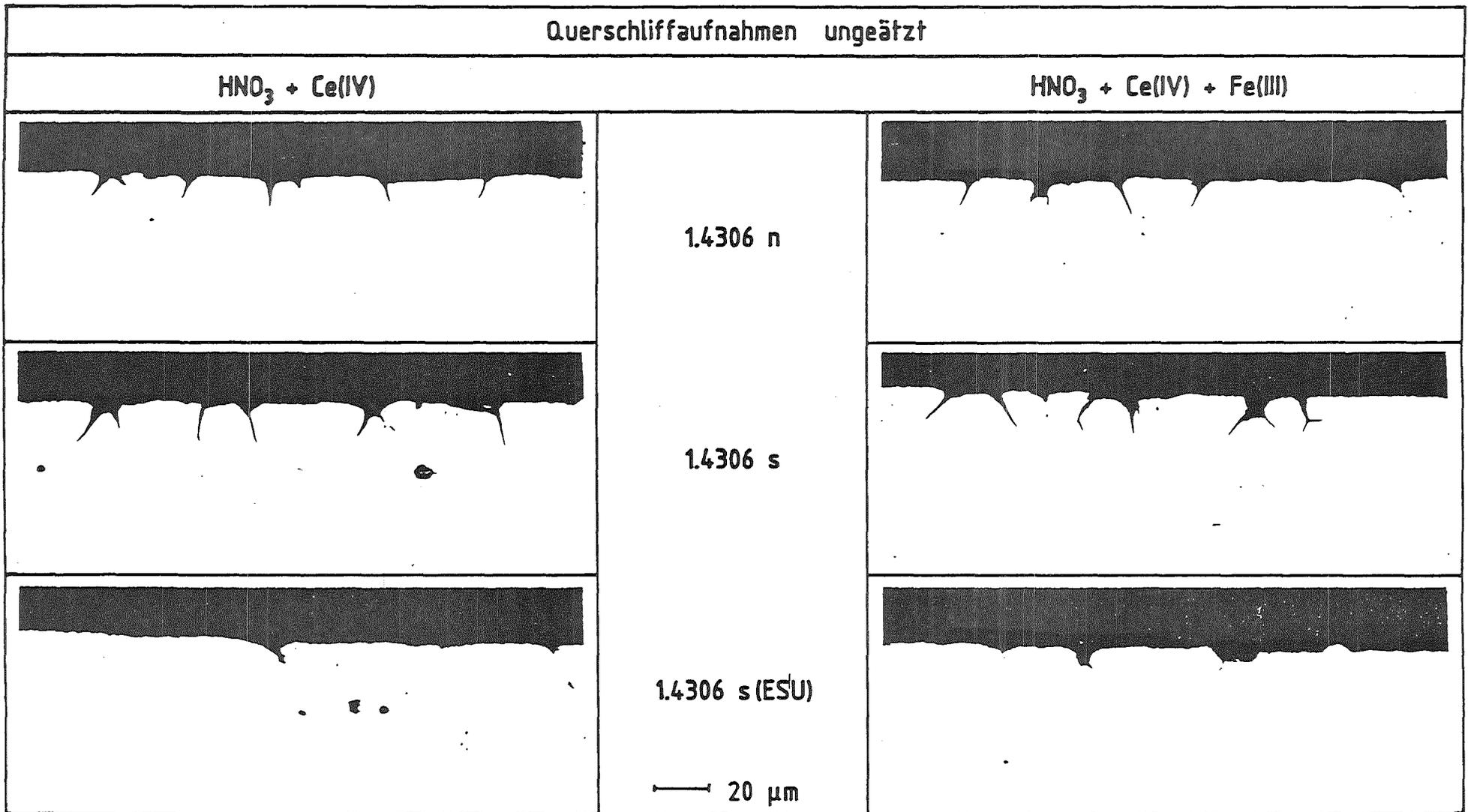


Abb. 14:

Korrosionsuntersuchungen am Werkstoff Nr. 1.4306 verschiedener Qualitätsstufen in salpetersauren Lösungen, Einfluß von Ce(IV)- und Fe(III)- Ionenzusätzen. ($c(\text{HNO}_3) = 7 \text{ mol/l}$, 2 g Ce(IV)/l , 2 g Fe(III)/l , 90°C , 24 h)

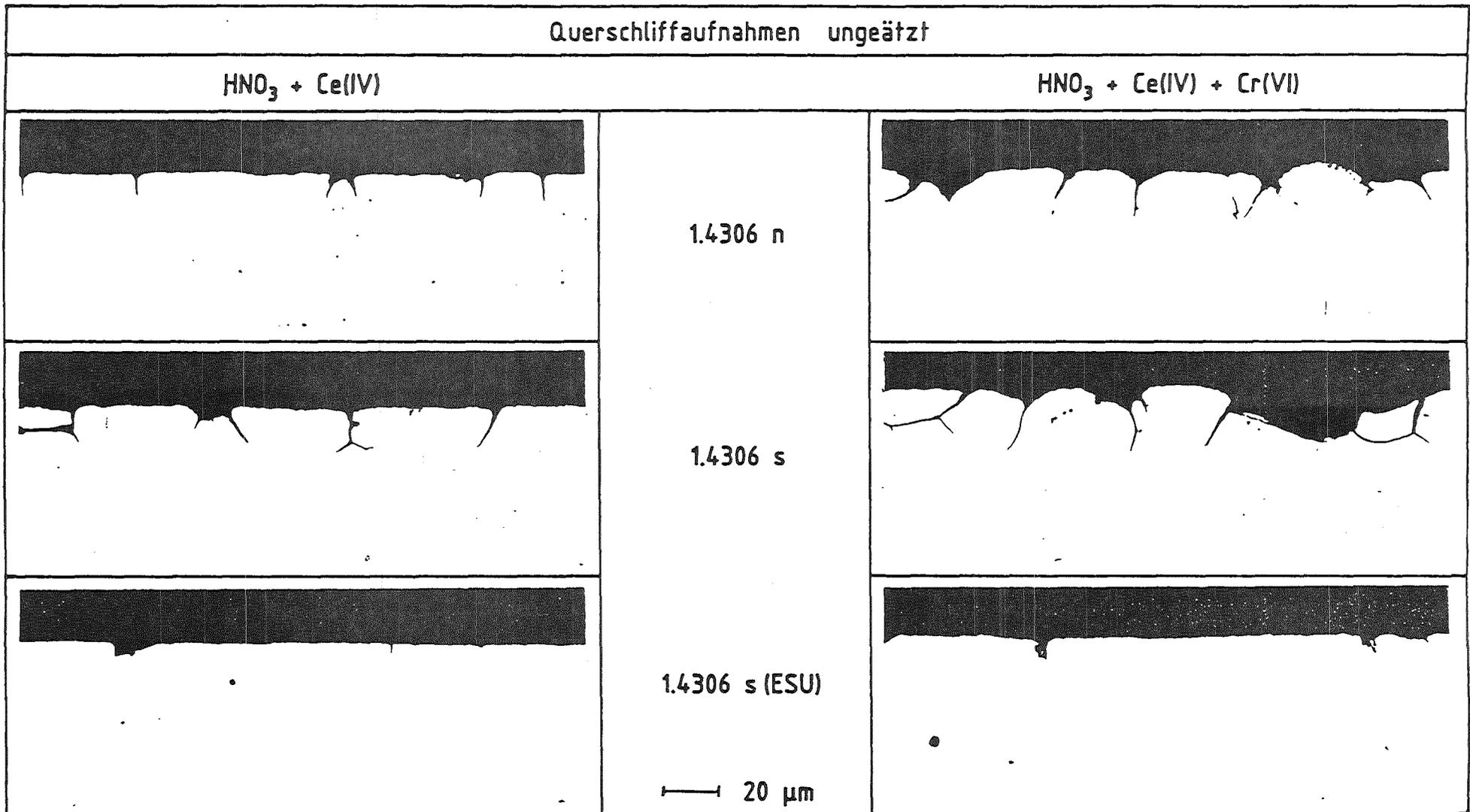
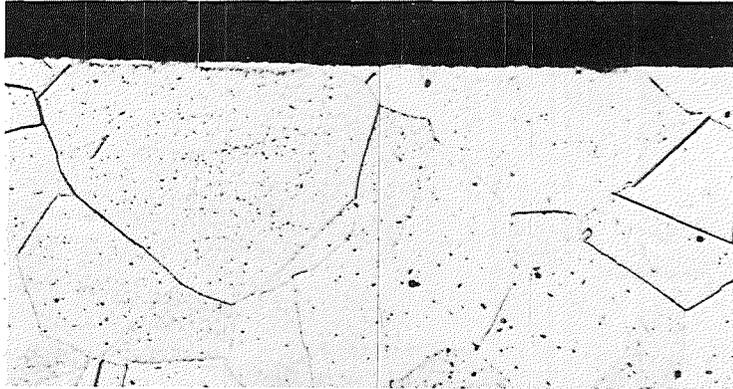


Abb. 15:

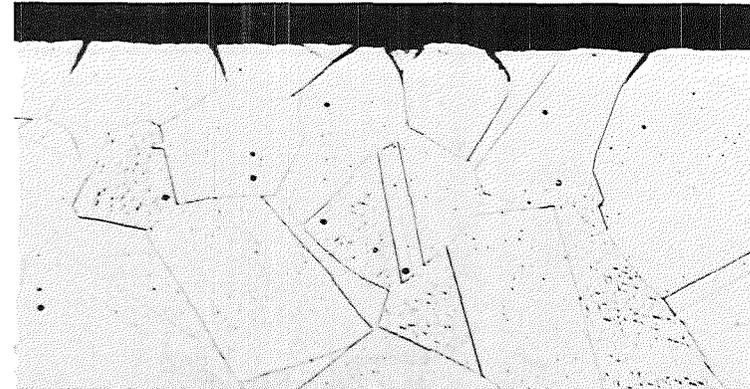
Korrosionsuntersuchungen am Werkstoff Nr. 1.4306 verschiedener Qualitätsstufen in salpetersauren Lösungen, Einfluß von Ce(IV)- und Cr(VI)- Ionenzusätzen. ($c(\text{HNO}_3) = 7 \text{ mol/l}$, 2 g Ce(IV)/l , $0,5 \text{ g Cr(VI)/l}$, 90°C , 24 h)

Querschliffaufnahmen geätzt

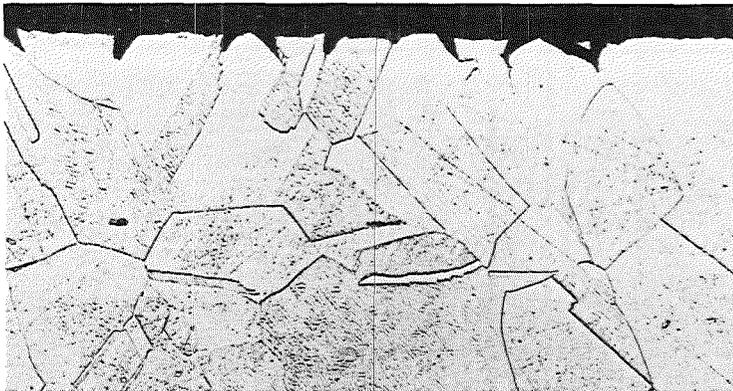
HNO_3



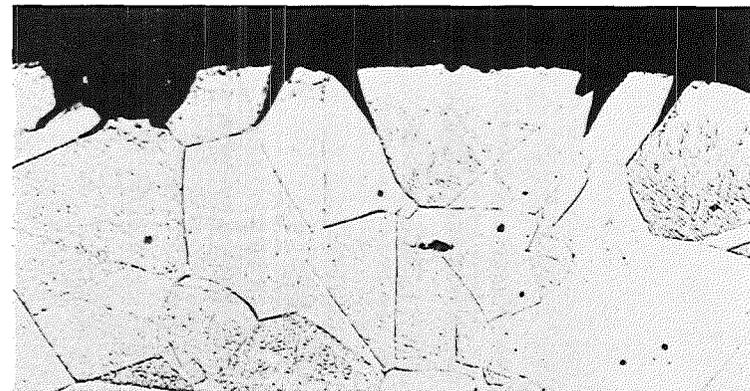
$\text{HNO}_3 + \text{Cr(VI)}$



$\text{HNO}_3 + \text{Ce(IV)}$



$\text{HNO}_3 + \text{Cr(VI)} + \text{Ce(IV)}$



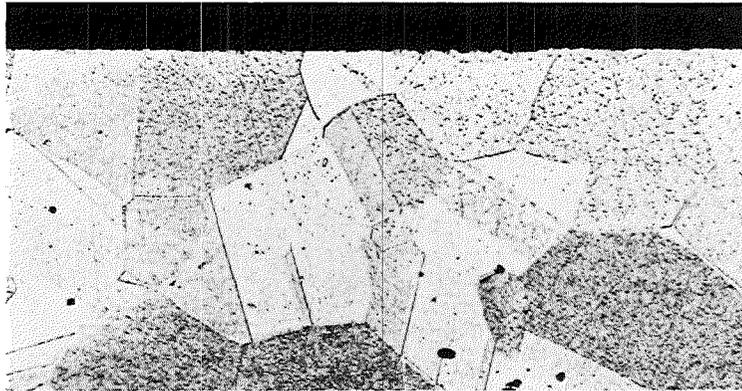
— 20 μm —

Abb.16

Korrosionsuntersuchungen am Werkstoff Nr. 1.4306, Qualitätsstufe n in salpetersauren Lösungen, Einfluß von Cr(VI)- und Ce(IV)- Ionenzusätzen. ($c(\text{HNO}_3) = 7 \text{ mol/l}$, $0,5 \text{ g Cr(VI)/l}$, 2 g Ce(IV)/l , 90°C , 24 h)

Querschliffaufnahmen geätzt

HNO_3



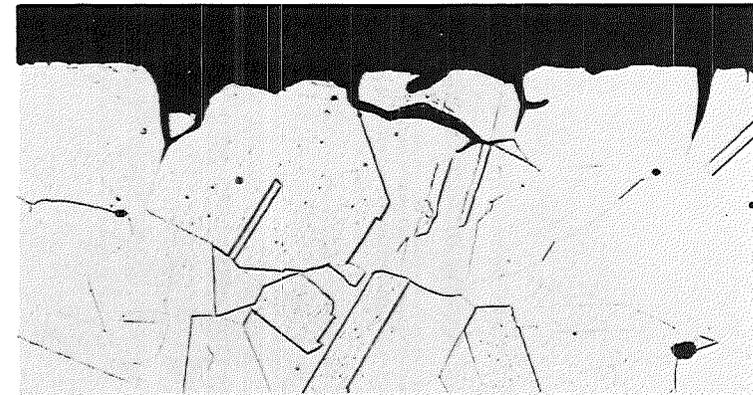
$\text{HNO}_3 + \text{Cr(VI)}$



$\text{HNO}_3 + \text{Ce(IV)}$



$\text{HNO}_3 + \text{Cr(VI)} + \text{Ce(IV)}$



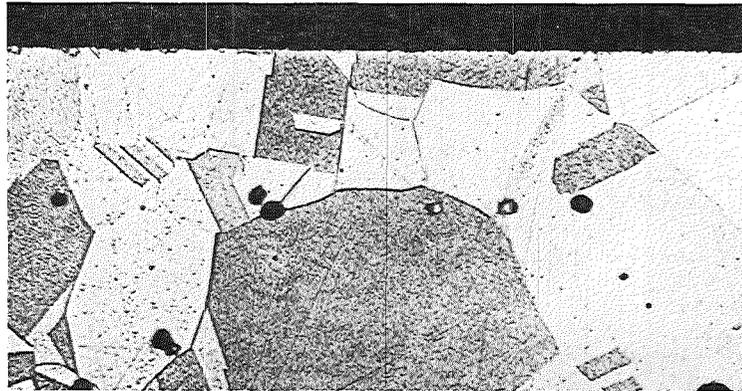
— 20 μm —

Abb.17

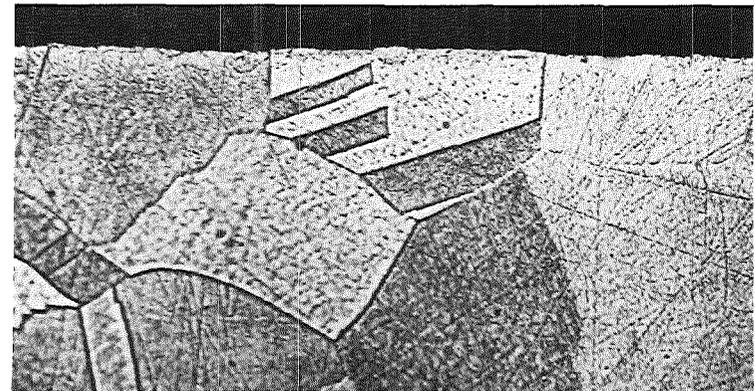
Korrosionsuntersuchungen am Werkstoff Nr. 1.4306, Qualitätsstufe s in salpetersauren Lösungen, Einfluß von Cr(VI)- und Ce(IV)- Ionenzusätzen. ($c(\text{HNO}_3) = 7 \text{ mol/l}$, $0,5 \text{ g Cr(VI)/l}$, 2 g Ce(IV)/l , 90°C , 24 h)

Querschliffaufnahmen geätzt

HNO_3



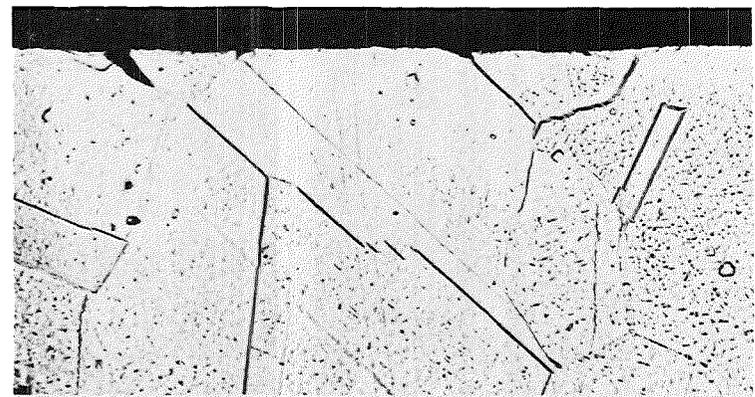
$\text{HNO}_3 + \text{Cr(VI)}$



$\text{HNO}_3 + \text{Ce(IV)}$



$\text{HNO}_3 + \text{Cr(VI)} + \text{Ce(IV)}$

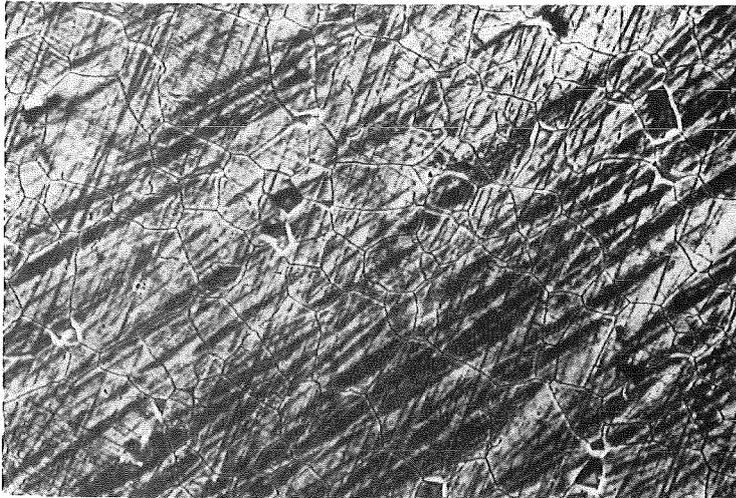


20 μm

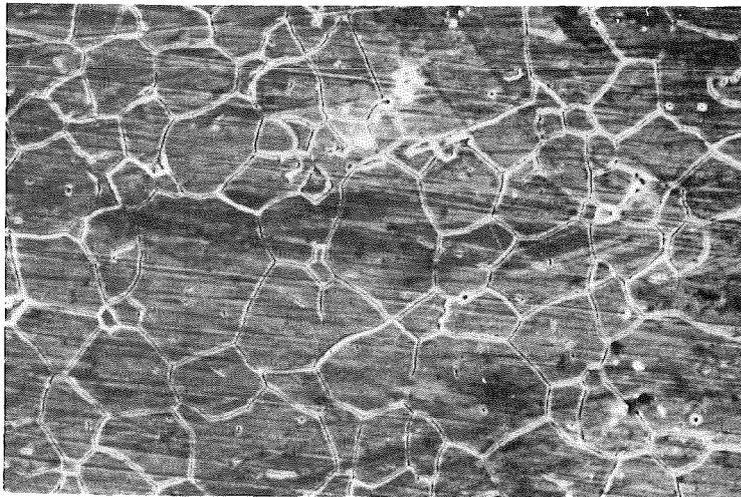
Abb.18

Korrosionsuntersuchungen am Werkstoff Nr. 1.4306, Qualitätsstufe s(ESU) in salpetersauren Lösungen, Einfluß von Cr(VI)- und Ce(IV)- Ionenzusätzen. ($c(\text{HNO}_3) = 7 \text{ mol/l}$, $0,5 \text{ g Cr(VI)/l}$, 2 g Ce(IV)/l , 90°C , 24 h)

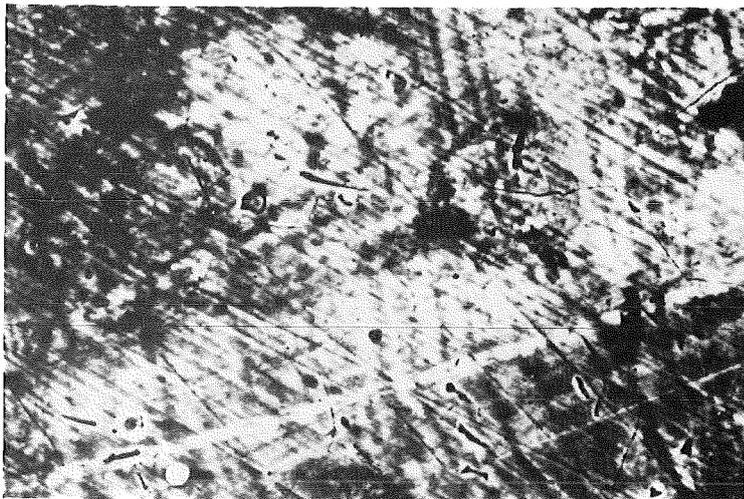
REM-Oberflächenaufnahmen



1.4306 n



1.4306 s



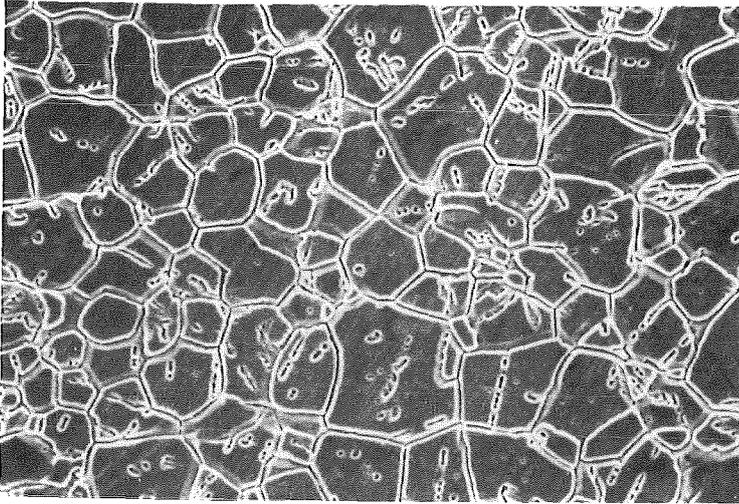
1.4306 s (ESU)

—→ 50 μm

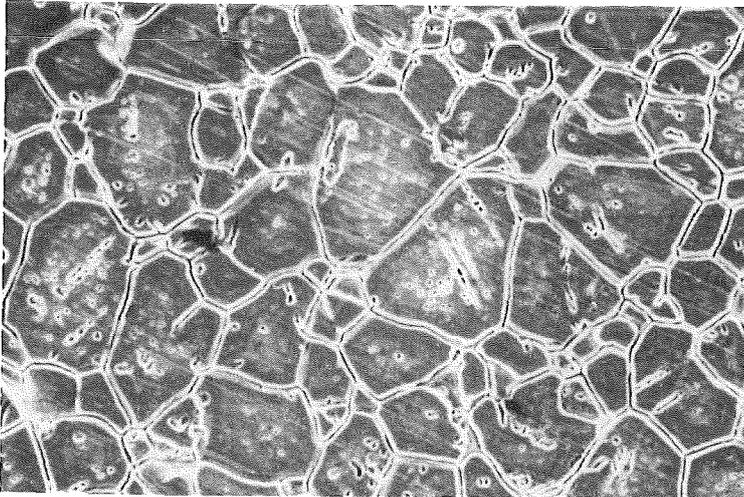
= Abb.19

Korrosionsuntersuchungen am Werkstoff Nr. 1.4306 verschiedener Qualitätsstufen in salpetersaurer Lösung mit Cr(VI)-Ionenzusatz. ($c(\text{HNO}_3) = 7 \text{ mol/l}$, $0,5 \text{ g Cr(VI)/l}$, 90°C , 24 h)

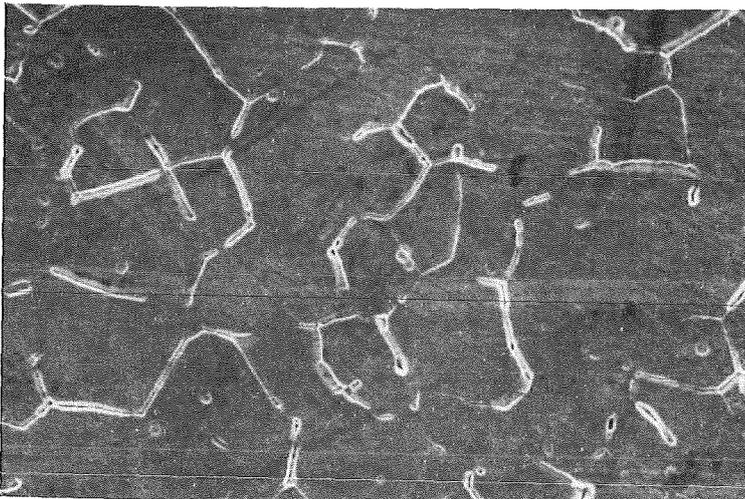
REM-Oberflächenaufnahmen



1.4306 n



1.4306 s



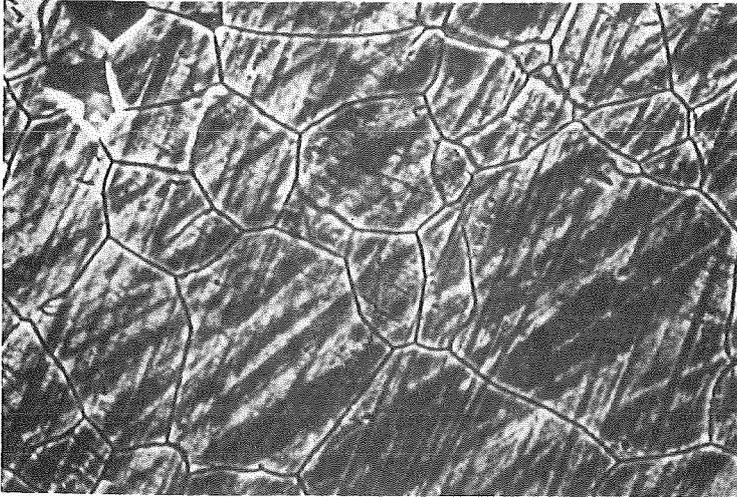
1.4306 s (ESU)

→ 50 μm

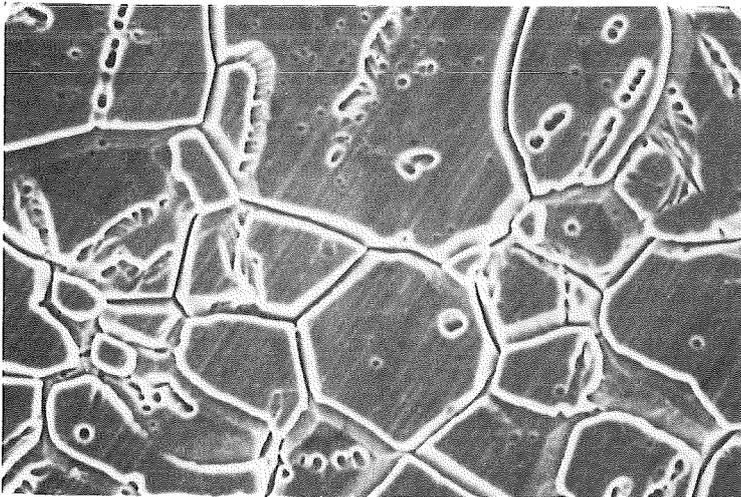
Abb.20

Korrosionsuntersuchungen am Werkstoff Nr. 1.4306 verschiedener Qualitätsstufen in salpetersaurer Lösung mit Ce(IV)-Ionenzusatz. ($c(\text{HNO}_3) = 7 \text{ mol/l}$, 2 g Ce(IV)/l , 90°C , 24 h)

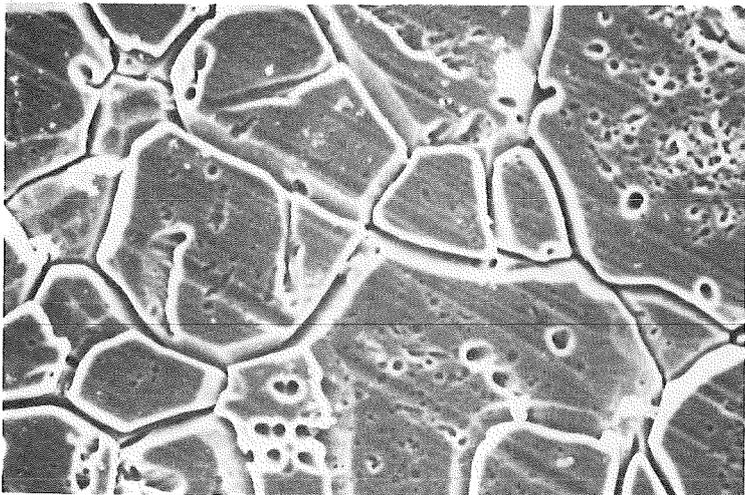
REM-Oberflächenaufnahmen



$\text{HNO}_3 + \text{Cr(VI)}$



$\text{HNO}_3 + \text{Ce(IV)}$



$\text{HNO}_3 + \text{Cr(VI)} + \text{Ce(IV)}$

— 20 μm

—Abb.21

Korrosionsuntersuchungen am Werkstoff Nr. 1.4306, Qualitätsstufe n
in salpetersauren Lösungen mit Cr(VI) - und Ce(IV) - Ionenzusätzen.
($c(\text{HNO}_3) = 7\text{mol/l}$, $0,5\text{g Cr(VI)/l}$, 2g Ce(IV)/l , 90°C , 24h)

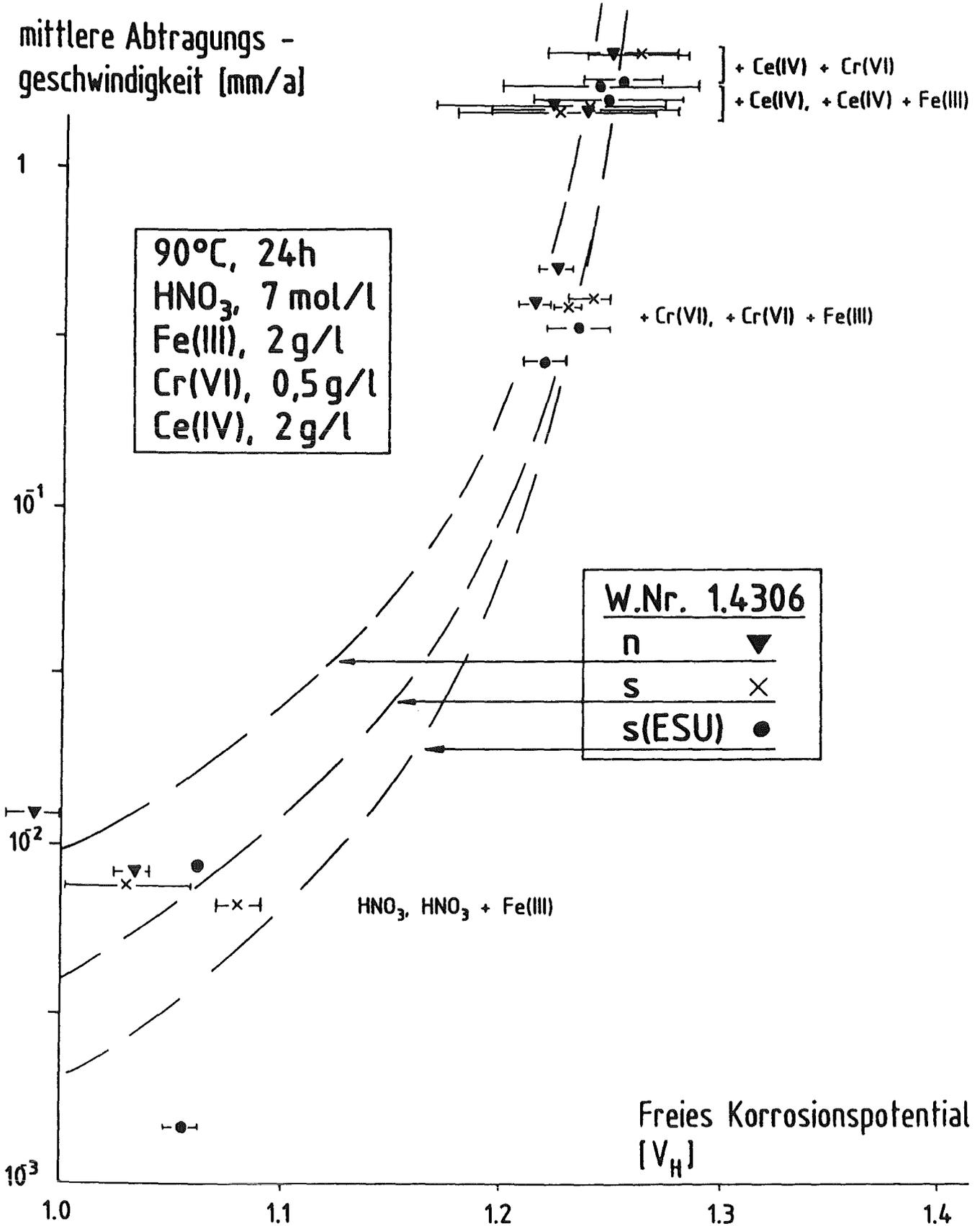


Abb. 22: Funktionaler Zusammenhang zwischen der mittleren Abtragungsrate und dem Freien Korrosionspotential dreier Varianten des W.Nr. 1.4306 in Salpetersäure und salpetersauren Lösungen mit Metallionen-Zusätzen ($c(\text{HNO}_3) = 7 \text{ mol/l}$, 2 g Fe(III)/l , $0,5 \text{ g Cr(VI)/l}$, 2 g Ce(IV)/l , 90°C , 24 h)