

## 6. Korrosionsuntersuchungen an Zirkonium und Zircaloy-4

### 6.1. Korrosion beim Freien Korrosionspotential

Entsprechend der Zielsetzung wurde das Korrosionsverhalten der Werkstoffe Zirkonium und Zircaloy-4 in den Systemen gesättigte NaCl-Lösung, Q-Lauge und Bentonit Porenwasser bei 25°C, 55°C und 80°C beim Freien Korrosionspotential untersucht.

Vor Versuchsbeginn wurden die aktivierten Elektroden zur Entfernung bereits vorhandener oxidischer Deckschichten mit Ätzlösung (Zusammensetzung siehe Punkt 4.3.1.1.1.) behandelt und anschließend dem Korrosionsmedium ausgesetzt. Die Versuchszeit betrug zwischen 10 und 14 Tagen. Über diesen Zeitraum wurde kontinuierlich der Massenverlust  $\Delta m$   $\gamma$ -spektroskopisch bestimmt. Parallel zu den radiochemischen Messungen wurden Potential-Zeit-Kurven aufgenommen.

Alle im folgenden angegebenen Potentiale wurden in Anwesenheit von Luftsauerstoff gemessen und auf die Standardwasserstoffelektrode bezogen.

#### 6.1.1. Zeitliche Einstellung des Korrosionspotentials

In der Abbildung 39 sind am Beispiel der gesättigter NaCl-Lösung bei 25°C die typischen Verläufe der zeitlichen Einstellung der Korrosionspotentiale für die zwei Werkstoffe Zirkonium und Zircaloy-4 dargestellt. Das im folgenden beschriebene Verhalten ist exemplarisch für alle während der Korrosionsuntersuchungen aufgenommenen Potential-Zeit-Kurven. Zwar differieren die sich einstellenden Freien Korrosionspotentiale in Abhängigkeit von der Elektrolytlösung, aber der prinzipielle Verlauf bleibt identisch. Die gemessenen Freien Korrosionspotentiale sind in der Tabelle 15 zusammengefasst.

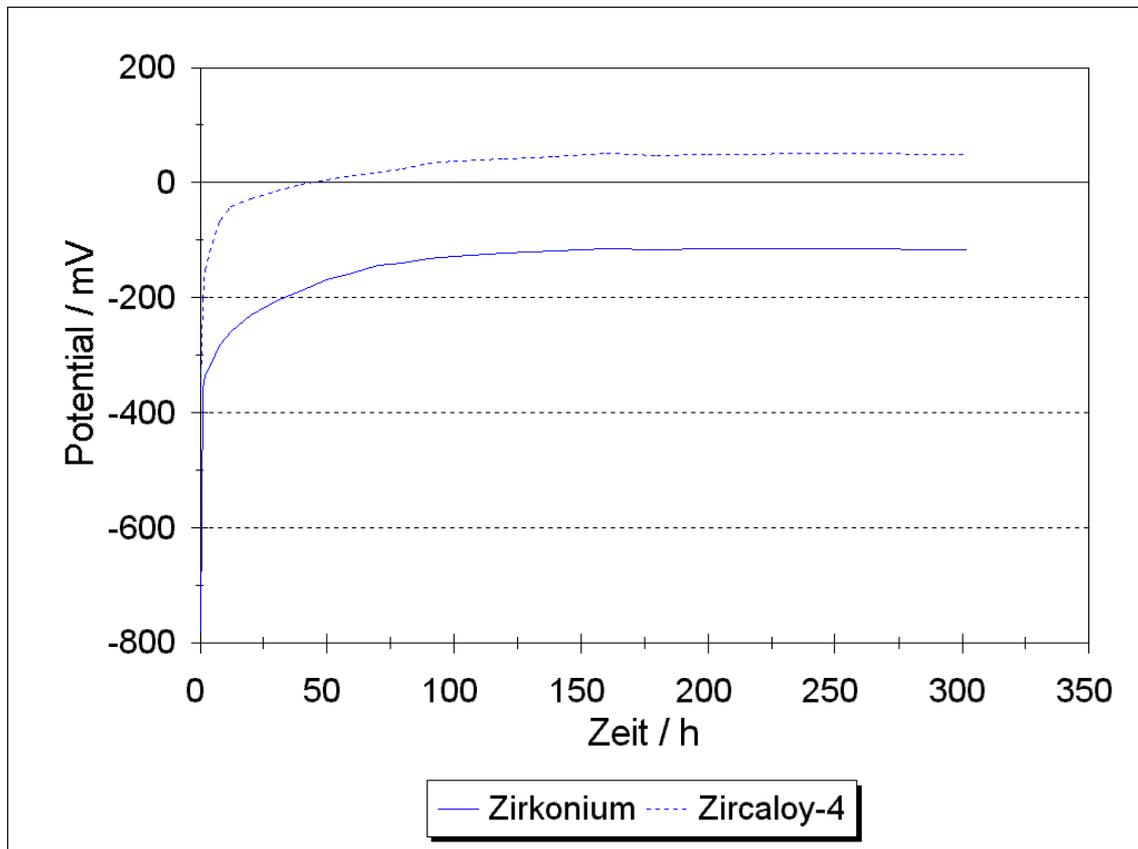
	Zirkonium			Zircaloy-4		
	25°C	55°C	80°C	25°C	55°C	80°C
ges. NaCl-Lösung	- 115 mV	- 133 mV	- 520 mV	45 mV	12 mV	- 180 mV
Q-Lauge	- 30 mV	- 10 mV	95 mV	100 mV	355 mV	500 mV
Bentonit Porenwasser	- 90 mV	- 105 mV	- 450 mV	125 mV	60 mV	- 50 mV

**Tabelle 15:** Freie Korrosionspotentiale in verschiedenen Elektrolytlösungen

Beim Zirkonium steigt in der Anfangsphase das Potential schnell von Werten um - 786 mV (Aktivbereich) auf Werte um den Nullpunkt (Passivbereich). Nach ca. 100 Stunden wird ein

konstantes Potential von etwa  $-115 \text{ mV}$  (das Freie Korrosionspotential) erreicht, welches über einen langen Zeitraum konstant bleibt.

Das Potential des Zircaloy-4 zeigt einen ähnlichen zeitlichen Verlauf wie das Zirkonium (Abbildung 39). Das Anfangspotential sowie das sich einstellende Freie Korrosionspotential liegt aber aufgrund der Legierungseinflüsse in anderen Größenordnungen, der Verlauf ist mit dem des Zirkoniums jedoch identisch.



**Abbildung 39:** Zeitlicher Verlauf des Freien Korrosionspotentials von Zirkonium und Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung bei  $25^\circ\text{C}$

### 6.1.2. Korrosionsuntersuchungen

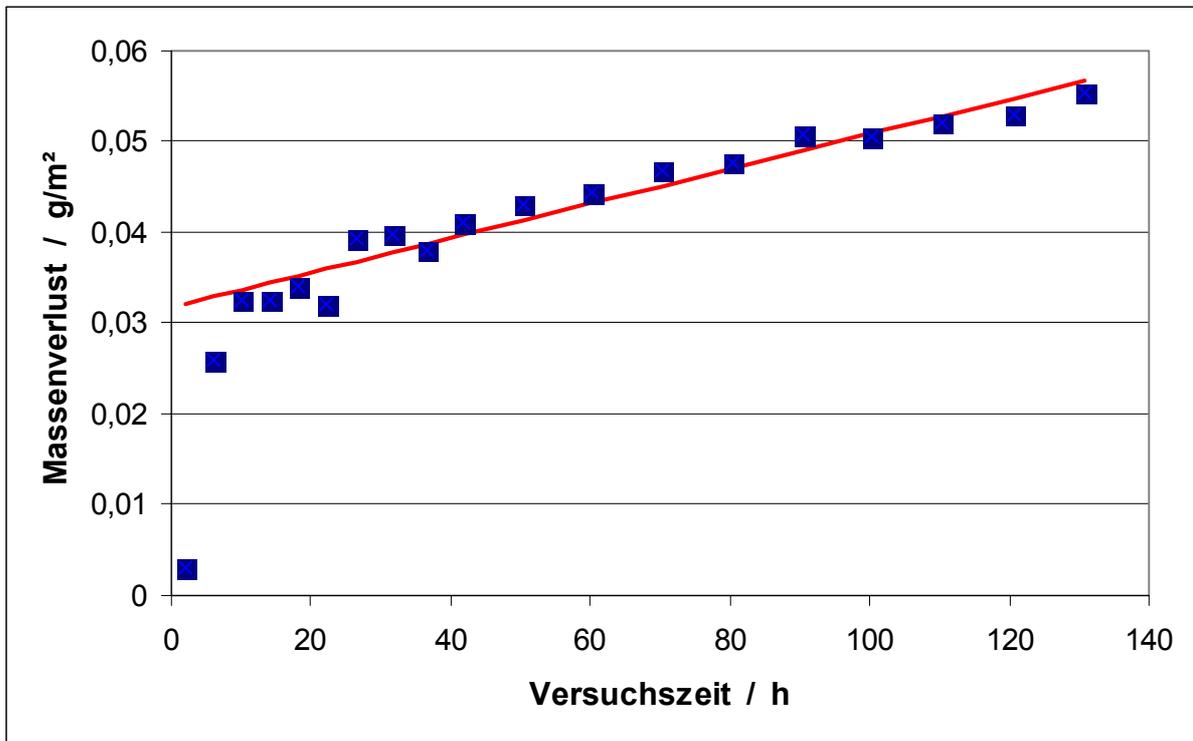
In der Tabelle 16 sind die linearen Abtragsraten der beiden Werkstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengestellt.

Beide Werkstoffe erweisen sich in den untersuchten Elektrolytsystemen gesättigte NaCl-Lösung, Q-Lauge und Bentonit Porenwasser als bedingt korrosionsbeständige Materialien. Bei den gemessenen Korrosionsraten, die kleiner als  $0,1 \mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$  sind, ist der statistische Meßfehler verhältnismäßig groß (zwischen 35 und 100 %), da man sich bereits unmittelbar unterhalb der Nachweisgrenze der RIM befindet. Der Temperatureinfluß läßt sich erst bei  $80^\circ\text{C}$  erkennen, wobei er beim Zirkonium wesentlich ausgeprägter ist als beim Zircaloy-4.

Werkstoff	Temperatur	Abtragsraten in ges. NaCl-Lösung	Abtragsraten in Q-Lauge	Abtragsraten in Bentonit Porenwasser
	°C	$\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$	$\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$	$\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$
Zirkonium	25	$0,33 \pm 0,05$	$0,22 \pm 0,12$	$0,25 \pm 0,09$
	55	$0,17 \pm 0,05$	$0,20 \pm 0,12$	$0,10 \pm 0,05$
	80	$1,44 \pm 0,37$	$8,02 \pm 0,27$	$280 \pm 7$
Zircaloy-4	25	$0,11 \pm 0,05$	$0,05 \pm 0,05$	$0,05 \pm 0,05$
	55	$0,25 \pm 0,05$	$0,05 \pm 0,05$	$0,17 \pm 0,05$
	80	$0,55 \pm 0,05$	$0,59 \pm 0,05$	$0,25 \pm 0,05$

**Tabelle 16:** Abtragsraten des Zirkoniums und des Zircaloy-4 in verschiedenen Elektrolytlösungen und bei verschiedenen Temperaturen

Trägt man den Massenverlust gegen die Zeit auf, beobachtet man einen starken Anstieg innerhalb der ersten Stunden. Dieser Effekt macht sich nur bei den ersten Meßwerten bemerkbar, da wegen der geringen Zählraten Meßzeiten von zwei bis fünf Stunden notwendig sind, um einen vertretbaren Meßfehler zu gewährleisten. In der Abbildung 40 ist der Massenverlust als Funktion der Zeit für das Zircaloy-4 in der gesättigten NaCl-Lösung bei 25°C dargestellt. Eingetragen wurde zusätzlich die Ausgleichsgerade, aus deren Anstieg sich die lineare Abtragsrate berechnet. Diese Gerade geht nicht durch den Nullpunkt. Man beobachtet in den ersten 12 Stunden einen größeren Massenverlust  $\Delta m$ , bevor anschließend der Massenverlust pro Zeiteinheit konstant bleibt. Aus diesem Ergebnissen kann geschlossen werden, daß in den ersten Stunden die schützende Deckschicht erst noch aufgebaut wird.



**Abbildung 40:**  $\gamma$ -spektroskopisch bestimmter Massenverlust an Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung bei 25°C, während der Einstellung des Freien Korrosionspotentials

## 6.2. Korrosion unter potentiostatischer Belastung

Ziel dieser Untersuchungen war es, durch das Anlegen eines äußeren Potentials Bedingungen zu simulieren, bei denen das Elektrodenpotential infolge der Anwesenheit von Redoxspezies in der Salzlösung (z. B. Eisenkorrosionsprodukte des Polluxbehälters) vom Freien Korrosionspotential im reinen Medium abweicht.

Analog zu den Messungen beim Freien Korrosionspotential wurde ebenso das Korrosionsverhalten der Legierung Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung, Q-Lauge und Bentonit Porenwasser bei 25°C, 55°C und 80°C untersucht.

Gemessen wurde im Potentialbereich von  $-1500$  mV bis  $+1500$  mV (bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode) bei Anwesenheit von Luftsauerstoff.

Für die Untersuchungen wurden die aktiven Elektroden zur Entfernung bereits vorhandener oxidischer Deckschichten mit der unter Punkt 4.3.1.1.1. beschriebenen Ätzlösung behandelt. Das entsprechende Potential wurde über einen Zeitraum von 20 Stunden (im Einzelfall bis zu 75 Stunden) angelegt und die Korrosion radiochemisch verfolgt. Parallel dazu wurden Strom-Zeit-Kurven aufgezeichnet.

### 6.2.1. Korrosion von Zircaloy-4

#### 6.2.1.1. Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung

In der Tabelle 17 sind die ermittelten linearen Abtragsraten bei 25°C, 55°C und 80°C zusammengefaßt. Bei allen drei Temperaturen zeigt sich, daß die Abtragsraten im positiven Bereich um mehrere Zehnerpotenzen höher sind als im negativen Bereich.

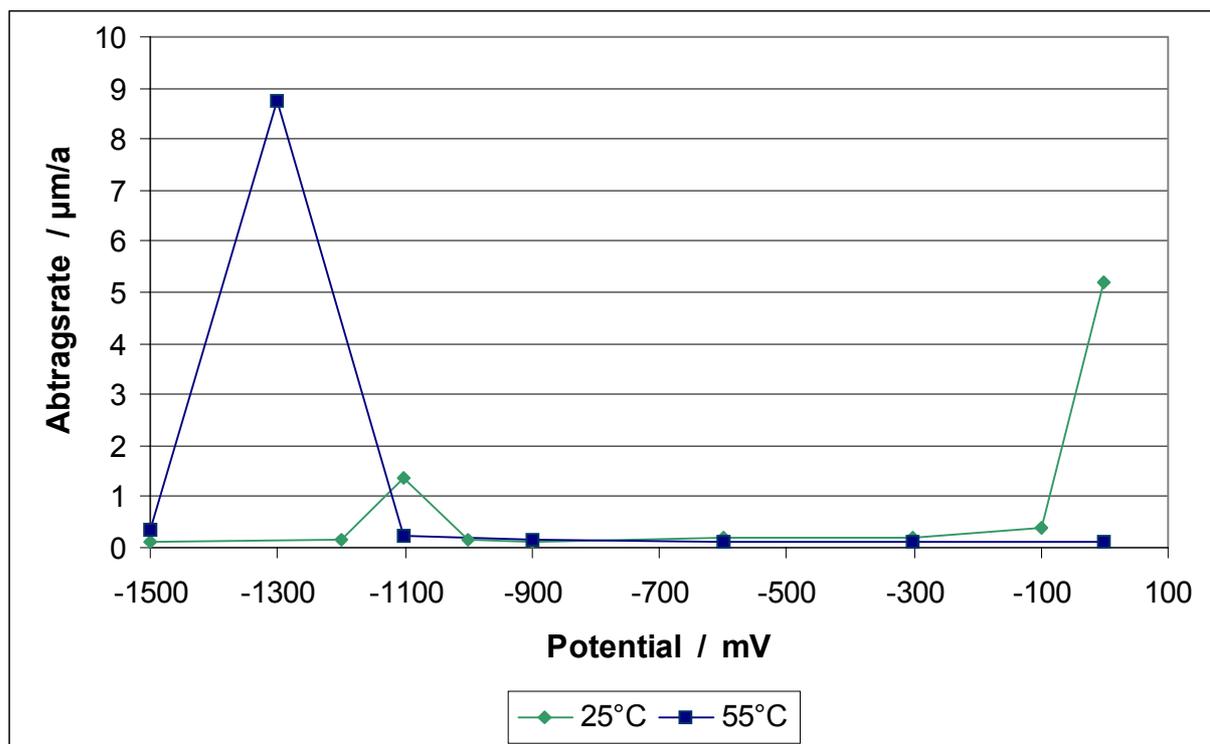
Während bei  $+600$  mV die Abtragsraten in der Größenordnung von  $10^3 - 10^5 \mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$  liegt, werden bei negativer Polarisierung Korrosionsraten gemessen, die kleiner als  $1 \mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$  sind. Im Temperaturbereich von 80°C werden selbst bei negativen Potentialen Korrosionsraten von mehreren  $1000 \mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$  beobachtet.

In der Abbildung 41 sind die Abtragsraten über dem Potential dargestellt, zur besseren Veranschaulichung sind nur die Temperaturbereiche 25°C und 55°C und die Potentialbereiche  $-1500$  bis  $+100$  mV dargestellt. Zu erkennen ist der Aktivbereich zwischen  $-1300$  und  $-1100$  mV, der Passivbereich zwischen  $-1000$  und  $0$  mV, ein ausgeprägter Temperatureinfluß sowie ein exponentieller Korrosionsanstieg im Bereich um  $0$  mV.

## Experimenteller Teil

Potential <hr/> mV	Abtragsrate		
	$\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$		
	25°C	55°C	80°C
900	117450 ± 25895		
600	74467 ± 8079	211906 ± 15756	4523 ± 140
300	17533 ± 1237	62393 ± 2369	3810 ± 65
150		1304 ± 427	
0	5,2 ± 0,3	0,10 ± 0,04	2413 ± 63
-100	0,41 ± 0,08		
-300	0,18 ± 0,04	0,10 ± 0,04	
-400			1148 ± 29
-600	0,19 ± 0,04	0,10 ± 0,04	
-800			1519 ± 27
-900	0,10 ± 0,04	0,14 ± 0,05	
-1000	0,15 ± 0,04		
-1100	1,4 ± 0,2	0,25 ± 0,06	
-1200	0,14 ± 0,06		3967 ± 142
-1300		8,7 ± 0,5	
-1500	0,10 ± 0,07	0,34 ± 0,15	1131 ± 19

**Tabelle 17:** Abtragsraten von Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung bei potentiostatischer Belastung



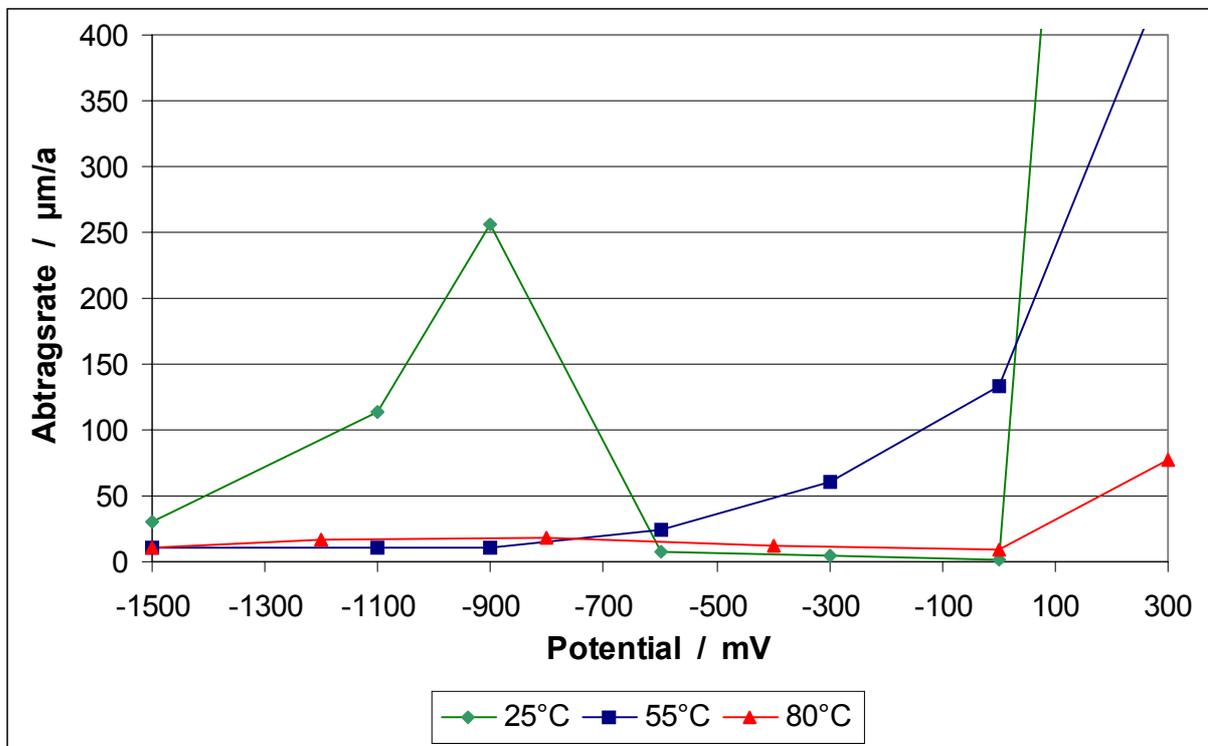
**Abbildung 41:** Lineare Abtragsrate des Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung im Potentialbereich von -1500 bis +100 mV

6.2.1.2. Zircaloy-4 in Q-Lauge

Vergleicht man das Korrosionsverhalten des Zircaloy-4 in Q-Lauge (Tabelle 18) mit dem der gesättigten NaCl-Lösung (Tabelle 17), so zeigt sich hier ein vollständig anderer Verlauf der Korrosion.

Potential mV	Abtragsrate $\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$		
	25°C	55°C	80°C
600	146377 ± 4895	12537 ± 3520	
300	1618 ± 550	450 ± 19	78 ± 25
0	2,3 ± 0,2	133 ± 9	9,6 ± 2,6
-300	4,9 ± 0,3	60 ± 1	
-400			11 ± 6
-600	8,2 ± 0,4	24 ± 1	
-800			17 ± 5
-900	256 ± 17	10 ± 1	
-1100	113 ± 3	10 ± 1	
-1200			16 ± 9
-1500	30 ± 3	10 ± 1	10 ± 4

**Tabelle 18:** Abtragsraten von Zircaloy-4 in Q-Lauge bei potentiostatischer Belastung

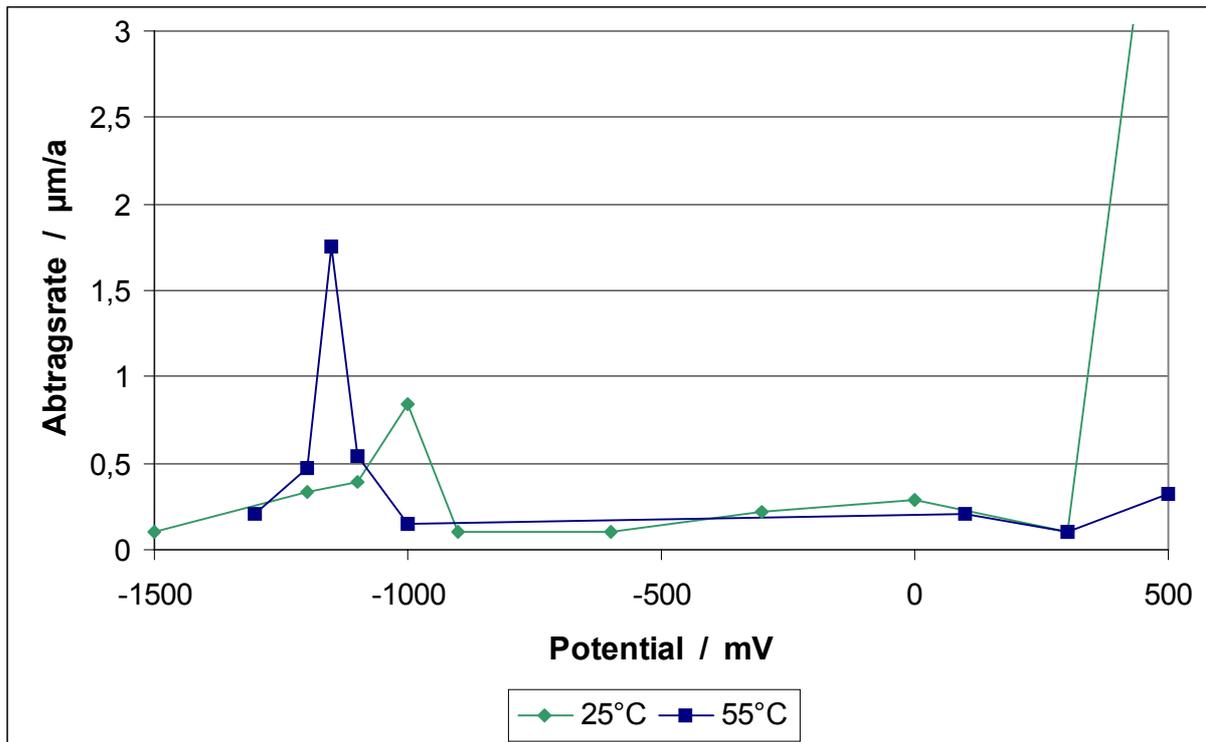


**Abbildung 42:** Lineare Abtragsrate des Zircaloy-4 in Q-Lauge im Potentialbereich von -1500 bis + 300 mV

Der Verlauf der Korrosion bei 25°C entspricht dem der gesättigten NaCl-Lösung und zeigt auch hier einen ausgeprägten Aktivbereich um die -1000 mV, sowie einen deutlichen Transpassivbereich ab 0 mV. Der Aktivbereich ist bei 55°C und 80°C nicht mehr zu erkennen, der Transpassivbereich, auch hier wieder ab 0 mV, nimmt mit Zunahme der Temperatur ab. Die Korrosionsraten sind aber selbst im Passivbereich um mindestens eine Zehnerpotenz höher als bei der gesättigten NaCl-Lösung, der Transpassivbereich allerdings, gerade bei 80°C, um zwei Zehnerpotenzen kleiner.

Dieses Verhalten lässt sich mit Hilfe der Kristallstruktur erklären.<sup>72</sup> Q-Lauge enthält relativ viel MgCl<sub>2</sub>, welches in Wasser auch als MgO vorliegen kann. MgO wiederum begünstigt die Bildung einer ZrO<sub>2</sub>-Schicht, welche im Fluoritgitter auskristallisiert. Ohne MgO kristallisiert ZrO<sub>2</sub> als niedersymmetrisches Rutil-Gitter. Mit Anstieg der Temperatur bildet sich der hochsymmetrische und gitterenergetisch günstigere Fluoritgitter-Typ schneller, welcher den Korrosionsangriff hemmt.

### 6.2.1.3. Zircaloy-4 in Bentonit Porenwasser



**Abbildung 43:** Lineare Abtragsrate des Zircaloy-4 in Bentonit Porenwasser im Potentialbereich von -1500 bis + 500 mV

Wenn man vergleicht, ist das Korrosionsverhalten des Zircaloy-4 in Bentonit Porenwasser (Tabelle 19) ähnlich dem in gesättigter NaCl-Lösung (Tabelle 17). Die Korrosion ist nur nicht so

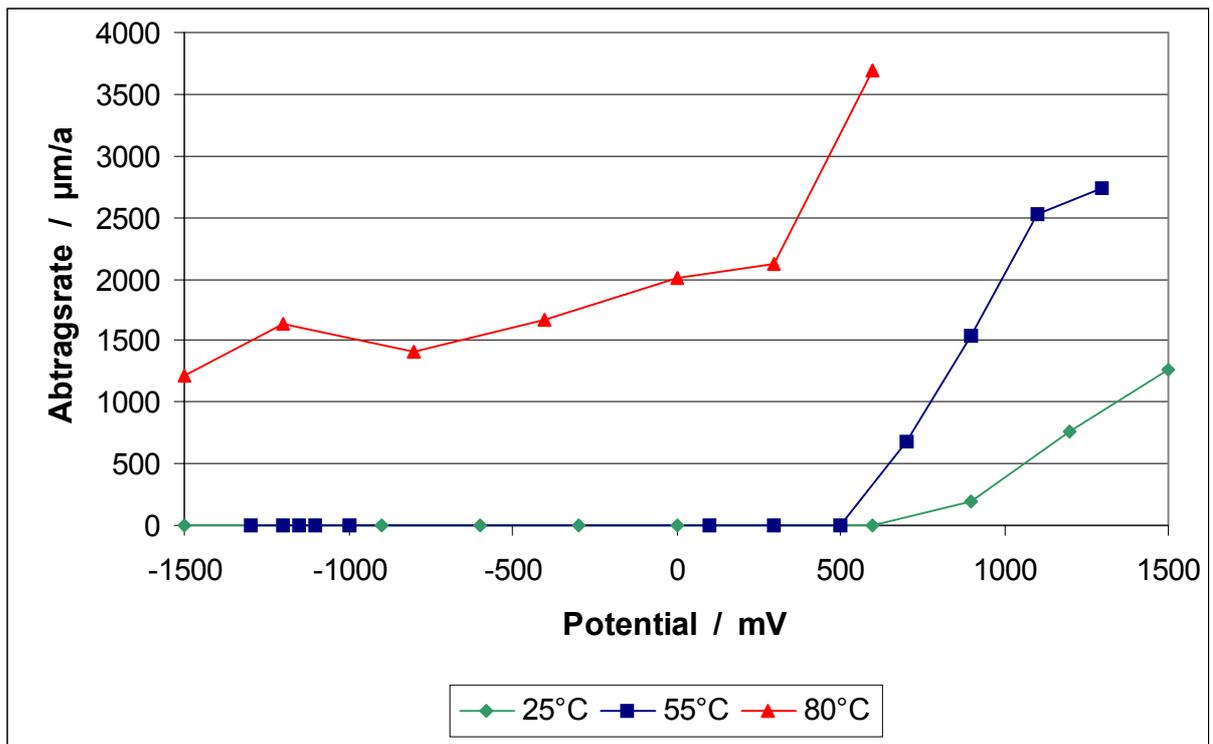
stark, Zircaloy-4 ist also in Bentonit Porenwasser korrosionsbeständiger als in gesättigter NaCl-Lösung. Ursache für dieses Verhalten dürfte der wesentlich geringere Salzgehalt sein.

Potential mV	Abtragsrate		
	25°C	55°C	80°C
1500	1266 ± 83		
1300		2740 ± 132	
1200	758 ± 53		
1100		2528 ± 172	
900	202 ± 8	1534 ± 64	
700		687 ± 73	
600	6,7 ± 1,4		3696 ± 77
500		0,32 ± 0,04	
300	0,10 ± 0,07	0,10 ± 0,05	2124 ± 68
100		0,21 ± 0,07	
0	0,29 ± 0,09		2002 ± 100
-300	0,22 ± 0,12		
-400			1660 ± 33
-600	0,1 ± 0,1		
-800			1409 ± 57
-900	0,1 ± 0,1		
-1000	0,84 ± 0,16	0,15 ± 0,04	
-1100	0,39 ± 0,07	0,54 ± 0,18	
-1150		1,8 ± 0,3	
-1200	0,33 ± 0,09	0,47 ± 0,10	1636 ± 16
-1300		0,21 ± 0,04	
-1500	0,1 ± 0,1		1220 ± 21

**Tabelle 19:** Abtragsraten von Zircaloy-4 in Bentonit Porenwasser bei potentiostatischer Belastung

Abbildung 43 zeigt auch hier wieder den Passivbereich zwischen -1000 und -1200 mV mit seiner Temperaturabhängigkeit (25°C und 55°C), den Passivbereich zwischen -900 und +300 mV sowie den exponentiellen Anstieg der Korrosionsrate im Bereich um +300 mV.

In der Abbildung 44 sind die Abtragsraten am Beispiel des Bentonit Porenwassers über den gesamten Potentialbereich dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die Temperaturabhängigkeit der Korrosionsraten. Nicht mehr zu erkennen sind die Aktivbereiche bei 25°C und 55°C, jedoch zeigt sich, daß der Aktivbereich bei 80°C ebenfalls im Bereich um die -1200 mV liegt. Von einem Passivbereich kann man bei Bentonit Porenwasser 80°C nicht mehr sprechen, da die Abtragsraten im „Passivbereich“ um die 1500  $\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$  liegen. Gut sichtbar ist hier der Transpassivbereich und der damit verbundene steile Anstieg der Korrosionsrate im Bereich um +500 mV.



**Abbildung 44:** Lineare Abtragsrate des Zircaloy-4 in Bentonit Porenwasser im Potentialbereich von -1500 bis + 1500 mV

### 6.3. Korrosion bei Anwesenheit von $\text{H}_2\text{O}_2$

Zusätzlich zu den Messungen in den reinen Salzlösungen wurden Untersuchungen in Anwesenheit von Wasserstoffperoxid durchgeführt. Hintergrund dieser Experimente war die Annahme, daß infolge von Radiolyseprozessen geringe Mengen an Wasserstoffperoxid im Korrosionsmedium gebildet werden, die ihrerseits das Korrosionsverhalten des Zircaloy-4 beeinflussen können.

#### 6.3.1. Radiolyse des Wassers

Konzentrierte Salzlösungen enthalten Wasser, welches durch radioaktive Strahlung zersetzt werden kann (radiolytischer Strahlungseffekt). Die Radiolyse von Wasser führt zur Bildung von radikalischen und ionischen Primärprodukten.<sup>73</sup> Aus den Hydroxylradikalen kann Wasserstoffperoxid entstehen:



Ist Sauerstoff in der Lösung anwesend, laufen weitere Reaktionen ab:



Die dabei gebildeten Radiolyseprodukte des Wassers  $\text{H}_2\text{O}_2$  und die kurzlebigen Radikale  $\text{HO}\cdot$  und  $\text{HO}_2\cdot$  können das Korrosionsverhalten des Zirkoniums bzw. Zircaloy-4 beeinflussen. Aus diesem Grund wurden in gesättigter NaCl-Lösung, Q-Lauge und Bentonit Porenwasser Experimente bei Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durchgeführt.

Da im Wasserstoffperoxid der Sauerstoff in einer mittleren Oxidationsstufe (-1) vorliegt, ist  $\text{H}_2\text{O}_2$  redoxamphoter. Durch die Aufnahme bzw. die Abgabe von Elektronen geht es in das stabilere Redoxsystem  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  über.



Der saure Charakter bei den Protolysereaktionen ist sehr schwach ausgeprägt:



In Abhängigkeit vom pH-Wert liegen in der Lösung die Teilchen  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$  vor. Sie bilden mehr oder weniger stabile Komplexe.

### 6.3.2. Korrosion bei Anwesenheit von $\text{H}_2\text{O}_2$ beim Freien Korrosionspotential

In Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxidkonzentration wurde das Korrosionsverhalten von Zirkonium und Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung, Q-Lauge und Bentonit Porenwasser bei 25°C, 55°C und 80°C untersucht. Dabei wurde der Massenverlust  $\Delta m$  kontinuierlich über einen Zeitraum von 160 Stunden gemessen.

#### 6.3.2.1. Korrosion in gesättigter NaCl-Lösung

##### 6.3.2.1.1. Korrosion am Zircaloy-4

In der Tabelle 20 sind die Freien Korrosionspotentiale und die linearen Abtragsraten in Abhängigkeit der Peroxidkonzentration bei 25°C aufgelistet. Es zeigt sich, daß die Korrosionsraten unabhängig von der Peroxidkonzentration sind, sich das Freie Korrosionspotential jedoch mit Zunahme der Peroxidkonzentration erhöht.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ausgangskonzentrationen	mittlere H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Konzentrationen (0 bis 60 h)	Freie Korrosionspotentiale	Abtragsraten
mol · l <sup>-1</sup>	mol · l <sup>-1</sup>	mV	µm · a <sup>-1</sup>
3,53 · 10 <sup>-3</sup>	1,46 · 10 <sup>-3</sup>	115	0,05 ± 0,05
7,06 · 10 <sup>-3</sup>	2,93 · 10 <sup>-3</sup>	206	0,05 ± 0,05
3,53 · 10 <sup>-2</sup>	1,46 · 10 <sup>-2</sup>	455	0,05 ± 0,05
7,06 · 10 <sup>-2</sup>	2,93 · 10 <sup>-2</sup>	620	0,05 ± 0,05

**Tabelle 20:** Lineare Abtragsraten von Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung bei 25°C und Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  beim Freien Korrosionspotential

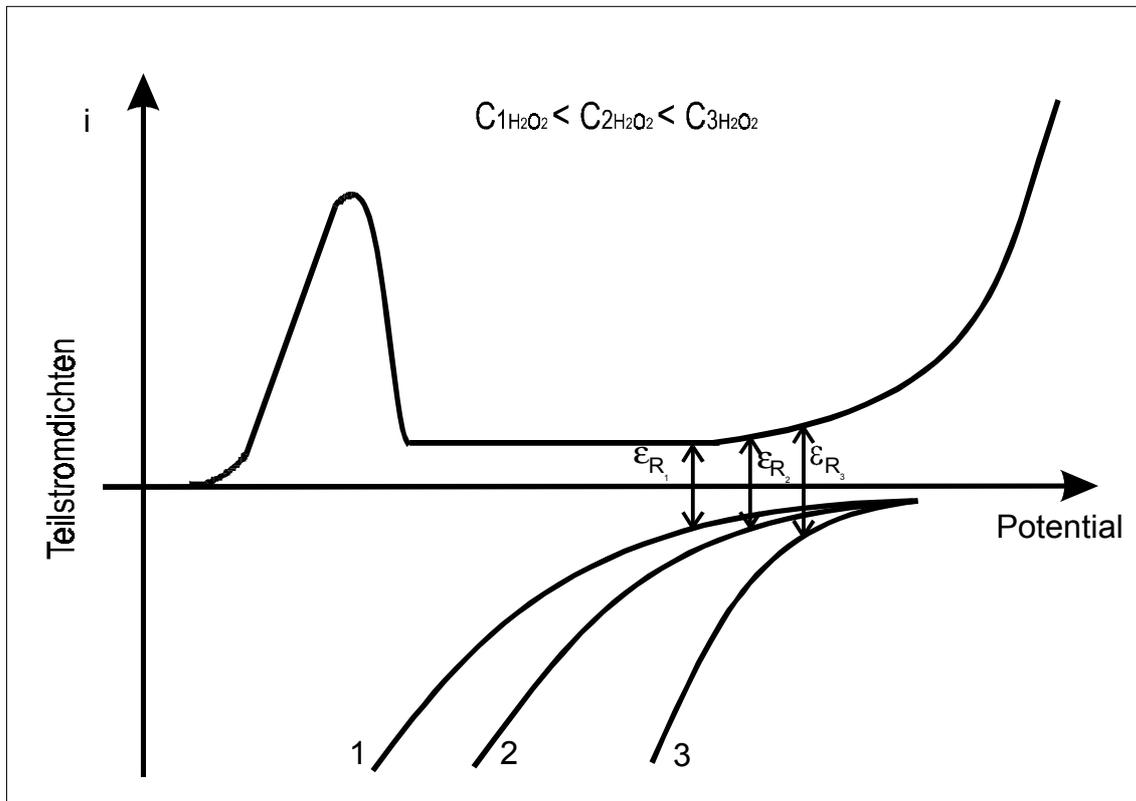
In der Tabelle 21 sind die Freien Korrosionspotentiale und die linearen Abtragsraten in Abhängigkeit der Peroxidkonzentration bei 55°C aufgelistet. Auch hier zeigt sich, daß die

Korrosionsraten unabhängig von der Peroxidkonzentration sind, und das Freie Korrosionspotential mit steigender Peroxidkonzentration zunimmt.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ausgangskonzentrationen	mittlere H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Konzentrationen (0 bis 60 h)	Freie Korrosionspotentiale	Abtragsraten
mol · l <sup>-1</sup>	mol · l <sup>-1</sup>	mV	µm · a <sup>-1</sup>
3,53 · 10 <sup>-3</sup>	1,46 · 10 <sup>-3</sup>	77	0,05 ± 0,05
7,06 · 10 <sup>-3</sup>	2,93 · 10 <sup>-3</sup>	325	0,05 ± 0,05
3,53 · 10 <sup>-2</sup>	1,46 · 10 <sup>-2</sup>	490	0,05 ± 0,05
7,06 · 10 <sup>-2</sup>	2,93 · 10 <sup>-2</sup>	600	0,16 ± 0,05

**Tabelle 21:** Lineare Abtragsraten von Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung bei 55°C und Anwesenheit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beim Freien Korrosionspotential

Die sich schnell bildende Deckschicht ist sowohl bei 25°C als auch bei 55°C stabil gegenüber dem Angriff des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Die Korrosionsstromdichten bleiben konstant. Der Betrag der kathodischen Teilstromdichte wird aber größer, da durch die Zersetzung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zusätzlich Sauerstoff gebildet wird. Das sich einstellende Freie Korrosionspotential steigt mit der Erhöhung der Peroxidkonzentration an (Abbildung 45).



**Abbildung 45:** Modell zur Klärung der Einstellung des Freien Korrosionspotentials in Abhängigkeit der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration ohne ablaufende Korrosion

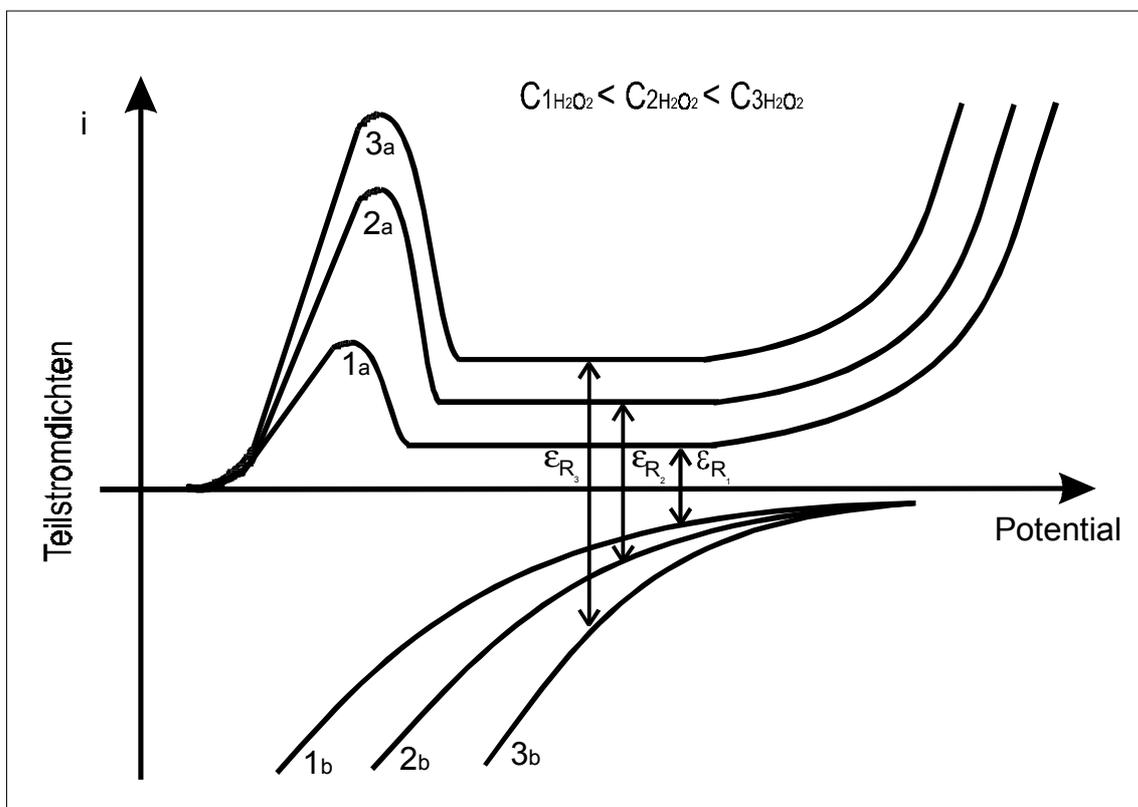
In der Tabelle 22 sind die Freien Korrosionspotentiale und Abtragsraten in Abhängigkeit der Peroxidkonzentration bei 80°C aufgelistet. Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit der

Korrosionsraten von der Peroxidkonzentration. Das Freie Korrosionspotential fällt mit zunehmender Peroxidkonzentration ab.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ausgangskonzentrationen	mittlere H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Konzentrationen (0 bis 60 h)	Freie Korrosionspotentiale	Abtragsraten
mol · l <sup>-1</sup>	mol · l <sup>-1</sup>	mV	µm · a <sup>-1</sup>
3,53 · 10 <sup>-3</sup>	1,46 · 10 <sup>-3</sup>	- 20	0,7 ± 0,3
7,06 · 10 <sup>-3</sup>	2,93 · 10 <sup>-3</sup>	- 130	136 ± 12
3,53 · 10 <sup>-2</sup>	1,46 · 10 <sup>-2</sup>	- 200	860 ± 13
7,06 · 10 <sup>-2</sup>	2,93 · 10 <sup>-2</sup>	- 280	1564 ± 80
1,41 · 10 <sup>-1</sup>	5,86 · 10 <sup>-2</sup>	- 370	2454 ± 152
2,12 · 10 <sup>-1</sup>	8,79 · 10 <sup>-2</sup>	- 425	3122 ± 509

**Tabelle 22:** Lineare Abtragsraten von Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung bei 80°C und Anwesenheit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beim Freien Korrosionspotential

Die gebildete Deckschicht kann bei 80°C dem Korrosionsangriff des Peroxids nicht standhalten. Die anodische Teilstromdichte steigt, da die oxidische Deckschicht ständig neu gebildet werden muß. Die Korrosionsstromdichte steigt ebenfalls an. Gleichzeitig wird der Betrag der kathodischen Teilstromdichte größer, da durch die Zersetzung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zusätzlich Sauerstoff gebildet wird. Das sich einstellende Freie Korrosionspotential fällt mit der Erhöhung der Peroxidkonzentration ab (Abbildung 46).



**Abbildung 46:** Modell zur Klärung der Einstellung des Freien Korrosionspotentials in Abhängigkeit der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration während des Korrosionsangriffes

### 6.3.2.1.2. Korrosion am Zirkonium

In der Tabelle 23 sind die Freien Korrosionspotentiale und die linearen Abtragsraten in Abhängigkeit der Peroxidkonzentration bei verschiedenen Temperaturen aufgelistet. Die Abtragsraten sind bei allen Temperaturen abhängig von der Peroxidkonzentration, die Freien Korrosionspotentiale fallen mit der Zunahme der Peroxidkonzentration. Dieses Verhalten läßt sich mit Hilfe der Abbildung 46 erklären.

Temperaturen °C	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ausgangskonzentrationen mol · l <sup>-1</sup>	Mittlere H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Konzentrationen (0 bis 60 h) mol · l <sup>-1</sup>	Freie Korrosionspotentiale mV	Abtragsraten µm · a <sup>-1</sup>
25	3,53 · 10 <sup>-2</sup>	1,46 · 10 <sup>-2</sup>	0	0,31 ± 0,15
25	7,06 · 10 <sup>-2</sup>	2,93 · 10 <sup>-2</sup>	- 800	163 ± 3
55	3,53 · 10 <sup>-2</sup>	1,46 · 10 <sup>-2</sup>	- 140	4,4 ± 1,5
55	7,06 · 10 <sup>-2</sup>	2,93 · 10 <sup>-2</sup>	- 175	62 ± 12
80	3,53 · 10 <sup>-2</sup>	1,46 · 10 <sup>-2</sup>	- 150	6,1 ± 0,8
80	7,06 · 10 <sup>-2</sup>	2,93 · 10 <sup>-2</sup>	- 530	130 ± 4

**Tabelle 23:** Lineare Abtragsraten von Zirkonium in gesättigter NaCl-Lösung bei Anwesenheit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beim Freien Korrosionspotential

### 6.3.2.2. Korrosion in Q-Lauge

#### 6.3.2.2.1. Korrosion am Zircaloy-4

In der Tabelle 24 sind die Freien Korrosionspotentiale und die linearen Abtragsraten in Abhängigkeit der Peroxidkonzentration bei 25°C aufgelistet. Es zeigt sich, daß die Korrosionsraten unabhängig von der Peroxidkonzentration sind, das Freie Korrosionspotential erhöht sich jedoch mit Zunahme der Peroxidkonzentration.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ausgangskonzentrationen mol · l <sup>-1</sup>	mittlere H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Konzentrationen (0 bis 60 h) mol · l <sup>-1</sup>	Freie Korrosionspotentiale mV	Abtragsraten µm · a <sup>-1</sup>
3,53 · 10 <sup>-3</sup>	1,46 · 10 <sup>-3</sup>	30	0,05 ± 0,05
7,06 · 10 <sup>-3</sup>	2,93 · 10 <sup>-3</sup>	85	0,05 ± 0,05
3,53 · 10 <sup>-2</sup>	1,46 · 10 <sup>-2</sup>	105	0,05 ± 0,05
7,06 · 10 <sup>-2</sup>	2,93 · 10 <sup>-2</sup>	485	0,22 ± 0,05

**Tabelle 24:** Lineare Abtragsraten von Zircaloy-4 in Q-Lauge bei 25°C und Anwesenheit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beim Freien Korrosionspotential

In der Tabelle 25 sind die Freien Korrosionspotentiale und die linearen Abtragsraten in Abhängigkeit der Peroxidkonzentration bei 55°C angegeben. Auch in diesem Fall sind die Korrosionsraten unabhängig von der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration. Das Freie Korrosionspotential steigt mit Zunahme der Peroxidkonzentration an.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ausgangskonzentrationen $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	mittlere H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Konzentrationen (0 bis 60 h) $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Freie Korrosionspotentiale mV	Abtragsraten $\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$
$3,53 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$	110	$0,05 \pm 0,05$
$7,06 \cdot 10^{-3}$	$2,93 \cdot 10^{-3}$	140	$0,05 \pm 0,05$
$3,53 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$	198	$0,05 \pm 0,05$
$7,06 \cdot 10^{-2}$	$2,93 \cdot 10^{-2}$	203	$0,10 \pm 0,05$

**Tabelle 25:** Lineare Abtragsraten von Zircaloy-4 in Q-Lauge bei 55°C und Anwesenheit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beim Freien Korrosionspotential

In der Tabelle 26 sind die Freien Korrosionspotentiale und die linearen Abtragsraten in Abhängigkeit der Peroxidkonzentration bei 80°C aufgelistet. Abweichend von den Ergebnissen in der gesättigten NaCl-Lösung zeigen sich die Korrosionsraten bei 80°C unabhängig von der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration. Das Freie Korrosionspotential steigt erwartungsgemäß mit Zunahme der Peroxidkonzentration an.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ausgangskonzentrationen $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	mittlere H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Konzentrationen (0 bis 60 h) $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Freie Korrosionspotentiale mV	Abtragsraten $\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$
$7,06 \cdot 10^{-3}$	$2,93 \cdot 10^{-3}$	- 145	$0,35 \pm 0,15$
$7,06 \cdot 10^{-2}$	$2,93 \cdot 10^{-2}$	- 70	$0,9 \pm 0,4$

**Tabelle 26:** Lineare Abtragsraten von Zircaloy-4 in Q-Lauge bei 80°C und Anwesenheit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beim Freien Korrosionspotential

Die sehr stabile Deckschicht (Einfluß des MgO) hält im gesamten hier untersuchten Temperaturbereich dem Angriff des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stand. Die Korrosionsstromdichten bleiben konstant. Der Betrag der kathodischen Teilstromdichte wird größer, da durch die Zersetzung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zusätzlich Sauerstoff gebildet wird. Das sich einstellende Freie Korrosionspotential steigt dadurch mit der Erhöhung der Peroxidkonzentration an (Abbildung 45).

### 6.3.2.2. Korrosion am Zirkonium

In der Tabelle 27 sind die Freien Korrosionspotentiale und die linearen Abtragsraten bei einer Peroxidkonzentration von  $7,06 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  und verschiedenen Temperaturen aufgeführt. Die Abtragsraten sind unabhängig von der Peroxidkonzentration, die Freien Korrosionspotentiale verhalten sich ähnlich wie beim Zircaloy-4. Damit ist Zirkonium in Q-Lauge unter Peroxidzusatz am korrosionsbeständigsten.

Temperaturen °C	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ausgangskonzentrationen mol · l <sup>-1</sup>	Mittlere H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Konzentrationen (0 bis 60 h) mol · l <sup>-1</sup>	Freie Korrosionspotentiale mV	Abtragsraten µm · a <sup>-1</sup>
25	$7,06 \cdot 10^{-2}$	$2,93 \cdot 10^{-2}$	- 95	$0,13 \pm 0,05$
55	$7,06 \cdot 10^{-2}$	$2,93 \cdot 10^{-2}$	170	$0,10 \pm 0,05$
80	$7,06 \cdot 10^{-2}$	$2,93 \cdot 10^{-2}$	- 70	$1,4 \pm 0,3$

**Tabelle 27:** Lineare Abtragsraten von Zirkonium in Q-Lauge bei Anwesenheit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beim Freien Korrosionspotential

### 6.3.2.3. Korrosion in Bentonit Porenwasser

#### 6.3.2.3.1. Korrosion am Zircaloy-4

In den Tabellen 28 und 29 sind die Freien Korrosionspotentiale und die linearen Abtragsraten in Abhängigkeit der Peroxidkonzentration bei 25°C und 55°C aufgeführt. Die Korrosionsraten sind unabhängig von der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration, das Freie Korrosionspotential erhöht sich in beiden Fällen jedoch mit Zunahme der Peroxidkonzentration.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ausgangskonzentrationen mol · l <sup>-1</sup>	mittlere H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Konzentrationen (0 bis 60 h) mol · l <sup>-1</sup>	Freie Korrosionspotentiale mV	Abtragsraten µm · a <sup>-1</sup>
$3,53 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$	88	$0,05 \pm 0,05$
$7,06 \cdot 10^{-3}$	$2,93 \cdot 10^{-3}$	145	$0,05 \pm 0,05$
$3,53 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$	248	$0,08 \pm 0,05$
$7,06 \cdot 10^{-2}$	$2,93 \cdot 10^{-2}$	440	$0,06 \pm 0,05$

**Tabelle 28:** Lineare Abtragsraten von Zircaloy-4 in Bentonit Porenwasser bei 25°C und Anwesenheit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beim Freien Korrosionspotential

Das Verhalten bei 25°C und 55°C entspricht dem in gesättigter NaCl-Lösung und wurde dort bereits diskutiert.

Experimenteller Teil

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ausgangskonzentrationen $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Mittlere H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Konzentrationen (0 bis 60 h) $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Freie Korrosionspotentiale mV	Abtragsraten $\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$
$3,53 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$	95	$0,05 \pm 0,05$
$7,06 \cdot 10^{-3}$	$2,93 \cdot 10^{-3}$	155	$0,05 \pm 0,05$
$3,53 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$	330	$0,06 \pm 0,05$
$7,06 \cdot 10^{-2}$	$2,93 \cdot 10^{-2}$	573	$0,43 \pm 0,05$

**Tabelle 29:** Lineare Abtragsraten von Zircaloy-4 in Bentonit Porenwasser bei 55°C und Anwesenheit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beim Freien Korrosionspotential

In der Tabelle 30 sind die Freien Korrosionspotentiale und die linearen Abtragsraten in Abhängigkeit der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration bei 80°C aufgelistet. Im Gegensatz zu den voranstehenden Ergebnissen sind in diesem Fall die Abtragsraten peroxidabhängig und das Freie Korrosionspotential fällt mit steigender Peroxidkonzentration. Auch dieser Fall entspricht dem in gesättigter NaCl-Lösung und wurde dort bereits diskutiert.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ausgangskonzentrationen $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Mittlere H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Konzentrationen (0 bis 60 h) $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Freie Korrosionspotentiale mV	Abtragsraten $\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$
$3,53 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$	- 155	$0,26 \pm 0,05$
$7,06 \cdot 10^{-2}$	$2,93 \cdot 10^{-2}$	- 300	$1428 \pm 20$

**Tabelle 30:** Lineare Abtragsraten von Zircaloy-4 in Bentonit Porenwasser bei 80°C und Anwesenheit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beim Freien Korrosionspotential

### 6.3.2.3.2. Korrosion am Zirkonium

In der Tabelle 31 sind die Freien Korrosionspotentiale und die linearen Abtragsraten von Zirkonium bei verschiedenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen und Temperaturen angegeben.

Temperaturen °C	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ausgangskonzentrationen $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Mittlere H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Konzentrationen (0 bis 60 h) $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Freie Korrosionspotentiale mV	Abtragsraten $\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$
25	$3,53 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$	- 60	$0,18 \pm 0,05$
25	$7,06 \cdot 10^{-2}$	$2,93 \cdot 10^{-2}$	90	$0,10 \pm 0,05$
55	$3,53 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$	- 60	$0,13 \pm 0,05$
55	$7,06 \cdot 10^{-2}$	$2,93 \cdot 10^{-2}$	- 5	$0,39 \pm 0,05$
80	$7,06 \cdot 10^{-2}$	$2,93 \cdot 10^{-2}$	- 250	$21 \pm 2$

**Tabelle 31:** Lineare Abtragsraten von Zirkonium in Bentonit Porenwasser bei Anwesenheit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beim Freien Korrosionspotential

Die Abtragsraten sind bei 25°C und 55°C unabhängig von der Peroxidkonzentration, die Freien Korrosionspotentiale verhalten sich wie beim Zircaloy-4 bei 25°C bzw. 55°C. Eine signifikante Steigerung der Korrosionsraten erhält man erst bei 80°C und einer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration von  $7,06 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Die Freien Korrosionspotentiale verhalten sich denen des Zircaloy-4 (80°C) analog und werden deshalb hier nicht nochmals diskutiert.

### 6.3.3. Einfluß von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter praxisrelevanten Bedingungen

Wenn unter praxisrelevanten Bedingungen Salzlösungen entstehen, stellt sich in diesen eine konstante Wasserstoffperoxidkonzentration ein. Die Geschwindigkeit der Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> infolge von Radiolyseprozessen und die des Zerfalls des gebildeten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist gleich groß:

$$\left( \frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} \right)_{\text{Bildung}} = - \left( \frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} \right)_{\text{Abbau}} \quad 6.10$$

Die Geschwindigkeit der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zersetzung ist gegeben durch:

$$\left( \frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} \right)_{\text{Abbau}} = -k_z \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad 6.11$$

Zur Bestimmung der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildungsgeschwindigkeit ist es notwendig, den Zusammenhang zwischen der Dosisleistung  $\dot{D}$  der radioaktiven Abfälle an der Oberfläche der Polluxbehälter und der sich bildenden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration zu kennen. Für ihre Verknüpfung benötigt man den sogenannten G-Wert oder die 100 eV-Ausbeute G. Dieser Wert wird definiert durch:

$$G = \frac{\text{Zahl der gebildeten bzw. verbrauchten Molekeln}}{\text{absorbierte Strahlung in eV}} \cdot 100 \quad 6.12$$

Nach Henglein, Schnabel und Wendenber<sup>74</sup> berechnet sich der G-Wert nach:

$$\frac{G}{(100 \text{ eV})^{-1}} = \left( \frac{\frac{c}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} \cdot \frac{N_A}{\text{mol}^{-1}} \cdot 100}{\frac{D_a}{\text{Gy}} \cdot \frac{\rho}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}} \cdot 1000 \cdot 6,24 \cdot 10^{15}} \right) \quad 6.13$$

bzw. allgemein:

$$G = \frac{c \cdot N_A}{D_a \cdot \rho} \quad 6.14$$

Dabei entspricht  $c$  der Konzentration der sich gebildeten bzw. verbrauchten Molekeln,  $N_A$  der Avogadro-Zahl,  $D_a$  der absorbierten Strahlendosis und  $\rho$  der Dichte des absorbierten Materials.

In einer konzentrierten Salzlösung entsteht entsprechend der radioaktiven Strahlung des eingelagerten Abfalls  $H_2O_2$  in einer Konzentration, die sich nach:

$$c_{H_2O_2} = \frac{D_a \cdot \rho_{Lsg.} \cdot G_{H_2O_2}}{N_A} \quad 6.15$$

berechnen läßt. Mit der Zeit ändert sie sich entsprechend:

$$\frac{dc_{H_2O_2}}{dt} = \frac{dD_a}{dt} \cdot \frac{\rho_{Lsg.} \cdot G_{H_2O_2}}{N_A} \quad 6.16$$

Damit ergibt sich im Gleichgewicht, also wenn  $dD_a/dt = \text{konst.} = \dot{D}_a$  (absorbierte Strahlendosisleistung) ist:

$$k_z \cdot c_{H_2O_2;eq} = \frac{\dot{D}_a \cdot \rho_{Lsg.} \cdot G_{H_2O_2}}{N_A} \quad 6.17$$

Die Gleichgewichtskonzentration des Wasserstoffperoxides  $c_{H_2O_2}$  berechnet sich nach:

$$c_{H_2O_2;eq} = \frac{\dot{D}_a \cdot \rho_{Lsg.} \cdot G_{H_2O_2}}{k_z \cdot N_A} \quad 6.18$$

Mit der Gleichung 6.18 ist somit eine zeitliche Abschätzung der im Endlager zu erwartenden  $H_2O_2$ -Konzentration möglich.

Für das durch die  $\gamma$ -Radiolyse des Wassers bei  $pH = 7$  entstehende Wasserstoffperoxid wird ein G-Wert von  $0,7/100 \text{ eV}$  angegeben.<sup>74</sup> Die maximal zulässige Dosisleistung an der Oberfläche der Polluxbehälter beträgt  $0,2 \text{ mGy} \cdot \text{h}^{-1}$ .<sup>75</sup> Es wird angenommen, daß die gesamte Strahlung absorbiert wird. Für die Geschwindigkeitskonstante  $k_z$  kann annähernd  $0,04 \text{ h}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}$  eingesetzt werden. Für  $\rho_{Lsg.}$  wird die Dichte der gesättigten NaCl-Lösung von  $1,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  benutzt. Mit diesen Werten berechnet sich für die mittlere  $\gamma$ -Energie von  $1 \text{ MeV}$  eine zu erwartende Konzentration, die in der Größenordnung von  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  liegt. Verglichen mit den hier durchgeführten Korrosionsuntersuchungen in Gegenwart von Wasserstoffperoxid, reicht die oben berechnete Wasserstoffperoxidkonzentration nicht aus, um die Korrosionsraten des Zircaloy-4 zu beeinflussen. Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß unter

praxisrelevanten Bedingungen das Korrosionsverhalten des Zircaloy-4 nicht durch radiolytisch erzeugtes Wasserstoffperoxid beeinflusst wird.

### 6.3.4. Korrosion bei Anwesenheit von $H_2O_2$ unter potentiostatischer Belastung

Entsprechend den Untersuchungen in peroxidfreien Lösungen sollte nun geklärt werden, wie das Korrosionsverhalten von Zircaloy-4 bei potentiostatischer Belastung durch  $H_2O_2$  beeinflusst wird. Dazu wurden diesmal die Messungen bei  $25^\circ C$  und  $55^\circ C$  im Potentialbereich von  $-1500$  mV bis  $0$  mV durchgeführt.

#### 6.3.4.1. Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung

In der Tabelle 32 sind die berechneten Abtragsraten für Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt.

Potentiale mV	Abtragsraten bei $25^\circ C$ $\mu m \cdot a^{-1}$	Abtragsraten bei $55^\circ C$ $\mu m \cdot a^{-1}$
0	$3,50 \pm 0,92$	$6,09 \pm 0,87$
- 300	$0,93 \pm 0,38$	$0,64 \pm 0,28$
- 600	$0,49 \pm 0,09$	$0,99 \pm 0,32$
- 900	$0,41 \pm 0,07$	$0,36 \pm 0,11$
- 1100	$0,88 \pm 0,15$	$1,18 \pm 0,14$
- 1500	$0,22 \pm 0,11$	$6,04 \pm 0,81$

**Tabelle 32:** Korrosionsraten von Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung bei Anwesenheit einer  $H_2O_2$ -Konzentration von  $7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}$  unter potentiostatischer Belastung

Das  $H_2O_2$  läßt nur einen sehr geringen Einfluß auf die Korrosion von Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung erkennen (vgl. Tabelle 17). Da die hier verwendeten  $H_2O_2$ -Konzentrationen höher sind als die in der Praxis zu erwartenden Werte, kann davon ausgegangen werden, daß das  $H_2O_2$  unter praxisrelevanten Bedingungen keinen Einfluß auf die Korrosion von Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung unter potentiostatischen Bedingungen hat.

### 6.3.4.2. Zircaloy-4 in Q-Lauge

In der Tabelle 33 sind die berechneten Abtragsraten für Zircaloy-4 in Q-Lauge bei 25°C zusammengestellt.

Potentiale mV	Abtragsraten bei 25°C $\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$
0	$9,26 \pm 1,26$
- 300	$0,30 \pm 0,13$
- 600	$0,39 \pm 0,24$
- 900	$0,83 \pm 0,15$
- 1100	$0,25 \pm 0,04$
- 1500	$0,41 \pm 0,31$

**Tabelle 33:** Korrosionsraten von Zircaloy-4 in Q-Lauge bei Anwesenheit einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration von  $7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  unter potentiostatischer Belastung

Die Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  hat in diesem Fall sogar einen positiven Einfluß (vgl. Tabelle 18) denn es verringert die Korrosionsraten in Q-Lauge. Gründe für dieses Verhalten dürften die Anwesenheit von  $\text{MgO}$ , sowie die unter Anwesenheit von Peroxid schneller stattfindende Oxidation der geätzten Zirkonumelektrode zur besser schützenden  $\text{ZrO}_2$ -Deckschicht (Fluoritgitter) sein.

### 6.3.4.3. Zircaloy-4 in Bentonit Porenwasser

In der Tabelle 34 sind die berechneten Abtragsraten für Zircaloy-4 in Bentonit Porenwasser bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt.

Potentiale mV	Abtragsraten bei 25°C $\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$	Abtragsraten bei 55°C $\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$
0	$0,21 \pm 0,05$	$0,37 \pm 0,05$
- 300	$0,43 \pm 0,09$	$0,62 \pm 0,09$
- 600	$0,45 \pm 0,08$	$0,47 \pm 0,09$
- 900	$0,25 \pm 0,06$	$0,29 \pm 0,07$
- 1100	$0,62 \pm 0,05$	$0,87 \pm 0,09$
- 1500	$0,36 \pm 0,05$	$0,63 \pm 0,07$

**Tabelle 34:** Korrosionsraten von Zircaloy-4 in Bentonit Porenwasser bei Anwesenheit einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration von  $7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  unter potentiostatischer Belastung

Es läßt sich kein  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Einfluß auf die Korrosion von Zircaloy-4 in Bentonit Porenwasser feststellen (vgl. Tabelle 19), die Korrosionsraten mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  differieren nicht von denen ohne Peroxidzusatz.

## 6.4. Korrosion bei Anwesenheit von NaOCl beim Freien Korrosionspotential

Entsprechend den Untersuchungen in peroxidhaltigen Lösungen sollte weiter geklärt werden, ob die Korrosion durch NaOCl beeinflusst wird. Dieses ist ein weiteres Radiolyseprodukt das im Gegensatz zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht zersetzt wird und dann komplexierend wirken könnte.

### 6.4.1. Korrosion von Zirkonium und Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung

In der Tabelle 35 sind die Korrosionsraten von Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung unter Zusatz von Hypochlorid dargestellt. Ein signifikanter Einfluß auf die Korrosionsraten ist hier erst ab  $80^\circ\text{C}$  zu erkennen.

Temperaturen °C	NaOCl-Konzentrationen $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Freie Korrosionspotentiale mV	Abtragsraten $\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$
25	$7,06 \cdot 10^{-2}$	- 95	$0,04 \pm 0,04$
55	$7,06 \cdot 10^{-2}$	- 175	$0,18 \pm 0,04$
80	$7,06 \cdot 10^{-2}$	- 140	$162 \pm 6$

**Tabelle 35:** Korrosionsraten von Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung bei Anwesenheit von NaOCl-Lösung am Freien Korrosionspotential

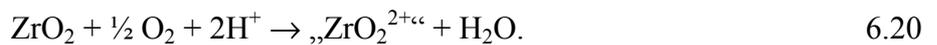
Tabelle 36 zeigt die Korrosionsraten von Zirkonium in gesättigter NaCl-Lösung unter Zusatz von Hypochlorid. Das unbeständigere Zirkonium zeigt bereits bei  $55^\circ\text{C}$  eine deutliche Steigerung der Korrosionsraten.

Temperatur °C	NaOCl-Konzentration $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Freie Korrosionspotentiale mV	Abtragsraten $\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$
25	$7,06 \cdot 10^{-2}$	- 135	$0,82 \pm 0,34$
55	$7,06 \cdot 10^{-2}$	- 180	$4,41 \pm 0,99$
80	$7,06 \cdot 10^{-2}$	- 170	$151 \pm 7$

**Tabelle 36:** Korrosionsraten von Zirkonium in gesättigter NaCl-Lösung bei Anwesenheit von NaOCl-Lösung am Freien Korrosionspotential

Das NaOCl zeigt bei niederen Temperaturen keinen Einfluß auf das Korrosionsverhalten von Zirkonium oder Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung, bei höheren Temperaturen zersetzt es sich unter Bildung eines löslichen „formellen  $\text{ZrO}_2^{2+}$ “-Produktes:





Die Deckschichten der Legierungen sind stabiler und werden erst durch höhere NaOCl-Konzentrationen sowie durch höhere Temperaturen merklich angegriffen.

### 6.4.2. Korrosion von Zircaloy-4 in Q-Lauge

Die Ergebnisse aus der Tabelle 37 zeigen, daß beim Ruhepotential die Anwesenheit von Hypochlorid keinen Einfluß auf das Korrosionsverhalten von Zircaloy-4 in Q-Lauge hat. Die Werte entsprechen in etwa denen, die am Freien Korrosionspotential ohne weitere Zusätze ermittelt wurden.

Temperaturen °C	NaOCl- Konzentrationen mol · l <sup>-1</sup>	Freie Korrosionspotentiale mV	Abtragsraten µm · a <sup>-1</sup>
25	7,06 · 10 <sup>-2</sup>	- 115	0,04 ± 0,04
55	7,06 · 10 <sup>-2</sup>	- 142	0,04 ± 0,04
80	7,06 · 10 <sup>-2</sup>	- 160	0,51 ± 0,22

**Tabelle 37:** Korrosionsraten von Zircaloy-4 in Q-Lauge bei Anwesenheit von NaOCl-Lösung am Freien Korrosionspotential

### 6.4.3. Korrosion von Zircaloy-4 in Bentonit Porenwasser

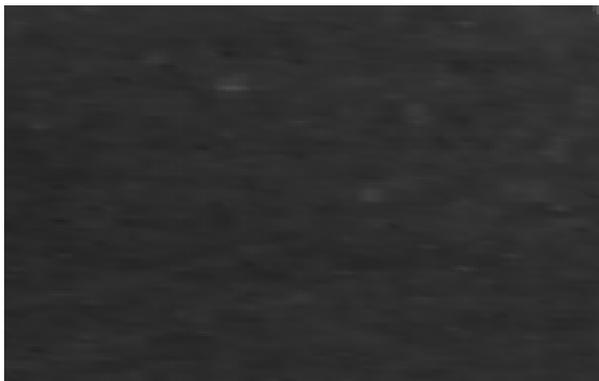
Tabelle 38 enthält die Korrosionsraten von Zircaloy-4 in Bentonit Porenwasser mit Hypochlorid-Zusatz am Freien Korrosionspotential. Auch hier zeigt sich kein signifikanter Einfluß auf das Korrosionsverhalten gegenüber entsprechenden Werten, die ohne weitere Zusätze gemessen wurden.

Temperaturen °C	NaOCl- Konzentrationen mol · l <sup>-1</sup>	Freie Korrosionspotentiale mV	Abtragsraten µm · a <sup>-1</sup>
25	7,06 · 10 <sup>-2</sup>	- 63	0,04 ± 0,04
55	7,06 · 10 <sup>-2</sup>	- 90	0,04 ± 0,04
80	7,06 · 10 <sup>-2</sup>	- 128	0,73 ± 0,07

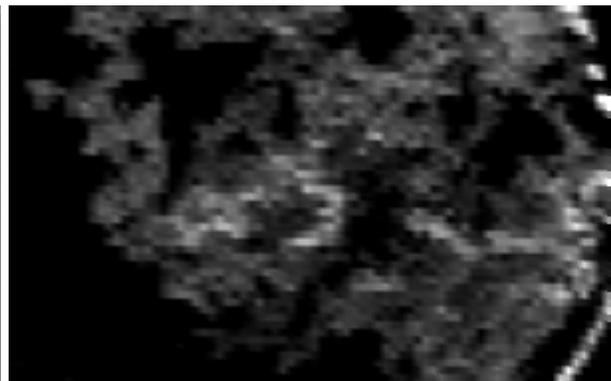
**Tabelle 38:** Korrosionsraten von Zircaloy-4 in Bentonit Porenwasser bei Anwesenheit von NaOCl-Lösung am Freien Korrosionspotential

## 6.5. Optische Untersuchungen an Zirkonium und Zircaloy-4

Die Bestimmung der Abtragsraten mittels der Radioisotopenmethode setzt voraus, daß die Korrosion flächenmäßig homogen erfolgt. Für die Charakterisierung, welche Art der Korrosion vorliegt, wurden lichtmikroskopische Aufnahmen gemacht. Die entsprechenden Aufnahmen der beiden Werkstoffe wurden jeweils vor und nach der Exposition durchgeführt. Da zwischen den drei Elektrolytsystemen keine Unterschiede auszumachen sind, wurden die nachfolgenden drei Abbildungen der Oberfläche exemplarisch ausgewählt.



**Abbildung 47:** Oberfläche von Zirkonium vor einer Exposition

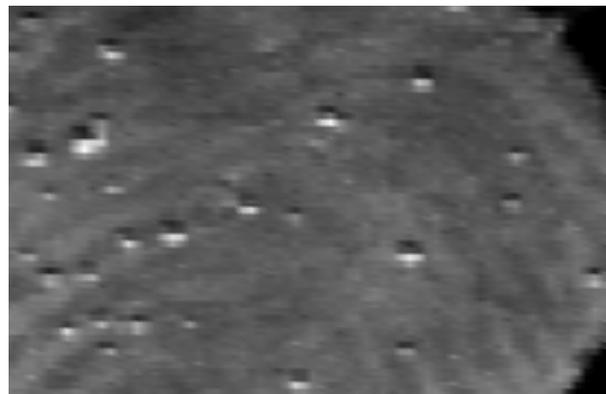


**Abbildung 48:** Oberfläche von Zirkonium nach 4 Wochen in gesättigter NaCl-Lösung beim Freien Korrosionspotential

Beim Zirkonium (Abbildungen 47 und 48) findet ein homogener Korrosionsangriff statt.



**Abbildung 49:** Oberfläche von Zircaloy-4 vor einer Exposition



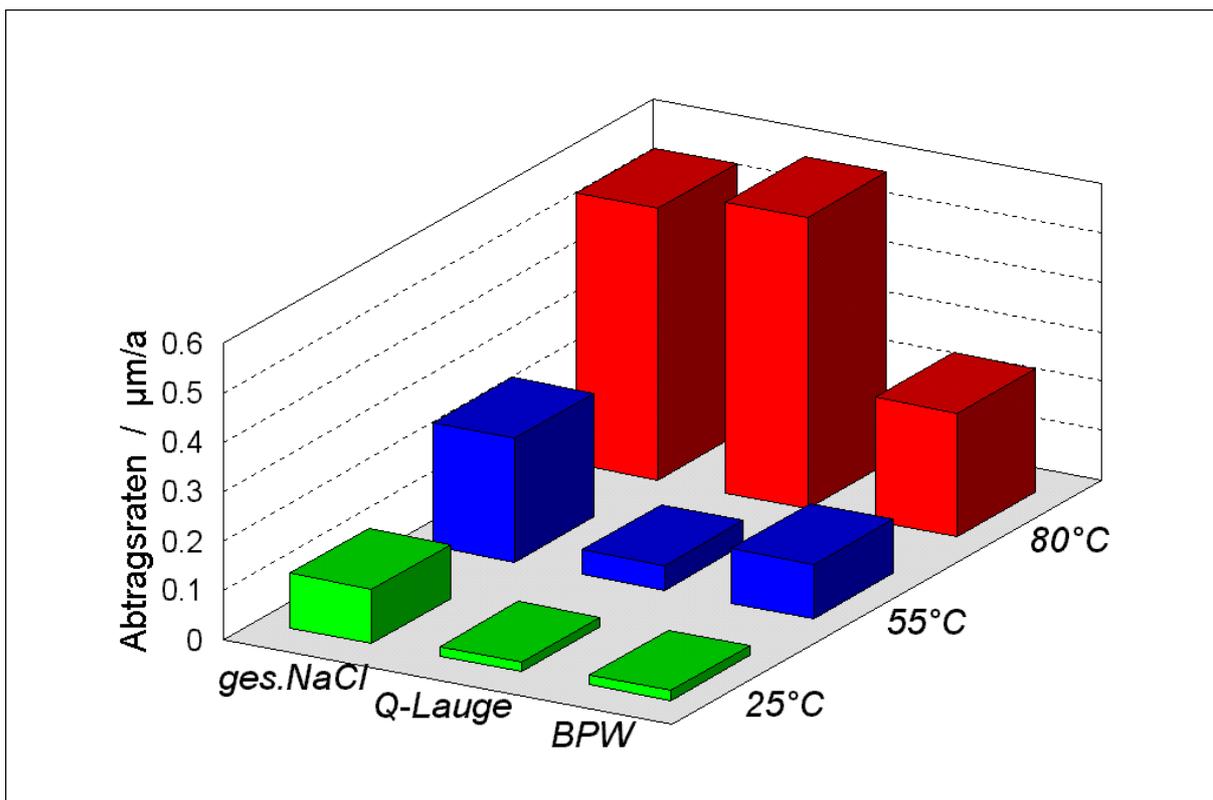
**Abbildung 50:** Oberfläche von Zircaloy-4 nach 4 Wochen in gesättigter NaCl-Lösung beim Freien Korrosionspotential

Beim Zircaloy-4 hingegen (Abbildungen 49 und 50) findet aufgrund der Legierungsbestandteile zuerst Lochfraßkorrosion statt, die aber wegen der schnellen Ausbildung einer homogenen Deckschicht zum Erliegen kommt und dann als homogene Korrosion weiterläuft.

## 6.6. Diskussion der Zirkonium- und Zircaloy-4-Experimente

Die Freien Korrosionspotentiale der betreffenden Werkstoffe liegen im Passivbereich. Beim Zirkonium werden in den verschiedenen Elektrolytsystemen Potentiale von -200 bis 0 mV und beim Zircaloy-4 von 0 bis 400 mV gemessen. Die positiveren Passivbereiche des Zircaloy-4 werden auf die Legierungsbestandteile zurückgeführt. Wird durch eine Erhöhung die partielle kathodische Partialstromdichte des Freien Korrosionspotentials zu positiveren Werten verschoben, z.B. durch Redoxvorgänge in der Lösung, ist Zircaloy-4 der bessere Korrosionsschutz.

Im Passivbereich des Zircaloy-4 werden nur geringe Korrosionsraten ermittelt. Sie liegen zwischen  $0,02$  und  $0,6 \mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$ . Dabei werden nur geringe Unterschiede zwischen den Laugensystemen beobachtet, die Abhängigkeit von der Temperatur ist jedoch stärker (Abbildung 51).

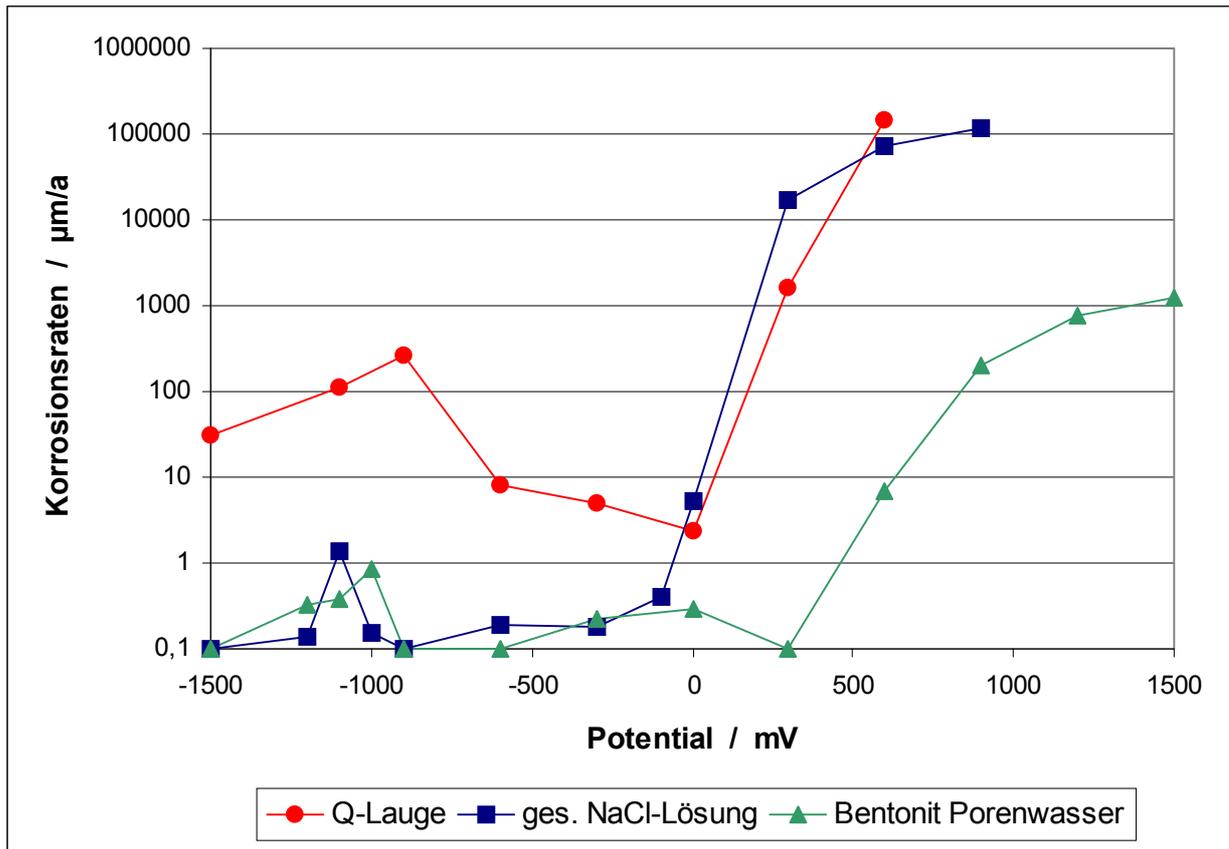


**Abbildung 51:** Vergleich der Abtragsraten von Zircaloy-4 in verschiedenen Elektrolytsystemen bei unterschiedlichen Temperaturen

Beim Zirkonium beobachtet man zwar ein ähnliches Temperaturverhalten, aber die Korrosionsraten sind in den Bereichen zwischen  $0,1$  und  $280 \mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$  (siehe Tabelle 16) wesentlich höher.

Durch lichtmikroskopische Untersuchungen kann gezeigt werden, daß die Korrosion von Zirkonium flächenmäßig homogen, diejenige des Zircaloy-4 dagegen anfänglich als Lochfraßkorrosion erfolgt, dann aber ebenfalls in eine homogene Korrosion übergeht.

Unter potentiostatischer Belastung lassen sich am Beispiel des Zircaloy-4 sehr gut die Potentialkurven mit Aktiv-, Passiv- und Transpassivbereich in den verschiedenen Elektrolytsystemen darstellen (Abbildung 52).



**Abbildung 52:** Vergleich der Korrosionsraten von Zircaloy-4 in verschiedenen Laugensystemen bei 25°C

In Abhängigkeit von der Temperatur und vom eingesetzten Elektrolytsystem lassen sich klare Unterschiede im Korrosionsverhalten erkennen. Während die Korrosionsraten in gesättigter NaCl-Lösung und Bentonit Porenwasser mit Zunahme der Temperatur steigen, fällt die Korrosionsrate in Q-Lauge ab. Der Grund für dieses Verhalten ist das in der Q-Lauge enthaltene  $MgCl_2$ . Dieses bildet in wässrigen Lösungen durch Hydrolyse  $MgO$ , welches wiederum in die  $ZrO_2$ -Deckschicht eingebaut wird. Mit Hilfe des  $MgO$  bildet sich eine stabilere, im Fluoritgitter auskristallisierende Deckschicht. Die Deckschichten in der gesättigten NaCl-Lösung bzw. im Bentonit Porenwasser kristallisieren im niedriger symmetrischen Gitter aus. Zircaloy-4 bildet aufgrund des Bestandteils Zinn schon ein Rutilgitter.<sup>72</sup>

Die auf ein Jahr bezogenen Korrosionsraten wurden aus den Meßergebnissen 20-stündiger Belastungsexperimente berechnet. Dies setzt jedoch voraus, daß die Korrosion auch bei längeren Versuchszeiten konstant bleibt. In diesem Zusammenhang wurden ausgewählte Messungen über einen Zeitraum von 75 Stunden durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind im Rahmen der statistischen Fehler identisch mit den analogen Messungen, die über einen Zeitraum von nur 20 Stunden erhalten wurden.

Unter praxisrelevanten Bedingungen und einer gesetzlich vorgeschriebenen maximalen Dosisleistung an der Oberfläche der Polluxbehälter von  $0,2 \text{ mGy} \cdot \text{h}^{-1}$ , die durch eine hinreichend lange Kühlzeit der abgebrannten Brennelemente erreicht wird, ergibt sich eine konstante  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen von etwa  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Die Anwesenheit des durch Radiolyseprozesse entstandenen  $\text{H}_2\text{O}_2$  der oben genannten Konzentration beeinflusst die Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe nicht. Ein positiver Einfluß zeigt sich erwartungsgemäß in der Q-Lauge. Durch die Anwesenheit eines Oxidationsmittels bildet sich mit MgO schneller eine Deckschicht.

Die sich einstellenden Freien Korrosionspotentiale des Zirkoniums und des Zircaloy-4 liegen auch bei  $\text{H}_2\text{O}_2$  Anwesenheit alle im Passivbereich und werden durch den Peroxidgehalt der Lösung bestimmt. Die Lage der Freien Korrosionspotentiale wurden anhand eines Modells diskutiert, welches von dem unterschiedlichen Einfluß des  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf die anodische und kathodische Teilstromdichte ausgeht.

Zur Untersuchung des oben genannten Modells wurden zusätzlich Messungen beim Freien Korrosionspotential bei Anwesenheit von NaOCl durchgeführt. Das NaOCl kann ebenso wie das Peroxid lösliche Peroxoverbindungen mit den relevanten Werkstoffen bilden, d. h. in beiden Fällen erhöht sich im Korrosionsfall die anodische Teilstromdichte mit zunehmender NaOCl-Konzentration. Da aber das NaOCl im Gegensatz zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht zerfällt, beeinflusst es die kathodische Teilstromdichte nicht. Die Messung in Anwesenheit von NaOCl brachte erwartungsgemäß die folgenden Ergebnisse: Mit zunehmender NaOCl-Konzentration und steigenden Temperaturen fallen die Freien Korrosionspotentiale ab; tritt der Fall der Korrosion ein, steigen die Freien Korrosionspotentiale wieder an (Modellvorstellung in der Abbildung 46). Die Konzentration der NaOCl-Lösung ist höher gewählt worden als die in der Praxis zu erwartende. In Q-Lauge und Bentonit Porenwasser läßt sich bei den untersuchten Konzentrationen kein Einfluß auf das Korrosionsverhalten feststellen. Nur in der gesättigten NaCl-Lösung kann ein Einfluß bei höheren Temperaturen belegt werden.