

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. THEORIE	6
2.1. THEORIE DER KORROSION	6
2.1.1 Definition und Thermodynamik der Korrosion.....	6
2.1.2 Die Kinetik der Elektrodenreaktion.....	9
2.1.2.1 Durchtrittsüberspannung	10
2.1.2.2 Das Mischpotential	12
2.1.2.3 Mechanismus der Korrosion.....	13
2.1.2.3.1 Säurekorrosion.....	14
2.1.2.3.2 Sauerstoffkorrosion.....	14
2.2. PASSIVITÄT	15
2.2.1 Der Einfluß der Passivität auf die Korrosion.....	16
2.3. KINETIK DES DECKSCHICHTENWACHSTUMS	17
2.3.1 Oxidwachstum bei hohen Feldstärken.....	17
2.3.2 Deckschichtenwachstum bei hohen Feldstärken ohne äußere Ströme	17
2.3.3 Stromverhalten bei konstantem Potential.....	19
2.4. PHASENÜBERGANG HALBLEITER–ELEKTROLYT	20
2.4.1 Raumladungsschichten in Halbleitern.....	21
2.5. THEORIE DER IMPEDANZSPEKTROSKOPIE.....	24
2.5.1 Physikalische Grundlagen der Impedanzspektroskopie	24
2.5.2 Darstellung von Impedanzspektren.....	26
2.5.3 Das elektrische Analogon zu physikalischen und chemischen Vorgängen.....	27
2.5.3.1 Der ohmsche Widerstand	28
2.5.3.2 Kapazitäten.....	29
2.5.3.3 Verlustkapazitäten.....	30
2.5.3.4 Netzwerke von Impedanzelementen.....	31
2.6. RADIOCHEMISCHE GRUNDLAGEN	32
2.6.1 Die natürlichen radioaktiven Elemente.....	32
2.6.1.1 Das Uran.....	32
2.6.2 Theorie der Radioisotopenmethode.....	34
2.6.2.1 Radiochemischer Teil.....	35
2.6.2.1.1 Ermittlung der Abtragsraten.....	35
2.6.2.2 Elektrochemischer Teil.....	36
2.6.2.2.1 Messungen des Freien Korrosionspotentials.....	36
2.6.2.2.2 Potentiostatische Messungen	36
2.6.2.2.3 Potentiodynamische Messungen.....	36
2.6.3 Theorie der Neutronenaktivierung.....	37
2.6.3.1 Aktivierung des Probenmaterials.....	40
2.6.3.1.1 Aktivierung des Zirkoniums	40
2.6.3.1.2 Aktivierung von Zircaloy-4.....	43

Inhaltsverzeichnis

2.6.4	Strahlenschutz.....	44
2.6.4.1	Dosisbegriffe.....	44
2.6.4.2	Maßnahmen beim Umgang mit bestrahlten Werkstoffen.....	46
2.6.4.3	Maßnahmen beim Umgang mit natürlichen Uranverbindungen	48
2.7.	POTENTIALKORREKTUR	49
2.7.1	Funktioneller Zusammenhang zwischen Polarisationsspannung und Stromstärke	49
2.7.2	Zusammenhang zwischen Polarisationsspannung und Polarisationswiderstand.....	50
3.	WERKSTOFFE UND KORROSIONSMEDIEN	52
3.1.	WERKSTOFFE.....	52
3.1.1	Uran	52
3.1.2	Zirkonium.....	52
3.1.3	Zircaloy-4.....	52
3.2.	TEMPERATURBEREICHE.....	53
3.3.	KORROSIONSMEDIEN	53
3.3.1	Herstellung und Zusammensetzung der Q-Lauge	53
3.3.2	Herstellung und Zusammensetzung des Bentonit Porenwassers.....	54
4.	DAS MEBVERFAHREN	55
4.1.	GRUNDLAGEN	55
4.1.1	Meßgrößen und Korrosionsgrößen.....	55
4.1.2	Messung des Freien Korrosionspotentials.....	56
4.2.	DIE IMPEDANZSPEKTROSKOPIE (EIS).....	57
4.2.1	Blockschema der Impedanzspektroskopie.....	57
4.2.2	Das Impedanzmeßgerät	58
4.2.3	Meßzellen und Elektroden	58
4.2.3.1	Die Meßzelle	58
4.2.3.2	Bezugselektrode.....	59
4.2.3.3	Arbeitselektrode.....	59
4.2.3.4	Gegenelektrode	60
4.2.4	Probenvorbehandlung	60
4.2.4.1	Mechanisches Schleifen und Polieren.....	60
4.2.5	Auswertung von Impedanzspektren	61
4.3.	DIE RADIOISOTOPENMETHODE (RIM).....	64
4.3.1	Apparativer Aufbau der Radioisotopenmethode	64
4.3.1.1	Radiochemischer Teil der Radioisotopenmethode	65
4.3.1.1.1	Kalibrierung des Korrosionsmeßplatzes	66
4.3.1.2	Elektrochemischer Teil der Radioisotopenmethode.....	67
4.4.	MESSUNGEN AM FLÜSSIGKEITSSZINTILLATIONSZÄHLER (LSC)	68
4.4.1	Grundlagen.....	69
4.4.2	Bestimmung der Urankonzentration.....	71
4.4.3	Eichlösung und Eichgerade	71

5.	KORROSIONSUNTERSUCHUNGEN AN URANDIOXID.....	73
5.1.	BESTIMMUNG DER KORROSIONSRATEN AN UO_2 DURCH POTENTIALMESSUNGEN	73
5.1.1	Einleitung	73
5.1.2	Praktische Grundlagen.....	74
5.1.3	Bestimmung des Auflösungsverhaltens von UO_2 in gesättigter NaCl und Bentonit Porenwasser durch Potentialmessungen.....	74
5.1.3.1	Potentialkorrektur der elektrisch simulierten Potentiale:.....	75
5.1.3.2	Experimentelle Beschreibung der Potentialkorrektur.....	76
5.2.	EINFLUß DER TEMPERATUR AUF DIE KORROSION DES UO_2 IN BENTONIT PORENWASSER	77
5.3.	KONTAKTPOTENTIALE ZWISCHEN URANDIOXID UND ZIRCALOY-4	81
5.3.1	Einleitung	81
5.3.2	Kontaktpotentiale in gesättigter NaCl Lösung.....	82
5.3.3	Kontaktpotentiale in Q-Lauge.....	83
5.3.4	Kontaktpotentiale in Bentonit Porenwasser	84
5.4.	DISKUSSION DER URANDIOXIDEXPERIMENTE.....	85
6.	KORROSIONSUNTERSUCHUNGEN AN ZIRKONIUM UND ZIRCALOY-4.....	87
6.1.	KORROSION BEIM FREIEN KORROSIONSPOTENTIAL.....	87
6.1.1	Zeitliche Einstellung des Korrosionspotentials	87
6.1.2	Korrosionsuntersuchungen.....	88
6.2.	KORROSION UNTER POTENTIOSTATISCHER BELASTUNG	90
6.2.1	Korrosion von Zircaloy-4.....	90
6.2.1.1	Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung.....	90
6.2.1.2	Zircaloy-4 in Q-Lauge	92
6.2.1.3	Zircaloy-4 in Bentonit Porenwasser	93
6.3.	KORROSION BEI ANWESENHEIT VON H_2O_2	96
6.3.1	Radiolyse des Wassers	96
6.3.2	Korrosion bei Anwesenheit von H_2O_2 beim Freien Korrosionspotential.....	97
6.3.2.1	Korrosion in gesättigter NaCl-Lösung	97
6.3.2.1.1	Korrosion am Zircaloy-4.....	97
6.3.2.1.2	Korrosion am Zirkonium.....	100
6.3.2.2	Korrosion in Q-Lauge.....	100
6.3.2.2.1	Korrosion am Zircaloy-4.....	100
6.3.2.2.2	Korrosion am Zirkonium.....	102
6.3.2.3	Korrosion in Bentonit Porenwasser.....	102
6.3.2.3.1	Korrosion am Zircaloy-4.....	102
6.3.2.3.2	Korrosion am Zirkonium.....	103
6.3.3	Einfluß von H_2O_2 unter praxisrelevanten Bedingungen.....	104
6.3.4	Korrosion bei Anwesenheit von H_2O_2 unter potentiostatischer Belastung	106
6.3.4.1	Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung.....	106
6.3.4.2	Zircaloy-4 in Q-Lauge	107
6.3.4.3	Zircaloy-4 in Bentonit Porenwasser	107

Inhaltsverzeichnis

6.4.	KORROSION BEI ANWESENHEIT VON NaOCl BEIM FREIEN KORROSIONSPOTENTIAL.....	108
6.4.1	Korrosion von Zirkonium und Zircaloy-4 in gesättigter NaCl -Lösung	108
6.4.2	Korrosion von Zircaloy-4 in Q-Lauge.....	109
6.4.3	Korrosion von Zircaloy-4 in Bentonit Porenwasser	109
6.5.	OPTISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ZIRKONIUM UND ZIRCALOY-4	110
6.6.	DISKUSSION DER ZIRKONIUM- UND ZIRCALOY-4-EXPERIMENTE.....	111
7.	IMPEDANZMESSUNGEN.....	114
7.1.	AUSWERTUNG DER IMPEDANZSPEKTREN UND SCHALTBILDER.....	114
7.2.	IMPEDANZMESSUNGEN BEIM FREIEN KORROSIONSPOTENTIAL.....	115
7.2.1	Zeitliche Veränderung der Impedanzspektren.....	115
7.2.2	Zusammenhang zwischen der Deckschichtleitfähigkeit und dem Freien Korrosionspotential	116
7.2.3	Zusammenhang zwischen der Deckschichtdicke und dem Freien Korrosionspotential	118
7.2.4	Bestimmung der Zuwachsrates der Deckschichtdicken.....	119
7.2.5	Bestimmung der Deckschichtleitfähigkeit während der Schichtbildung	120
7.3.	DISKUSSION DER IMPEDANZMESSUNGEN	121
8.	ZUSAMMENFASSUNG	122
9.	SUMMARY	126
10.	SYMBOLVERZEICHNIS	128
11.	LITERATURVERZEICHNIS.....	132