Anwendung von elektrochemischen Messungen bei der Erforschung von Korrosion in Hochdruckwasser

W. M. M. H u i j b r e g t s* und A. S n e l*

Allianz Berichte Vol. 16. no 4, p 16-21, 1971. W.M.M. Huijbregts, A. Snel

* N. V. Tot Keuring van Electrotechnische Materialen, Arnhem.

Polarisationsmessungen an reinem Eisen und Kupfer wurden in Hochdruckwasser, alkalisiert mit NaOH bei 250°C durchgeführt. Die Polarisationskurven, gemessen an Kupfer und Eisen werden miteinander verglichen. Daraus kann auf den Einfluss von Kupfer und Kupferoxid auf die Eisenkorrosion geschlossen werden.

In 0,01 n NaOH wird das Eisen korrodiert unter $HfeO_2^-$ Bildung. Magnetit entstand durch die Oxidation von FeO_2^{2-} -Ionen und Eisen, das durch Feststoffdiffusion nach der Oxidlösungsoberflache transportiert wird. Hämatit wird bei hoheren Korrosionspotentialen aus $HFeO_2^-$ Ionen gebildet. Reduktion von Cu0 in 0,01 n NaOH auf Eisen kann Passivierung durch Hämatitbildung verursachen. Metallisches Kupfer auf einer Magnetitschicht begunstigt die Bildung von grobkristallinem Magnetit und Hämatit.

1. Versuchsaufbau

Bild 1 zeigt den Autoklaven, der bei unseren Messungen bis 40at benutzt wurde. Die Arbeitselektrode aus reinem Eisen und die Hilfselektrode aus Platin sind im Boden eingeschraubt. Im Zentrum ist ein langes Rohr als L u g g i n - H a b e r - Kapillare montiert, das zur Bezugselektrode führt. Dieses Rohr wird durch Luft gekühlt, um die Temperatur der Bezugselektrode unter 90°C zu halten. Das Potential der Quecksilber-Quecksilbersulfat-Halbzelle ist bis 90°C temperaturunabhängig und beträgt + 740 mV gegen die Normalwasserstoffelektrode.

Der Autoklav wird bei unseren Untersuchungen mit alkalisiertem Wasser gefüllt. Anfangs wurde mit NaOH alkalisiert, jetzt werden auch Messungen in mit Phosphat und Borax gepufferten Lösungen bei 40 und 100 at durchgeführt

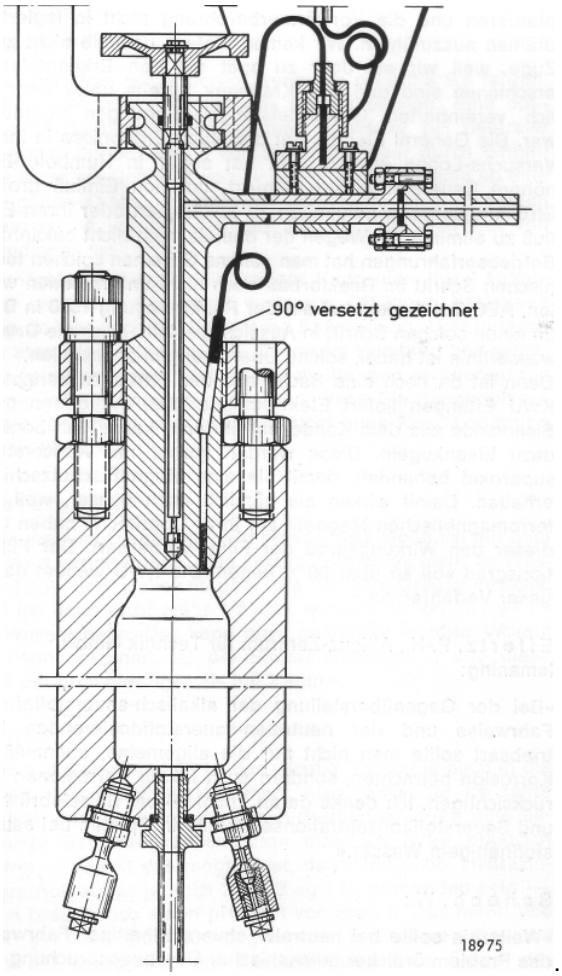


Bild 1. Versuchsautoklav.

2. Polarisationsmessung und Deutung

Anhand von Bild 2 lässt sich unsere Messtechnik erklaren. Diese Polarisations-Kurve ist aufgenommen in 0.01 n NaOH bei 250 °C und 40 at. Das Potential der Arbeitselektrode wird jede halbe Stunde während 5 Minuten mit einer Steigerung von 10 mV/min erhöht. Das Potential wird also um 50 mV geändert. Die übrigen 25 Minuten wird das Potential konstant gehalten. Diese Potentialänderungen sind im Bild als Treppen erkenntlich. Der Strom zwischen der Arbeitselektrode und der Hilfselektrode wird gleichzeitig geschrieben. Auf diese Weise erhält man nicht nur die Potential-Stromdichte Kurve, sondern auch Informationen über die Strom-Zeit Abhängigkeit bei jeder Potentialänderung.

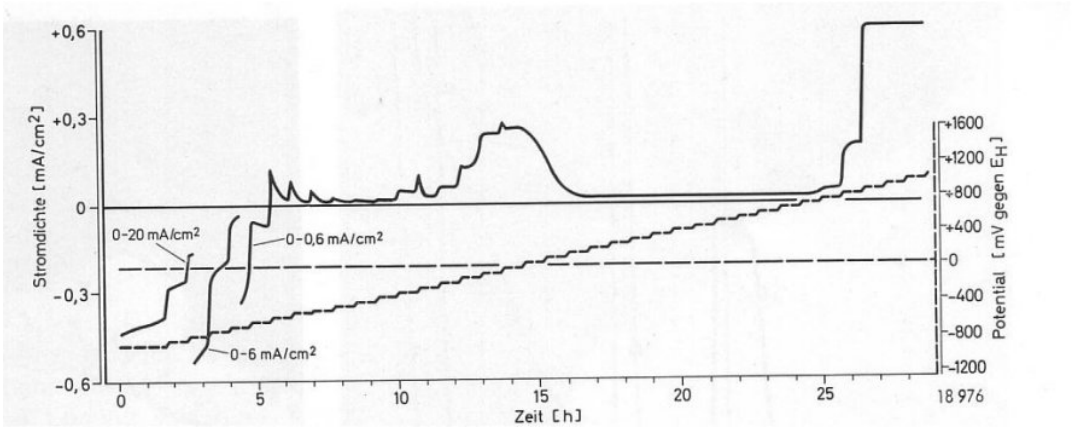


Bild 2. Strömdichte- und Potentialkurve, aufgenommen in 0.01 n NaOH bei 42 atm und 250°C.

Anfangs fällt der anodische Polarisationsstrom mit jedem Potentialschritt ab. Dem folgt ein Bereich mit oszillierendem Strom, wonach der Strom während 25 Minuten, in denen das Potential konstant gehalten wird, wieder stark abfällt. Dann folgt ein hohes Stromdichtemaximum und schliesslich eine starke Zunahme des Stromes nach einem passiven Gebiet. Unserer Meinung nach deuten diese vier Diskontinuitaten im Stromverlauf auf vier verschiedene elektrochemische Reaktionen hin. Mit Hilfe von thermodynamischen Berechnungen können die thermodynamisch günstigsten Reaktionen bei einem bestimmten Potential festgestellt werden.

So deutet der anfangs mehrmals abnehmende Strom auf die Bildung von Hydroferroat-Anionen ($HFeO_2^-$) hin. Bei jedem Potential wird die Gleichgewichts-Konzentration an der Grenzflache Arbeitselektrode Lösung eingestellt. Eine Potentialanderung von 50 mV verursacht eine Gleichgewichts-Konzentrationsänderung von etwa einer Grössenordnung. Zu Beginn ist die $HFeO_2^-$ Bildungsgeschwindigkeit gross, entsprechend verhält sich der anodische Strom. Wenn die absolute Hydroferroatkonzentration zunimmt, wird der Strom niedriger. Das Eisen wird nach der folgenden Reaktion gelöst:

$Fe + 2\ H_2O \rightarrow HFeO_2^- + 3H^+ + 2\ e$

Im oszillierenden Strombereich und anschliessenden Abfall wird die Bildung von Magnetit durch Oxidation von Ferroat-Anionen und Eisen angenommen. Der abfallende Strom kann wieder mit erneuter Hydroferroat-Bildung erklärt werden, weil durch die Keimbildung von Magnetiet plötzlich eine zu niedrige Gleichgewichts-Konzentration von Hydroferroat-Anionen entstanden ist. Mafnetit bildet sich unserer Meinung nach gemäss folgender Reaktion:

$2\ Fe + Fe0_2^{2-} + 4\ OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 2\ H_2O + 6\ e$

Das hohe Strommaximum und die Passivierung nachher deuten auf die Bildung von Fe_2O_3 hin. Das Oxid erscheint in Hämatitplättchen, die eine gute Passivierung verursachen. Die Fe_2O_3 - Bildungsreaktionen lassen sich durch die folgenden Gleichungen angeben.

$Fe + Fe0_2^{2-} + 2\ OH^- \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O + 3\ e$

$2\ HFeO_2^- \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O + 2\ e$

Nach dem Durchschreiten des passiven Gebietes wird bei steigendem Potential an der Arbeitselektrode Sauerstoff nach der folgenden Reaktion entwickelt:

$4\ 0H^- \rightarrow 0_2 + 2\ H_20 + 4\ e$

Messungen in alkalischen Losungen bei verschiedenen pH-Werten zeigten, dass die Potentialwerte, die die einzelnen Stromabschnitte begrenzen, vom pH-Wert bestimmt werden. Bei Erniedrigung der

pH-Werte verschieben sich diese Potentialwerte in positiver Richtung. Das deutet darauf hin, dass die Wasserstoffionen in die elektrochemischen Reaktionen eingehen.

Metallographische Schliffe durch Arbeitselektroden, die uber lange Zeit auf verschiedenem Konstanten Potentialen gehalten wurden, zeigten, dass die Oxidschichten entsprechend den angenommenen Reaktionen verschieden aufgebaut waren. Arbeitselektroden aus dem Passivbereich zeigten dunne Magnetitschichten, auf die Hämatitplättchen aufgewachsen waren (Bild 3, silberbeschichtet). Bei im Bereich des oszillierenden Stroms liegenden Potentialen werden hämatitfreie Magnetit-Schichten unterschiedlicher Porosität gebildet.

Bei Potentialen um -200 mV ist die Magnetitschicht fast nicht porös und einer sogenannten Bloom-Schicht sehr ähnlich (Bild 4). Bei noch niedrigeren Potentialen um -400 mV wird demgegenuber eine sehr poröse Magnetitschicht gebildet, die grosse Ahnlichkeit mit der Potter / Mann-Schicht zeigt (Bild 5). Das poröse innere Oxid wird nach der Schikorr-Reaktion gebildet, während der grobkörnige, nicht poröse, aussere Magnetit durch Oxidation von Ferroationen gewachsen ist. Die letztgenannte Reaktion nimmt mit steigendem Potential an Bedeutung zu.

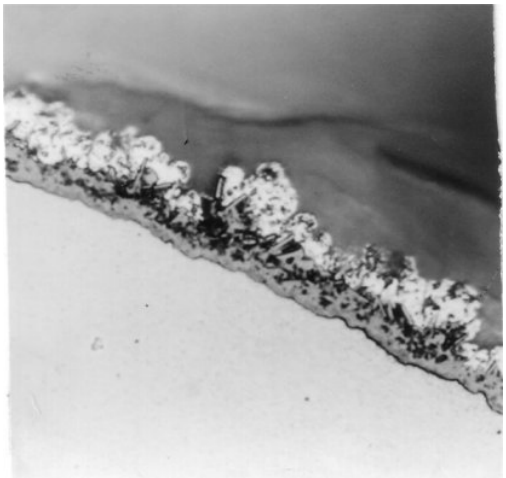


Bild 3. Im Passivbereich gebildete Oxidschicht (E_H = +270 mV).

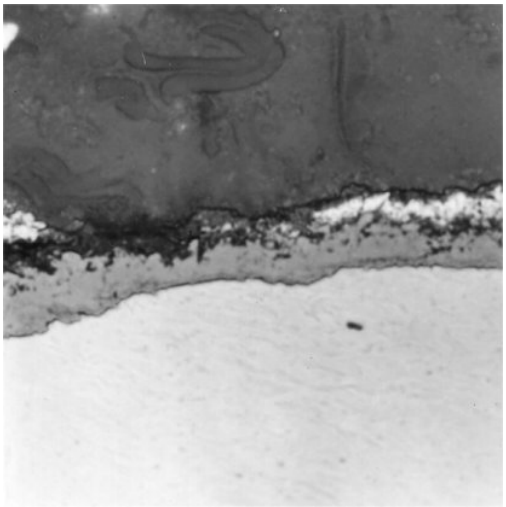


Bild 4. Oxidschicht bei einem Elektrodenpotential von -200 mV (Bloomschicht).

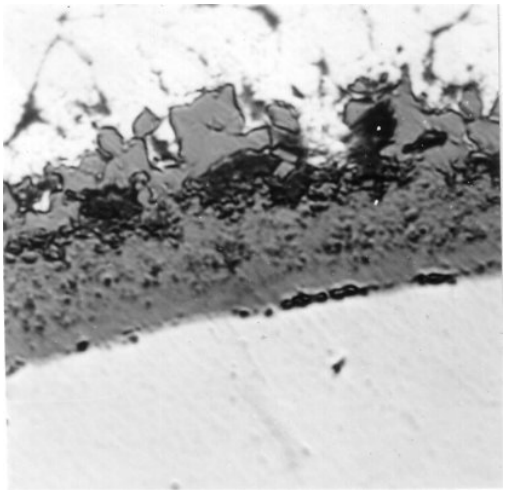


Bild 5. Oxidschicht bei E_H = -400 mV.

3. Einfluss von Kupferverbindungen

Elektrochemische Messungen können manchmal auch Aufschluss geben, ob bestimmte Verunreinigungen im Kesselwasser möglicherweise korrosionsfordernd wirken. Als Beispiel sei der Einfluss des Kupfers im Kesselwasser angeführt. Zu diesem Zweck wurden Polarisationskurven des Kupfers und Eisens miteinander verglichen, woraus Rückschlüsse auf den Einflüss von Kupfer und Kupferoxid bei der Eisenkorrosion möglich wurden (Bild 6).

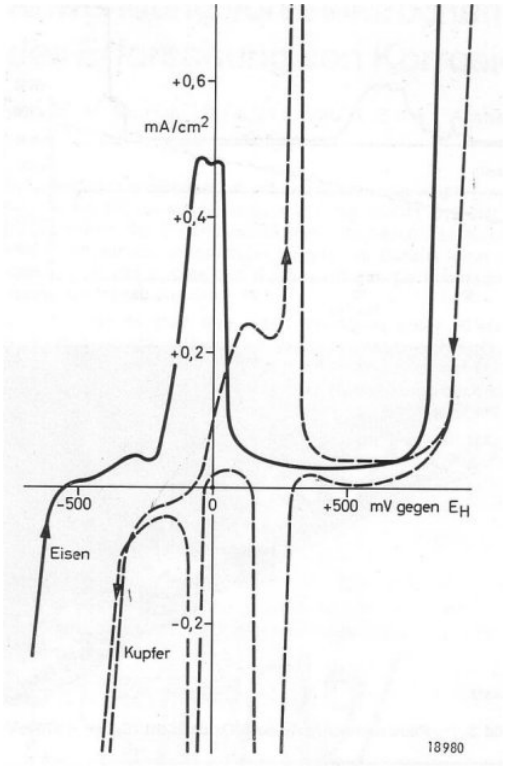


Bild 6. Polarisationskurven von Eisen und Kupfer in 0,01 n NaOH bei 40 at und 250 °C.

Die Kupferkurve wurde zuerst mit steigendem Potential aufgenommen und dann in Gegenrichtung durchfahren. Die beiden Maxima werden der Bildung der Oxide Cu_20 und Cu0 zugeordnet. Diese Oxide werden anschliessend wieder zu Cu_20 und Cu reduziert. Diese Reduktionsreaktionen können die weitere Korrosion von Eisen fördern.

Eisen wird anodisch unter Hämatitbildung passiviert, wenn Cu0 zu Cu_20 reduziert wird. Die Reduktion von Cu_20 und die Wasserstoffentwicklung an Kupfer erhoht das Korrosionspotential von Eisen, ohne dass Passivierung stattfinden kann. Ob die Korrosionsgeschwindigkeit dabei tatsächlich zunimmt, hängt von der Morphologie und Konsistenz der gewachsenen Oxidschicht ab.

Um die Erkenntnisse aus diesen Polarisationsmessungen zu kontrollieren, wurden Dauerversuche an voroxidierten Stahlblechen in 0,1 n NaOH ausgeführt, auf die an einem Ende Kupfer-(II)-Oxid gestreut wurde. Das Cu0 ist bei der Dauerprufung zu Cu_20 und Cu reduziert worden. Direkt neben dieser Stelle ist eine graue Schicht und weiter entfernt eine rote Schicht entstanden (Bild 7).

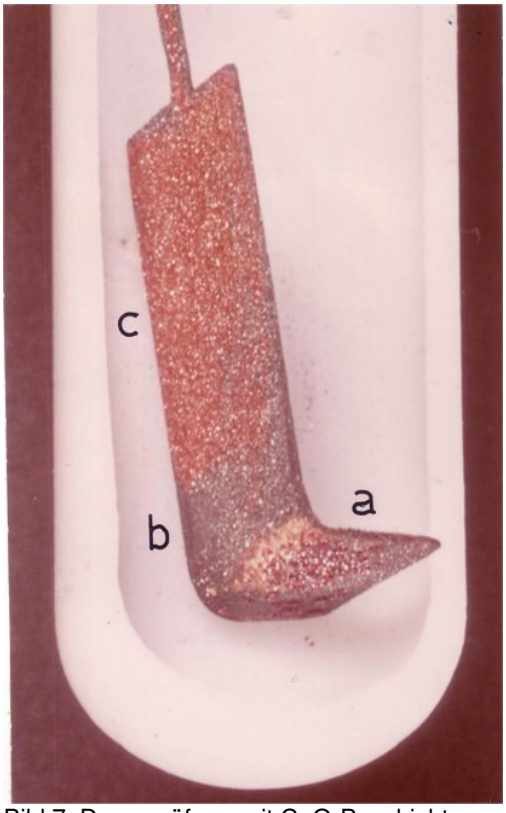


Bild 7. Dauerprüfung mit CuO-Beschichtung.

An Stelle der Cu0-Reduktion ist eine passivierende Schicht von Fe_2O_3 auf der ursprunglichen Magnetitschicht gewachsen.

Das Fe_2O_3 kann durch seine optische Anisotropie identifiziert werden (Bild 8).

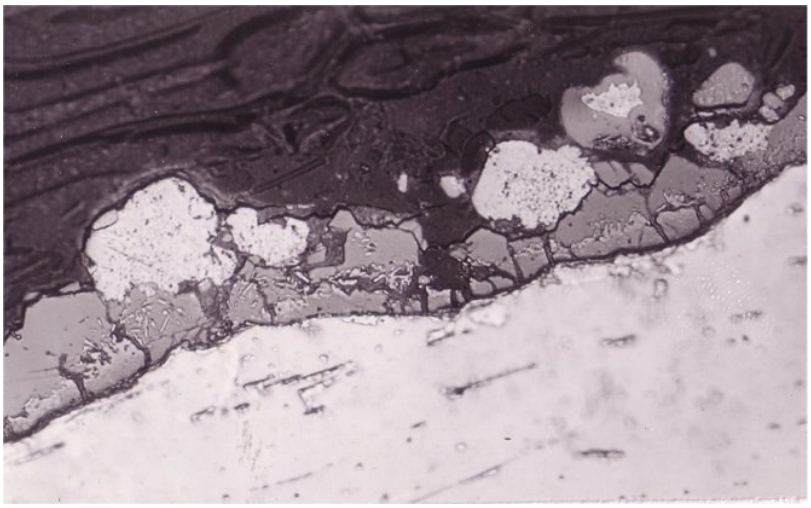


Bild 8. Voroxidiertes Stahlblech mit Cu0-Beschichtung.

Im Querschliff durch den grauen Teil zeigt sich der kristaliine passivierende Hämatit im Bild noch besser (Bild 9).

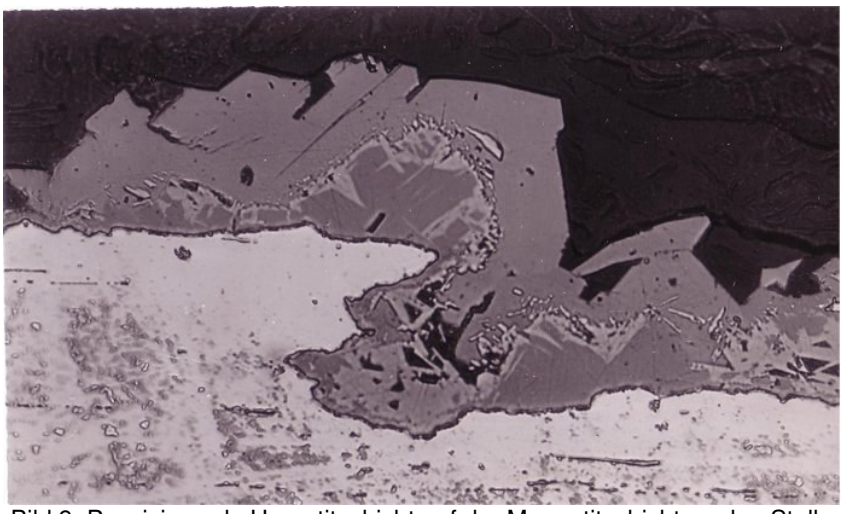


Bild 9. Passivierende Hamatitschicht auf der Magnetitschicht an den Stellen der Cu0-Reduktion.

Im roten Teil wurde eine nicht schutzende Schicht gebildet. Nach unserer Meinung wurde hier der ursprunglich anwesende Magnetit zum Hämatit aufoxidiert (Bild 10).

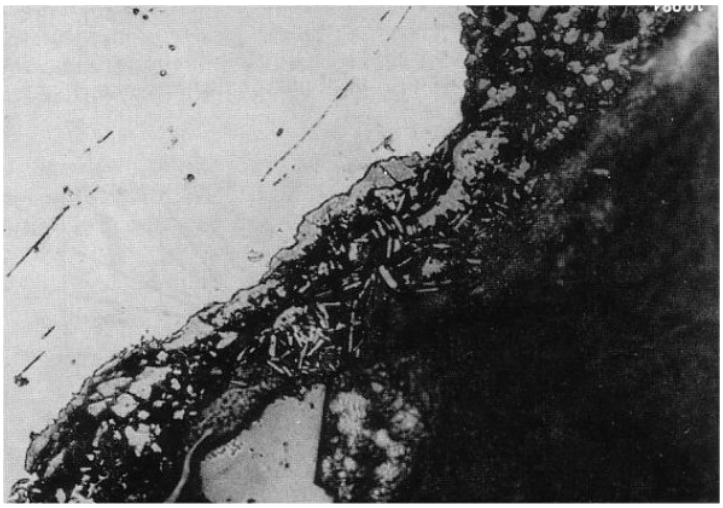


Bild 10. Bereich der Oxidation von Magnetit zu Hamatit.

Diese Erscheinungen stimmen gut mit den Schlussfolgerungen aus den Polarisationsmessungen uberein. An den Stellen der Cu0-Reduktion herrscht ein hohes Korrosionspotential, wodurch die Bildung von passivierendem Hämatit ermöglicht wird. Weiter entfernt von diesen Stellen muss infolge der hohen Widerstandspolarisation der Magnetischicht ein niedrigeres Korrsionspotential auftreten, das jedoch höher als dass normale Ruhepotential ist. Bei diesem Potential wird dann der nichtschützende Hämatit gebildet.

4. Ausblick

Ich hoffe, dass meine Ausführungen zum besseren Verständnis beigetragen haben, inwiefern elektrochemische Messungen bei der Lösung von Kesselkorrosionsproblemen nützlich sind. Elektrochemische Prozesse sind zu Beginn des Korrosionsprozesses und bei Zerstörungen der schützenden Schicht geschwindigkeitsbestimmend. Dauerversuche liefern Informationen über die physikalischen Faktoren, die für die Diffusion und den Reaktionsmechanismus des Wachstums der Schützschichten bestimmend sind, wenn eine dunne Magnetitschicht bereits gebildet ist. Neben diesen mehr grundlegenden Laborprufungen sind wir heute auch in der Lage, Dauerprufungen in einer technisch experimentellen Kesselanlage auszufuhren. Mit den gesamten Untersuchungsmethodiken hoffen wir einen Beitrag zu einem mehr grundlegenden Verständnis der Kesselkorrosion liefern zu können.

Diskussion zum Referat von W. H u i j b r e g t s und A. S n e l

W e i l , L., Technische Universitat Munchen:

»Sie haben Ihre Messungen im pH-Bereich von 12 - also im Existenzgebiet von Hydro-Ferroationen durchgefuhrt. Kann man aus Ihren Untersuchungen irgendwelche Rülckschlüsse ziehen auf die Verhältnisse bei neutraler Fahrweise um pH = 7 ?«

H u i j b r e g t s , W. M. M.: N.V. tot Keuring van Electro-technische Materialen, Arnhem:

Die Messungen wurden bei 250 °C und 40 atm gemacht. Townsend hat berechnet, dass bei höheren Temperaturen die Stabilität von Hydroferroat zunimmt.
Wir haben Polarisationskurven in Lösungen mit pH-Werten von 8,5 bis 13,4 aufgenommen. Die Messungen in den schwach alkalischen Lösungen sind nicht so einfach, weil die Leitfähigkeit der Lösung gering ist. Ein anderer Faktor ist, dass die pH-Werte nach der Messung in ungepüfferter Lösung sehr abgesunken sind. Die Messungen bei pH-Werten von 8 bis 10 scheinen uns deshalb nicht ganz zuverlässig. Trotzdem mochte ich Ihnen eine Polarisationskurve zeigen, die bei pH = 10 aufgenommen wurde (Bild 1).

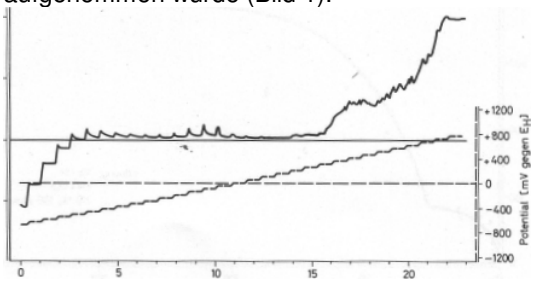


Bild 1. Stromdichte- und Polarisationskurve in 10-' n NaOH bei 42 atm und 250 °C.

Inn Stromverlauf sind zwei Strommaxima bei -410 und -110 mV vor-handen. Bei hoheren Potentialen werden fluktuierende Strommaxima gefunden, die durch Lochfrass bedingt sind.

Um die beiden Strommaxima erklären zu konnen, haben wir thermodynamische Berechnungen ausgefiihrt. In Bild 2 wird die lonen-Konzentration von verschiedenen, möglichen Reaktionen gegen das Gleichgewichtspotential wiedergegeben. Die Reaktion mit der niedrigsten lonenkonzentration kann als die thermodynamisch günstigste betrachtet werden. Sie bemerken hier, dass bei -410 und -110 mV die Reaktionen 7 und 8 thermodynamisch sehr günstig sind. Die Reaktionen sind in Tafel 1 zusammengefasst.

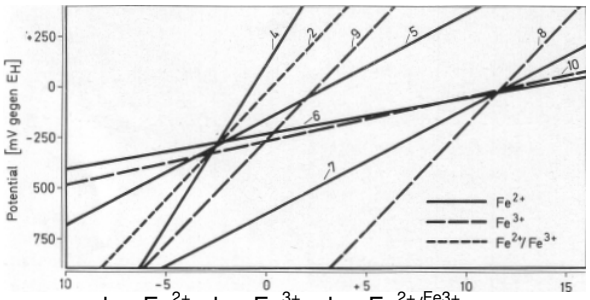


Bild 2. Gleichgewichtspotential in Abhangigkeit von den Eisen-ionenkonzentrationen bei pH = 10 fiir die Oxidbildung.

Fe^{2+}	⇔	$Fe^{3+} + e$	(2)
$3\ Fe^{2+} + 8\ OH^-$	⇔	$Fe_3O_4 + 4\ H_20 + 2\ e$	(4)
$Fe + 8\ OH^- + 2\ Fe^{2+}$	⇔	Fe_3O_4 -I- $4\ H_20 + 4\ e$	(5)
$2\ Fe + 8\ OH^- + Fe^{2+}$	⇔	$Fe_3O_4 + 4\ H_20 + 6\ e$	(6)
$2\ Fe + 4\ OH^- + Fe^{2+}$	⇔	$Fe_3O_4 + 2H_2 + 2e$	(7)
$2\ Fe + 4\ OH^- + Fe^{3+}$	⇔	$Fe_3O_4 + 2\ H_2 + e$	(8)
$Fe + 8\ OH^- + 2\ Fe^{3+}$	⇔	$Fe_3O_4 + 4\ H_20 + 2\ e$	(9)
$2\ Fe + 8\ OH^- + Fe^{3+}$	⇔	$Fe_3O_4 + 4\ H_20 + 5\ e$	(10)

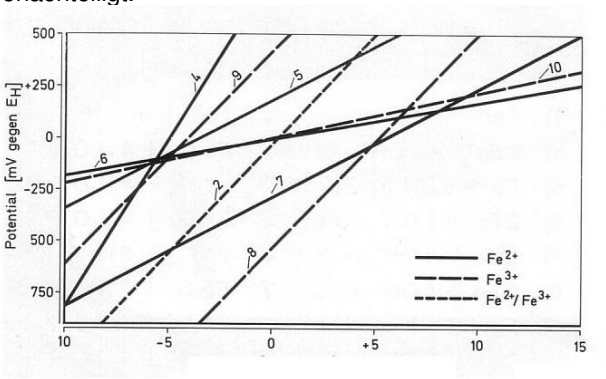
Tafel 1. Die elektrochemischen Reaktionen.

Die Potentiale, bei denen die zwei Strommaxima bei verschiedenen pH-Werten auftraten, werden in einem Potential-pH-Diagramm wiedergegeben. Die Neigungen der Linien, durch diese Punkte gezogen, konnen als ein Mass für das Verhältnis der Wasserstoffionen zu den Elektronen gelten, die in den für die Strommaxima verantwörtlichen Reaktionen vorkommen. Die theoretischen Neigungen der Reaktionen 7 und 8 stimmen ziemlich gut mit den gemessenen Werten überein. Danach sind diese Reaktionen auch kinetisch sehr günstig.

Wir sind jetzt in der Lage, in einem Wasserumlaufsystem Polarisationsmessungen zu machen, so dass der pH-Wert der Lösung während der Polarisationsmessung konstant gehalten werden kann. Wir hoffen dann sichere Informationen darüber zu bekommen, welche Reaktionen bei neutraler Fahrweise stattfinden.

Weil, L.:

Sie haben die Berechnungen für pH = 10 durchgeführt, aber welche Reaktionen finden in neutralem Wasser bei pH = 7 statt?
Huijbregts, W.M.M.:
In Bild 3 ist ein thermodynamisches Diagramm fur pH=7,0 angegeben. Sie bemerken, dass die Reaktionen 7 und 8 bei niedrigen Potentialen ziemlich stabil sind, aber dass bei höheren Potentialwerten die Reaktionen 6 und 10 stabiler werden. Nach unseren Berechnungen ist Reaktion 4, die von Ihnen als die günstigste Reaktion angegeben wird, vom thermodynamischen Gesichtspunkt benachteiligt.



$-\log Fe^{2+}$, $-\log Fe^{3+}$, $-\log Fe^{2+}/^{Fe3+}$

Bild 3. Gleichgewichtspotential in Abhangigkeit von den Eisen-ionenkonzentrationen bei pH = 7 fiir die Oxidbildung.

F r e i e r, R. K., Hamburgische Electricitats-Werke, Hamburg:

Man konnte auch sagen, dass sich die beiden Konkurrenzreaktionen: Schikorreaktion und die direkte Oxidation, bei solchen negativen Potentialen ebenburtig sind. Die Schikorreaktion verlauft aber nicht mit messbarer Geschwindigkeit, nach Ansicht von Dr. W e i l , bei niedrigen Temperaturen.

Huijbregts, W.M.M.:

In neutraler Lösung wird nach unseren Berechnungen die Schikorreaktion oberhalb etwa 0 mV ablaufen. Darunter ist diese Reaktion nicht stabil. Die Kinetik der Reaktion wird aber die Geschwindigkeit bestimmen, und das ist nicht zu berechnen. Ich weiss nicht, wie die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Potentialwertes bestimmt werden kann.
In alkalischer Losung (0,5 n NaOH) fanden wir bei einem niedrigen Potential, von -800 mV manchmal eine sehr poröse Oxidschicht (Bild 4). Unsere Berechnungen zeigten, dass die Schikorreaktion nur oberhalb -520 mV stattfinden wird. Wir können aber keine andere Reaktion formulieren, die die Bildung einer solchen porösen Schicht im kathodischen Bereich ermöglicht. Wahrscheinlich wird die Schikorreaktion schon bei niedrigeren Potentialen als -520 mV ablaufen.

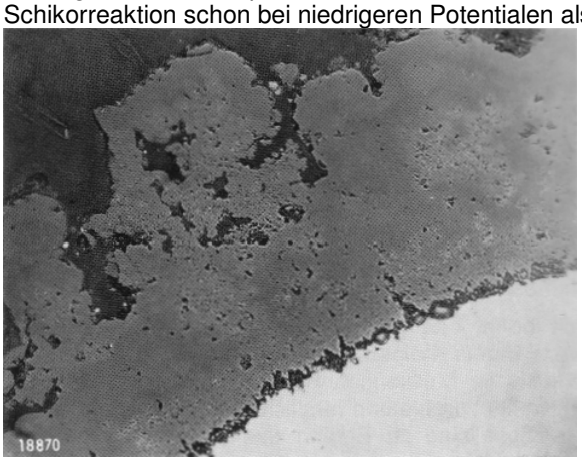


Bild 4. Porose Magnetit/Hamatit-Schicht in 0,5n NaOH bei EH = -800 mV gebildet.

Wir haben bei unseren thermodynamischen Berechnungen einige Enthalpie-Werte schätzen müssen, so dass die absoluten Potentialwerte nicht immer richtig sein werden. Die poröse Oxidschicht in Bild 4 ist in polarisiertem Licht ein wenig rot gefarbt, was auf ein Gemisch von Magnetit und Hämatit hindeutet. Der Hämatit kann auch durch die Oxidation von $Fe(OH)_2$ gebildet werden. Das ist thermodynamisch sicher moglich.

Weil, L.:

Die Hydroferroat-lonen bilden sich bei 25°C im pH-Bereich 12-13. Nach der Arbeit von Townsend ist bei 100 °C der Existenzbereich auf etwa 10 bis 11 begrenzt, d. h. unter pH=10 können bei 100 °C keine Hydroferroat-lonen existent sein. Bei 250 °C wäre es natürlich möglich, dass sie auch bei einem pH unter 10 existieren, aber gewiss nicht bei pH = 7.

Huijbregts, W.M.M.:

In Bild 2 meines Vortrags fängt die Hydroferroatbildung bei dem Potentialwert -560 mV in einer 0.01 n-NaOH-Lösung an. Eine solche spezifische Stromkurve könnte bei 250 °C auch noch bei einem pH-Wert von 10,5 gemessen werden. Polarisationskurven, die bei 310 °C in Borax-NaOH-gepüfferten Lösungen gemessen wurden, zeigten dieselbe spezifische Stromkurve noch bei einem pH-Wert von 9,2. Daraus folgerte man, dass mit steigender Temperatur zwischen 250 u. 310 °C die Hydroferroatbildung günstiger wird. Wir wissen natürlich nicht, bis zu welchem pH-Wert bei noch höheren Temperaturen und unter Wärmebelastung Hydroferroatbildung stattfinden wird, aber es ist logisch, diesen Effekt zu extrapolieren.

Effertz, P.-H.:

In welchem Bereich liegt das Ruhepotential der Arbeits-elektroden? Das wäre ja praktisch der Bereich, in dem in der Praxis Kesselrohre beansprucht werden.

Der Ruhepotential wird stark durch den pH-Wert der Lösung bestimmt. Bei unseren Messungen war das Ruhe-potential in alkalischer Lösung von pH 11,5-13 etwa –550 mV. In Schwach alkalischer Lösung von pH 8,5-10,0 war das Ruhepotential -50 bis -500 mV. Dies ist also ein breites Gebiet

FREIER R.K.

1. Der pH Wert bei 250°C weicht von dem Wert bei 25 °C ab. Haben Sie dies berücksichtigt?
2. Die gezeigten 160 um dicken Oxidschichten sind doch nicht mit den dünnen in der Praxis gefundenen Schichten .
3. Bei Ihrer Arbeit haben Sie keine Strömung. Das ist doch ein sehr wichtiger korrosionsfordernder Faktor.

Huijbregts. W.M.M.:

Wir haben die Wasserstoffionen-Konzentration bei hohen Temperaturen aus den Dissoziationskonstanten von Wasser bei 250°C berechnet. Hömig hat hierfür 5,3 . 10^{-12} geqeben.
Die hier gezeigten Oxidschichten haben sich auf reinem Essen in alkalischen Lösungen gebildet, wobei das Eisen auf einen bestimmten Potentialwert gehalten wurde, so dass dies nicht direkt mit der Praxis verglichen werden kann. Unsere Arbeiten müssen als grundlegend angesehen werden, um die Praxisprobleme besser verstehen zu konnen.
c) Die Polarisationsmessungen sind nicht so einfach zu machen, und darum haben wir in einem Autoklav angefangen. Jetzt bereiten wir Messungen bei 220 °C in einem Wasserumlaufsystem vor. Später werden auch Polarisationsmessungen in einer experimentellen Kesselanlage bei 350°C gemacht werden.

Kautz , H. R., Vereinigung der Grosskesselbetreiber e. V., Essen:
-Kann man eigentlich schon aus Ihren Ergebnissen irgendetwas aussagen über die Rolle von Hydroferroatlonen bei der Ausbildung der Riffelstrukturen in Verdampferrohren? Sie wissen, dass dort die Taler neben Erosionen auch auf Lösungsvorgange (Korrosion) und die Bergbildung auf Ausfällungsvorgänge zurückgeführt werden können. Hat also diese Ferroat-Hydroferroatbildung irgendetwas damit zu tun? Oder kann man etwas darüber aussagen?«

Huijbregts, W.M.M.:

»Wie schon gesagt, können auch in Losungen von pH 8-9 bei hohen Temperaturen Ferroat-lonen erwartet werden. Das Ferroation könnte dann an den Bergen oxidiert werden, so dass dort Oxid anwachst.
Wir haben in Holland jetzt zwei Kesselanlagen, in denen Riffelbildung gefunden wurde. In beiden Fallen sind die Taler und Berge auch in der Stahloberflache ersichtlich, was unserer Meinung nach noch auf eine bevorzugte Korrosion in den Talern oder auf ein bevorzugtes Anwachsen von Oxid an den Bergen hindeutet. Natürlich spielt die hohe Geschwindigkeit des Wassers hier eine wichtige Rolle. (Siehe auch Diskussion zu den Referaten von K.-E. Quentin, L. W e i l und R. K. F re i e r, Seiten 14/15 in diesem Heft.)

Meiner Meinung nach ist es gar nicht notwendig für den Eisenionentransport im Kesselwasser Porösitat des Oxids anzunehmen, da in Oxidschichten an Kesselrohren immer Mikrorisse gebildet werden konnen.
Korrosionsdauerprüfungen an Eisendraht haben uns gezeigt, da8 ein »break-away« in der Oxidationskurve nach etwa 30 Tagen auftrat (Bild 5).

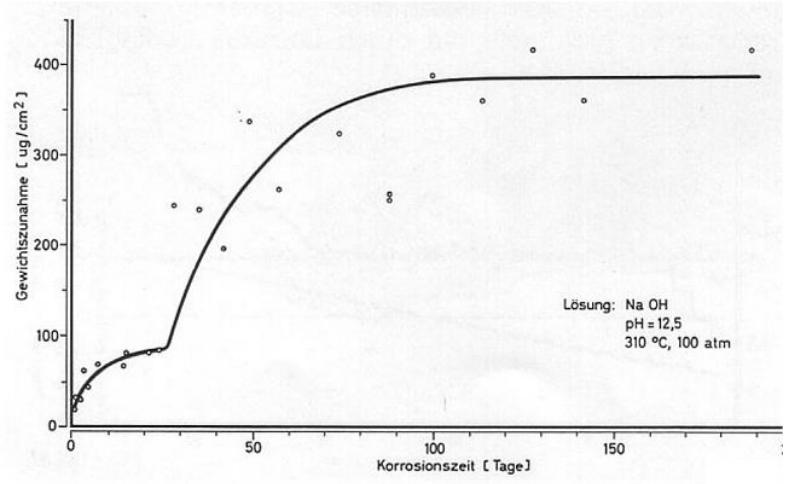


Bild 5. Oxidationskurve einer Korrosionsdauerprüfung an Eisendraht.

Diese Zeit ist stark von der Rauheit der Probe abhängig. Die Oxidbildung findet an der Metalloberfläche statt, wobei das Oxid nach aussen wächst. Dadurch entstehen an konvexen Stellen Zugspannungen, die zu Mikrorissen führen können. Solche Risse haben wir auch rasterelektronenmikroskopisch an Proben gefunden, die mehr als 30 Tage korrodiert werden. Auch in Oxidations-kurven von Potter sowie Schoch, Wiehn, Richter und Schuster (Mitt. VGB. 4, [1970], Bild 17) ist eine grosse Streubreite nach langeren Korrosionszeiten festzu-stellen. Hier könnte ebenfalls eine ‚break-away«-Kurve durch die Messpunkte gelegt werden.«