

## 8. Zusammenfassung

Die Ziele der vorliegenden Arbeit waren erstens: die Untersuchung des Korrosionsverhaltens des Brennelementmaterials  $\text{UO}_2$  in praxisrelevanten Elektrolytsystemen, zweitens: die Ermittlung der Eigenschaften des Claddingmaterials Zircaloy-4 bezüglich der Möglichkeit seiner Verwendung als Korrosionsschutz bei der direkten Endlagerung von Brennelementen in diesen Medien. Neben einer möglichst sicheren Endlagerung sollte der potentielle Korrosionsschutz eine Kostensenkung im Verhältnis zu der angedachten Verwendung einer teuren Titan bzw. TiGrade7 Ummantelung der Brennelemente gewährleisten.

Unter Berücksichtigung der Lage der geplanten oder schon betriebenen unterirdischen Endlagerstätten innerhalb spezifischer geologischer Formationen mußten praxisrelevante Korrosionsmedien und deren Auswirkung auf den Werkstoff Zircaloy-4 untersucht werden. Als Korrosionsmedien kamen daher einerseits granitische Grundwässer in Frage (bei Endlagerung in Granit wie sie u.a. in Schweden und in der Schweiz favorisiert wird), andererseits konzentrierte Salzlösungen, die durch einen möglichen Wassereintrich in die noch geöffneten Schachtanlagen während der ersten Betriebsphase der Endlagerstätten oder durch das Ausschwitzen von Kristallwasser, bedingt durch die Wärmeentwicklung des eingelagerten radioaktiven Materials, entstehen könnten (bei Endlagerung in tiefen Salzstöcken wie sie z.B. in Deutschland geplant ist). Vor diesem Hintergrund wurde das Korrosionsverhalten der Werkstoffe Zircaloy-4 und Zirkonium in Bentonit Porenwasser (einem granitischen Grundwasser aus Schweden), in gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung (einfaches Modellsystem) und in dem komplexen praxisrelevanten System Q-Lauge innerhalb von Temperaturbereichen von  $25^\circ\text{C}$  bis  $80^\circ\text{C}$  (die den in den Endlagerstätten herrschenden Temperaturbereich abdecken) untersucht.

Durch die radioaktive Strahlung des eingelagerten Materials kann es zu einer radiolytischen Zersetzung des eingesickerten bzw. eingebrochenen Wassers kommen, was wiederum zur Bildung von Wasserstoffperoxid führt. Unter diesem Aspekt wurde insbesondere an Zircaloy-4 der Einfluß von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf das Korrosionsverhalten untersucht.

Folgende Meß- bzw. Bestimmungsverfahren wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewandt. Die Korrosionsratenbestimmung an Urandioxid wurde mit Hilfe des Flüssigkeitsszintillationszählers, an Zircaloy-4 und Zirkonium mit der Radioisotopenmethode durchgeführt. Für die Charakterisierung der oxidischen Deckschichten wurde die Impedanzspektroskopie genutzt.

Für das  $\text{UO}_2$  zeigen Elektrochemische Untersuchungen, daß eine Korrelation zwischen den Korrosionspotentialen und den Abtragsraten von  $\text{UO}_2$  besteht. Somit wird die neue Möglichkeit eröffnet, Abtragsraten von  $\text{UO}_2$  in verschiedenen Elektrolytsystemen ausschließlich durch Potentialmessung zu bestimmen. Sind Literaturdaten über Standard-Elektrodenpotentiale von Redoxpartnern verfügbar, lassen sich die Abtragsraten von  $\text{UO}_2$  direkt berechnen. Die Bedeutung einer schnellen bzw. mathematischen Bestimmung der Abtragsraten kommt besonders dann zum tragen, wenn der Einfluß eines Redoxpartners wie  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Radiolyseprodukt des Wassers) zu untersuchen ist.

Die Anfertigung der Korrelationskurven ist auf zwei verschiedenen Wegen möglich:

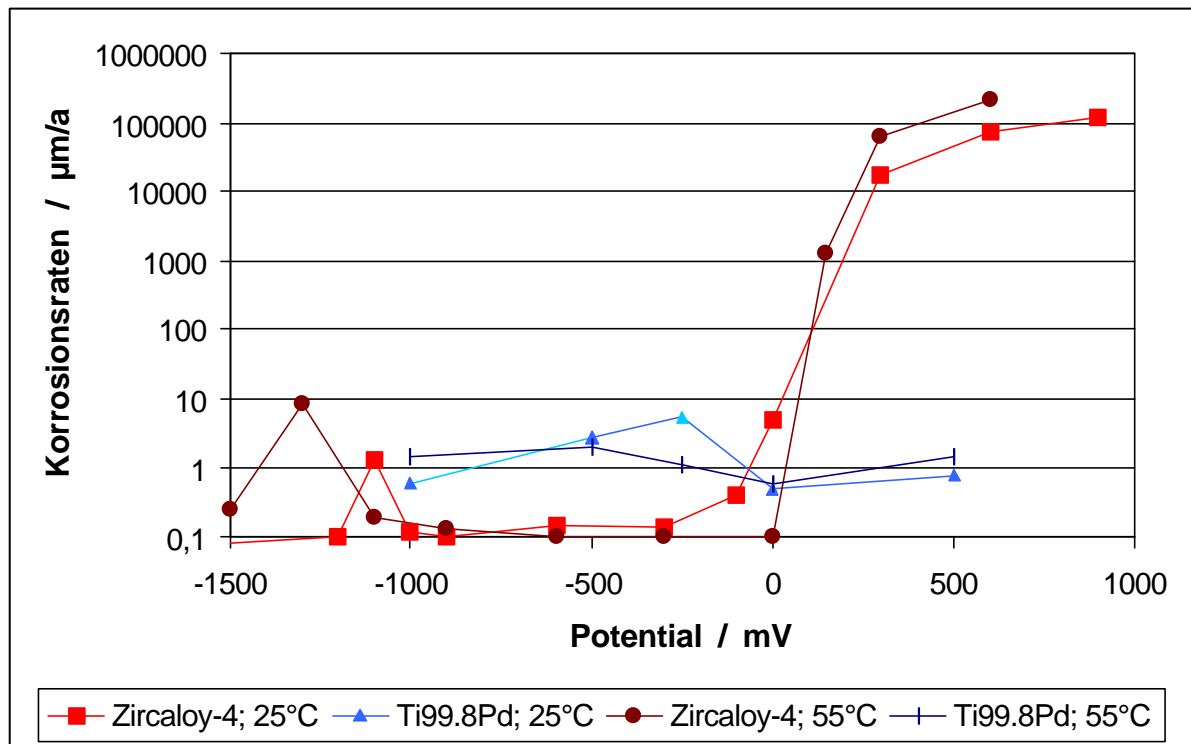
- Erzeugung verschiedener Potentiale durch Zugabe spezieller Redoxpartner
- Erzeugung verschiedener Potentiale potentiostatisch - bei entsprechend hohen Potentialen erfolgt Berechnung der Korrosionsraten direkt aus den gemessenen Stromdichten

Das Redoxpotential wird einmal durch das Anlegen einer Spannung simuliert, ein weiteres mal durch die Änderung des Fermi-Niveaus in der Lösung mit Hilfe von Redoxsystemen verschoben.

Beide Wege führen zu derselben Korrelationskurve.

Für das Zircaloy-4 und Zirkonium brachten die Untersuchungen des Korrosionsverhaltens beim Freien Korrosionspotential in peroxidfreier Lösung innerhalb der verwendeten Salzlösungen keine großen Unterschiede. Es läßt sich jedoch eine Steigerung der Korrosionsraten mit der Erhöhung der Temperatur feststellen, die beim Zirkonium wesentlich ausgeprägter ist als beim Zircaloy-4. Die sich einstellenden Freien Korrosionspotentiale liegen im Passivbereich. Beim Zircaloy-4 findet eine Verschiebung der Korrosionspotentiale zu positiveren Werten statt, was auf die Legierungsbestandteile zurückgeführt werden kann, an denen Zinn den größten Anteil bildet.

Beim Verhalten unter potentiostatischer Belastung zeigt sich bei den Werkstoffen ein ausgeprägter Transpassivbereich, welcher mit Zunahme der Temperatur ansteigt. Solch ein Verhalten findet beim Titan und seinen Legierungen nicht statt (Abbildung 59).



**Abbildung 59:** Abtragsraten von Zircaloy-4 und Ti99.8Pd in gesättigter NaCl-Lösung unter potentiostatischer Belastung bei verschiedenen Temperaturen

In der Q-Lauge zeigt sich eine Abnahme der Korrosion mit der Zunahme der Temperatur sowie unter oxidativen Bedingungen. Grund für dieses Verhalten ist der Mg-Anteil in der Lösung. Die Zunahme der Temperatur oder oxidative Bedingungen beschleunigt die Ausbildung einer Deckschicht im Fluoritgitter-Typ bei Anwesenheit von MgO. Das Fluoritgitter ist, im Gegensatz zum Rutil-Typ, welcher beim Zircaloy-4 bei Abwesenheit von Mg entsteht, wegen seiner hohen Symmetrie und Gitterenergie ein energetisch sehr viel günstigerer Typ, der weniger angreifbar ist, was die Senkung der Korrosionsraten erklärt.

Von wesentlicher Bedeutung für das Korrosionsverhalten ist der Einfluß der Radiolyseprodukte  $\text{H}_2\text{O}_2$  und NaOCl. Es wurden Untersuchungen an Zirkonium und Zircaloy-4 unter Zusatz von Wasserstoffperoxid sowie unter Zusatz von NaOCl durchgeführt. Unter praxisrelevanten Bedingungen, sowohl bei den Messungen am Freien Korrosionspotential als auch unter potentiostatischer Belastung, sind die Korrosionsraten in den verschiedenen Elektrolytsystemen unabhängig von der Peroxidkonzentration. Wie erwartet ist bei der Q-Lauge ein Abfall der Korrosionsraten zu beobachten, da jetzt die oxidativen Bedingungen in der Lösung vorherrschen. Eine Steigerung der Korrosionsrate unter Zusatz von NaOCl ist erst bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  zu erkennen.

Auch Untersuchungen am Titan und TiGrade7 zeigen unter praxisrelevanten Bedingungen keinen Einfluß auf die Korrosionsraten, weder unter Zusatz von Peroxid, noch unter Zusatz von

NaOCl. Zircaloy-4 ist aber auch noch bei höheren Peroxidkonzentrationen stabil und zeigt im Gegensatz zum Titan erst viel später eine Abhängigkeit von der Peroxidkonzentration.

Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie wurden die betreffenden oxidischen Deckschichten charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, daß das Korrosionsverhalten durch die sich bildende oxidische Passivschicht bestimmt wird. Im allgemeinen besitzen diese Deckschichten eine geringere spezifische Leitfähigkeit, womit auch die sehr geringen Korrosionsraten zu erklären sind.

Ausgehend von der Zielsetzung dieser Arbeit kann im Hinblick auf den erstrebten Korrosionsschutz bei der direkten Endlagerung radioaktiver Abfälle in spezifischen geologischen Formationen folgendes zusammenfassend festgestellt werden:

- Der untersuchte Werkstoff Zircaloy-4 eignet sich nur bedingt als Korrosionsschutz, da er zwar eine hohe Korrosionsbeständigkeit, jedoch nur einen relativ kleinen Passivbereich besitzt. Nur wenn sichergestellt werden kann, daß die entstehenden Potentiale in eben diesem Passivbereich bleiben, kann auf das Titan als zusätzlichem Korrosionsschutz verzichtet werden.
- Die infolge von Radiolyseprozessen gebildete Menge an Wasserstoffperoxid ist bei den gegebenen Abkühlzeiten der abgebrannten Kernbrennstoffe zu gering, um die Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes negativ zu beeinflussen.
- MgO beeinflusst die Ausbildung einer stabileren und korrosionsbeständigeren Zirkoniumdeckschicht, was die direkte Endlagerung in magnesiumhaltigen Salzen favorisieren läßt.
- Unter Elektrolytzutritt bilden sich zwischen Urandioxid und Zircaloy-4 Kontaktpotentiale aus, welche vom Urandioxid dominiert einen negativen Einfluß auf das Korrosionsverhalten des Zircaloy-4 ausüben, da die sich hier ausbildenden Kontaktpotentiale im Transpassivbereich des Zircaloy-4 liegen.

Insgesamt eignet sich Zircaloy-4 nur für die Endlagerung in magnesiumhaltigen Salzlagerstätten, ein doppelter Korrosionsschutz aus Zircaloy-4 und TiGrade7 würde die Brennelemente stärker schützen und wäre daher erstrebenswert.