

KfK 3953  
Oktober 1985

**Korrosionsuntersuchungen an  
ausgewählten metallischen  
Werkstoffen als Behältermaterialien  
für die Endlagerung von  
hochradioaktiven Abfallprodukten  
in Steinsalzformationen**

**E. Smailos**  
**Institut für Nukleare Entsorgungstechnik**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



K E R N F O R S C H U N G S Z E N T R U M   K A R L S R U H E

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

KfK 3953

Korrosionsuntersuchungen an ausgewählten metallischen Werkstoffen als Behältermaterialien für die Endlagerung von hochradioaktiven Abfallprodukten in Steinsalzformationen

E. Smailos

Dieser Bericht entstand im Rahmen des Forschungsvorhabens "Korrosionsverhalten von Behälterwerkstoffen für die Endlagerung hochradioaktiver Abfallprodukte in geologischen Formationen" der Kommission der Europäischen Gemeinschaften.

EG-Vertrag Nr. 340-83-7 WAS D

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Verlagsgesellschaft für Kernenergie, Berlin

1964

Die Kernenergie ist eine der wichtigsten Energiequellen der Zukunft. Sie wird in zunehmendem Maße zur Deckung des Energiebedarfs eingesetzt. Die Entwicklung der Kernenergie ist durch die Fortschritte in der Physik und der Technik bedingt. Die Kernenergie wird in Form von Wärme und Strom erzeugt. Die Kernenergie wird in Form von Wärme und Strom erzeugt. Die Kernenergie wird in Form von Wärme und Strom erzeugt.

1964

Die Kernenergie ist eine der wichtigsten Energiequellen der Zukunft. Sie wird in zunehmendem Maße zur Deckung des Energiebedarfs eingesetzt. Die Entwicklung der Kernenergie ist durch die Fortschritte in der Physik und der Technik bedingt. Die Kernenergie wird in Form von Wärme und Strom erzeugt. Die Kernenergie wird in Form von Wärme und Strom erzeugt. Die Kernenergie wird in Form von Wärme und Strom erzeugt.

1964

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

**Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003**

## Zusammenfassung

Bei Störfallbetrachtungen für ein Endlager in einer Salzformation wird auch das Zufließen von Salzlösungen zu den Abfällen unterstellt. Zum zusätzlichen Schutz gegen eine Mobilisierung von Radionukliden aus den hochradioaktiven Abfallprodukten (HAW-Produkte) beim Angriff solcher korrosiver Lösungen wird im Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK) die Möglichkeit der Verwendung korrosionsresistenter HAW-Behälter als Barriere während der Hochtemperaturphase in einem Endlager (einige  $10^2$  Jahre) untersucht.

Hier wird über Ergebnisse von Langzeit-Immersionsversuchen zum Korrosionsverhalten der aus selektierenden Untersuchungen ausgewählten Materialien Ti 99,8-Pd, Hastelloy C 4, Feinkornbaustahl und Stahlguß in einer  $MgCl_2$ -reichen quinären Salzlösung (Q-Lösung) unter verschiedenen Bedingungen berichtet. Als Parameter wurden untersucht: Temperatur ( $90^\circ C$ ,  $170^\circ C$ ,  $200^\circ C$ ), Druck (0,9 MPa, 13 MPa), Gamma-Strahlung ( $10^5$  rad/h) und Verhältnis Probenoberfläche/Mediumvolumen ( $S/V = 1:5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1:30 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1:60 \text{ cm}^{-1}$ ).

Als korrosionsbeständigster Werkstoff hat sich Ti 99,8-Pd erwiesen. Dieses Material korrodierte in Q-Lösung bei allen Prüftemperaturen mit und ohne Gamma-Bestrahlung mit einer geringen Rate  $< 1 \mu\text{m/a}$  und war nach der bisherigen Prüfzeit von ca. 3 Jahren beständig gegenüber Lokal- und Spannungsrißkorrosion. Hastelloy C 4 zeigte ohne Bestrahlung ebenfalls nur eine geringe Flächenkorrosionsrate (z.B.  $0,25 \mu\text{m/a}$  bei  $200^\circ C$ ) und war beständig gegenüber Loch- und Spannungsrißkorrosion, jedoch anfällig gegenüber Spaltkorrosion. Unter Gamma-Bestrahlung ( $90^\circ C$ ) traten neben einer Erhöhung seiner Korrosionsrate ( $2,3 \mu\text{m/a}$ ) starke Loch- und Spaltkorrosionsangriffe auf. Bei Verwendung von Hastelloy C 4 müßte der Behälter durch entsprechende Abschirmung gegen die Gamma-Strahlung ausreichend geschützt werden.

Die beiden unlegierten Stähle waren in Q-Lösung ohne Bestrahlung beständig gegenüber Lokal- und Spannungsrißkorrosion und ihre Korrosionsraten bei  $90^\circ C$  ( $35 \mu\text{m/a}$ ) und  $170^\circ C$  ( $100 \mu\text{m/a}$ ) führen zu akzeptablen Korrosionszuschlägen, wenn man von dickwandigen Behältern zum mechanischen Schutz gegen den Gebirgsdruck ausgeht. Bei  $200^\circ C$  korrodierten die Stähle mit hoher Korrosionsrate ( $500 - 600 \mu\text{m/a}$ ), was zur Gewährleistung einer Langzeitbeständigkeit dickwandige, selbstabschirmende Behälter erfordern würde. Unter Gamma-Bestrahlung und  $90^\circ C$  nahm die Korrosionsrate der Stähle gegenüber der ohne Bestrahlung ca. um den Faktor 10 zu und der Korrosionsangriff war muldenartig.

Zum endgültigen Nachweis der Eignung der hier untersuchten Werkstoffe sind weitere Untersuchungen notwendig. Sie betreffen hauptsächlich die Klärung der Fragen der Werkstoffversprödung (Ti 99,8-Pd, unlegierte Stähle) in Gegenwart von Wasserstoff und des Einflusses von Salzverunreinigungen (z.B.  $J^-$ ,  $Br^-$ ) auf die Korrosion. Solche Untersuchungen sind im Gange.

## Corrosion Investigations of Selected Container Materials for HLW Disposal in Rock Salt Formations

### Abstract

In safety analyses for a repository in rock salt also the ingress of brines during the post-operational phase and their contact with the waste forms is postulated. To provide an additional protection of HLW forms against radionuclide mobilization by attack of corrosive salt brines, the possibility of using a corrosion resistant packaging as a barrier during the high temperature phase ( $>100^{\circ}\text{C}$ ) in the HLW disposal area is being investigated.

This report describes the results of long-term immersion tests on the corrosion behaviour of the selected materials Ti 99.8-Pd, Hastelloy C4, fine-grained structural steel and cast steel, in a  $\text{MgCl}_2$ -rich quinary brine (Q-brine). The investigated parameters were: temperature ( $90^{\circ}\text{C}$ ,  $170^{\circ}\text{C}$ ,  $200^{\circ}\text{C}$ ), pressure (0.9 MPa, 13 MPa), gamma radiation ( $10^5\text{rad/h}$ ), and specimen-surface to medium-volume ratio ( $S/V = 1\text{ cm}^2/5\text{ cm}^3$ ,  $1\text{ cm}^2/30\text{ cm}^3$ ,  $1\text{ cm}^2/60\text{ cm}^3$ ).

Among the materials studied, Ti 99.8-Pd exhibits the highest corrosion resistance. After testing of about 600 days this material corroded at a very low rate ( $<1\text{ }\mu\text{m/a}$ ) both with and without gamma-irradiation and has so far proved resistant to local corrosion and stress corrosion cracking. Hastelloy C4 has also resisted pitting corrosion and stress corrosion cracking, in the absence of irradiation, and its corrosion rate has been low at all testing temperatures ( $<1\text{ }\mu\text{m/a}$ ), but it has been attacked by crevice corrosion. When it was exposed to irradiation ( $90^{\circ}\text{C}$ ), considerable pitting corrosion was observed in addition to crevice corrosion and an increase in the corrosion rate ( $2.3\text{ }\mu\text{m/a}$ ). By using Hastelloy C4 the container should be adequately shielded against gamma radiation. The two unalloyed steels have resisted local corrosion and stress corrosion cracking in Q-brine without irradiation. Their corrosion rates at  $90^{\circ}\text{C}$  ( $35\text{ }\mu\text{m/a}$ ), and  $170^{\circ}\text{C}$  ( $100\text{ }\mu\text{m/a}$ ) are relatively low in comparison to the required wall thickness to ensure mechanical stability against the rock pressure. At  $200^{\circ}\text{C}$  the steels corroded at a high corrosion rate (500 to  $600\text{ }\mu\text{m/a}$ ) which will require thick-walled self-shielding containers in order to ensure long-term stability. In the presence of gamma-irradiation and at  $90^{\circ}\text{C}$  the corrosion rate of the steels increased by the factor 10 compared with the rate in the absence of irradiation. In this case corrosion attack was by shallow pit formation.

Further investigations will be necessary to provide final evidence of the suitability of the materials examined. These will be mainly focused on questions relating to embrittlement of Ti 99.8-Pd, and unalloyed steels in the presence of hydrogen and to the influence of salt impurities (e.g.  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) on the corrosion. Such investigations are planned.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Experimentelles	2
2.1 Untersuchte Werkstoffe und Versuchsbedingungen	2
2.2 Probenform, Probenbehandlung	5
3. Ergebnisse und Diskussion	6
3.1 Korrosionsuntersuchungen ohne Gamma- Bestrahlung	6
3.1.1 Einfluß von Versuchszeit und Temperatur auf die Korrosion der Werkstoffe	6
3.1.2 Einfluß des Verhältnisses Probenoberfläche/Medium- volumen (S/V) auf die Korrosion der Werkstoffe	10
3.1.3 Einfluß des Drucks auf die Korrosion der Werkstoffe	11
3.2 Korrosionsuntersuchungen unter Gamma-Bestrahlung	11
4. Schlußfolgerungen	14
5. Literatur	16
Tabellen	20 - 22
Abbildungen	23 - 30

QUESTIONNAIRE

1	1. How often do you use the Internet?	1-5
2	2. How often do you use social media?	1-5
3	3. How often do you use mobile apps?	1-5
4	4. How often do you use video streaming services?	1-5
5	5. How often do you use e-commerce websites?	1-5
6	6. How often do you use digital news sources?	1-5
7	7. How often do you use digital educational resources?	1-5
8	8. How often do you use digital health services?	1-5
9	9. How often do you use digital financial services?	1-5
10	10. How often do you use digital entertainment services?	1-5
11	11. How often do you use digital government services?	1-5
12	12. How often do you use digital travel services?	1-5
13	13. How often do you use digital fitness services?	1-5
14	14. How often do you use digital gardening services?	1-5
15	15. How often do you use digital pet services?	1-5
16	16. How often do you use digital home services?	1-5
17	17. How often do you use digital car services?	1-5
18	18. How often do you use digital insurance services?	1-5
19	19. How often do you use digital legal services?	1-5
20	20. How often do you use digital real estate services?	1-5
21	21. How often do you use digital job services?	1-5
22	22. How often do you use digital dating services?	1-5
23	23. How often do you use digital food services?	1-5
24	24. How often do you use digital clothing services?	1-5
25	25. How often do you use digital beauty services?	1-5
26	26. How often do you use digital fitness services?	1-5
27	27. How often do you use digital pet services?	1-5
28	28. How often do you use digital home services?	1-5
29	29. How often do you use digital car services?	1-5
30	30. How often do you use digital insurance services?	1-5
31	31. How often do you use digital legal services?	1-5
32	32. How often do you use digital real estate services?	1-5
33	33. How often do you use digital job services?	1-5
34	34. How often do you use digital dating services?	1-5
35	35. How often do you use digital food services?	1-5
36	36. How often do you use digital clothing services?	1-5
37	37. How often do you use digital beauty services?	1-5
38	38. How often do you use digital fitness services?	1-5
39	39. How often do you use digital pet services?	1-5
40	40. How often do you use digital home services?	1-5
41	41. How often do you use digital car services?	1-5
42	42. How often do you use digital insurance services?	1-5
43	43. How often do you use digital legal services?	1-5
44	44. How often do you use digital real estate services?	1-5
45	45. How often do you use digital job services?	1-5
46	46. How often do you use digital dating services?	1-5
47	47. How often do you use digital food services?	1-5
48	48. How often do you use digital clothing services?	1-5
49	49. How often do you use digital beauty services?	1-5
50	50. How often do you use digital fitness services?	1-5

## 1. Einleitung und Problemstellung

Nach dem derzeitigen Entsorgungskonzept der Bundesrepublik Deutschland sollen die in Borosilikatglas fixierten und in Cr-Ni-Stahlbehältern verpackten hochradioaktiven Abfälle (HAW) in Steinsalzformationen endgelagert werden.

Im Rahmen von Störfallbetrachtungen für das Endlager wird der Zufluß von Wässern bzw. Salzlösungen in der Nachbetriebsphase unterstellt. Die HAW-Produkte könnten dabei in Kontakt mit korrosiven Salzlösungen kommen, da eine langfristige Schutzfunktion der Abfallbehälter wegen der Anfälligkeit der Cr-Ni-Stähle in chloridhaltigen, wäßrigen Medien gegenüber Lokal- und Spannungsrißkorrosion /1, 2/ nicht zu erwarten ist.

Im KfK wird untersucht, ob der Abfallbehälter als technische Barriere gegen eine Radionuklid-Mobilisierung aus dem HAW-Produkt während der langen Temperaturphase (einige  $10^2$  Jahre) im HAW-Endlagerbereich bei Temperaturen größer  $100^\circ\text{C}$  ausgelegt werden kann. Hierzu werden Behälterwerkstoffe benötigt, die neben einer ausreichenden mechanischen Stabilität insbesondere eine hohe Korrosionsresistenz gegenüber aggressiven  $\text{MgCl}_2$ -reichen Salzlösungen aufweisen, wie sie in norddeutschen Salzstöcken auftreten können.

Ein mögliches Verpackungskonzept für HAW-Produkte mit zusätzlicher Barrierenfunktion im Endlager ist die Verwendung eines metallischen Doppelbehälters. Dabei wird der zum Glasabfüllen vorgesehene Cr-Ni-Stahlbehälter ("HAW-Kokille") mit einem zusätzlichen Behälter aus einem korrosionsbeständigen Werkstoff umgeben, der die Barrierenfunktion im Endlager übernimmt.

Zur Ermittlung korrosionsbeständiger Behälterwerkstoffe werden im KfK im Rahmen des gemeinsamen Europäischen Korrosionsprogramms Untersuchungen an verschiedenen Werkstoffen durchgeführt. Über die Ergebnisse bisheriger selektierender und erster detaillierter Korrosionsuntersuchungen an Cr-Ni-Stählen, Gußwerkstoffen, Nickelbasislegierungen, Baustählen und

der Titanbasislegierung Ti 99,8-Pd in Salzlösungen wurde bereits berichtet /2, 3, 4, 5, 6/. Aus diesen Untersuchungsergebnissen wurden für vertiefende Langzeit-Korrosionsuntersuchungen folgende vier Werkstoffe ausgewählt:

- Ti 99,8-Pd (DIN-Nr. 3.7025.10)
- Hastelloy C 4 (DIN-Nr. 2.4610)
- Feinkornbaustahl (DIN-Nr. 1.0566)
- Stahlguß (DIN-Nr. 1.1131)

Hier wird über Ergebnisse von Immersionsversuchen zum Langzeit-Korrosionsverhalten der o.g. Werkstoffe in einer repräsentativen Störfalllösung (Q-Lösung) berichtet. Die untersuchten Parameter sind Zeit, Temperatur und Materialzustand sowie Gamma-Strahlung, Druck und Verhältnis Probenoberfläche/Mediumvolumen (S/V).

## 2. Experimentelles

### 2.1 Untersuchte Werkstoffe und Versuchsbedingungen

Es wurden die Werkstoffe Ti 99,8-Pd (Werkstoff-Nr. 3.7025.10, Hersteller Krupp, Essen), Hastelloy C 4 (Werkstoff-Nr. 2.4610, Hersteller Carbot, Indiana/USA), Feinkornbaustahl (Werkstoff-Nr. 1.0566, Hersteller Stahlwerke Peine-Salzgitter) und Stahlguß (Werkstoff-Nr. 1.1131, Hersteller Stahlwerke Peine-Salzgitter) untersucht.

Die Materialien hatten folgende Zusammensetzung:

Ti 99,8-Pd (Gew.-%): 0,18% Pd, 0,05% Fe, 0,01% C, 0,04% O<sub>2</sub>, 0,001% H<sub>2</sub>,  
Basis Ti

Hastelloy C 4 Gew.-%): 15,4% Cr, 15,2% Mo, 0,79% Fe, 0,24% Ti, Basis Ni

Feinkornbaustahl (Gew.-%): 0,17% C, 0,44% Si, 1,49% Mn, Basis Fe

Stahlguß (Gew.-%): 0,16% C, 0,61% Si, 1,51% Mn, Basis Fe.

Die Werkstoffe Ti 99,8-Pd und Hastelloy C 4 wurden im Anlieferungszustand (warmgewalzt, gegläht, entzundert) ohne jegliche Oberflächennachbehandlung untersucht. Ti 99,8-Pd wies eine durch den Herstellungsprozeß bedingte ca. 200 - 400 µm dicke Deformationsschicht auf, die von einer ungleichmäßigen Oxidschicht (Dicke 50 - 100 nm) bedeckt war. Die Proben aus Feinkornbaustahl und Stahlguß wurden vor der Korrosionsprüfung durch Fräsen von der anhaftenden Zunderschicht bzw. Gußhaut befreit.

Die Prüfung der Materialien erfolgte in einer quinären Salzlösung (Q-Lösung), wie sie unter bestimmten Störfallbedingungen in einem Salzendlager auftreten können. Das Korrosionsmedium wies bei 55°C folgende Zusammensetzung auf (Gew.-%):

26,8% MgCl<sub>2</sub>, 4,8% KCl, 1,4% MgSO<sub>4</sub>, 1,4% NaCl, 65,7% H<sub>2</sub>O.

Zur Simulation der Nachlösung von reinem NaCl bei den höheren Endlager-temperaturen in einem HAW-Bohrloch wurden 1,7 g NaCl pro 100 g Lösung hinzugegeben.

Die Korrosionsuntersuchungen gliedern sich in zwei Teile. Im ersten Teil wurde das Korrosionsverhalten der Werkstoffe in Abhängigkeit von Zeit, Temperatur und Materialzustand (Grundwerkstoff, geschweißter Werkstoff) sowie Druck des Korrosionsmediums und Verhältnis Probenoberfläche/Mediumvolumen (S/V) ohne Gamma-Bestrahlung untersucht. Im zweiten Untersuchungsteil wurde die Korrosion der Werkstoffe unter dem Einfluß der Gamma-Strahlung ermittelt. Diese ist insofern wichtig, da sie die Korrosion beeinflussen kann. Zum einen entstehen durch die radiolytische Zersetzung der Salzlösung reduzierende/oxidierende reaktive Teilchen und stabile Produkte, z.B. e<sup>-</sup> aq, Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub> /7, 8, 9/, die den Korrosionsprozeß beschleunigen oder ihn aber auch hemmen können (Bildung dichter Oxidschutzschichten /10/). Zum anderen können die Halbleitereigenschaften von Oxidschutzfilmen von Metallen durch Absorption der Gamma-Strahlung (Strahlungsphotoeffekt) geändert werden /9, 10/.

Die Untersuchungen ohne Bestrahlung erfolgten bei 90°C, 170°C und 200°C. Die Temperatur von 200°C entspricht nach dem deutschen Bohrlochkonzept der maximalen Oberflächentemperatur der HAW-Kokillen. Die Untersuchungen bei den zwei zusätzlichen Temperaturen hatten das Ziel, den Einfluß der Temperatur auf die Korrosion der Werkstoffe zu bestimmen. Die Temperatur von 170°C wurde gewählt, um einen direkten Vergleich mit den Ergebnissen der bei dieser Temperatur durchgeführten selektierenden Untersuchungen zu haben. Schließlich wurde die Temperatur von 90°C gewählt, da sie noch ausreichend unter dem Siedepunkt (ca. 115°C) der Q-Lösung liegt und damit können die Experimente bei Normaldruck durchgeführt werden.

Die Prüfdrucke waren Normaldruck (bei 90°C), 0,55 MPa bzw. 0,9 MPa (Gleichgewichtsdrucke bei 170°C bzw. 200°C) und 13 MPa. Der Druck von 13 MPa entspricht dem hydrostatischen Druck in 1000 m Tiefe (geplanter HAW-Endlagerbereich) bei postuliertem Vollaufen des Endlagers. Das Verhältnis Probenoberfläche/Mediumvolumen (S/V) betrug 1 cm<sup>2</sup>/5 cm<sup>3</sup> und in einigen Fällen 1 cm<sup>2</sup>/30 cm<sup>3</sup> und 1 cm<sup>2</sup>/60 cm<sup>3</sup>. Der Wert von 1 cm<sup>2</sup>/5 cm<sup>3</sup> liegt in der Nähe des Wertes bei einer thermischen Migration von begrenzten Mengen von Laugeneinschlüssen im Salz zu den HAW-Behältern hin. Mit 1 cm<sup>2</sup>/30 cm<sup>3</sup> und 1 cm<sup>2</sup>/60 cm<sup>3</sup> soll der Fall des Zutritts von großen Mengen von Salzlösungen in den HAW-Endlagerbereich simuliert werden. Die Prüfzeiten der Materialien lagen je nach Werkstoff zwischen 115 Tagen und 722 Tagen.

Die Untersuchungen unter Gamma-Bestrahlung erfolgten bei T = 90°C, Normaldruck und S/V = 1 cm<sup>2</sup>/5 cm<sup>3</sup>. Die Dosisleistung betrug 10<sup>5</sup> rad/h entsprechend der maximalen Dosisleistung an der Oberfläche einer HAW-Kokille mit einer Wandstärke von 5 mm. Als externe Strahlenquelle diente eine Co-60-Quelle mit einer Aktivität von 3000 Ci. Die Verwendung der höheren Gamma-Energie des Co-60 (1,17 MeV und 1,33 MeV) gegenüber der eines HAW-Spaltprodukt-Gemisches (Mittelwert: ca. 0,7 MeV) hat keinen nennenswerten Einfluß auf die Energieabsorption in der Salzlösung. Zwischen 0,7 MeV und 1,33 MeV beruht die Energieabsorption nahezu ausschließlich auf dem Compton-Effekt, der in diesem Bereich kaum energieabhängig ist /z.B. 11/.

Zur Simulation der Auswirkung des Schweißens von Deckel und Boden der HAW-Behälter auf die Korrosion wurden neben Proben im Grundzustand auch WIG-geschweißte Proben untersucht. Korrosionsuntersuchungen an elektronenstrahlgeschweißten Proben sind im Gange.

## 2.2 Probenform, Probenbehandlung

Für die Ermittlung der Massenänderungen nach der Korrosion wurden ebene Proben (40 mm x 20 mm x 3-4 mm) verwendet. Die Prüfung auf Spannungsrißkorrosion erfolgte an geschweißten U-Proben (80 mm x 15 mm x 3-4 mm) mit einem Schenkelabstand von 18 mm. Beide Probenformen wurden auch zur Bewertung der Anfälligkeit der Werkstoffe gegenüber Loch- und Spaltkorrosion herangezogen. Die Prüfung auf Spaltkorrosion erfolgte bei den ebenen Proben unter den PTFE-Fäden (unbestrahlte Proben) bzw. Duran-Glasstäben (bestrahlte Proben), an denen die Proben während ihrer Untersuchung in dem Korrosionsmedium aufgehängt waren. Bei den U-Proben wurden Spaltkorrosionserscheinungen unter den aus dem gleichen Werkstoff bestehenden Spannbügeln untersucht. Hierbei betrug das Verhältnis Spaltfläche/freiliegende Fläche 1:30.

Alle Werkstoffproben wurden vor dem Einsetzen in das Korrosionsmedium in Alkohol im Ultraschallbad gereinigt. Nach der Entnahme aus dem Korrosionsmedium wurden die Proben zur Ermittlung ihrer Massenänderung nach den ASTM-Richtlinien /12/ mit geeigneten Beizen von den anhaftenden Salzen und Korrosionsprodukten befreit. Die Massenänderungen der Proben wurden gravimetrisch ermittelt. Die Tiefe evtl. auftretender lokaler Korrosionsangriffe wurde mit Hilfe eines elektronischen Tiefenmeßgerätes sowie anhand von Oberflächenprofilen und metallographischen Querschliffen bestimmt. Bei allen Untersuchungen sind jeweils 3 - 4 Vergleichsproben eingesetzt worden.

Für die Untersuchungen ohne Bestrahlung wurden drei verschiedene Versuchsanordnungen aufgebaut. Die Experimente bei 90°C und Normaldruck wurden in zylindrischen Glasgefäßen (Lösungsvolumen: 750 ml) durchgeführt. Für die Experimente bei 170°C und 200°C und Gleichgewichtsdruck wurden

zum Vermeiden eines Siedens der Q-Lösung (Siedepunkt: ca. 115°C) Druckgefäße verwendet. Die Untersuchungen bei 200°C und 13 MPa erfolgten in Autoklaven.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Korrosionsuntersuchungen ohne Gamma-Bestrahlung

##### 3.1.1 Einfluß von Versuchszeit und Temperatur auf die Korrosion der Werkstoffe

Der zeitliche Verlauf der integralen Korrosionsraten bei den verschiedenen Prüftemperaturen ist in den Abb. 1 und 2 dargestellt. Die Werte sind Mittelwerte aus 3 - 4 Proben. Ihre Berechnung für den jeweiligen Versuchszeitraum erfolgte aus den ermittelten integralen Massenverlusten und der entsprechenden Werkstoffdichte. Bei Versuchszeiten kleiner als 1 Jahr wurden die Werte linear extrapoliert. Die angegebenen Fehlerbalken für die sehr kleinen Abtragsraten von Ti 99,8-Pd und Hastelloy C 4 wurden nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ermittelt. Sie ergeben sich aus den Fehlern der Meßgrößen Massenverlust, Probengeometrie und Werkstoffdichte. Für die Stähle ist der Fehler wegen ihrer hohen Korrosionsrate vernachlässigbar klein.

Die integralen Korrosionsraten von Ti 99,8-Pd (Abb. 1) waren bei allen Prüftemperaturen gering. Mit wachsender Auslagerungszeit deutet sich eine geringfügige Abnahme der Werte an. Nach der maximalen Versuchsdauer von 560 Tagen korrodierte dieser Werkstoff mit nur  $\leq 0,2 \mu\text{m/a}$ . Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungsergebnissen von /13/. Die geringe Abnahme der Korrosionsraten mit der Versuchszeit kann nach den elektrochemischen Untersuchungen von /14/ dadurch interpretiert werden, daß zu Beginn eine etwas stärkere Auflösung der verformten Primäroberfläche auftritt, während sich bei längeren Zeiten im Korrosionsmedium eine stärker schützende Oxideckschicht bildet. Die Prüftemperatur hatte innerhalb des hier untersuchten Temperaturbereiches (90°C - 200°C) keinen nennenswerten Einfluß auf die Korrosionsgeschwindigkeit von Ti 99,8-Pd.

Die metallographischen Untersuchungen und die aufgenommenen Oberflächenprofile zeigen, daß Ti 99,8-Pd völlig gleichmäßig korrodierte. Dieser Werkstoff blieb bisher (maximale Prüfzeit ca. 560 Tage) bei allen Prüftemperaturen frei von Loch- und Spaltkorrosion. Das Schliffbild in Abb. 3 zeigt die gleichmäßige Flächenkorrosion von Ti 99,8-Pd am Beispiel einer ebenen Probe, die 368 Tage lang in Q-Lösung bei 170°C ausgelagert wurde.

Die hohe Korrosionsresistenz von Ti 99,8-Pd gegenüber Flächen- und Lokal-korrosion beruht bekanntlich auf der Bildung einer stabilen Oxiddeckschicht. Oberflächenuntersuchungen von /15/ an korrodierten ungeschliffenen (Anlieferungszustand) und geschliffenen Ti 99,8-Pd-Proben mittels Elektronenspektroskopie (XPS, AES) zeigten für alle untersuchten Temperaturen das Vorhandensein einer hauptsächlich aus  $TiO_2$  bestehenden passiven Deckschicht. Im Rahmen der Meßgenauigkeit wurden bei allen Prüftemperaturen (90°C, 170°C) und Auslagerungszeiten (67 Tage - 270 Tage) etwa gleich starke Deckschichten gemessen. Dieses Ergebnis belegt, daß die Stabilität der sich im Korrosionsmedium bildenden Passivschicht im untersuchten Bereich - wenn überhaupt - nur geringfügig von der Temperatur und Zeit abhängt. In den gleichen Oberflächenuntersuchungen wurden auf der äußeren Deckschicht neben dem  $TiO_2$  maximal 5 - 10% Ti-Suboxide sowie geringe Anteile von Komponenten des Korrosionsmediums (Mg, Cl, S) und Verunreinigungen aus der Atmosphäre (C, N) und der Herstellung bzw. Probenvorbereitung (Cr, Zn, Fe, Ca, Pb) festgestellt. Die Dicke der auf der geschliffenen Metalloberfläche durch Oxidation und Verunreinigungen der Luft erzeugten Deckschicht ( $TiO_2$  und Ti-Suboxide) nahm nach dem Korrosionsprozeß von ca. 2 nm auf 4 - 6 nm zu. Bei den ungeschliffenen Proben schwankte die Dicke der herstellungsbedingten  $TiO_2$ -Schicht zwischen 50 nm und 100 nm. Eine aufgrund des Korrosionsvorgangs evtl. auftretende Dickenänderung dieser Schicht konnte meßtechnisch nicht erfaßt werden, da sie innerhalb der Schwankungsbreite der unkorrodierten Probe lag.

Die integralen Korrosionsraten von Hastelloy C 4 (Abb. 1) nahmen bei Versuchszeiten < 1 Jahr mit steigender Temperatur zu. Bei längeren Versuchszeiten läßt sich ein Temperatureinfluß auf die Korrosion zwischen

170°C und 200°C nicht eindeutig feststellen. Die ermittelten Korrosionsraten nach der maximalen Prüfzeit von ca. 560 Tagen waren sehr klein und lagen je nach Temperatur zwischen 0,02 µm/a und 0,25 µm/a. Der Wert von 0,02 µm/a bei 90°C entspricht der Nachweisgrenze. Bei 90°C und 170°C war nach 560 Tagen bzw. 365 Tagen kein Einfluß der Versuchszeit auf die Korrosionsrate feststellbar. Die bisher vorliegenden Werte bei 200°C deuten auf eine Abnahme der Korrosionsrate mit der Versuchszeit hin. Elektrochemische Untersuchungen von /16/ in mit Stickstoff entlüfteter MgCl<sub>2</sub>-reichen Lösung zeigen, daß der Werkstoff bis 200°C passiv bleibt. Nach der bisherigen Prüfzeit von ca. 3 Jahren war der Werkstoff beständig gegenüber Lochkorrosion (Schliffbild, Abb. 4), jedoch trat nach langen Versuchszeiten ( $\geq 1$  Jahr) unter den PTFE-Probenaufhängungen und Spannbügeln der U-Proben Spaltkorrosion auf. Die maximale Angriffstiefe der muldenartigen Angriffe betrug nach 630 Tagen bei 90°C ca. 25 µm. Bei 170°C und 200°C wurden nach 1 Jahr Spaltkorrosionsangriffe mit einer maximalen Tiefe zwischen 30 µm und 100 µm gemessen.

Wesentlich höher als bei Ti 99,8-Pd und Hastelloy C 4 waren, wie erwartet, die integralen Korrosionsraten von Feinkornbaustahl und Stahlguß (Abb. 2). Beide Stähle korrodierten mit etwa gleicher Korrosionsrate. Die ablaufenden Korrosionsprozesse sind: Sauerstoffkorrosion, Säurekorrosion und die Reaktion Fe mit H<sub>2</sub>O. Der Beitrag der Sauerstoffkorrosion auf die Korrosionsgeschwindigkeit der Stähle ist bei den hier untersuchten langen Prüfzeiten ( $> 70$  Tage) vernachlässigbar klein, da die O<sub>2</sub>-Löslichkeit der Lösung gering ist ( $\leq 0,1$  ppm bei 90°C) und die in den geschlossenen Versuchssystemen zur Verfügung stehende limitierte O<sub>2</sub>-Menge nach kurzer Zeit für die Korrosion verbraucht wird. Aus den experimentell ermittelten Abtragsraten nach der ersten Probenentnahme und unter Annahme einer vollständigen Oxidation des Fe zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wird die Zeit bis zum totalen Verbrauch des O<sub>2</sub> mit 3 - 7 Tagen (je nach Versuchsbedingungen) abgeschätzt. Als bestimmender Schritt für die Korrosionsgeschwindigkeit wird die Säurekorrosion angesehen /17/, da bei den hier untersuchten Temperaturen die pH-Werte der Q-Lösung durchweg unter 4 lagen (pH (25°C) = 4,8; pH (90°C) = 3,6). Nach dem vollständigen Verbrauch der Säure für die Korrosion läuft nur die Reaktion Fe mit H<sub>2</sub>O ab. Diese ist

im Bereich von 100°C langsam, wird aber mit steigender Temperatur sehr viel schneller

Die Erhöhung der Versuchstemperatur beschleunigte die Korrosionsgeschwindigkeit der aktiv korrodierenden Stähle /18/, was auf einen thermisch aktivierten Prozeß und die Erniedrigung des pH-Wertes der Lösung mit zunehmender Temperatur zurückgeführt wird. Im niedrigeren Temperaturbereich zwischen 90°C und 170°C bewirkte die annähernde Verdoppelung der Temperatur eine Erhöhung der Korrosionsrate um den Faktor 3 (von ca. 35 µm/a auf ca. 100 µm/a). Am stärksten war der Temperatureinfluß zwischen 170°C und 200°C. In diesem Falle nahm die Korrosionsrate ca. um das 6-fache zu.

Mit zunehmender Versuchszeit nahmen die Korrosionsraten der Stähle bei allen Prüftemperaturen ab (Abb. 2). Unter Zugrundelegung von Literaturdaten /7/, daß 50% des gesamten MgCl<sub>2</sub> (ca. 1,7 g/cm<sup>2</sup> Probe) hydrolysiert werden, wird die Abnahme der Korrosionsraten allein durch den Säureverbrauch innerhalb der gesamten Versuchsdauer bei 90°C mit 4 - 13% und bei 170°C mit 20 - 40% abgeschätzt. Da die experimentell ermittelte Abnahme der Korrosionsraten mit ca. 50% bei 90°C bzw. 50 - 65% bei 170°C größer ist als die rechnerisch ermittelte, kann zusätzlich zu dem Säureverbrauch auf eine gewisse hemmende Wirkung der Korrosionsprodukte geschlossen werden. Bei den korrodierten Proben wurden zwei Korrosionsschichten festgestellt. Eine äußere lockere und eine innere festhaftende Schicht. Über die Schutzwirkung von Korrosionsprodukten auf die Korrosion von Stählen in Salzlösungen wird auch in der Literatur /19/ berichtet.

Der Korrosionsangriff von Feinkornbaustahl in Q-Lösung erfolgte nach relativ kurzen Prüfzeiten ungleichmäßig bis muldenartig (maximale Angriffstiefe 40 - 50 µm) und ging nach längeren Prüfzeiten in einen gleichmäßigen Flächenabtrag über. Stahlguß korrodierte bei allen Prüfbedingungen leicht ungleichmäßig. Beide Stähle waren frei von Spaltkorrosion. Abb. 5 und 6 zeigen charakteristische Schlifffbilder der Stähle nach langen Prüfzeiten in Q-Lösung bei 170°C.

Die U-Proben aus Ti 99,8-Pd, Hastelloy C 4 und Feinkornbaustahl waren nach einer Prüfzeit bis zu 3 Jahren bei 90°C und 170°C beständig gegen Spannungsrißkorrosion. Bei den ebenen WIG-geschweißten Proben aus den o.g. Materialien war kein signifikanter Einfluß des Schweißens auf das Korrosionsverhalten festzustellen.

### 3.1.2 Einfluß des Verhältnisses Probenoberfläche/Mediumvolumen (S/V) auf die Korrosion der Werkstoffe

Die Untersuchungsergebnisse zum Einfluß verschiedener Verhältnisse Probenoberfläche/Mediumvolumen (S/V) auf die Korrosionsgeschwindigkeit der Werkstoffe Ti 99,8-Pd, Hastelloy C 4 und Feinkornbaustahl in Q-Lösung bei 90°C sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Verminderung des S/V-Verhältnisses von 1 cm<sup>2</sup>/5 cm<sup>3</sup> auf 1 cm<sup>2</sup>/30 cm<sup>3</sup> (6-fache Erhöhung des Mediumvolumens) hatte - wie erwartet - auf die Abtragsrate der bei 90°C passiv korrodierenden Ti 99,8-Pd und Hastelloy C 4 keinen nennenswerten Einfluß. Dies wird dadurch erklärt, daß die passivierenden Metalloxide die limitierende Größe für den Ionentransport und damit für die Korrosionsgeschwindigkeit sind. Die Korrosion der Werkstoffe erfolgte bei beiden S/V-Verhältnissen gleichmäßig mit geringer Korrosionsrate.

Bei dem aktiv korrodierten Feinkornbaustahl bewirkte die Reduzierung des S/V-Verhältnisses von 1 cm<sup>2</sup>/5 cm<sup>3</sup> auf 1 cm<sup>2</sup>/30 cm<sup>3</sup> eine Erhöhung seiner Korrosionsrate um den Faktor ca. 3. Dies wird durch das höhere Angebot von H<sup>+</sup>-Ionen interpretiert. Bei der weiteren Erhöhung des Lösungsvolumens um den Faktor 2 (von S/V = 1 cm<sup>2</sup>/30 cm<sup>3</sup> auf 1 cm<sup>2</sup>/60 cm<sup>3</sup>) stieg die Korrosionsrate von Feinkornbaustahl nur wenig an. Dies deutet darauf hin, daß der S/V-Einfluß sich einem Grenzwert nähert. Zur Bestätigung dieser Tendenz sind weitere Untersuchungen im Gange. Bei allen untersuchten S/V-Verhältnissen nahmen die Korrosionsraten von Feinkornbaustahl mit steigender Versuchszeit ab und näherten sich einem konstanten Wert. Als Ursache hierfür wird, wie bereits im Abschnitt 3.1.1 diskutiert, neben dem Verbrauch der Säure mit zunehmender Versuchszeit für die Korrosion eine gewisse hemmende Wirkung der entstehenden Korrosionsprodukte angesehen.

### 3.1.3 Einfluß des Drucks auf die Korrosion der Werkstoffe

Aus der Literatur /20, 21, 22/ ist zu entnehmen, daß die Korrosionsgeschwindigkeit von Metallen in verschiedenen wäßrigen Medien (hochkonzentrierte Salzlösungen, verdünnte  $H_2SO_4$  etc.) bei konstanter Temperatur und Sauerstoffpartialdruck nur geringfügig vom Druck abhängt. In einer Arbeit von Heusler und Gaiser /21/ über die Druckabhängigkeit der Wasserstoffentwicklung wird berichtet, daß die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung im Druckbereich 0,1 MPa bis 10 MPa maximal 20% beträgt. Untersuchungen von /22/ zur Korrosion von Eisen in verdünnter  $H_2SO_4$  zeigen, daß eine Druckerhöhung von 0,1 MPa auf 145 MPa eine Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit um einen Faktor von nur 1,33 bewirkt.

Zur Bestätigung der Literaturangaben wurden an den Werkstoffen Ti 99,8-Pd, Hastelloy C 4 und Feinkornbaustahl einige Untersuchungen in Q-Lösung bei 200°C und Drucken von 0,9 MPa (Gleichgewichtsdruck bei 200°C) und 13 MPa durchgeführt. Die Korrosionsergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Sie bestätigen, daß der Druck unter den hier zugrunde gelegten Prüfbedingungen keinen nennenswerten Einfluß auf die Korrosionsgeschwindigkeit der untersuchten Werkstoffe hat.

### 3.2 Korrosionsuntersuchungen unter Gamma-Bestrahlung

Der zeitliche Verlauf der integralen Korrosionsrate der Werkstoffe in Q-Lösung bei 90°C und einer Gamma-Dosisleistung von  $10^5$  rad/h ist in den Abb. 7 und 8 angegeben. Zum Vergleich sind in die Abbildungen auch die Korrosionsraten bei 90°C ohne Gamma-Bestrahlung aufgetragen. Man erkennt daraus, daß die Korrosionsraten der Proben unter Bestrahlung höher liegen als die der unbestrahlten Proben.

Alle Ti 99,8-Pd-Proben zeigten nach der Bestrahlung eine geringfügige Massenzunahme. Die ermittelte Massenzunahmerate betrug ca.  $0,2 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{a}$  und blieb innerhalb der bisherigen Versuchszeit von maximal 609 Tagen annähernd konstant. Die Massenzunahme der Ti 99,8-Pd-Proben kann nach den Oberflächenuntersuchungen (XPS, AES) von /15/ dadurch erklärt werden,

daß sich unter Bestrahlung eine Korrosionsschicht bildet, deren Aufbau schneller erfolgt als ihr Abbau. In diesen Untersuchungen wurde gezeigt, daß die unter Bestrahlung gebildete Korrosionsdeckschicht um eine Größenordnung dicker ist als ohne Bestrahlung. Über der bei den unbestrahlten Proben üblichen Korrosionsschicht aus  $\text{TiO}_2$  wurde eine aus Mg und O (möglicherweise MgO) und Si bestehende Schicht aufgebaut. Die Gesamtdicke der Korrosionsschicht betrug bei  $90^\circ\text{C}$  nach 150 Tagen ca. 200 nm und nahm nach 610 Tagen auf ca. 600 nm zu. Trotz Beizens der Proben war es nicht möglich, die Korrosionsschicht gänzlich zu entfernen, ohne das Ti-Metall anzugreifen.

Zur Berechnung der Korrosionsrate der bestrahlten Ti 99,8-Pd-Proben wurde angenommen, daß die Oxidschicht nur aus  $\text{TiO}_2$  besteht. Der durch die Vernachlässigung des Beitrags von MgO dabei entstehende Fehler ist wegen der geringen Dicke der Oxiddeckschicht und der sehr kleinen Unterschiede in der Dichte von  $\text{TiO}_2$  ( $4,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) und MgO ( $3,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) klein. Die so errechnete Korrosionsrate von Ti 99,8-Pd beträgt  $0,7 \mu\text{m/a}$  und ist damit gering. Die Versuchszeit hatte keinen Einfluß auf die Korrosionsrate (Abb. 7). Auch gegenüber Lochkorrosion bewies Ti 99,8-Pd nach bisher 610 Tagen unter Gamma-Bestrahlung eine hohe Resistenz (Schliffbild, Abb. 9). Über die hohe Korrosionsbeständigkeit einer weiteren Ti-Legierung, Tico-de 12, gegenüber Flächen- und lokaler Korrosion bis  $10^7 \text{ rad/h}$  wird auch von /23/ berichtet.

Bei Hastelloy C 4 und den beiden Stählen führte die Gamma-Bestrahlung zu einer starken Erhöhung ihrer Korrosionsgeschwindigkeit. Mit zunehmender Versuchszeit nahm die Korrosionsrate von Hastelloy C 4 zwar ab, sie lag jedoch nach der bisherigen maximalen Prüfzeit von ca. 610 Tagen mit  $2,3 \mu\text{m/a}$  noch um das 100-fache höher als ohne Bestrahlung. Die Erhöhung der Korrosionsrate der Stähle unter Bestrahlung betrug etwa das 10-fache. Eine belastbare Aussage über den Einfluß der Versuchszeit auf die Korrosion der Stähle unter Bestrahlung kann wegen der bisher kleinen Anzahl der untersuchten Proben und der starken Streuung der Meßwerte von Probe zu Probe noch nicht gemacht werden.

Die aus den Massenverlusten errechneten Korrosionsraten (Abb. 7 und 8) für Hastelloy C 4 und die Stähle sind als Mittelwerte anzusehen, da bei diesen Werkstoffen starke lokale Korrosion (Hastelloy C 4) oder ungleichmäßige, muldenartige Flächenkorrosion (Stähle) auftrat. Bei Hastelloy C 4 traten starker Lochfraß (Schliffbild, Abb. 10) und Spaltkorrosion auf. Bei den Baustählen wurde nach kurzen Prüfzeiten ein lochfraßartiger Korrosionsangriff festgestellt, der nach längeren Prüfzeiten (ca. 240 Tage) in eine ungleichmäßige, muldenartige Flächenkorrosion überging (Schliffbilder Abb. 11 und 12). Die Ergebnisse der Prüfung der Werkstoffe auf lokale Korrosion nach den beiden letzten Probenentnahmen sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Zu erwähnen ist, daß die lokalen Korrosionsangriffe an Hastelloy C 4 erst nach langen Versuchszeiten ( $> 130$  Tage) aufgetreten sind, was auf eine lange Inkubationszeit für die Bildung von Loch- und Spaltkorrosion hinweist.

Die Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit der Baustähle und des Hastelloy C 4 bei den oxidierenden Bedingungen der Gamma-Bestrahlung deutet nach Literaturangaben von /10/ darauf hin, daß die dabei entstehenden starken Oxidanten (z.B.  $H_2O_2$ ,  $HO_2$ ) als kathodische Depolarisatoren wirken. Dadurch bietet sich die Möglichkeit zum Ablaufen neuer kathodischer Reaktionen, was wiederum eine Beschleunigung des anodischen Prozesses zur Folge hat. Eine Beschleunigung der Korrosion von Baustählen unter Gamma-Bestrahlung wurde auch in den Untersuchungen von /1/ festgestellt. In dieser Arbeit wird auch über die Empfindlichkeit von Nickelbasislegierungen, wie Hastelloy C 276 gegenüber Loch- und Spaltkorrosion in Salzlösungen mit 600 ppm  $O_2$  berichtet.

Die Untersuchungsergebnisse unter Bestrahlung zeigen, daß eine Gamma-Dosisleistung von  $10^5$  rad/h, wie sie an der Oberfläche eines dünnwandigen HAW-Behälters (Wandstärke ca. 5 mm) zu erwarten ist, einen starken Einfluß auf die Korrosion von Hastelloy C 4 und unlegierten Stählen hat. Legt man HAW-Endlagerbehälter zum mechanischen Schutz gegen den Gebirgsdruck (30 - 40 MPa) dickwandig (ca. 70 mm /24/) aus, wird die Oberflächendosisleistung und damit das Ausmaß der Beeinflussung der Korrosion durch Strahlung stark reduziert. Untersuchungen zur Ermittlung der Korro-

sionsrate der Stähle bei niedrigeren Dosisleistungen ( $10^2 - 10^4$  rad/h) sind im Gange.

#### 4. Schlußfolgerungen

- Als korrosionsbeständigster Werkstoff hat sich bisher die Legierung Ti 99,8-Pd erwiesen. Nach den bisherigen Untersuchungsergebnissen ist beim Angriff von Salzlösungen auch in Gegenwart einer Gamma-Strahlung von  $10^5$  rad/h eine Flächenkorrosion von  $< 1 \mu\text{m/a}$  zu erwarten. Nach den bisherigen Tests von ca. 3 Jahren gibt es keine Hinweise, daß Behälter aus Ti 99,8-Pd infolge Loch-, Spalt- oder Spannungsrißkorrosion zerstört werden könnten.
- Die Verwendung von Hastelloy C 4 als Behältermaterial wird wegen seiner Lochfraßanfälligkeit unter Gamma-Bestrahlung sowie Spaltkorrosionsempfindlichkeit mit und ohne Gamma-Bestrahlung eingeschränkt. Behälter aus diesem Werkstoff können nur dann als wirksame Langzeit-Barriere für das HAW-Produkt dienen, wenn sie gegen die Gamma-Strahlung durch entsprechende Abschirmung ausreichend geschützt werden. Darüber hinaus ist bei der Konstruktion und beim Endlagerkonzept der Behälter auf die Spaltkorrosion zu achten. Untersuchungen zur Ermittlung der zulässigen Strahlen-Dosisleistung sind im Gange.
- Bei den unlegierten Stählen, Feinkornbaustahl und Stahlguß ist unter den Prüfbedingungen weder Spannungsrißkorrosion noch Spalt- und Lochkorrosion im Sinne eines Aktiv-Passiv-Korrosionselements zu erwarten, so daß ihre Korrosionsrate kalkulierbar ist. Die Korrosionsraten bis  $170^\circ\text{C}$  (ca.  $100 \mu\text{m/a}$ ) führen zu akzeptablen Korrosionszuschlägen, wenn man von dickwandigen Behältern (Wandstärke ca. 70 mm /24/) zum mechanischen Schutz gegen den Gebirgsdruck (30 - 40 MPa) ausgeht. Allerdings müssen die Stähle gegen die Gamma-Strahlung ausreichend geschützt werden. Untersuchungen zur Ermittlung der notwendigen Wandstärke, bei der durch Absorption der Gamma-Strahlung im Behältermaterial die Radiolyse von Salzlösungen auf ausreichend niedrige Werte reduziert wird, sind im Gange. Für eine Langzeit-Barrierefunktion der

Behälter bei 200°C (Korrosionsrate: 500 - 600 µm/a) sind sehr dickwandige Konstruktionen erforderlich, was letztlich zu einem selbstabschirmenden Konzept führt.

Zum endgültigen Nachweis der Eignung der o.g. Werkstoffe sind weitere detaillierte Untersuchungen notwendig. Sie betreffen hauptsächlich die Klärung der Fragen der Werkstoffversprödung (Ti 99,8-Pd, unlegierte Stähle) in Gegenwart von H<sub>2</sub> und Zugspannungen sowie ihrer Beständigkeit gegenüber Salzverunreinigungen (z.B. J<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>) und Spannungsrißkorrosion bei langsamen, dynamischen Spannungen (constant slow strain test). Ferner sind für Langzeit-Prognosen zum Korrosionsverhalten der Werkstoffe die Korrosionsmechanismen detaillierter zu untersuchen.

Aufgrund der vorliegenden Korrosionsergebnisse und unter Berücksichtigung von Aspekten hinsichtlich einfacher, reproduzierbarer Herstellbarkeit von Behältern, der Qualitätssicherung und der Kosten wurden als Werkstoff für die Realisierung von langzeitbeständigen HAW-Behältern unlegierte Stähle ausgewählt. Zur Ermittlung eines Referenzstahls werden zur Zeit detaillierte vergleichende Korrosionsuntersuchungen an verschiedenen Stählen durchgeführt.

5. Literatur

- /1/ J.W. Braithwaite, M.A. Molecke  
"Nuclear Waste Canister Corrosion Studies Pertinent to Geologic Isolation"  
Nucl. Chem. Waste Management, 1, I, 37 (1980)
- /2/ E. Smailos, W. Stichel, R. Köster  
"Korrosionsuntersuchungen und mechanische Prüfungen an metallischen Werkstoffen zur Auslegung von Behältern für verglaste hochradioaktive Abfälle als Barriere im Endlager"  
KfK 3230 (1981)
- /3/ E. Smailos, B. Kienzler, R. Köster  
"HAW-Behälter als Barriere im Endlager"  
"Proceedings of the International Seminar on Chemistry and Process Engineering of High Level Liquid Waste Solidification"  
R. Odoy, E. Merz (ed.), Jül-Conf-42, Vol. 2,  
pp. 926 - 953 (1981)
- /4/ F. Canadillas, E. Smailos, R. Köster  
"Korrosionsuntersuchungen zur Eignung eines Baustahls für die Auslegung von Behältern zur Endlagerung hochradioaktiver Abfallprodukte"  
KfK 3549 (1983)
- /5/ E. Smailos, R. Köster, W. Schwarzkopf  
"Korrosionsuntersuchungen an Verpackungsmaterialien für hochaktive Abfälle"  
European Appl. Res. Rept. - Nucl. Sci. Technology, Vol. 5, No. 2,  
pp. 175 - 222 (1983)

- /6/ R. Köster  
"Near-Field Phenomena in Geological Repositories for Radioactive Wastes"  
"Proceedings of an International Conference in Seattle, 16-20 May 1983, Radioactive Waste Management, Vol. 4, pp. 303-315 (1984)
- /7/ G.H. Jenks  
"Radiolysis and Hydrolysis in Salt-Mine Brines"  
ORNL/TM-3717 (1972)
- /8/ G.H. Jenks  
"Review of Information on the Radiation Chemistry of Materials Around Waste Canisters in Salt and Assessment of the Need for Additional Experimental Information"  
ORNL-5607 (1980)
- /9/ R.S. Glass  
"Effect of Radiation on the Chemical Environment Surrounding Waste Canisters in Proposed Repository Sites and Possible Effects on the Corrosion Process"  
SAND 81 - 1677 (1981)
- /10/ A.V. Bjalobzeskij  
"Korrosion durch radioaktive Strahlung"  
in K. Schwabe (ed.), Akademie Verlag, Berlin (1971) S. 82 ff
- /11/ O. Hug  
"Medizinische Strahlenkunde"  
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1974), S. 11
- /12/ ASTM G 1 - 72  
"Recommended Practice for Preparing, Cleaning and Evaluation of Corrosion Test Specimens"  
Annual Book of ASTM Standards (1974), Part 10, p. 489

- /13/ M.A. Molecke, James A. Ruppen, Ronald B. Diegle  
"Materials for High-Level Waste Canister/Overpacks in Salt Formations"  
Nuclear Technology, Vol. 63, pp 476 - 506 (1983)
- /14/ R.E. Schmitt  
Kernforschungszentrum Karlsruhe, unveröffentlichte Ergebnisse (1984)
- /15/ G. Pfennig, H. Moers, H. Klewe-Nebenius, G. Kirch, H.J. Ache  
"Surface Analytical Investigation of Corroded Ti-Pd Proposed as Container Material for the Disposal of High Level Wastes"  
Poster presented at intern. Conf. on Nuclear and Radiochemistry, Lindau, Federal Republic of Germany, 8-12 October 1984
- /16/ K.E. Heusler, R. Gassen  
Technische Universität Clausthal, unveröffentlichte Ergebnisse (1984)
- /17/ Herbert H. Uhlig  
"Korrosion und Korrosionsschutz"  
Akademie-Verlag, Berlin (1970), S. 84 ff
- /18/ R.E. Schmitt, F. Canadillas, R. Köster  
"Elektrochemische Untersuchung des Korrosionsverhaltens von Feinkornbaustahl 1.0566 und Weicheisen in chloridhaltigen, wäßrigen Lösungen"  
KfK 3729 (Mai 1984)
- /19/ Donald W. Shannon  
"Corrosion of Iron-Base Alloys Versus Alternate Materials in Geothermal Brines"  
PNL-2456 (1977)

- /20/ J.W. Braithwaite, M.A. Molecke  
"High Level Waste Canister Corrosion Studies Pertinent to  
Geologic Isolation"  
SAND 78-2111 (December 1978)
- /21/ K.E. Heusler, L. Gaiser  
"Reaktions- und Aktivierungsvolumina der Wasserstoffelektroden"  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 1059 (1969)
- /22/ K.E. Heusler  
"Die Druckabhängigkeit der elektrochemischen Auflösung von Eisen  
in Schwefelsäure"  
Z. Phys. Chem. N.F., 74, 59 (1971)
- /23/ M.A. Molecke, D.W. Schaefer, R.S. Glass, J.A. Ruppen  
"Sandia HLW Canister/Overpack Studies Applicable for a Salt  
Repository"  
SAND 81 - 1585, October 1981, Advances in Science and Technology  
of the Management of High-Level Nuclear Waste, Vol. 1,  
Battelle Press (1983)
- /24/ G.P. Marsh, G. Pinard-Legry, E. Smailos, F. Casteels, K. Vu Quang,  
J. Cripps, B. Haijtkink  
"HLW Container Corrosion and Design"  
Paper presented at the Second European Community Conference on  
Radioactive Waste Management and Disposal, Luxembourg, 22-26 April  
1985

Tabelle 1: Einfluß des Verhältnisses Probenoberfläche/Mediumvolumen (S/V) auf die Korrosion der untersuchten Werkstoffe in Q-Lösung bei 90°C ohne Gamma-Bestrahlung

Werkstoff	S/V (cm <sup>-1</sup> )	Versuchs- zeit (d)	integraler Massenverlust (g·m <sup>-2</sup> )	integrale Korrosionsrate <sup>1)</sup> (µm·a <sup>-1</sup> )	maximale Lochtiefe (µm)
Ti 99,8-Pd	1/5	129	0,55 ± 0,07	0,34 ± 0,12	-
	1/30	129	0,34 ± 0,07	0,21 ± 0,12	-
Hastelloy C4	1/5	115	0,05 ± 0,03	0,02 ± 0,02	-
	1/30	129	0,08 ± 0,07	0,03 ± 0,02	-
Feinkorn- baustahl	1/5	75	110,8	69	40
		148	175,2	55,3	30
		210	211,7	47,1	-
	1/30	75	346,2	207,4	80
		161	491,9	142,8	-
		225	690,8	143,5	-
	1/60	75	355,9	221,8	-
		153	582,9	177,9	-
		214	808,5	176,0	-

1) berechnet aus dem integralen Massenverlust und der jeweiligen Werkstoffdichte und auf 1 Jahr linear extrapoliert.

- = gleichmäßiger Flächenabtrag

Tabelle 2: Einfluß des Drucks des Korrosionsmediums auf die Korrosionsgeschwindigkeit der untersuchten Werkstoffe in Q-Lösung bei 200°C ohne Gamma-Bestrahlung

Werkstoff	Versuchszeit (d)	Druck (MPa)	integraler Massenverlust (g·m <sup>-2</sup> )	integrale Korrosionsrate <sup>2)</sup> (µm/a)
Ti 99,8-Pd	187	0,9	1,2 ± 0,07	0,51 ± 0,09
	183	13	0,46 ± 0,22 <sup>1)</sup>	0,30 ± 0,1
Hastelloy C4	187	0,9	1,69 ± 0,07	0,38 ± 0,04
	183	13	3,6 ± 0,22	0,8 ± 0,04
Feinkorn- baustahl	128	0,9	2436	889
	90	13	1905	990

1) Gewichtszunahme

2) gleichmäßige Flächenkorrosion; Berechnung der Korrosionsrate aus dem integralen Massenverlust und der jeweiligen Werkstoffdichte und auf 1 Jahr linear extrapoliert.

Tabelle 3: Lokalkorrosion an ebenen Werkstoffproben in Q-Lösung bei 90°C unter Gamma-Bestrahlung ( $10^5$  rad/h) nach den beiden letzten Probenentnahmen

Werkstoff	Versuchszeit (d)	Lochkorrosion maximale An- griffstiefe ( $\mu\text{m}$ )	Spaltkorrosion maximale An- griffstiefe ( $\mu\text{m}$ )
Ti 99,8-Pd	231	-	-
	609	-	-
Hastelloy C4	321	800	100
	606	1000	100
Feinkorn- baustahl	71	290	-
	244	1)	-
Stahlguß	86	1)	-
	231	1)	-

- = keine Lokalkorrosion

1) = keine Lokalkorrosion, jedoch ungleichmäßige, muldenartige Flächenkorrosion

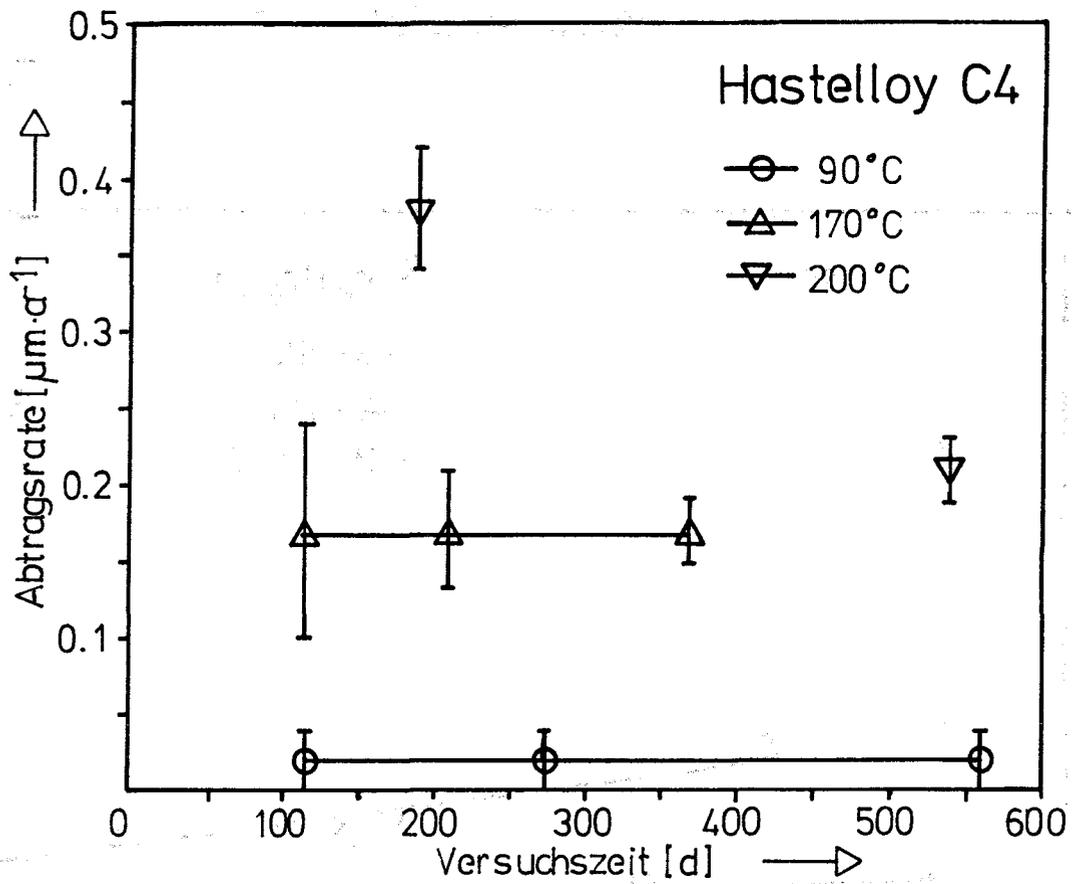
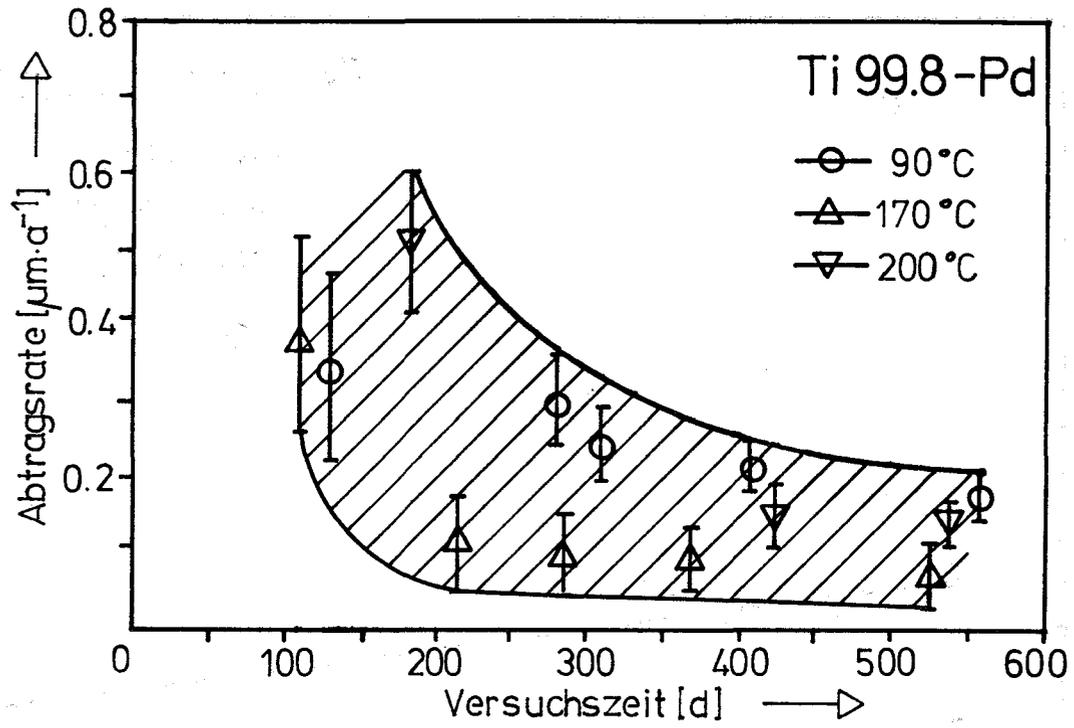


Abb. 1 Zeitlicher Verlauf der integralen Korrosionsraten von Ti 99.8-Pd und Hastelloy C 4 in Q-Lösung bei verschiedenen Temperaturen

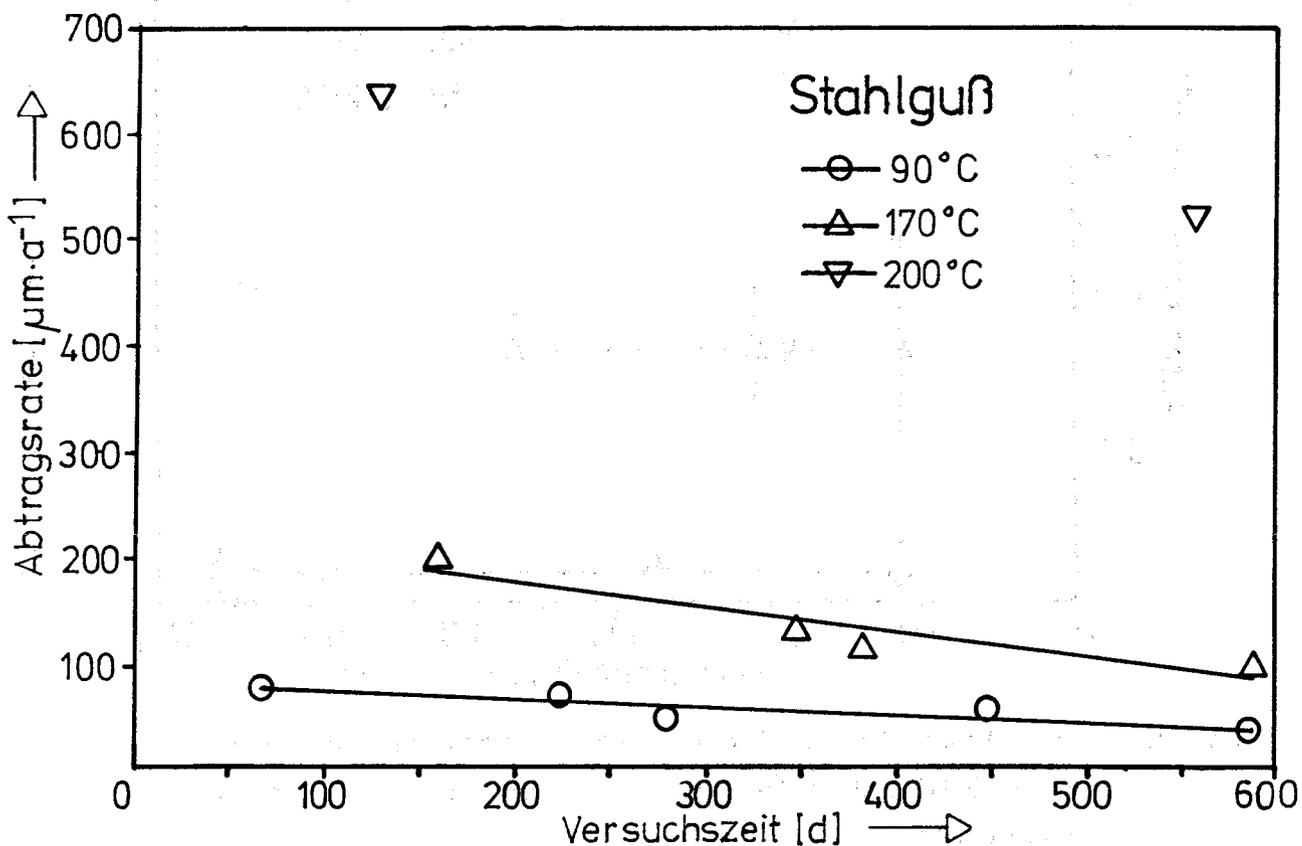
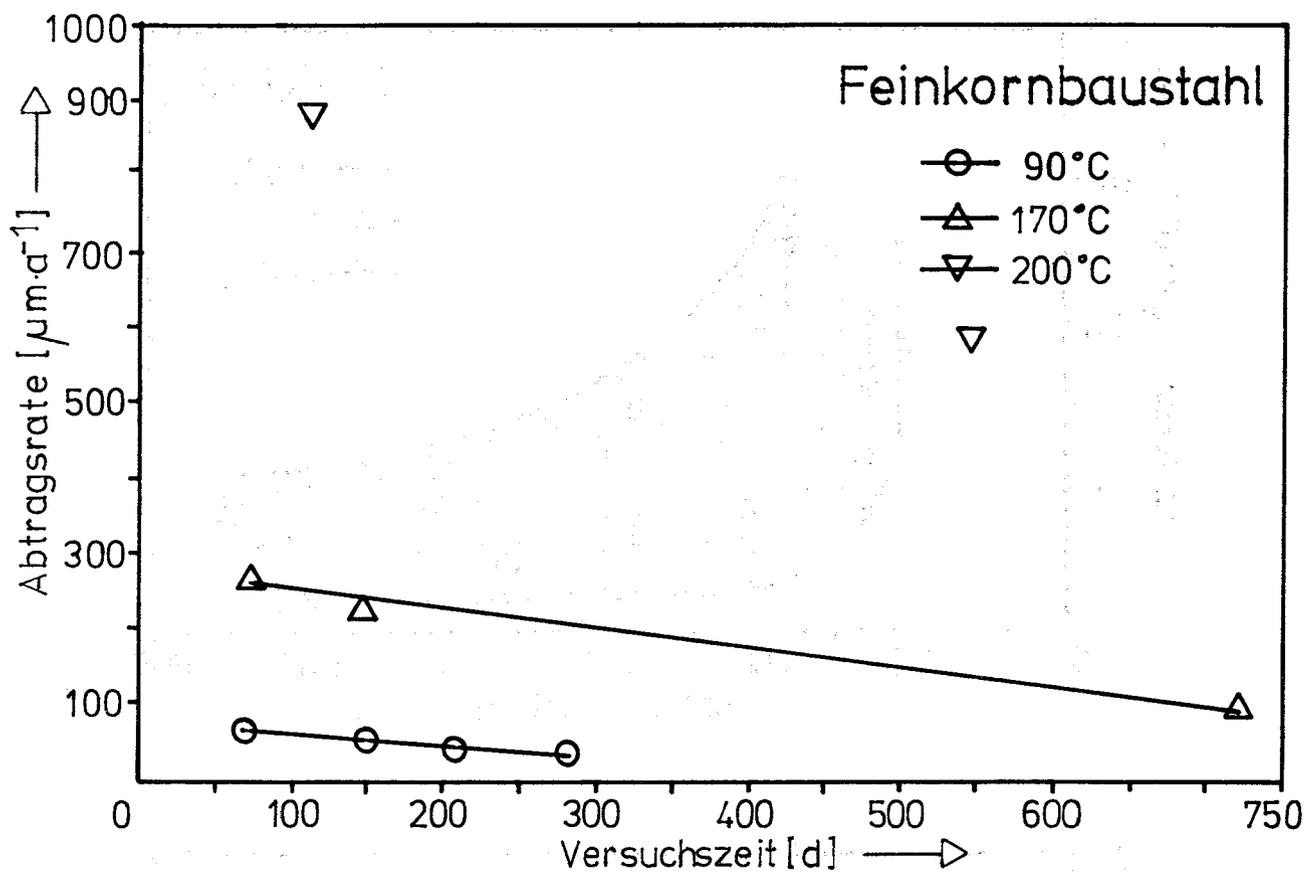
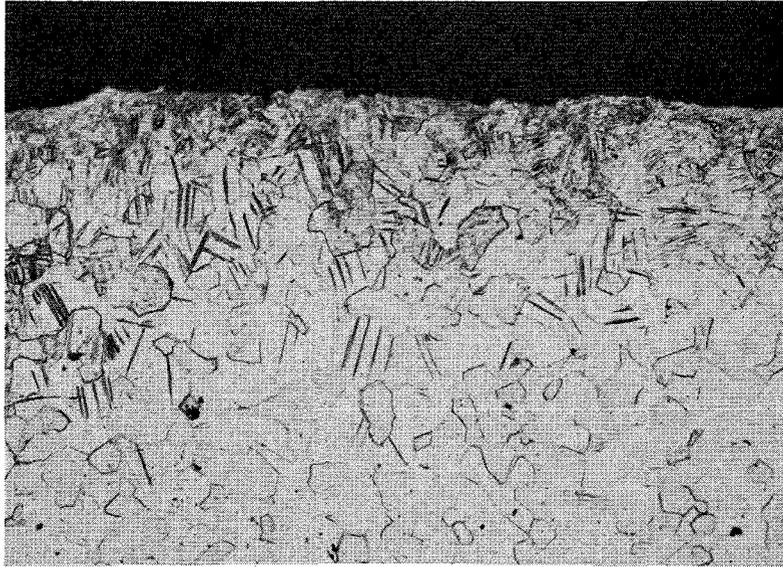
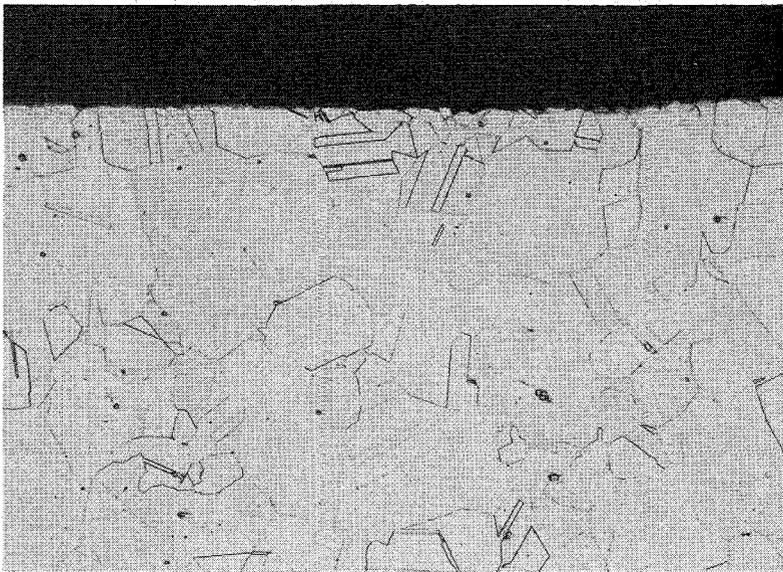


Abb. 2 Zeitlicher Verlauf der integralen Korrosionsraten von Feinkornbaustahl und Stahlguß in Q-Lösung bei verschiedenen Temperaturen



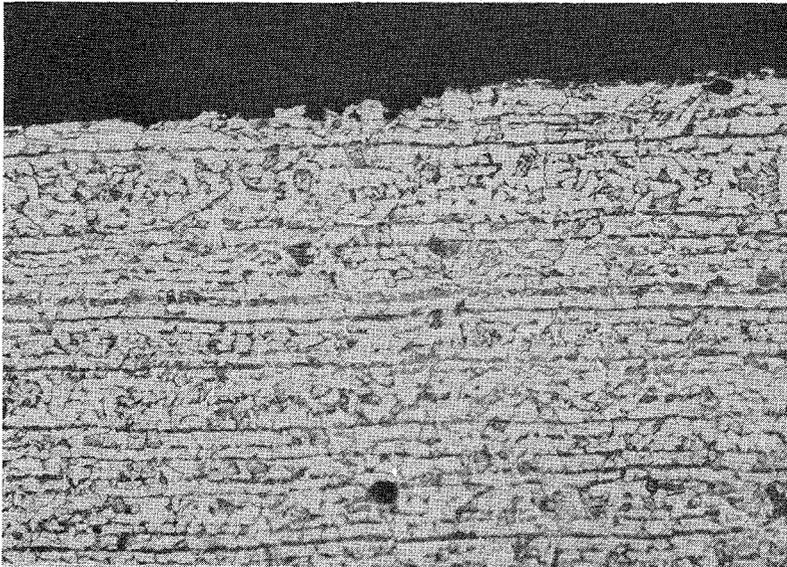
V = 200 : 1

Abb. 3 Querschliff von Ti 99.8-Pd nach 368 Tagen in Q-Lösung bei 170° C  
Befund: gleichmäßige Flächenkorrosion



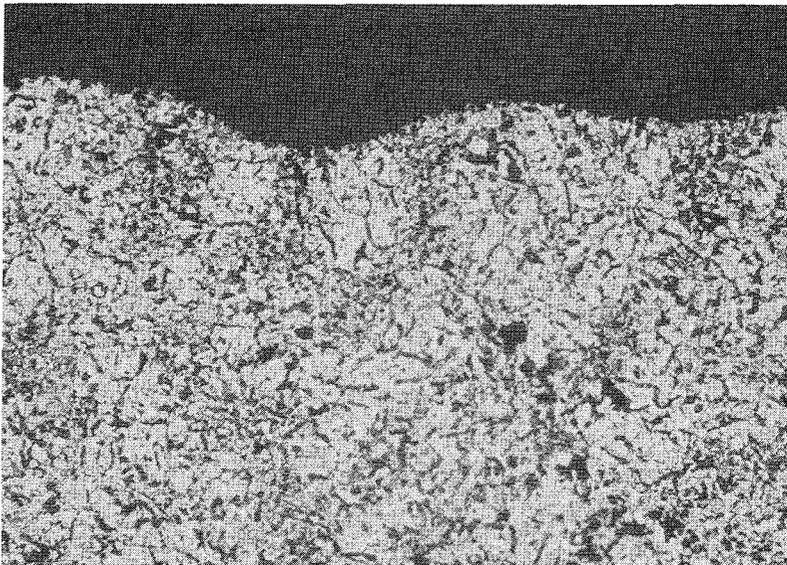
V = 200 : 1

Abb. 4 Querschliff von Hastelloy C 4 nach 368 Tagen in Q-Lösung bei 170° C  
Befund: gleichmäßige Flächenkorrosion



V = 200 : 1

Abb. 5 Querschliff von Feinkornbaustahl nach 720 Tagen in Q-Lösung bei 170° C  
Befund: gleichmäßige Flächenkorrosion



V = 50 : 1

Abb. 6 Querschliff von Stahlguß nach 590 Tagen in Q-Lösung bei 170° C  
Befund: ungleichmäßige Flächenkorrosion

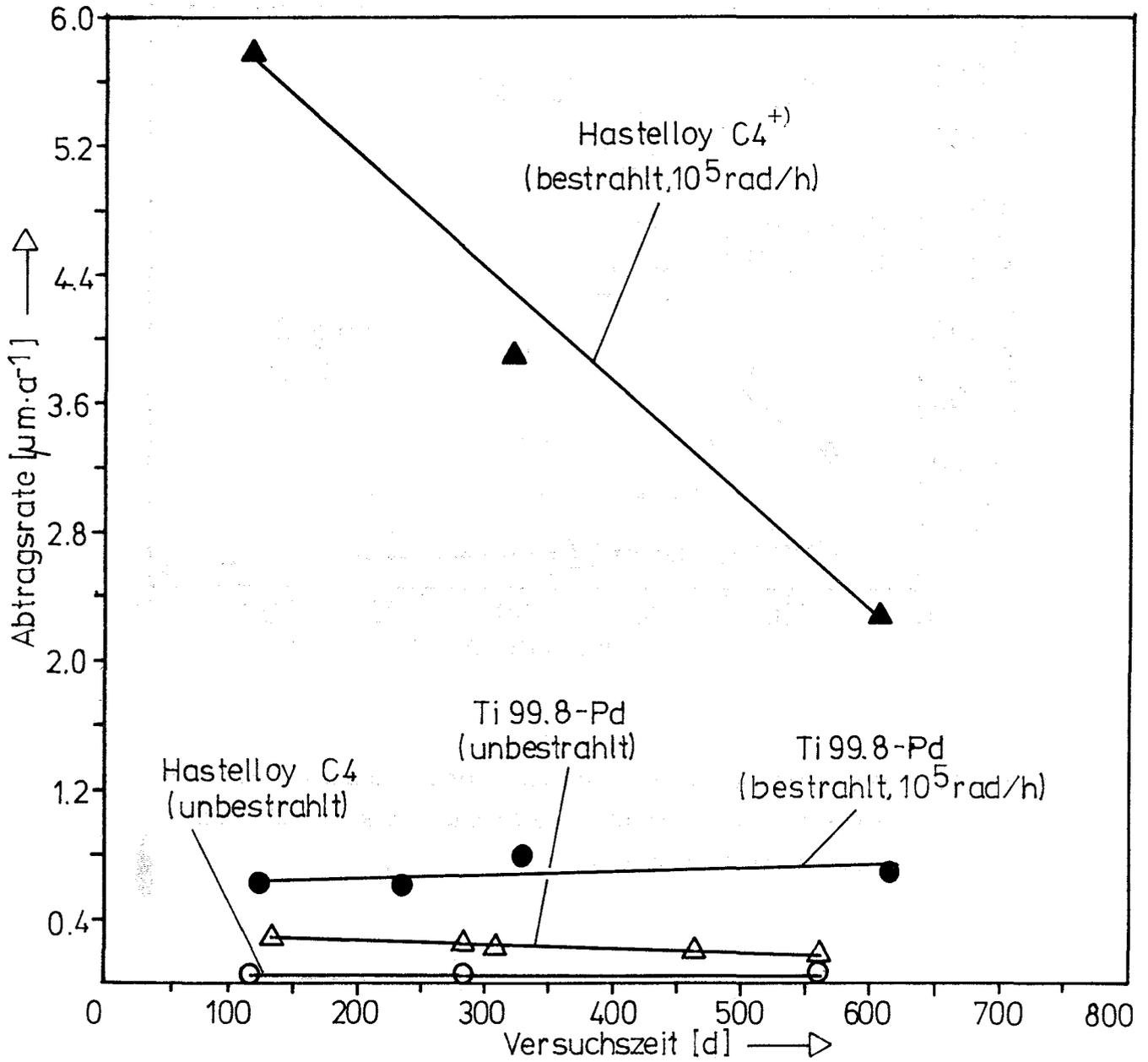


Abb. 7 Vergleich der integralen Korrosionsraten von Ti 99.8-Pd und Hastelloy C 4 in Q-Lösung bei  $90^\circ\text{C}$  mit und ohne Gamma-Bestrahlung

+) zusätzlich Loch- und Spaltkorrosion

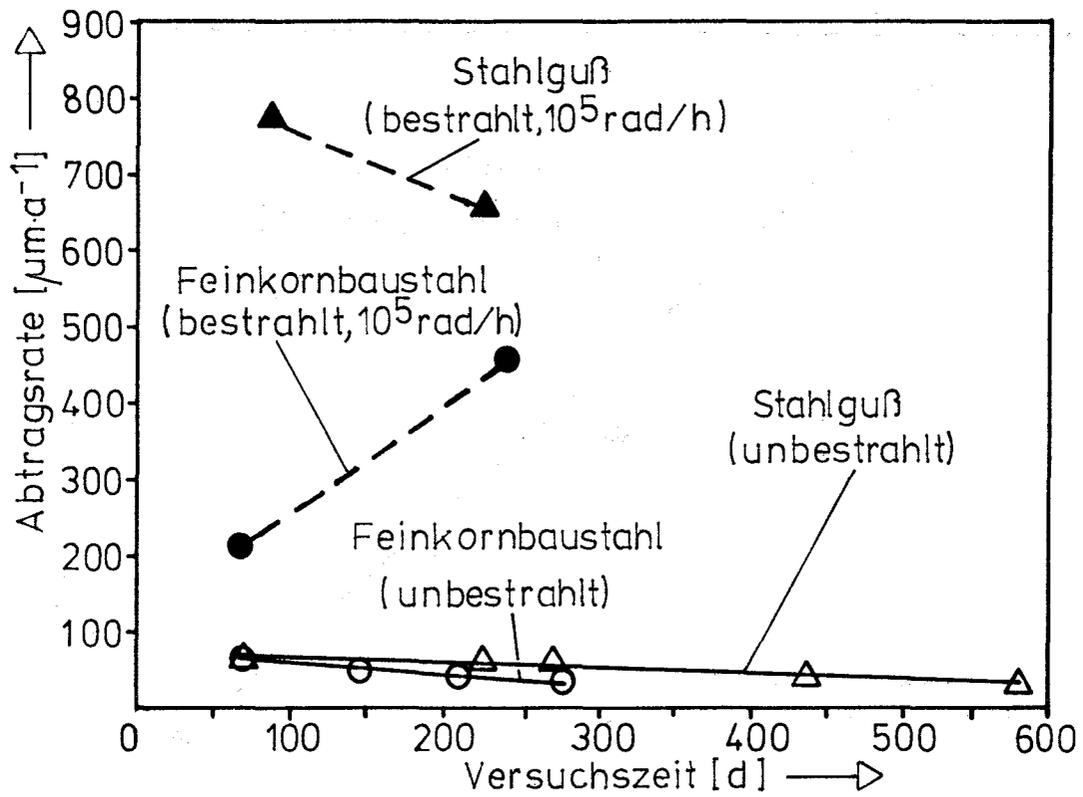
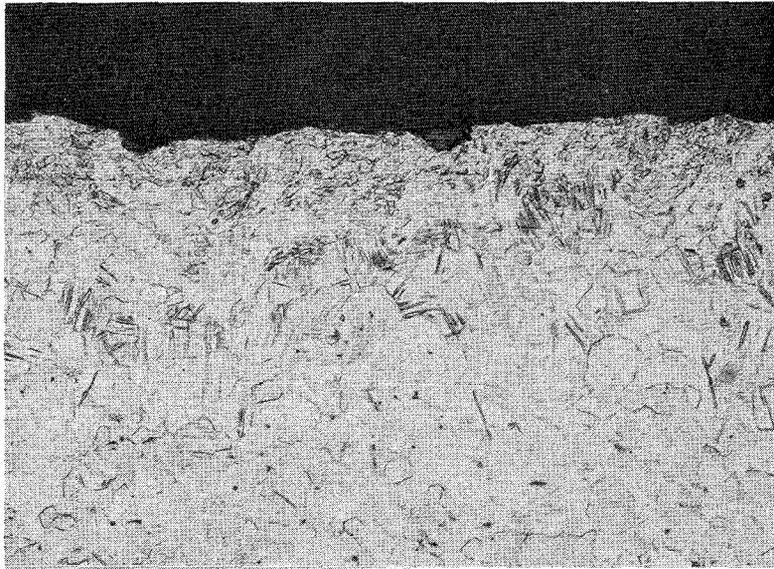
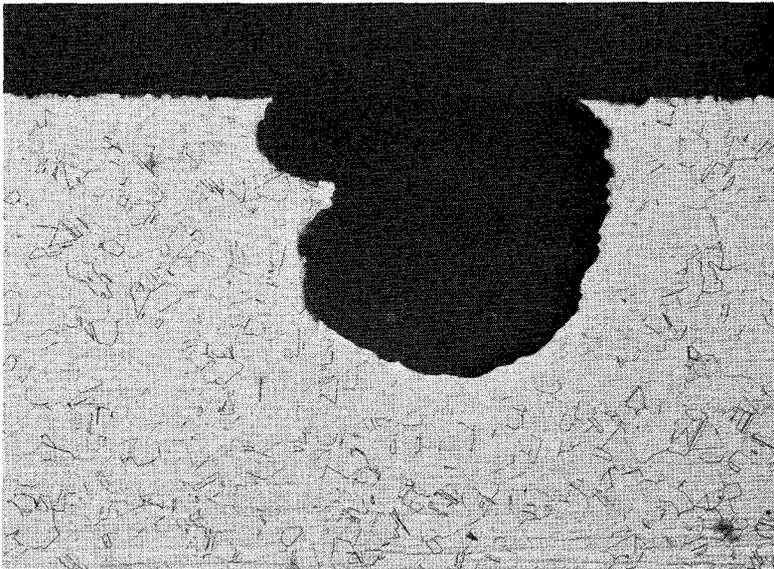


Abb. 8 Vergleich der integralen Korrosionsraten von Feinkornbaustahl und Stahlguß in Q-Lösung bei  $90^\circ \text{C}$  mit und ohne Gamma-Bestrahlung



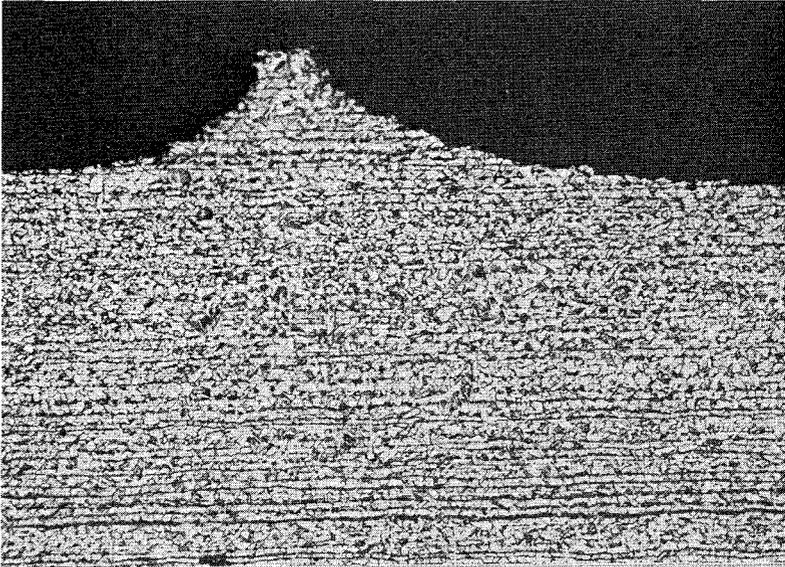
V = 200 : 1

Abb. 9 Querschliff von Ti 99.8-Pd nach 606 Tagen in Q-Lösung bei 90° C und Gamma-Bestrahlung ( $10^5$  rad/h)  
Befund: gleichmäßige Flächenkorrosion



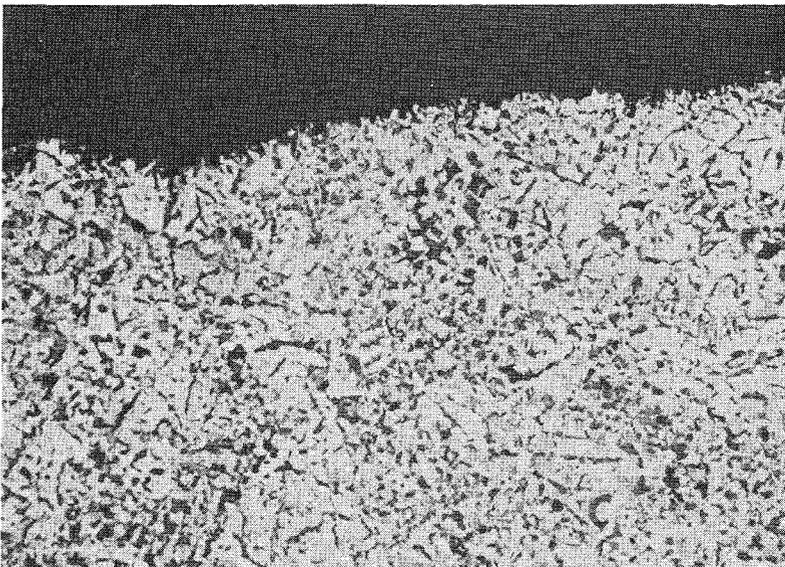
V = 50 : 1

Abb. 10 Querschliff von Hastelloy C 4 mit Lochkorrosion nach 606 Tagen in Q-Lösung bei 90° C und Gamma-Bestrahlung ( $10^5$  rad/h)



V = 100 : 1

Abb. 11 Querschliff von Feinkornbaustahl nach 245 Tagen in Q-Lösung bei 90° C und Gamma-Bestrahlung ( $10^5$  rad/h)  
Befund: muldenartige Korrosion



V = 50 : 1

Abb. 12 Querschliff von Stahlguß nach 230 Tagen in Q-Lösung bei 90° C und Gamma-Bestrahlung ( $10^5$  rad/h)  
Befund: muldenartige Korrosion