Korozní chování oceli ČSN 422707.9 v zahuštěné syntetické pórové vodě bentonitu

Corrosion behaviour of steel CSN 422707.9 in concentrated synthetic bentonite pore water

Novikova D.¹, Kouřil M.¹, Msallamová Š.¹, Stoulil J.¹, Strnadová N.²

¹ Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, VŠCHT Praha

² Ústav technologie vody a prostředí, VŠCHT Praha

E-mail: kourilm@vscht.cz

Při postupném sycení bentonitového obalu kontejneru pro trvalé uložení radioaktivního odpadu je očekáváno zahuštění pórové bentonitové vody vlivem odparu vody na horkém povrchu kontejneru. Práce hodnotí vliv míry obohacení pórové vody o chloridové a síranové ionty až na stonásobek jejich rovnovážné koncentrace. Zvýšení koncentrace těchto iontů neznamena bezprostředně zvýšení agresivity elektrolytu. Minimum korozní odolnosti při teplotách 40, 70 i 90 °C je pozorováno při trojnásobném zakoncentrování. Významnější vliv na korozní chování má složení anoxické atmosféry v kontaktu s elektrolytem. Na rozdíl od dusíku, směs dusíku a oxidu uhličitého výrazně zvyšuje korozní agresivitu elektrolytu.

Concentrating of pore bentonite water as a result of water evaporation at the hot container surface is expected when the bentonite cover of the permanent nuclear waste container is being gradually saturated. The study assesses the influence of an extent of the pore water enrichment by chloride and sulphate ions up to a multiple of a hundred of their equilibrium concentration. An increase of concentration of these ions does not imply an increase of the electrolyte aggressivity automatically. A minimum of corrosion resistance was observed at triplicate concentration at all temperatures, 40, 70 and 90 °C. Even more significant impact on corrosion behaviour was recognized for composition of anoxic atmosphere above the electrolyte. Contrary to nitrogen, the mixture of nitrogen and carbon dioxide remarkably elevates the electrolyte's corrosion aggressivity.

ÚVOD

Problematika uložení vyhořelého jaderného paliva a vysokoaktivního jaderného odpadu je aktuální v mnoha zemích včetně České republiky. Podle multibariérového konceptu kovový kontejner obalený vrstvou bentonitu bude umístěn do horninového masivu. V případě českého konceptu jedním z kandidátních materiálů na výrobu kontejneru je uhlíková ocel, která vyhovuje řadě závazných požadavků, mezi které patří cena, schopnost radiačního stínění, možnost zajištění požadovaného utěsnění díky dobré svařitelnosti. Nicméně důležitou otázkou je korozní odolnost oceli v prostředí geologického úložiště. Předpokládá se, že se prostředí v úložišti bude s časem měnit od suchého aerobního do vlhkého anoxického. Teplota povrchu kontejneru dosáhne maxima cca 90 °C během prvních 100 let a následně poklesne na okolní teplotu cca 40 °C po 1000 let.

Za aerobních podmínek železo koroduje podle souhrnné reakce:

V momentě, kdy je spotřebován veškerý kyslík a prostředí se stává anoxickým, je hlavní reakcí koroze železa [1]:

Za anaerobních podmínek Fe(OH)_2 nemůže být stabilním korozním produktem, zvláště za vysokých teplot [2, 3], a probíhá jeho přeměna na magnetit Shikorrovou reakcí:

Ve vodném prostředí, kde převažující zastoupení z aniontů mají sírany, chloridy a hydrogenuhličitany, probíhá oxidace hydroxidu železnatého na magnetit za vzniku meziprojektu – zelené rzi, jejíž složení závisí právě na obsahu uvedených aniontů [4, 5, 6]. Kromě zelené rzi mohou za přítomnosti rozpuštěného kyslíku vznikat také goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) nebo lepidokrokit ($\gamma\text{-FeOOH}$), které se během aerobního-anaerobního přechodu mohou úplně nebo částečně přeměnit na magnetit [7, 8].

Při vyšší koncentraci uhličitánových iontů v roztoku vzniká siderit FeCO_3 , který je druhým významným

korozním produktem za anoxických podmínek. Z pasivačních důvodů vznik poréznějšího sideritu není preferován a při větších koncentracích uhličitánových iontů chloridové anionty napomáhají tvorbě vrstvy kompaktního magnetitu, a mají tak pozitivní vliv na korozní chování oceli [9]. Korozní produkty na povrchu uhlíkové oceli však často obsahují víc složek. Carlson a kol. [10] pozoroval nehomogenní směs magnetitu, hematitu a goethitu na povrchu uhlíkové oceli za anaerobních podmínek. Martin a kol. [11] a Schlegel a kol. [12] pozorovali vznik vrstvy sideritu částečně obohaceného vápníkem na již vytvořené tenké vrstvě magnetitu.

Obsah hydrogenuhlíčanů a uhličitánů může významně ovlivnit typ korozních produktů. Siderit FeCO_3 může vzniknout, pokud poměr koncentrací $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{OH}^-]$ a $[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}]/[\text{OH}^-]$ dosáhne vysokých hodnot [13, 14]. Karbonizovaná zelená rez vzniká při nižší koncentraci uhličitánových iontů [9, 13, 15]. Hydrogenuhlíčanové anionty spolu s vápenatými a hořečnatými kationty jsou velmi významné složky elektrolytu z hlediska tvorby ochranné vrstvy složené z oxidů kovů a uhličitanu vápenatého. Tato ochranná vrstva vzniká jen v případě, že voda je ve vápenato-uhličitánové rovnováze. Forma výskytu CO_2 (volný, vázaný) závisí především na hodnotě pH vody. Při hodnotách pH nižších než 6,35 převládá v roztoku volný oxid uhličitý, v rozmezí hodnot pH 6,35 až 10,33 převládají hydrogenuhlíčitany a při hodnotách pH vyšších než 10,33 převládají v roztoku uhličitany [16]. Han a kol. [17] potvrdili, že rychlost koroze roste s rostoucím parciálním tlakem CO_2 , a také popsal vliv NaCl na snížení rozpustnosti CO_2 : snížení koncentrace rozpuštěného CO_2 při vyšší koncentraci soli vede k poklesu koncentrace kyseliny uhličitě a tím i korozní rychlosti.

Vliv teploty na korozní rychlost a porozitu korozních produktů byl popsán Stoulilem a kol. [18]. Bylo zjištěno, že korozní produkty vzniklé při 90 °C jsou

kompaktnější a způsobí mírný pokles korozní rychlosti v porovnání se situací při 40 °C. Na druhou stranu vyšší teploty mohou vést ke zkoncentrování solí z nasycené bentonitové pórové vody na povrchu kontejneru. Cílem této práce bylo tudíž stanovit vliv koncentrace chloridů a síranů a složení atmosféry na korozní chování oceli.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Materiál, jehož korozní chování bylo sledováno, byla litá manganová ocel ČSN 422707.9. Jedná se o materiál, který byl Škodou JS, a.s. zvažován jako perspektivní pro výrobu kontejneru na vyhořelé jaderné palivo. Složení materiálů bylo stanoveno pomocí optické emisní spektrometrie s jiskrovým výbojem a je uvedeno v Tab. 1.

Tab. 1. Složení oceli ČSN 422707.9 / Composition of the CSN 422707.9 steel

Prvek	Obsah (hm. %)
Fe	97,4
C	0,11
Mn	1,23
P	0,006
S	0,003
Si	0,29
Ni	0,38
Cr	0,20
Cu	0,15
Mo	0,14
V	0,06
Ti	0,00
ostatní	0,031

Obr. 1. Mikrostruktura oceli ČSN 422707.9 (leptáno 2% Nital)

Fig. 1. Microstructure of the CSN 422707.9 steel (etched with 2% Nital)

Mikrostruktura oceli byla pozorována na výbrusu naleptaném 2% Nital (Obr. 1). Jedná se o feriticko-perlitickou ocel po homogenizačním žhání se sferoidizovaným perlitem, místy se zbytky lící struktury.

Vzorek ve tvaru válečku o průměru 12 mm, výšce 17 mm a exponované ploše 7,6 cm² byl před každým měřením přebroušen za sucha brusným papírem zrnitosti P80 a následně byl očištěn ethanol a osušen.

Složení základní syntetické bentonitové pórové vody je uvedeno v Tab. 2. Vychází z návrhu ÚJV Řež pro bentonitovou pórovou vodu v rovnováze s bentonitem, označovaným jako „Bentonit a Montmorillonit“, lisovaným na suchou hustotu 1600 kg m⁻³.

Pro zahuštěné modelové bentonitové vody bylo naváženo takové množství NaCl a Na₂SO₄, aby koncentrace chloridů a síranů byla oproti základnímu roztoku 3, 33, resp. 100 násobná.

Tab. 2. Rovnovážné složení syntetické bentonitové pórové vody a odpovídající navážky složek / *Equilibrium composition of synthetic bentonite pore water and corresponding content of components*

Složka	Předepsaná navážka [g l ⁻¹]
MgSO ₄ ·7H ₂ O	2,7279
NaNO ₃	0,8163
NaCl	0,4191
KNO ₃	0,1328
Na ₂ SO ₄	0,1462
KHCO ₃	0,1066
CaCl ₂	0,0388

Expozice probíhala v dvouplášťové cele o objemu 1000 ml. Modelová bentonitová voda, která byla připravena alespoň 24 hodin před expozicí, byla v cele 60 minut odkysličována technickým dusíkem 4.0, resp. směsí dusíku a 3 % oxidu uhličitého. Plyn byl do roztoku vháněn i v průběhu expozice. Po 60 minutách odkysličování, byl elektrolyt zahříván pomocí oběžného termostatu na teplotu 40, 70, resp. 90 °C. Poté byl do roztoku vložen vzorek v držáku typu Stern – Makrides. Protielektrodou byl platinový drát a referenční elektrodou titan pokrytý vrstvou oxidů platinových kovů. Potenciál titanové referenční elektrody byl v průběhu měření porovnáván s potenciálem nasycené kalomelové elektrody (SCE), proto jsou hodnoty potenciálů uváděny nadále vůči této referenční elektrodě.

V prvních dvou hodinách expozice byly v deseti-minutových intervalech snímány polarizační křivky v okolí samovolného korozního potenciálu v rozmezí ±15 mV a rychlostí 0,1 mV s⁻¹. Lineární regresí dat v okolí samovolného korozního potenciálu byl vyhodnocen polarizační odpor. Přibližně po čtyřech hodinách expozice byly nasnímány anodické části polarizačních křivek v rozmezí -50 mV od samovolného korozního potenciálu až 600 mV od samovolného korozního potenciálu s rychlostí polarizace 1 mV s⁻¹. Pro každou kombinaci podmínek bylo měření opakováno alespoň čtyřikrát.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Obr. 2 zobrazuje závislost korozní rychlosti oceli na teplotě a míře zahuštění zkušební elektrolytu o chloridy a sírany. Korozní rychlost je vyjádřena formou polarizačního odporu. Korozní rychlost je přímo úměrná převrácené hodnotě polarizačního odporu. Po dvou hodinách expozice v roztoku odkysličovaného vháněním dusíku do elektrolytu byla pozorována nejnižší průměrná hodnota polarizačního odporu při trojnásobném zahuštění roztoku. Vzhledem k velikosti směrodatných odchylek není rozdíl v korozní rychlosti oceli při 40 °C

statisticky významný a bylo by tedy možné tvrdit, že korozní rychlost oceli po dvou hodinách expozice není významně ovlivněna koncentrací chloridů a síranů od předpokládané rovnovážné koncentrace v bentonitu až po stonásobné zahuštění těchto stimulatorů koroze. Ovšem při zvýšených teplotách, 70 a 90 °C, byl opět zaznamenán minimální polarizační odpor při trojnásobném zahuštění. Trend korozní rychlosti v závislosti na míře zahuštění syntetické bentonitové vody s maximem při trojnásobném zahuštění se tedy opakuje nezávisle při všech zkoušených teplotách.

Obr. 2. Vliv teploty a míry obohacení základní rovnovážné syntetické bentonitové vody chloridy a sírany na polarizační odpor oceli ČSN 422707.9 v roztoku odkysličeném dusíkem Fig. 2. Influence of temperature and enrichment of the basic equilibrium synthetic bentonite water by chlorides and sulphates on polarization resistance of ČSN 422707.9 steel in the solution deoxygenated with nitrogen

Závislost korozní rychlosti na teplotě je při všech mírách zakoncentrování po dvou hodinách expozice v syntetické bentonitové vodě očekávána. Nejvyšší hodnoty polarizačního odporu byly zaznamenány při 40 °C a s rostoucí teplotou polarizační odpor klesal.

Ze zjištěných výsledků je zřejmé, že korozní agresivita odkysličené syntetické bentonitové vody neroste lineárně s rostoucí koncentrací chloridových síranových aniontů. Oba tyto ionty mají schopnost vytvářet při korozi železa v prostředí se sníženým obsahem kyslíku zelené rzi. Ty jsou prekurzorem pro vznik vrstvy magnetitu, který může mít ochranné vlastnosti. Je tedy možné, že zvýšení koncentrace chloridů a síranů oproti rovnovážné koncentraci v bentonitu může paradoxně urychlit tvorbu ochranné vrstvy a v dané době expozice snížit korozní rychlost. Minimum této schopnosti se však podle výsledků nachází pravděpodobně v okolí trojnásobného zakoncentrování chloridů a síranů. Další zvýšení koncentrace chloridů a síranů opět vede ke zvýšení korozní odolnosti oceli. Toto chování dokazují polarizační křivky naměřené po 4 hodinách expozice v syntetické bentonitové vodě se sníženým obsahem kyslíku připravené probubláváním dusíkem (Obr. 3).

Průběh anodických částí polarizačních křivek dokazuje, že při rovnovážné, 33násobné a 100násobné koncentraci chloridů a síranů se na povrchu oceli vytváří samovolně ochranná vrstva. Její stabilita klesá s růstem koncentrace těchto iontů, což se projevuje poklesem průřazového potenciálu. Na polarizační křivce nasnímané při trojnásobném zahuštění je zřejmý nárůst korozní rychlosti při samovolném korozním potenciálu až o řád. Tvar závislosti také poukazuje na tvorbu vrstvy při anodické polarizaci, tato vrstva však evidentně nemá takové ochranné vlastnosti, jako vrstvy vytvořené při jiných koncentracích chloridů a síranů.

Obr. 3. Vliv míry obohacení základní rovnovážné syntetické bentonitové vody odkysličené dusíkem na průběh anodických částí polarizačních křivek oceli ČSN 422707.9 při teplotě 90 °C

Fig. 3. Influence of enrichment of the basic equilibrium synthetic bentonite water deoxygenated with nitrogen on polarization curves of CSN 422707.9 steel at 90 °C

Ustálenou korozní rychlost nelze z naměřených výsledků spekulovat. Důvodem je nejen to, že vzorky jsou exponovány v modelovém prostředí, ale také to, že doba expozice byla pouze 2 hodiny. Ochranná funkce vznikajících vrstev se může v čase výrazně měnit. Pokud by přesto měla být vyjádřena korozní rychlost ve formě úbytku tloušťky materiálu za čas z uvedených hodnot polarizačního odporu, mohla by být pro přepočet použita konstanta B v řádu desítek mV. Např. 26 mV, což je hodnota používaná pro přepočet polarizačního odporu na korozní rychlost aktivní oceli v prostředí betonu [19]. Pro průměrný polarizační odpor při 40 °C a rovnovážné koncentrace složek elektrolytu 4,2 $\Omega \text{ m}^2$ vychází korozní rychlost 6,2 mA m^{-2} , tedy asi 8 μm za rok. Naproti tomu za stejných předpokladů při 90 °C a trojnásobném zahuštění by byla korozní rychlost oceli 130 μm za rok. Polarizační křivky na Obr. 3 tyto korozní rychlosti potvrzují.

Relevantnost odhadu korozní rychlosti ze zjištěných výsledků je omezena kromě výše zmíněných důvodů také tím, že ke snížení obsahu kyslíku v roztoku nebyl použit zcela odpovídající plyn. V hlubinném úložišti

v anoxické fázi je třeba očekávat zvýšený obsah oxidu uhličitého v atmosféře, a to až na stonásobek běžné koncentrace ve vnější atmosféře. Nepřítomnost CO_2 v plynu použitém pro odkysličení roztoku může vést k porušení uhličitánové rovnováhy a rozkladu uhličitánů v elektrolytu s vážnými dopady na korozní chování oceli.

Pro ověření tohoto předpokladu bylo sledováno korozní chování oceli v roztoku s rovnovážnou koncentrací chloridů a síranů odkysličeného směsí dusíku a oxidu uhličitého s 3% CO_2 . Srovnání a závislost polarizačního odporu na teplotě je uvedena na Obr. 4. Je zřejmé, že pokud je elektrolyt odkysličován směsí dusíku a oxidu uhličitého, dochází k významnému urychlení koroze oceli o dva řády, a to při všech zkoušených teplotách. Pokud by takové korozní rychlosti odpovídaly korozním rychlostem v prostředí úložiště, nepochybně by korozní chování oceli bylo nepřijatelné.

Obr. 4. Vliv způsobu odkysličení na hodnotu polarizačního odporu v případě expozice oceli ČSN 422707.9 v roztoku syntetické bentonitové vody o základní rovnovážné koncentraci složek

Fig. 4. Influence of the manner of oxygen removal on polarization resistance of CSN 422707.9 steel in the basic equilibrium synthetic bentonite water

Změna korozního chování oceli v elektrolytu odkysličováného směsí dusíku a oxidu uhličitého je zřejmá z průběhu anodických polarizačních křivek na Obr. 5. Tvorba ochranné vrstvy v elektrolytu odkysličováného směsí dusíku a oxidu uhličitého není pozorována a ocel po čtyřech hodinách expozice koroduje rychlostí v řádu desetin milimetru za rok i při 40 °C. Důvodem pro tuto změnu korozního chování může být změna složení zkušebního elektrolytu v důsledku použitého plynu pro snížení obsahu kyslíku. Vliv použitého media pro snížení obsahu kyslíku na složení elektrolytu byl sledován po čtyřech hodinách sycení při laboratorní teplotě analýzou výsledného roztoku. Výsledné parametry jsou uvedeny v Tab. 3. Tabulka uvádí předpokládané parametry podle navážky jednotlivých komponent a skutečné hodnoty jeden den po přípravě roztoku. Stabilita složení roztoku byla prokázána opětovnou analýzou po 19 dnech od přípravy roztoku. Následné čtyřhodinové odkysličování

roztoku dusíkem vedlo k růstu pH elektrolytu a poklesu koncentrace uhličitánových složek, což by mohlo naznačovat zvýšení korozní agresivity elektrolytu vůči oceli. Syčení roztoku směsí dusíku a oxidu uhličitě naopak vedlo k nárůstu koncentrace uhličitánových složek, avšak zároveň k významnému poklesu pH elektrolytu. Právě pokles hodnoty pH elektrolytu, a tím pádem růst koncentrace agresivního CO_2 , je zřejmě dominantním efektem pro snížení korozní odolnosti oceli. Ryznarův index stability ($\text{RI}_s = 2 \text{ pH}_s - \text{pH}$; kde pH je naměřená hodnota a pH_s je saturační hodnota pH [16])

Obr. 5. Vliv způsobu odkysličení na tvar a polohu anodické polarizační křivky v případě expozice oceli ČSN 422707.9 při 70 °C v roztoku syntetické bentonitové pórové vody o základní koncentraci

Fig. 5. Influence of the manner of oxygen removal on polarization curves of CSN 422707.9 steel in the basic equilibrium synthetic bentonite water at 70 °C.

uvedený v Tab. 3 demonstruje vysokou agresivitu všech připravených elektrolytů. Nejnižší hodnota 8,7 byla vypočítána pro modelovou bentonitovou vodu odkysličenou dusíkem. Naopak extrémně vysoká hodnota 11 byla vypočtena pro roztok odkysličovaný směsí dusíku a oxidu uhličitě. Ačkoliv spadají obě hodnoty do oblasti velmi vysoké agresivity roztoku, rozdíl v hodnotách Ryznarova indexu stability vysvětluje pozorovaný rozdíl v korozním chování.

ZÁVĚR

Korozní chování v syntetickém roztoku bentonitové pórové vody závisí na koncentraci chloridů a síranů v roztoku. Neplatí ale předpoklad, že s rostoucí koncentrací chloridů a síranů roste úměrně i agresivita vůči oceli. Nejmenší hodnoty polarizačního odporu a tedy největší hodnoty korozní rychlosti byly naměřeny při trojnásobně vyšší koncentraci chloridů a síranů, než odpovídá rovnovážnému obsahu těchto iontů v syntetické bentonitové pórové vodě. Při 33 a 100násobné koncentraci pravděpodobně vzniká na povrchu oceli vrstva s lepším ochranným účinkem a korozní rychlost klesá. Je tedy možné, že ve fázi syčení bentonitového obalu kontejneru s radioaktivním odpadem, kdy může docházet k zahušťování složek bentonitové vody vlivem zvýšené teploty kontejneru, bude korozní rychlost oceli vyšší, než by odpovídalo korozní rychlosti v bentonitové vodě s rovnovážnou koncentrací složek. Při všech koncentracích chloridů a síranů se korozní rychlost oceli zvyšuje s rostoucí teplotou elektrolytu.

Tab. 3. Složení syntetické bentonitové pórové vody po přípravě a po čtyřech hodinách syčení dusíkem, vzduchem nebo směsí dusík – CO_2 (3 %) při laboratorní teplotě / Composition of fresh synthetic bentonite pore water and after four hours of purging with nitrogen, air or nitrogen – CO_2 (3 %) mixture at laboratory temperature

Ukazatel	Veličina	podle návážky	1 den	19 dní	21 dní N_2	22 dní vzduch	23 dní $\text{N}_2 + \text{CO}_2$
pH	–	–	7,1	7,1	8,8	8,0	6,5
$\text{KNK}_{4,5}$	mmol l ⁻¹	1,1	1,3	1,2	1,25	1,2	1,3
$\text{Ca} + \text{Mg}$	mmol l ⁻¹	11,55	11,4	11,5	11,4	11,4	11,4
Ca^{2+}	mg l ⁻¹	14	10,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Mg^{2+}	mg l ⁻¹	269	271	275	272	272	272
Na^+	mg l ⁻¹	433	456	412	424	423	421
K^0	mg l ⁻¹	93	94	91	91	91	91
HCO_3^-	mg l ⁻¹	65	79,3	73,2	40	73,2	79,3
CO_3^{2-}	mg l ⁻¹	0	0	0	18	0	0
Cl^-	mg l ⁻¹	279	254	256	262	262	261
NO_3^-	mg l ⁻¹	677	634	637	645	647	646
SO_4^{2-}	mg l ⁻¹	1161	1154	1148	1144	1153	1147
RI_s	–	–	12	10	8,7	9,3	11

Významným faktorem pro modelové korozní zkoušky kandidátních materiálů pro výrobu kontejneru je složení anoxické atmosféry nad zkušebním prostředím. Směs dusíku s 3 % oxidu uhličitého, která více svým složením odpovídá předpokládané ustálené atmosféře v úložišti než pouze dusík, výrazně mění hodnotu pH syntetické bentonitové vody. To je důvodem k růstu agresivity vody při zachování původní koncentrace ostatních složek.

Poděkování

Tato práce vznikla v rámci projektu "Výzkum a vývoj ukládacího obalového souboru pro hlubinné ukládání vyhořelého jaderného paliva do stadia realizace vzorku" financovaného Správou úložišť radioaktivních odpadů pod číslem SO2013-088.

LITERATURA

1. Smart, N. R. Anaerobic Corrosion of Carbon Steel and Cast Iron in Artificial Groundwaters: Part 1 – Electrochemical Aspects. *Corrosion* **2002**, 58 (7), 547–559.
2. Beverskog, B. Revised pourbaix diagrams for iron at 25–300 °C. *Corros. Sci.* **1996**, 38 (12), 2121–2135.
3. Linnenbom, V. J. The Reaction between Iron and Water in the Absence of Oxygen. *J. Electrochem. Soc.* **1958**, 105 (6), 322–324.
4. Refait, Ph. The anionic species competition in iron aqueous corrosion: Role of various green rust compounds. *Corros. Sci.* **1997**, 39 (9), 1699–1710.
5. Guilbaud, R. Surface charge and growth of sulphate and carbonate green rust in aqueous media. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2013**, 108, 141–153.
6. Refait, Ph. The oxidation of ferrous hydroxide in chloride-containing aqueous media and pourbaix diagrams of green rust one. *Corros. Sci.* **1993**, 34 (5), 797–819.
7. Ishikawa, T. Formation of magnetite in the presence of ferric oxyhydroxides. *Corros. Sci.* **1998**, 40 (7), 1239–1251.
8. Tamaura, Y. Transformation of γ -FeO(OH) to Fe₃O₄ by adsorption of iron(II) ion on γ -FeO(OH). *J. Chem. Soc.* **1983**, 189–194.
9. Lee, C. T. The influence of groundwater anions on the impedance behaviour of carbon steel corroding under anoxic conditions. *Electrochim. Acta* **2006**, 51 (8-9), 1558–1568.
10. Carlson, L. Experimental studies of the interactions between anaerobically corroding iron and bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth* **2007**, 32 (1-7), 334–345.
11. Martin, F. A. Corrosion of iron and low alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: An integrated experiment. *J. Nucl. Mater.* **2008**, 379 (1-3), 80–90.
12. Schlegel, M. L. Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high-temperature iron–clay interface: A microscopic-scale study. *Appl. Geochem.* **2008**, 23 (9), 2619–2633.
13. Refait, Ph. Electrochemical formation of carbonated corrosion products on carbon steel in deaerated solutions. *Electrochim. Acta* **2012**, 79 (30), 210–217.
14. Legrand, L. Study of oxidation products formed on iron in solutions containing bicarbonate/carbonate. *Electrochim. Acta* **2000**, 46 (1), 111–117.
15. Legrand, L. Electroanalytical and Kinetic Investigations on the Carbonate Green Rust-Fe(III) Redox System. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150 (2), B45–B51.
16. Pitter, P. *Hydrochemie*, 5th ed.; VŠCHT: Praha, 2015.
17. Han, J. A coupled electrochemical–geochemical model of corrosion for mild steel in high-pressure CO₂–saline environments. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2011**, 5 (4), 777–787.
18. Stoulil, J. Influence of temperature on corrosion rate and porosity of corrosion products of carbon steel in anoxic bentonite environment. *J. Nucl. Mater.* **2013**, 443 (1-3), 20–25.
19. Andrade, C., Gonzales, J. A. Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements, *Werkstoffe und Korrosion* **1978**, 29, 515–519.