

# 1. Einleitung und Problemstellung

Ende 1938 entdeckten Otto Hahn und Fritz Straßmann<sup>1,2</sup> die neutroneninduzierte Kernspaltung. Bereits am 2. Dezember 1942 gelang es, unter der Leitung von Enrico Fermi in Chicago den ersten Kernreaktor der Welt in Betrieb zu nehmen. In den folgenden Jahren wurde die weitere Entwicklung der Kernenergie durch ihre militärische Nutzung bestimmt. Erst nach Beendigung des 2. Weltkrieges setzte eine verstärkte Forschung zur friedlichen Nutzung der Kernenergie ein, die zur Entwicklung und zum Bau verschiedener Reaktortypen führte. Am 27. Juni 1954 wurde in Obninsk bei Moskau der erste Reaktor zur Stromerzeugung in Betrieb genommen. Der erste Leistungsreaktor lief im Oktober 1956 in Calder Hall (Großbritannien) an. In Deutschland erfolgte die Inbetriebnahme des ersten Forschungsreaktors 1957 in Garching bei München und die des ersten Kernkraftwerkes 1960 in Kahl am Main.<sup>3,4</sup>

Heute hat die Kernenergie einen entscheidenden Anteil an der Energiegewinnung, in Industrieländern ist sie eher rückläufig, in Entwicklungsländern steigend. Der Betrieb von Kernkraftwerken macht jedoch ein Entsorgungskonzept für den anfallenden radioaktiven Abfall notwendig. Die Wichtigkeit eines solchen Konzeptes verdeutlicht die Tabelle 1, die die erwarteten Volumen radioaktiver Abfälle in der Bundesrepublik Deutschland wiedergibt.<sup>5</sup>

Abfallart	wärmeentwickelnde Abfälle in m <sup>3</sup>	Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung in m <sup>3</sup>
unbehandelte Reststoffe	500	30.100
Zwischenprodukte		2.900
konditionierte Abfälle Ende 1995	1.900	60.800
Prognose 2010	9.300	173.200
Prognose 2080	51.300	412.400

**Tabelle 1:** Voraussichtliche Volumen radioaktiver Abfälle in der Bundesrepublik Deutschland

Die in der Kernkraft anfallenden abgebrannten Brennelemente können auf zwei Arten entsorgt werden, durch Wiederaufarbeiten oder direkte Endlagerung. Radioaktive Stoffe wie Uran und Plutonium sind Energieträger, die nach einer Wiederaufarbeitung weiterverwendet werden können. Spaltprodukte müssen jedoch abgetrennt, fixiert und in Behältern sicher verwahrt werden. Anfallende flüssige radioaktive Abfälle werden durch Verdampfen, Ausfällen, Sedimentieren, Filtern, Zentrifugieren so konzentriert, daß sie mit geeigneten Trägersubstanzen (Borosilicat- oder Phosphatgläsern, Bitumen-Salz-Gemischen, Beton, keramischen Matrices, synthetischen Gesteinen wie SYNROC<sup>6</sup>) verfestigt werden können (Konditionierung). Bei den HAW-Lösungen (high active waste), wie sie derzeit beim Purex-Verfahren anfallen (sie

enthalten ca. 99% der nicht-flüchtigen Spaltprodukte), wird derzeit die Verglasung als Methode zur Immobilisierung bevorzugt.

Mit der Endlagerung der radioaktiven Abfälle als letztem Entsorgungsschritt schließt sich der Kernbrennstoffkreislauf. Unter Endlagerung wird die sichere Beseitigung der radioaktiven Abfälle verstanden, die durch Wartungsfreiheit, ohne zeitliche Befristung und ohne beabsichtigte Rückholbarkeit charakterisiert werden kann.

Weltweit wird die Endlagerung der radioaktiven Abfälle in tiefen Formationen des geologischen Untergrundes als beste und sicherste Lösung angesehen. Dabei schließt sich auch hier de facto ein Kreislauf; denn die aus geologischen Formationen geförderten „natürlichen“ Kernbrennstoffe Uran und Thorium werden, soweit sie bei der Energiegewinnung im Kernreaktor nicht verbraucht wurden, gemeinsam mit den aus ihnen im Kernreaktor entstandenen Spaltprodukten und Transuranen wieder in geeignete geologische Formationen zurückgebracht. Die isolierende und zurückhaltende Wirkung der geologischen Formationen wird dabei zusätzlich durch technische Maßnahmen bei der vorausgehenden geregelten Behandlung der radioaktiven Abfälle sowie durch besondere technische und bergmännische Maßnahmen bei der Einlagerung unterstützt.

Grundsätzlich werden zwei Varianten der Endlagerung unterschieden und zum Teil auch schon im technischen Maßstab angewendet, die sich im wesentlichen in der Tiefe der Einlagerungsformation und der Art des darin endzulagernden Abfalls unterscheiden. Bei der oberflächennahen Endlagerung werden radioaktive Abfälle der schwach- bis mittelaktiven Klassen, sowie die Abfälle mit relativ kurzen Halbwertszeiten, die nahezu frei von Transuranen sind, in oberflächennahen Deponien endgelagert. Diese werden nach technischen und ingenieurmäßigen Maßstäben ausgelegt und betrieben. Die Deponien sollen eine sichere Einhaltung der Schutzziele über einige hundert Jahre gewährleisten bis zum praktisch vollständigen Zerfall der in der Deponie endgelagerten Radionuklide.

Für die restlichen Abfallklassen der mittel- und hochaktiven Abfälle, die sich neben den ausgeprägten Gehalten an langlebigen Spaltprodukten und Transuranen auch durch eine erhebliche Energiefreisetzung in Form von Zerfallswärme auszeichnen, kommen geeignete geologische Formationen in Frage, die sich mehrere hundert bis tausend Meter unterhalb der Erdoberfläche befinden. Dabei werden sowohl die Errichtung als auch der Betrieb des Endlagers im wesentlichen von bergmännischen Techniken und Erfahrungen geprägt. Als Schutzziel für diesen Endlagertyp wird ein sicherer Einschluß seiner Abfälle für mindestens  $10^4$  Jahre gefordert.

In den meisten Ländern, die Kernenergie nutzen, werden umfangreiche Forschungsprogramme zur Auswahl geeigneter Standorte und Formationen für unterirdische Endlager durchgeführt.<sup>7,8,9</sup>

Zu den am intensivsten untersuchten Gesteinsformationen zählen kristalline Gesteine, Salzlagerstätten in Dom- und stratifizierter Form, Lehm und andere Sedimentgesteine, Basalt und Tuff. Bei der Auswahl, der für die verschiedenen endzulagernden Abfälle am besten geeigneten Endlagerformationen, spielt die maximal zulässige Wärmebelastung eine wichtige Rolle, für die Beurteilung des Isolationspotentials bei hochaktiven, wärmeerzeugenden Abfällen, die von der Formation ohne sicherheitstechnische Auswirkung angenommen und abgeleitet werden kann.

Aufgrund geeigneter geologischer Formationen favorisieren Länder wie Deutschland<sup>10</sup> und Polen die direkte Endlagerung in tiefen Salzformationen, Schweden<sup>11</sup> und die Schweiz<sup>12</sup> bevorzugen die direkte Endlagerung im tiefen Granitgestein, wohingegen die Niederlande<sup>13</sup> und Großbritannien<sup>14</sup> die direkte Endlagerung in Lehmformationen bevorzugen. In Frankreich wurde bezüglich dieser Frage noch keine Entscheidung getroffen.

Um den Übergang langlebiger Radionuklide in die Nahrungskette zu verhindern, muß über einen geologisch langen Zeitraum gewährleistet sein, daß der radioaktive Abfall durch entsprechende Barrieren von der Umwelt abgeschlossen ist. Der Schutz der Biosphäre vor den Gefahren radioaktiver Stoffe soll durch die im Multibarrierenkonzept<sup>15</sup> verwendeten technischen und geologischen Barrieren realisiert werden.

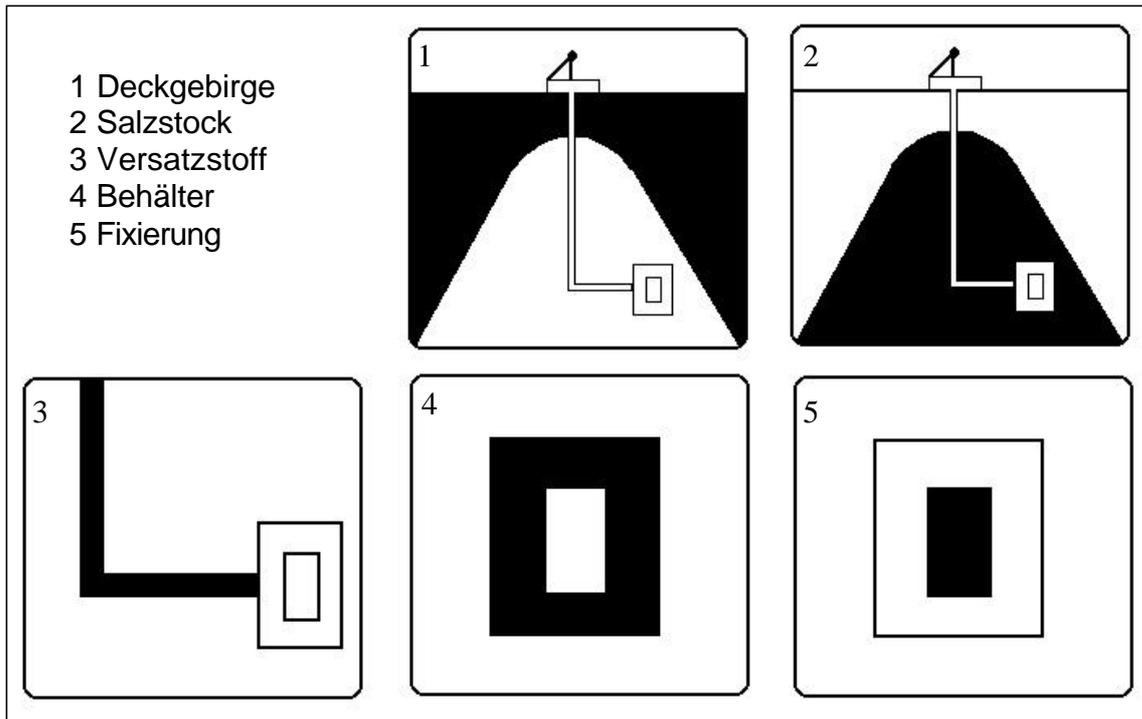
Der Abfallbehälter stellt eine der technischen Barrieren bei der Langzeitisolierung dar. Gerade während der Betriebsphase und in der ersten Zeit der Endlagerung müssen die Behälter einen sicheren Einschluß garantieren, d. h. sie müssen einerseits mechanischen Beanspruchungen, hervorgerufen durch den Gebirgsdruck, und andererseits korrosiven Belastungen gegenüber Salzlaugen standhalten.

Bei den Konzepten der direkten Endlagerung in den Endlagermedien Steinsalz bzw. Granitgestein kommen als Korrosionsmedien konzentrierte Salzlaugen und Porenwässer in Frage.

Salzlaugen können durch Lösungseinschlüsse bereits vorhanden sein oder infolge der Freisetzung von Kristallwasser durch die Abwärme der eingelagerten Brennelemente entstehen. Bei einem hypothetischen Störfall, bedingt durch einen Wassereinbruch über die während der Betriebsphase offenen Schachtanlagen, würden sich ebenfalls konzentrierte Salzlösungen bilden.

Porenwässer können durch die Steine sogar in die abgeschlossenen Endlagerstätten eindringen.

Infolge von Radiolyseprozessen können die Korrosionsmedien unter Bildung von Radiolyseprodukten wie  $H_2O_2$ , den kurzlebigen Radikalen  $HO^\bullet$  und  $HO_2^\bullet$  oder  $ClO^-$ -Ionen zersetzt werden und damit das Korrosionsverhalten der Behältermaterialien zusätzlich beeinflussen.



**Abbildung 1:** Technische und geologische Barrieren zwischen Abfällen und Biosphäre

Das für die Endlagerung von der DWK entwickelte Pollux-Behältersystem sieht einen mechanisch stabilen Stahlbehälter (15MnNi6.3)<sup>16</sup> vor. Dieser kann mit einem zusätzlichen Korrosionsschutz versehen werden. Nach Smailos et. al.<sup>17,18</sup> können dafür aufgrund ihrer hohen Korrosionsbeständigkeit Hasteloy C4, Titan oder Titanlegierungen aus der Gruppe der passivschichtbildenden Werkstoffe sowie aufgrund ihres gut vorausberechenbaren Langzeitverhaltens unlegierte Stähle aus der Gruppe der Werkstoffe mit aktivem Korrosionsverhalten in Frage kommen.

Die Wechselwirkungen der Containerwerkstoffe mit Salzlaugen stellt einen wichtigen Baustein des Multibarrierenkonzeptes dar. Titan und seine Legierungen sind im Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit bereits intensiv untersucht worden mit dem Resultat, daß sie als zusätzlicher Korrosionsschutz sehr gut geeignet sind.<sup>19</sup> Selbst hier spielt mehr und mehr das Geld eine bedeutende Rolle und da ein zusätzlicher Korrosionsschutz auch zusätzliche Kosten bedeutet, rückt immer stärker das relativ korrosionsbeständige Claddingmaterial Zircaloy-4 in den Vordergrund der Korrosionsuntersuchungen. Die Untersuchungen des Zircaloy-4 in praxisrelevanten Laugensystemen bilden die Grundlage der vorliegenden Arbeit.

Bedingt durch die hohe Korrosionsbeständigkeit des Zirkoniums bzw. Zircaloy-4 ist die Erfassung der Korrosionsgeschwindigkeit äußerst schwierig. Die klassische Methode der Korrosionsbestimmung mittels Massendifferenzwägung führt nur bedingt zu brauchbaren Ergebnissen, da während der Expositionszeit Deckschichtveränderungen auftreten. Die Anwendung rein elektrochemischer Methoden auf die Untersuchung des Korrosionsverhaltens

des Zirkoniums bzw. des Zircaloy-4 setzt genaue Kenntnisse über die während der Beanspruchungsdauer ablaufenden Reaktionen voraus, um den Korrosionsstrom von den anderen Teilströmen separieren zu können.

Zur Umgehung dieser Schwierigkeiten wurde zwecks Erfassung geringer Korrosionsraten seit Anfang der achtziger Jahre in der Forschungsgruppe Radiochemie der Freien Universität Berlin die Radioisotopenmethode (RIM) eingesetzt. Diese Methode stellt eine Kombination klassischer elektrochemischer Meßverfahren, wie potentiostatischer und potentiodynamischer Methoden sowie der Impedanzspektroskopie, mit radiochemischen Methoden, insbesondere der Neutronenaktivierung und der  $\gamma$ -Spektroskopie, d. h. der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA), dar. Mit Hilfe der RIM ist es möglich, selbst in konzentrierten Salzlösungen Zirkonium-Konzentrationen von weniger als  $10^{-6} \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  in situ zu bestimmen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte im einzelnen zu den folgenden Punkten Untersuchungen durchgeführt werden:

- Durchführung von Potentialmessungen zum Korrosionsverhalten von  $\text{UO}_2$ .
- Bestimmung des Temperatureinflusses auf die  $\text{UO}_2$ -Korrosion in Bentonit Porenwasser.
- Bestimmung und Einfluß des Kontaktpotentials zwischen  $\text{UO}_2$  und Zircaloy-4 .
- Untersuchung des Korrosionsverhaltens der Werkstoffe Zirkonium und Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung (Modellsystem) sowie in praxisrelevanten Systemen Q-Lauge und Bentonit Porenwasser. Simulation von Bedingungen, die durch Redoxspezies in der Lösung auftreten (Messungen beim Freien Korrosionspotential und unter potentiostatischer Belastung).
- Klärung des Einflusses der Radiolyseprodukte Wasserstoffperoxid und Perchlorat auf die Korrosion.
- Charakterisierung der Deckschichtparameter mittels Impedanzmessungen und Klärung, ob eine Korrelation zwischen Korrosionsverhalten und Deckschichtparametern existiert.
- Klärung der Art der Korrosion.

Ziel der oben aufgeführten Untersuchungen war die Klärung, inwieweit das Claddingmaterial des Brennelementes nach der Zerstörung der äußeren Schutzschicht noch einen weiteren Korrosionsschutz bietet und ob daher auf den zusätzlichen Schutz durch das sehr teuren Titan verzichtet werden könnte.