

# DER EINFLUß VON CHLORID AUF DIE KORROSION VON EISEN UND NIEDRIGLEGIERTEN STAHLN BEI 310 ° C UND 100 AT

**IR. W. M. M. HUIJBREGTS**

## **EINLEITUNG**

Zu fruheren Veroffentlichungen [1, 2], die sich mit der Korrosion von Eisen in nickelchlorid- und eisen(II)-chloridhaltigen Losungen befaßten, wurde auf die Bildung von lamellierten Oxidschichten hingewiesen. Diese Erscheinung wurde auf wiederholtes Abreißen der Oxidschicht von der Eisenoberfläche zuruckgefuhrt. Dadurch wird eine schnelle Korrosion der Eisenprobe als gegeben betrachtet.

In den Rohren der Kessel werden unterschiedliche Typen von Oxidbelagen gefunden. Sie konnen dick und kompakt, gelegentlich lamelliert und als dunne, gut schutzende Schicht ausgebildet sein.

Diese verschiedenartige Ausbildung und die oben angefuhrten Veroffentlichungen gaben Anlaß, das Problem der Chloridkorrosion bei hohen Drucken und Temperaturen detaillierter zu untersuchen.

## **VERSUCHSANORDNUNG**

Chemisch reines Eisen (Drahte und Scheiben) und zwei Arten von niedriglegiertem Stahl wurden in verschiedenen 0,1-n-Chloridlosungen (NaCl, NiCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> und HCl) untersucht. Ein Teil der Proben wurde vor Einbringen in eine 0,1 n FeCl<sub>2</sub>-Losung elektrolytisch mit Nickel beschichtet, um den Einfluß von Nickel als kathodische Oberfläche zu untersuchen. Ferner wurden einige Untersuchungen an Stahlproben in 0,5 n NaOH, das mit Chlorid (5 mg/l) verunreinigt war, durchgefuhrt. Dabei bestand teilweise ein Kontakt mit kathodischen Oberflächen (Magnetit), teilweise war dieser Kontakt nicht vorhanden. Die Versuchsbedingungen und die chemische Analyse der verwendeten Stahle sind in den Tafeln 1 bis 3 aufgefuhrt.

Die Proben wurden in mit PTFE-Kapseln (PTFE = Polytetrafluoroathylen) versehenen kleinen Autoklaven eingebracht (5 cm<sup>3</sup> Inhalt) und fur vier Tage der Temperatur von 310°C ausgesetzt. Die PTFE-Kapseln wurden verwendet, um einen galvanischen Kontakt mit dem rostfreien Stahl (AISI 316) der Autoklavenwand zu vermeiden. Am Ende des Versuches wurden die Proben in Kunstharz eingebettet und metallographisch untersucht. Die Proben, die NaOH ausgesetzt wurden, wurden vor der Einbettung in Kunstharz mit Silber beschichtet, um einen guten Kontrast zwischen Oxid und Kunstharz zu erhalten (Bild 1 und 2). Einige Proben wurden mittels Elektronenmikroskop und Elektronenstrahl-Mikrosonde untersucht.

## **VERSUCHSERGEBNISSE**

Korrosion in 0.5 n NaOH (mit Chlorid verunreinigt)

Optisch mikroskopische Untersuchungen ergaben, daß die Korrosion in chloridverunreinigten NaOH-Lösungen brockelige Magnetitschichten erzeugte. Dies erfolgte besonders dann wenn die Proben in galvanischem Kontakt mit anderen voroxydierten Stahlproben waren, die als kathodische Oberflächen wirkten. Bild 1 zeigt die Ausbildung in, durch Chlorid verunreinigter NaOH-Lösung, Bild 2 die Ausbildung der Schicht, wenn der erwähnte galvanische Kontakt besteht. Es ergibt sich, daß im Fall des Vorhandenseins eines galvanischer Kontaktes eine dickere und mehr geschichtete Oxidlage entsteht.

Tafel 1. Versuchsbedingungen bei der Korrosion in 0,1-n Chloridlösungen.

Versuchszeit:	4 Tage
Versuchstemperatur:	310°C
Volumen der Lösung:	5 cm <sup>3</sup>
Versuchslösungen:	NaCl, NiCl <sub>2</sub> , FeCl <sub>2</sub> , HCl
Metallproben:	a) chemisch reines Eisen: Drähte von 0,5 mm Durchmesser, 30 mm Länge Halbe Scheiben von 10 mm Durchmesser, 3 mm Dicke b) chemisch reiner Eisendraht, teilweise mit Nickel beschichtet c) Stahl A: Abmessungen 5×5×10 mm Stahl B: Abmessungen 5×5×10 mm

Tafel 2. Versuchsbedingungen bei der Korrosion in durch Chlorid verunreinigter 0,5-n NaOH.

Versuchszeit:	4 Tage
Versuchstemperatur:	310°C
Volumen der Lösung:	5 cm <sup>3</sup>
Chlorid-Verunreinigung:	5 mg/l
Metallproben:	a) chemisch reiner Eisendraht b) Stahl B: Abmessungen 5×5×10 mm c) Stahl B in galvanischem Kontakt mit Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : Abmessungen 5×5×10 mm

Tafel 3. Chemische Zusammensetzung des Stahles A und B.

	C %	Mn %	Si %	P %	S %	Ni %
Stahl A . . . . .	0,11	0,47	0,24	0,015	0,024	—
Stahl B . . . . .	0,16	1,10	0,40	0,025	0,023	0,15



Bild 1. Stahl B (Mikroaufnahme) korrodiert in 0,5 n NaOH + 5 mg/L Chlorid

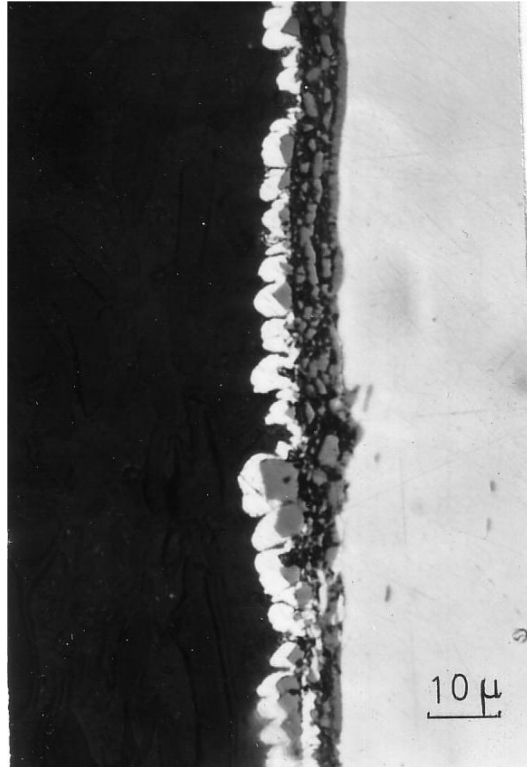


Bild 2, Stahl B (Mikroaufnahme) korrodiert in 0,5 n NaOH + 5 mg/L Chloride. Es besteht galvanischer Kontakt mit voroxidierten Stahlproben

In Tafel 4 sind die Ergebnisse der optisch-mikroskopischen Untersuchungen wiedergegeben. Geschichtete Oxidlagen wurden niemals auf Proben des Stahles B gefunden. Die Bildung von lamelliertem Oxid auf Eisen und Stahl A erschien abhängig von der Art der Chloridlösung. Nickel, mit dem die Proben aus chemisch reinem Eisen zum Teil vor Einbringen in die 0,1 n FeCl<sub>2</sub> Lösung beschichtet wurden, zeigte keinen Einfluß auf die Bildung der Oxidschicht.

Tafel 4. Ergebnisse der Versuche in 0,1-n Chloridlösungen.

Versuchsdauer: 4 Tage  
 Versuchstemperatur: 310° C  
 (+ = lamelliertes Oxid, — = kein lamelliertes Oxid)

Proben	Versuchslösungen			
	NaCl pH = 6,0	NiCl <sub>2</sub> pH = 5,2	FeCl <sub>2</sub> pH = 3,8	HCl pH = 1,0
chemisch reines Eisen		Nickel wird nieder- geschlagen		Scheiben: Lochfraß grobe Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - Kristalle
Stahl A	—	+	+	—   +
Stahl B	—	—	—	—

Bild 3 gibt einen Querschnitt durch einen Eisendraht wieder, der in 0,1-n NiCl<sub>2</sub> korrodiert wurde. Es ist klar ersichtlich, daß Nickel (hell-weißer Ring) auf der ursprünglichen Stahloberfläche niedergeschlagen wurde und daß der Draht durchweg korrodierte. Es entstand dabei ein geschichtetes Oxid, das aus Wechsellagern von porosam und grobkristallinem Magnetit besteht.

Bild 4 zeigt die Zwischenlage Oxid-Metall von einer Eisen scheinbe, die in 0,1 -n NiCl<sub>2</sub> -Lösung korrodiert wurde. An der rechten Seite der Mikrophotographie sind helle kleine Nickelpartikel (nicht scharf eingestell) erkennbar auf die große Magnetitkristalle aufgewachsen sind. Unmittelbar auf dem Eisen, (hell – linke Kante des Bildes) ist ein relativ schmaler zusammenhängender Saum (grau) erkennbar, der von einer dickeren Lage feinkörnigen Magnetits überdeckt ist. Dieser Saum, der aus einer hygroskopischen und sehr korrosiven Phase besteht, farbte sich, als der

Schliff in relativ trockener Zimmerluft drei Tage lagerte, gelbgrün und wurde feucht. Die Feuchtigkeit breitete sich über die polierte Eisenoberfläche aus und verursachte Rostungsvorgänge.



Bild 3. Chemisch reiner Eisendraht (Mikroaufnahme), korrodiert in 0.1 n NiCl<sub>2</sub>. Nickel wurde der ursprünglichen Eisenoberfläche niedergeschlagen, das Eisen ist völlig korrodiert.



Bild 4. Chemisches reine Eisenscheibe (Mikroaufnahme) korrodiert in 0.1 n NiCl<sub>2</sub>. Auf Nickel ist grobkristalliner Magnetit angewachsen. Zwischen Eisen und porösen Magnetit ist ein hygroskopische Chloridphase vorhanden



Bild 5a. Elektronen-Rückstrahlbild.

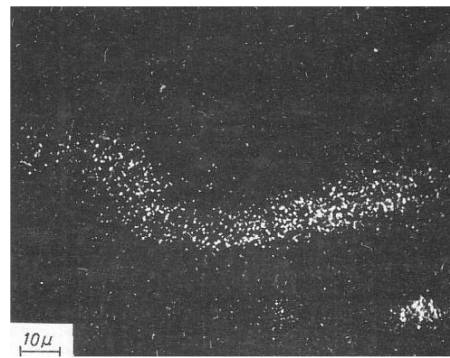


Bild 5b. Mikrosondenanalyse auf Chlorid.

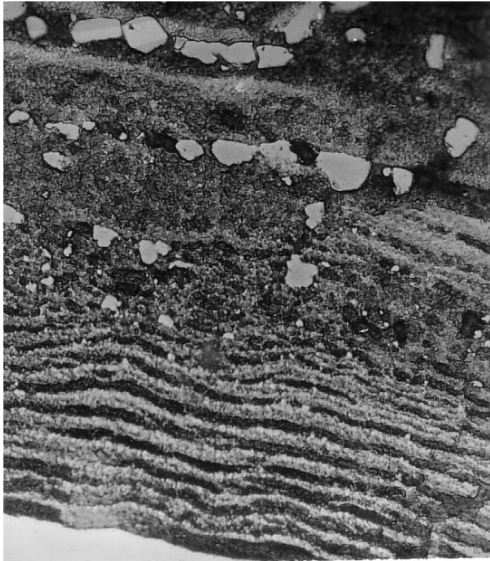


Bild 6. Chemisch reines Eisen (Mikroaufnahme) korrodiert in 0,1 n  $\text{FeCl}_2$ .

Auf Grund der Analyse mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde zeigt sich, daß der schmale Saum aus einer verhältnismaßig hochchloridhaltigen Phase besteht. Hingegen konnte Nickel, trotz der verwendeten Nickelchloridlösung dort nicht nachgewiesen werden.

Bild 5a gibt das Elektronenrückstrahlbild, das einer normalen Mikroaufnahme ähnlich ist, und Bild 5 b die Mikrosondenaufnahme auf Chlor (Bereiche mit Chlor sind hell) wieder. Danach ist anzunehmen, daß der hygroskopische und korrosive Saum unmittelbar am Metall von Eisenchloriden gebildet wird.

Eine weitere Besonderheit ist in Bild 6, einen Querschnitt durch eine Eisendrahtprobe, die einer 0,1 n  $\text{FeCl}_2$ -Lösung ausgesetzt war, aufgezeigt. Die großen Magnetitkristalle (hellgraue Flecke) nehmen in ihrer Zahl und Größe von der Außenseite des Belages zum Metall hin ab.

Die hellgrauen Schichten in der Nahe der Eisenoberfläche bestehen aus sehr kleinen Magnetitkristallen, also aus demselben Material wie die großen Kristalle an der Außenseite der gesamten Oxidschicht. Dieselben Erscheinungen wurden an Proben gefunden, die mit 0,1 -n  $\text{NiCl}_2$ -Lösung behandelt wurden.

Durch elektronenmikroskopische Untersuchungen unter Anwendung der Replika-Technik konnte gezeigt werden, daß die dunkleren Lagen in den Mikrophotos der Oxidschichten nicht einfach Risse darstellen, sondern Lagen von porosem Oxid (Bild 7). Werden solche Proben zur metallographischen Untersuchung geschliffen und poliert, so wird aus den Schichten das feinkornige Oxid teilweise entfernt, wodurch der Eindruck relativ breiter Risse entsteht. Aus Bild 7 ist klar ersichtlich, daß das lamellierte Oxid aus Wechsellagen von grobkornigen und porosen feinkornigen Oxidlagen besteht und daß keine Risse vorhanden sind.



Bild 7. Elektronenmikroskopische Aufnahme (Replika-Verfahren) von lamelliertem Oxid, das durch  $\text{FeCl}_2$  gebildet wurde. Der Abdruck ist an der korrosiven Zwischenphase zerbrochen.

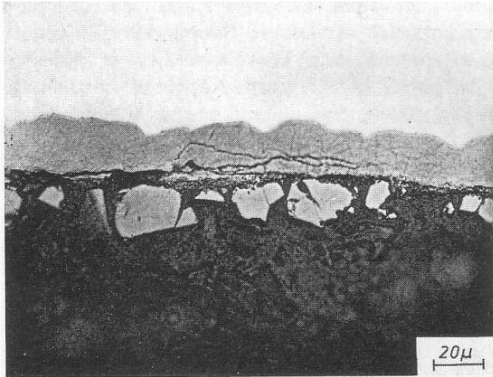


Bild 8. Niedriglegierter Stahl B (Mikroaufnahme) korrodiert in 0,9-n FeClp. Das kompakte Oxid ist zerbrochen.

Bei der Korrosion des unlegierten Stahles aus Material B durch Nickelchlorid- und Eisen-(II)-Chlorid-Lösungen, entwickelten sich Risse in der kompakten Oxidschicht (Bild 8); lamelliertes Oxid war unter diesen Bedingungen nicht vorhanden. Die Risse dürften bei der Abkühlung der Probe am Schluß der Versuche oder während der Politur entstanden sein, da das Eisen neben den Rissen keine Korrosionserscheinungen aufwies.

Setzt man chemisch reine Eisenscheiben einer 0,1n HCl-Lösung aus so entstehen große Gruben, die teilweise mit grobkristallinem Magnetit gefüllt sind. Feikörniger, poröser Magnetit war nicht vorhanden Bild 9).

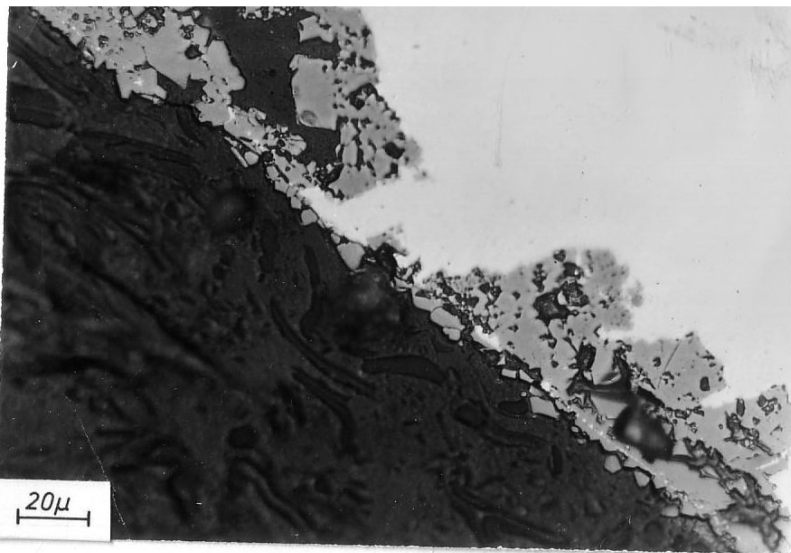


Bild 9. Chemisch reines Eisen (Mikroaufnahme) korrodiert in 0,1-n HCl. Große mit grobkristallinem Magnetit gefüllte Gruben werden gebildet.

Geschieht dasselbe mit Eisendraht, so bildet sich eine dicke lamellierte Oxidschicht, die der von Bild 6 ahnelt. Diese Unterschiede weisen eventuell auf einen großen Einfluß des Oberflächenzustandes oder der geometrischen Form der Proben auf den Korrosionsmechanismus hin.

#### Schaden an einem Kesselrohr durch Chlorideinwirkung

In den Bildern 10 und 11 ist ein Oxidbelag, der eine tiefe Korrosionsgrube in einem Rohr eines 70-at-Naturumlaufkessels ausfüllt, dargestellt. Die Ausbildung des Oxides kommt denen sehr nahe, die in Laborversuchen durch die Wirkung von 0,1-n-Chloridlösungen erhalten wurden.

Mikrosondenanalysen zeigen die Anwesenheit von Chlorid (helle Punkte in Bild 12) nur in der Zwischenschicht Metall-Oxid belag. Eine durch die gesamte Dicke des Belages gelegte Analysenlinie ergab, daß das Oxid selbst insgesamt keine meßbaren Mengen von Chloriden enthält.



Bild 10. Dicke geschichtete Oxideschicht in einer Korrosionsgrube aus einem Kesselrohr (Mikroaufnahme).

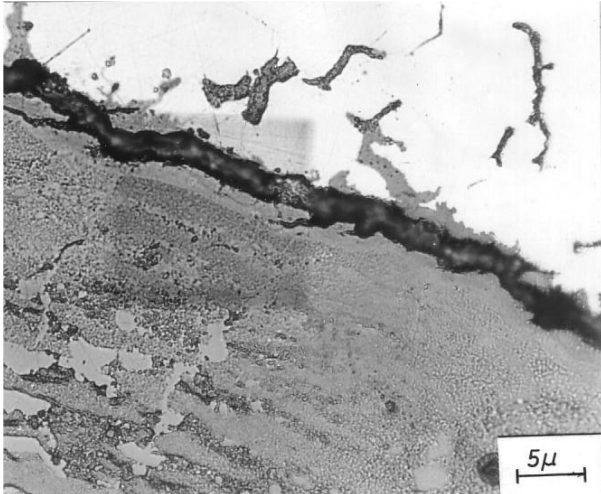


Bild 11. Lamelliertes Oxid aus einem Rohr eines Naturumlaukkessels nahe der Grenzfläche Oxid-Metall.

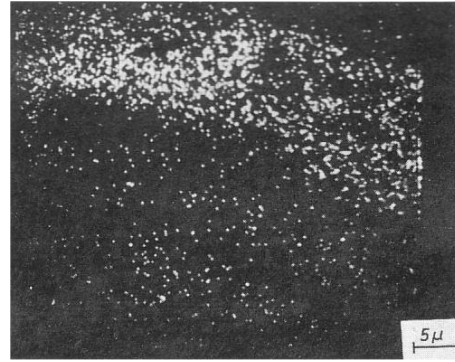


Bild 12. Mikrosondennachweis von Chlorid (helle Punkte).

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die Ausbildung von Magnetitschichten, die in durch Chlorid verunreinigten 0,5-n NaOH-Lösungen entstanden, ist morphologisch nicht mit der von lamellierten Oxidschichten, wie sie durch Chloridlösungen hervorgerufen werden, vergleichbar. Dies läßt vermuten, daß verschiedene Mechanismen für die Bildung der zwei unterschiedlichen Typen von Oxidschichten verantwortlich sind. Hier soll nur die Korrosion in 0,1-n Chlorid lösung behandelt werden.

Aus den optisch-mikroskopischen Untersuchungen ist ersichtlich daß die Riß bildung kein geschwindigkeitsbestimmender Faktor beim Korrosionsmechanismus in starken Chloridlösungen ist. Zwischen dem Oxid und der Metalloberfläche ist eine chloridhaltige Phase, wahrscheinlich Eisenchlorid, vorhanden. Im Oxid selbst jedoch kein Chlorid nachweisbar, so daß anzunehmen ist, daß das Chlorid eine die Korrosion katalysierende Rolle an der Grenze Oxid--Metall spielt.

Andere bemerkenswerte Tatsachen sind der Einfluß der Stahlqualität, der geometrischen Form der Oberfläche und der Art der Chloridlösung. Auf Eisenscheiben wurde ein ungeschichtetes Oxid durch NaCl-Lösung und HCl gebildet, während dagegen auf dem Stahl der Qualität B sämtliche vier Chloridlösungen zu einem ungeschichteten Oxid führten.

Die Abnahme in der Größe der groberen Magnetitkristalle deutet auf eine Veränderung der Korrosionsbedingungen während der Expositionszeit hin. Vielleicht ist der pH-Wert an der Phasengrenze Oxid-Eisenchlorid für diesen Prozeß von Bedeutung. In Hinblick auf die obenerwähnten Phänomene postulieren wir für den Korrosionsmechanismus in starken Chloridlösungen folgende Hypothese ( B i d 13).

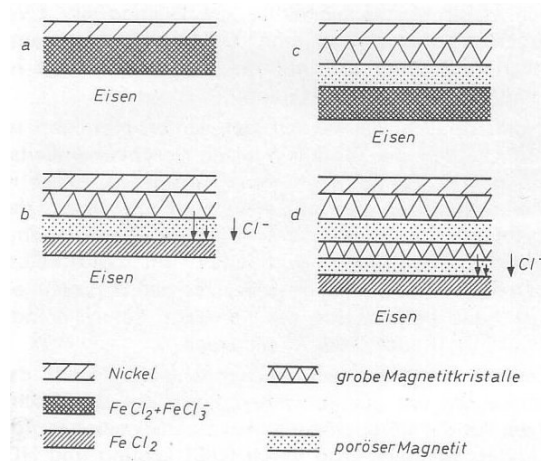
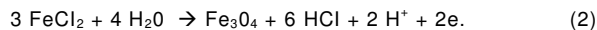
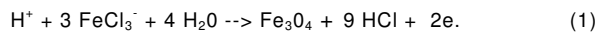


Bild 13. Schematische Darstellung des Korrosionsablaufes in starken Chloridlösungen.

Wenn beispielsweise die Korrosion in Nickelchloridlösung erfolgt, wird Nickel auf der ursprünglichen Stahloberfläche abgeschieden und schließt dabei zwischen Nickel und Eisen etwas von der korrosiven Chloridphase ein. Das Eisen korrodiert und bildet dabei Eisen(II)-Chlorid und irgendeinen Eisen(II)-Chlorid-Komplex, z. B.  $\text{FeCl}_3^-$ . Dieses Anion wird am kathodischen Nickel unter Bildung grober Magnetitkristalle nach Gleichung 1 oxidiert. Eisen(II)-Chlorid hydrolysiert, wobei das entstandene Eisen(II)-Hydroxid nach der Schikorr-Reaktion zu Magnetit oxidiert wird. Auf diese Weise entsteht eine poröse Oxidschicht (Gleichung 2).



Das Chloridanion, freigesetzt  $\text{FeCl}_2$  und dem Komplex  $\text{FeCl}_3^-$ , diffundiert durch den porösen Magnetit zur Grenzfläche Oxid-Eisenchlorid. Dort können nunmehr wiederum aus dem Eisen(II)-Chlorid-Komplex Magnetitkristalle gebildet werden. Nach dieser Hypothese wird die  $\text{FeCl}_2$ -Lage kontinuierlich in Magnetit umgewandelt, und der pH-Wert muß während des Prozesses wechseln. In starker sauren Lösungen wird Magnetit durch Oxydation von  $\text{FeCl}_3^-$ -Anionen gebildet, in weniger sauren Lösungen tritt bevorzugt die Oxydation von Eisen(II)-Chlorid ein. In 0.1n HCl werden chemisch reine Eisenscheiben unter Bildung von sehr grobkornigem Magnetit korrodiert. Was auf den pH-Einfluß hindeutet

## SCHLUSSFOLGERUNGEN

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung ist erkennbar, daß ein Abreißen des Oxides von der Metall-Oxidgrenzfläche nicht in solchem Ausmaße auftreten kann, daß es für die Entstehung einer lamellierten Struktur des Eisenoxides verantwortlich zu machen ist. Der pH-Wert der korrosiven Lösungen und die chemische Zusammensetzung des Stahles besitzen großen Einfluß auf den Korrosionsmechanismus. Dem wird in künftigen Arbeiten nachgegangen werden.

In bezug auf die Wasserpflege kann geschlossen werden, daß Chlorid, wenn es sich einmal an der Grenzfläche Oxid-Metall gebildet hat, als Katalysator der Korrosion wirken wird. Es kann nicht auf einfache Weise dadurch entfernt werden, daß man das Wasser abläßt.

Wir danken der Geschäftsführung der V.D.E.N. - K.E.M.A. für die Erlaubnis, die Ergebnisse vorliegender Arbeit veröffentlichen zu können.

Besonderer Dank gilt Herrn H. B. J. Klein-Avink für seine Bemühungen hinsichtlich der metallographischen Untersuchungen und Herrn A. J. E. I. s. h. o. u. t für viele nützliche Diskussionen.

## SCHRIFTTUM

1. J. E. Castle und H. G. Masterson: Corrosion Science 6 (1966), S 93-104.
2. E. C. Potter und G. M. W. Mann: Br. Corr. J. (1965), S 26.