

5. Korrosionsuntersuchungen an Urandioxid

5.1. Bestimmung der Korrosionsraten an UO_2 durch Potentialmessungen

5.1.1. Einleitung

Es wird eine Methode zur exakten und schnellen Erfassung der Korrosionsraten unter Endlagerbedingungen vorgestellt.

Mit konventionellen Meßmethoden können die Abtragsraten folgendermaßen ermittelt werden:

- Analytische Bestimmung der in Lösung gegangenen Menge an UO_2 ,
- Gewichts-differenzwägung und
- Bestimmung der Größenveränderung des UO_2 Pellets.

Alle drei Methoden besitzen den Nachteil, daß die Bestimmung erst nach einer mehr oder weniger langen Einwirkzeit des Laugensystems auf UO_2 durchgeführt werden kann, da zunächst analytisch erfaßbare Abtragsmengen erzeugt werden müssen.

Im Gegensatz dazu ist die hier vorgestellte elektrochemische Methode unabhängig von der jeweiligen Erzeugung von Abtragsmengen, da nicht die analytische Menge des korrodierten Urans, sondern die an der Elektrodenoberfläche ablaufenden Korrosionsströme bestimmt werden. Diese sind proportional zu den Abtragsraten. Das Freie Korrosionspotential E_{Korr} kann nach der folgenden Gleichung berechnet werden:⁶⁷

$$E_{\text{Korr}} = \frac{(\ln |i_k^0| - \ln i_a^0)RT}{F(\alpha_a z_a + \alpha_k |z_k|)} + \frac{\alpha_a z_a}{\alpha_a z_a + \alpha_k |z_k|} E_{\text{gl}}^a + \frac{\alpha_k |z_k|}{\alpha_a z_a + \alpha_k |z_k|} E_{\text{gl}}^k. \quad 5.1$$

Die Bedeutung einer schnellen Bestimmung der Abtragsraten kommt besonders dann zum tragen, wenn ein Redoxpartner wie H_2O_2 einwirkt, dessen Konzentration im Labormaßstab über einen längeren Zeitraum nicht konstant gehalten werden kann (im Gegensatz zu den tatsächlichen Verhältnissen im Endlager, wo eine konstante H_2O_2 -Konzentration durch α -Radiolyse von Wasser aufrechterhalten wird).

5.1.2. Praktische Grundlagen

Zunächst ist eine Kalibrierkurve zu erstellen, mit deren Hilfe anhand von Potentialmessungen direkt die Korrosionsrate angegeben werden kann. Die Anfertigung dieser Kalibrierkurve ist grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen möglich:

- Es werden verschiedene Potentiale (X-Werte) durch Zugabe spezieller Redoxpartner erzeugt, die konstante Potentiale über einen längeren Zeitraum gewährleisten. Dazu zählen Stoffe, deren Konzentration in der Kontaktlösung problemlos konstant gehalten werden kann. Dafür eignen sich beispielsweise korrosive Gase wie Chlor, wobei in diesem speziellen Fall die Konzentration durch permanentes Einleiten aufrechterhalten wird. Die zugehörigen Korrosionsraten (Y-Werte) müssen analytisch bestimmt werden.
- Ebenso besteht die Möglichkeit, verschiedene Potentiale potentiostatisch zu erzeugen, wodurch Potentialschwankungen ausgeschlossen werden. Bei entsprechend hohen angelegten Potentialen kann die Korrosionsrate direkt aus den gemessenen Stromdichten berechnet werden, da dann gemäß der Stern-Geary-Gleichung (2.113) die kathodische Teilstromdichte vernachlässigt werden kann. Für diesen Fall gilt Gleichung 2.114, d. h. der gemessene Gesamtstrom I ist hierbei identisch dem anodischen Teilstrom I_a . Da bei diesen hohen Potentialen jedoch große Ströme fließen, muß berücksichtigt werden, daß sich dadurch nicht mehr zu vernachlässigende Spannungsabfälle an der Elektrodenoberfläche ergeben. Somit ist das tatsächlich an der Elektrodenoberfläche anliegende Potential geringer als das außen angelegte Potential (eine genauere Erläuterung dieser Spannungskorrektur erfolgt im folgenden Abschnitt).

5.1.3. Bestimmung des Auflösungsverhaltens von UO_2 in gesättigter NaCl und Bentonit Porenwasser durch Potentialmessungen

Mit Hilfe der Kalibrierkurve in Abbildung 27 und der Geradengleichung

$$\lg r [1/g \cdot d^{-1} \cdot m^{-2}] = -6,32 + 1,25 \cdot 10^{-2} \cdot U [1/mV] \quad 5.2$$

lassen sich die Korrosionsraten r von UO_2 in Gegenwart verschiedener Redoxpartner direkt durch Potentialbestimmung ermitteln. Die Kurve zeigt außerdem die Übereinstimmung von den elektrochemischen und den korrigierten, elektrisch simulierten Potentialen.

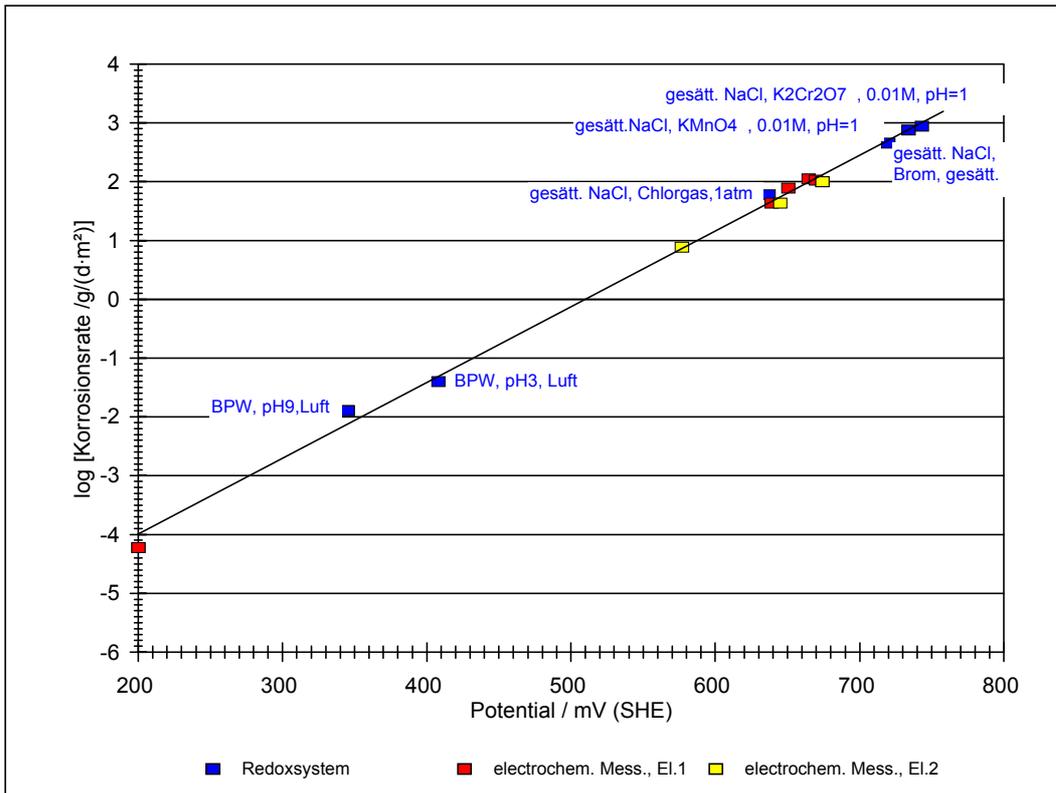


Abbildung 27: Kalibrierkurve zur Bestimmung der Korrosionsraten von UO_2 bei 25°C aus Potentialmessungen

5.1.3.1. Potentialkorrektur der elektrisch simulierten Potentiale:

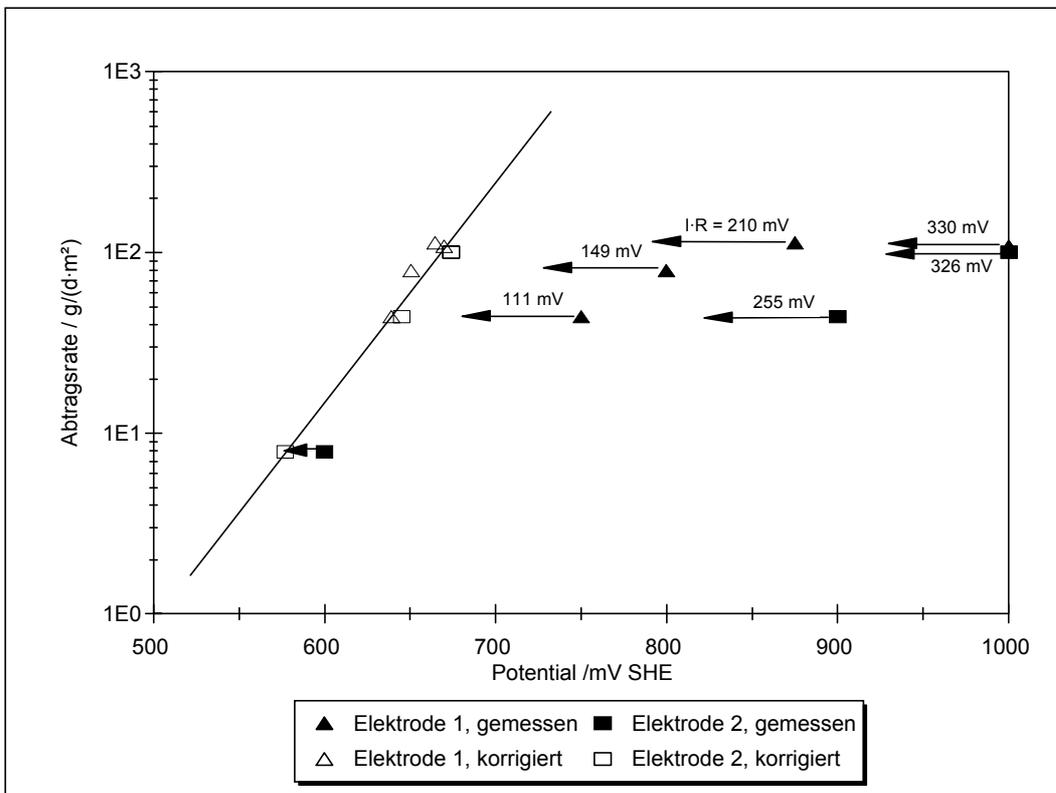


Abbildung 28: Beispiel für die Potentialkorrektur: Zwei verschiedene UO_2 -Elektroden korrelieren bezüglich Potential und Abtragsrate

Um simulierte Potentiale verschiedener UO_2 -Elektroden miteinander vergleichen zu können, muß der Spannungsabfall berücksichtigt werden, der durch den jeweiligen Elektrodenwiderstand hervorgerufen wird. Dieser Spannungsabfall hat zur Folge, daß das tatsächlich an der Elektrode anliegende Potential geringer ist als das außen angelegte Potential.⁶⁸ Nach der Korrektur der anliegenden Potentiale zeigen UO_2 -Elektroden verschiedener Dicke bei gleichen Abtragsraten das gleiche Potential (Abbildung 28). Wie in Abbildung 27 gezeigt wird, stimmen die simulierten Potentiale auch mit denjenigen überein, die elektrochemisch durch einen Redoxpartner erzeugt wurden.

5.1.3.2. Experimentelle Beschreibung der Potentialkorrektur

Stellvertretend wird hier die Potentialkorrektur der in Abbildung 28 bezeichneten „Elektrode 1“ beschrieben.

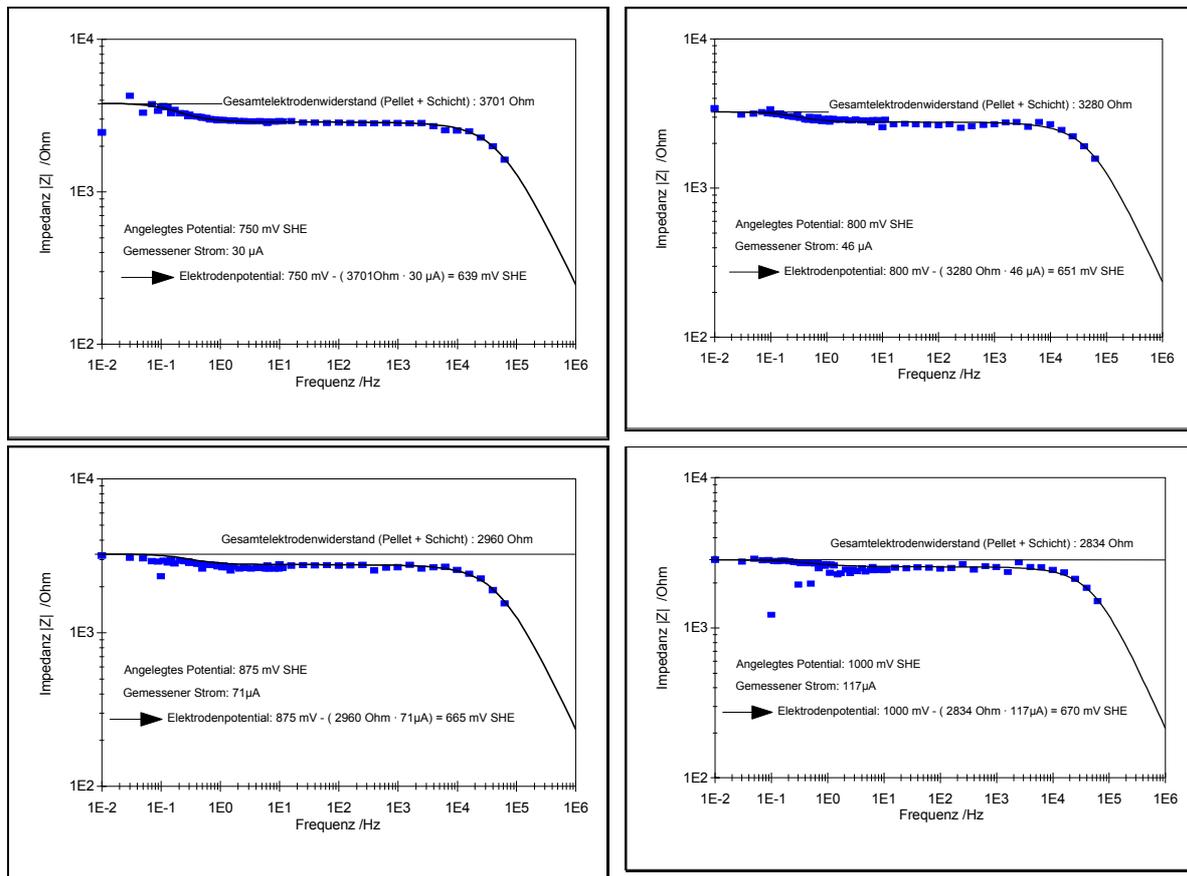


Abbildung 29: Impedanzspektroskopische Bestimmung des Gesamtelektrodenwiderstandes

Zunächst wird impedanzspektroskopisch der Gesamtelektrodenwiderstand (Pelletwiderstand + Widerstand der Oberflächenschicht) bestimmt. Da der Widerstand auch von den äußeren Bedingungen (Temperatur, angelegtes Potential und Korrosionsmedium) abhängt, muß er jeweils simultan zur Bestimmung der Abtragsraten gemessen werden. Die unter Abbildung 29

zusammengefaßten Abbildungen zeigen die impedanzspektroskopische Bestimmung der Widerstände, die zur Berechnung der Meßpunkte von Elektrode 1 in Abbildung 28 herangezogen wurden.

Weiterhin muß zur Berechnung des Potentialabfalls der durch die Elektrode fließende Gesamtstrom gemessen werden. In den vorliegenden Experimenten wurde diese Messung simultan zur Bestimmung der Abtragsraten durchgeführt.

Der Spannungsabfall U_{drop} errechnet sich somit aus dem Gesamtwiderstand der Elektrode R_{total} und gemessener Stromstärke I :

$$U_{\text{drop}} = R_{\text{total}} \cdot I. \quad 5.3$$

5.2. Einfluß der Temperatur auf die Korrosion des UO_2 in Bentonit Porenwasser

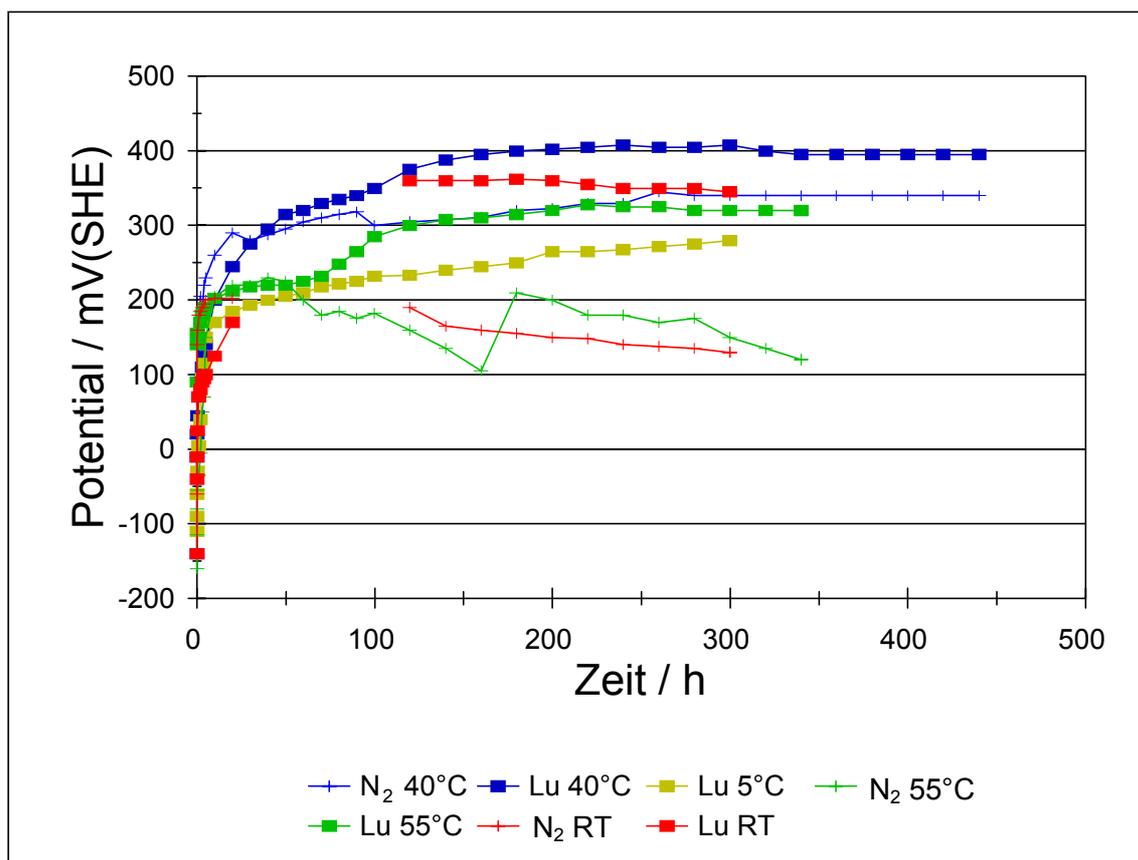


Abbildung 30: Freie Korrosionspotentiale von UO_2 -Pelletelektroden in Bentonit Porenwasser pH 9 unter Variation der Temperatur

Die Freien Korrosionspotentiale von Urandioxid wurden in Bentonit Porenwasser im Temperaturbereich von 25°C bis 55°C gemessen. Eine Temperaturabhängigkeit der gemessenen pH-Werte 3 und 9 (Tabelle 12 und 13) konnte nicht gefunden werden. Durch die Temperatur

wird lediglich die zeitliche Einstellung der Freien Korrosionspotentiale verändert (Beschleunigung mit zunehmender Temperatur, Abbildung 30).

Die Experimente wurden sowohl unter Stickstoffatmosphäre (N₂) als auch unter Luftzutritt (Lu) durchgeführt. Zur qualitativen Prüfung, ob sich dadurch ein Einfluß auf die Oberflächenbeschaffenheit des Pellets ergibt, wurden jeweils Impedanzspektren aufgenommen. Die Gleichheit der Impedanzspektren lassen keine Veränderung der Oberfläche durch die betreffende Gasspülung erkennen. Abbildung 31 zeigt exemplarisch die Verhältnisse bei 25°C.

| Temperatur | 5°C | | 25°C | | 55°C | |
|-------------------------|----------------|--|----------------|--|----------------|--|
| Luftzutritt | 290 ± 25 mV | 0.014 ± 0.005 g · m ⁻² · d ⁻¹ | 345 ± 25 mV | 0.013 ± 0.005 g · m ⁻² · d ⁻¹ | 315 ± 25 mV | 0.067 ± 0.005 g · m ⁻² · d ⁻¹ |
| N ₂ -Spülung | – | – | 130 ± 25 mV | 0.020 ± 0.005 g · m ⁻² · d ⁻¹ | 135 ± 25 mV | 0.014 ± 0.005 g · m ⁻² · d ⁻¹ |

Tabelle 12: Freie Korrosionspotentiale (SHE) in Bentonit Porenwasser pH 9

| Temperatur | 5°C | | 25°C | | 55°C | |
|-------------------------|----------------|--|----------------|--|----------------|--|
| Luftzutritt | 400 ± 25 mV | 0.018 ± 0.005 g · m ⁻² · d ⁻¹ | 408 ± 25 mV | 0.040 ± 0.005 g · m ⁻² · d ⁻¹ | 400 ± 25 mV | 0.040 ± 0.005 g · m ⁻² · d ⁻¹ |
| N ₂ -Spülung | 200 ± 25 mV | 0.034 ± 0.005 g · m ⁻² · d ⁻¹ | 80 ± 25 mV | 0.040 ± 0.005 g · m ⁻² · d ⁻¹ | 350 ± 25 mV | 0.115 ± 0.005 g · m ⁻² · d ⁻¹ |

Tabelle 13: Freie Korrosionspotentiale (SHE) in Bentonit Porenwasser pH 3

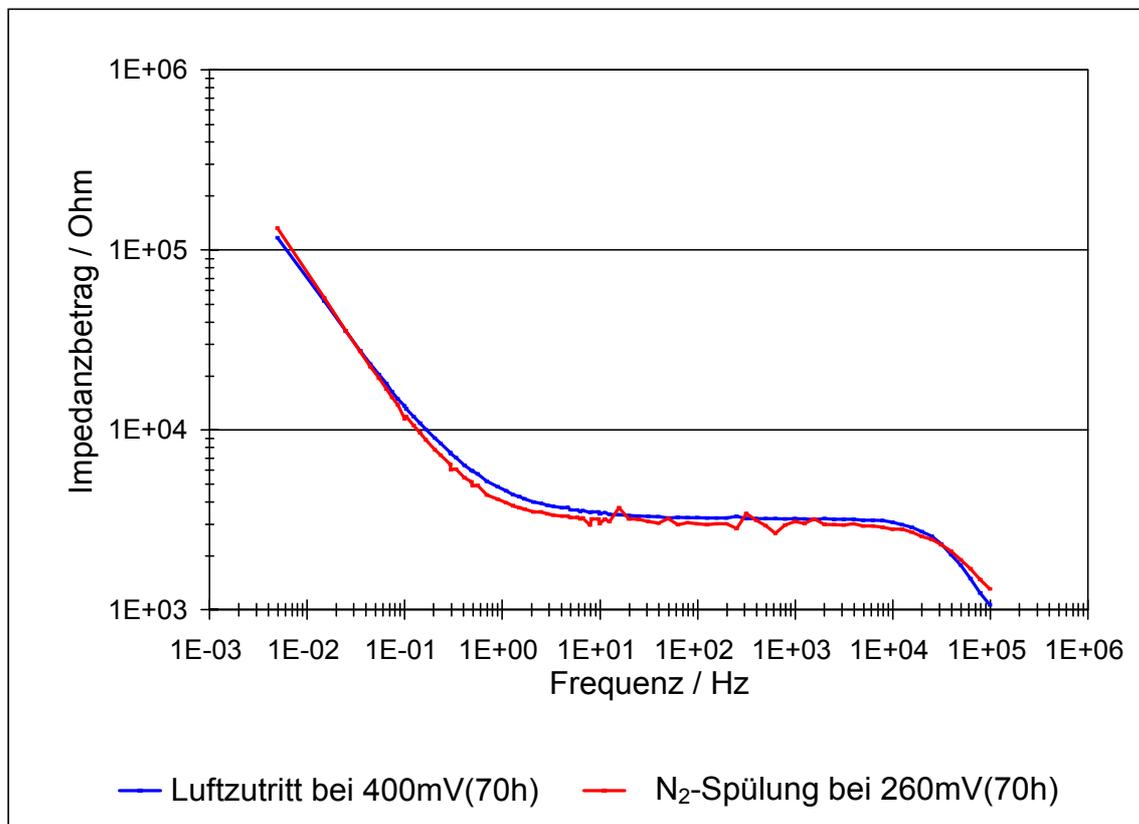


Abbildung 31: Impedanzspektren von UO₂ Pelletelektroden in Bentonit Porenwasser pH 3 bei 25°C

Ebensowenig zeigen die Impedanzspektren einen erkennbaren Temperatureinfluß auf die Deckschicht. Lediglich der Elektrodenwiderstand nimmt mit steigender Temperatur zu (Abbildungen 32 und 33).

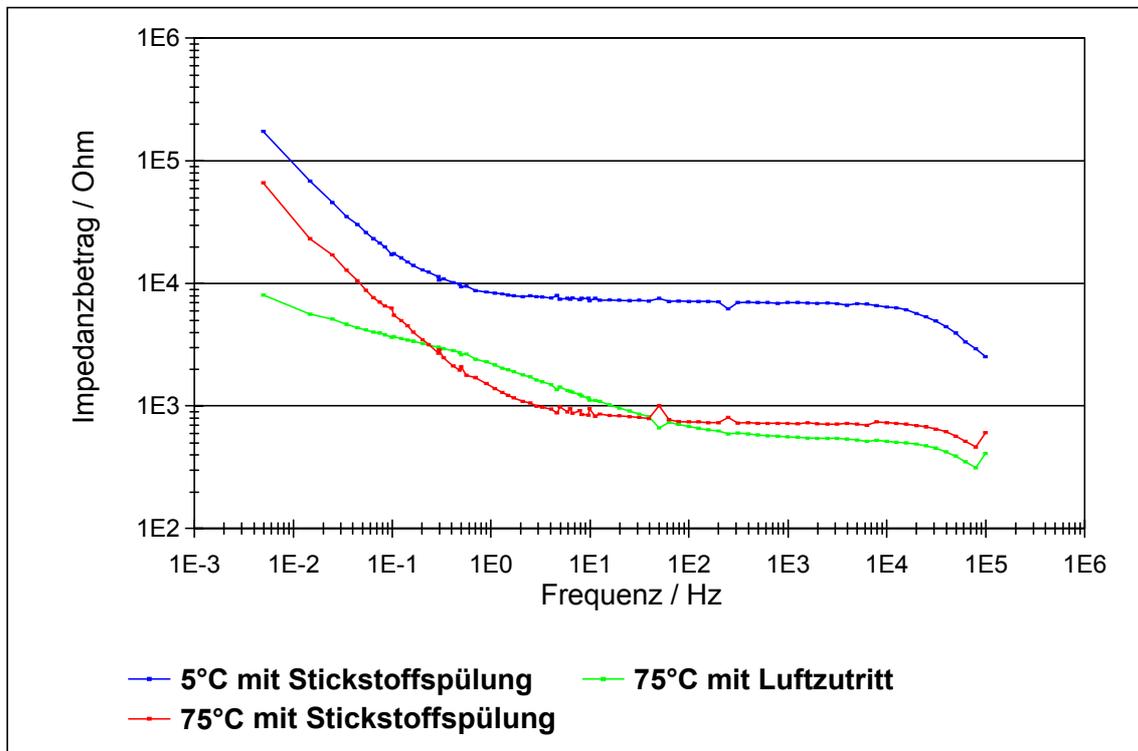


Abbildung 32: Impedanzverhalten von UO_2 -Pelletelektroden (Impedanzbetrag) in Bentonit Porenwasser am Freien Korrosionspotential bei verschiedenen Temperaturen

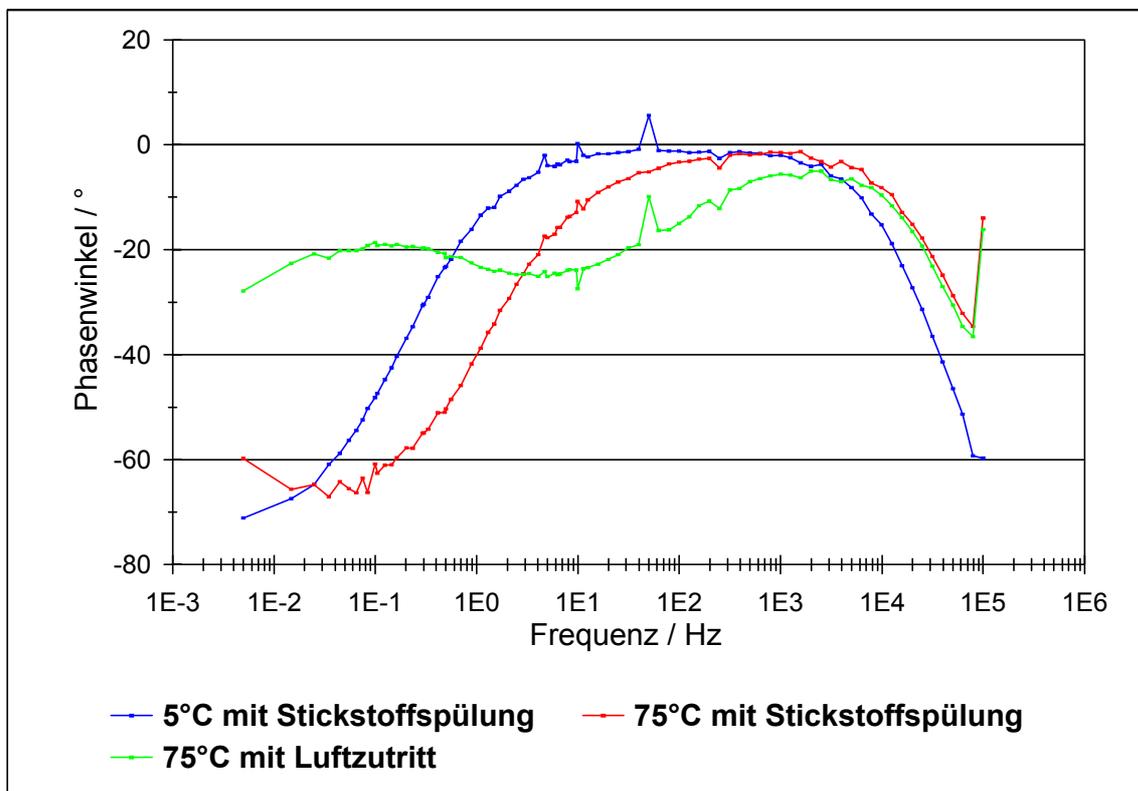


Abbildung 33: Impedanzverhalten von UO_2 -Pelletelektroden (Phasenwinkel) in Bentonit Porenwasser am Freien Korrosionspotential bei verschiedenen Temperaturen

Wesentlich deutlicher als das Impedanzverhalten werden die Freien Korrosionspotentiale durch Stickstoff bzw. Luftsauerstoff beeinflusst. Generell liegt das Freie Korrosionspotential unter Stickstoffatmosphäre durch die Herabsetzung der partiellen kathodischen Stromdichte um ca. 200 mV niedriger als bei Messungen unter Luftsauerstoff. Diese Tatsache stimmt auch den mit Daten aus der Literatur überein.^{69,70}

Bei Temperaturen um 75°C konnten keine brauchbaren Messungen durchgeführt werden, da durch die thermische Verformung der Elektrodenhalterungen die Elektroden undicht wurden. Dieser Sachverhalt ist deutlich an den Impedanzspektren (Abbildungen 32 und 33) ablesbar. Insbesondere deuten der zu negativeren Werten verschobene Phasenwinkel und das im mittleren Frequenzbereich fehlende Plateau des Impedanzbetrages auf Undichtigkeiten hin.

Abbildung 34 zeigt die Korrosionsraten in Abhängigkeit vom pH-Wert (3 bzw. 9), der Gasatmosphäre (Stickstoff bzw. Luft) sowie der Temperatur. Die Korrosionsraten zeigen kaum Unterschiede bei den Messungen unter Luftzutritt oder Stickstoffspülung.

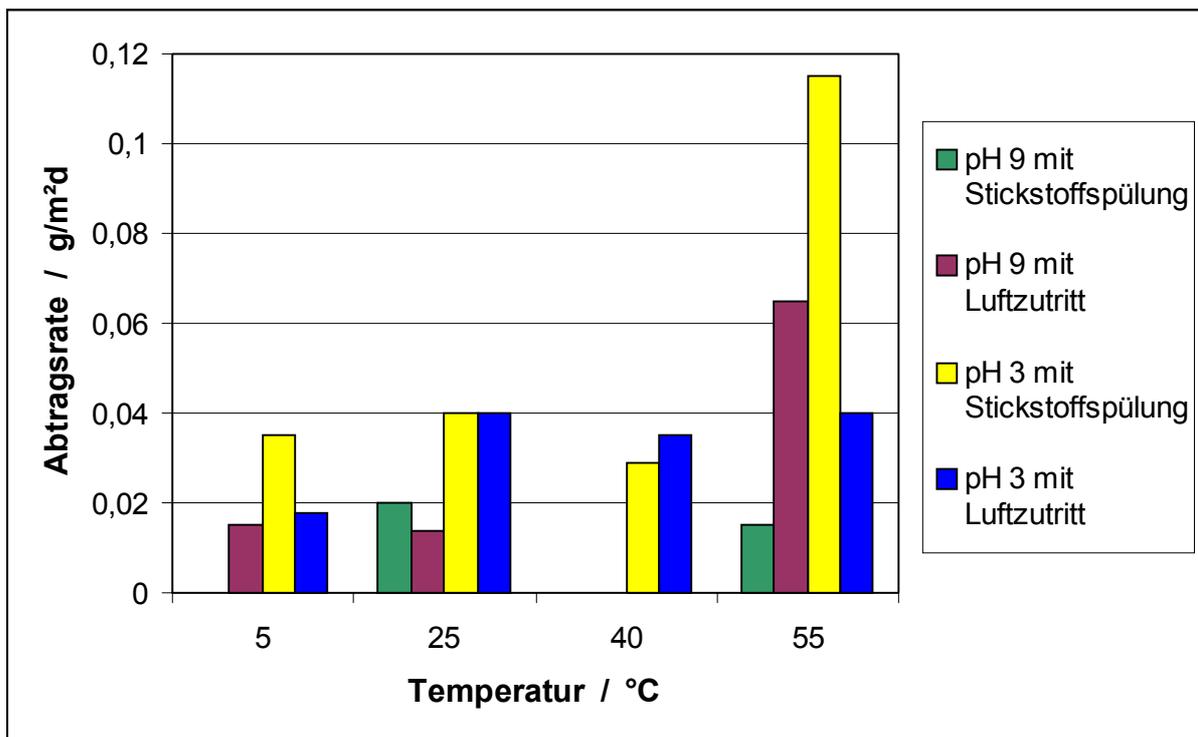


Abbildung 34: Vergleich der Abtragsraten von UO₂-Pelletelektroden am Freien Korrosionspotential in Bentonit Porenwasser (pH 3 und pH 9) in Abhängigkeit der Gasatmosphäre

5.3. Kontaktpotentiale zwischen Urandioxid und Zircaloy-4

5.3.1. Einleitung

Als Behälter für abgebrannte Brennelemente soll der sogenannte Pollux-Container⁷¹ verwendet werden, der für die direkte Endlagerung in Salzstöcken bzw. granitischen Formationen ausgelegt ist. Der Container besitzt eine äußere „verlorene“ Abschirmung aus Gußeisen. Die inneren Konstruktionen sind aus einfachem Baustahl (Tste 355, Tste 450 oder 15MnNi6.3) gefertigt.

Der Kernbrennstoff mit Zircaloy-4-Umhüllung soll in Trockenlagerbüchsen aus Stahl direkt in den Pollux-Container eingeführt werden. Eine Beschädigung der Zircaloyhülsen kann dabei nicht ausgeschlossen werden.

Wird der Pollux-Container undicht, besteht die Möglichkeit, daß der abgebrannte Kernbrennstoff in direkten Elektrolytkontakt zum Zircaloy-4 steht. Die Korrosion im Inneren des Pollux-Containers könnte durch die Ausbildung von Kontaktpotentialen beeinflusst werden.

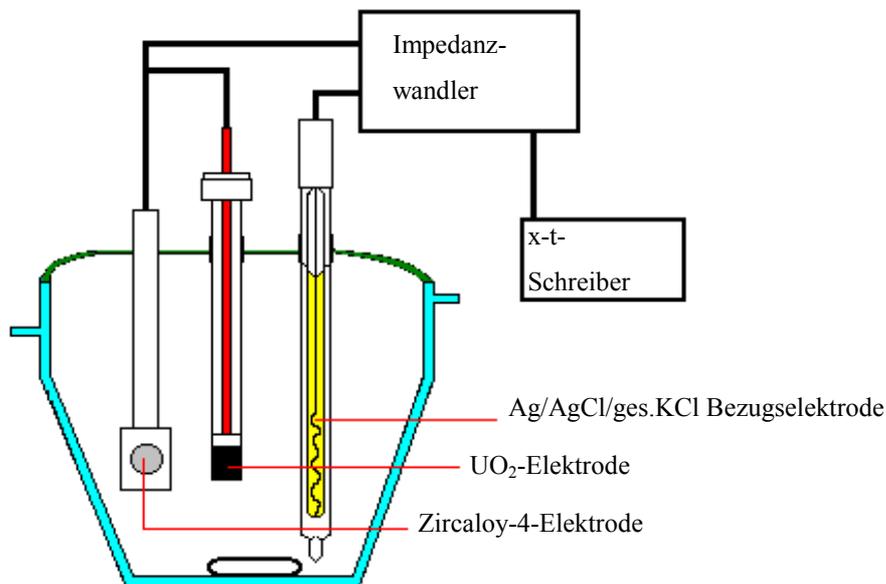


Abbildung 35: Prinzip der Kontaktpotentialmessungen

Zur besseren Abschätzung des korrosiven Einflusses des Urandioxids auf sein Claddingmaterial Zircaloy-4 sind Kontaktpotentiale in gesättigter NaCl-Lösung, Q-Lauge und in Bentonit Porenwasser bei 25°C gemessen worden.

In Tabelle 14 sind die Freien Korrosionspotentiale von UO₂ und Zircaloy-4 zusammengestellt.

| | ges. NaCl-Lösung | Q-Lauge | Bentonit Porenwasser |
|--|------------------|---------------|----------------------|
| Freie Korrosionspotentiale von Zircaloy-4 | (45 ± 25) mV | (100 ± 25) mV | (125 ± 25) mV |
| Freie Korrosionspotentiale von UO ₂ | (355 ± 25) mV | (275 ± 25) mV | (345 ± 25) mV |

Tabelle 14: Vergleich der Freien Korrosionspotentiale von UO₂ und Zircaloy-4 bei 25°C

5.3.2. Kontaktpotentiale in gesättigter NaCl Lösung

Die Abbildung 36 zeigt die zeitliche Einstellung des Kontaktpotentials zwischen der UO₂-Pelletelektrode und der Zircaloy-4-Elektrode in der gesättigter NaCl Lösung bei 25°C unter Luftzutritt. Die Meßergebnisse zeigen, daß das Kontaktpotential vollständig durch das Potential des Urandoxids bestimmt wird.

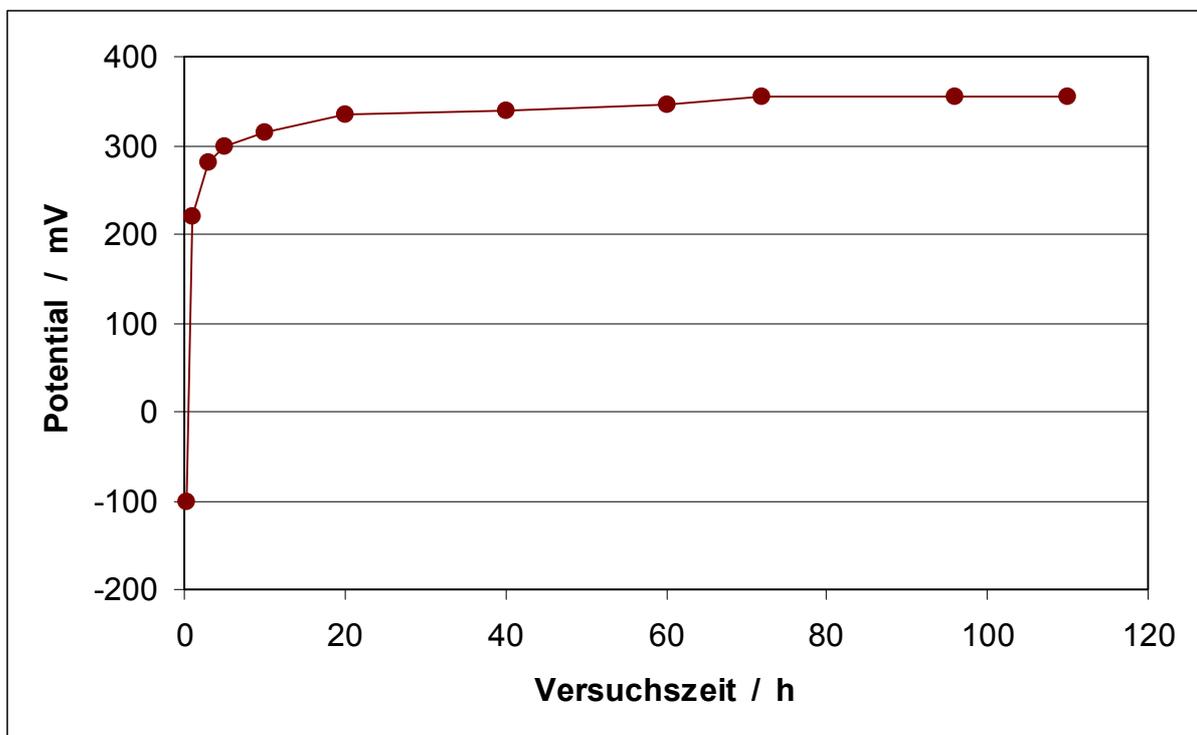


Abbildung 36: Zeitliche Einstellung des Kontaktpotentials zwischen UO₂-Pelletelektrode und Zircaloy-4 in gesättigter NaCl Lösung bei 25°C und Luftzutritt

Die Kontaktpotentiale liegen deutlich oberhalb von 300 mV und entsprechen somit dem Freien Korrosionspotential des Urandoxids.

Nach Trennen der Kontakte stellt sich an den Elektroden wieder der Ausgangswert ihrer Freien Korrosionspotentiale ein.

5.3.3. Kontaktpotentiale in Q-Lauge

Analog zu den Meßergebnissen in gesättigter NaCl-Lösung wird das Kontaktpotential auch in Q-Lauge durch das Urandioxid dominiert. Die Abbildung 37 zeigt die zeitliche Einstellung des Kontaktpotentials zwischen der UO_2 -Pelletelektrode und der Zircaloy-4-Elektrode in Q-Lauge bei 25°C unter Luftzutritt.

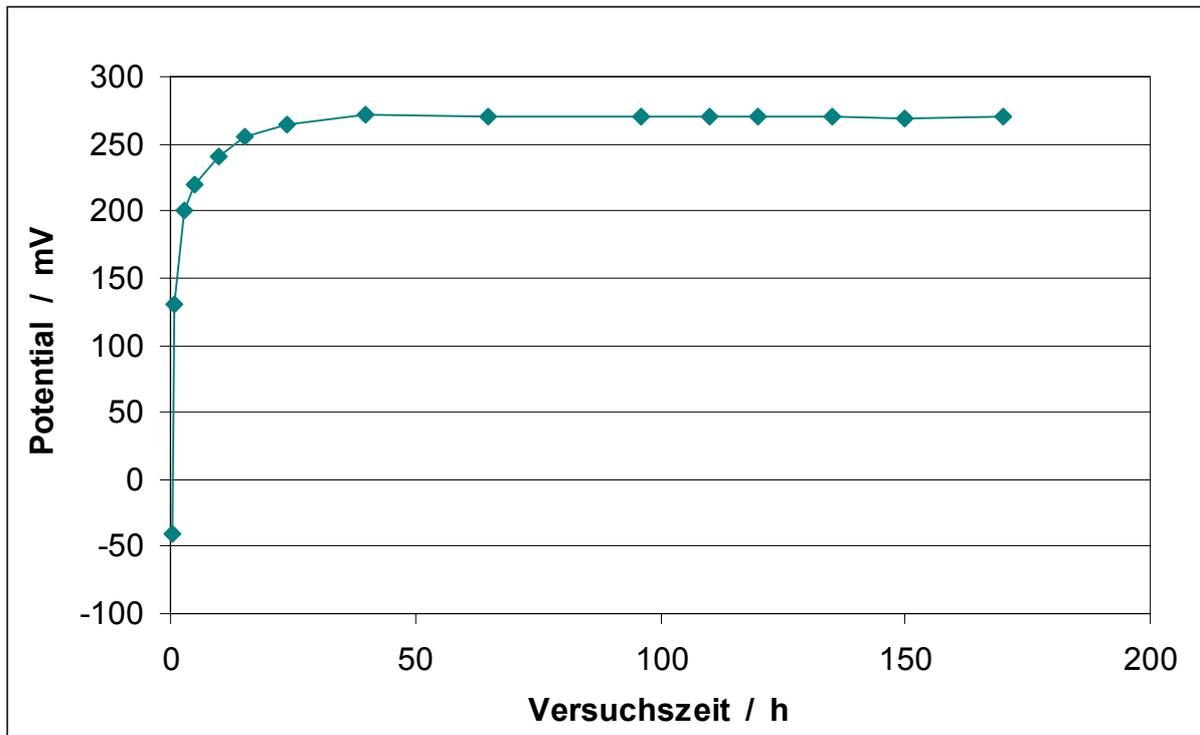


Abbildung 37: Zeitliche Einstellung des Kontaktpotentials zwischen UO_2 -Pelletelektrode und Zircaloy-4 in Q-Lauge bei 25°C und Luftzutritt

Auch hier liegen die Kontaktpotentiale oberhalb von 250 mV, was wiederum dem Freien Korrosionspotential des Urandioxids entspricht.

Nach Trennen der Kontakte stellt sich an den Elektroden wieder der Ausgangswert ihrer Freien Korrosionspotentiale ein.

5.3.4. Kontaktpotentiale in Bentonit Porenwasser

Auch Bentonit Porenwasser verhält sich nicht anders als gesättigte NaCl-Lösung bzw. Q-Lauge, das Kontaktpotential wird auch hier durch Urandioxid vollständig dominiert. Die Abbildung 38 zeigt die zeitliche Einstellung des Kontaktpotentials zwischen der UO₂-Pelletelektrode und der Zircaloy-4-Elektrode in Bentonit Porenwasser bei 25°C unter Luftzutritt.

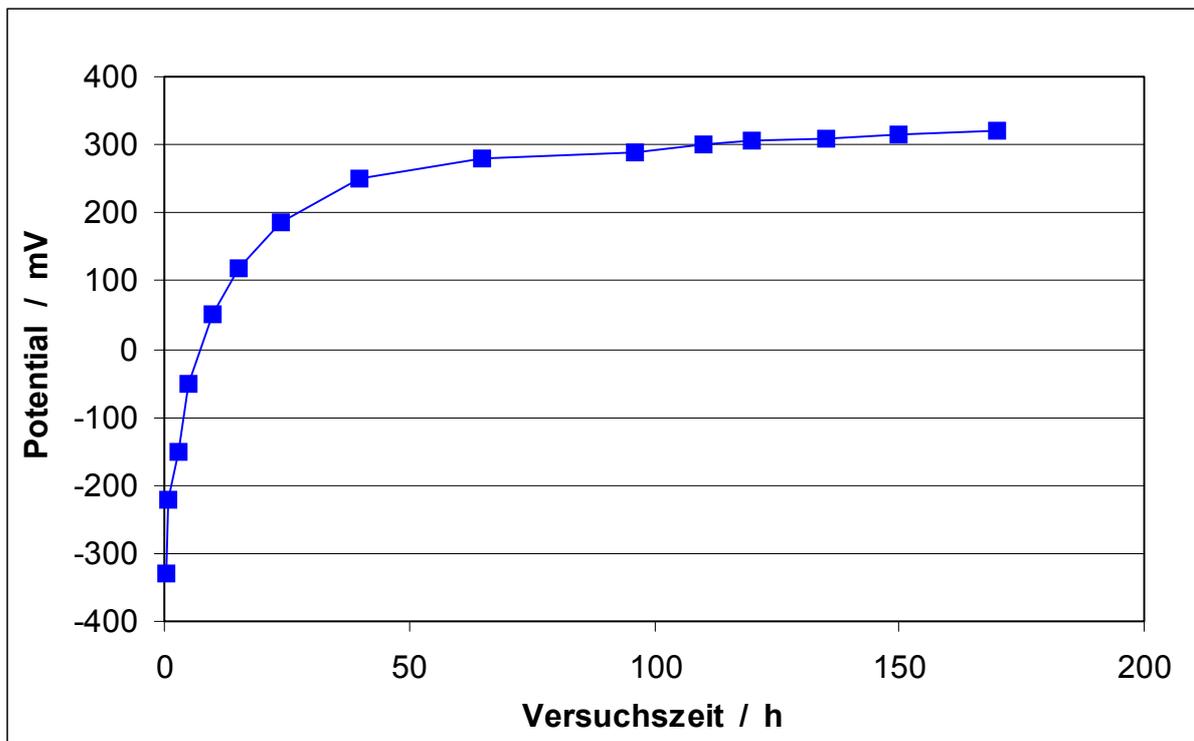


Abbildung 38: Zeitliche Einstellung des Kontaktpotentials zwischen UO₂-Pelletelektrode und Zircaloy-4 in Bentonit Porenwasser bei 25°C und Luftzutritt

Das sich einstellende Kontaktpotential von über 300 mV entspricht dem Freien Korrosionspotential des Urandioxids; somit zeigen die ermittelten Ergebnisse der drei Versuche keine signifikanten Unterschiede.

Wie erwartet stellt sich an den Elektroden nach der Trennung der Kontakte der Ausgangswert ihrer Freien Korrosionspotentiale ein.

5.4. Diskussion der Urandioxidexperimente

Es wurde durch die Anwendung elektrochemischer Methoden gezeigt, daß die Korrosionspotentiale des UO_2 mit seinen Abtragsraten korrelieren. Somit wird die Möglichkeit eröffnet, Abtragsraten von UO_2 in verschiedenen Elektrolytsystemen ausschließlich durch Potentialmessung zu bestimmen. Im Gegensatz zu den konventionellen analytischen Verfahren ist man nicht mehr darauf angewiesen, analytisch erfaßbare Abtragsmengen von UO_2 durch eine mehr oder weniger lange Einwirkungszeit des Laugensystems zu erzeugen, die zur Bestimmung der Korrosionsraten dienen. Sind darüber hinaus Literaturdaten über Standard-Elektrodenpotentiale von Redoxpartnern verfügbar, lassen sich die Abtragsraten von UO_2 sogar direkt berechnen (Gleichung 5.1). Die Bedeutung einer mathematischen Bestimmung der Abtragsraten kommt besonders dann zum Tragen, wenn der Einfluß eines Redoxpartners wie H_2O_2 (Radiolyseprodukt des Wassers) untersucht werden soll, dessen Konzentration im Labormaßstab (im Gegensatz zu den tatsächlichen Endlagerbedingungen) über einen längeren Zeitraum hinweg nicht konstant gehalten werden kann. In diesem Falle führen konventionell durchgeführte Experimente unweigerlich zu falschen Interpretationen.

Es wurde gezeigt, daß die den Korrelationskurven zugrunde liegenden Daten durch zwei verschiedenen Meßverfahren ermittelt werden können:

- Durch die Zugabe spezieller Redoxpartner zur Elektrolytlösung wurden über einen längeren Zeitraum konstante Potentiale (X-Werte) erzeugt. Zu diesen zählen beispielsweise korrosive Gase wie Chlor, wobei in diesem speziellen Fall die Konzentration durch permanentes Einleiten aufrechterhalten wurde. Die zugehörigen Korrosionsraten (Y-Werte) müssen analytisch bestimmt werden.
- Verschiedene Potentiale können auch potentiostatisch erzeugt werden. Diese Messungen wurden in erster Linie in den Potentialbereichen ausgeführt, in denen keine geeigneten Redoxpartner zur Erzeugung eines konstanten Potentials zur Verfügung standen. Bei entsprechend hohen angelegten Potentialen konnte die Korrosionsrate direkt aus den gemessenen Stromdichten berechnet werden.

Das Redoxpotential wird im ersten Fall durch die Änderung des Fermi-Niveaus in der Lösung mit Hilfe von Redoxsystemen verschoben, im zweiten Fall wird es durch das Anlegen einer Spannung simuliert.

Beide Meßverfahren führen im Ergebnis zu derselben Korrelationskurve.

In Bentonit Porenwasser zeigt die Temperatur keinen signifikanten Einfluß auf das Korrosionsverhalten des Urandioxids. Dabei werden die Korrosionsraten durch die sich auf dem Urandioxid ausbildende Deckschicht gesteuert.

Unter reduzierenden Bedingungen liegen die Freien Korrosionspotentiale des Urandioxids in allen Elektrolytlösungen um ca. 200 mV niedriger als unter Luftzutritt. Die Korrosionsraten unterscheiden sich jedoch nicht, da auch hier eine Deckschicht ausgebildet wird bzw. bereits vorhanden ist und sich die gemessenen Korrosionsraten aus der Auflösung der dünnen, höher oxidierten primären Deckschicht ergeben.