

KfK 5319  
April 1994

**Elektrochemische  
Korrosionsuntersuchungen am  
Feinkornbaustahl TStE 355 als  
Werkstoff für Endlagerbehälter:  
Korrosionsverhalten in  
sulfidhaltigen Salzlösungen**

A. M. Farvaque-Béra, H. von Berg  
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik  
Institut für Materialforschung

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



**Kernforschungszentrum Karlsruhe  
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik  
Institut für Materialforschung**

**KfK 5319**

**Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen am Feinkornbaustahl TStE 355 als  
Werkstoff für Endlagerbehälter: Korrosionsverhalten in sulfidhaltigen Salzlösungen**

**A.M. Farvaque-Béra, H. von Berg**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**

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

**Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**ISSN 0303-4003**

## Zusammenfassung

Frühere Korrosionsuntersuchungen haben gezeigt, daß der unlegierte Feinkornbaustahl TStE 355 (W.Nr. 1.0566) ein aussichtsreiches Material für langzeitbeständige Behälter zur Endlagerung von hochradioaktiven Abfällen in Steinsalzformationen ist. Unter diesem Aspekt wurden an diesem Stahl weitergehende elektrochemische Korrosionsuntersuchungen in einer endlagerrelevanten NaCl-Lösung ( $T = 55$  und  $90$  °C) durchgeführt mit dem Ziel, den möglichen Einfluß von Salzverunreinigungen wie Sulfidionen (1 - 200 ppm) auf sein Korrosionsverhalten zu bestimmen. Zum Vergleich wurden Untersuchungen auch in sulfidfreien Lösungen durchgeführt.

Die bei  $\text{pH} = 10,5$  erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die in der Salzlösung zugesetzten Sulfidionen keinen signifikanten Einfluß auf die Korrosionsparameter wie das Freie Korrosionspotential, die Tafelgeraden und die Korrosionsrate ausüben. Bei  $\text{pH} = 7$  wurden in sulfidhaltigen Lösungen höhere Werte für das Freie Korrosionspotential als in sulfidfreier Lösung gemessen. Die kathodische Tafelgerade ist in sulfidhaltigen Lösungen bei  $\text{pH} = 7$  ebenfalls erhöht. Dieser Befund wird auf die in den Lösungen nachgewiesene Bildung einer aus FeS und FeS<sub>2</sub> bestehenden Oberflächendeckschicht der Proben zurückgeführt. Trotz der Änderung im Mechanismus der kathodischen Teilreaktion wurde kein signifikanter Effekt der Sulfidionenzusätze auf die spontane Korrosionsrate des Stahls in der Lösung bei  $T = 55$  ° beobachtet. Bei  $\text{pH} = 4,5$  wurde ein Anstieg der spontanen Korrosionsraten beobachtet, was auf den höheren Anteil von H<sub>2</sub>S zurückgeführt wird.

Als Korrosionserscheinung wurde in allen Lösungen mit und ohne Sulfidionen eine ungleichmäßige Oberflächenkorrosion des Baustahls unter Bildung von Mulden festgestellt. Lochkorrosion im Sinne eines Aktiv/Passiv-Korrosionselementes trat nicht auf. Weitergehende elektrochemische Korrosionsuntersuchungen und Langzeit-Immersionsexperimente sind im Gange.

## **Electrochemical Corrosion Studies of the TStE 355 Fine-Grained Structural Steel in Sulfide Containing Brine**

### **Summary**

Previous corrosion studies have shown that the unalloyed fine-grained steel TStE 355 (Material No. 1.0566) is a promising material for the manufacturing of long-lived high-level waste (HLW) containers that could act as a barrier in a rock-salt repository. Considering this fact, further electrochemical corrosion tests were performed in order to determine the influence of sulfide ions (1 - 200 ppm), present as salt impurities in disposal relevant NaCl-brine ( $T = 55 - 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), on the corrosion behaviour of this steel grade. For comparison, tests were carried out in the sulfide-free brine, too.

The results obtained at  $\text{pH} = 10.5$  indicate that the added sulfide ions to the brine do not significantly influence the corrosion parameters such as the free corrosion potential, the Tafel slopes and the corrosion rate. At  $\text{pH} = 7$ , the free corrosion potential and the cathodic Tafel slope are higher in the sulfide - containing brines than in the sulfide-free brine. This effect is linked to the observed formation of a layer, composed of  $\text{FeS}$  and  $\text{FeS}_2$ , which covered the surface of the specimens. In spite of a change in the mechanism of the cathodic reaction no significant influence was found of the sulfide additions on the spontaneous corrosion rate of the steel in the brine at  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . At  $\text{pH} = 4.5$ , an increase in the spontaneous corrosion rate was measured which was attributed to the higher  $\text{H}_2\text{S}$ -concentration.

In all cases, with and without sulfide ions, a non-uniform general corrosion leading to the formation of shallow pits was found as the phenomenon of corrosion. Pitting corrosion in terms of an active/passive cell did not occur. Further, electrochemical studies and long-term immersion experiments on the steel are in progress.

## Inhaltsverzeichnis

Seite

### Zusammenfassung

1.	Einleitung	1
2.	Experimentelles	1
3.	Elektrochemisches Korrosionsverhalten des Stahls TStE 355 in NaCl-Lösung mit unterschiedlichen Sulfidgehalten	3
3.1	Freies Korrosionspotential ( $E_{\text{corr}}$ )	3
3.1.1	Standardbedingungen	3
3.1.2	Variation des pH-Wertes	3
3.1.3	Variation der Temperatur	4
3.2	Aktiv/Passiv-Verhalten und Korrosionsstromdichte ( $i_{\text{corr}}$ )	4
3.2.1	Standardbedingungen	4
3.2.2	Variation des pH-Wertes	5
3.2.3	Variation der Temperatur	5
3.3	Metallographische Auswertung	6
3.4	Untersuchung der Korrosionsprodukte durch Elektronen- spektroskopie	6
4.	Diskussion und Schlußfolgerungen	7
5.	Literatur	9

## 1. Einleitung

Bisherige chemische und elektrochemische Korrosionsuntersuchungen (1,2,3) haben gezeigt, daß der unlegierte Feinkornbaustahl TStE 355 (W.Nr. 1.0566) ein aussichtsreiches Behältermaterial für die Endlagerung von hochradioaktiven Abfällen in Steinsalz ist. Aus diesem Grund ist dieser Stahl Gegenstand mehrerer detaillierter Untersuchungen.

In der vorliegenden Arbeit wurde mittels elektrochemischer Meßmethoden der Einfluß von Sulfidionen als Salzverunreinigungen in einer endlagerrelevanten NaCl-Lösung auf die Korrosion des Stahls bei Temperaturen von 55 und 90 °C untersucht. Als elektrochemische Kennwerte wurden das Freie Korrosionspotential ( $E_{\text{CORR}}$ ) und das Aktiv/Passiv-Verhalten bestimmt sowie die Tafelkonstanten  $b_a$  und  $b_c$ , die Korrosionsstromdichte ( $i_{\text{CORR}}$ ) und die spontane Korrosionsgeschwindigkeit ( $v_{\text{CORR}}$ ) berechnet. Zusätzlich wurden die Erscheinungsformen der Korrosion durch Metallographie und die Korrosionsprodukte durch Elektronenspektroskopie untersucht.

## 2. Experimentelles

Der Feinkornbaustahl TStE 355 (W.Nr. 1.0566) wurde in einer 26,9%-igen NaCl-Lösung, der Sulfidionen zugesetzt wurden, bei  $T = 55$  und  $90$  °C und bei  $\text{pH} = 4,5$ ,  $7,0$  und  $10,5$  geprüft. Zum Vergleich wurden Experimente auch in sulfidfreier Lösung durchgeführt. Der Stahl (0,17 % C, 0,44 % Si, 1,49 % Mn, 0,021 % P, 0,04 % S, 0,045 % Al, Rest Fe) wurde als Blech in Scheibenform (Durchmesser 10 mm, Dicke 4 mm) untersucht. Die Proben wurden unmittelbar vor ihrem Einsatz in die Meßzelle mit SiC-Papier (320 - 800 - 1200) naßgeschliffen.

Die Sulfidionen wurden der Lösung als  $\text{Na}_2\text{S} \times 6\text{H}_2\text{O}$  zugesetzt. Die  $\text{Na}_2\text{S}$ -Zusätze wurden auf 1, 10, 25, 50, 100 und 200  $\text{S}^{2-}$ -Ionen ppm bemessen. Die Hydrolyse des  $\text{Na}_2\text{S}$  verschiebt den pH-Wert bis in den alkalischen Bereich. Durch Zudosierung von 1N HCl konnte diese pH-Verschiebung wieder rückgängig gemacht werden.

Bei pH-Messungen in Lösungen mit hohen Ionenstärken ist eine pH-Korrektur erforderlich, um die Effekte der Liquid-Junktion-Potentiale zu kompensieren. In der 26,9%-igen NaCl-Lösung betrug die pH-Korrektur + 0,7. Diese Korrektur wurde mit einer Ross Sensitiven Elektrode durchgeführt (4).

Die Redoxpotentiale der sulfidhaltigen NaCl-Lösungen bei 55 und 90 °C wurden vom Sulfidgehalt beeinflusst. Mit ansteigendem Sulfidanteil wurden die Redox-Potentiale der Lösungen zur negativen Seite bis auf -1000 mV vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Bezugselektrode verschoben (Tab. 1, Abb. 1 und 2).

Die elektrochemischen Versuchsreihen wurden in einer in früheren Berichten beschriebenen Testanlage [3] durchgeführt. Diese besteht im wesentlichen aus einer temperierbaren Elektrodenzelle, die mit einer gesättigten Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Bezugselektrode und einer Platinelektrode ausgestattet ist. Der Potentiostat - PAR Modell 273 - führt das Versuchsprogramm durch und verarbeitet mit einem Computer-Data-Acquisition System die anfallenden Meßdaten.

Bestimmt wurden der Verlauf des Freien Korrosionspotentials ( $E_{\text{CORR}}$ ) als Funktion der Zeit (E/t-Verlauf) und der Verlauf der Korrosionsstromdichte als Funktion des Potentials (I/E-Verlauf) bei potentiodynamischer Arbeitsweise.

Der Korrosionsversuch lief wie folgt ab: Nach eingeschalteter Rührung (400 UpM), erreichter Temperaturkonstanz und ausreichender N<sub>2</sub>-Spülung der NaCl-Lösung zur Entfernung des Luftsauerstoffs (0,1 ppm), wurden der Probeneinbau und der Start zur Messung des Freien Korrosionspotentials ( $E_{\text{CORR}}$ ) bis zu seiner Stabilisierung vorgenommen. Alle Potentiale wurden gegen die Bezugselektrode Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-B.E.) gemessen (+648 mV vs. N.H.E.). Nach Ablauf der vorgegebenen  $E_{\text{CORR}}$ -Meßzeit von 1.5 h schloß sich eine potentiodynamische Messung der Stromdichte mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,2 mV/s an. Die i/E-Versuchsauswertung erfolgte nach der Tafelmethode, bei deren Durchführung der Werkstoff vom Freien Korrosionspotential ausgehend mal anodisch, mal kathodisch polarisiert wird [3]. Nach dem Versuch wurden die Proben auf Korrosionsangriffe metallographisch untersucht. Die Analyse der anhaftenden Korrosionsprodukte erfolgte durch Elektronenspektroskopie (Auger/E.S.C.A.). Zur Absicherung der Ergebnisse wurden alle Versuche mindestens zweimal wiederholt. Die Versuchsdurchführung ist in Abb. 3 zusammengefaßt.

### 3. Elektrochemisches Korrosionsverhalten des Stahls TStE 355 in NaCl-Lösung mit unterschiedlichen Sulfidgehalten

#### 3.1 Freies Korrosionspotential ( $E_{\text{CORR}}$ )

Der Potential-Zeitverlauf (E/t) ist als ein qualitatives Maß für Wachstum, Stärke und Verhalten von Oberflächendeckschichten anzusehen. Die potentialbestimmenden

Elektrodenvorgänge, wie sie bei der anodischen Metallaufösung in Salzlösung durch Korrosion ablaufen, können durch vorhandene und aufwachsende Deckschichten entscheidend beeinflusst werden. Zeitabhängige Potentialveränderungen können wertvolle Hinweise darüber geben, ob die jeweilige Lösung auf das Material aktivierend oder passivierend wirkt, und ob die Korrosion beschleunigt oder gehemmt wird.

### 3.1.1 Standardbedingungen

Die Freien Korrosionspotentiale des untersuchten Stahls in NaCl-Lösung mit und ohne Zusatz von 1 - 200 ppm Sulfidionen wurden in Abhängigkeit der Zeit bei pH = 7 und T = 55 °C bis zur Stabilisierung des Potentials gemessen (Abb. 4).

Die Ergebnisse (Tab. 1) zeigen, daß:

- ohne Sulfidionenzusatz in der Lösung das Freie Korrosionspotential einen konstanten Mittelwert von  $-1140 \pm 20$  mV erreicht,
- mit 1 ppm Sulfidionenzusatz in der Lösung das Freie Korrosionspotential eine leichte ansteigende Tendenz in Abhängigkeit der Zeit hat. Nach 90 min. wurde ein Mittelwert von  $-1125$  mV gemessen,
- nach Zudosierung von 25, 100, 200 ppm Sulfidionen in der Lösung eine Potentialerhöhung nach anfangs starkem Anstieg bis zu einem maximalen Mittelwert von  $-1020 \pm 20$  mV eintritt. Nach ca. 75 min wird ein konstanter Mittelwert von  $-1035 \pm 20$  mV erreicht.

### 3.1.2 Variation des pH-Wertes

Zusätzlich zu den Untersuchungen bei pH = 7 wurde der Einfluß von Sulfidionenzusätzen in der Salzlösung auf das Freie Korrosionspotential des Stahls bei pH-Werten von 4,5 und 10,5 untersucht (Abb. 5).

Bei pH = 4,5 verursacht der Sulfidionenzusatz (200 pm) eine kleine Endpotentialerhöhung von  $-1160 \pm 20$  mV auf etwa  $-1130 \pm 20$  mV. Bei pH = 10,5 fällt beim Zusatz von Sulfidionen (200 ppm) der Endwert des Potentials von  $-1010 \pm 20$  mV auf  $-1030 \pm 20$  mV.

### 3.1.3 Variation der Temperatur

Zusätzlich zu den Untersuchungen bei 55 °C wurde der Einfluß von Sulfidionen in der NaCl-Lösung auf das Freie Korrosionspotential des Stahls bei 90 °C und pH = 7 untersucht (Abb. 6).

In der sulfidfreien Lösung entsprach das Potential ( $- 1145 \pm 20$  mV) weitgehendst dem Wert bei 55 °C ( $- 1140 \pm 20$  mV) (Tab. 1).

In der sulfidhaltigen Lösungen zeigen die Freien Korrosionspotentiale des Stahls in Abhängigkeit von der Zeit ein ähnliches Verhalten wie bei 55 °C. Bei 25, 100 und 200 ppm Sulfidionen-Zugabe erreichen die gemessenen Potentiale nach anfangs starkem Anstieg bis auf  $-1005 \pm 20$  mV ein Maximum und klingen dann auf negativere Werte ab, die unabhängig von der Sulfidionen-Konzentration bei  $- 1045 \pm 20$  mV liegen.

## 3.2 Aktiv/Passiv-Verhalten und Korrosionsstromdichte ( $i_{\text{corr}}$ )

### 3.2.1 Standardbedingungen

Ausgehend vom Freien Korrosionspotential wurden die Stahlproben in den reinen und in den sulfidhaltigen Salzlösungen bei pH = 7 und T = 55 °C zur Messung der spontanen Korrosionsstromdichten kathodisch und anodisch polarisiert (Abb. 7 - 10). Die Ergebnisse zeigen, daß der Stahl sowohl in der sulfidfreien als in den sulfidhaltigen Lösungen aktiv korrodiert. In keinem Fall war Passivierung oder Lochkorrosion zu beobachten (Abb. 7).

In der sulfidfreien Lösung wurden aus den 5 gemessenen Stromdichten-Verläufen mittlere anodische und kathodische Tafelgeraden von 49 bzw. 218 mV/dec ermittelt. Als mittlere spontane (instantane) Korrosionsrate bei 55 °C wurde 0,10 mm/a berechnet (Tab. 2).

In den sulfidhaltigen Salzlösungen bei pH = 7 zeigen die Stromdichte-Potentialkurven für 25, 100 und 200 ppm ähnliche Verläufe (Abb. 9 - 10). Die durch Zusatz von 1 ppm Sulfid erhaltenen Kurvenverläufe sind sowohl im Freien Korrosionspotential als im anodischen Bereich mit denen in der sulfidfreien Lösung annähernd identisch. Jedoch wurde bei kathodischer Polarisation ein Anstieg der Tafelgeraden  $b_c$  von 218 auf 540 mV/dec berechnet. Dieser Anstieg wurde auch bei den höheren Sulfidzusätzen beobachtet: Beim Zusatz von 25, 100 und 200 ppm Sulfidionen wurden kathodische Tafelgeraden von durchschnittlich 368, 432 und 368 mV/dec berechnet (Tab. 3). Die aus

den anodischen Stromdichte-Potentialkurven berechneten Tafelgeraden  $b_a$  liegen zwischen 33 und 49 mV/dec und werden mit steigendem Sulfidgehalt von 1 auf 200 ppm kleiner. Die berechneten mittleren spontanen Korrosionsraten in den sulfidhaltigen Lösungen betragen 0,10 - 0,13 mm/a und entsprechen damit weitgehendst dem Wert in der sulfidfreien Lösung (0,10 mm/a).

### 3.2.2 Variation des pH-Wertes

Zusätzlich zu den Experimenten bei pH = 7 wurde der Einfluß von Sulfidzusätzen (200 ppm) auf das Aktiv/Passiv-Verhalten und die Korrosionsstromdichten des Stahls bei zwei weiteren pH-Werten von 4,5 und 10,5 untersucht. Wie bei pH = 7 zeigt der Stahl sowohl in sulfidfreien als auch in sulfidhaltigen Lösungen bei pH = 4,5 und 10,5 eine aktive Korrosion. Es wurden weder Passivität noch Lochkorrosion beobachtet (Abb. 11 - 12).

Bei pH = 4,5 wurde durch den Zusatz von Sulfidionen eine Erhöhung der kathodischen Tafelgeraden  $b_c$  von 235 auf 310 mV/dec und der spontanen Korrosionsrate von 0,14 auf 0,52 mm/a beobachtet. Bei pH = 10,5 wurden ähnliche Ergebnisse in sulfidfreien und in sulfidhaltigen Lösungen ermittelt.

### 3.2.3 Variation der Temperatur

In der sulfidfreien Salzlösung bei  $T = 90\text{ °C}$  und  $\text{pH} = 7$  betragen die Tafelgeraden  $b_a = 45\text{ mV/dec}$  und  $b_c = 225\text{ mV/dec}$  und die spontane Korrosionsrate 0,18 mm/a (Tab. 2). Damit weisen die Tafelgeraden wie auch das Freie Korrosionspotential (siehe Abschnitt 3.1.3) keine signifikante Änderung gegenüber den  $55\text{ °C}$ -Versuchen aus, was wiederum keine signifikante Änderung in den Korrosionsmechanismen erwarten läßt. Im Falle der Korrosionsrate liegt der Wert bei  $90\text{ °C}$  (0,18 mm/a) um den Faktor 1,8 höher als bei  $55\text{ °C}$ .

Bei Sulfidionenzusatz (100 und 200 ppm) in der NaCl-Lösung bei  $90\text{ °C}$  wurden die nachfolgenden Beobachtungen in den Stromdichte/Potentialverläufen des geprüften Stahls gemacht (Abb. 13 - 14):

- Mit Zunahme des Sulfidgehaltes ist eine Abnahme der anodischen Tafelgeraden ( $b_a = 37$  bzw.  $26\text{ mV/dec}$ ) und ein Anstieg der kathodischen Tafelgeraden ( $b_c = 312$  bzw.  $365\text{ mV/dec}$ ) (Tab. 6) gegenüber den Werten in der sulfidfreien Lösung zu beobachten.

- Die spontanen Korrosionsraten (0,06 - 0,08 mm/a) für 100 und 200 ppm sind kleiner als die in der sulfidfreien Lösung (0,18 mm/a).

### 3.3 Metallographische Auswertung

Die in den sulfidhaltigen NaCl-Lösungen 1,25 und 100 ppm S<sup>2-</sup> bei pH = 7 und T = 55 °C korrodierten Proben wurden durch Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Wie in Abb. 15 - 18 gezeigt, wurde bei allen Proben eine ungleichmäßige Flächenkorrosion beobachtet.

### 3.4 Untersuchung der anhaftenden Korrosionsschichten mit Auger/ESCA Elektronenspektroskopie

Als Referenzprobe wurde die Oberfläche einer geschliffenen, unkorrodierten Stahlprobe durch Auger-Elektronenspektroskopie untersucht. Sie zeigt eine hauchdünne Oxidschicht von 3 nm, die für eine Stahlprobe im Gleichgewicht mit der Atmosphäre charakteristisch ist (Abb. 19).

Nachfolgend wurden drei korrodierte Proben durch Anwendung der Elektronenspektroskopie bezüglich der chemischen Zusammensetzung ihrer Oberfläche analysiert:

- Die erste Probe war 90 min bei 55 °C und Freiem Korrosionspotential in einer NaCl-Lösung mit 25 ppm Sulfidionen bei pH = 7 exponiert. Die Profilmessung durch Auger Spektroskopie bis 95 nm Tiefe zeigte eine ca. 40 nm dicke schwefel- und sauerstoffhaltige eisenreiche Schicht. Diese ist unterteilt in eine oberflächennahe ca. 10 nm dünne schwefel- und sauerstoffhaltige Teilschicht mit hohem Sauerstoffanteil und eine darunterliegende ca. 30 nm dünne Schicht mit hohem Schwefelgehalt (Abb. 20-21).

Die durchgeführten Punktanalysen der Korrosionsprodukte weisen erneut auf schwefel- und sauerstoffhaltige Eisenverbindungen hin (Abb. 22), deren chemische Zusammensetzung mit der ESCA-Analyse untersucht und nachfolgend beschrieben wird.

An zwei bei unterschiedlichen Bedingungen korrodierten Proben wurden die anhaftenden Korrosionsprodukte mit ESCA analysiert. Die eine Probe war bei 90 °C in NaCl-Lösung + 200 ppm Sulfid kathodisch polarisiert worden, die andere wurde bei 55 °C in der Lösung + 100 ppm Sulfid nur dem Freien Korrosionspotential unterworfen. Die

ESCA-Analyse ergab sowohl sauerstoffhaltige Eisenverbindungen in Form von einem oxidischen bzw. oxihydroxidischen Gemisch ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeOOH}$ ) wie auch schwefelhaltige Verbindungen  $\text{FeS}$  und  $\text{FeS}_2$  und deren Oxidationsprodukte (Sulfit, Sulfat) (Abb. 23 - 25). Das Auftreten höherer Oxidationsstufen des Schwefels ist möglicherweise der Luftoxidation der Sulfide zuzuschreiben. Ein eventueller Einfluß der angewandten Versuchsparameter auf die Deckschichtzusammensetzung wurde nicht studiert.

#### 4. Diskussion und Schlußfolgerungen

In der sulfidfreien  $\text{NaCl}$ -Lösung bei  $55\text{ }^\circ\text{C}$  sind bei  $\text{pH} = 4,5$  und  $7$  die gemessenen Freien Korrosionspotentiale des Stahls mit  $-1160$  bzw.  $-1145 \pm 20$  mV sehr ähnlich. Andererseits führt die Erhöhung des  $\text{pH}$ -Wertes der Lösung von  $4,5$  auf  $10,5$  zu einer Abnahme der spontanen Korrosionsrate von  $0,14$  auf  $0,06$  mm/a. Die Erhöhung der Temperatur von  $55$  auf  $90\text{ }^\circ\text{C}$  führt bei  $\text{pH} = 7$  zu keiner nennenswerten Änderung des Potentials und der Korrosionsmechanismen, aber zur Erhöhung der spontanen Korrosionsrate von  $0,10$  auf  $0,18$  mm/a. Als anodische Reaktion läuft die Oxidation von Eisen in  $\text{Fe}^{2+}$ , als kathodische Reaktion tritt die Reduktion von  $\text{H}_2\text{O}$  auf.

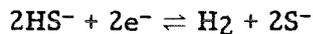
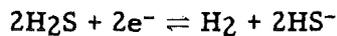
In sulfidhaltigen  $\text{NaCl}$ -Lösungen zeigen die  $E/t$ -Kurven bei  $\text{pH} = 7$  einen charakteristischen Verlauf. Die positive Potentialverschiebung zeigt, daß sich eine Schicht an der Oberfläche des Stahls bildet. Diese Schicht ist jedoch nicht stabil und bricht. Der Zeitpunkt, zu dem ein Aufbrechen erfolgt, wird durch die plötzliche negative Verschiebung des Potentials angezeigt. Allerdings ist diese Verschiebung nicht groß und das Potential stabilisiert sich. In Übereinstimmung mit der Arbeit von Shoemith et al. [5], zeigen diese Ergebnisse, daß sich die Sulfidschicht durch die weitere Auflösung des Metalls zurückbildet.

Bei  $\text{pH} = 4,5$  und  $10,5$  wurden keine Verschiebungen des Freien Korrosionspotentials durch Sulfidionenzusätze festgestellt.

Die  $i/E$ -Kurven in sulfidhaltigen Lösungen bei  $\text{pH} = 7$  zeigen im Vergleich zu den Ergebnissen in sulfidfreier Lösung, daß:

- das Korrosionspotential höher liegt,
- eine geringe Abnahme der anodischen Tafelgeraden zu erkennen ist, wobei diese durch eine Änderung des Auflösungsmechanismus des Stahls in Anwesenheit von Sulfidionen hervorgerufen wird [6],

- eine Änderung im kathodischen Prozeß vorliegt. Zusätzlich zu der H<sub>2</sub>O-Reduktion finden die folgenden kathodischen Reaktionen statt [7]:



Diese Reaktionen sind durch die Diffusion von H<sub>2</sub>S und HS<sup>-</sup> in der Lösung begrenzt. Deswegen wurden in Gegenwart von Sulfidionen höhere kathodische Tafelgeraden berechnet als in der sulfidfreien Lösung,

- kein signifikanter Einfluß der Sulfidionenzusätze auf die spontane Korrosionsrate bei 55 °C ausgeübt wird.

Bei pH = 10,5 und T = 55 °C verursachen die Sulfidionenzusätze keine signifikante Änderung der spontanen Korrosionsrate und der Korrosionsmechanismen. Jedoch wurde bei pH = 4,5 durch Zusatz von Sulfidionen eine Erhöhung der kathodischen Tafelgeraden b<sub>c</sub> von 235 auf 310 mV/dec und der spontanen Korrosionsrate von 0,14 auf 0,52 mm/a berechnet. Nach Sulfidzugabe in die NaCl-reiche Lösung stellt sich wie in verdünnten Lösungen (Abb. 26) ein vom pH-Wert abhängiges Gleichgewicht zwischen H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup> und S<sup>2-</sup>-Ionen ein. Die Erhöhung der Korrosionsrate ist durch den hohen H<sub>2</sub>S-Anteil bei pH = 4,5 verursacht worden.

Bei Erhöhung der Temperatur von 55 °C auf 90 °C wurde in sulfidhaltigen Lösungen (100 bzw. 200 ppm) bei pH = 7 keine signifikante Änderung der Korrosionsmechanismen festgestellt. Im Falle der spontanen Korrosionsraten wurde eine Abnahme der Werte um die Faktoren 0,8 bzw. 0,5 ermittelt.

Die E/pH-Diagramme für das System FeS-H<sub>2</sub>O zeigen, daß bei pH = 7 und T = 55 °C FeS und FeS<sub>2</sub> mögliche thermodynamische stabile Verbindungen sind [8]. Die Auger- und ESCA-Analysen wiesen die Korrosionsprodukte als Eisensulfide (FeS, FeS<sub>2</sub>), Eisenoxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Eisenoxyhydroxid (FeOOH) nach.

Die durch elektrochemische Meßmethoden berechneten Korrosionsraten sind als Anfangskorrosionsraten anzusehen und sind höher als die in der Literatur in Langzeit-Korrosionsexperimenten ermittelten Endkorrosionsraten. In einer Arbeit von Smailos [9] wurde in sulfidhaltiger (25 ppm) NaCl-Lösung bei 150 °C eine Endkorrosionsrate von 44 µm/a gemessen, die nur geringfügig höher war als in sulfidfreier Lösung (36 µm/a). Die elektrochemischen Versuche haben in Ergänzung zu den Langzeitimmersionsuntersuchungen gezeigt, daß in Gegenwart von 1 bis 200 ppm Sulfidionen in der Salzlösung keine signifikante Erhöhung der Korrosionsrate bei pH = 7 und 10,5 auf-

tritt. Bei pH = 7 und T = 55,90 °C bildet sich eine Sulfidschicht auf der Oberfläche des Stahls, die Änderungen in den Korrosionsreaktionen bewirkt. Diese Schicht ist aber nicht schützend gegen Metallauflösung, da sie lokal aufbricht. Bei pH = 4,5 wurde eine Erhöhung der spontanen Korrosionsrate des Stahls durch Sulfidionenzusätze ermittelt, die durch den hohen H<sub>2</sub>S-Anteil erklärt wird. Dieser Effekt soll durch weitere Langzeit-Immersionsversuche überprüft werden.

#### Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei Herrn Prof. Leistikow und Herrn Dr. Smailos für wertvolle Diskussionen, bei Frau Bennek-Kammerichs, IMF I, für die licht- und elektronenmikroskopischen Untersuchungen sowie bei Frau Pfennig, IRCh, und Herrn Nold, IMF I, für die ESCA/Auger-Analysen.

#### 5. Literatur

- [1] E. Smailos, W. Schwarzkopf, R. Köster, B. Fiehn, G. Halm  
KfK 4723 (1990)
- [2] E. Smailos, W. Schwarzkopf, B. Kienzler, R. Köster  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 257, pp. 399 - 406 (1992)
- [3] A.M. Farvaque-Béra, S. Leistikow  
KfK 4817 (1991)
- [4] B. Grambow  
Persönliche Mitteilung
- [5] D.W. Shoesmith, P. Taylor et al.  
J. Electrochem. Soc. 127 (5), pp. 1007 - 1015 (1980)
- [6] G.I. Ogundele, W.E. White  
Corrosion NACE, 42 [7], pp. 398 - 408 (1986)
- [7] P.W. Bolmer  
Corrosion, 21, p. 69 (1965)

- [8] R.J. Biernat, R.G. Robins  
Electrochim. Acta, 17, pp. 1261 - 1283 (1972)
- [9] E. Smailos  
Nuclear Technology, 104, pp. 343 - 350 (1993)
- [10] C.M. Hugdins, R.L. Mc. Glasson, P. Mehdizadeh, W.M. Rosborough  
Corrosion, 22, pp. 238 - 251 (1966)

**Tabelle 1:** Redoxpotentiale einer 26,9%-igen NaCl-Lösung mit Sulfidionenzusatz gemessen unter Luftausschluß bei 55 ° und 90 °C (pH = 7) (Mittelwerte)

Sulfidzugabe [ppm]	T [°C]	E [mV vs B.E.]
1	55	-600
25	55	-810
200	55	-840
1	90	-710
10	90	-790
25	90	-790
50	90	-790
200	90	-895

**Tabelle 2:** Korrosionsergebnisse am Feinkornbaustahl W.Nr. 1.0566 in 26,9-iger NaCl-Lösung unter Luftausschluß bei 55 ° und 90 °C (pH = 7) (Mittelwerte)

T [°C]	E <sub>corr</sub> [mV vs B.E.]	b <sub>a</sub> [mV/dec]	b <sub>c</sub> [mV/dec]	I <sub>corr</sub> [µA/cm <sup>2</sup> ]	V <sub>corr</sub> [mm/a]
55	-1145 ± 20	49	218	9	0,10 ± 0,06
90	-1140 ± 20	45	225	15	0,18 ± 0,06

**Tabelle 3:** Korrosionsergebnisse am Feinkornbaustahl (W.Nr. 1.0566) in 26,9-iger NaCl-Lösung mit Sulfidionenzusatz unter Luftausschluß bei 55 °C (pH = 7) (Mittelwerte)

Sulfidzugabe [ppm]	E <sub>corr</sub> [mV vs B.E.]	b <sub>a</sub> [mV/dec]	b <sub>c</sub> [mV/dec]	I <sub>corr</sub> [µA/cm <sup>2</sup> ]	V <sub>corr</sub> [mm/a]
1	-1122 ± 20	49	540	11	0,13 ± 0,06
25	-1147 ± 20	42	368	8	0,10 ± 0,06
100	-1127 ± 20	33	432	8	0,10 ± 0,06
200	-1129 ± 20	33	368	9	0,11 ± 0,06

**Tabelle 4:** Korrosionsergebnisse am Feinkornbaustahl (W.Nr. 1.0566) in 26,9-iger NaCl-Lösung bei pH = 4,5 und 10,5 ( T = 55 °C) unter Luftausschluß (Mittelwerte)

pH	$E_{\text{corr}}$ [mV vs B.E.]	$b_a$ [mV /dec]	$b_c$ [mV /dec]	$I_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	$V_{\text{corr}}$ [mm/a]
4,5	-1160 ± 20	55	235	12	0,14 ± 0,06
7,0	-1145 ± 20	49	218	9	0,10 ± 0,06
10,5	-1010 ± 20	60	560	5	0,06 ± 0,04

**Tabelle 5:** Korrosionsergebnisse am Feinkornbaustahl (W.Nr. 1.0566) in 26,9-iger NaCl-Lösung mit Sulfidionenzusatz (200 ppm) bei pH = 4,5 und 10,5 (T = 55 °C) unter Luftausschluß (Mittelwerte)

pH	$E_{\text{corr}}$ [mV vs B.E.]	$b_a$ [mV /dec]	$b_c$ [mV /dec]	$I_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	$V_{\text{corr}}$ [mm/a]
4,5	-1130 ± 20	58	310	45	0,52 ± 0,10
7,0	-1129 ± 20	33	368	9	0,11 ± 0,06
10,5	-1030 ± 20	59	525	7	0,08 ± 0,06

**Tabelle 6:** Korrosionsergebnisse am Feinkornbaustahl (W.Nr. 1.0566) in 26,9-iger NaCl-Lösung mit Sulfidionenzusätzen (100 - 200 ppm) bei 90 °C, pH = 7 unter Luftausschluß (Mittelwerte)

Sulfidzugabe [ppm]	$E_{\text{corr}}$ [mV vs B.E.]	$b_a$ [mV /dec]	$b_c$ [mV /dec]	$I_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	$V_{\text{corr}}$ [mm/a]
100	-1057 ± 20	37	365	7	0,08 ± 0,04
200	-1137 ± 20	27	312	5	0,06 ± 0,04

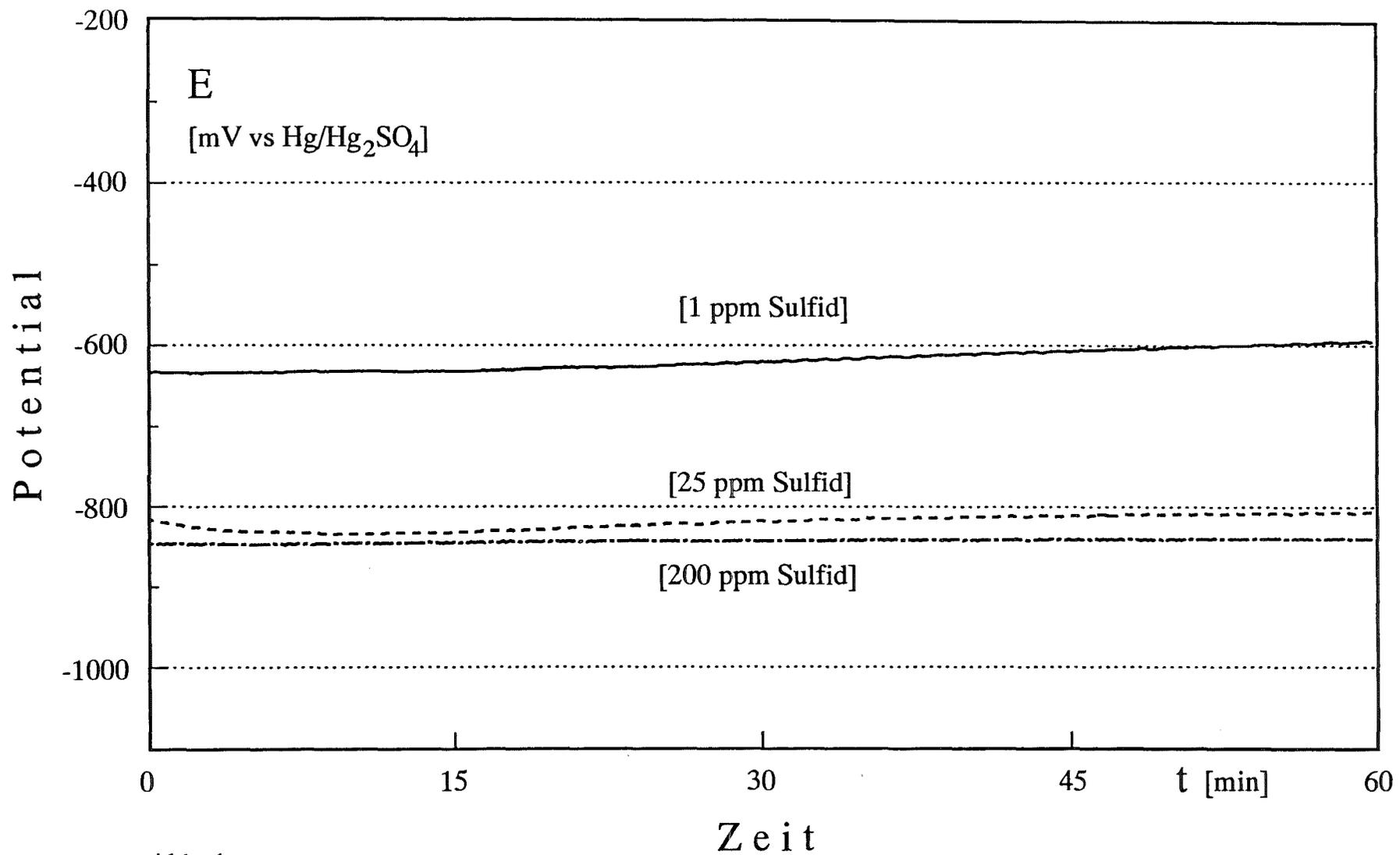


Abb. 1

Redoxpotential der NaCl-Lösung mit Sulfidionen-Zusatz.  
 $c(\text{NaCl})=26.9\%$ ,  $55^\circ\text{C}$ , 1 - 200 ppm Sulfid, pH 7.

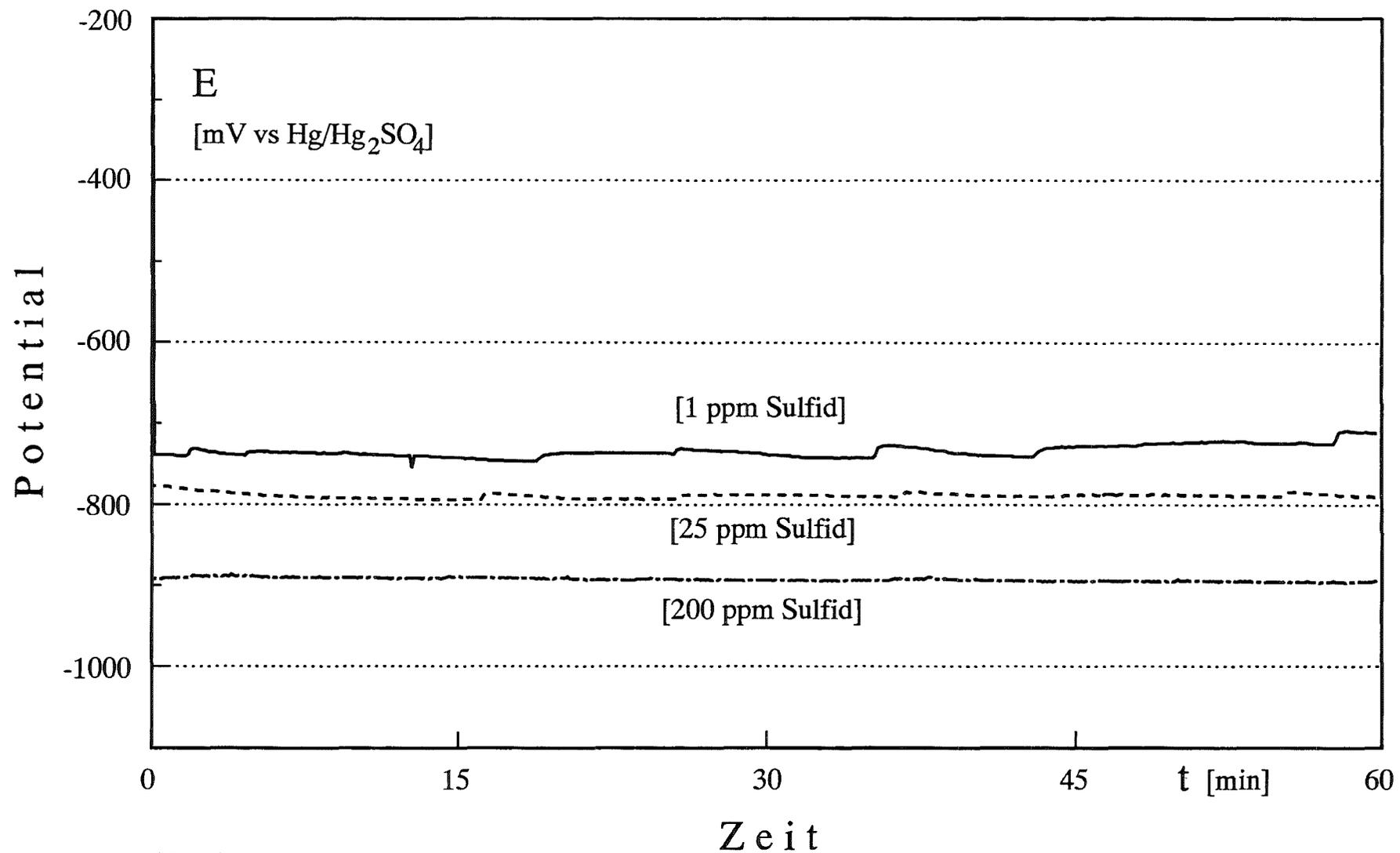


Abb. 2

Redoxpotential der NaCl-Lösung mit Sulfidionen-Zusatz.  
 $c(\text{NaCl})=26.9\%$ ,  $90^\circ\text{C}$ , 1 - 200 ppm Sulfid, pH 7.

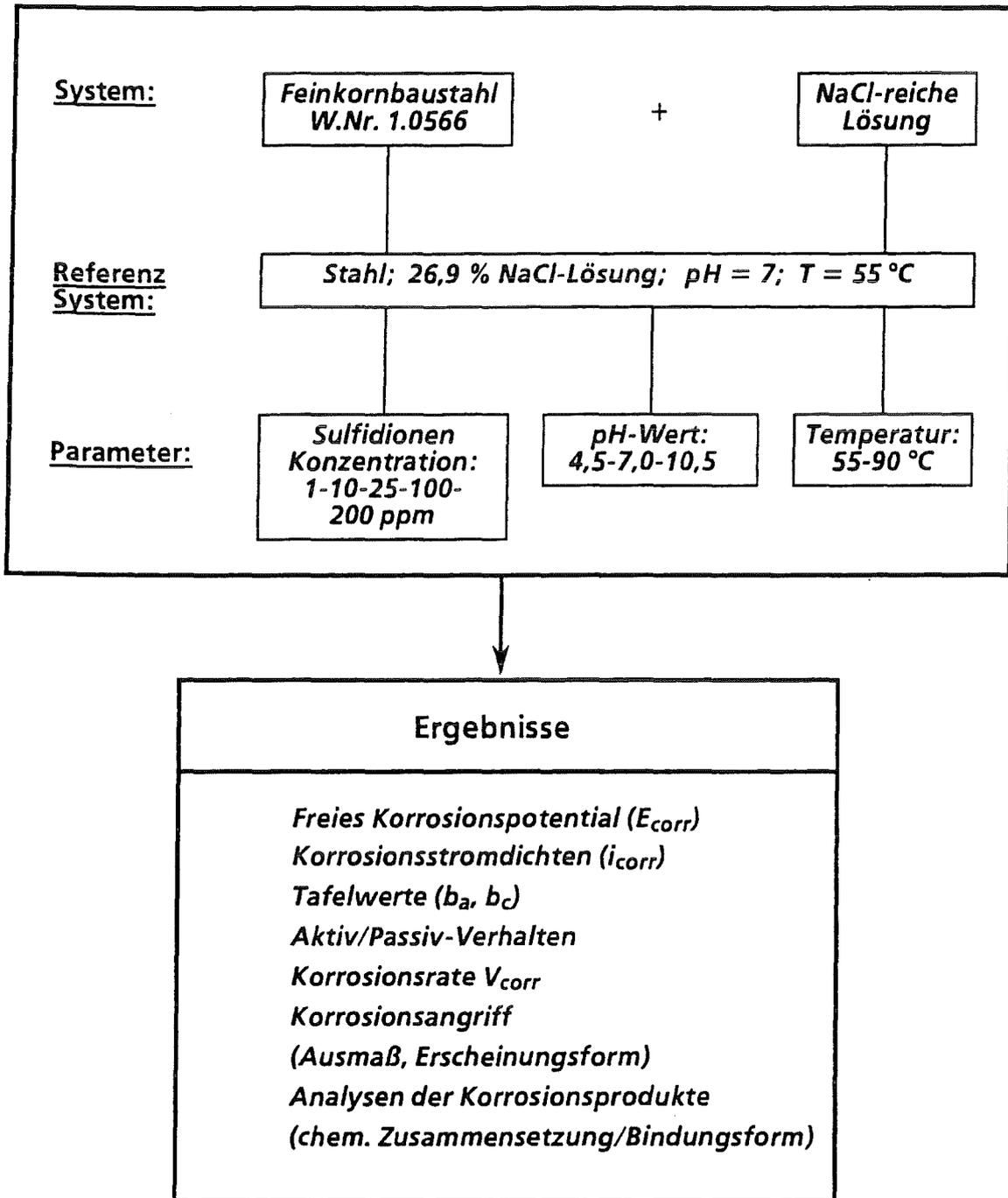


Abb. 3: Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung

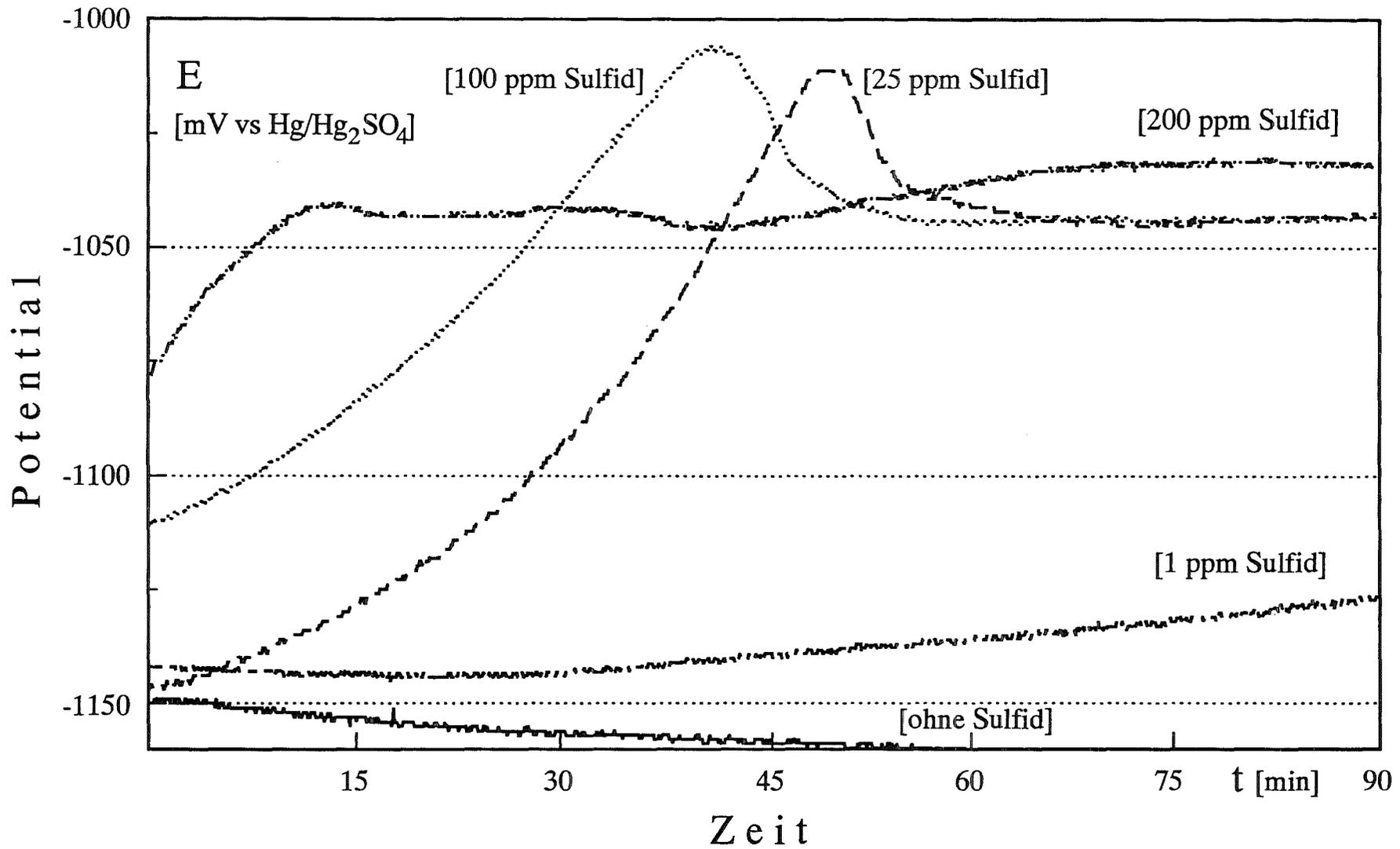


Abb. 4

Freie Korrosionspotentiale von Feinkornbaustahl Werkstoff Nr. 1.0566 in NaCl-Lösung  $c(\text{NaCl})=26.9\%$ ,  $55^\circ\text{C}$ , mit Sulfidionen-Zusätzen bis 200 ppm, pH 7.

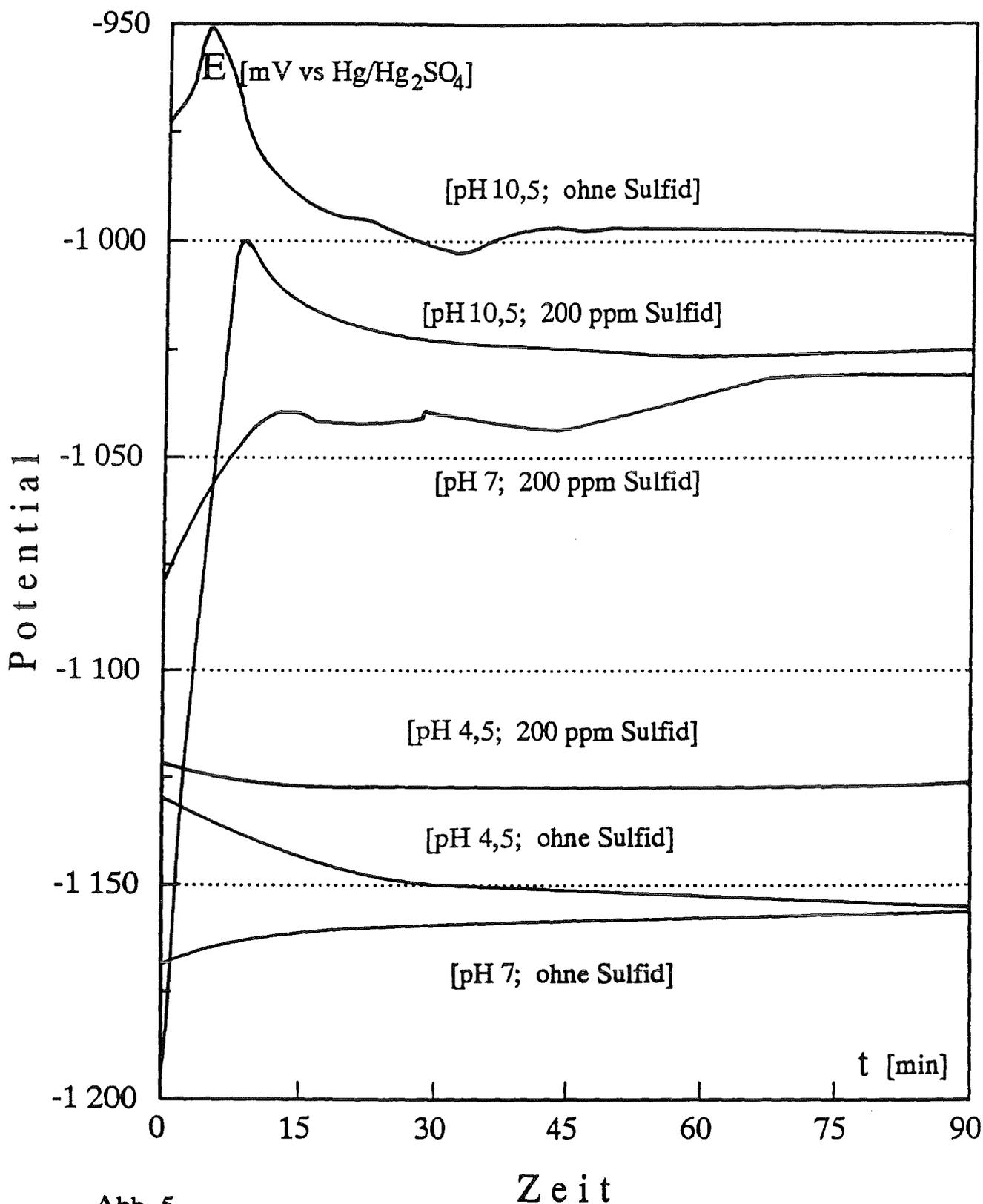


Abb. 5

Freies Korrosionspotential des Feinkornbaustahles W.Nr.1.0566 in NaCl-Lösung  
 $c(\text{NaCl})=26.9\%$ ;  $55^{\circ}\text{C}$ ; 0/200 ppm Sulfid; Einfluß verschiedener pH - Werte.

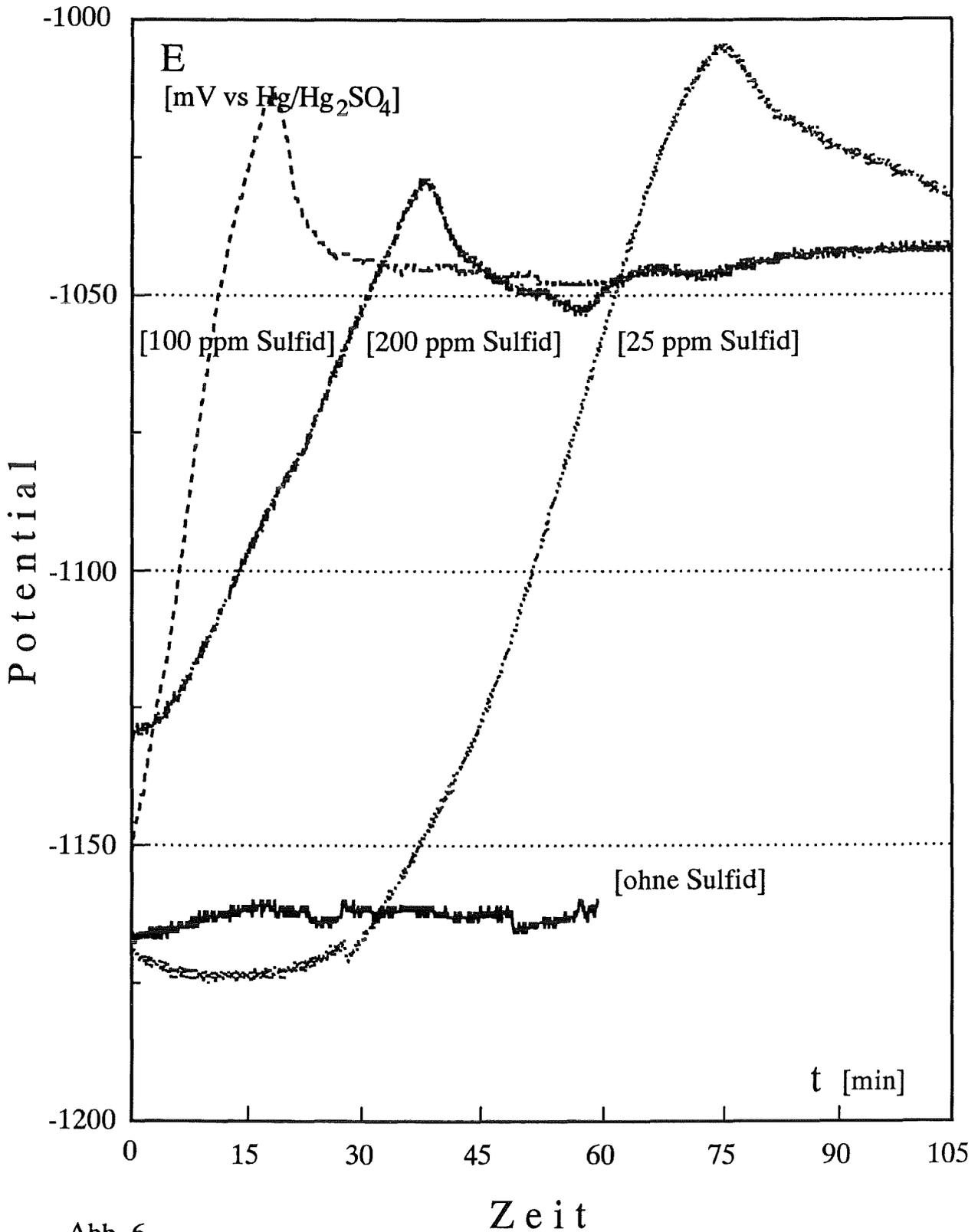


Abb. 6

Freies Korrosionspotential des Feinkornbaustahles W.Nr.10566 in NaCl -Lösung  $c(\text{NaCl})=26.9\%$ ;  $90^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH } 7$ . Einfluß verschiedener Sulfidionen-Gehalte.

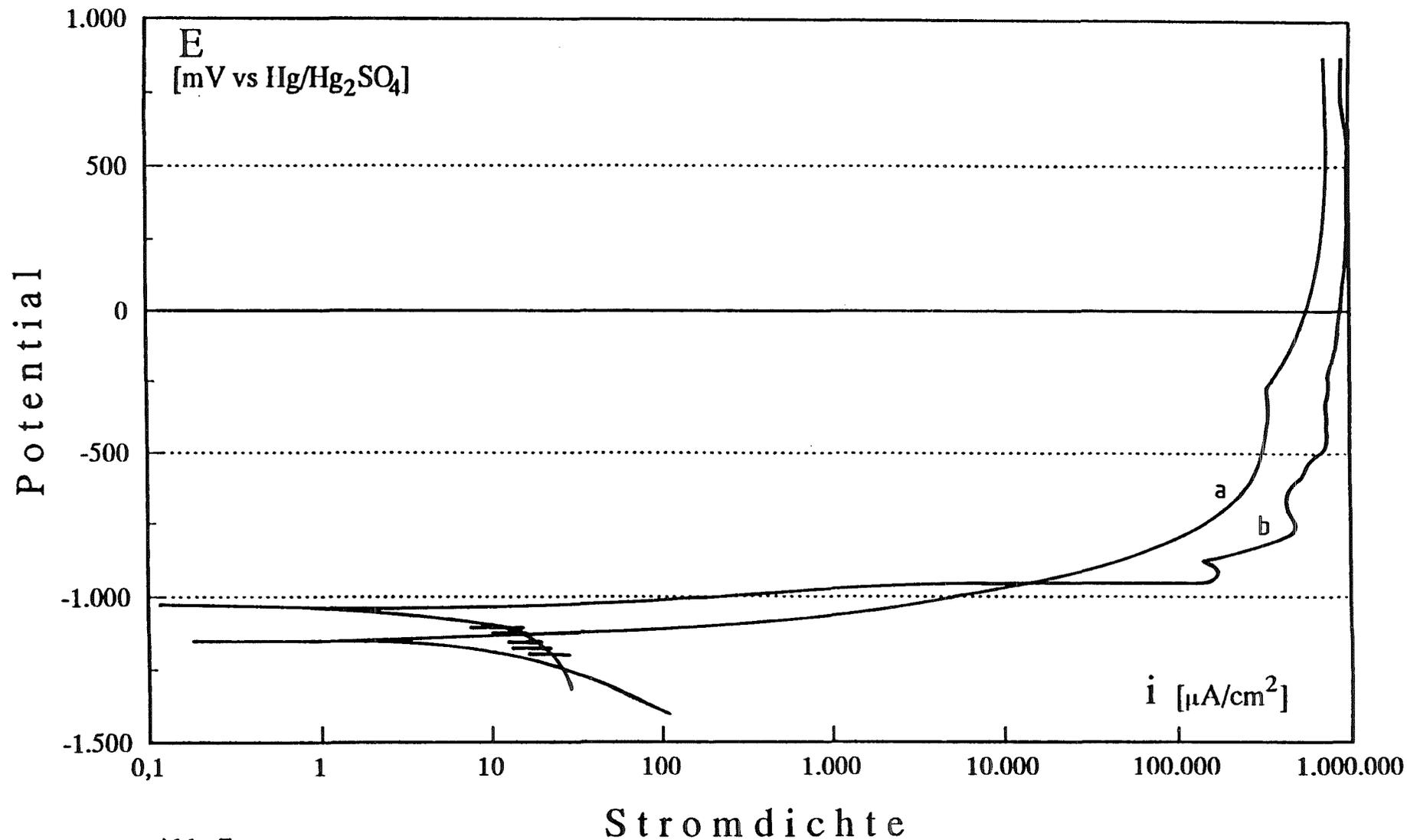


Abb. 7

Potentiodynamische Polarisationskurven einer Feinkornbaustahlprobe in NaCl-Lösung bei pH 7  
 $c(\text{NaCl})=26,9\%$ ,  $55^\circ\text{C}$ , a) ohne Sulfidionen b) mit Sulfidionen.

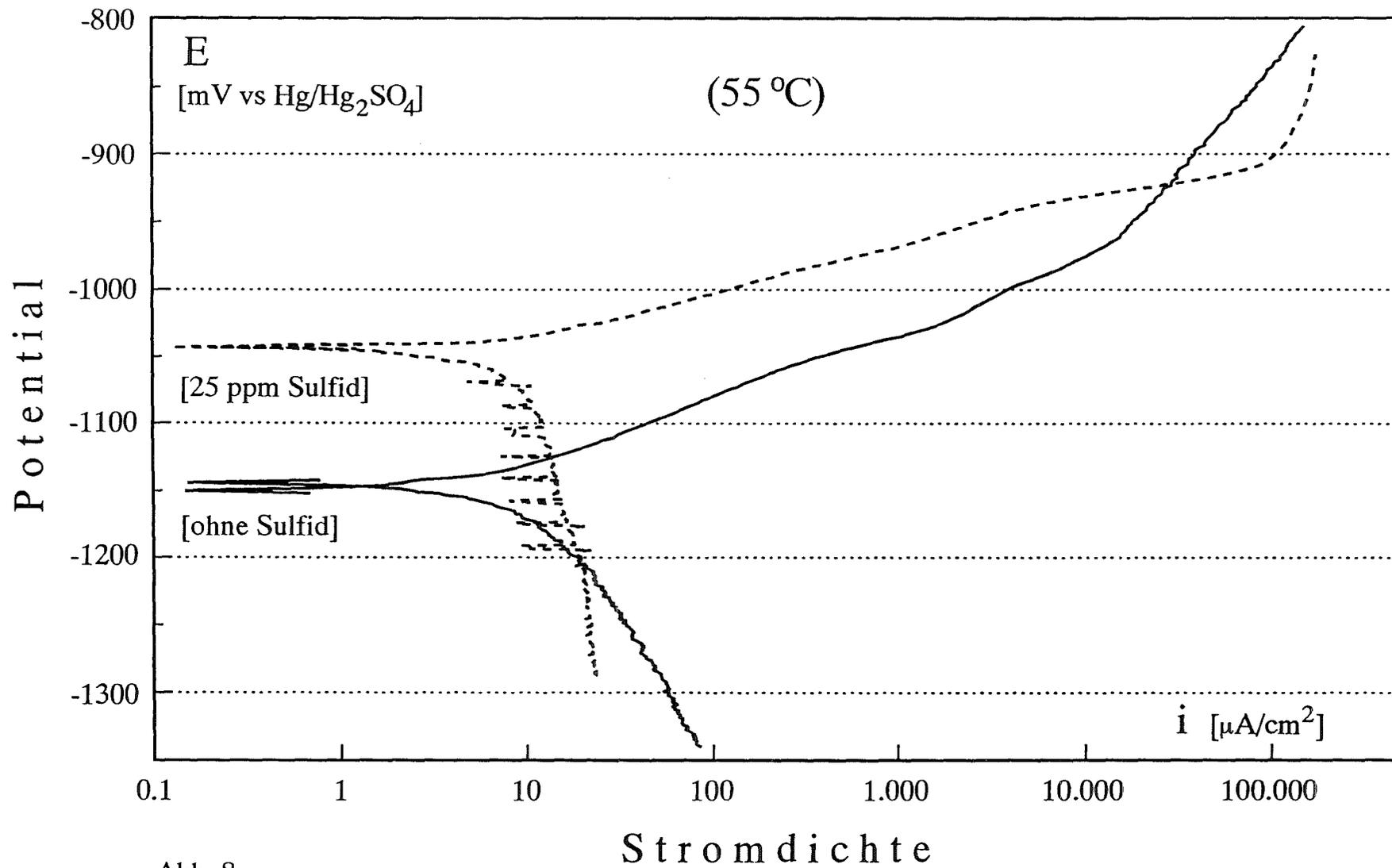


Abb. 8

Potentiodynamische Polarisationskurven einer Feinkornbaustahlprobe in NaCl-Lösung bei pH 7  $c(\text{NaCl})=26.9\%$ , 55°C. Einfluß des Sulfidionen-Gehaltes.

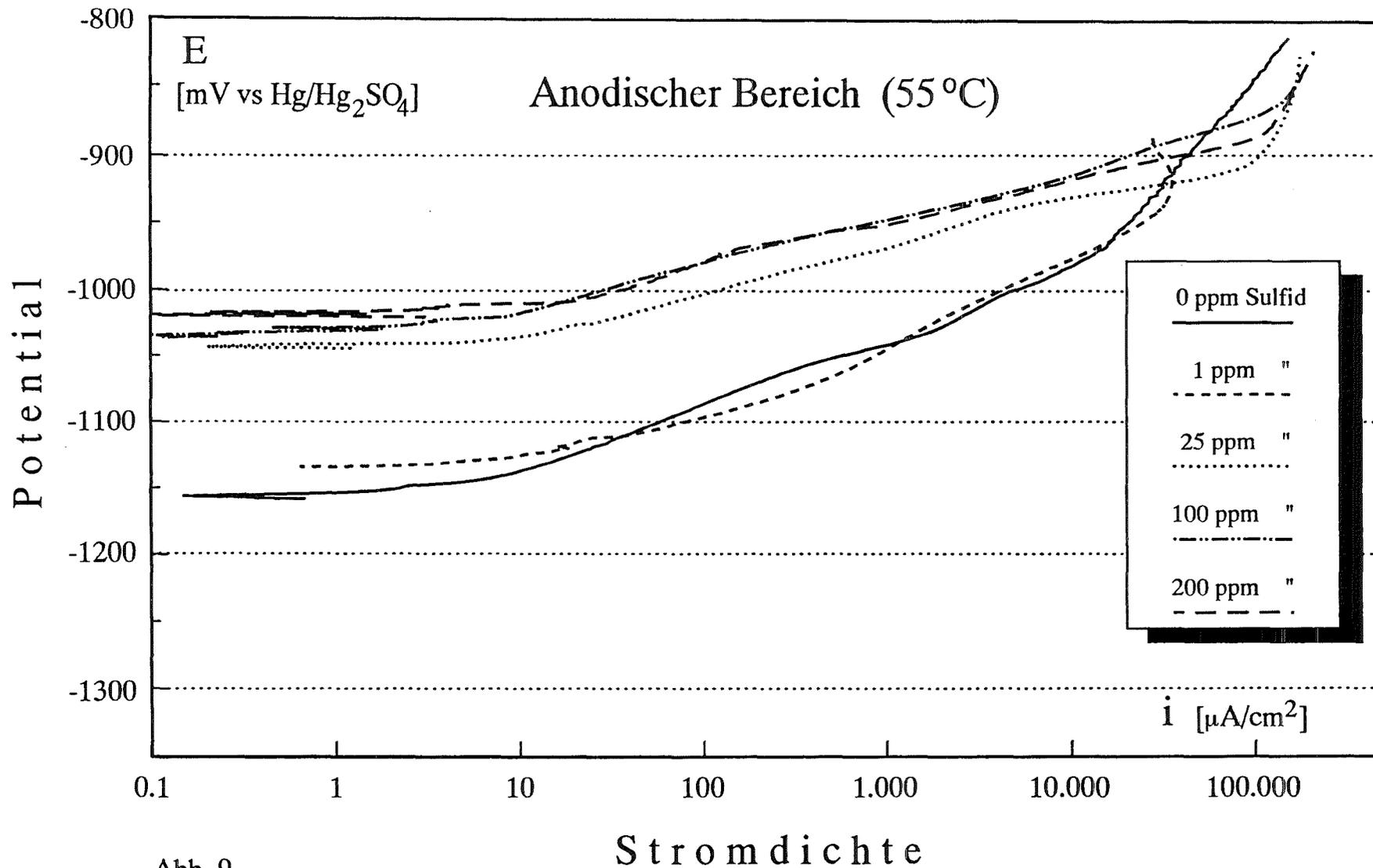


Abb. 9

Potentiodynamische Polarisationskurven einer Feinkornbaustahlprobe in NaCl-Lösung bei pH 7  $c(\text{NaCl})=26.9\%$ , 55°C. Einfluß des Sulfidionen-Gehaltes.

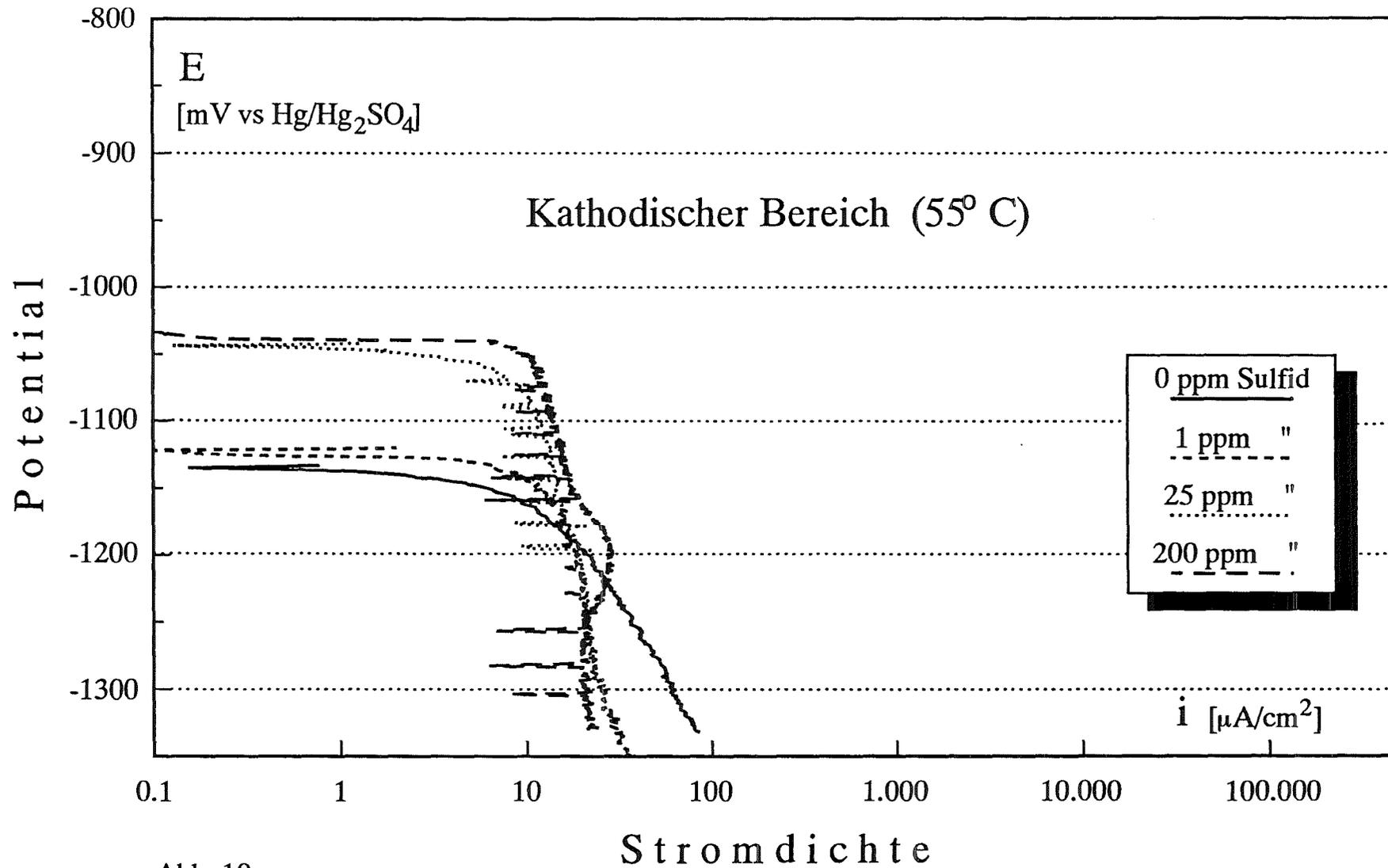


Abb. 10

Potentiodynamische Polarisationskurven einer Feinkornbaustahlprobe in NaCl-Lösung bei pH 7  $c(\text{NaCl})=26.9\%$ , 55°C. Einfluß verschiedener Sulfidionen-Gehalte.

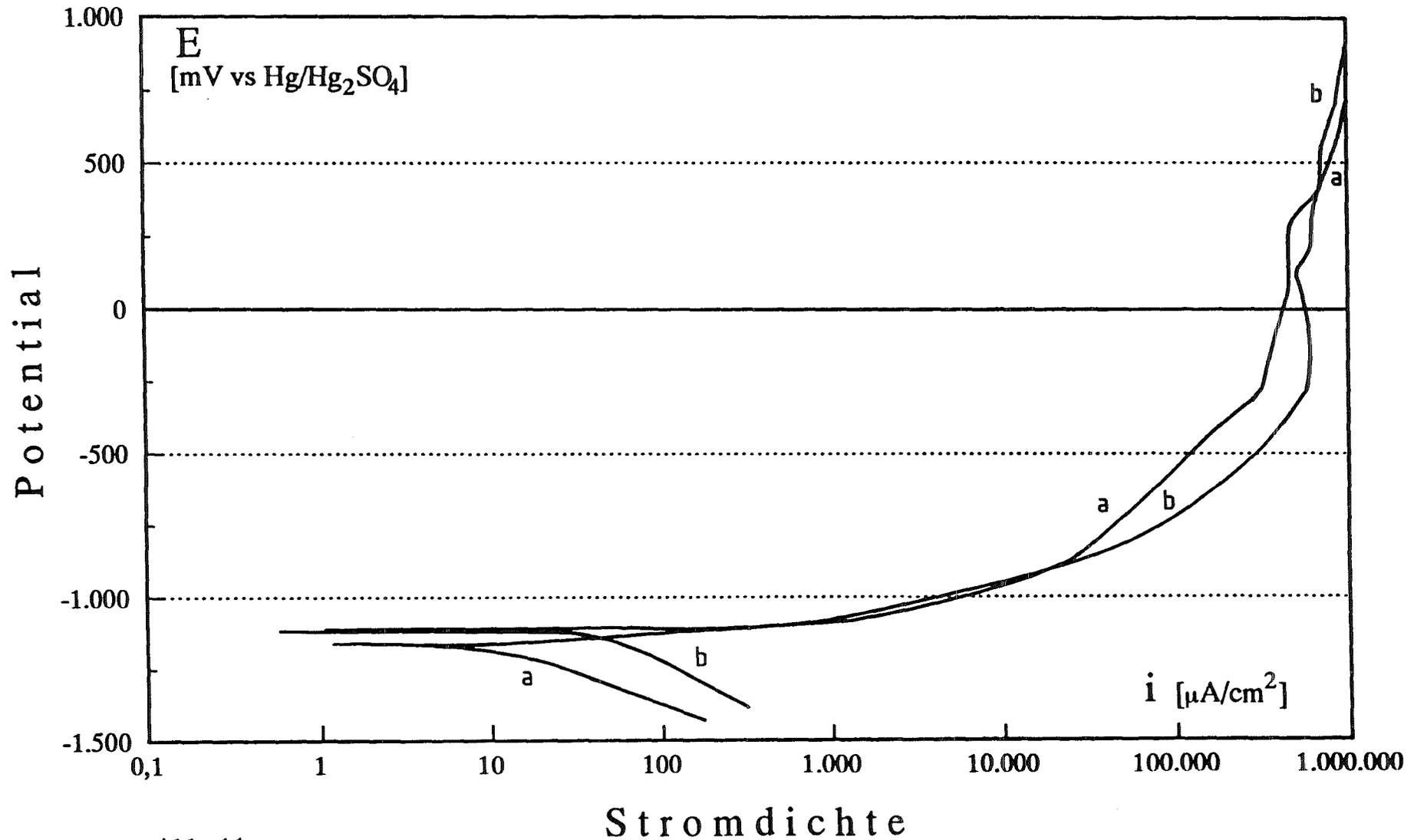


Abb. 11

Potentiodynamische Polarisationskurven einer Feinkornbaustahlprobe in NaCl-Lösung bei pH 4,5  
 $c(\text{NaCl})=26.9\%$ ,  $55^\circ\text{C}$ , a) ohne Sulfidionen b) mit Sulfidionen.

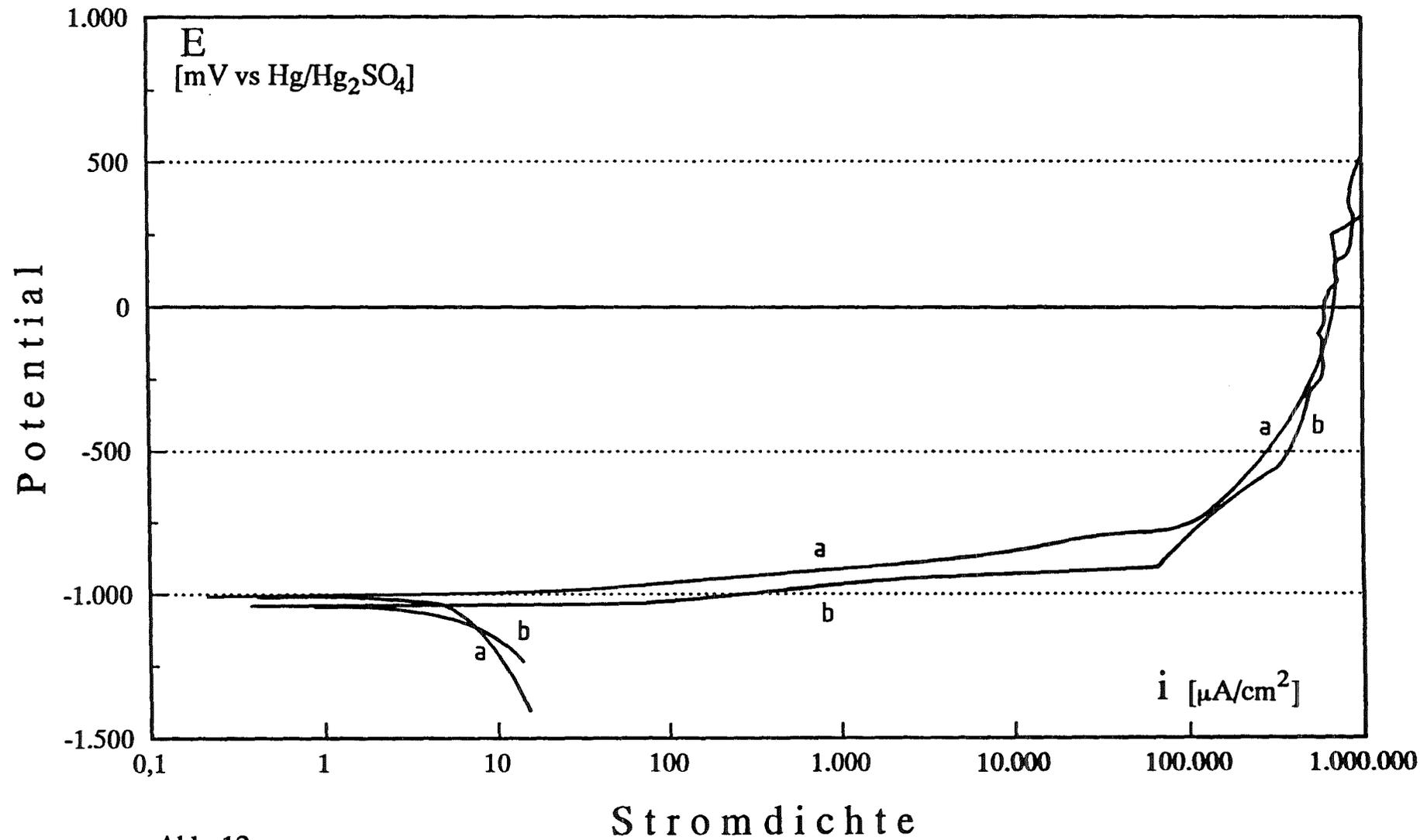


Abb. 12

Potentiodynamische Polarisationskurven einer Feinkornbaustahlprobe in NaCl-Lösung bei pH 10,5  
 $c(\text{NaCl})=26.9\%$ ,  $55^\circ\text{C}$ , a) ohne Sulfidionen b) mit Sulfidionen

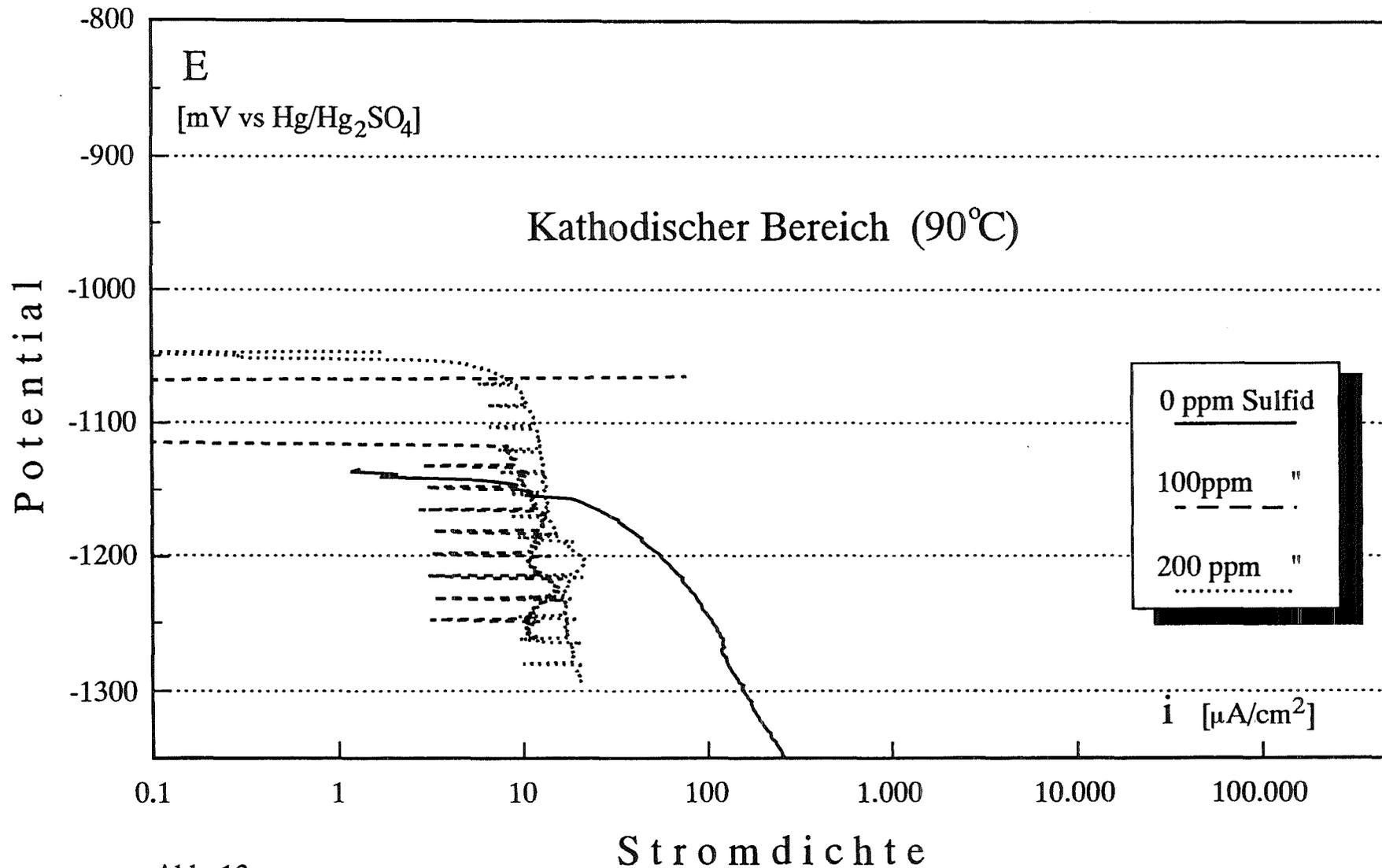


Abb. 13

Potentiodynamische Polarisationskurven einer Feinkornbaustahlprobe in NaCl-Lösung bei pH 7  
 $c(\text{NaCl})=26.9\%$ , 90°C. Einfluß verschiedener Sulfidionen-Gehalte.

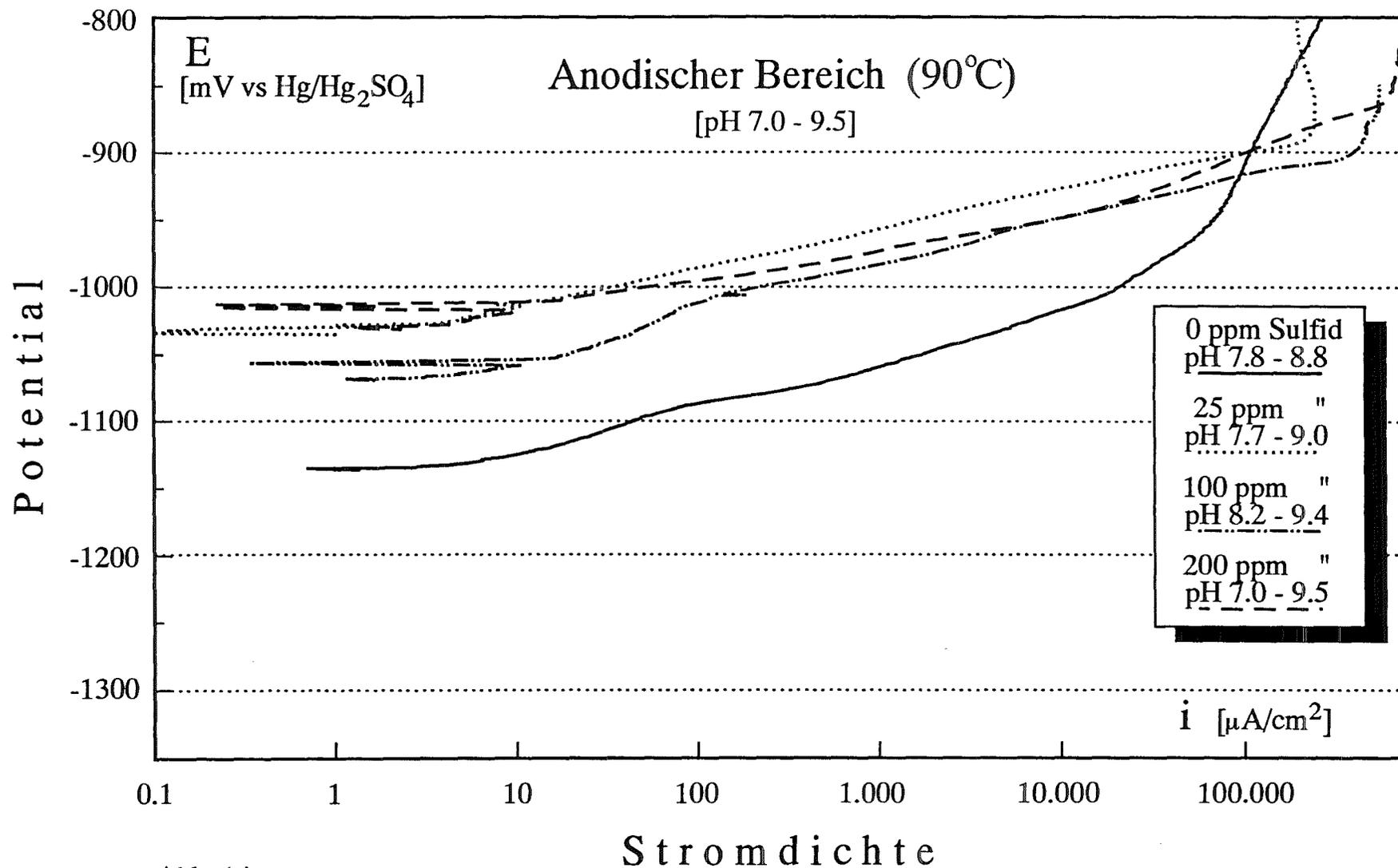


Abb. 14

Potentiodynamische Polarisationskurven einer Feinkornbaustahlprobe in NaCl-Lösung bei pH 7.  
c(NaCl)=26.9%, 90°C. Einfluß des Sulfidionen-Gehaltes.



Querschliff

50  $\mu\text{m}$  —

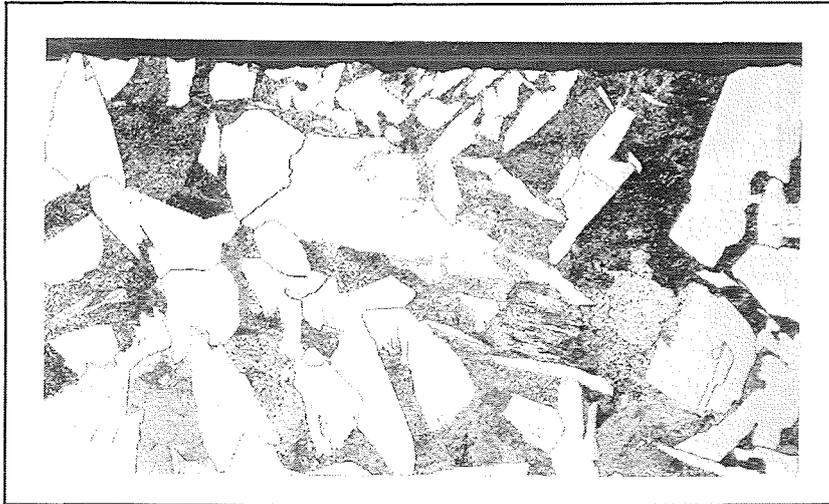


Oberfläche

50  $\mu\text{m}$  —

Abb. 15

Anodische potentiodynamische Korrosion des Feinkornbaustahls  
Werkstoff Nr. 1.0566 in wässriger NaCl-Lösung mit Sulfidionenzusatz.  
 $c(\text{NaCl})=26.9\%$ ,  $55^\circ\text{C}$ , 1 ppm Sulfid, pH 7  
Potentialbereich: -1135 mV bis -885 mV vs B.E.



Querschliff

50  $\mu\text{m}$  



Oberfläche

50  $\mu\text{m}$  

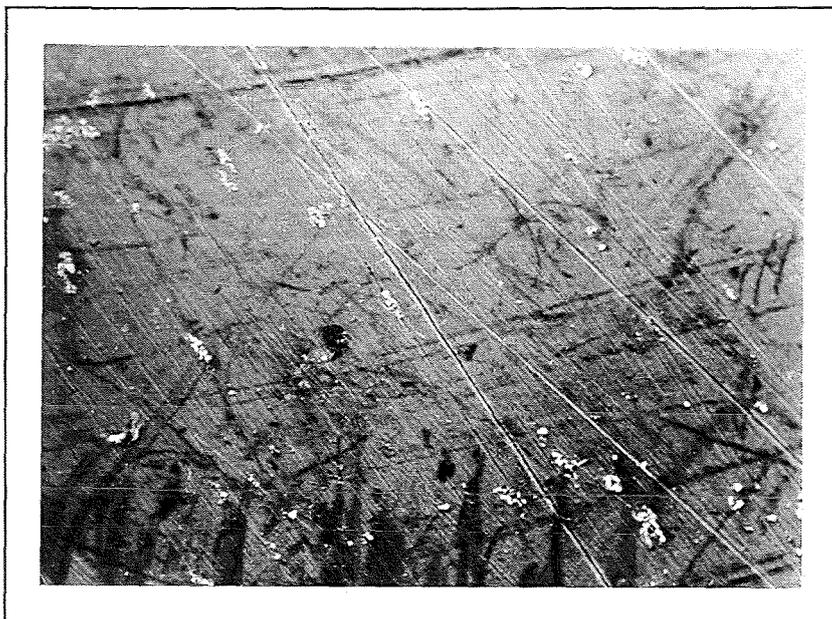
Abb. 16

Anodische potentiodynamische Korrosion des Feinkornbaustahls  
Werkstoff Nr. 1.0566 in wässriger NaCl-Lösung mit Sulfidionenzusatz.  
 $c(\text{NaCl})=26.9\%$ ,  $55^\circ\text{C}$ , 25 ppm Sulfid, pH 7  
Potentialbereich: -1050 mV bis -830 mV vs B.E.



Querschliff

50  $\mu\text{m}$  

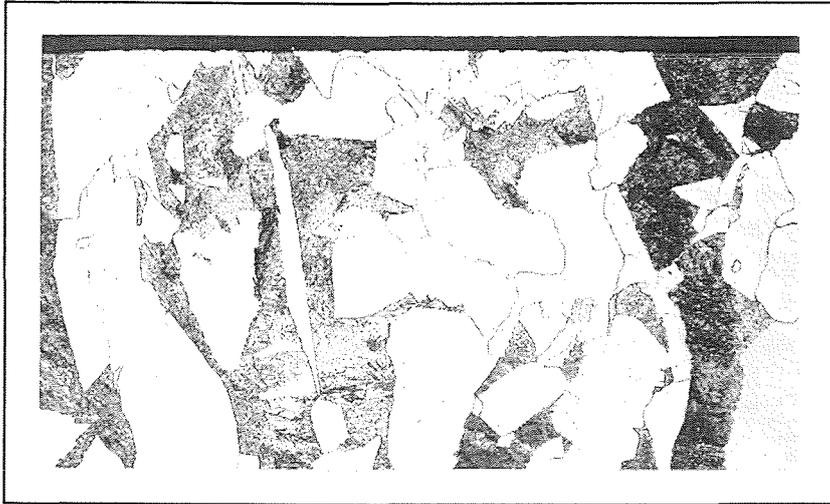


Oberfläche

50  $\mu\text{m}$  

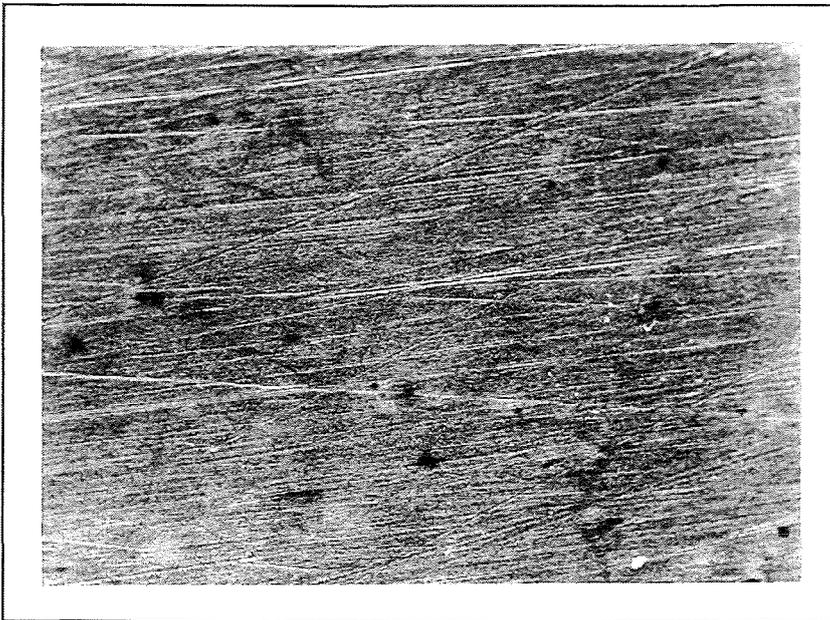
Abb. 17

Kathodische potentiodynamische Korrosion des Feinkornbaustahls  
Werkstoff Nr. 1.0566 in wässriger NaCl-Lösung mit Sulfidionenzusatz.  
 $c(\text{NaCl})=26.9\%$ ,  $55^\circ\text{C}$ , 1 ppm Sulfid, pH 7  
Potentialbereich:  $-1120\text{ mV}$  bis  $-1370\text{ mV}$  vs B.E.



Querschliff

50  $\mu\text{m}$  —

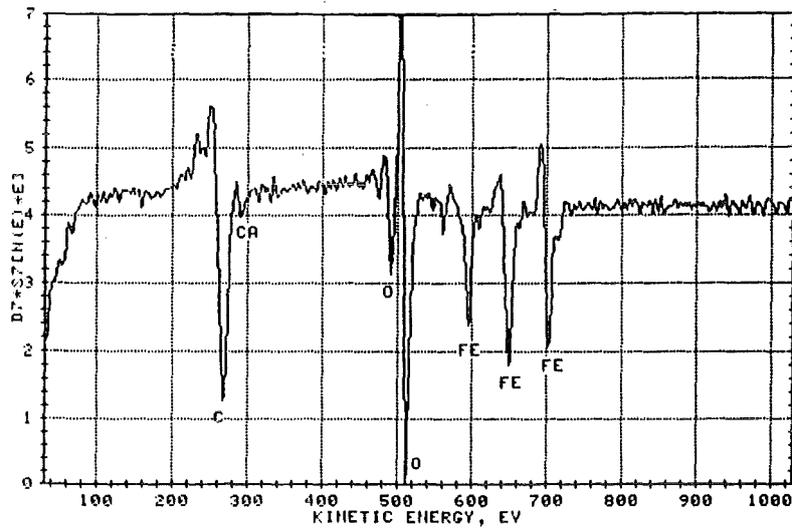


Oberfläche

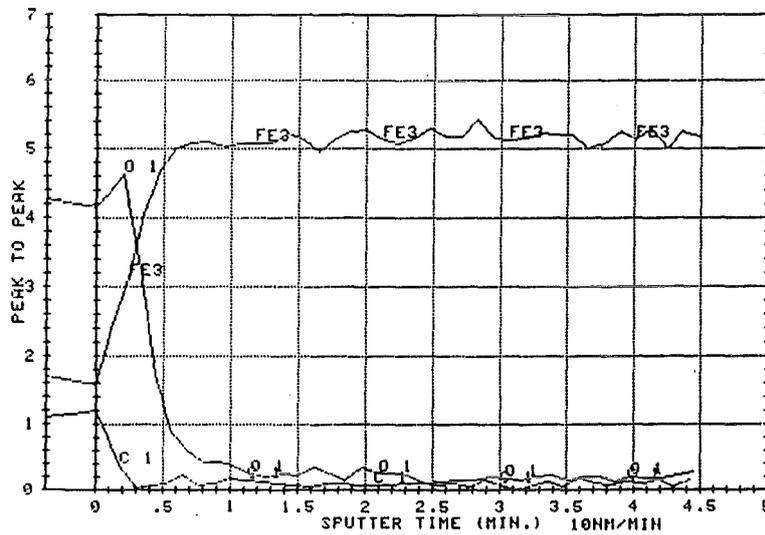
50  $\mu\text{m}$  —

Abb. 18

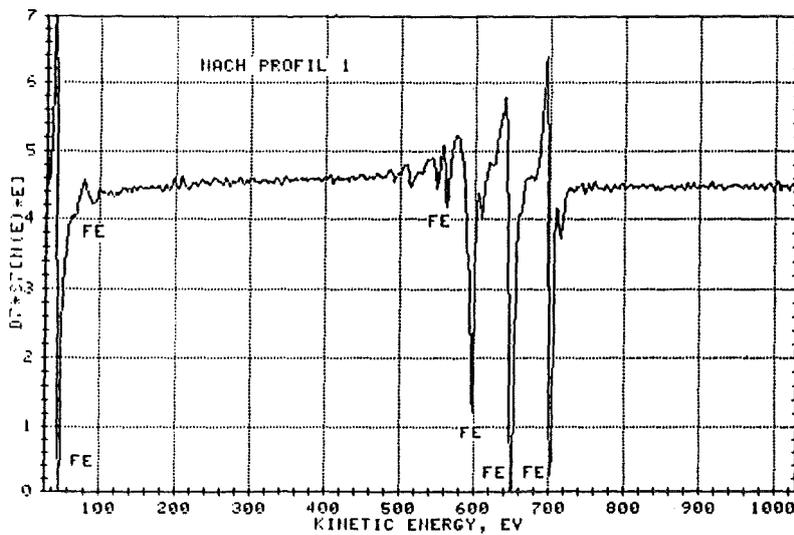
Querschliff- und Oberflächen-Aufnahmen einer Feinkornbaustahlprobe nach Exposition in wässriger NaCl-Lösung mit Sulfidionenzusatz.  $c(\text{NaCl})=26.9\%$ ,  $55^\circ\text{C}$ , 100 ppm Sulfid, pH 7,  $E= -1045 \text{ mV}$  vs B.E.



Oberfläche



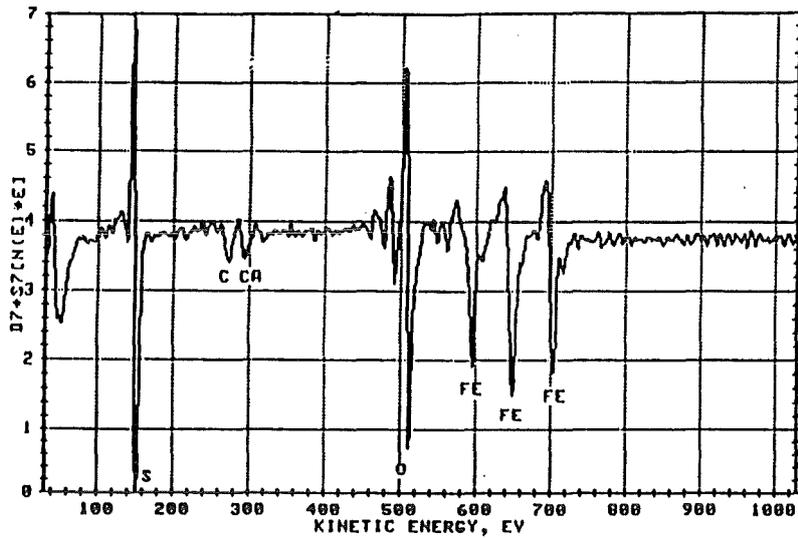
Profil bis 45 nm Tiefe



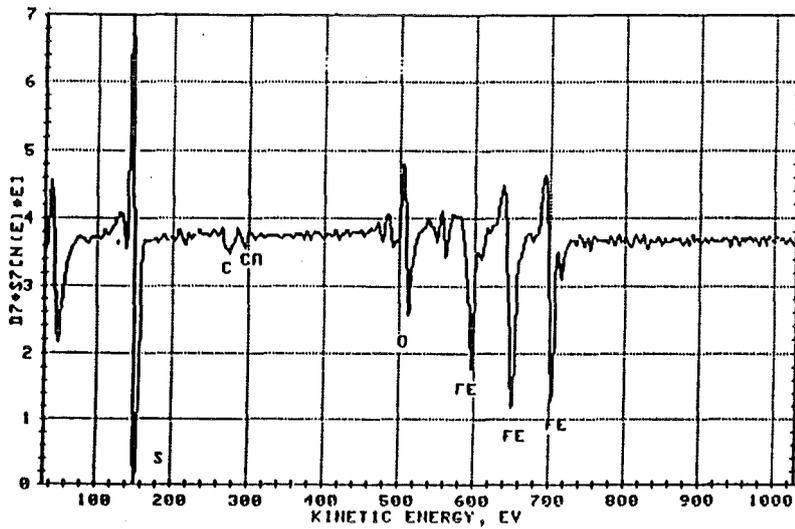
Profil in 45 nm Tiefe

Abb. 19

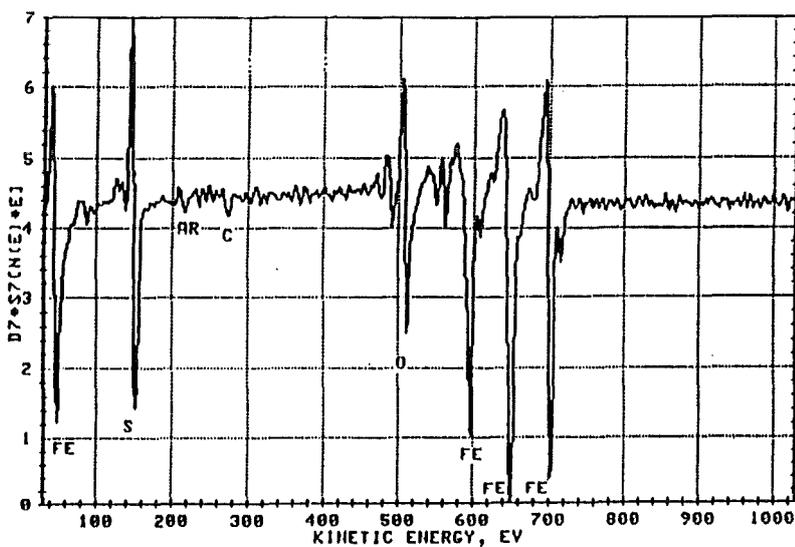
Ergebnisse der Oberflächenanalyse und Tiefenprofile einer unkorrodierten Feinkornbaustahlprobe. (Referenzprobe)



Profil in 10 nm Tiefe



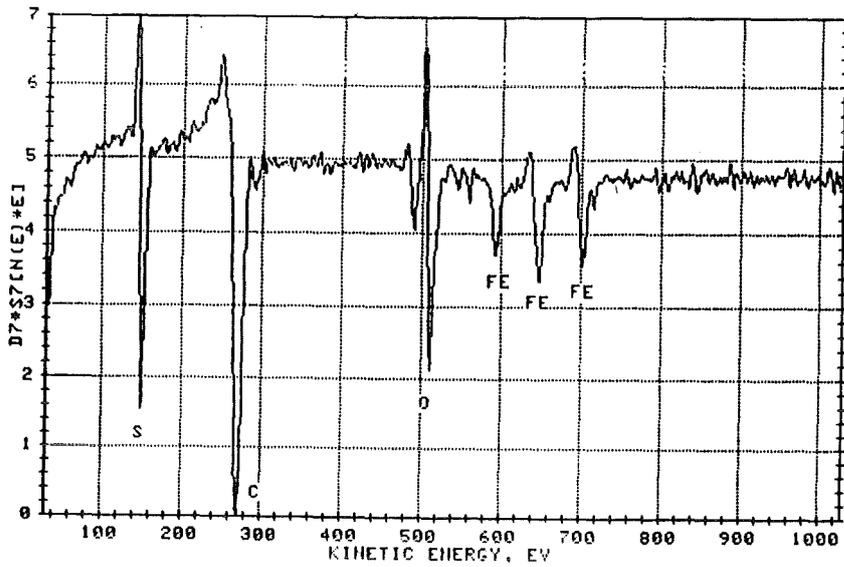
Profil in 25 nm Tiefe



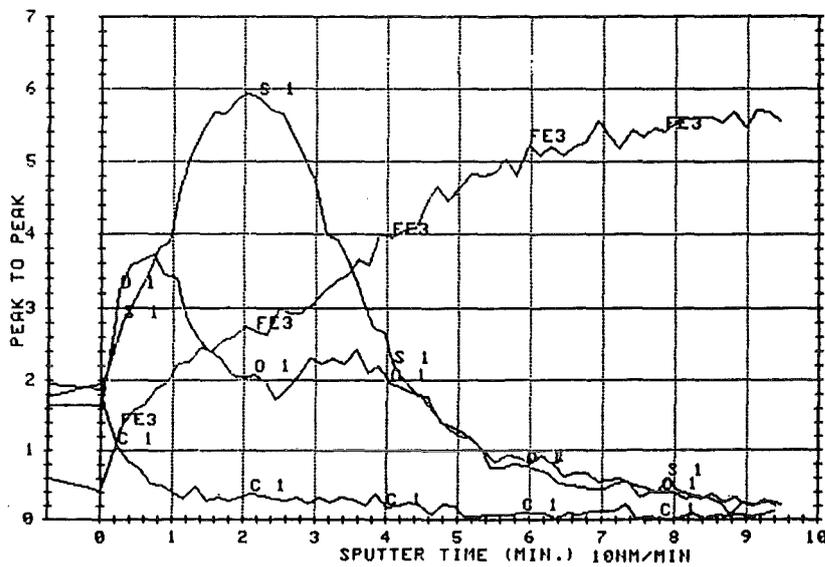
Profil in 40 nm Tiefe

Abb. 20

Tiefenprofile einer in NaCl-Lösung mit Sulfidionenzusatz exponierten Feinkornbaustahlprobe. Freies Korrosionspotential ( -1040 mV vs B.E.).  
c(NaCl)=26.9%, 55°C, 25 ppm Sulfid, 90 min.



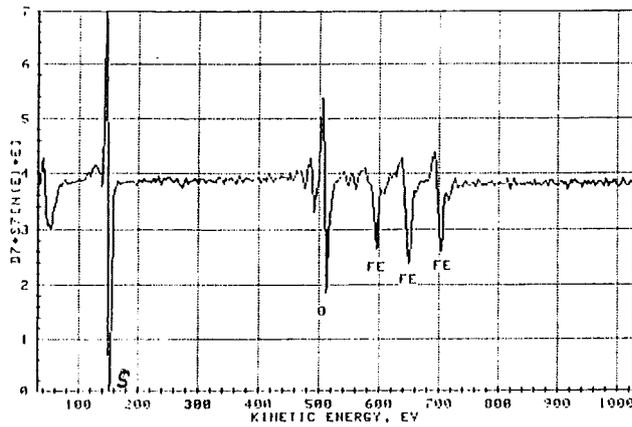
Oberfläche



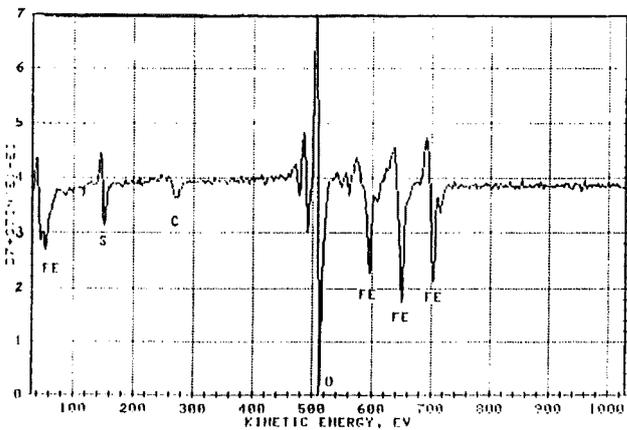
Profil bis 95 nm Tiefe

Abb. 21

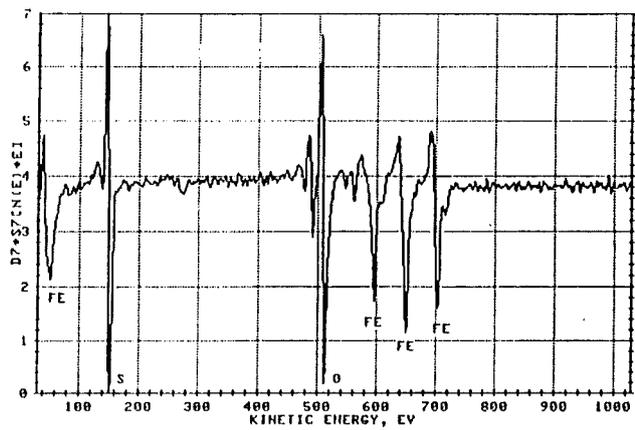
Ergebnisse der Oberflächenanalyse und Tiefenprofile einer in NaCl-Lösung mit Sulfidionenzusatz exponierten Feinkornbaustahlprobe.  
 $c(\text{NaCl})=26.9\%$ ,  $55^{\circ}\text{C}$ , 25 ppm Sulfid, 90 min.  
Freies Korrosionspotential ( -1040 mV vs B.E.).



1



2



3

Abb. 22

Ergebnisse der Analyse der Korrosionsprodukte einer in NaCl-Lösung mit Sulfidionenzusatz exponierten Feinkornbaustahlprobe.

c(NaCl)=26.9%, 55°C, 25 ppm Sulfid, 90 min.

Freies Korrosionspotential (-1040 mV vs B.E.).

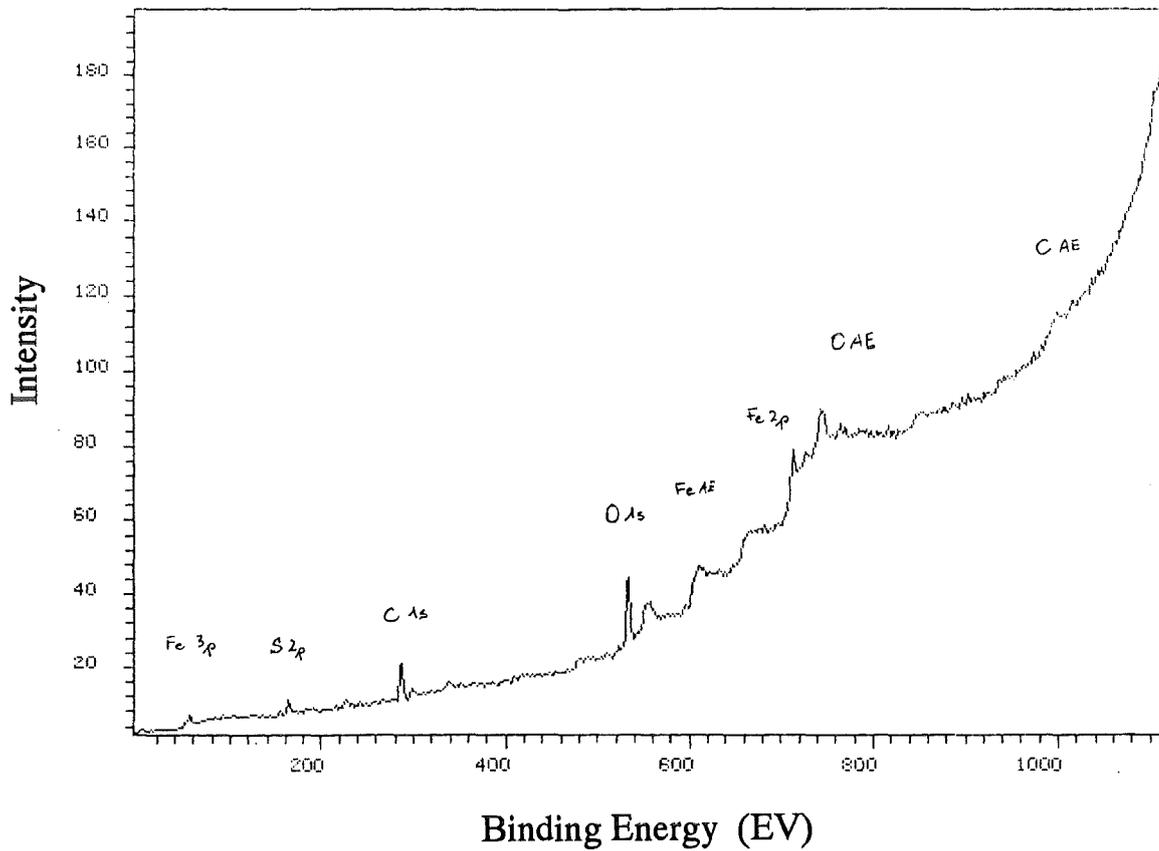


Abb. 23

Ergebnisse der Analyse der Korrosionsprodukte einer in NaCl-Lösung mit Sulfidionenzusatz exponierten Feinkornbaustahlprobe.

XPS - Übersichtsspektrum

c(NaCl)=26.9%, 55°C, 100 ppm Sulfid, pH=7,  
Freies Korrosionspotential ( -1050 mV vs B.E.).

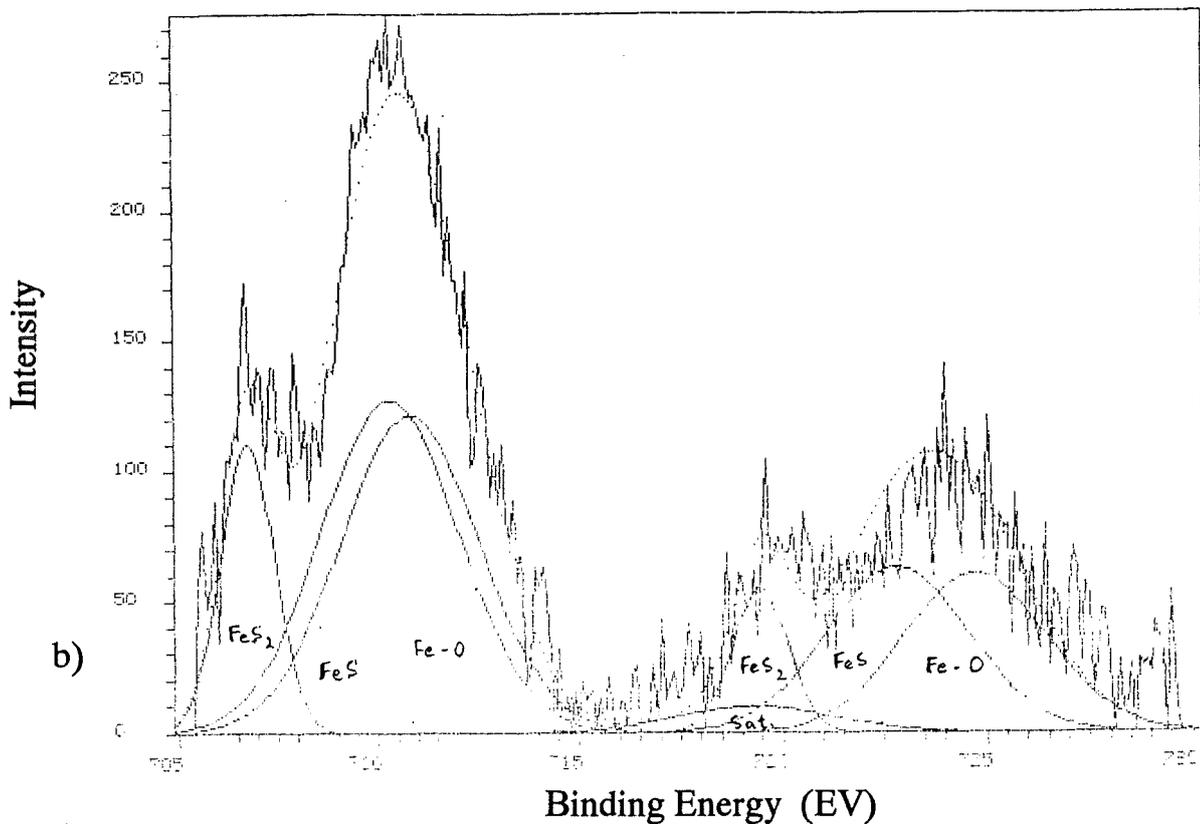
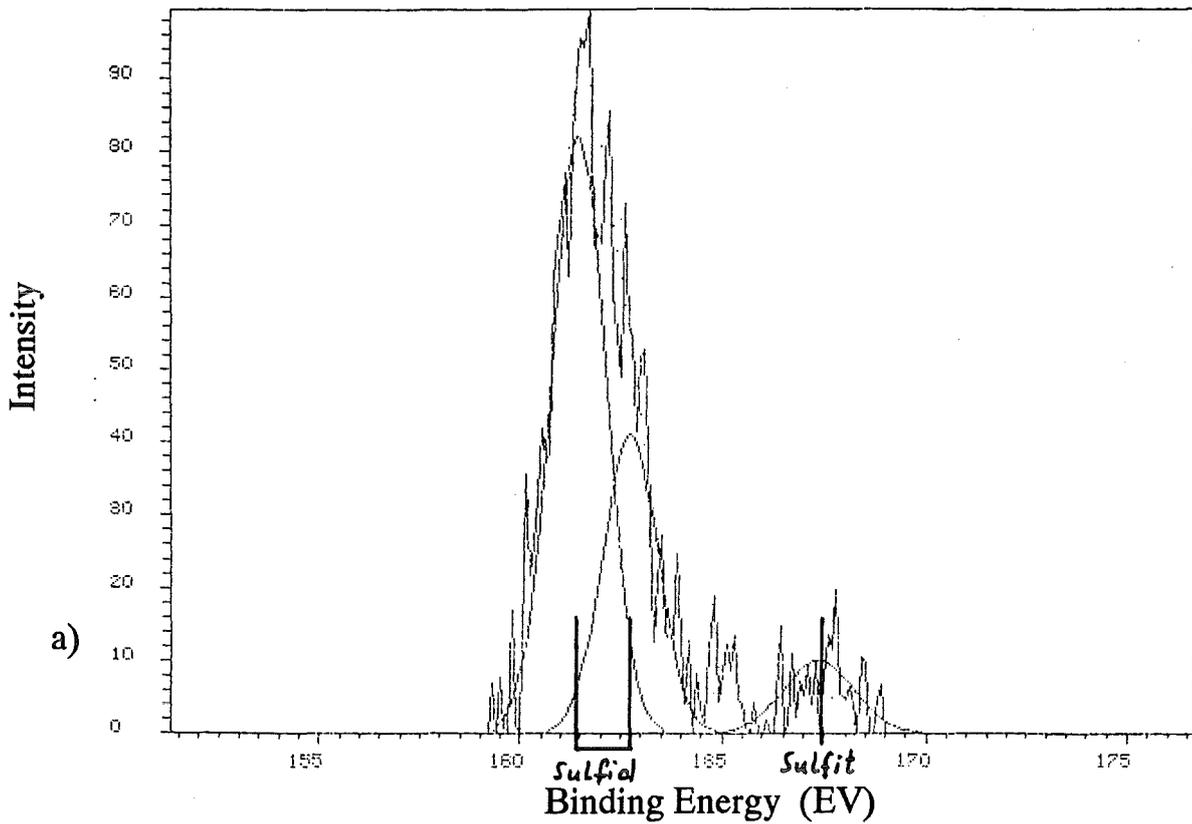


Abb. 24

Ergebnisse der Analyse der Korrosionsprodukte einer in NaCl-Lösung mit Sulfidionenzusatz exponierten Feinkornbaustahlprobe.

XPS - Spektrum: a) S2p peak b) Fe2p peak  
c(NaCl)=26.9%, 55°C, 100 ppm Sulfid, pH=7,  
Freies Korrosionspotential ( -1050 mV vs B.E.).

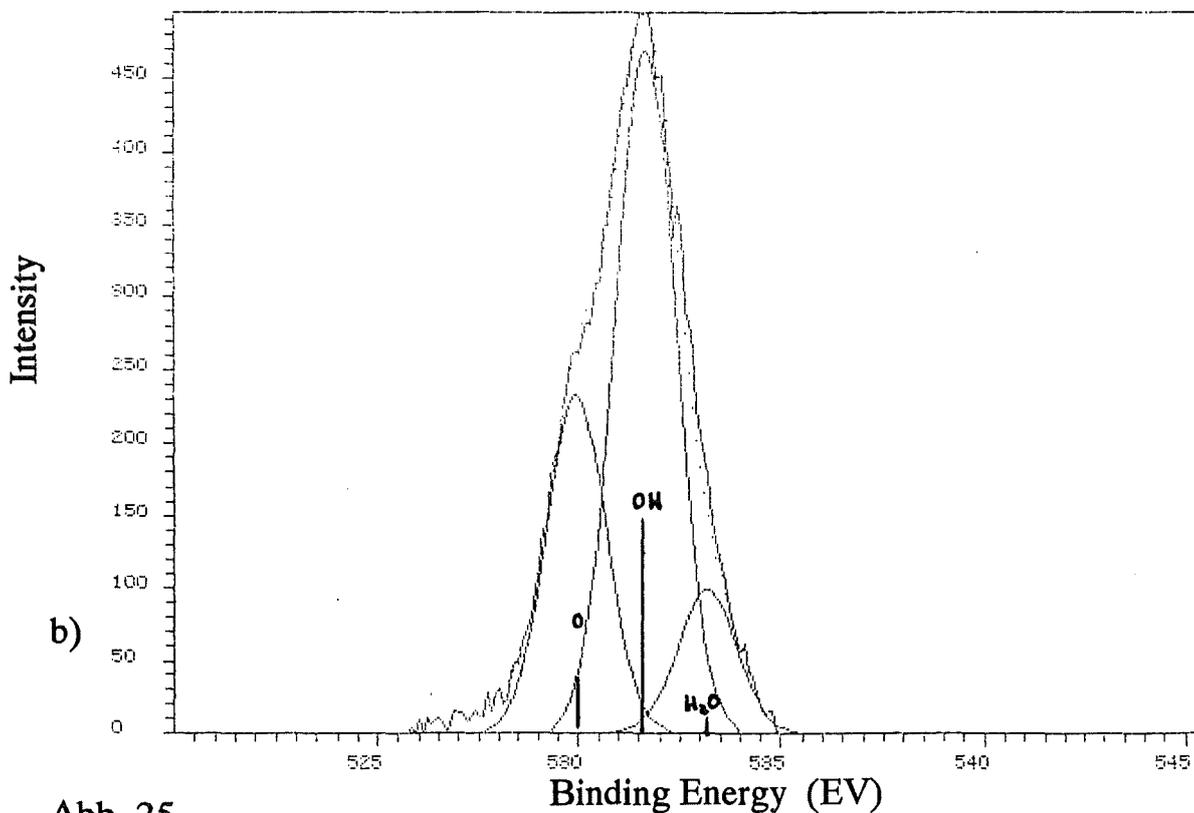
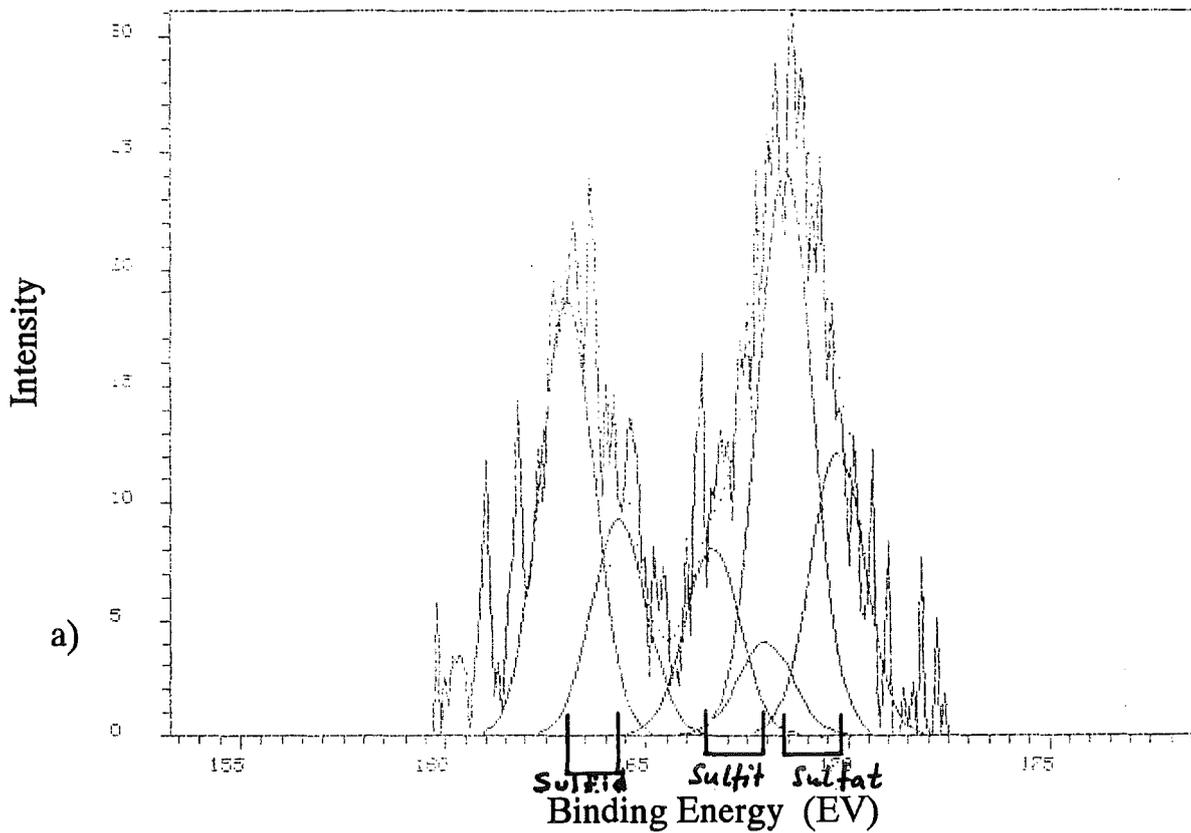


Abb. 25

Ergebnisse der Analyse der Korrosionsprodukte einer in NaCl-Lösung mit Sulfidionenzusatz exponierten Feinkornbaustahlprobe.

XPS - Spektrum, a) S2p peak b) O1s peak

c(NaCl)=26.9%, 90°C, 200 ppm Sulfidionen, pH 7.

Freies Korrosionspotential ( -1300 mV vs B.E.).

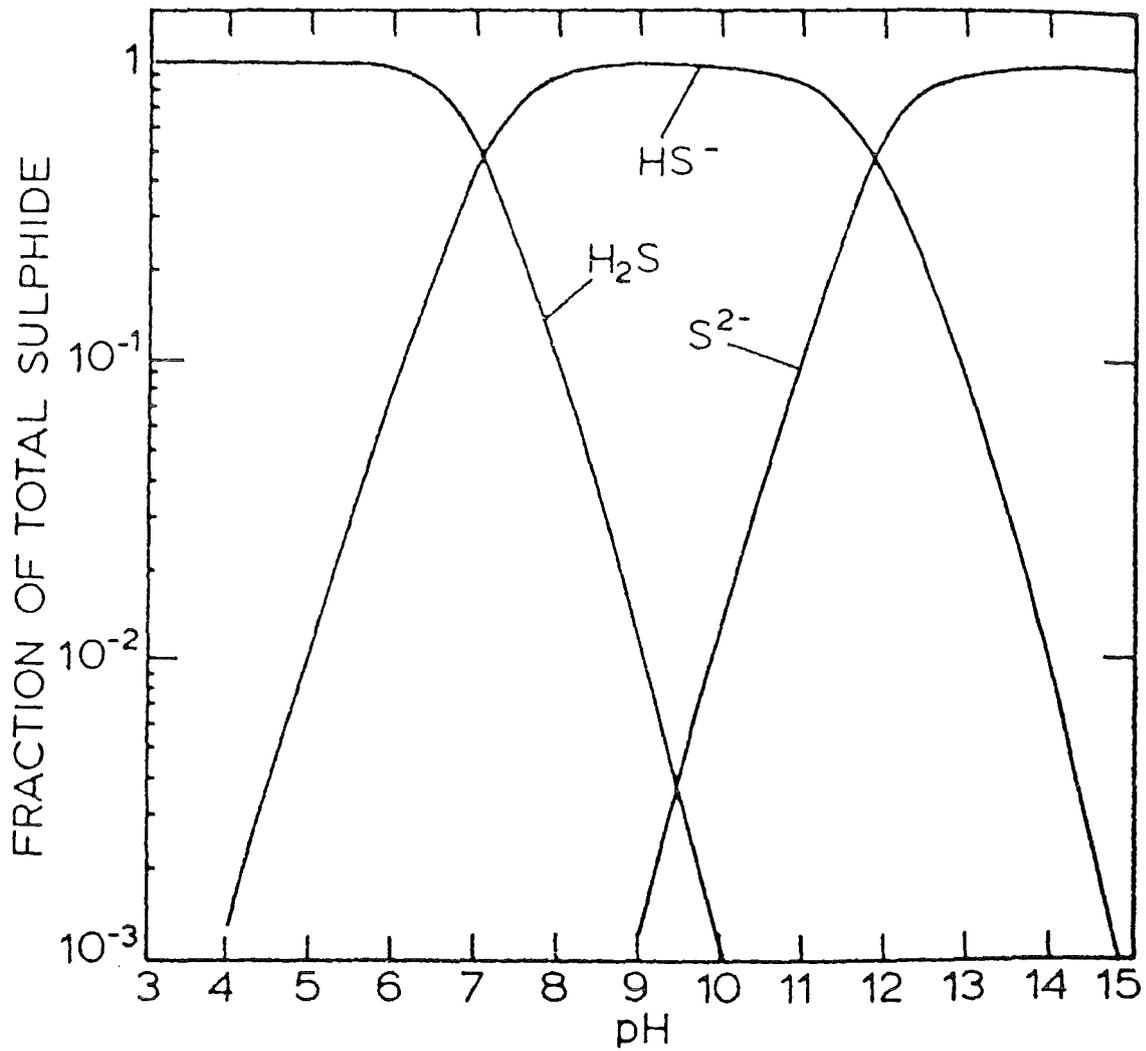


Abb. 26

Konzentration von  $H_2S$ ,  $HS^-$  und  $S^{2-}$  in verdünnten wässrigen Lösungen in Abhängigkeit vom pH - Wert nach (10).