



KIT SCIENTIFIC REPORTS 7729

# **F&E-Arbeiten zur Korrosion von Endlager-Behälterwerkstoffen im INE**

Bernhard Kienzler



Bernhard Kienzler

**F&E-Arbeiten zur Korrosion von  
Endlager-Behälterwerkstoffen im INE**

**Karlsruhe Institute of Technology**  
**KIT SCIENTIFIC REPORTS 7729**

# **F&E-Arbeiten zur Korrosion von Endlager-Behälterwerkstoffen im INE**

von  
Bernhard Kienzler

**Impressum**



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
KIT Scientific Publishing  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark  
of Karlsruhe Institute of Technology.  
Reprint using the book cover is not allowed.

[www.ksp.kit.edu](http://www.ksp.kit.edu)



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed  
under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License  
(CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons  
Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0):  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2017 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 1869-9669

ISBN 978-3-7315-0648-5

DOI: 10.5445/KSP/1000067005







# Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit liefert einen historischen Überblick über die seit Anfang der 1980er Jahren betriebenen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten im (Kern-)Forschungszentrum Karlsruhe (heute KIT) zur Korrosion von Werkstoffen, die für Behälter für hochradioaktive Abfälle in Frage kamen. Der Bericht bezieht sich nahezu ausschließlich auf die Arbeiten von Dr. Emmanuel Smailos, der mit seiner Arbeitsgruppe die F&E-Arbeiten zur Korrosion verschiedener Werkstoffe im Institut für Nukleare Entsorgung (INE) bearbeitete. Es werden die Anforderungen an die Behälter bzw. an die Werkstoffe dargestellt, die einer zeitlichen Veränderung unterlagen. Die Veränderungen waren durch die veränderte Wahrnehmung der Kernenergienutzung stark beeinflusst.

Es werden die Auswahl der untersuchten Werkstoffe, die Randbedingungen für die Korrosionsexperimente und die Analysemethoden genannt. Die Ergebnisse für die Korrosion der Werkstoffe Feinkornbaustahl, Hastelloy C4, Sphäroguss, Titan-Palladium und Kupfer bzw. Kupfer-Nickel-Legierungen in typischen Salzlösungen werden zusammengefasst sowie die Erkenntnisse aus speziellen Untersuchungen an diesen Werkstoffen, wie z.B. Korrosion unter Bestrahlung und der Einfluss von Sulfid auf die Korrosionsraten. Bezüglich der Herstellung von Endlagerbehältern wurden Experimente zur Ermittlung der Kontaktkorrosion, der Einfluss der Wasserstoffversprödung von Ti-Pd und Feinkornbaustahl auf das Korrosionsverhalten sowie das Korrosionsverhalten von Schweißnähten und der Einfluss verschiedener Schweißverfahren mit den entstehenden wärmebeeinflussten Zonen auf das Korrosionsverhalten untersucht. Die Arbeiten waren in europäische Forschungsprogramme eingebunden und wurden auch in den USA gewürdigt.

Es werden auch Arbeiten zur Korrosion von Stählen in nichtsalinaren Lösungen und unter Zwischenlagerbedingungen sowie unter den zu erwartenden Bedingungen im Endlager Konrad für schwachradioaktive Abfälle beschrieben. Darüber hinaus werden die Experimente zu keramischen Werkstoffen präsentiert und die Ergebnisse zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{ZrO}_2$ -Keramiken, Steatitporzellan sowie Siliciumcarbiden beschrieben.



# Abstract

The present work provides a historical overview of the research and development activities carried out at the (Nuclear) Research Center Karlsruhe (today KIT) since the beginning of the 1980s on the corrosion of materials which might be suitable for construction of containers for highly radioactive wastes. The report relates almost exclusively to the work performed by Dr. Emmanuel Smailos, who elaborated the corrosion of various materials at the Institute for Nuclear Waste Disposal (INE). The requirements for the containers and materials, which were subject to changes in time, are presented. The changes were strongly influenced by the changed perception of the use of nuclear energy.

The selection of the materials under investigations, the boundary conditions for the corrosion experiments and the analytical methods are described. Results of the corrosion of the materials such as fine-grained steel, Hastelloy C4, nodular cast iron, titanium-palladium and copper or copper-nickel alloys in typical salt solutions are summarized. The findings of special investigations, e.g. corrosion under irradiation or the influence of sulfide on the corrosion rates are shown. For construction of disposal canisters, experiments were conducted to determine the contact corrosion, the influence of the hydrogen embrittlement of Ti-Pd and fine-grained steels on the corrosion behavior as well as the corrosion behavior of welding and the influence of different welding processes with the resulting heat-affected zones on the corrosion behavior. The work was contributed to several European research programs and was well recognized in the USA.

Investigations on the corrosion of steels in non-saline solutions and corrosion under interim storage conditions as well as under the expected conditions of the Konrad repository for low-level radioactive wastes are also described. In addition, the experiments on ceramic materials are presented and the results of the corrosion of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  ceramics, steatite porcelain as well as of silicon carbides are described.



# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung .....	i
Abstract.....	iii
Inhaltsverzeichnis.....	v
Abbildungsverzeichnis.....	vii
Tabellenverzeichnis .....	ix
Abkürzungsverzeichnis .....	xi
Vorwort.....	xiii
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Rahmenbedingungen .....</b>	<b>3</b>
<b>3 Versuchsbedingungen.....</b>	<b>7</b>
3.1 Auswahl der Werkstoffe.....	7
3.2 Randbedingungen für die Experimente .....	9
3.3 pH-Korrektur bezüglich der Ionenstärke.....	11
3.4 Vorbehandlung der Korrosionsproben.....	13
3.5 Weitere Randbedingungen für Korrosionsexperimente .....	14
3.6 Analysemethoden und Auswerteverfahren .....	15
<b>4 Ergebnisse der Korrosionstests an metallischen Werkstoffen .....</b>	<b>17</b>
4.1 Korrosion in Salzlösungen .....	18
4.1.1 Feinkornbaustahl .....	18
4.1.2 Hastelloy C4 .....	22
4.1.3 Sphäroguss und Stahlguss.....	23
4.1.4 Titan Palladium .....	25
4.1.5 Kupfer und Kupfer-Nickel-Legierungen .....	25
4.2 Spezielle Korrosionsuntersuchungen .....	27
4.2.1 Korrosionsverhalten von unlegierten Stählen in feuchtem Steinsalz .....	27
4.2.2 Einfluss von Sulfid und $\gamma$ -Strahlung auf die Korrosion .....	27
4.2.3 Korrosion in der Dampf-Phase von Salzlösungen .....	29
4.2.4 <i>In-situ</i> Korrosionsexperimente.....	29
4.2.5 Elektrochemische Untersuchungen .....	31
4.2.6 Kontaktkorrosion .....	32
4.2.7 Spannungsrisskorrosion .....	34
4.3 Korrosion in nicht-salinaren Lösungen.....	35
4.4 Korrosion von Abfallbehältern für schwachaktive Abfälle .....	35
4.4.1 Salzlösungen bei niederen Temperaturen .....	35
4.4.2 Korrosion unter Zwischenlager- bzw. Konrad-Bedingungen .....	36
<b>5 Ergebnisse der Korrosionstests an nicht-metallischen Werkstoffen .....</b>	<b>39</b>
<b>6 EU-Projekte.....</b>	<b>43</b>

<b>7</b>	<b>Einordnung der F&amp;E-Arbeiten im internationalen Vergleich .....</b>	<b>45</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>49</b>
<b>9</b>	<b>Referenzen .....</b>	<b>51</b>
<b>Anhang.....</b>	<b>.....</b>	<b>57</b>
	Datenbank-Struktur .....	57
	Eingesetzte Materialproben im Rahmen des TSS-Versuchs .....	59

# Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Berechneter pH-Wert nach der Pitzer Notation (linke Achse) und $-\log m_{H^+}$ (rechte Achse) als Funktion der Temperatur für die $MgCl_2$ -Lösung (Lösung 1) und die NaCl-Lösung (Lösung 3).....	13
Abb. 2	Versuchsanordnung für Korrosionsversuche unter Bestrahlung bei erhöhter Temperatur. ....	15
Abb. 3	Beispiel für die Auswertung der Korrosionsdaten zur Ermittlung der Abtragsrate aus der Steigung der drei längsten Messwerte. ....	16
Abb. 4	Massenverlust von Feinkornbaustahl 1.0566 in als Funktion der Zeit in Abhängigkeit von der Temperatur. ....	18
Abb. 5	Massenverlust von Feinkornbaustahl 1.0566 bis 600 Tage in $MgCl_2$ -Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur. ....	19
Abb. 6	Massenverlust von Feinkornbaustahl 1.0566 in $MgCl_2$ -Lösung als Funktion der Zeit bei Variation des Start pH-Werts der Lösung. ....	20
Abb. 7	Massenverlust von Feinkornbaustahl 1.0566 in $MgCl_2$ -Lösung als Funktion der Zeit in Abhängigkeit vom Oberflächen-zu-Lösungsvolumen-Verhältnis bei 90°C (a) und 150°C (b). ....	21
Abb. 8	Berechnete Abtragsraten der Feinkornbaustahlproben durch die Korrosion in den drei Salzlösungen (Tab. III) als Funktion der Temperatur. Es wurden nur Material im Anlieferungszustand und Experimente mit mindestens 180 Tagen Dauer berücksichtigt. ....	21
Abb. 9	Röntgenbeugungsdiagramm der Korrosionsprodukte auf den Proben B271 in $MgCl_2$ -Lösung und B895 in NaCl-Lösung nach 2 Jahren bzw. x Monate bei 90°C. ....	22
Abb. 10	Abtragsrate von Sphäroguss GGG40.3 in den drei Salzlösungen bei 150°C.....	23
Abb. 11	Schliffbilder von geschweißten Sphäroguss GGG40.3 Proben, die über 436 Tage in $MgCl_2$ - bzw. NaCl-Lösung bei 150 °C korrodiert wurden.....	24
Abb. 12	Schliffbilder von geschweißten Stahlguss Proben GS 16Mn 5 (1.1131), die über 550 Tage in $MgCl_2$ - bzw. NaCl-Lösung bei 150 °C korrodiert wurden.....	24
Abb. 13	Gemessene Abtragsraten der Legierung Cu 70%/Ni 30% (Werkstoff Nr. 4.7000) im Anlieferungszustand als Funktion der Zeit in $MgCl_2$ - und in NaCl-Lösung bei 150°C für unterschiedliche Sulfidkonzentrationen. ....	25
Abb. 14	Röntgendiffraktogramm rKorrosionsprodukte auf einer Kupferprobe, die bei 90°C in reiner NaCl-Lösung korrodiert wurde. ....	26
Abb. 15	Schliffbilder von polierten Cu99% Proben (Werkstoff Nr. 4.0000) nach 614 Tagen in den beiden Lösungen bei 150°C ohne Bestrahlung (Vergrößerung 100-fach, d.h. Bildbreite 1 mm). ....	26
Abb. 16	Flächenkorrosionsrate von Feinkornbaustahl bei 90 °C in $MgCl_2$ -Lösung mit und ohne $\gamma$ -Bestrahlung. ....	28
Abb. 17	Schematische Darstellung des in-situ Korrosionsexperiments im Salzbergwerk Asse auf der 775 m Sohle. ....	30

Abb. 18	Rasterelektronenmikroskopische Analysen der Korrosionsprodukte einer Cu-Baustahl-Kontaktprobe, die in $MgCl_2$ -Lösung bei 150°C unter $\gamma$ -Bestrahlung (10 Gy/h) über 138 Tage korrodiert wurde (Probe JS517). .....	33
Abb. 19	Rasterelektronenmikroskopische Analysen der Korrosionsprodukte einer Cu70/Ni30-Legierung und Baustahl Kontaktprobe, die in $MgCl_2$ -Lösung bei 150°C unter $\gamma$ -Bestrahlung (10 Gy/h) über 199 Tage korrodiert wurde (Probe JS512). .....	34
Abb. 20	Gemessene Massenverluste als Funktion der Zeit von Baustahl 1.0566 in CEA (M5)- und Ciemat (M4)-Referenz-Wässer bei 35°C und 90°C. ....	35
Abb. 21	Massenverlust und Abtragsrate des Feinkornbaustahls 1.0566 als Funktion der Zeit bei Korrosion in $MgCl_2$ -reicher und NaCl-Lösung bei 35°C. ....	36
Abb. 22	Konzepte für Endlagergebinde mit keramischem Korrosionsschutz. ....	40
Abb. 23	Anzahl der Publikationen zu den Stichwörtern „steel“, „corrosion“, „salt“, „brine“, „disposal“, zusätzlich „WIPP“ (rot) oder „Smailos“ (blau). ....	45
Abb. 24	Korrosionsraten von Kohlenstoffstahl als Funktion der Temperatur in sauren Chlorid-Lösungen unter anoxischen Bedingungen [69]. ....	46



# Tabellenverzeichnis

Tab. I	Untersuchte metallische Werkstoffe hinsichtlich ihrer Eignung als Behältermaterial. ....	8
Tab. II	Untersuchte nichtmetallische-anorganische Werkstoffe hinsichtlich ihrer Eignung als Behältermaterial. ....	9
Tab. III	Zusammensetzungen gesättigter Salzlösungen nach dem Arbeitskreis HAW-Produkte [25]. ....	10
Tab. IV	Statistische Mittelwerte der gemessenen pH-Werte in den MgCl <sub>2</sub> - und NaCl-Lösungen (L1 und L3) vor und nach Korrosionsexperimenten bei unterschiedlichen Temperaturen mit Feinkornbaustahl. ....	11
Tab. V	Elementzusammensetzung der in den Experimenten verwendeten Feinkornbaustähle [39]. ....	18
Tab. VI	Elementzusammensetzung des in den Experimenten verwendeten Sphäroguss [43] und Stahlguss [44]. ....	23
Tab. VII	Korrosionsverhalten des unbeschichteten Fasswerkstoffs St 1203 (Werkstoff-Nr. 1.0330) unter hohen pH-Bedingungen. ....	37
Tab. VIII	Korrosionsverhalten des unbeschichteten Fasswerkstoffs St 1203 (Werkstoff-Nr. 1.0330) unter Zwischenlagerbedingungen. ....	37
Tab. IX	Korrosionsverhalten des unbeschichteten Fasswerkstoffs St 1203 (Werkstoff-Nr. 1.0330) unter Endlagerbedingungen des Eisenerzbergwerks Konrad. ....	38
Tab. X	Massenverlust von Silicium-infiltriertem SiC als Funktion der Temperatur in MgCl <sub>2</sub> -Lösung bei 200°C. ....	41
Tab. XI	Beteiligung am 4. und 5. europäischen Framework Programme mit Projekten zum Verhalten von metallischen Werkstoffen als Behältermaterialien im Endlager. ....	44



# Abkürzungsverzeichnis

ABRA	Abteilung Behandlung Radioaktiver Abfälle, Forschungsabteilung im Kernforschungszentrum Karlsruhe, heute Institut für Nukleare Entsorgung
ASTM	American Society for Testing and Materials
CEA	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
DOE	Department of Energy
DWK	Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mbH
EVU	Energieversorgungsunternehmen (in diesem Zusammenhang meist Kernkraftwerksbetreiber)
GfK	Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe, später KfK, FZKA, heute KIT
HAW	Hochradioaktiver Abfall (highly active waste)
HLLW	Hochradioaktiver flüssiger Abfall (high level liquid waste)
I	Ionenstärke (Einheit mol/(kg H <sub>2</sub> O))
INE	Institut für Nukleare Entsorgung
KFA	Kernforschungsanlage Jülich
KfK	Kernforschungszentrum Karlsruhe, heute Karlsruher Institut für Technologie
NEA	Nuclear Energy Agency, Unterorganisation der OECD
NEZ	Nationales Entsorgungszentrum, geplant in Gorleben
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
PKA	Pilotkonditionierungsanlage in Gorleben zur Verpackung von abgebrannten Kernbrennstoffen in Endlagerbehälter
PSE	Projekt Sicherheitsstudien Entsorgung
PTFE	Polytetrafluorethylen, Polymer aus Fluor und Kohlenstoff, das Umgangssprachlich oft mit dem Handelsnamen Teflon bezeichnet wird.
Pt UB/SN	Projektträger „Universitätsforschung zum nuklearen Brennstoffkreislauf und Stilllegung von Nuklearanlagen“
PWA	Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung am KfK 1974 - 1989
rad	Frühere Bezeichnung der Dosis: 100 rad = 1 Gy.
SNL	Sandia National Laboratory

SpRK	Spannungsrissskorrosion
SRNL	Savannah River National Laboratory
TSS	<u>T</u> hermische <u>S</u> imulation der <u>S</u> treckenlagerung
m	Konzentration in molare Einheit
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient

# Vorwort

Im Sommer 2016 veröffentlichte die vom deutschen Bundestag eingesetzte Kommission „Lagerung hoch radioaktiver Abfallstoffe“ ihren Abschlussbericht, der dazu dienen soll, in einem vergleichenden Auswahlverfahren den bestmöglichen Standort für radioaktive Abfälle zu finden [1]. Der Bericht erstreckt sich über die Auswahl- und Abwägungskriterien sowie über eine umfassende Bürgerbeteiligung. Die Kommission priorisierte die Endlagerung in einem Bergwerk. Hiermit verbundene Unwägbarkeiten sollen durch die Berücksichtigung von zeitlich begrenzten Möglichkeiten zur Rückholung, beziehungsweise Bergung der Behälter, minimiert werden. Daher stellt der Behälter in diesem Kontext eine wesentliche technologische Barriere dar, die in den verschiedenen Stadien der Endlagerung unterschiedliche Bedeutung hat.

*Zitat aus [1]: Der Behälter muss also während des gesamten Prozesses mehreren Anforderungsbereichen genügen. Während der Einlagerung in das zu diesem Zeitpunkt offene Endlager kommt dem Behälter die maßgebliche Schutzfunktion zu. Im verschlossenen Einlagerungsbereich muss die Schutzfunktion des Behälters erhalten bleiben, um über einige Dekaden die Rückholbarkeit zu ermöglichen. In der Nachbetriebsphase muss die Behälterintegrität mindestens über einige hundert Jahre bestehen bleiben, um für den Fall einer notwendigen Fehlerkorrekturmaßnahme eine Bergung durchführen zu können.*

Auch machte sich die Kommission Gedanken zum Erhalt von Wissen und Informationen. Im Kapitel 6.7.2 Welche Daten müssen wie lange gespeichert werden? Führt die Kommission aus: „... *Vielmehr müssen die Daten und Dokumente in einer aktiven Weise immer wieder hinsichtlich ihrer Qualität und Verwertbarkeit überprüft und weitergegeben werden. Dies setzt voraus, dass eine direkt damit befasste Organisation diese Daten bewahrt und ein institutionelles „Bewusstsein“ für die sicherheitstechnische Bedeutung dieser Daten und Dokumente hat. Deshalb sind normale Archivorganisationen, bei denen diese Daten ein Papierbündel unter vielen anderen sind, für diese Aufgabe grundsätzlich nicht geeignet.*“

Zahlreiche Forschungsarbeiten wurden in der Vergangenheit durch öffentliche Mittel gefördert und die gewonnenen Daten und Informationen meist publiziert. Allerdings sind diese Publikationen häufig auf unterschiedliche Berichte, Zeitschriften, Konferenzen etc. verteilt, so dass es nicht leicht fällt, sich einen Überblick über die Datenlage zu verschaffen. Dieser Bericht soll helfen einen Überblick über die Arbeiten zu gewinnen.

Die im Folgenden referierten Arbeiten aus dem Institut für Nukleare Entsorgung des Forschungszentrums Karlsruhe zum Korrosionsverhalten von metallischen Werkstoffen wurden weitgehend von Dr. Emmanuel Smailos und seinen Mitarbeitern durchgeführt. Dr. Smailos ging im Jahr 2004 in den Ruhestand und verstarb im Frühjahr 2005.



# 1 Einleitung

Wesentlichen Einfluss auf die Planung von F&E-Arbeiten nahm die Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (DWK), die im Jahr 1977 beim Niedersächsischen Sozialministerium den Antrag auf Genehmigung der Errichtung und des Betriebs des Nuklearen Entsorgungszentrums (NEZ) bei Gorleben gestellt hatte [2]. Dort sollten eine Wiederaufarbeitungsanlage, eine Brennelementefabrik, ein Zwischenlager für abgebrannte Brennelemente, eine Konditionierungsanlage für atomare Abfälle und ein unterirdisches Endlager an einem Standort integriert werden. In Übereinstimmung mit dem Atomgesetz von 1976, welches im § 9a Abs. 1 der "schadlosen Verwertung" durch Wiederaufarbeitung der abgebrannten Kernbrennstoffe den Vorrang gegenüber ihrer Entsorgung als radioaktiver Abfälle einräumte, wurden zu dieser Zeit ausschließlich Behälter für hochradioaktive Glasprodukte diskutiert. Aufgrund der räumlichen Konzentration des NEZ am Standort des Endlagers, wurden F&E-Arbeiten zur behälterlosen Einlagerung von schwach-/mittelradioaktiven Abfällen durchgeführt [3]. Korrosionsuntersuchungen an Behälterwerkstoffen für schwach-/mittelradioaktive Abfällen und den damit verbundenen niedrigen Temperaturen erhielten nur eine geringe Priorität.

Seit dem Jahr 1980, wurden im KIT-INE F&E-Arbeiten zum Korrosionsverhalten verschiedener Werkstoffen durchgeführt, die als Behältermaterial für radioaktive Abfälle in Frage kamen [4]. Hierzu erfolgten selektierende Korrosionsuntersuchungen an metallischen und nichtmetallisch-anorganischen Werkstoffen. Als metallische Werkstoffe wurden Nickelbasislegierungen, Ti99.8-Pd und Ferrit-Stahl in das Untersuchungsprogramm einbezogen, die nichtmetallisch-anorganischen Werkstoffe umfassten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Steatit-Porzellan und  $\text{ZrO}_2$ . Später wurde weitere Werkstoffe wie SiC untersucht. Da damals keine geeignete Schweißtechnik für nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe verfügbar war, wurden als Verbindungsmaterial zwischen Behälter und Deckel verschiedene handelsübliche Gläser und Glaslote auf ihre Korrosionsbeständigkeit geprüft.

Da zum damaligen Zeitpunkt nur wenig über den Aufbau des Salzstocks Gorleben bekannt war, leiteten sich die Randbedingungen für die Untersuchungen von den Gegebenheiten des Salzbergwerks Asse ab. Dort stehen mächtige Carnallit-Lager an, so dass davon auszugehen war, dass sich nach Lösungszutritt eine hochkonzentrierte  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bildet. Eine weitere wesentliche Größe für die F&E-Arbeiten waren die zu erwartenden Temperaturen. Diese leiteten sich ab aus dem Projekt SICHERHEITSSTUDIEN ENTSORGUNG (PSE), welches vom Bundesministeriums für Forschung und Technologie implementiert worden war und Sicherheitsstudien zum gesamten NEZ einschließlich des Endlagers beinhaltete. In diesem Zusammenhang wurden von der PTB bzw. BfS als Verantwortlicher für das Endlager, Szenarien entworfen, die die Grundlage für die erwarteten Temperaturen lieferten.

Im Zuge der Diskussionen um das NEZ (siehe Rede – Gegenrede [5]) initiierte die Bundesregierung Untersuchungen zu anderen Entsorgungsstrategien. Hierzu wurden beim Kernforschungszentrum Karlsruhe unter Beteiligung einer Reihe anderer Forschungseinrichtungen und Firmen Studien zur "direkten Endlagerung abgebrannter Brennelemente" unter technischen, sicherheitstechnischen, ökologischen und energiepolitischen Gesichtspunkten sowie im Hinblick auf die von diesen Konzepten ausgehende Proliferationsgefahr durchgeführt [6]. Nach einer Änderung des Atomgesetzes in 1994 war auch die direkte Endlagerung abgebrannter Kernbrennstoffe zulässig.

Das Untersuchungsprogramm in Kernforschungszentrum orientierte sich im Wesentlichen an den damaligen Endlagerkonzepten für hochradioaktive Abfälle. Dieses sah ursprünglich vor, dass die hochradioaktiven verglasten Abfälle in relativ dünnwandigen Behältern in vertikalen Bohrlöchern in einem Steinsalzbergwerk endgelagert werden sollten. Auch war eine relativ kurze Zeitspanne zwischen der Entnahme der Brennelemente aus den Reaktoren der Kernkraftwerke und der Wiederaufarbeitung sowie der Endlagerung vorgesehen. Das Endlager sollte so ausgelegt werden, dass die Oberflächentemperatur der Behälter maximal 200°C betragen würde. Im Zusammenhang mit der "direkten Endlagerung abgebrannter Brennelemente" kamen später andere dickwandige Behälter in den Fokus, wobei auch andere Stähle betrachtet wurden. Darauf nahm das Untersuchungsprogramm Rücksicht.

Die Forschungsarbeiten im INE erstreckten sich auf das Korrosionsverhalten der verschiedenen Werkstoffe im Temperaturbereich entsprechen dem damaligen Konzept zwischen 90°C und 200°C. Die meisten Arbeiten wurden in der sogenannten Q-Lauge ( $\text{MgCl}_2$ -reiche Lösung) und in NaCl-Lösung durchgeführt. Als Methoden wurden Immersionstests in luftdicht verschlossenen Autoklaven durchgeführt und nach Beendigung des Experiments die Massenverluste der Korrosionsproben ermittelt. Arbeiten zum Aufbau und zur Konstruktion von Endlagerbehälter lagen nicht im Arbeitsprogramm des INE, sondern wurden von der Industrie durchgeführt. Das INE steuerte zu den damit verbundenen Fragestellungen Daten zur Kontaktkorrosion und zur Spannungsrisskorrosion bei.

In den folgenden Kapiteln sind die experimentellen Bedingungen und die erzielten Ergebnisse der Immersionsexperimente für einige Werkstoffe zusammengefasst. Spezielle Untersuchungen zum Einfluss von Sulfid auf die Korrosionsraten, elektrochemische Korrosionsuntersuchungen sowie Ergebnisse von *in-situ* Experimenten im Salzbergwerk Asse sind aufgeführt.

Leider sind im Wesentlichen die Massenabträge/-abtragsraten und einige Schliffbilder der verschiedenen korrodierten Werkstoffe erhalten. Andere Ergebnisse, wie z.B. rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und Röntgenbeugungsdiagramme sind nur in Ausnahmefällen erhalten.



## 2 Rahmenbedingungen

Als im Kernforschungszentrum Karlsruhe um 1980 mit den Arbeiten zum langfristigen Verhalten von Behältern in einem Endlager begonnen wurde, galten folgende Prämissen:

- Die energieerzeugenden Unternehmen (EVU) nahmen zwischen 1975 und 1990 nahezu alle deutschen Kernkraftwerke in Betrieb. Die Regierung und die EVU setzten auf einen geschlossenen Kernbrennstoffkreislauf, der die Wiederaufarbeitung der abgebrannten Kernbrennstoffe erforderte. Der geschlossene Kernbrennstoffkreislauf zielte auf die Verwendung des gewonnenen Plutoniums in schnellen Reaktoren.
- In Gorleben wurde das integrierte Entsorgungszentrum (NEZ) konzipiert. 1981 begannen die Tiefbohrungen zur Erkundung des Endlagerstandortes. Im Jahr 1984 wurde das Brennelement-Zwischenlager Gorleben mit der Einlagerung schwachradioaktiver Abfälle in Betrieb genommen und 1987 dem Brennelement-Zwischenlager GmbH (BZA) die Genehmigung zur Aufbewahrung von abgebrannten Leichtwasser-Brennelementen erteilt. Ab 1985 wurde mit dem Bau der Wiederaufarbeitungsanlage in Wackersdorf begonnen. Dadurch wurde die Wiederaufarbeitung von der Endlagerung räumlich entkoppelt.
- Die Einlagerung schwach- und mittelradioaktiver Abfälle in das Salzbergwerk Asse II war Ende 1977 eingestellt worden, daher waren die EVU und die Forschungseinrichtungen interessiert, möglichst schnell ein neues Endlager zur Verfügung zu haben. Als Wirtsgestein für ein Endlager kam hauptsächlich Steinsalz in Betracht, obwohl bereits seit 1975/76 die Eignungsanalysen zum Schacht Konrad bearbeitet wurden, die Anfang der 1980er Jahre zu einem positiven Ergebnis gelangten.

Seit der Gründung des Projekts „Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung (PWA)“ in 1974 gab es eine enge Kooperation zwischen der Gesellschaft für Kernforschung mbH und der Industrie, vertreten durch die Deutsche Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (DWK). Die DWK finanzierte einen Teil der Forschungsprojekte im Rahmen von PWA im Kernforschungszentrum Karlsruhe. Im Gegenzug unterstützte die GfK die Industrie während der Planungs- und Konstruktionsphase der Großanlage zur Wiederaufarbeitung von Leichtwasserbrennelementen durch Überlassung von bereits vorhandenem Know-how sowie durch zukünftige F+E-Arbeiten im Rahmen des Projektes Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung (PWA) [7]. Der Einfluss der DWK auf die F&E-Arbeiten äußerte sich z.B. in der Einflussnahme auf geplante Publikationen [8] und besonders in der Projektion der ambitionierten Zeitpläne auf F&E-Arbeiten. So war Anfang der 1980er Jahre vorgesehen, dass das Endlagerbergwerk Gorleben etwa ab 1998 schwachaktive Abfälle und ab 2008 hochradioaktive Abfälle aufnehmen könnte.

Nach einer Änderung des Atomgesetzes in 1994 war auch die direkte Endlagerung abgebrannter Kernbrennstoffe zulässig. 1990 wurde die erste atomrechtliche Teilgenehmigung zur Errichtung der Pilot-Konditionierungsanlage (PKA) in Gorleben erteilt. In dieser Anlage sollten abgebrannte Brennelemente aus dem Transport- und Lagerbehälter CASTOR entnommen und in einen Endlagerbehälter, wie z.B. dem POLLUX-Behälter, umgepackt werden Neben dem bis dato präferierten Wirtsgestein Steinsalz förderte der Projektträger zunehmend Untersuchungen zur Endlagerung in nicht-salinaren Wirtsgestei-

nen. In diesem Zusammenhang wurden dann auch Arbeiten zum Langzeitverhalten von Behälterwerkstoffen in nicht-salinaren Lösungen im Rahmen von europäischen Projekten aufgenommen.

Während in den 1970er Jahren die Zustimmung der Bevölkerung zur Kernenergienutzung aufgrund der ersten Ölkrise und der Studie des Club of Rome zu den „Grenzen des Wachstums“ [9] groß war, nahm bis Anfang der 1980er Jahre die Skepsis in der Bevölkerung zu. Hierzu trugen auch die Unfälle im Kernkraftwerk Three Miles Island bei Harrisburg (1979) und später in Tschernobyl (1988) bei. Bereits seit 1975 und 1976 gab es große Demonstrationen gegen das geplante Kernkraftwerk Wyl und gegen das Kernkraftwerk Brokdorf.

Im Rahmen der zeitlichen Entwicklungen erhielten die Behälter und ihr Verhalten im Endlager unterschiedliche Bedeutung. Für verglaste hochradioaktive Abfälle wurde von der nicht-rückhohlbaren Einlagerung in bis zu 300 m tiefen Bohrlöchern ohne Verrohrung im Salzgestein ausgegangen [10]. Aufgrund der Konvergenz des Steinsalzes konnte man davon ausgehen, dass die dünnwandigen Glasbehälter zerdrückt würden und somit die Behälter keinerlei Barrierenwirksamkeit hätten. Dieses wurde in den damaligen Sicherheitsanalysen auch unterstellt.

Sicherheitsanalysen für das geplante Endlager am Standort Gorleben legten verschiedene Endlagerkonzepte zugrunde [11]. Eine erste Analyse wurde im Projekt Sicherheitsstudien Entsorgung (PSE) durchgeführt [12]. Hierbei wurde von einer vollständigen Wiederaufarbeitung des abgebrannten Kernbrennstoffs ausgegangen und alle Arten radioaktiver Abfälle im Endlager berücksichtigt. Die Kapazitätsplanung ging von einem Primärenergieverbrauch von 60 000 TWh aus, was einer Einsatzdauer bei der Energieerzeugungsrate des Jahres 1988 von etwa 160 Jahren entsprach.

Eine zweite Sicherheitsanalyse wurde für ein reines HAW-Endlager im Rahmen einer europäischen Studie (PAGIS) durchgeführt [13]. Hierbei wurden die gleichen Planungsdaten wie in PSE verwendet, jedoch nur hochaktiver Abfall im Endlager betrachtet. Eine dritte Sicherheitsanalyse wurde in der Systemanalyse Mischkonzepte (SAM) des Projekts „Andere Entsorgungstechnik“ durchgeführt, wobei neben den wärmeerzeugenden Wiederaufarbeitungsabfällen auch abgebrannter Brennstoff im Endlager berücksichtigt wurde [14]. Die Kapazitätsplanung war gegenüber PSE verringert und entsprach einem Primärenergieverbrauch von 35 000 TWh, was einer Einsatzdauer bei der Energieerzeugungsrate des Jahres 1988 von etwa 90 Jahren entspricht.

Eine wichtige Größe im Rahmen der Sicherheitsanalysen ist die Antriebskraft, die die Freisetzung der durch die Abfälle kontaminierten Lösungen aus dem Endlager betrifft. Salzgestein zeigt ein viskoplastisches Stoffverhalten, welches dazu führt, dass offene Hohlräume durch bruchlose Kriechprozesse wieder verschlossen werden. Diese Prozesse wurden von Dreyer in eine Formel zur Berechnung der Konvergenzrate als Funktion der Druckverhältnisse, Geometrie und Tiefe veröffentlicht [15]. Mit Hilfe dieser Formel wurden in den ersten Sicherheitsanalysen die Verdrängung der Lösungen berechnet [16]. In den späteren Analysen wurde als weiterer Antrieb für die Verdrängung von kontaminierten Lösungen aus dem Endlager die Gasbildung infolge der anaeroben Korrosion der Behälterwerkstoffe (Stahl) einbezogen. Der Druckaufbau im Endlager wurde aus den Korrosionsraten berechnet.

In den meisten deutschen Sicherheitsanalysen wurde die Bedeutung der Barriere „Behälter“ kaum berücksichtigt, im Gegensatz zu den in anderen europäischen Ländern unterstellten Standzeiten. In dem seit 2004 laufenden 6th Framework Programme Project „NF-Pro“ wurde die Ausfallrate der dickwandi-

gen Behälter vom Typ POLLUX mit 0.5% pro Jahr unterstellt. Auch wurden die Behälter bei den Sicherheitsanalysen als „intakt“ und dicht oder als „verschwunden“ modelliert. Erst seit etwa 1996 wurden auch die Korrosionsprodukte der Behälter als wirksame Sorptionsbarriere für Radionuklide in die Betrachtungen einbezogen [17, 18]. Die Korrosionsprodukte wurden im Rahmen der Korrosionsuntersuchungen geröntgt und XRD-Analysen durchgeführt. Leider sind sehr wenige Daten erhalten geblieben, die für eine gezielte Bewertung des Sorptionsverhaltens hinsichtlich Mineralbestand, Oberfläche, Austauschkapazität etc. herangezogen werden könnten.



## 3 Versuchsbedingungen

Die Randbedingungen für die Forschungsarbeiten zu Behältern für hochradioaktive Abfälle ergaben sich aus den Anforderungen, die einerseits durch die Abfüllung des hochradioaktiven Glases, die erforderliche Verschweißung und Dekontamination der Behälter und andererseits durch die Anforderung für den Transport, Zwischenlagerung und Endlagerung definiert waren. Die ersten Endlagerkonzepte sahen nur einfache Behälter vor, erst mit den Überlegungen zur direkten Endlagerung von abgebrannten Kernbrennstoffen wurden Overpacks bzw. mehrschalige Behälter ernsthaft ins Auge gefasst. Für die abgebrannten Kernbrennstoffe wurde der POLLUX-Behälter entwickelt, welcher aus einem Innenbehälter bestand, welcher in der Lage war den Gebirgsdruck in einer Salzlagerstätte aufzunehmen und einem äußeren Behälter, der der Abschirmung der radioaktiven Strahlung diente [19, 20].

Die Endlagerung war zum damaligen Zeitpunkt in eine Steinsalzformation vorgesehen. Erst im Rahmen von europäischen Projekten wurden Werkstoffe, die für die Endlagerung in kristallinen bzw. in Tonformationen relevant waren, einbezogen. Es sei darauf hingewiesen, dass beim INE im Wesentlichen das Langzeitverhalten von Werkstoffen unter salinaren Bedingungen untersucht wurde. Die Auslegung und Konstruktion von Behältern wurde im INE nicht verfolgt, lediglich verschiedene Schweißverfahren, die bei der Behälterfertigung bzw. zum Verschluss in Frage kamen, wurden bei den Langzeituntersuchungen berücksichtigt.

Weitere Arbeiten zur Korrosion von Werkstoffen wurden im Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt, diese waren jedoch auf die Werkstoffe ausgerichtet, die bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen bzw. in Leichtwasserreaktoren oder in schnellen Reaktoren mit Natrium als Kühlmittel in Betracht kamen. Im Rahmen der der Universitätsforschung zum nuklearen Brennstoffkreislauf und der Stilllegung von Nuklearanlagen (Pt UB/SN) wurden an der TU Clausthal F&E-Arbeiten zur „Korrosion metallischer Werkstoffe in heißen, konzentrierten Salzlösungen“ durchgeführt.

### 3.1 Auswahl der Werkstoffe

In den ersten selektierenden Untersuchungen von metallischen Werkstoffen wurden das Korrosions- und das mechanische Verhalten als Kriterien herangezogen. Neben den Cr-Ni-Stählen, die entsprechend dem damaligen Konzept als Kokillenwerkstoff vorgesehen waren, wurden Nickelbasislegierungen, Baustahl sowie die Werkstoffe Ti 99,8-Pd und der Stahl X 1Cr Mo Ti 182 (ELA-Ferrit) untersucht. Als Korrosionsmedium wurde eine quinäre Salzlösung bei 170°C und 1 bar verwendet [21]. Später wurden auch weitere Materialien in das Untersuchungsprogramm einbezogen (Tab. I).

Tab. I Untersuchte metallische Werkstoffe hinsichtlich ihrer Eignung als Behältermaterial.

Material	Werkstoff Bezeichnung	Werkstoff- Nummer	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Anzahl der Experimente
Hastelloy C4	Ni Mo 16 Cr 16 Ti	2.4610	8.669	156
Titan – Palladium	Ti 99.7 – Pd	3.7025	4.593	303
Titan – Palladium	Ti 99.7 – Pd EG	3.7035	4.593	
Feinkornbaustahl	FStE 255	1.0566	7.814	2917
Stahlguss	GS 16Mn 5	1.1131	7.86	
Ni-Resist D2	GGG-Ni Cr 20.2	0.7660	7.36	27
Ni-Resist D4	GGG-Ni Si Cr 30.55	0.7680	7.596	26
Sphaeroguss	GGG 40.3	0.7043	6.955	72
Si-Guss	G-X 70 Si 15	GXSi15	6.984	
niedr. leg. Baustahl	15 Mn Ni 6.3	1.6210	7.512	5560
niedr. leg. Baustahl	TStE 460	1.8915	7.671	
Tantal	Tantal	3.0000	15.99	
Nirosta	Nirosta	1.4306	7.956	63
Cr-Ni-Stahl	Cr-Ni-Stahl	1.4833	8.022	69
Cu.99	Cu.99	4.0000	9.198	
Cu-Ni 70/30	Cu-Ni 70/30	4.7000	8.866	
Cu-Ni 90/10	Cu-Ni 90/10	4.9000	8.998	
Ni 99.9	Nickel 99.9	2.4068	8.48	
Ni/Cu 70/30	Ni/Cu 70/30	2.4360	8.51	

Die selektierenden Untersuchungen fanden in Glasgefäßen statt. Unter den gewählten Korrosionsbedingungen zeigten die Cr-Ni-Stähle eine hohe Anfälligkeit gegen lokale Korrosionsangriffe, insbesondere gegen Spannungsrisskorrosion (SpRK). Die Werkstoffe Inconel 625, Incoloy 825, ELA-Ferrit<sup>1</sup> und Ti-Pd waren gegen SpRK beständig, jedoch waren diese Materialien gegen Lochkorrosion anfällig. Eine hohe Beständigkeit gegen lokale Korrosionsangriffe zeigten die Werkstoffe Hastelloy C 4 und der Feinkornbaustahl. Der Werkstoff Hastelloy C 4 zeigte nach einer Versuchszeit von 432 Tagen einen gleichmäßigen Korrosionsabtrag von weniger als 0.03 mm/a. Die Abtragsrate bei dem Baustahl 1.0566 betrug weniger als 0.25 mm/a für den Werkstoff im Ausgangszustand.

Nichtmetallische Werkstoffe, wie sie in Tab. II aufgeführt sind, wurden ebenfalls hinsichtlich ihres Korrosionsverhaltens bei 80°C bis 200°C und bei Drucken bis 130 bar untersucht. Auch diese Untersuchungen waren darauf ausgelegt, diese Werkstoffe hinsichtlich ihrer Eignung als Behälter für hochradioaktive verglaste Abfälle zu bewerten.

<sup>1</sup> ELA-Ferrit ist ein Chromstahl, der beim Kernreaktorbau Verwendung fand. Der Stahl wird durch Vakuumbehandlung mit Sauerstoff oder Sauerstoffträger zur Eliminierung des Kohlenstoffs über eine CO<sub>2</sub>-Reaktion hergestellt wird. Dabei wird zusätzlich auch der Stickstoffgehalt reduziert.

Tab. II Untersuchte nichtmetallische-anorganische Werkstoffe hinsichtlich ihrer Eignung als Behältermaterial.

Kurzbezeichnung	Charakterisierung	Dichte $\rho$ in $\text{g/cm}^3$ , Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ in $10^{-6} \text{K}^{-1}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	>99,7 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dicht, feinkörnig	$\rho = 3,9$ , $\alpha = 8,2$
$\text{ZrO}_2$	97 $\text{ZrO}_2$ , mit MgO stabilisiert, dicht, feinkörnig,	$\rho = 5,7$ , $\alpha = 9,5$
TiO	98 $\text{TiO}_2$ , offene Porosität < 2 %, feinkörnig	$\rho = 4,1$ , $\alpha = 8,3$
Porzellan	unglasiertes, handels-übliches Hartporzellan, dicht	$\rho = 2,5$ , $\alpha = 4,0$
Steatit Porzellan	Hauptbestandteil: $\text{MgSiO}_3$ (Enstatit), technische Steatitporzellanmasse, dicht	$\rho = 2,6$ , $\alpha = 8,5$
MgO	99 MgO, Porosität < 3,5 %	$\rho = 3,2$ , $\alpha = 13,0$
Spinell	> 99 $\text{MgO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$ , dicht, feinkörnig,	$\rho = 3,4$ , $\alpha = 8,3$
Zirkonmullit	18 $\text{SiO}_2$ , 47 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 33 $\text{ZrO}_2$ , Porosität 18 %	$\rho = 2,9$ , $\alpha = 5,6$
Zirkonsilikat	65 $\text{ZrO}_2$ , 33 $\text{SiO}_2$ , Porosität 19 %, grob	$\rho = 3,6$ , $\alpha = 4,5$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$	75 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25 $\text{ZrO}_2$ , Porosität 4 %, fein	$\rho = 3,7$ , $\alpha = 8,5$
SiC + Si	reaktionssiliziertes Silicium-carbid mit 10 % Si, dicht	$\rho = 3,1$ , $\alpha = 4,1$
SiC	98% SiC, gesintert, dicht	$\rho = 3,1$ , $\alpha = 4,1$

Die geringsten Korrosionsabträge zeigten hochreine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{ZrO}$ -Keramiken. Diese Keramiken wurden als potentielle Behältermaterialien eingestuft [22]. In einer späteren Studie wurden dann keramische Materialien hinsichtlich ihre Eignung als Korrosionsschutz für hochradioaktive Abfallprodukte bei der Endlagerung in Steinsalzformationen untersucht [23]. Jedoch erhielten die Untersuchungen an den keramischen Werkstoffen nur geringe Priorität.

## 3.2 Randbedingungen für die Experimente

In den Jahren vor 1990 war die Endlagerung der fixierten HAW-Produkte in Deutschland relativ bald nach der Herstellung vorgesehen [10]. In Deutschland sollte die Endlagerung in einer Steinsalzformation etwa 800 m unter der Oberfläche in 300 m tiefen Bohrlöchern stattfinden. Ein besonderer Behälter oder Overpack war nicht vorgesehen. Es wurde unterstellt, dass sich die Glasprodukte in dünnwandigen Behältern aus einem hochwarmfesten Stahl, der für das Abfüllen des Glases optimiert war, befanden. Beim Abkühlen von der Abfülltemperatur erfolgt eine Volumenabnahme des Glasproduktes um etwa 10 Vol.%. Aus diesem Grund waren die Behälter nicht vollständig gefüllt und wurden durch die in Folge des mechanischen Verhaltens des Steinsalzes stattfindende Gebirgskonvergenz eingespannt und zer-

drückt. Temperaturrechnungen zeigten, dass die verglasten hochradioaktiven flüssigen Lösungen (HLLW) nach etwa 40 Jahren Zwischenlagerung in ein Endlager verbracht werden könnten. Durch die Überlagerung der Temperaturfelder mehrerer Bohrlöcher sollte die Temperatur innerhalb von ca. 80 Jahren auf 200°C ansteigen und dann innerhalb von ca. 1000 Jahren auf unter 100°C abfallen [6, 24]. Aus diesem Grund wurden für die meisten Korrosionsexperimente Temperaturen zwischen 90°C und 200°C gewählt.

In den 1980er Jahren galt das Salzbergwerk Asse durchaus als Modell für das Endlager für hochradioaktive Abfälle, welches in Gorleben errichtet werden sollte. Aus diesem Grund wurden auch die möglichen Lösungszusammensetzungen wie sie im Salzbergwerk Asse zu erwarten waren übernommen. Im Jahr 1986 erarbeitete der Arbeitskreis Hochradioaktive Abfallprodukte (AK HAW-Produkte) eine Stellungnahme mit dem Titel „Korrosionsexperimente an hochradioaktiven Glasprodukten – Salzlösungen und S/V-Verhältnis“, in der drei Referenzlösungen für Endlager in deutschen Salzstöcken definiert wurden [25]. Diese Lösungen wurden für die Korrosionsexperimente an Behältermaterialien übernommen. Für Korrosionsexperimente wurden hauptsächlich die sogenannte Q-Lauge (quinäre Lösung am Punkt Q, in [25] „Lösung 1“ genannt) und die gesättigte NaCl-Lösung in Kontakt mit Anhydrit bzw. Polyhalit (in [25] „Lösung 3“ genannt) verwendet. Ihre Zusammensetzungen sind in Tab. III aufgelistet. Die Lösung 2 enthält Calcium und wurde im Wesentlichen für Untersuchungen zum Auslaugverhalten von HAW-Gläsern verwendet.

Tab. III Zusammensetzungen gesättigter Salzlösungen nach dem Arbeitskreis HAW-Produkte [25].

	<b>Lösung 1</b> (mol / kg H <sub>2</sub> O)	<b>Lösung 2</b> (mol / kg H <sub>2</sub> O)	<b>Lösung 3</b> (mol / kg H <sub>2</sub> O)
Na <sup>+</sup>	0.4	0.08	5.98
K <sup>+</sup>	1.0	0.02	
Mg <sup>2+</sup>	4.4	5.35	0.02
Ca <sup>2+</sup>		0.31	0.02
Cl <sup>-</sup>	9.8	11.42	5.98
SO <sub>2</sub> <sup>-4</sup>	0.2	0.001	0.04
pH	5.5	5.7	5.9
Dichte (g / ml)	1.30	1.33	1.20
bei Temperatur (°C)	70	25	22
Ionenstärke (mol/kg)	14.4	17.1	6.1

Die ersten selektierenden Korrosionsuntersuchungen im KIT-INE erfolgten in Glasgefäßen mit Rückflusskühler [21]. Die späteren Korrosionsexperimente wurden in mit Teflon ausgekleideten Stahlautoklaven bei den Gleichgewichtsdrücken der Lösungen für die jeweils gewählten Temperaturen durchgeführt, die für alle Temperaturen im Bereich unter 10 bar lagen. Meist wurden 5 Parallelproben an Teflonfäden in einen Autoklaven gebracht, so dass die Proben allseitig von Lösung umgeben waren.



Die Lösungen wurden gemäß den Vorgaben des Arbeitskreis HAW-Produkte aus reinen Chemikalien im Labor unter atmosphärischen Bedingungen hergestellt. Die Lösungen waren mit Luft gesättigt, wobei die Sättigungskonzentration an Sauerstoff in diesen Lösungen deutlich unterhalb der Sauerstoffsättigung von Wasser (10 ppm) lag. Der pH-Wert der verwendeten Lösungen wurde vor dem Experiment und nach dem Abkühlen und der Entnahme der Korrosionsproben aus den Autoklaven ermittelt. Eine Zusammenstellung der pH-Werte (statistisches Mittel über mehr als hundert Messwerte) für die Korrosionsexperimente mit Feinkornbaustahl ist in der folgenden Tabelle Tab. IV angegeben.

Tab. IV Statistische Mittelwerte der gemessenen pH-Werte in den  $MgCl_2$ - und  $NaCl$ -Lösungen (L1 und L3) vor und nach Korrosionsexperimenten bei unterschiedlichen Temperaturen mit Feinkornbaustahl.

Lösung	Lösung 1	Lösung 3
Initialer pH-Wert (unkorrigiert)	$4.4 \pm 0.8$	$6.3 \pm 0.3$
90 °C	$4.9 \pm 0.4$	$6.1 \pm 0.3$
150°C	$4.0 \pm 0.5$	$5.3 \pm 0.8$
170°C	$4.7 \pm 0.7$	$5.5 \pm 0.7$
200°C	$4.3 \pm 0.4$	$5.2 \pm 0.4$

Leider wurde der sich entwickelnde Druck in den Autoklaven nicht systematisch verfolgt, so dass keine Aussagen zum Druckaufbau durch die Wasserstoffbildung infolge von Korrosionsprozessen möglich sind. Der gemessene Druck konnte im Wesentlichen auf den Dampfdruck der Lösungen bei der jeweiligen Temperatur zurückgeführt werden. Smallos gab in [26] einen Gleichgewichtsdampfdruck von 0.4 MPa über der  $MgCl_2$ -Lösung an. In dieser Arbeit wird angenommen, dass der entstehende Korrosionswasserstoff durch die Teflon-Einsätze (PTFE) entweicht.

In einigen Studien wurde die Druckabhängigkeit der Korrosionsraten in diesen Salzlösungen untersucht. Es zeigte sich, dass Drücke bis zu einem Kilobar keinen Einfluss auf die Korrosionsraten bzw. die Korrosionsprodukte hatten [27].

Die Dauer der Korrosionsexperimente belief sich auf bis zu 4827 Tage (13 Jahre) für Feinkornbaustahlproben.

### 3.3 pH-Korrektur bezüglich der Ionenstärke

Die in diesem Bericht angegebenen pH-Werte wurden mit Einstab-Kombinationselektroden gemessen. Da die meisten Ergebnisse für hochkonzentrierte Salzlösungen ermittelt wurden, ist die Korrektur des pH-Wertes bezüglich der Ionenstärke erforderlich, um die Messwerte mit thermodynamischen Daten in Beziehung setzen zu können.

Aus dem in verdünnten Lösungen ( $I \leq 0.1 \text{ mol}/(\text{kg H}_2\text{O})$ ) gemessenen pH-Wert, für den der absolute Aktivitätskoeffizient  $\log \gamma_{H^+}$  mit erweiterten Debye-Hückel-Gleichungen mit hinreichender Genauigkeit

( $\pm 0.02$  log-Einheiten) berechnet werden kann, wird die molale  $H^+$ -Konzentration,  $m_{H^+}$ , durch folgende Gleichung beschrieben ( $a_{H^+}$ : chemische Aktivität der Protonen in der Lösung):

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log m_{H^+} - \log \gamma_{H^+} \quad (1)$$

Für Salzlösungen höherer Ionenstärke ( $I > 0.1$  mol/(kg  $H_2O$ )) ist der gemessene pH-Wert ( $pH_{exp}$ ) lediglich eine operative Größe ohne physikalische Bedeutung [28, 29]. Der gemessene pH-Wert ist mit der molalen  $H^+$ -Konzentration über folgende Beziehung verknüpft:

$$-\log m_{H^+} = pH_{exp} + A \quad (2)$$

Der Parameter A ist unabhängig von der Geometrie der Elektrode. Er setzt sich zusammen aus einem Beitrag  $\log \gamma_{H^+}$  vom absoluten (realen) Aktivitätskoeffizienten des  $H^+$ -Ions und einem Beitrag  $\Delta E_j$  ( $F / RT \ln 10$ ), wobei  $\Delta E_j = (E(S) - E(X))$  aus den unterschiedlichen Diffusionspotentialen  $E(S)$  bei der Messung von pH-Standardpuffern niedriger Ionenstärke und  $E(X)$  bei der Messung in konzentrierten Salzlösungen resultiert. Für ein gegebenes Elektrodensystem und Zwischenelektrolyt und bei gegebener Temperatur hängt der Parameter A lediglich von der Zusammensetzung und Konzentration der Salzlösung ab. Da der absolute Einzelionenaktivitätskoeffizient  $\log \gamma_{H^+}$  nur bei niedriger Ionenstärke, nicht jedoch für Salzlösungen mit  $I > 0.1$  mol/(kg  $H_2O$ ) berechnet werden kann und auch die Berechnung von Diffusionspotentialen mit Unsicherheiten verbunden ist, lässt sich der Parameter A nicht berechnen, sondern lediglich experimentell bestimmen.

Auf analoge Weise wie bei der Bestimmung von A zur Beschreibung der Beziehung zwischen  $pH_{exp}$  und  $-\log m_{H^+}$  lässt sich die Beziehung zwischen  $pH_{exp}$  und den mit geochemischen Codes berechneten  $pH_{comp}$  (definiert über die Splitting-Konvention) bestimmen:

$$pH_{com} = pH_{exp} + \Delta pH \quad (3)$$

Zur experimentellen Bestimmung von A bzw.  $\Delta pH$  als Funktion der NaCl-,  $MgCl_2$ - und  $CaCl_2$ -Molalität wurde der  $pH_{exp}$  in entsprechenden Salzlösungen mit bekannten  $H^+$ -Konzentrationen gemessen [30, 31]. Aus den experimentellen Werten wurden für  $I > 0.1$  mol (kg  $H_2O$ )<sup>-1</sup> empirische Polynome zur Berechnung von A in NaCl-,  $MgCl_2$ - und  $CaCl_2$ -reichen Lösungen bestimmt. Mittels dieser Polynome können molale  $H^+$ -Konzentrationen ( $-\log m_{H^+}$ ) aus den gemessenen  $pH_{exp}$ -Werten abgeleitet werden.

Werte für den additiven Term  $\Delta pH$  bei der Umrechnung des gemessenen  $pH_{exp}$  in den  $pH_{com}$  nach Gleichung (3) betragen 2.6 im Falle der Lösung 1 und 1.0 für die Lösung 3 bei Raumtemperatur.

Für die Korrosionsexperimente wurden Temperaturen bis 200°C angewandt. Da die Aktivitätskoeffizienten  $\log \gamma_{H^+}$  eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen, liegt auf der Hand, dass die pH-Werte ( $-\log(a_{H^+})$ ) sich mit der Temperatur ändern. Ebenfalls temperaturabhängig sind die Korrekturgrößen A bzw.  $\Delta pH$ . In Abb. 1 ist der nach der Pitzer-Notation berechnete pH-Wert auf der linken Achse und der negative Logarithmus der Protonenkonzentration ( $-\log m_{H^+}$  (rechte Achse) als Funktion der Temperatur für die  $MgCl_2$ -Lösung (Lösung 1) und die NaCl-Lösung (Lösung 3) aufgetragen. Zusätzlich eingetragen sind die unkorrigierten Messwerte  $pH_{exp}$  bei 25°C für beide Lösungen (Skala der linken Achse). Der Berechnung der pH-Werte liegt die Lösungszusammensetzung nach Tab. III und die THERDA-Datenbasis [32] zugrunde.

Als die Experimente in den 1980er Jahren begonnen wurden, war das Problem der pH-Werte in Lösungen mit hohen Ionenstärken noch nicht hinreichend untersucht und bewertet.

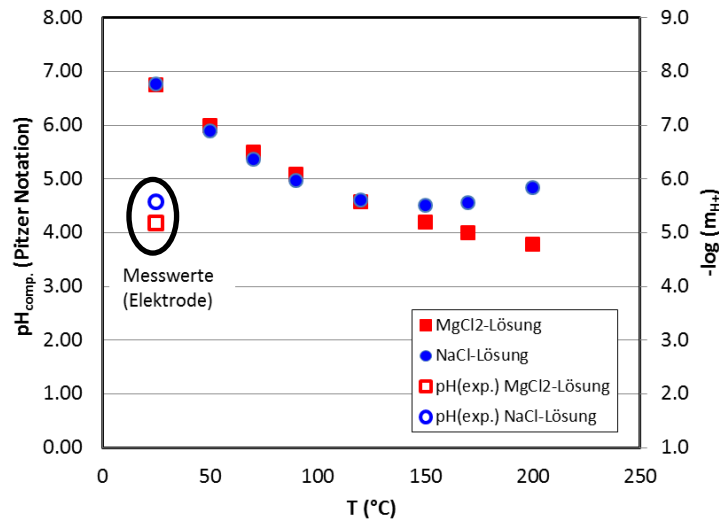


Abb. 1 Berechneter pH-Wert nach der Pitzer Notation (linke Achse) und  $-\log m_{H^+}$  (rechte Achse) als Funktion der Temperatur für die  $MgCl_2$ -Lösung (Lösung 1) und die  $NaCl$ -Lösung (Lösung 3). Ebenfalls dargestellt sind die Elektroden-Messwerte in den beiden Lösungen (linke Skala)

### 3.4 Vorbehandlung der Korrosionsproben

Zur Prüfung der Werkstoffe hinsichtlich Masseverlusten, Lochfrass, Spaltkorrosion und Spannungsrißkorrosion (SpRK) wurden zwei unterschiedliche Probentypen gefertigt. Für die Bestimmung des Masseverlustes wurden Blechproben mit den Abmessungen 40 mm x 20 mm in den jeweils vorliegenden Blechdicken gesägt. Der Massenverlust wurde nur bei Proben im Anlieferungszustand bestimmt. An diesen Proben konnte die Lochfraßanfälligkeit sowie unter den Aufhängungen auch die Anfälligkeit gegenüber Spaltkorrosion bewertet werden.

Um den Einfluss der Herstellung und des Verschleißens eines Endlagerbehälters zu simulieren, wurden neben den geraden Proben auch U-Proben, mit verschiedenen Verfahren geschweißte Proben und Spaltproben hergestellt und in den Experimenten eingesetzt. Besonders um den Einfluss des Schweißens der Werkstoffe auf die Korrosionsprozesse zu bewerten, wurden unterschiedliche Vorbehandlungen und Materialanordnungen der Proben vorgenommen, welche den Anlieferungszustand, geschweißte Proben, wärmebehandelte bzw. geschweißte und anschließend wärmebehandelte Proben umfasste. Eine umfassende Beschreibung der Probenform und -behandlung wurde publiziert [33]. Zur Untersuchung der SpRK-Anfälligkeit von Nickelbasis-Legierungen, Ti99,8-Pd, ELA-Ferrit und Feinkornbaustahl wurden aus den geschweißten Blechen Streifen von 80 mm x 15 mm gesägt und zu U-Proben gebogen. Die Schweißnaht lag jeweils in der Mitte der Probe senkrecht zur Längsrichtung. Diese Proben wurden ebenfalls auf Loch- um Spaltkorrosion ausgewertet.

Alle Proben wurden vor dem Einsetzen in das Korrosionsmedium in Alkohol im Ultraschallbad gereinigt und anschließend auf Gewichtskonstanz getrocknet. Nach der Auslagerung in dem Korrosionsmedium wurden die ebenen Proben von den anhaftenden Korrosionsprodukten befreit. Dies geschah mit geeigneten Beizen gemäß den ASTM-Richtlinien G 1-72 für unlegierte Stähle<sup>2</sup>. Die Proben wurden zunächst in deionisiertem Wasser bei 60°C gereinigt und in Clark-Lösung (37% HCl + Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SnCl) gebeizt. Anschließend wurden im Ultraschallbad mit destilliertem Wasser und mit Alkohol die Säure restlos entfernt und die Proben bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. An den so behandelten Proben wurden die Massenverluste nach dem Korrosionsprozess bestimmt. Zur Prüfung der Stähle auf Interkristalline Korrosion wurden andere Beizen verwendet [21]. Für alle Untersuchungen wurden bis zu 5 Parallelproben in jeweils einen Autoklaven eingesetzt.

### 3.5 Weitere Randbedingungen für Korrosionsexperimente

Im Rahmen der Korrosionsstudien wurden neben dem Einfluss reiner Salzlösungen eine Reihe weiterer Parameter auf das Korrosionsverhalten der Werkstoffe in den endlagerrelevanten Medien untersucht, wie sie unter den erwarteten Bedingungen bzw. unter bestimmten Störfallbedingungen auftreten können. Diese Bedingungen stellten sich folgendermaßen dar:

- Anwesenheit von festem Steinsalz (H<sub>2</sub>O-Gehalt: < 0.1 Gew. %)
- Anwesenheit von festem Steinsalz und Salzlösungen (MgCl<sub>2</sub>- und NaCl-reiche Lösung)
- Anwesenheit von Sulfid in den Lösungen
- Strahlungseinfluss
- Herstellungsbedingungen für Behälter; Schweißverfahren und Wärmebehandlung

Die Korrosionsexperimente bei Gamma-Dosisleistungen zwischen 1 und 1000 Gy/h wurden im Brennelementlagerbecken des DIDO-Forschungsreaktors bei der KFA-Jülich durchgeführt. Als Strahlenquelle dienten Brennelemente unterschiedlichen Abbrands. Die Versuchsanordnung ist in Abb. 2 dargestellt. Bei den Experimenten mit höheren Temperaturen wurden später Metallbehälter verwendet. Die Dosisleistungen beliefen sich auf 10 - 10<sup>5</sup> rad/h (0.1 – 1000 Gy/h). Details dieser Experimente finden sich in [34-37].

---

<sup>2</sup> ASTM Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens

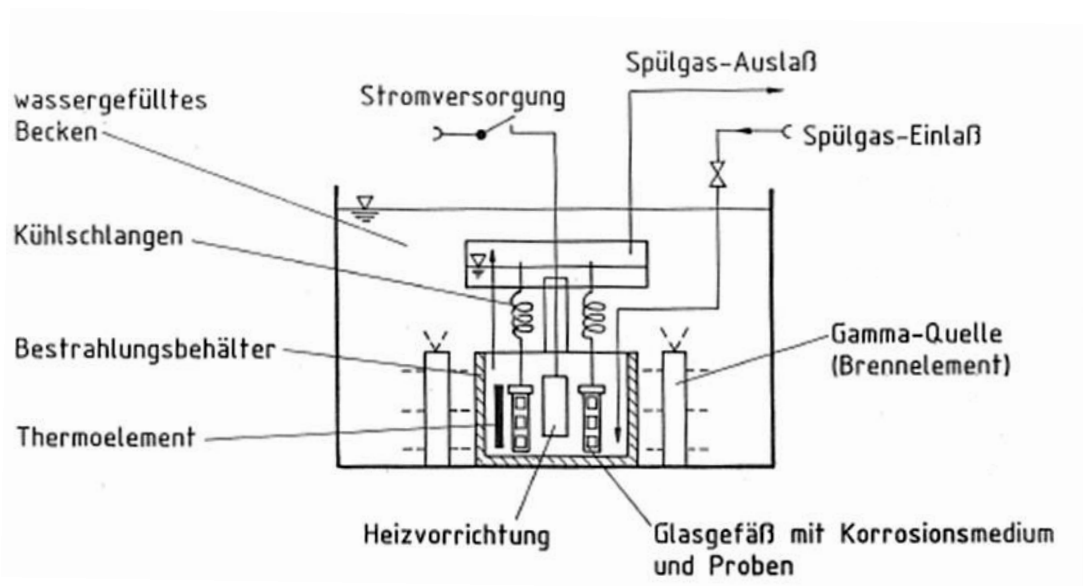


Abb. 2 Versuchsanordnung für Korrosionsversuche unter Bestrahlung bei erhöhter Temperatur.

Bei den Korrosionsexperimenten in Salzlösungen wurden in einigen Fällen Sulfide zugegeben. Es wurden  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen in den Lösungen zwischen 25 mg/l und 200 mg/l eingestellt. In anderen Fällen wurde ein externer Wasserstoff oder Sauerstoffüberdruck in den Autoklaven eingestellt.

### 3.6 Analysemethoden und Auswerteverfahren

Wie oben beschrieben, wurden die Proben von den anhaftenden Korrosionsprodukten gereinigt, gebeizt getrocknet und der Massenverlust gravimetrisch bestimmt. In den Korrosionslösungen wurde der pH-Wert gemessen, eine chemische Analyse bezüglich des Eisengehalts wurde nur in wenigen Fällen durchgeführt. Zur Ermittlung von lokalen Korrosionseffekten wurde Profilometrie angewandt, wobei mit einer Nadel die Oberfläche der Probe abgetastet wurde. Die Korrosionsprodukte wurden geröntgt und Pulverdiffraktometrie-Analysen durchgeführt. Leider sind nur noch wenige Diagramme erhalten. Von einigen Korrosionsprodukten von Kupfer- oder Nickel-Legierungen wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und Elementanalysen durchgeführt.

Zum Vergleich der Korrosion der verschiedenen Werkstoffe in den Salz-Lösungen bzw. nichtsalinaren Lösungen bezog sich Smailos hauptsächlich auf die Abtragsraten, die in  $\mu\text{m}$  pro Jahr angegeben wurden. Hierzu wurden die Zeitreihen der flächenbezogenen Massenverluste berechnet, die Mittelwerte der jeweiligen Parallelproben aufgetragen und aus der Steigung der Mittelwerte mit Hilfe der Werkstoffdichten die Abtragsrate berechnet. Für die Steigung wurden jeweils die Werte der drei (vier) längsten Zeitpunkte verwendet. Dadurch war sichergestellt, dass der anfängliche hohe Korrosionsabtrag auf Grund von Oberflächeneigenschaften oder von Spuren von Sauerstoff im System nicht zur angegebenen Abtragsrate beitrug. In Abb. 3 ist ein Beispiel für diese Auswertung gezeigt. Die Steigung der längsten

Messzeiten beträgt 0.71 g/d. Mit der Dichte des Baustahls von  $7.8 \text{ g/cm}^3$  ergibt sich eine lineare Flächenabtragsrate von  $33.4 \text{ } \mu\text{m/a}$ .

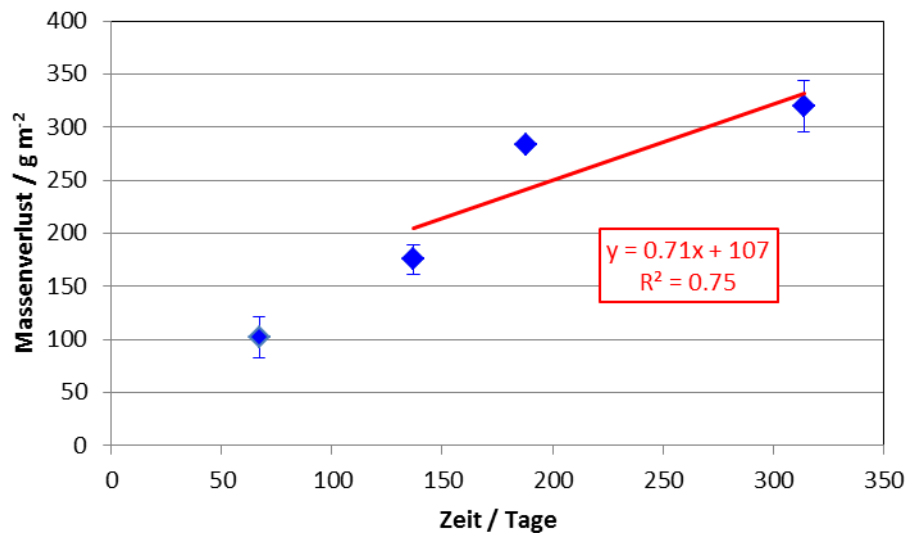


Abb. 3 Beispiel für die Auswertung der Korrosionsdaten zur Ermittlung der Abtragsrate aus der Steigung der drei längsten Messwerte. (Feinkornbaustahl 1.0566 in  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei  $150^\circ\text{C}$ , im Anlieferungszustand).

Die in dieser Arbeit angegebenen Abtragsraten berücksichtigen jedoch alle Messwerte und sind daher entsprechend höher. In obigem Beispiel beträgt die Abtragsrate unter Berücksichtigung aller Messpunkte  $(62.8 \pm 11.7) \text{ } \mu\text{m/a}$ .

## 4 Ergebnisse der Korrosionstests an metallischen Werkstoffen

Smailos fasste die Ergebnisse der selektierenden Untersuchungen folgendermaßen zusammen [21].

Alle Cr-Ni-Stähle zeigten in der  $MgCl_2$ -haltigen Lösung eine starke Anfälligkeit gegenüber Spannungsrisskorrosion (SpRK). Die Abschwächung der SpRK-relevanten Korrosivität durch z.B. niedrigere Temperaturen führte bei den Cr-Ni-Stählen lediglich zu einer Verlängerung der Inkubationszeit. SpRK tritt zwar nur auf, wenn die Proben unter Zugspannung stehen, allerdings kann diese durch Einspannung, Innendruck oder Schweißen, etc. zu Stande kommen. Neben der SpRK traten weitere lokale Korrosionsangriffe, wie z.B. Lochfrass- und Spaltkorrosion auf.

Die Nickelbasislegierungen (Hastelloy C 4, Inconel 625 und Incoloy 825) waren über die Versuchsdauer (235 Tage) unempfindlich gegen SpRK. Das gleiche galt für Ti-Pd und ELA-Ferrit. Auch gegenüber interkristalliner Korrosion waren diese Legierungen weitgehend immun.

Die Untersuchungen zeigten, dass die Incoloy 825 und Inconel 625 in der  $MgCl_2$ -haltigen Lösung durch Spalt- und Lochkorrosion angegriffen werden. Wegen der ungleichförmigen Verteilung der Löcher auf der Probe konnten Lochdichten jedoch nicht ermittelt werden. Es wurden bei Incoloy 825 und Inconel 625 Lochtiefen bis ca. 0.5 und 1.5 mm nach einem Jahr ermittelt. Lochkorrosion wurde auch bei Ti-Pd und ELA Ferrit festgestellt. Die Anfälligkeit gegen Lochfraß des ELA-Ferrits in Chlorid-haltigen Lösungen war bekannt [38].

Als Ergebnisse der selektierenden Untersuchungen wurden folgende Behälterwerkstoffe für die weiteren F&E-Arbeiten ausgewählt:

- Hastelloy C 4, das langfristig einen geringen Korrosionsangriff mit einer gleichmäßigen Abtragsrate von weniger als 0.03 mm/a zeigte.
- Feinkornbaustahl 1.0566, der weder SpRK noch interkristalline oder Lochfrasskorrosion zeigte. Zwar war der Korrosionsabtrag nicht ganz gleichmäßig, aber bei einer Abtragsrate von weniger als 0.25 mm/a für den Ausgangswerkstoff erschien der Massenverlust bzw. die Abtragsrate kalkulierbar.

Es wurde die Notwendigkeit festgestellt, die Korrosionsmechanismus unter dem Einfluss der Gammastrahlung an den beiden Werkstoffen zu ermitteln.

## 4.1 Korrosion in Salzlösungen

### 4.1.1 Feinkornbaustahl

Folgende Feinkornbaustähle wurden in die Korrosionsexperimente einbezogen:

- FStE 355 (Werkstoff Nummer 1.0566)
- TStE 460 (Werkstoff Nummer 1.8915)
- 15 Mn Ni 6.3 (Werkstoff Nummer 1.6210)

Die Elementzusammensetzung dieser Stähle ist in Tab. V aufgelistet.

Tab. V Elementzusammensetzung der in den Experimenten verwendeten Feinkornbaustähle [39].

Bezeichnung	Werkstoff Nummer	Fe	Ni	Mn	Si	C	Cr	V
TStE 355	1.0566	bal.	0.03	1.12	0.34	0.18		
TStE 460	1.8903	bal.	0.51	1.50	0.34	0.18	0.03	0.15
15MnNi6.3	1.6210	bal.	0.79	1.59	0.22	0.17	0.04	

Die meisten Korrosionsexperimente wurden mit dem Feinkornbaustahl 1.0566 durchgeführt, wobei sich die längsten Versuchszeiten auf 4827 Tage (13.2 Jahre) beliefen. In Abb. 4 sind die Massenverluste als Funktion der Zeit für die unterschiedlichen Versuchstemperaturen aufgetragen. In dieser Abbildung sind ausschließlich Ergebnisse von Proben im Anlieferungszustand ohne zusätzliche Veränderung wie Schweißen, U-Form oder Spaltproben dargestellt.

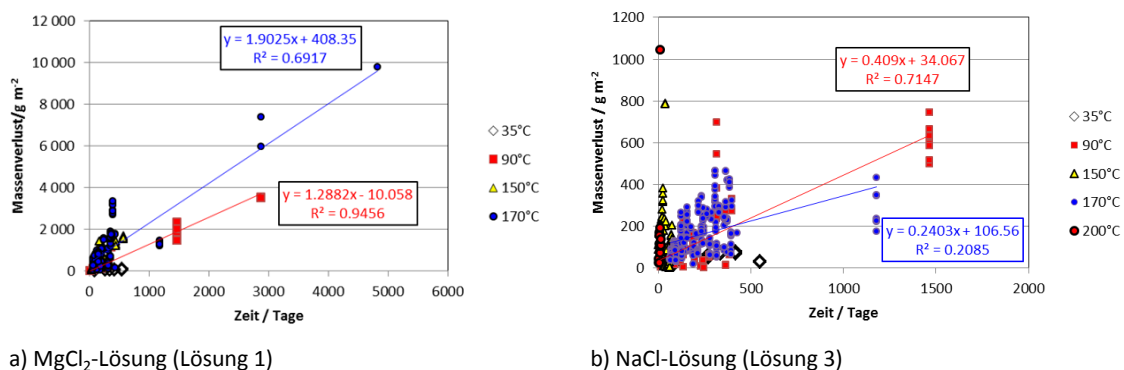


Abb. 4 Massenverlust von Feinkornbaustahl 1.0566 in als Funktion der Zeit in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die meisten Experimente erstreckten sich auf Zeiträume bis zu knapp 2 Jahren. Dieser Zeitabschnitt ist in der Abb. 5 gezeigt.



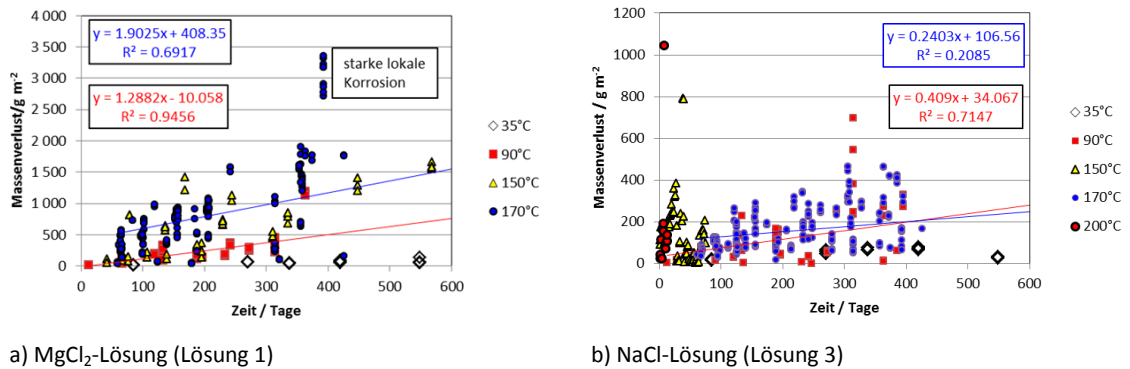


Abb. 5 Massenverlust von Feinkornbaustahl 1.0566 bis 600 Tage in  $\text{MgCl}_2$ -Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur.

Der Vergleich der Abbildungen zeigt die um etwa eine Größenordnung höheren Massenverluste der Stahlproben im Falle der  $\text{MgCl}_2$ -Lösung. Diese zeitlich gestreckte Abb. 5 zeigt deutlicher die Streuung der Massenverluste. Eine lineare Anpassung der Messpunkte als Funktion der Zeit liefert eine Gerade, die nicht durch null geht. Der berechnete Achsenabschnitt ist größer für höhere Temperaturen in beiden Lösungen. Der letztgenannte Effekt wurde von Smailos durch Oberflächeneffekte erklärt, die durch die Herstellung des Stahls bzw. durch Reste von Sauerstoff im Autoklaven zu Stande kamen. Bei einzelnen Messwerten wurden auch starke lokale Korrosionserscheinungen beobachtet, die sich in erhöhten Massenverlusten niederschlugen. Es liegt auf der Hand, dass nur wenige Daten über sehr lange Auslagerungszeiten vorhanden sind. Die meisten Experimente fanden über einen Zeitraum von ca. 1 Jahr statt. Weitere Feinkornbaustähle wurden im Lauf der Untersuchungen ebenfalls einbezogen, wie z.B. die Stähle TStE 460 und 15 MnNi 6.3.

Es muss auch angemerkt werden, dass die Streuung zwischen den Parallelproben in einigen Fällen sehr hoch war. In den meisten Fällen lag die Standardabweichung des Massenverlusts unter 10 %, es traten jedoch auch einige Fälle auf, bei denen die Standardabweichung über 50% lag. Diese hohe Streuung war unabhängig von der Temperatur. Die Gründe wurden nicht untersucht.

#### pH-Abhängigkeit der Korrosionsraten

Die pH-Abhängigkeit der Korrosionsraten wurden in der  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei 170°C untersucht. Hierzu wurde die Lösung vor dem Versuch mit HCl angesäuert. Die Ergebnisse für die Experimente mit Start pH-Werten 1, 2, 3, 4 und 5 sind in der Abb. 6 aufgetragen. Man erkennt keinen eindeutigen Trend. Die Massenverluste beim Start pH-Wert 1 liegen deutlich unterhalb der übrigen Messwerte, was darauf hindeutet, dass in diesem Falle andere Prozesse als Korrosion eine Rolle spielten.

Betrachtet man die ersten Messwerte nach 65 Tagen, zeigt sich, dass die Messwerte mit ansteigenden pH-Wert niedriger liegen. Dies zeigt sich auch im berechneten Achsenabschnitt. Mit zunehmender Zeit spielt der Start pH-Wert keine Rolle mehr. Die Steigung der Messwerte bei pH 4 und 5 ist nahezu gleich.

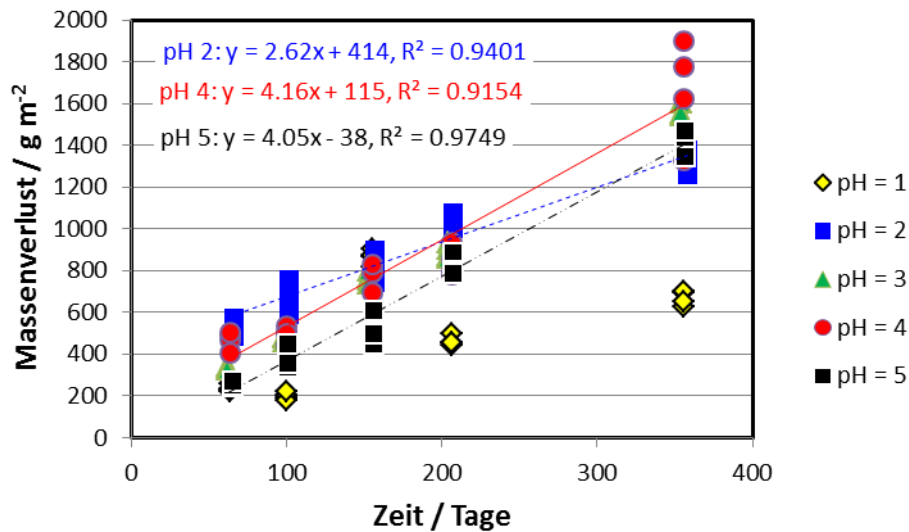


Abb. 6 Massenverlust von Feinkornbaustahl 1.0566 in  $\text{MgCl}_2$ -Lösung als Funktion der Zeit bei Variation des Start pH-Werts der Lösung.

### Oberflächen-zu-Lösungsvolumen-Verhältnisse

Der Einfluss des Verhältnisses der Probenoberfläche zur Lösungsmenge wurde untersucht [40]. Smailos interpretierte die Messergebnisse wie folgt: „Bei dem aktiv korrodierten Feinkornbaustahl bewirkte die Reduzierung des  $S/V$ -Verhältnisses von  $1 \text{ cm}^2/5 \text{ cm}^3$  auf  $1 \text{ cm}^2/30 \text{ cm}^3$  eine Erhöhung seiner Korrosionsrate um den Faktor ca. 3. Dies wird durch das höhere Angebot von  $\text{H}^+$ -Ionen interpretiert. Bei der weiteren Erhöhung des Lösungsvolumens um den Faktor 2 (von  $S/V = 1 \text{ cm}^2/30 \text{ cm}^3$  auf  $1 \text{ cm}^2/60 \text{ cm}^3$ ) stieg die Korrosionsrate von Feinkornbaustahl nur wenig an. Dies deutet darauf hin, dass der  $S/V$ -Einfluss sich einem Grenzwert nähert. Zur Bestätigung dieser Tendenz sind weitere Untersuchungen im Gange.“

Die Auswertung der Korrosionsdatenbank bezüglich des Einflusses der Oberflächen zu Lösungsvolumen Verhältnisse lieferte jedoch ein anderes Bild Abb. 7. In dieser Abbildung sind die Massenverluste von Feinkornbaustahl 1.0566 in  $\text{MgCl}_2$ -Lösung als Funktion der Zeit für die Oberflächen-zu-Lösungsvolumen-Verhältnisse  $1 \text{ cm}^2$  zu  $0.5 \text{ ml}$ ,  $1 \text{ cm}^2$  zu  $1 \text{ ml}$ ,  $1 \text{ cm}^2$  zu  $5 \text{ ml}$  und  $1 \text{ cm}^2$  zu  $10 \text{ ml}$  aufgetragen. Ein signifikanter Effekt ist nicht offensichtlich. Leider sind die Originaldaten zum  $S/V$ -Verhältnis  $1 \text{ cm}^2$  zu  $30 \text{ ml}$  nicht in der Datenbank aufgezeichnet.

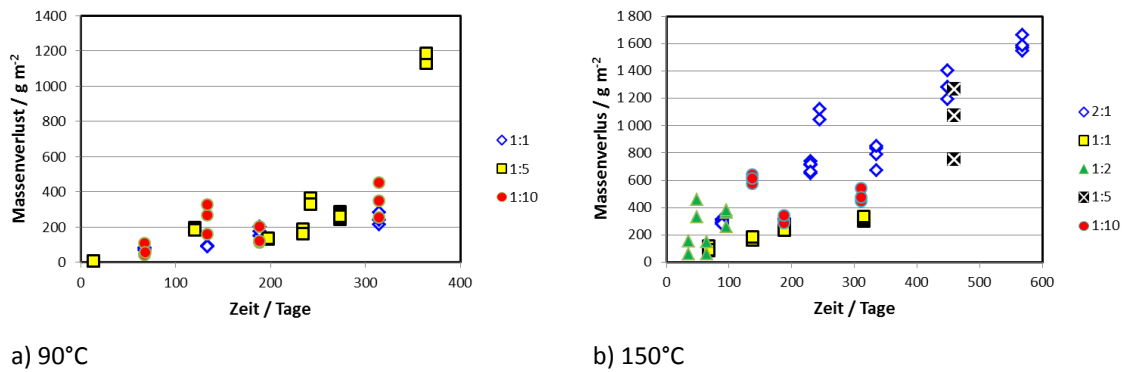


Abb. 7 Massenverlust von Feinkornbaustahl 1.0566 in MgCl<sub>2</sub>-Lösung als Funktion der Zeit in Abhängigkeit vom Oberflächen-zu-Lösungsvolumen-Verhältnis bei 90°C (a) und 150°C (b).

### Temperaturabhängigkeit

Die in den Abb. 4 und Abb. 5 gezeigten Massenverluste können in Abtragsraten (µm pro Jahr) mit Hilfe der Materialdichten in Massenverlustraten umgerechnet werden. Die Abb. 8 zeigt Abtragsraten der Feinkornbaustahlproben. Es wurde nur der FStE 1.0566 im Anlieferungszustand berücksichtigt.

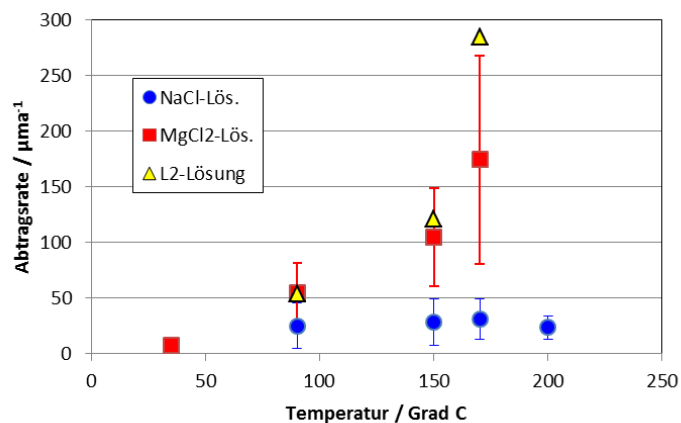
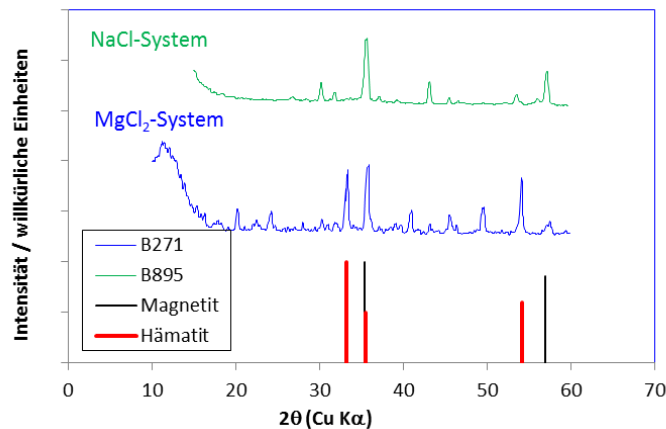


Abb. 8 Berechnete Abtragsraten der Feinkornbaustahlproben durch die Korrosion in den drei Salzlösungen (Tab. III) als Funktion der Temperatur. Es wurden nur Material im Anlieferungszustand und Experimente mit mindestens 180 Tagen Dauer berücksichtigt.

Alle in Abb. 8 eingetragenen Abtragsraten beziehen sich auf Experimente mit mindestens 180 Tagen Dauer. Die Experimente wurden in den drei Salzlösungen (siehe Tab. III) für unterschiedliche Temperaturen in Autoklaven durchgeführt. Dadurch war kein Austausch mit der Atmosphäre möglich, der Druck stellte sich auf den jeweiligen Dampfdruck der Lösung bei der jeweiligen Temperatur ein. Die Fehlerbalken in der Abbildung ergeben sich durch die Berücksichtigung aller gleichartigen Experimente. Da diese Experimente innerhalb eines Zeitraums von ca. 10 Jahren durchgeführt wurden, kamen verschiedene Materialchargen zum Einsatz. Nähere Details sind nicht dokumentiert.

### Korrosionsprodukte

Die Korrosionsprodukte an der Oberfläche der Stahlproben wurden mittels Röntgendiffraktometrie analysiert. Zwei Beispiele sind in Abb. 9 dargestellt.



Senkrechte Linien: Hauptreflexe von Magnetit (dünn, schwarz) und Hämatit (rot, dick)

Abb. 9 Röntgenbeugungsdiagramm der Korrosionsprodukte auf den Proben B271 in MgCl<sub>2</sub>-Lösung und B895 in NaCl-Lösung nach 2 Jahren bzw. x Monate bei 90°C.

Folgende Korrosionsprodukte wurden auf den Feinkornbaustählen identifiziert:

In NaCl-Lösungen (B895) konnte Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) und γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Maghemite) nachgewiesen werden, in der MgCl<sub>2</sub>-reichen Lösung (B271) wurde auch Hämatit gefunden (Abb. 9). Allerdings ist nicht sicher, dass der hier gezeigte Befund ein Artefakt sein könnte (möglicherweise eine Oxidation nach Beendigung des Experiments). Das Diffraktogramm der Korrosionsprodukte in MgCl<sub>2</sub>-Lösung zeigt eine Reihe weiterer Reflexe, die FeSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O und einer MgFe-Hydroxy-Carbonat-Phase (Pyroaurit) zugeordnet werden konnten. Letztere weist eine Schichtstruktur auf. Die Reflexe passen zwar gut, entsprechen aber nicht der Erwartung, da keine Carbonate vorhanden waren. Ob sich Carbonate bereits bei der Herstellung des Ausgangsmaterials gebildet hatten, kann nicht mehr nachvollzogen werden.

In den Publikationen von Smailos [26, 41] werden für die Feinkornbaustähle TStE 460 und 15 MnNi 6.3 im MgCl<sub>2</sub>-System nur nicht-oxydische Korrosionsprodukte berichtet, wie (Fe, Mg)(OH)<sub>2</sub> mit der Amakinit-Struktur und β-FeOOH (Akaganeit). Leider sind die originalen XRD-Spektren nicht mehr vorhanden, so dass keine zusätzlichen Analysen mehr möglich sind.

#### 4.1.2 Hastelloy C4

Hastelloy C4 ist eine Nickelbasislegierung, Ni Mo 16 Cr 16 mit der Werkstoff Nummer 2.4610.

Bei den Untersuchungen in der MgCl<sub>2</sub>-Lösung ohne Bestrahlung zeigte der Werkstoff Hastelloy C4 je nach Temperatur und Werkstoffzustand sehr geringe Abtragsraten zwischen 0.05 μm/a und 1.2 μm/a [33, 42]. Unter Bestrahlung von 10<sup>5</sup> rad/h (1000 Gy/h) erfuhr Hastelloy C4 jedoch Lochfrass- und Spaltkorrosion mit Eindringtiefen von über 1 mm innerhalb einer Versuchszeit von einem Jahr [42]. Auch bei

niedrigeren Dosisleistungen (1 Gy/h) oder bei Anwesenheit von Spuren an Sulfid in der  $MgCl_2$ -Lösung (25 mg/l) traten lokale Korrosionsphänomene auf [43]. Die lokalen Korrosionsangriffe an Hastelloy C 4 traten erst nach relativ langen Versuchszeiten (> 130 Tage) auf, was auf eine lange Inkubationszeit für die Bildung von Loch- und Spaltkorrosion hinwies.

Aus diesem Grund wurde Hastelloy C4 in den späteren Arbeiten nicht mehr priorisiert.

### 4.1.3 Sphäroguss und Stahlguss

Es wurden Korrosionsexperimente mit den Materialkombinationen des Pollux-Behälters durchgeführt:

- Sphäroguss: GGG 40.3 (Werkstoff Nummer 0.7043)
- Stahlguss: GS 16Mn 5 (Werkstoff Nummer 1.1131)

Für den Sphäroguss GGG 40.3 wurde folgende Elementzusammensetzung angegeben:

Tab. VI Elementzusammensetzung des in den Experimenten verwendeten Sphäroguss [43] und Stahlguss [44].

Bezeichnung	Werkstoff Nummer	Fe	Ni	Mn	Si	C	P	S
GGG 40.3	0.7043	bal.	-	1.14	2.40	3.70	-	-
GS 16 Mn 5	1.1131	bal.		1.51	0.66	0.16	0.013	0.011

Die gemessenen Abtragsraten für Sphäroguss: GGG 40.3 (Werkstoff Nummer 0.7043) in den drei Salzlösungen sind in Abb. 10 aufgetragen.

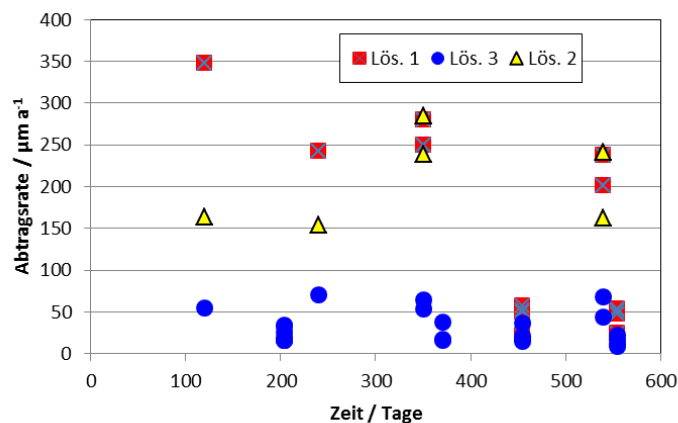
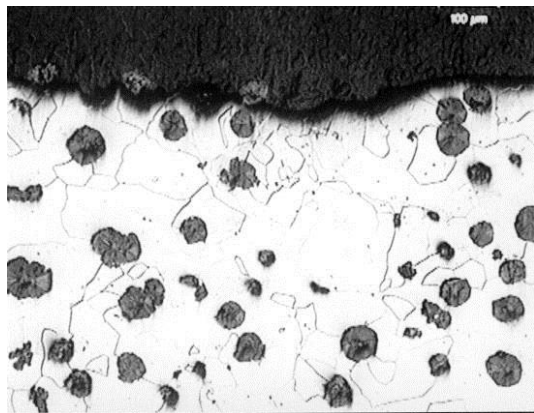


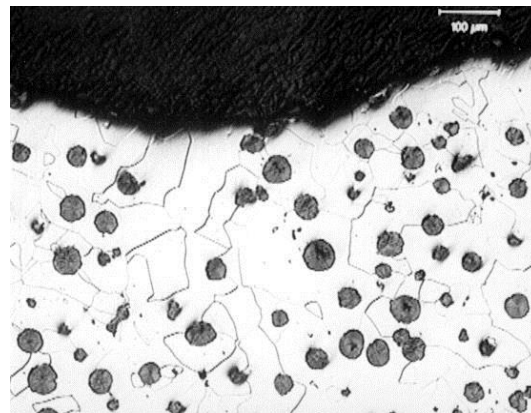
Abb. 10 Abtragsrate von Sphäroguss GGG40.3 in den drei Salzlösungen bei 150°C.

Während die maximale Abtragsrate in NaCl-Lösung bei 150°C für des Sphäroguss bei 70 µm/a liegt, ist die maximale Rate in den beiden  $MgCl_2$ -haltigen Lösungen deutlich höher und schwankt zwischen 350 und unter 50 µm/a. Besonderes Kennzeichen dieses Sphäroguss sind die kugelförmigen Graphitkörner in der Struktur. Als Beispiel sind in Abb. 11 Schlifffbilder von geschweißten GGG40.3 Proben (senkrecht zur

Korrosionsrichtung) gezeigt. Für geschweißte Proben stieg die Korrosionsrate im Bereich der Schweißnaht allerdings bis zu den o.g. Maximalwerten an.



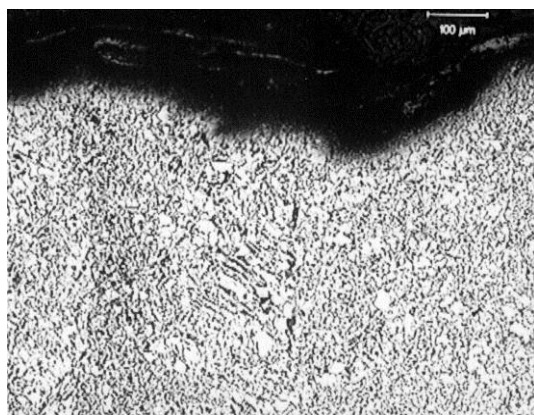
a)  $\text{MgCl}_2$ -Lösung



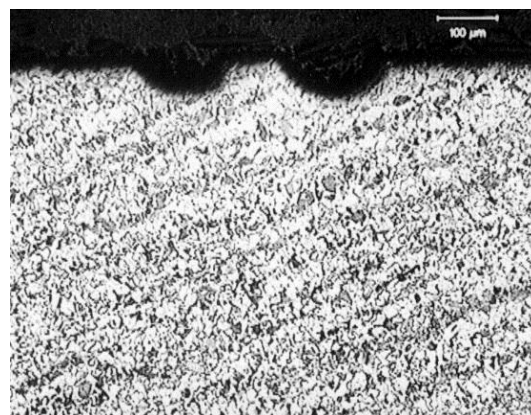
b) NaCl-Lösung

Abb. 11 Schliffbilder von geschweißten Sphäroguss GGG40.3 Proben, die über 436 Tage in  $\text{MgCl}_2$ - bzw. NaCl-Lösung bei 150 °C korrodiert wurden.

Der Stahlguss GS 16 Mn 5 (Werkstoffnummer 1.1131) zeigte im Anlieferungszustand eine sehr geringe Korrosionsrate. Diese lag in beiden Salzlösungen bei 150°C im Bereich von 1-2  $\mu\text{m}/\text{a}$ . Allerdings zeigte sich auch hier ein starker Einfluss des Schweißens auf die Korrosionsabtragsraten: Die Abtragsraten im Bereich der Schweißnaht stiegen bis auf 120  $\mu\text{m}/\text{a}$  an.



a)  $\text{MgCl}_2$ -Lösung



b) NaCl-Lösung

Abb. 12 Schliffbilder von geschweißten Stahlguss Proben GS 16Mn 5 (1.1131), die über 550 Tage in  $\text{MgCl}_2$ - bzw. NaCl-Lösung bei 150 °C korrodiert wurden.

#### 4.1.4 Titan Palladium

Den Korrosionsexperimenten umfassten den folgenden Titan-Palladium Werkstoff:

- Ti99.7-Pd (Werkstoff Nummer 3.7025)

Die ermittelten Flächenabtragsraten aus den meisten Experimenten mit diesem Werkstoff lagen unabhängig von der Lösung und der Temperatur unter  $1 \mu\text{m/a}$ . Die höchste beobachtete Abtragsrate an Ti99.7-Pd wurde bei einem Korrosionsexperiment in Kontakt mit Kupfer gefunden und betrug  $3.3 \mu\text{m/a}$  in  $\text{MgCl}_2$ -Lösung mit  $150^\circ\text{C}$  nach 450 Tagen und  $10 \text{ Gy/h}$   $\gamma$ -Bestrahlung. Es wurden in keinem Experiment lokale Korrosionsphänomene beobachtet. Es zeigte sich lediglich eine hellgelbe bis violette Anlauffarbe. Auch die geschweißten Proben (WIG), polierte Proben oder Proben in Kontakt mit Baustahl zeigten keine verstärkten Korrosionsprozesse.

#### 4.1.5 Kupfer und Kupfer-Nickel-Legierungen

Im Rahmen des deutschen Endlagerkonzepts in Steinsalz wurden neben den Stählen und Ti99.8-Pd auch reines Kupfer Cu 99% und Kupfer-Nickel-Legierungen (Cu 90%/Ni 10% und Cu70% / Ni 30%) in den Salzlösungen untersucht. Korrosionsexperimente fanden bei  $150^\circ\text{C}$  in den beiden Salzlösungen über Versuchszeiten von 1.5 Jahren statt [45].

Bei diesen Experimenten wurde der Einfluss von Sulfid auf die Korrosion untersucht und in die Lösungen 1 und 2 wurden bis zu  $282 \text{ mg Na}_2\text{S}$  zugegeben. Die Ergebnisse für  $150^\circ\text{C}$  sind in Abb. 13 gezeigt.

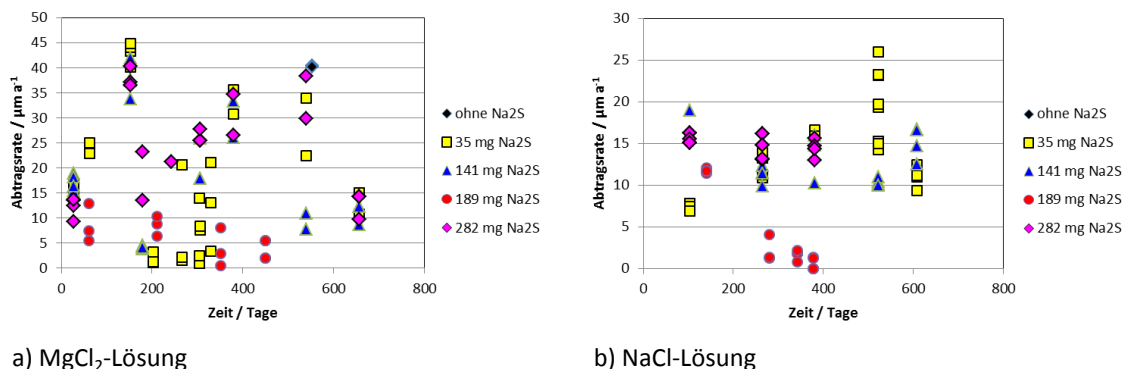


Abb. 13 Gemessene Abtragsraten der Legierung Cu 70%/Ni 30% (Werkstoff Nr. 4.7000) im Anlieferungszustand als Funktion der Zeit in  $\text{MgCl}_2$ - und in NaCl-Lösung bei  $150^\circ\text{C}$  für unterschiedliche Sulfidkonzentrationen.

Man entnimmt der Abb. 13, dass die Sulfidkonzentration keinen Einfluss auf die Flächenabtragsraten hat. Die Abtragsraten in der NaCl-Lösung betragen bis zu  $25 \mu\text{m}$  pro Jahr bei der geringsten  $\text{Na}_2\text{S}$ -Konzentration (35 mg/l). In der  $\text{MgCl}_2$ -Lösung steigen die Abtragsraten bis  $45 \mu\text{m/a}$  an, wobei die höchsten Werte für die geringsten  $\text{Na}_2\text{S}$ -Konzentrationen gefunden wurden.

In einer reinen NaCl-Lösung bei  $90^\circ\text{C}$  (ohne Anwesenheit von Sulfid) bildet Kupfer sowie die Kupferlegierungen eine stabile Oberflächenschicht aus Atacamit ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) aus, die möglicherweise als Schutzschicht gegen den weiteren Korrosionsfortschritt dienen kann. Diese konnte mittels XRD nachge-

wiesen werden [45]. Das entsprechende Diffraktogramm ist in Abb. 14 dargestellt. Alle erkennbaren Reflexe konnten der Atacamit-Phase zugeordnet werden. Dieses Korrosionsprodukt ist eine  $\text{Cu}^{2+}$ -Phase, was darauf hindeutet, dass Sauerstoff in der Lösung vorhanden war.

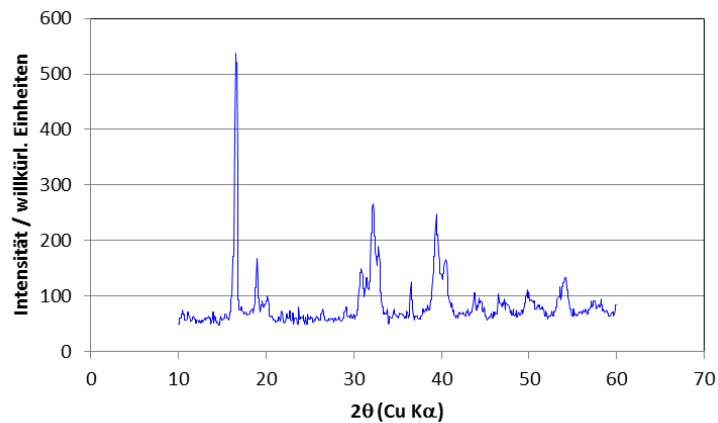
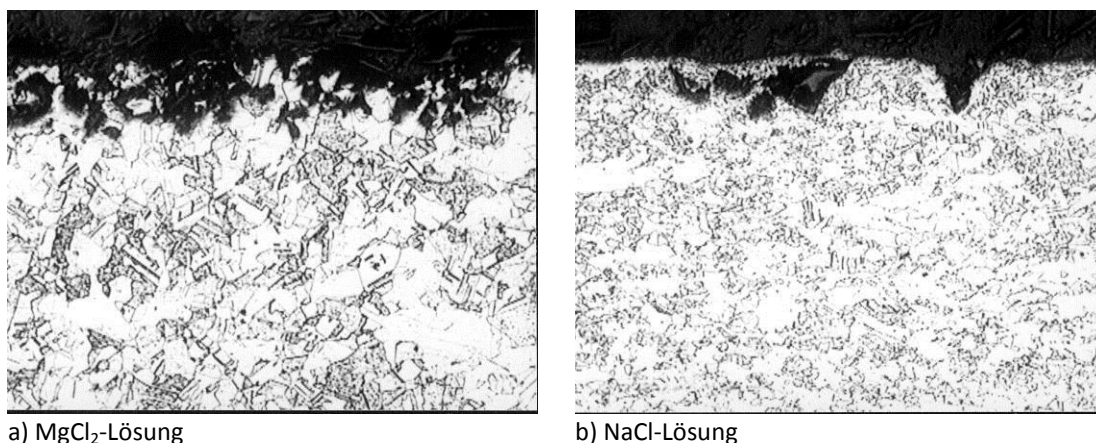


Abb. 14 Röntgendiffraktogramm rKorrosionsprodukte auf einer Kupferprobe, die bei 90°C in reiner NaCl-Lösung korrodiert wurde.

Die Cu-Ni Legierung (4.7000) zeigte auch bei relativ niedrigen gemessenen Redoxpotentialen ( $\sim -150$  mV) recht hohe Korrosionsraten. Proben aus reinem Kupfer Cu 99% (Werkstoff Nummer 4.0000), die in  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei 150°C über 614 Tage korrodiert worden waren, wiesen nach Beendigung des Experiments spongiöse Oberflächenstrukturen auf, die durch Korngrenzenangriffe interpretiert wurden. Der Massenverlust belief sich in dieser Zeit auf  $640 \text{ g m}^{-2}$ , der End-pH-Wert betrug 6.3 und das gemessene Redoxpotential +195 mV. In der NaCl-Lösung lag der Massenverlust nach der gleichen Zeit um eine Größenordnung niedriger, bei einem End-pH-Wert von 7.15 und einem Redoxpotential von -18 mV. Auch in dieser Lösung zeigte sich eine beginnende spongiöse Oberflächenstruktur. Die Schliffbilder der beschriebenen Proben sind in Abb. 15 gezeigt.



a)  $\text{MgCl}_2$ -Lösung

b) NaCl-Lösung

Abb. 15 Schliffbilder von polierten Cu99% Proben (Werkstoff Nr. 4.0000) nach 614 Tagen in den beiden Lösungen bei 150°C ohne Bestrahlung (Vergrößerung 100-fach, d.h. Bildbreite 1 mm).



## 4.2 Spezielle Korrosionsuntersuchungen

Spezielle Untersuchungen widmeten sich dem Korrosionsverhalten von metallischen Werkstoffen unter besonderen Bedingungen. Diese umfassten den sogenannten Normalfall in einem Endlager. Im Normalfall des Endlagers im Salzgestein sind die Werkstoffe des Behälters nicht direkt den Lösungen ausgesetzt, sondern sind durch Salzgrus überdeckt, in dessen Poren Lösungen eindringen können. Weitere Untersuchungen befassten sich mit Spurenkomponenten, der Korrosion im Dampfraum, die im Steinsalz nicht ausgeschlossen werden konnten und mit galvanische Korrosionsprozessen (Kontaktkorrosion). Darüber hinaus werden die Ergebnisse der *in-situ* Experimente und von elektrochemischen Untersuchungen vorgestellt. Untersuchungen zum Einfluss von Wasserstoffüberdruck auf die Korrosionsraten wurde im Rahmen von europäischen Forschungsprojekten bei englischen Partnern in KOH-Lösungen durchgeführt [46].

### 4.2.1 Korrosionsverhalten von unlegierten Stählen in feuchtem Steinsalz

Das Korrosionsverhalten in feuchtem Steinsalz wurde an drei unlegierten Stählen (Feinkornbaustahl, Weichstahl und Stahlguss) bestimmt. Als Korrosionsmedien dienten Asse-Steinsalz mit Asse-Steinsalzlösung, eine gesättigte NaCl-Lösung und Asse-Steinsalz mit der MgCl<sub>2</sub>-reichen Lösung. Die Prüftemperaturen waren 90°C und 170°C und die maximale Versuchszeit betrug ein Jahr [43].

Die untersuchten Stähle zeigten in beiden Medien eine ungleichmäßige Flächenkorrosion unter Bildung von flachen Mulden und ihre Korrosionsraten unterschieden sich untereinander maximal nur um etwa 40%. Nur im Falle des Stahlgusses lag die Korrosionsrate in Asse-Steinsalz/MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei 170°C etwa um den Faktor 2 höher als diejenige der beiden anderen warmgewalzten Stähle. Lochfraß oder Spaltkorrosion traten bei keinem der Stähle auf. In Asse-Steinsalz mit der MgCl<sub>2</sub>-Lösung lagen die maximalen Abtragsraten der Korrosion bei 60 - 70 µm/a bei 90°C bzw. 170 - 300 µm/a bei 170°C. Diese Raten lagen etwa um 50 bis 100% höher als in den reinen Lösungen (40 - 50 µm/a bei 90°C bzw. 120 - 150 µm/a bei 170°C).

### 4.2.2 Einfluss von Sulfid und $\gamma$ -Strahlung auf die Korrosion

Zwei Publikationen von E. Smailos et al. behandelten den Einfluss von Sulfiden auf das Korrosionsverhalten von Feinkornbaustahl. Die H<sub>2</sub>S-Konzentrationen in den Experimenten lagen zwischen 0 bis 200 mg/l und wurden als Na<sub>2</sub>S in die Lösungen zugegeben. In [47] wird der Massenverlust und der Flächenabtrag angegeben. Der Flächenabtrag in der MgCl<sub>2</sub>-reichen Lösung bei 170°C wurde statistisch ausgewertet. Das Ergebnis der Regressionsanalyse zeigt, dass eine lineare Gleichung die experimentellen Daten gut beschreibt. H<sub>2</sub>S-Konzentrationen von 25 mg/l und 200 mg/l ( $6 \times 10^{-3}$  mol/l) in der Lösung erhöhten den Massenverlust nicht. Die linearen Abtragsraten lagen bei 200 - 203 µm/a und somit nahe den Werten in der H<sub>2</sub>S-freien Lösung (199 µm/a). Das gleiche galt für Proben, die 240 Tage in der MgCl<sub>2</sub>-Lösung mit 100 mg H<sub>2</sub>S/l ausgelagert waren.

Das gelöste  $H_2S$  stand im Gleichgewicht mit der Gasphase. Daher wurden auch Experimente durchgeführt, in denen der Feinkornbaustahl TStE 355 der Gasphase ausgesetzt war [48]. Auch hier wurde eine lineare Regression für den Massenverlust gefunden ( $\Delta S = A + B \cdot t$ ). Die Ergebnisse wurden folgendermaßen zusammengefasst: Die metallographischen Untersuchungen und die Oberflächenprofile der Proben, die der Gasphase ausgesetzt waren, zeigten keine Lochfraßkorrosion. Eine ungleichmäßige Flächenkorrosion wurde beobachtet, die sich für längere Versuchszeiten eher ausglich, als größere Eindringtiefen zu verursachen.

Die speziellen Korrosionsuntersuchungen umfassten weiterhin Experimente in Anwesenheit von festem Steinsalz und Salzlösungen, die Anwesenheit von 25 - 200 mg/l Sulfid und Gamma-Strahlung mit Dosisleistungen von 0.1 Gy/h - 1000 Gy/h. Die Dosisleistung wurde in späteren Experimenten reduziert.

Bei Versuchstemperaturen von 90°C veränderten  $\gamma$ -Dosisleistungen von 1 Gy/h bis 100 Gy/h das Korrosionsverhalten der Stähle nicht signifikant. Die Raten entsprachen denjenigen ohne Bestrahlung. Es traten auch keine lokalen Korrosionseffekte, wie Lochfrass, Spalt oder Spannungsrisskorrosion auf [46]. In dieser Arbeit ist die folgende Abbildung (Abb. 16) gezeigt.

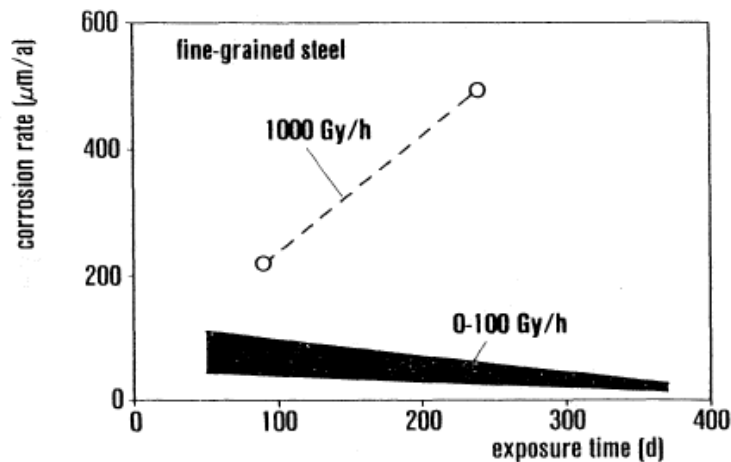


Abb. 16 Flächenkorrosionsrate von Feinkornbaustahl bei 90 °C in  $MgCl_2$ -Lösung mit und ohne  $\gamma$ -Bestrahlung.

Die Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen zeigten, dass unlegierte Stähle und Ti 99.8-Pd geeignete Materialien für langzeitbeständige Verpackungen waren [43]. Die drei untersuchten Stähle (Feinkornbaustahl, Weichstahl und Stahltür) sowie Ti 99.8-Pd waren bei allen Prüfbedingungen beständig gegenüber Loch- und Spaltkorrosion sowie Spannungsrisskorrosion. Gamma-Dosisleistungen von 1 Gy/h bis 100 Gy/h oder  $H_2S$ -Konzentrationen in den Lösungen zwischen 25 mg/l und 200 mg/l hatten keinen signifikanten Einfluss auf die Korrosion dieser Werkstoffe. Auch das Schweißen bzw. das Sprengplattieren von Ti 99.8-Pd auf Stahl zeigte keine Veränderung des Korrosionsverhaltens. Die ermittelten Korrosionsraten der Stähle waren für alle Prüfmedien untereinander vergleichbar und die Werte lagen zwischen 50  $\mu m/a$  und 250  $\mu m/a$  je nach den speziellen Prüfbedingungen.

Für Ti 99.8-Pd war kein messbarer Korrosionsangriff festzustellen. Bei Hastelloy C4 hingegen trat bei Gamma-Dosisleistungen höher als 1 Gy/h und in Gegenwart von  $H_2S$  (25 mg/l) in der Q-Lösung Loch- und Spaltkorrosion auf. Im Falle der niedriglegierten Stähle zeigte die Gamma-Strahlung keinen signifikanten Einfluss auf die Korrosion im zweiphasigen Steinsalz/ $MgCl_2$ -Lösungssystem. Der Korrosionsangriff war ungleichmäßig und die Korrosionsraten von 50  $\mu m/a$  - 60  $\mu m/a$  entsprachen in etwa dem Wert im

einphasigen Medium. Loch-, Spalt- oder Spannungsrisskorrosion traten nicht auf und das Schweißen hatte keinen nennenswerten Einfluss auf die Korrosion des Stahls.

### 4.2.3 Korrosion in der Dampf-Phase von Salzlösungen

Das Langzeit-Korrosionsverhalten des Feinkornbaustahls TStE 355 wurde bei 170°C in der Dampf-Phase über der  $\text{MgCl}_2$ -reichen Lösung ermittelt [48]. Die Experimente dauerten insgesamt 320 Tage. Die Proben wurden in 250 ml Autoklaven, die mit Einsätzen aus PTFE ausgestattet waren, oberhalb der Lösung mit PTFE-Fäden fixiert. Es wurden jeweils 3 Proben mit insgesamt  $60 \text{ cm}^2$  Probenoberfläche über 200 ml Lösung in der Wasserdampf-gesättigten Atmosphäre angeordnet. Die Sauerstoffverfügbarkeit in diesen Experimenten wurde abgeschätzt: Die Lösung enthielt 0.8 mg/l Sauerstoff (polarographisch bestimmt), im verbliebenen Luftraum in den Autoklaven von 50 ml lagen weitere 15 mg  $\text{O}_2$  vor. Insgesamt lag der anfängliche Sauerstoffgehalt bei  $0.25 \text{ mg O}_2/\text{cm}^2$  Probenoberfläche. Neben der reinen  $\text{MgCl}_2$ -Lösung wurde auch der Einfluss von Sulfid auf die Dampfkorrosion bestimmt und Sulfidkonzentrationen zwischen  $6 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  und  $6 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  zugegeben.

Die Ergebnisse dieser Experimente zeigten, dass beim Feinkornbaustahl keine Lochfraßkorrosion auftrat, in Anwesenheit von Sulfid die Flächenabtragsrate in der Dampf-Phase von 10 - 11  $\mu\text{m/a}$  in sulfid-freien zu 20 - 40  $\mu\text{m/a}$  im sulfid-haltigen System anstieg. Diese Werte lagen allerdings deutlich niedriger als die Flächenabtragsraten von Proben, die der Lösung ausgesetzt waren. In diesem Fall betrug die Flächenabtragsraten um die 200  $\mu\text{m/a}$  (siehe Kap. 4.2.2).

### 4.2.4 *In-situ* Korrosionsexperimente

Im Forschungsbergwerk Asse wurden mehrere *in situ*-Korrosionsexperimente mit unlegierten Stählen, Ti 99.8-Pd, Hastelloy C4 und Eisenbasislegierungen (Sphäroguss, Ni-Resist 04 und Si-Guss) unter simulierten Endlagerbedingungen durchgeführt. Die Experimente erfolgten in der Schachanlage Asse im Rahmen folgender Experimente:

- deutsch/amerikanischer Brine-Migration-Test bei  $T = 150^\circ\text{C} - 210^\circ\text{C}$  ohne bzw. in einem  $\gamma$ -Strahlenfeld von  $3 \times 10^2 \text{ Gy/h}$  (Co 60-Quelle) in beheizten verrohrten Bohrlöchern [49, 50].
- HAW-Versuch [51, 52]
- *in-situ* Korrosionsexperiment [34] sowie das
- TSS-Experiment [39], bei welchem Proben etwa 10 Jahre in der trockenen Steinsalzumgebung gelagert waren. Das TSS-Experiment (thermische Simulation der Streckenlagerung von Brennelementen in Pollux-Behältern, auch als Thermal Simulation of Drift Emplacement, TSDE bezeichnet) wurde im Rahmen des europäischen 4<sup>th</sup> Framework Programme Projekts BAMBUS (Backfill and Material Behaviour in Underground Salt Repositories) ausgewertet. Das Projekt zielte auf die Optimierung des Endlagers hinsichtlich des Designs und Konzepts sowie auf die das langfristige Verhalten der Barrieren:

- Wirtsgestein einschließlich der die Einlagerung umgebenden Gesteinsbereiche Excavation-Disturbed-Zone (EDZ).
- Verfüllung der Lagerräume (zerkleinertes Salz).
- Werkstoffe für die Konstruktion beständiger Behälter für radioaktive Abfälle

*In-situ*-Untersuchungen wurden im Salzbergwerk Asse II durchgeführt. Zwei Lagerstrecken waren mit simulierten Polluxbehältern (elektrisch beheizt) ausgestattet, der verbleibende Hohlraum mit Salzgrus verfüllt und das Experiment auf 170°C bis 200°C erhitzt. Das Experiment war mit zahlreichen unterschiedlichen Messsystemen ausgestattet. Zur Untersuchung des Langzeitverhaltens von Behälterwerkstoffen wurden 280 Materialproben eingesetzt, die nach Beendigung des Experiments nach über 10 Jahren wiedergewonnen und analysiert wurden. Eine Liste der Materialproben und ihrer Vorbehandlung ist im Anhang aufgeführt.

Der Aufbau des *in-situ* Korrosionsexperiments ist in Abb. 17 dargestellt.

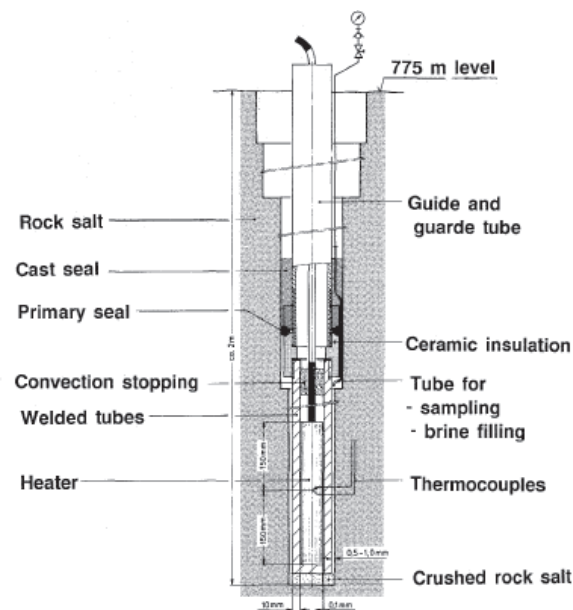


Abb. 17 Schematische Darstellung des *in-situ* Korrosionsexperiments im Salzbergwerk Asse auf der 775 m Sohle.

Die Ergebnisse des Brine-Migration-Tests lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Alle untersuchten Werkstoffe zeigten unter den Bedingungen des Brine-Migration-Tests eine hohe Korrosionsbeständigkeit. Alle Werkstoffproben korrodierten mit wesentlich niedrigeren Abtragsraten als bei den Laborversuchen. Ursache für den geringeren Korrosionsangriff der Werkstoffe unter den *in situ*-Bedingungen gegenüber den Laborversuchen war die sehr geringe Menge an Korrosionsmedium (migrierte Lösung).

Alle Materialien und insbesondere die Werkstoffe mit passivierenden Oxidschichten, wie Ti 99.8-Pd und Hastelloy C4, die bereits durch geringe Laugenmengen selektiv korrodiert werden konnten, waren beständig gegenüber lokalen Korrosionsangriffen jeglicher Art.

Die  $\gamma$ -Strahlung von  $3 \times 10^2$  Gy/h hatte keinen Einfluss auf das Korrosionsverhalten der Materialien.

Die Ergebnisse im Rahmen des HAW-Versuchs im Salzbergwerk Asse erstreckten sich über die korrosionsresistenten (passiv korrodierenden) Werkstoffe Ti 99.8-Pd, Hastelloy C4, Nickel und Cr-Ni Stahl 1.4833 und den aktiv korrodierenden Feinkornbaustahl TStE 355. Zur Simulation der Endlagerbedingungen wurden Proben aus diesen Werkstoffen fünf Jahre in einem elektrisch beheizten, verrohrten Bohrloch bei Temperaturen zwischen 170°C und 190°C ausgelagert. Das Verrohrungsmaterial war unlegierter Stahl, der mit einem Korrosionsschutz aus Ti 99.8-Pd versehen war. Während der Versuchszeit waren die Proben dem Angriff von Wasser/Salzlösung und Gasen wie CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> ausgesetzt, die aus dem Steinsalz freigesetzt oder durch Korrosion (H<sub>2</sub>) gebildet wurden.

Ti 99.8-Pd zeigte eine sehr hohe Beständigkeit gegenüber Loch- und Spaltkorrosion und die Flächenkorrosion war vernachlässigbar klein <0.1 µm/a. Bei Nickel fand eine ungleichmäßige Flächenkorrosion statt mit einer Korrosionsrate von 13 µm/a.

Der hochlegierte Cr-Ni-Stahl 1.4833, wie er für HAW-Glasbehälter verwendet wurde, zeigt eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Loch- und Spannungsrisskorrosion. Die Cr-Ni-Mo-Legierung Hastelloy C4 wies eine hohe Resistenz gegenüber Flächenkorrosion auf, jedoch wurde bei einigen Proben die Bildung von kleinen Löchern beobachtet.

Der aktiv korrodierte unlegierte Feinkornbaustahl TStE 355 zeigte eine gute Beständigkeit gegenüber Loch- und Spaltkorrosion und seine Flächenkorrosion belief sich auf 13 - 37 µm/a.

Insgesamt lieferten die verschiedenen Experimente konsistente Befunde bezüglich der Korrosion der untersuchten metallischen Werkstoffe.

#### 4.2.5 Elektrochemische Untersuchungen

Mit potentio-dynamischen Polarisationsmessungen sollte der Einfluss chemischer Spezies in einer endlagerrelevanten Salzlösung auf das Korrosionsverhalten des ausgewählten Feinkornbaustahls TStE 355 untersucht werden. Die Ergebnisse sind in [53, 54] publiziert. Es wurde damals intensiv die Relevanz der elektrochemischen Messungen bezüglich des Langzeitverhaltens von Behälterwerkstoffen diskutiert. Letztendlich kam man zu der Feststellung, dass die potentiostatischen und potentiodynamischen Messungen die Anfangskorrosionsraten beschreiben. Für den Werkstoff TStE 355 wurden bei 90°C in einer NaCl-reichen Lösung Polarisationskurven aufgenommen [53]. Der Stahl zeigte ein aktives Korrosionsverhalten auch nach Zugabe von Br<sup>-</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, S<sup>2-</sup>, B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> und Fe<sup>3+</sup> in Konzentrationen zwischen 10<sup>-5</sup> und 10<sup>-1</sup> mol/l. Lochkorrosion trat nicht auf. Bromidionen (7x10<sup>-3</sup> mol/l - 7x10<sup>-2</sup> mol/l) und Iodidionen (10<sup>-4</sup> mol/l - 10<sup>-3</sup> mol/l) zeigten bei pH = 7 keinen signifikanten Einfluss auf das Polarisationsverhalten des Stahls. In sulfidhaltigen Lösungen (6x10<sup>-4</sup> mol/l - 6x10<sup>-3</sup> mol/l) wurden bei pH = 7 höhere freie Korrosionspotentiale von -1045 mV bis -1040 mV gemessen als in der sulfidfreien Lösung (-1155 mV). Dies wurde auf die Bildung einer aus FeS und FeS<sub>2</sub> bestehenden Schicht auf der Probenoberfläche zurückgeführt.

Bei Zusatz von Manganionen in die Salzlösung wurde bei pH =7 eine Änderung des kathodischen Polarisationsprozesses beobachtet, was auf die nachgewiesene Bildung einer Mn(OH)<sub>2</sub>-Schicht auf der Probenoberfläche zurückgeführt wurde. Dabei wurde ein Anstieg der Anfangskorrosionsrate beobachtet, wie er auch bei Anwesenheit von Cu<sup>2+</sup>, Borat oder Fe<sup>3+</sup> gefunden wurde.

In einer weiteren Arbeit wurde der Einfluss oxidierender Radiolyseprodukte wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  und  $\text{ClO}_4^-$  in Konzentrationen zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-2}$  mol/l mittels potentiostatischer und potentiodynamischer Messungen bei  $90^\circ\text{C}$  in einer NaCl-reichen Lösung untersucht [54]. Auch in diesem Fall zeigte der Stahl ein aktives Korrosionsverhalten.

$\text{ClO}_3^-$ - und  $\text{ClO}_4^-$ -Konzentrationen von  $10^{-4}$  und  $10^{-3}$  mol/l ergaben keinen signifikanten Einfluss auf die Anfangskorrosionsrate des Stahls. Zusätze von  $\text{ClO}^-$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  in die Lösung änderten den kathodischen Prozess von Aktivierungspolarisation zur Diffusionspolarisation und bewirkten dadurch eine starke Erhöhung der Anfangskorrosionsrate. Die Korrosionsraten lagen in diesen Fällen um den Faktor 11 - 100 höher als in der Lösung ohne Radiolyseprodukte. Es konnte eine starke Abhängigkeit der Anfangskorrosionsrate von der Konzentration der Radiolyseprodukte festgestellt werden.

#### 4.2.6 Kontaktkorrosion

Kontaktkorrosion entsteht, wenn zwei Metalle mit unterschiedlichem Lösungspotenzial durch einen Elektrolyten leitend verbunden sind. Dabei wird das unedlere Metall zur Anode und das edlere zur Kathode gezogen. Diese zusätzliche Polarisierung führt zu einer beschleunigten Auflösung der Anode. Solche Prozesse sind möglich im Falle eines doppelwandigen Designs von Endlagerbehältern für hochradioaktive Abfälle. Ein Konzept sah einen inneren dickwandigen Feinkornbaustahlbehälter vor, der entsprechend dem zu erwartenden Gebirgsdruck ausgelegt war und von einem Korrosionsschutz durch einen dünnwandigen Overpack-Behälter ummantelt war. Als Korrosionsschutz kamen verschiedene Werkstoffe in Frage, insbesondere Ti99.8-Pd. Im Falle des Eindringens von Lösungen zwischen den äußeren und inneren Behälter entsteht Kontaktkorrosion. Es findet eine Erhöhung der Korrosionsrate des weniger edlen Baustahls und einer Abnahme der Korrosionsrate des edleren Werkstoffs statt. Dabei gelangt Eisen in Lösung. Insbesondere  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen können zum Auftreten von Lochkorrosion beispielsweise am Ti99.8-Pd führen. Diese Korrosionsphänomene wurden in mehreren Studien untersucht. Die Kombination Ti99.8-Pd und TStE355 mit einem Kohlenstoffstahl von 0.17 Gew.-% C gewählt wurde bearbeitet [55, 56]. Andere Materialkombinationen waren Kupfer und Kupfer/Nickel-Legierungen ebenfalls mit Baustahl.

Die Kontaktanordnungen wurden durch Verschrauben von flachen Kupons aus Ti99.8-Pd mit ebenfalls flachen Kupons aus TStE 355 hergestellt. Die beiden Kupons hatten an beiden Enden Bohrungen und wurden mit Titanschrauben verschraubt. Die Bohrungen selbst waren durch PTFE isoliert. So waren die beiden Kupons sehr eng verbunden. Die Experimente wurden in Autoklaven in Salzlösungen bei  $150^\circ\text{C}$  durchgeführt. Kontaktproben wurden auch unter Gammastrahlung (10 Gy / h) durchgeführt.

Die in den beiden folgenden Abbildungen Abb. 18 und Abb. 19 gezeigten Ergebnisse wurden damals leider nicht publiziert, daher werden hier einige noch vorhandene Informationen beigefügt.

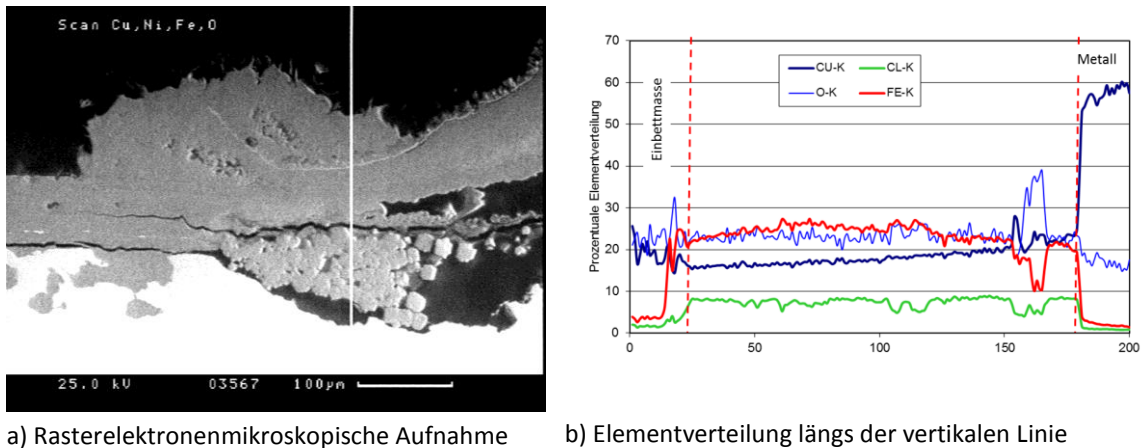
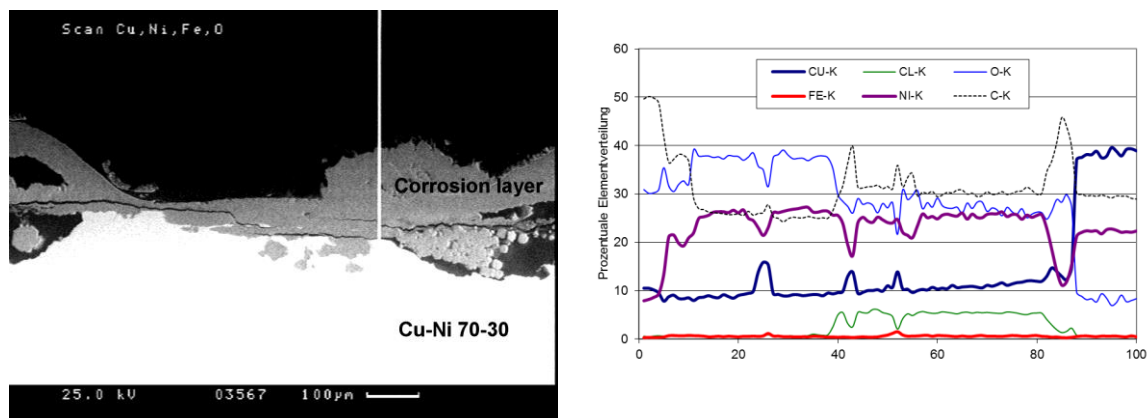


Abb. 18 Rasterelektronenmikroskopische Analysen der Korrosionsprodukte einer Cu-Baustahl-Kontaktprobe, die in  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei  $150^\circ\text{C}$  unter  $\gamma$ -Bestrahlung ( $10 \text{ Gy/h}$ ) über 138 Tage korrodiert wurde (Probe JS517).

Ergebnisse sind am Beispiel einer Kupfer-Baustahlprobe in Abb. 18 gezeigt. Man erkennt deutlich eine über  $100 \mu\text{m}$  dicke Korrosionsproduktschicht auf der Kupferprobe (Abb. 18a), die hauptsächlich Eisen und Sauerstoff, aber auch eine von rechts nach links abnehmende Kupferkonzentration und eine relativ konstante Chloridkonzentration zeigt (Abb. 18b). Der Baustahl im Kontakt mit dem Kupfer zeigte starke lokale muldenförmige Korrosionsangriffe bis zu  $400 \mu\text{m}$  Tiefe. pH-Werte und Redoxpotentialwerte wurden nicht aufgezeichnet.

Ähnliches Verhalten zeigten Kontaktproben zwischen der Legierung Cu 70/Ni 30 und Baustahl in Abb. 19. In dieser Abbildung ist auch die Kohlenstoffverteilung (dünne gepunktete Linie) gezeigt, deren Maxima durch das Einbettmaterial rechts bzw. in den Rissen in der Korrosionsproduktschicht auftreten. Kupfer zeigt vom Metall nach links eine leicht abfallende Tendenz, Nickel bleibt weitgehend konstant über die Korrosionsproduktschicht und Eisen ist nur zu einem geringen Anteil ( $< 1.5\%$ ) vorhanden. Unterschiedliche Verteilungen zeigen die Sauerstoff- und Chloridgehalte, im Bereich zwischen 20 und 40 Einheiten (entfernt vom Metall) ist der Sauerstoffgehalt deutlich erhöht bei nahezu verschwindender Chloridkonzentration, während im Bereich 40 - 80 Einheiten der Sauerstoffgehalt abnimmt und Chlorid in den Korrosionsprodukten vorhanden ist. Die Gründe können heute nicht mehr aufgeklärt werden.

Auch in diesem Fall zeigte der Stahl sehr starke ungleichmäßige Flächenkorrosion mit Muldentiefen bis  $400 \mu\text{m}$ . Das gemessene Redoxpotential lag bei  $-237 \text{ mV}$ , der  $\text{pH}_{\text{mess}}$  bei 3.8 nach Abkühlen des Autoklavs auf  $39^\circ\text{C}$ .



a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme

b) Elementverteilung längs der vertikalen Linie

Abb. 19 Rasterelektronenmikroskopische Analysen der Korrosionsprodukte einer Cu70/Ni30-Legierung und Baustahl Kontaktprobe, die in  $MgCl_2$ -Lösung bei  $150^\circ C$  unter  $\gamma$ -Bestrahlung ( $10\text{ Gy/h}$ ) über 199 Tage korrodiert wurde (Probe JS512).

#### 4.2.7 Spannungsrisskorrosion

Die Beständigkeit von Feinkornbaustählen gegenüber Spannungsrisskorrosion (engl. Stress Corrosion Cracking, SCC) wurde im Rahmen eines europäischen Projekts in Zusammenarbeit mit der spanischen Waste Management Organization ENRESA und der Firma INASMET untersucht [57]. Die Untersuchungen beinhalteten die Anwesenheit der  $MgCl_2$ -reichen Lösung bei Temperaturen von  $25^\circ C$ ,  $90^\circ C$  und  $170^\circ C$ . Bei der Fa. INSAMET war eine Zugeinrichtung vorhanden, an der die Experimente in Hastelloy C-276-Autoklaven durchgeführt werden konnten. Als Proben wurden polierte Zylinder mit 6 mm Durchmesser und 30 mm Länge hergestellt. Die Experimente wurden mit konstanten Dehnungsraten zwischen  $0.1\text{ mm/s}$  und  $10^{-6}\text{ mm/s}$  durchgeführt. Die Proben befanden sich in den Hastelloy C-276-Autoklaven, wobei jeweils ein Ende fixiert und das andere Ende der Probe an einem Zugdraht befestigt war. Die Fittings der Autoklaven bestanden aus  $ZrO_2$  zwecks elektrischer Insolation der Proben. Nach dem Einbau der Proben wurden die Autoklaven mit Lösung befüllt, mit Argon beaufschlagt und geheizt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurden die Proben bis zum Bruch mit der voreingestellten Dehnungsrate gezogen. Die jeweilige Spannung, Position, Zeit und Temperatur wurden kontinuierlich aufgezeichnet. Aus diesen Messdaten wurde die Ausdehnung (E), die Verminderung der Querschnittsfläche (RA), die Energie, die Streckgrenze (V.S.), die Maximalbelastung und die Spannung beim Bruch ermittelt. Tests auf Spannungsrisskorrosion wurden auch an geschweißten Proben durchgeführt. Die Nachuntersuchungen der Proben beinhalteten metallographische und rasterelektronenmikroskopische (SEM) Analysen. Die Ergebnisse des Projekts sind in [55] zusammengefasst.

Tests mit anderen Materialien und unter anderen Lösungszusammensetzungen wurden von den Partnern in Rahmen des 5<sup>th</sup> FP Projekts „Long-term Performance of Candidate Materials for HLW/Spent-fuel Disposal Containers (CONTAINER CORROSION)“ fortgesetzt [58].



## 4.3 Korrosion in nicht-salinaren Lösungen

Das Korrosionsverhalten von Feinkornbaustahl TStE 355 unter granitischen Lösungen wurde ebenfalls untersucht. Hierzu waren zwei „Granitwässer“ definiert worden: CEA-Referenz-Wasser mit geringer  $\text{Cl}^-$ -Konzentration  $\text{pH} = 9.1$ , Ionenstärke  $0.004$  molal und ein Ciemat-Referenzwasser mit  $\text{pH} = 7.3$ , Ionenstärke  $0.24$  molal und einem Chloridgehalt von  $6.3$  g/l. Beide Wässer waren deutlich geringer konzentriert als die salinaren Lösungen (Tab. III). Die Ergebnisse der Tests sind in [59] gezeigt: Der Feinkornbaustahl TStE 355 war unter oxidierenden Bedingungen nur im niedrigkonzentrierten CEA-Referenz-Grundwasser ( $\text{Cl}^-$ :  $98$  mg/l) stabil bei Flächenabtragsraten von  $22$   $\mu\text{m/a}$ . Im höherkonzentrierten Ciemat-Referenz-Wasser zeigte der Stahl starke Lochfraßkorrosion bis zur Tiefen von  $1200$   $\mu\text{m}$  nach 300 Tagen ( $60$   $\mu\text{m}$  beim CEA-Referenz-Wasser).

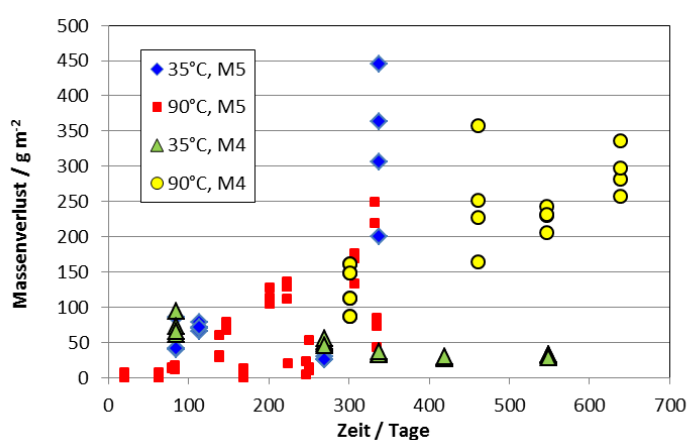


Abb. 20 Gemessene Massenverluste als Funktion der Zeit von Baustahl 1.0566 in CEA (M5)- und Ciemat (M4)-Referenz-Wässer bei  $35^\circ\text{C}$  und  $90^\circ\text{C}$ .

Die Parallelproben bei  $35^\circ\text{C}$  in M5-Referenzwasser zeigen nach 338 Tagen alle eine sehr starke lokale Korrosion mit bis zu  $400$   $\mu\text{m}$  Eindringtiefe (Gemessenes Redoxpotential  $-230$  mV). Auch mit dem CEA-Referenzwasser wurde die Kontaktkorrosion mit der Materialkombinationen Kupfer/Nickel-Legierungen und Baustahl untersucht.

## 4.4 Korrosion von Abfallbehältern für schwachaktive Abfälle

### 4.4.1 Salzlösungen bei niederen Temperaturen

In der Korrosionsdatenbank sind insgesamt nur wenige (76) Experimente im Temperaturbereich von  $35^\circ\text{C}$  gespeichert, rund die Hälfte davon wurde mit  $\text{NaCl}$ - bzw.  $\text{MgCl}_2$ -Lösung durchgeführt. Die ermittelten Massenverluste bzw. Abtragsraten von Feinkornbaustahl 1.0566 als Funktion der Zeit sind in der Abb. 21 gezeigt.

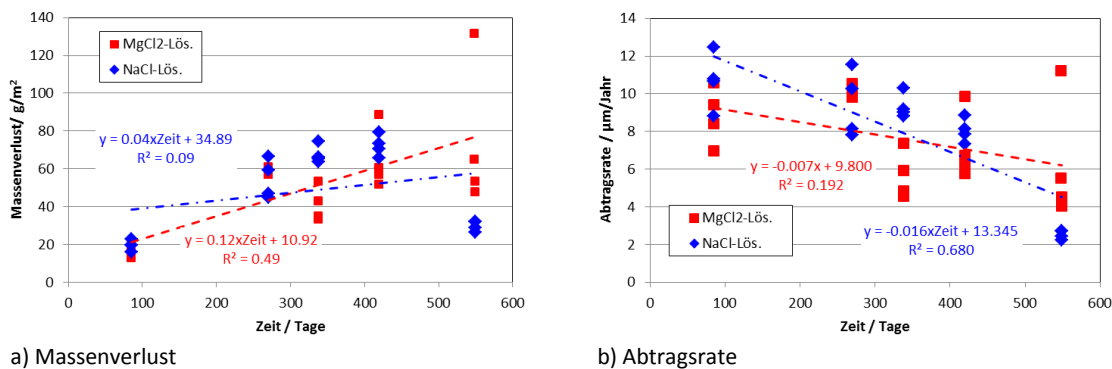


Abb. 21 Massenverlust und Abtragsrate des Feinkornbaustahls 1.0566 als Funktion der Zeit bei Korrosion in  $\text{MgCl}_2$ -reicher  $\blacksquare$  und  $\text{NaCl}$ -Lösung  $\blacklozenge$  bei  $35^\circ\text{C}$ .

Für den Zeitpunkt bei 548 Tagen in der  $\text{MgCl}_2$ -reichen Lösung waren 4 Parallelproben angesetzt worden, von denen eine einen um den Faktor 2 höheren Massenverlust zeigte. Wie diese Streuung der Messdaten zu Stande kam, kann nicht mehr geklärt werden.

Die gemessenen Abtragsraten werden benötigt, um in einem Endlager für schwachradioaktive Abfälle die Gasbildung aus den Blechen der Einlagerungsgebände zu berechnen.

#### 4.4.2 Korrosion unter Zwischenlager- bzw. Konrad-Bedingungen

Die Untersuchungen wurden an St 1203-Stahlblechproben durchgeführt [60]. Verwendet wurden ebene unbeschichtete sowie gebogene Bleche mit Längsschweißnaht und ebene unbeschichtete Bleche mit Spalt. Für die Zwischenlagerbedingungen wurden folgende Korrosionsmedien ausgewählt:

- Wässrige Lösung aus Portlandzement PZ 35.
- Wässrige Lösung aus Portlandzement PZ 35 mit  $\text{NaNO}_3$ .

Diese Medien dienen zur Beschreibung der Innenkorrosion durch die zementierten Abfallprodukte bei Raumtemperatur und bei  $50^\circ\text{C}$ . Bezüglich der Außenkorrosion wurden Proben ebenfalls exponiert:

- Freibewitterung (Lagerung der Proben im KfK-Zwischenlager)
- Schwitzwasserkonstantklima (Lagerung der Proben im Klimaschrank nach DIN 50017)

Zur Quantifizierung der Korrosion unter Endlagerbedingungen im Eisenerzbergwerk Konrad wurden folgende Bedingungen eingestellt:

- Eisenerz, durch *in situ*-Lagerung der Proben auf der 1250 m-Sohle (Wetterteststrecke) des Eisenerzbergwerkes Konrad bei  $45^\circ\text{C}$ . Hierbei waren die Proben in feuchtes Eisenerzschüttgut eingebettet.
- Tiefenwasser bei  $50^\circ\text{C}$  mit folgender Zusammensetzung (Gew.-%):  $\text{CaCl}_2$ : 3.3;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 0.1;  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 1.8;  $\text{NaCl}$ : 14.3;  $\text{H}_2\text{O}$ : 80.5. Dieser Lösung wurde Eisenerz als Bodenkörper zugegeben.

Zur Bewertung der Innenkorrosion der Blechfässer wurden die Proben in verschiedener Weise mit dem Korrosionsmedium in Kontakt gebracht: Im Gasraum oberhalb des Korrosionsmediums, teilweise in die Lösungen eingetaucht (Interface) und vollständig in den Korrosionsmedien eingetaucht. Die Experimente wurden unter Luftatmosphäre durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst.

Tab. VII Korrosionsverhalten des unbeschichteten Fasswerkstoffs St 1203 (Werkstoff-Nr. 1.0330) unter hohen pH-Bedingungen.

Korrosionsmedium	Auslagerungszeit Tage	Korrosionsart				Flächenabtragsrate $\mu\text{m/a}$	Maximale Korrosionstiefe $\mu\text{m}$
		Flächen	Mulden	Lochfraß	Spalt		
PZ bei R.T.	(G)	115		X	X		590
	(I)	115		X	X	X	1150
	(L)	115	X			X	-
PZ bei 50°C	(G)	115	X				
	(I)	115		X	X		400
	(L)	115	X			X	14
PZ + Nitrat bei R.T.	(G)	115		X	X		
	(I)	115	X				
	(L)	115	X				< 0.1
PZ + Nitrat bei 50°C	(G)	115	X				
	(I)	115	X				
	(L)	115	X				< 0.1

(G) Gasraum: oberhalb des Korrosionsmediums gelagerte Probe

(I) Interface: Probenfläche im Lösungsspiegelbereich

(L) Lösung: im flüssigen Korrosionsmedium

Tab. VIII Korrosionsverhalten des unbeschichteten Fasswerkstoffs St 1203 (Werkstoff-Nr. 1.0330) unter Zwischenlagerbedingungen.

Korrosionsmedium	Auslagerungszeit Tage	Korrosionsart				Flächenabtragsrate $\mu\text{m/a}$	Maximale Korrosionstiefe $\mu\text{m}$
		Flächen	Mulden	Lochfraß	Spalt		
Freiraum	104	X				12	-
Tiefenwasser, 50 °C	92	X	X		X	124	-

Tab. IX Korrosionsverhalten des unbeschichteten Fasswerkstoffs St 1203 (Werkstoff-Nr. 1.0330) unter Endlagerbedingungen des Eisenerzbergwerks Konrad.

Korrosionsmedium	Auslagezeit Tage	Korrosionsart				Flächenabtragsrate $\mu\text{m/a}$	Maximale Korrosionstiefe $\mu\text{m}$
		Flächen	Mulden	Lochfraß	Spalt		
Konrad 1250 m Sohle bei 45 °C überdeckt mit Eisenerz	133	X	X	X	X	21.2	280
Konrad 1250 m Sohle bei 45 °C überdeckt mit Eisenerz	378	-	X	X		305.0	740
Konrad Tiefenwasser bei 50 °C	121	X			X	18.0	120
Konrad Tiefenwasser bei 50 °C	381	X			X	23.5	130

Eine Reihe weiterer Arbeiten befasste sich mit dem Korrosionsverhalten lackbeschichteter Normalstahlbehälter bei der Zwischen- und Endlagerung schwachradioaktiver Abfälle [61] und besonders behandelten schwach- und mittelradioaktiven Abfällen, wie Konzentrate und Ionenaustauscherharze aus Kernkraftwerken [62]. Das Korrosionsverhalten der lackbeschichteten Behälter war zunächst von der Unterwanderung der Lackschicht bestimmt.

## 5 Ergebnisse der Korrosionstests an nicht-metallischen Werkstoffen

Die Arbeiten zum Korrosionsverhalten von nicht-metallischen keramischen Werkstoffen, die als Behältermaterial damals in Frage kamen, wurden in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut für Silicatiforschung in Würzburg durchgeführt und von Smailos publiziert [22, 23].

Die selektierenden Korrosionsuntersuchungen [22] an nichtmetallisch-anorganischen Werkstoffen führten zu einer Reihe von Werkstoffen, die in hoch konzentrierten Salzlösungen unter hohen Temperaturen und Drücken korrosionsresistent waren. Bei den selektierenden Untersuchungen (200°C, 130 bar) stellte sich Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als das Material mit der höchsten Korrosionsresistenz heraus. Steatitporzellan hatte eine schlechtere Korrosionsbeständigkeit. ZrO<sub>2</sub> wies ebenfalls eine gute Beständigkeit gegenüber Korrosion auf. Detaillierte Untersuchung des Zeit- und Temperaturverhaltens der Korrosion wurden demzufolge mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Steatitporzellan (Steatit: Magnesiumaluminiumsilikat) und ZrO<sub>2</sub> durchgeführt, wobei für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unterschiedliche Qualitäten ausgewählt wurden (hochreines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit >99.95 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ein grobkörniges technisches Produkt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (> 99.7 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und eine feinkörnige Biokeramik (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit ebenfalls >99.7 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Zum damaligen Zeitpunkt ließen sich aus dem hochreinen Material jedoch keine großen Behälter herstellen. Die Korrosionsuntersuchungen zeigten eine sehr hohe Korrosionsresistenz des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die von der Reinheit des Werkstoffs sowie dessen Gefüge und Oberflächenbeschaffenheit abhing. Das hochreine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit „Brennhaut“ zeigte nur einen sehr geringfügigen Korrosionsangriff. Die Korrosionsabtragsrate in der MgCl<sub>2</sub>-reichen Lösung bei der Versuchstemperatur von 200°C betrug 0.08 µm/a. Lokale Korrosionsangriffe traten bei diesem Werkstoff nicht auf. Bei dem grobkörnigen, technischen Produkt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigte sich ein Herauslösen einzelner Korundkörner. Ein feinkörniges Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit maximaler Reinheit (Biokeramik), war ebenfalls sehr korrosionsbeständig. Die Korrosionsabtragsrate in MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei 200°C wurde zu 0.17 µm/a ermittelt. Lokale Angriffe der Oberfläche dieses Werkstoffs traten nicht auf. Steatitporzellan erwies sich bis zu 120°C als sehr korrosionsbeständig (3 µm/a). Lokale Korrosionsangriffe dieses Werkstoffs wurden ebenfalls nicht festgestellt. Das untersuchte ZrO<sub>2</sub> war frei von lokalen Korrosionsangriffen und zeigte einen geringen Korrosionsabtrag (0.3 µm/a bei 160°C).

In den nachfolgenden detaillierten Untersuchungen wurden die marktgängigen, polykristallinen Materialien Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (verschiedene Qualitäten), SiC, SiSiC, ZrO<sub>2</sub> und Steatit hinsichtlich verschiedener Materialparameter geprüft. Diese Prüfungen umfassten das Langzeitkorrosionsverhalten in MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei 80 C, 160°C und 200 °C und Drucken von 13 MPa bis zu zwei Jahren. Weitere Untersuchungen beinhalteten die Temperaturwechselbeständigkeit und die Verschlusstechniken.

Da die keramischen Behälter weder hinreichende Stoß-/Bruchfestigkeit noch Abschirmwirkung aufwiesen, wurden die in Abb. 22 gezeigten Behälterkonzepte vorgeschlagen [23]. Der mechanische Schutz sollte durch eine entsprechend dickwandige Stahlhülle übernommen werden, der Korrosionsschutz durch die Keramik.

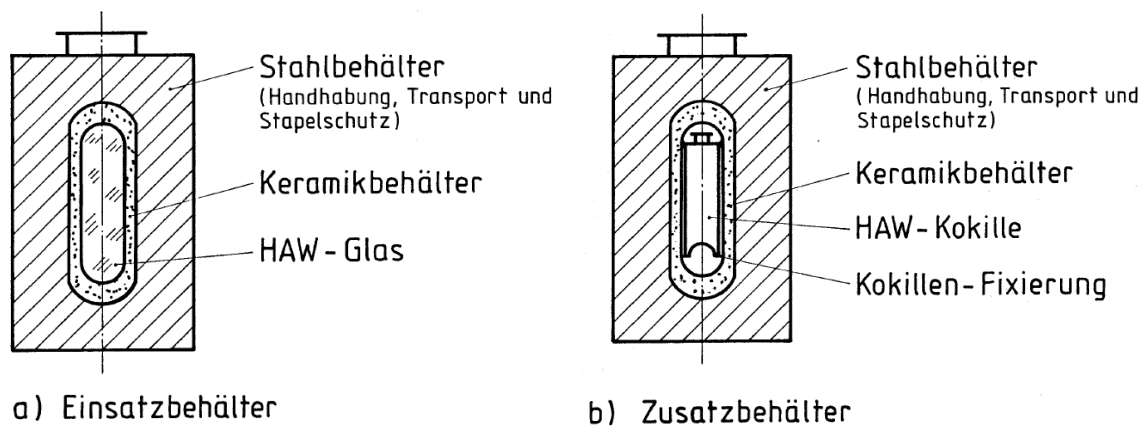


Abb. 22 Konzepte für Endlagergebinde mit keramischem Korrosionsschutz.

Als Ergebnis wurde festgestellt, dass bei den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffen durch die  $\text{MgCl}_2$ -Lösung die auf den Korngrenzen befindlichen glasigen Phasen aus Verunreinigungen und Sinterhilfsmitteln angegriffen wurden, was längerfristig wie beim technischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gezeigt wurde, eine starke Abnahme der Festigkeit bewirkte.

Steatitporzellan zeigte keinen örtlichen Korrosionsangriff und der Flächenabtrag ( $30\ \mu\text{m}$  nach zwei Jahren bei  $200\ ^\circ\text{C}$ ) war gering. Allerdings blieb die Frage nach der Festigkeit und der Neigung zum unterkritischen Risswachstum unter den zu erwartenden Korrosionsbedingungen offen.

Die selektiven Untersuchungen zeigten, dass herkömmliche Lötgläser zum Verschluss zwischen Behälter und Deckel wegen der starken Korrosion als Verbindungsmaterial ungeeignet waren. In den nachfolgenden Untersuchungen konnte hinsichtlich des Verschließens von Keramikbehältern festgestellt werden, dass Diffusionsschweißen mit metallischen Zwischenschichten (z.B. Vanadium) zu korrosionsbeständigen und technologisch zufriedenstellenden Fügeverbindungen führte. Fügeverbindungen mit Glasloten erforderten jedoch die Entwicklung einer Technik zur Vermeidung von Luftbläschen an der Fugestelle.

Da in den vergangenen Jahren Silizium-Carbid als korrosionsresistenter Verpackungswerkstoff in die Diskussion gebracht wurde, sollen hier die damaligen Untersuchungen und Ergebnisse zu diesem Werkstoff kurz beschrieben werden.

- SiC: 99.5 Gew.% SiC, dicht gesintert, Dichte  $3.15\ \text{g cm}^{-3}$ , mittlere Korngröße  $5\ \mu\text{m}$ , Biegezugfestigkeit  $300\ \text{MN m}^{-2}$ , Wärmeleitfähigkeit $_{200^\circ\text{C}}$   $90\ \text{W m}^{-1}\ \text{K}^{-1}$ , Längenausdehnungskoeffizient $_{20^\circ\text{C}/600^\circ\text{C}}$   $4.0 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ .
- SiSiC: 89.5 Gew.% SiC, 10 Gew.% Si, reaktionsiliziertes Siliciumcarbid, Dichte  $3.05\ \text{g cm}^{-3}$ , Biegezugfestigkeit  $300\ \text{MN m}^{-2}$ , Wärmeleitfähigkeit $_{200^\circ\text{C}}$   $90\ \text{W m}^{-1}\ \text{K}^{-1}$ , Längenausdehnungskoeffizient $_{20^\circ\text{C}/600^\circ\text{C}}$   $4.5 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ .

Beide Werkstoffe nahmen kein Wasser auf und besaßen gute Fügeigenschaften, die die Entwicklung von Verschlusskonzepten für Behälter ermöglichten. Generell wurde festgestellt, dass die Massenänderung als Maß für die Korrosionsprozesse der SiC, SiSiC und anderer Keramikwerkstoffe ungeeignet war, da Bestandteile aus der Lösung in die Werkstoffe eindringen

Eine Beschreibung seines Korrosionsangriffs erfolgte mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und Mikrosondenuntersuchungen. Die SEM-Untersuchung von SiC-Proben, die bis zu 720 Tage in MgCl<sub>2</sub>-Lösung ausgelagert waren, zeigten bei 80°C und 160°C nur eine geringfügige, gleichmäßige Korrosion der Oberfläche. Bei 200°C und 720 Tagen Auslagerung wurde das Herauslösen einzelner, kleinerer Körner festgestellt. Die Mikrosondenuntersuchungen an diesen Proben ergaben bei 80°C geringfügige Mengen an Cl, Mg und Na, die bis zu einer Tiefe von 0.6 mm in die SiC-Proben eingedrungen waren. Bei 160°C und 200°C war die Korrosion der Korngrenzen weiter fortgeschritten. Cl, Mg und Na fanden sich in der gesamten Probe bis zur maximalen Eindringtiefe von 2.2 mm. Die gemessenen Al- und Ca-Konzentrationen in diesen Proben konnten auf die Zugabe von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaO als Sinterhilfsmittel zurückgeführt werden. Die starken Schwankungen in den Al- und Ca-Konzentrationen mit lokalen Anreicherungen an den Korngrenzen war auch bei den unkorrodierten Proben zu beobachten. Die Mikrosondenuntersuchungen ergaben, dass auch bei SiC langfristig Korngrenzenkorrosion zu erwarten war. Die Biegefestigkeitsuntersuchungen lieferten sowohl bei den unkorrodierten als auch bei den korrodierten SiC-Proben sehr starke Schwankungen, was auf große herstellungsbedingte Inhomogenitäten in den Proben zurückgeführt wurde. Die Korngrenzenkorrosion des SiC führte zur Abnahme der Festigkeit.

Bei SiSiC nahm mit steigender Temperatur und Auslagerungszeit in der MgCl<sub>2</sub>-Lösung der Gewichtsverlust zu. Der Massenverlust des SiSiC ist in Tab. X angegeben.

Tab. X Massenverlust von Silicium-infiltriertem SiC als Funktion der Temperatur in MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei 200°C.

Temperatur °C	Massenverlust ×10 <sup>-5</sup> g cm <sup>-2</sup>	
	90 Tage	270 Tage
80	4	5
160	8	10
200	32	59

Verglichen mit SiC waren die Massenverluste von SiSiC um ca. einen Faktor 10 höher. Dieser höhere Gewichtsverlust gegenüber dem SiC konnte nicht allein durch die Korrosion des mit nur ca. 10 Gew.-% enthaltenden Si erklärt werden. Vielmehr wurden die Verunreinigungen des infiltrierten Si als Ursache durch Leitfähigkeitsmessungen identifiziert. Die SEM-Untersuchungen bestätigten Befunde bezüglich des Massenverlusts. Die SEM-Aufnahmen zeigten, dass die infiltrierte Siliziumphase durch Korrosion herausgelöst wurde. Durch die dabei entstehende poröse Struktur konnten die Korrosionsprodukte leicht abtransportiert werden. Sichtbare Oberflächenveränderungen wurden nur an Fehlstellen festgestellt. Kleine Defekte und Poren in der Probe wurden stärker angegriffen.

Allerdings wurde festgestellt, dass im Vergleich zu Endlagergebinden mit metallischem Korrosionsschutz wesentlich umfangreichere Entwicklungsarbeiten hinsichtlich einer Optimierung der Materialeigenschaften und der technologischen Verfahren notwendig waren.





## 6 EU-Projekte

Die europäische Forschungsförderung war in zeitlich befristeten Framework Programmen (FP) organisiert. In diesen Programmen standen im Teilbereich FISSION immer die Themen Reaktorsicherheit, Geologische Endlagerung<sup>1</sup> und Strahlenschutz im Vordergrund. Von 1981 bis 1982 wurden die Arbeiten zur Korrosion von metallischen Werkstoffen unter dem Titel „Korrosionsuntersuchungen an Verpackungsmaterialien für hochaktive Abfälle“ (EG-Vertrag Nr. 250-80-7 WM3 D gefördert. Im Rahmen des europäischen Programms „Joint Programme on Materials for Containers and Structures“ waren insgesamt 6 Organisationen eingebunden. Neben KfK nahmen UKAEA Harwell (UK), CNRS Vitry (F), CEA Fontenay (F), SCK CEN Mol (B) und JRC Ispra (Euratom) an diesem Programm teil. Es fanden jedoch keine direkten Kooperationen mit anderen Partnern statt. Während sich die Arbeiten von KfK auf die Endlagerung in Steinsalz bezogen, befassten sich die Partnerorganisationen mit der Endlagerung in Ton, Granit einschließlich verschiedenen Backfill-Materialien und im Meeres-Sediment.

Der o.g. Vertrag mit der europäischen Atomgemeinschaft wurde von 1983 bis 1984 fortgesetzt (WAS-340-83-7 D (B)). Eine Zusammenfassung des Forschungsprogramms wurde bei der 2. European Community Conference on Radioactive Waste Management and Disposal in Luxembourg 1985 vorgestellt. [63]

Für das nachfolgende Forschungsprogramm 1985-1989 waren Forschungsaktionen auf dem Gebiet der Charakterisierung der Werkstoffe und der Qualitätsüberwachung für hochradioaktive Abfälle vorgesehen. Die Korrosionsuntersuchungen fanden ihren Niederschlag im Punkt

### 3. Sonstige technische Barrieren:

- Korrosionsverhalten ausgewählter Werkstoffe für Behälter von hochaktiven Abfällen (Beendigung des zwischen 1980 und 1984 angelaufenen Prüfprogrammes) und Aufstellung von Korrosionsmodellen.

Hierzu beantragte KfK ein Projekt zur Untersuchung von Werkstoffproben aus unlegierten Stählen und Hastelloy C4 in verschiedenen Korrosionsmedien bei unterschiedlichen Parametern, wobei alle Werkstoffproben auf Flächen- und Lokalkorrosion untersucht werden sollten. Informationen zum Korrosionsmechanismus sollten mittels Röntgenbeugung, Metallographie und Rasterelektronenmikroskopie gewonnen werden. Diesem Antrag wurde stattgegeben (FI1W-CO32-D), der Abschlussbericht zu den KfK-Arbeiten wurde als KfK-Bericht veröffentlicht [43]. Das gesamte europäische Projekt wurde von E. Smailos vorgestellt [46]. Ein parallel gestellter Antrag zur „Entwicklung und Bau eines Behälters aus unlegiertem Stahl für die Endlagerung von HAW-Kokillen“ wurde nicht gefördert.

Weitere Beteiligungen an europäischen Forschungsprojekten im 4. und 5. Rahmenprogramm sind in der Tab XI zusammengefasst.

---

<sup>1</sup> Für das Thema B – Contribute to the Development of Solutions for the Management of Radioactive Waste standen folgende Mittel zur Verfügung: FP 4: 170 Mio. €, FP 5: 191 Mio. €, FP 6: 209 Mio. €, FP 7: 287 Mio. €. Hinzu kamen die Mittel für die Joint Research Centers (JRC) zu denen das Institut für Transurane gehört, welche sich von 1994 bis 2013 auf knapp 1.4 Mrd. € beliefen. Die Reaktorforschung, Thema A, erhielt in dieser Zeit Forschungsförderung in Höhe von ca. 4.4 Mrd. €.

Tab. XI Beteiligung am 4. und 5. europäischen Framework Programme mit Projekten zum Verhalten von metallischen Werkstoffen als Behältermaterialien im Endlager.

EU Framework Programm	Titel		Koordinator	Abschlussbericht
4. FP	Corrosion evaluation of metallic materials for long-lived HLW/spent fuel disposal containers	1998	INE	
5. FP	Backfilling and Sealing of Underground Repositories for Radioactive Waste in Salt, Phase II (BAMBUS II)		PTKA	[39, 64]
	State-of-the-art document on the corrosion behaviour of container materials (COBECOMA)		SCK-CEN	[65]
	Long-term Performance of Candidate Materials for HLW/Spent-fuel Disposal Containers (CONTAINER CORROSION)		INE	[66]

Es ist anzumerken, dass mit Ausnahme des thematischen Netzwerks COBECOMA die Koordination der Projekte seit dem 4. Rahmenprogramm bei KfK lag.

Im Rahmen des COBECOMA Projekts stellte Kursten et. al. [65] einen Überblick über 15 bis 20 Jahre EU-geförderte Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Korrosion metallischer Behälter für lang-lebige hochaktive Abfälle und abgebrannte Kerbrennstoffe vor. Dieser Review umfasste das langfristige Korrosionsverhalten von Kohlenstoffstahl, rostfreien Stählen, Nickelbasislegierungen, Titan Palladium-Legierungen und Kupfer in Steinsalz-, Ton- und Granitumgebungen. Es konnten potentielle Behältermaterialien für bestimmte Wirtsgesteinsformationen ermittelt werden. Für ein dünnwandiges korrosionsbeständiges Behälterkonzept Im Steinsalz fiel die Priorität auf die passiv korrodierende Legierung Ti99.8-Pd, da dessen Flächenkorrosionsrate vernachlässigbar war. Dieses Material war auch resistent gegen lokale Korrosion und Spannungsrisskorrosion (SCC) in Salzlösungen. Kohlenstoffstähle waren die erste Wahl für dickwandigebehälterkonzepte (Korrosionsschutzkonzept) im Salz. Diese Stähle waren beständig gegen Lochfraßkorrosion und SCC und die Flächenkorrosion war hinreichend gering, um einen akzeptabel Korrosionszuschlag angeben zu können.ist

Rostfreie Stähle, Ni-Basis-Legierungen und Ti-Basis-Legierungen waren die wichtigsten Materialien für dünnwandige Behälter in Ton, während Kohlenstoffstahl für das dickwandige Korrosionsschutzkonzept geeignet war. Studien zum Korrosionsverhalten von Kupfer in Granit zeigten, dass dieses Metall eine hervorragende Korrosionsbarriere darstellt, deren Lebensdauer auf über 100.000 Jahre geschätzt werden konnte. Kohlenstoffstähle wären auch eine mögliche Option für eine dickwandiges Container-Konzept in Granit. In diesem Review wurden einige relevante Korrosionsdaten für Kohlenstoff in einer Zementumgebung beschrieben.

## 7 Einordnung der F&E-Arbeiten im internationalen Vergleich

Die hier zusammengefassten Korrosionsuntersuchungen zielten im Wesentlichen auf die Bereitstellung einer Datenbasis für die Sicherheitsanalysen eines Endlagers für hochradioaktive Abfälle in einer Salzformation. Der Fokus wurde auf die Messdaten zum Korrosionsabtrag bei hohen Temperaturen und unter anaeroben Bedingungen gelegt. Korrosionsuntersuchungen an metallischen Stählen bei hohen Temperaturen und Salzkonzentrationen wurden/werden in verschiedenen Zusammenhängen ständig durchgeführt und publiziert. Beispiele finden sich bei der Bergbauindustrie [67] oder im Zusammenhang mit der Sequestrierung und Verpressung von CO<sub>2</sub> [68]. (Die beiden angegebenen Zitate beziehen sich auf Feinkornbaustahl und stellen eine willkürliche Auswahl aus vielen tausend Publikationen dar.)

Arbeiten zum Korrosionsverhalten von metallischen Werkstoffen wurden für niedrigere Temperaturen im Zusammenhang mit der amerikanischen Waste Isolation Pilot Plant (WIPP) durchgeführt. Auch in diesem Fall kam eine gesättigte NaCl-Lösung zum Einsatz, die dort verwendete MgCl<sub>2</sub>-haltige Lösung weist jedoch eine Konzentration von nur 0.72 mol/l auf. Daher sind Vergleiche nur bedingt möglich. Eine Recherche bei Google zu den Stichwörtern WIPP, steel, corrosion, salt, brine und disposal ergab insgesamt 619 Treffer. Deutlich mehr Treffer finden sich in der INIS Datenbank der IAEA.

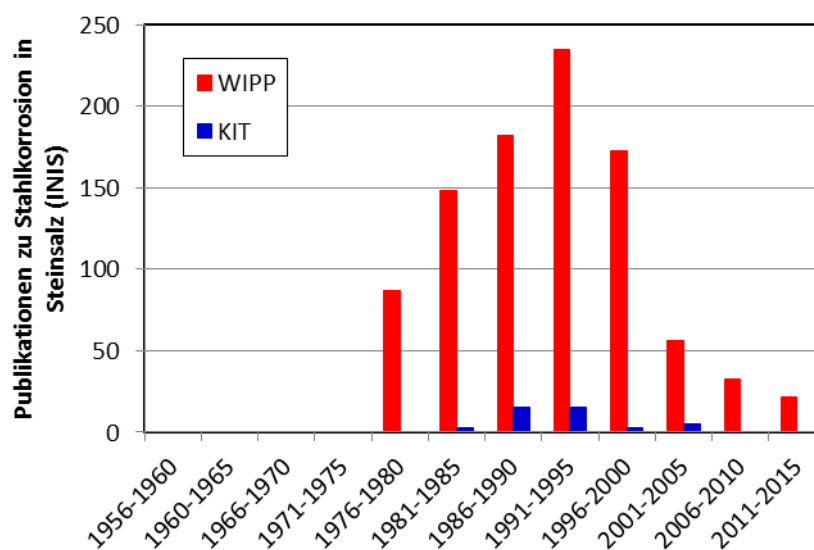


Abb. 23 Anzahl der Publikationen zu den Stichwörtern „steel“, „corrosion“, „salt“, „brine“, „disposal“, zusätzlich „WIPP“ (rot) oder „Smailos“ (blau).

Im Zusammenhang mit den Studie zur WIPP wurde von Diercks et al. eine Zusammenstellung der Korrosionsraten von Kohlenstoffstahl als Funktion der Temperatur in Chlorid-Lösungen unter anoxischen Bedingungen erarbeitet [69].

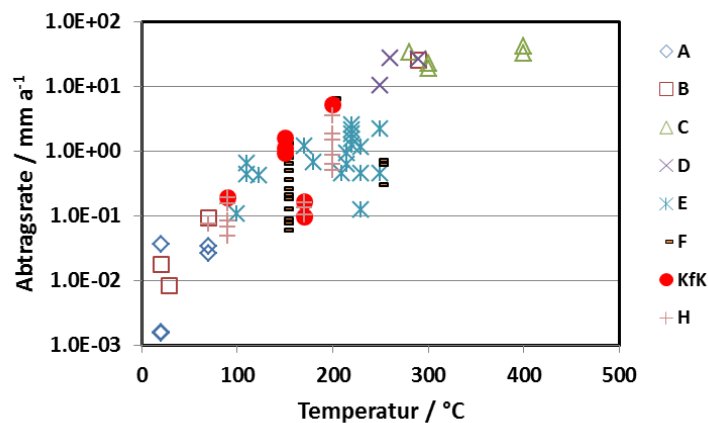


Abb. 24 Korrosionsraten von Kohlenstoffstahl als Funktion der Temperatur in sauren Chlorid-Lösungen unter anoxischen Bedingungen [69]. ● Daten nach Smailos.

Die in Abb. 24 eingetragenen Daten umfassen die Arbeiten von Westermann et al. zum korrosionsbedingten Massenverlust in WIPP-Brines, Daten aus Meerwasser,  $MgCl_2$ - und  $CaCl_2$ -Lösungen und aus geothermischen Lösungen. Ebenfalls eingetragen sind die Daten nach Smailos in den Lösungen 1 und 2 (Tab. III). Die Daten nach Smailos liegen im Bereich der übrigen Abtragsraten. Leider wurden von Diercks et al. nur unvollständige Referenzen angegeben. Die Autoren berechneten aus diesen Daten eine Aktivierungsenergie für die Korrosion, die mit  $32 \text{ kJ mol}^{-1}$  angegeben wurde. Auf Basis der Daten wurde ein analytisches Korrosionsmodell entwickelt, welches die Zerstörung der Magnetitschutzschicht auf der Stahloberfläche infolge der Versauerung der Lösungen bei Temperaturerhöhung (Hydrolyse der  $Mg^{2+}$ -Ionen) unterstellte und den Korrosionsabtrag als Funktion der Zeit, Temperatur und des Wasserstoff-Partialdrucks berechnete.

Entwicklungen zur modellmäßigen Beschreibung von Korrosionsprozessen wurden im INE mit geringer Priorität bearbeitet. Es wurden verschiedene konzeptionelle Modelle zur Beschreibung des Massenverlusts von Stählen entwickelt. Viele Arbeiten basierten auf dem Fit der experimentellen Daten und ihrer Extrapolation. Hierzu wurden auch im INE Arbeiten durchgeführt [70]. Belastbare Modelle beinhalteten Ansätze auf folgender Basis:

- Reaktionsfortschritts mit Hilfe geochemischer Codes wie z. B. EQ3/6 oder GWB. Diese Art der Modellierung war im INE etabliert [71].
- Stochastische Modelle zur Beschreibung von lokalen Korrosionsprozessen [72, 73].
- Mechanistische Modelle auf Basis von Diffusionsprozessen [74].
- Elektrodenprozessen wie anodische Auflösung des Eisens und kathodischer Reduktion die zur Bildung von Wasserstoff führt [69, 75].
- Und Kombinationen der verschiedenen Ansätze [76, 77].

Einige Modelle berücksichtigten die Korrosion in  $CO_2$ - bzw.  $H_2S$ -haltigen Lösungen [75, 78] und in Meerwasser [79]. Insbesondere mit Hilfe von Messungen des Stromdichteverlaufs konnte das Schichtwachstum der Korrosionsprodukte modelliert werden [80].

Viele der Publikationen zur Korrosion von Kohlenstoffstahl unter den Bedingungen der WIPP befassten sich mit der Gasentwicklung durch die anaerobe Korrosion [81-85] der Behälter und dem Einfluss der

verschiedenen in der WIPP vorhandenen organischen Stoffe. Die Korrosionsprodukte wurden mit Hilfe von XRD, AFM, etc. analysiert (Wang et al. [86]). Wang untersuchte detailliert den „grünen Rost“. Da dieses Korrosionsprodukt sehr empfindlich gegenüber Oxidation ist, entzog sich diese Phase den Analysen im INE. Es gab allerdings Hinweise auf grünliche Korrosionsprodukte direkt nach Öffnen der Autoklaven. Smailos zitierte hinsichtlich der gefundenen Korrosionsprodukte häufig Westerman et al. [87, 88], die ebenfalls Magnetit als Korrosionsprodukt von Kohlenstoffstahl in der NaCl-Lösung bestätigt hatten.



## 8 Zusammenfassung

Eine Folge der ersten Ölkrise im Jahr 1973 und der damit verbundenen Ölpreiserhöhung war eine Wirtschaftskrise mit einem Anstieg von Kurzarbeit, Arbeitslosigkeit, Sozialausgaben und Insolvenzen von Unternehmen. Es lag auf der Hand, dass die Nutzung der Kernenergie als Instrument zur Reduktion der Dominanz des Rohöls im Rahmen der Energieversorgung angesehen wurde. Dies äußerte sich auch im Selbstverständnis des Kernforschungszentrums Karlsruhe und seines F&E-Programms [89]: Die Brüter- und Wiederaufarbeitungs-Technologien genossen hohe Priorität. Mit der Wiederaufarbeitung von LWR-Kernbrennstoffen ( $\text{UO}_2$  und MOX) sowie von Schnellbrüter-Kernbrennstoffen war die Notwendigkeit der Abfallminimierung und -behandlung der hochradioaktiven Abfälle gegeben. Bereits in den 1970er Jahren war die Verglasungstechnologie für hochradioaktive Abfälle in der Entwicklung. Insbesondere die Wiederaufarbeitung von Schnellbrüter-Kernbrennstoffen war nach relativ kurzen Kühlzeiten der Brennelemente vorgesehen. Die zu erwartenden verglasten Abfälle hätten dann auch eine hohe Wärmeleistung aufgewiesen. Eine andere Randbedingung für die Korrosionsuntersuchungen ergab sich aus den Anforderungen des Endlagers. Die anfallenden Abfallmengen wurden auf Basis des zu erwartenden Ausbaus der Kernenergienutzung geschätzt und entsprechende Endlagerkonzepte entwickelt. Für die hochradioaktiven Abfälle basierten diese auf der hohen Temperaturbelastbarkeit und Wärmeleitfähigkeit des damals ausschließlich betrachteten Wirtsgesteins Steinsalz [10]. Die Temperaturbegrenzung im Endlager ( $200^\circ\text{C}$ ) wurde jedoch nicht durch das Wirtsgestein bestimmt, sondern durch die Glasmatrix, deren maximale Temperatur deutlich unter der Transformationstemperatur<sup>1</sup> des HAW-Glases liegen sollte [25]. Aus den Anforderungen der Glasherstellung und der Endlagerung im Salzgestein leiteten sich Randbedingungen für die F&E-Arbeiten zur Korrosion von potentiellen Behälterwerkstoffen ab.

Nach Voruntersuchungen wurden eine Reihe von Metallen ausgewählt, die systematisch bezüglich ihrer Eignung als Behälterwerkstoff im Labor untersucht wurden. Aktiv korrodierende Feinkornbaustähle wurden für ein sogenanntes „Corrosion Allowance“-Konzept betrachtet. Diese Werkstoffe wiesen eine relativ hohe Korrosionsrate auf, zeigten sich aber resistent gegenüber lokalen Korrosionsangriffen, wie Lochfraß unter den damals definierten Störfallbedingungen in einem Endlager im Steinsalz. Somit konnten die erforderlichen Wandstärken der Behälter, die für eine Lebensdauer von einigen Jahrhunderten erforderlich waren, abgeschätzt werden. Der größte unterstellte Störfall war durch den Zutritt einer gesättigten  $\text{MgCl}_2$ -Lösung zu den Abfällen definiert. Die meisten Untersuchungen fanden in geschlossenen Gefäßen bei Temperaturen von  $90^\circ\text{C}$  bis  $200^\circ\text{C}$  statt. Als Maß für den Korrosionsfortschritt diente der Massenverlust der Proben.

Passivierbare Edelstähle genügten zwar den Anforderungen beim Abfüllen der HAW-Gläser. Unter Endlagerbedingungen zeigten sie nach einer gewissen Inkubationszeit lokale Korrosionsangriffe, die durch Profilometrie erfasst wurden. Man schloss diese Stähle bezüglich ihrer Verwendbarkeit als Endlagerbehälter-Werkstoffe aus. Weitere Materialien im Untersuchungsprogramm waren Titan-Palladium und Nickelbasislegierungen (Hastelloy C4) sowie Kupfer und Kupfer-Nickellegierungen. Hastelloy C4 zeigte auch bei Bestrahlung mit geringen Dosisleistungen sowie bei Anwesenheit von Sulfid in den Lösungen lokale Korrosionsangriffe und wurde daher als Werkstoff ebenfalls nicht weiter verfolgt.

---

<sup>1</sup> Beim Überschreiten der Transformations- oder Glasübergangstemperatur  $T_G$  geht ein festes Glas in einen zähflüssigen Zustand über. Oberhalb dieser Temperatur steigt die Neigung von Glas zur Entmischung und der Bildung von kristallinen Phasen.

Das Untersuchungsprogramm umfasste neben den Immersionstest (Auslagerung der Proben in der jeweiligen Lösung) auch die Ermittlung des Korrosionsverhaltens in feuchtem Steinsalz, den Einfluss von Strahlung und Spurenkomponenten (Sulfid) in den Lösungen, die Korrosion in der Dampf-Phase, sowie elektrochemische Untersuchungen. Die sogenannte Kontaktkorrosion wurde untersucht, die durch die Bildung von galvanischen Elementen bei Kontakt unterschiedlich edler Metalle entstehen kann, sowie die Spannungsrisskorrosion und der Einfluss der Wasserstoffversprödung von Ti-Pd und Feinkornbaustahl auf das Korrosionsverhalten. Das Korrosionsverhalten von Schweißnähten und der Einfluss verschiedener Schweißverfahren auf die damit verbundenen wärmebeeinflussten Zonen und deren Korrosionsverhalten war Gegenstand gezielter Korrosionsexperimente.

Mit den Arbeiten zur direkten Endlagerung von abgebrannten Kernbrennstoffen wurden von der Industrie neue Behälterkonzepte entwickelt. Der POLLUX-Behälter bestand aus einem dickwandigen Feinkornbaustahl (15MnNi6.3) und einem ebenfalls dickwandigen Abschirmbehälter aus Sphäroguss (GGG 40.3). Diese Werkstoffe wurden ebenfalls in das Untersuchungsprogramm einbezogen. Die Temperaturen für die direkte Endlagerung waren allerdings niedriger geplant als für die verglasten Abfälle. Die Oberflächentemperaturen der Behälter sollten 150°C nicht übersteigen.

Ergänzung erfuhren die Laborversuche durch mehrere *in-situ*-Versuche im Salzbergwerk Asse II. Hierzu gehörten das Brine-Migration-Experiment, das *in-situ*-Korrosionsexperiment, das HAW-Projekt und die im Rahmen des Bambus-Projekts durchgeführte thermische Simulation der Streckenlagerung von Brennelementen in Pollux-Behältern. Da in diesen Experimenten kaum Lösung zu den Korrosionsproben gelangte, waren die beobachteten Korrosionsraten sehr gering im Vergleich zu den Immersionsexperimenten im Labor.

Im Rahmen der Langzeitkorrosionsuntersuchungen wurde die Bildung von Wasserstoffgas nicht als potentielle Antriebskraft für die Freisetzung von Lösungen aus einem Endlager betrachtet, sondern eher dessen Potential zur Wasserstoffversprödung (hydrogen embrittlement) von Werkstoffen. Ebenfalls untersucht wurde die wasserstoffunterstützte Spannungsrisskorrosion (hydrogen assisted stress corrosion cracking). In zwei Publikationen von E. Smailos ist die Bildung von Wasserstoff durch die Korrosion von Feinkornbaustahl direkt erwähnt [44, 57]. Dort wird angegeben, dass die gebildete Wasserstoffmenge von der Temperatur abhängt und es wurden Messwerte von  $0.003$  und  $0.017 \text{ mg H}_2 \text{ cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$  bei der Korrosion von Feinkornbaustahl TStE 355 in  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei  $90^\circ\text{C}$  bzw.  $170^\circ\text{C}$  angegeben. Die daraus berechneten Massenverlusten betragen  $23$  bzw.  $130 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ . Unterstellt man die Bildung von Magnetit als Korrosionsprodukt stimmen diese Werte rechnerisch mit den in den beiden Arbeiten angegebenen Dickenabnahmen des TStE 355 Stahls überein. Eine Beschreibung, wie diese Messungen vorgenommen wurden oder ob die Angaben auf der Umrechnung des Massenverlustes beruht, ist nicht verfügbar.

Das Untersuchungsprogramm schloss auch keramische Werkstoffe ein. Es wurde allerdings bereits Mitte der 1980er Jahre abgeschlossen. Untersucht wurden verschiedene Qualitäten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{ZrO}$ -Keramiken, Steatitporzellan und Siliciumcarbid bzw. mit Silicium-inflitriertes Siliciumcarbid. Bei diesen Werkstoffen zeigte sich eine gewisse Korngrenzen-Korrosion in heißen  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen. Allerdings war damals ein hoher Entwicklungsbedarf abzusehen, um größere Behälter aus diesen Keramiken herzustellen.

Untersuchungen zum Korrosionsverhalten bei niedrigen Temperaturen (z.B. Zwischenlager und Schwachaktive Abfälle) wurden mit geringer Priorität bearbeitet.



## 9 Referenzen

- [1] Kommission Lagerung hoch radioaktiver Abfallstoffe, ABSCHLUSSBERICHT: Verantwortung für die Zukunft: Ein faires und transparentes Verfahren für die Auswahl eines nationalen Endlagerstandortes. Geschäftsstelle der Kommission Lagerung hoch radioaktiver Abfallstoffe, K-Drs 268, 2016.
- [2] M. Hagen, Stand der Verwirklichung des Entsorgungskonzeptes aus der Sicht der Bundesregierung. presented at the Sammlung der Vorträge anlässlich des 2. Statusberichtes des Projektes Wiederaufbereitung und Abfallbehandlung, Karlsruhe 18.11.1977, 1978.
- [3] R. Kraemer and R. Kroebel, Das in-situ Projekt – Eine Alternative zur Entsorgung von schwach- und mittelaktiven Abfaellen. . *KfK-Nachrichten*, Vol. 15, pp. 39-44, 1983.
- [4] Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Ergebnisbericht über Forschungs- und Entwicklungsarbeiten 1980. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3126, 1981.
- [5] Rede-Gegenrede, Deutsches Atomforum e.V. (1979). in *Symposium der Niedersächsischen Landesregierung zur grundsätzlichen sicherheitstechnischen Realisierbarkeit eines integrierten nuklearen Entsorgungszentrums*, Hannover, 28.03. - 02.04.1979, 1979.
- [6] K.D. Closs (Ed.), Vergleich der verschiedenen Entsorgungsalternativen und Beurteilung ihrer Realisierbarkeit : Studie Entsorgungsalternativen. Kernforschungszentrum, Karlsruhe, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-3000, 1980.
- [7] R. Kroebel, Ziele und Stand des Projekts Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung (PWA). in *Kernforschungszentrum Karlsruhe / Sammlung der Vorträge anlässlich des Statusberichtes des Projektes Wiederaufbereitung und Abfallbehandlung*, Karlsruhe, 17. 11. 1975, pp. 3/1 - 3/40.
- [8] B. Kienzler and K. Müller, Experimentelle und theoretische Untersuchung der Vorgänge beim Abkühlen von HAW-Glasprodukten. KfK 4471, 1989.
- [9] D. Meadows, D. Meadows, J. Randers, and W. W. Behrens, *Die Grenzen des Wachstums. Bericht des Club of Rome zur Lage der Menschheit*. Stuttgart Deutsche Verlags-Anstalt, 1972.
- [10] H. Röthemeyer, Site investigation and conceptual design for the repository in the nuclear Entsorgungszentrum of the Federal Republic of Germany. in *International Symposium on Underground Disposal of Radioactive Wastes, IAEA-SM-243/48*, Otaniemi, Finland, July 2 - 6, 1980.
- [11] R. Storck, Langzeitsicherheitsaspekte der Endlagerung von Transuranelementen. GSF-Bericht 15/92, 1992.
- [12] W. Levi, G. Memmert, H. Venzlaff, and H.-J. Wingender, Projekt Sicherheitsstudien Entsorgung (PSE): Zusammenfassender Zwischenbericht. Berlin, 1981.
- [13] R. Storck, Performance assessment of geological isolation systems for radioactive waste (PAGIS): Disposal in salt formations. Commission of the European Community, Brüssel, EUR 11778 EN, 1988.
- [14] W. Bechthold, W. Braun, C. Brückner, K. D. Closs, U. Knapp, and R. Papp, Systemanalyse Mischkonzept (Hauptband). KfK AE KWA 2190 A1, 1989.
- [15] W. Dreyer, Gcomechanische Untersuchungen an Kavernen in Steinsalz und Srhlußfolgerungen für die unterirdische Gasspeicherung. *Bergakademie*, Vol. 2, pp. 404-412, 1969.
- [16] B. Kienzler, R. Köster, and E. Korthaus, Berechnungen und Sensitivitätsbetrachtungen zur Aktivitätsfreisetzung aus einem ersoffenen Endlager für radioaktive Abfälle anhand eines einfachen Störfallmodells. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3013, 1980.
- [17] B. Grambow, E. Smailos, H. Geckeis, R. Müller, and H. Hentschel, Sorption and reduction of uranium(VI) on iron corrosion products under reducing saline conditions.. *Radiochimica Acta*, Vol. 74, pp. 149-154, 1996.
- [18] B. C. Christiansen, H. Geckeis, C. M. Marquardt, A. Bauer, J. Romer, T. Wiss, D. Schild, and S. L. S. Stipp, Neptunyl ( $\text{NpO}_2^+$ ) interaction with green rust,  $\text{GR}(\text{Na},\text{SO}_4)$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 75, pp. 1216-1226, 2011.

- [19] H. LAHR, H.-O. WILLAX, and H. SPILKER, CONDITIONING OF SPENT FUEL FOR INTERIM AND FINAL STORAGE IN THE PILOT CONDITIONING PLANT (PKA) AT GORLEBEN. in *International Symposium on Storage of Spent Fuel from Power Reactors*, Vienna, Austria, 9-13 November 1998.
- [20] H. Spilker, Status of the development of disposal casks and prospects in Germany. in *Proc. DisTec'98, September 9-11, 1998*, Kontec Hamburg, pp. 301-302, 1998.
- [21] E. Smailos, W. Stichel, and R. Köster, Korrosionsuntersuchungen und mechanische Prüfungen an metallischen Werkstoffen zur Auslegung von Behältern für verglaste hochradioaktive Abfälle als Barriere im Endlager. Forschungszentrum Karlsruhe, KfK 3230, 1981.
- [22] E. SMAILOS, W. STORCH, and H. ENGELKE, Korrosionsuntersuchungen an nichtmetallisch-anorganischen Werkstoffen für die Auslegung von Behältern zur Endlagerung hochradioaktiver Abfallprodukte. KfK 3438, 1983.
- [23] E. Smailos, W. Schwarzkopf, R. Köster, and W. Storch, Untersuchungen zur Eignung keramischer Behälter als Korrosionsschutz für hochradioaktive Abfallprodukte bei der Endlagerung in Steinsalzformationen. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 4244, 1987.
- [24] E. Korthaus and P. Donath, Investigations on Temperature Rise and Relative Disposal Area Requirements for LWR-Waste Disposal Strategies in Salt Domes. KfK-ABRA Primärbericht, 1979.
- [25] B. Kienzler and A. Loida, Endlagerrelevante Eigenschaften von hochradioaktiven Abfallprodukten. Charakterisierung und Bewertung. Empfehlung des Arbeitskreises HAW-Produkte. Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA-6651, 2001.
- [26] E. Smailos, Corrosion of high-level waste packaging materials in disposal relevant brines. *Nuclear Technology*, Vol. 104, pp. 343-350, 1993.
- [27] K. E. Heusler, Überlegungen zur Thermodynamik und Kinetik der Reaktion zwischen Eisen und Wasser in Bentonit. Nagra, Technischer Bericht, 85-22, 1985.
- [28] T. Fanghänel, V. Neck, and J. I. Kim, The ion Product of H<sub>2</sub>O, Dissociation Constants of H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Pitzer Parameters in the system Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>/ OH<sup>-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O. *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 25, pp. 327-343, 1996.
- [29] A. R. Felmy and J. H. Weare, Calculation of multicomponent ionic diffusion from zero to high Pitzer parameters in the system Na-K-Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 55, pp. 113-131, 1991.
- [30] M. Altmaier, V. Metz, V. Neck, R. Müller, and T. Fanghänel, Solid-liquid equilibria of Mg(OH)<sub>2</sub>(cr) and Mg<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O(cr) in the system Mg-Na-H-OH-Cl-H<sub>2</sub>O at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, pp. 3595-3601, 2003.
- [31] M. Altmaier, V. Neck, and T. Fanghanel, Solubility of Zr(IV), Th(IV) and Pu(IV) hydrous oxides in CaCl<sub>2</sub> solutions and the formation of ternary Ca-M(IV)-OH complexes. *Radiochimica Acta*, Vol. 96, pp. 541-550, 2008.
- [32] H. C. Moog, F. Bok, C. M. Marquardt, and V. Brendler, Disposal of Nuclear Waste in Host Rock formations featuring high-saline solutions – Implementation of a Thermodynamic Reference Database (THEREDA). *Applied Geochemistry*, Vol. 55, pp. 72-84, 2015.
- [33] E. Smailos, R. Köster, and W. Schwarzkopf, Korrosionsuntersuchungen an Verpackungsmaterialien für Hochaktive Abfälle. *European Appl. Res. Rept. – Nucl. Sci. Technol.*, Vol. 5, pp. 175-222, 1983.
- [34] E. Smailos, W. Schwarzkopf, R. Koester, and B. Fiehn, Gamma irradiation and in-situ corrosion studies on unalloyed steels for a high level waste packaging in a rock salt repository. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-4529, 1989.
- [35] E. Smailos, G. Halm, W. Schwarzkopf, and R. Köster, Investigations into the effect of gamma radiation on corrosion of high levelwaste steel containers in salt brines. presented at the Improvements in Materials Reliability in the Back End of the Nuclear Fuel Cycle, Proc.of a Technical Committee Meeting, Wien, November 28 - December 1, 1989, 1993.
- [36] E. Smailos, Influence of gamma radiation on the corrosion of carbon steel, heat-generating nuclear waste packaging in salt brines. IAEA, Wien IAEA TECDOC-1316 Effects of Radiaton and Environmental Factors on the Durability of Materials in Spent Fuel Storage and Disposal 1995.

- [37] E. Smailos, Influence of gamma radiation on corrosion of Cu-base materials in NaCl rich brine. in *The International High-Level Radioactive Waste Management Conference*, Las Vegas, 2001.
- [38] H. Frinken, Einsatz von ferritischen Chromstählen unter besonderer Berücksichtigung über neuen ELA-Ferrite im Reaktorbau (Siedewasserreaktor). in *nucler 72*, Basel, CH, 16-21 October, 1972.
- [39] W. Bechthold, E. Smailos, S. Heusermann, W. Bollingfehr, B. B. Sabet, T. Rothfuchs, P. Kamlot, J. G. Olivella, and F. D. Hansen, Backfilling and sealing of underground repositories for radioactive waste in salt (Bambus II project). Final report.. European Commission, EUR-20621-EN, 2004.
- [40] E. Smailos, Korrosionsuntersuchungen an ausgewählten metallischen Werkstoffen als Behältermaterialien fuer die Endlagerung von hochradioaktiven Abfallprodukten in Steinsalzformationen. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-3953, 1985.
- [41] E. Smailos, B. Fiehn, J. A. Gago, and I. Azkarate, General corrosion and stress corrosion cracking studies on carbon steels for application in nuclear waste disposal containers. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-5166, 1993.
- [42] E. Smailos, W. Schwarzkopf, B. Fiehn, and R. Koester, Corrosion behaviour of container materials in saliferous environments. Corrosion Behaviour of Container Materials for Geological Disposal of High Level Wastes. Joint Annual Progress Report 1983 EUR-9570-EN, 1985.
- [43] E. Smailos, W. Schwarzkopf, R. Köster, B. Fiehn, and G. Halm, Corrosion Testing of Selected Packaging Materials for Disposal High-Level Waste Glass in Rock salt Formations. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 4723, 1990.
- [44] E. Smailos, B. Fiehn, J. Gago, and I. Azkarate, Corrosion studies on selected packaging materials for disposal of heat-generating radioactive wastes in rock salt formations. European Commission, Brussels, EUR-17108-EN, 1996.
- [45] E. Smailos and B. Kienzler, Galvanic Corrosion between the nuclear waste disposal container materials copper-nickel alloys and carbon steel in salt brines. *Corrosion*, Vol. 61, pp. 230-236, 2005.
- [46] E. Smailos, A. Atkinson, W. Debruyne, G. P. Marsh, T. McMenamin, and C. Naish, HLW container corrosion and design. In *3<sup>rd</sup> European Community Conf. on Radioactive Waste Management and Disposal*, London, September 17-21, 1990, pp. 331-349, 1991.
- [47] E. Smailos, W. Schwarzkopf, B. Kienzler, and K. R., Corrosion of Carbon-Steel Containers for Heat-Generating Nuclear Waste in Brine Environments Relevant for a Rock-Salt Repository. in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management: Proc. of the 15th Internat. Symp.*, Strasbourg, November 4-7, 1991, pp. 399-406, 1992.
- [48] E. Smailos, Corrosion of HLW carbon steel containers in the vapor phase of salt brines. in *5<sup>th</sup> Internat High-Level Radioactive Waste Management Conf. (IHLRWM)*, Las Vegas, Nev., May 22-26, 1994, pp. 963-986, 1994.
- [49] W. Schwarzkopf, E. Smailos, and R. Köster, In-Situ Corrosion Studies on Selected High-Level Waste Packaging Materials under Simulated Disposal Conditions in Rock Salt Formations. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 4324, 1988.
- [50] T. Rothfuchs, K. Wiczorek, H. K. Feddersen, G. Staupendahl, A. J. Coyle, H. Kalia, and J. Eckert, Brine Migration Test. Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München (GSF), Institut für Tief Lagerung, Schachtanlage Asse, GSF-Bericht 6/88, 1988.
- [51] T. Rothfuchs, C. de las Cuevas, H. Donker, H.-K. Feddersen, A. Garcia-Celma, H. Gies, M. Goreychi, V. Graefe, J. Heijdra, B. Hente, N. Jockwer, R. LeMeur, J. Mönig, K. Müller, J. Prij, D. Regulla, E. Smailos, G. Staupendahl, E. Till, and M. Zanki, The HAW-Project - Test disposal of highly radioactive radiation sources in the Asse salt mine. GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg, GSF-Bericht 6/95, 1995.
- [52] E. Smailos and B. Fiehn, In-situ Corrosion Testing of Selected HIW Container Materials under the Conditions of the HLW Test Disposal in the Asse Salt Mine. Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 5508, 1995.
- [53] A. M. Farvaque-Bera and E. Smailos, Electrochemical Corrosion Studies on a Seieeted Carbon Steel for Application in Nuclear Waste Disposal Containers: Influence of Chemical Species in Brines on Corrosion. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-5354, 1994.

- [54] A. M. Farvaque-Bera and E. Smailos, Electrochemical Corrosion Studies on a Seieeted Carbon Steel for Application in Nuclear Waste Disposal Containers:Influence of Radiolytic Products on Corrosion in Brines. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-5369, 1994.
- [55] E. Smailos, A. Martínez-Esparza, B. Kursten, G. Marx, and I. Azkarate., Corrosion evaluation of metallic materials for long-lived HLW/spent fuel disposal containers. Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6285, 1999.
- [56] E. Smailos, M. Á. Cunado, I. Azkarate, B. Kursten, and G. Marx, Long-Term performance of candidate materials for HLW / spent fuel disposal containers. Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA-6706, 2002.
- [57] E. Smailos, J. A. Gago, I. Azkarate, and B. Fiehn, Corrosion studies on selected packaging materials for disposal of heat-generating radioactive wastes in rock-salt formations. Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 5587, 1995.
- [58] E. Smailos, M. A. Cunado, I. Azkarate, B. Kursten, and G. Marx, Long-term performance of candidate materials for HLW/spent fuel disposal containers.. Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA-6809, 2003.
- [59] E. Smailos, Corrosion behaviour of the candidate HLW/spent fuel container material TStE355 carbon steel in granitic environments. in *Internat. Conf. 'Corrosion Odyssey 2001'*, Edinburgh, GB, September 18-20, 2001.
- [60] W. Hauser, B. Fiehn, and D. W. F. Stuttgart), Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von LAW-Blechfässern bei der Zwischen- und Endlagerung in Konrad. KfK-INE Primärbericht, 1983.
- [61] W. Hauser, B. Fiehn, S. Drobnik, and D. Wiume, Korrosionsverhalten lackbeschichteter Normalstahlbehälter bei der Zwischen- und Endlagerung schwachradioaktiver Abfälle. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 4300, 1988.
- [62] W. Hauser and R. Köster, Corrosion Behavior of Nodular Cast Iron Casks for Low and Intermediate Level Wastes. *MRS Online Proceedings Library Archive*, Vol. 50, p. 437 (8 pages), 1985.
- [63] G. P. Marsh, G. Pinard-Legry, E. Smailos, F. Casteels, K. Vu Quang, J. Cripps, and B. Haijting, HLW container corrosion and design.. in *2<sup>nd</sup> European Community Conf. on Radioactive Waste Management and Disposal*, Luxembourg, April 22-26, 1985, pp. 314-330, 1986.
- [64] W. Bechthold, T. Rothfuchs, A. Poley, M. Ghoreychi, S. Heusermann, A. Gens, and S. Olivella, Backfilling and sealing of underground repositories for radioactive waste in salt (BAMBUS project). European Commission, EUR-19124-EN, 1999.
- [65] B. Kursten, E. Smailos, I. Azkarate, L. Werme, N. R. Smart, G. Marx, M. A. Cunado, and G. Santarini, Corrosion evaluation of metallic materials for long-lived HLW/spent fuel disposal containers: review of 15-20 years of research. in *Euradwate'04*, Luxembourg, 29-31 March 2004, pp. 185-195, 2004.
- [66] E. Smailos, Long-term performance of candidate materials for HLW/spent fuel disposal containers. 5th EURATOM FRAMEWORK PROGRAMME 1998-2002, CONTAINER CORROSION, 2000-2004, 2004.
- [67] H. Möller, E. T. Boshoff, and H. Froneman, The corrosion behaviour of a low carbon steel in natural and synthetic seawaters. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, Vol. 106, pp. 585-592, 2006.
- [68] J. Han, J. W. Carey, and J. Zhang, Effect of sodium chloride on corrosion of mild steel in CO<sub>2</sub>-saturated brines. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 41, pp. 741-749, 2011.
- [69] D. R. Diercks, A. B. Hull, and T. F. Kassner, Analysis of corrosion data for carbon steels in simulated salt repository brines and acid chloride solutions at high temperatures. in *Joint US/FRG Technical Exchange Workshop*, Albuquerque, NM, March 8-10, 1988.
- [70] B. Kienzler and E. Smailos, Statistische Analysen und Prognosverfahren für Korrosionsdaten Primärbericht. ed: Kernforschungszentrum Karlsruhe, 03 . 02 P 01A, p. 19, 1990,.
- [71] B. Kienzler and E. Smailos, Untersuchung der Korrosion von unlegierten Stählen in wäßrigen Lösungen mittels thermodynamischer Gleichgewichtsrechnungen. KfK-INE Primärbericht, 1991.

- [72] A. Hoch, A. Honda, H. Ishikawa, F. Porter, S. Sharland, and N. Taniguchi, A Modelling and Experimental Study for Long-Term Prediction of Localised Corrosion in Carbon Steel Overpacks for High-Level Radioactive Waste. *MRS Proceedings*, Vol. 353, 1994.
- [73] G. A. Henshall, Stochastic Modeling of the Influence of Environment on Pitting Corrosion Damage of Radioactive-Waste Containers. Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-JC-116435, 1994.
- [74] R. E. Melchers, Mathematical modelling of the diffusion controlled phase in marine immersion corrosion of mild steel. *Corrosion Science*, Vol. 45, pp. 923-940, 2003.
- [75] S. Nestic, J. Postlethwaite, and S. Olsen, An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions. *Corrosion*, Vol. 52, pp. 280-294, 1996.
- [76] A. Anderko, P. McKenzie, and R. D. Young, Computation of rates of general corrosion using electrochemical and thermodynamic models. *Corrosion*, Vol. 57, pp. 201-213, 2001.
- [77] C. Guedes Soares, Y. Garbatov, A. Zayed, and G. Wang, Non-linear Corrosion Model for Immersed Steel Plates Accounting for Environmental Factors. *Trans. Soc. Naval Arch. Mar. Eng.*, Vol. 113, pp. 306-322, 2005.
- [78] W. Sun and S. Nestic, A mechanistic model of H<sub>2</sub>S corrosion of mild steel. in *Corrosion 2007*, 2007, p. Paper No. 07655.
- [79] R. E. Melchers, Recent progress in the modeling of corrosion of structural steel immersed in seawaters. *Journal of Infrastructure Systems*, Vol. 12, pp. 154-162, 2006.
- [80] K. E. Heusler, R. Huemer, B. Kusian, and D. McPhail, Korrosion von Eisen und Stahl in heißen Salzlaugen. in *Statusberichts 1989 des Projektträgers Universitätsforschung zum nuklearen Brennstoffkreislauf*, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 8. und 9. Mai 1990, pp. 93-113, 1990.
- [81] M. A. Molecke, Gas generation from transuranic waste degradation. Sandia Laboratories, Albuquerque, New Mexico, SAND79-0911C, 1979.
- [82] M. A. Molecke, Degradation of Transuranic-Contaminated wastes under Geologic Isolation Conditions. in *International Symposium on the Management of Alpha-Contaminated Wastes*, 1980.
- [83] M. A. Molecke, J. A. Ruppen, and R. B. Diegle, Materials for high-level waste canister/overpacks in salt formations. *Nuclear Technology*, Vol. 63, pp. 476-506, 1983.
- [84] M. A. Molecke, Wipp Waste Package Testing on Simulated DHLW: Emplacement. *MRS Proceedings*, Vol. 44, 1984.
- [85] G. G. Wicks, A. R. Lodding, and M. A. Molecke, Aqueous alteration of nuclear waste glasses and metal package components. *MRS BULLETIN*, Vol. SEPTEMBER 1993, 1993.
- [86] Z. Wang, R. C. Moore, A. R. Felmy, M. J. Mason, and R. K. Kukkadapu, A study of the corrosion products of mild steel in high ionic strength brines. *Waste Management*, Vol. 21, pp. 335-341, 2001.
- [87] R. E. Westerman and S. G. Pitman, Corrosion of Candidate Iron-Base Waste Package Structural Barrier Materials in Moist Salt Environments. *MRS Proceedings*, Vol. 44, 1984/001/001 1984.
- [88] M. R. Telander and R. E. Westerman, Hydrogen Generation by Metal Corrosion in Simulated Waste Isolation Pilot Plant Environments. SAND96-2538, 1997.
- [89] H. Böhm, F+E für das Entsorgungskonzept der Bundesregierung. *Atomwirtschaft-Atomtechnik*, Vol. 22, pp. 186-190, 1977.



# Anhang

## Datenbank-Struktur

Zu Anfang der 1980er Jahre waren leicht bedienbare Datenbanken kaum verfügbar, daher wurde die Datenarchivierung mittels eines in FORTRAN geschriebenen Programms durchgeführt. Es wurden für einzelne thematisch geordnete Versuchsreihen separate Datenfiles angelegt. Das Fortran-Programm blieb bis zur Beendigung der Korrosionsuntersuchungen im Jahr 2004 in Gebrauch. Danach wurden die Daten in eine Microsoft-Access-Datenbank überführt, die alten Bezeichnungen der Daten (-Felder) blieben dabei erhalten.

Folgende Feldnamen, Feldtypen und Inhalte sind in der Datenbank enthalten:

Feldname	Typ	Inhalt	Einheiten
ID	Autowert	Index	
QuellDB	Text	Name des Ursprungsdatenfiles	
Bild	Link	Schliffbild, Identifikation und Link	
Vergr	Text	Maßstab des Schliffbildes, Vergrößerung	
ID1	Zahl	Datensatz ID in der Ursprungsdatei	
nr	Text	Probenbezeichnung	
chg	Text	Werkstoff-Chargen-Nr.	
med	Text	Korrosionsmedium	
wnr	Text	Werkstoff-Nr.	
zust	Text	Werkstoffzustand	
szv	Text	Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis	
scif	Text	Schliffbild-Nr.	
mname	Text	Materialname (dt.)	
kenn	Text	Materialbezeichnung (dt.)	
mat	Text	Werkstoffnummer oder Werkstoffbezeichnung	(undef.)
P1	Text	Bezeichnung der Parallel-Probe 1	
P2	Text	Bezeichnung der Parallel-Probe 2	
P3	Text	Bezeichnung der Parallel-Probe 3	
P4	Text	Bezeichnung der Parallel-Probe 4	
P5	Text	Bezeichnung der Parallel-Probe 5	
lng	Zahl	Länge der Probe	[mm]
brt	Zahl	Breite der Probe	[mm]
hh	Zahl	Höhe der Probe	[mm]
bhrl	Zahl	Loch-Durchmesser	[mm]
temp	Zahl	Temperatur	[°C]
druck	Zahl	Druck	[bar]
zeit	Zahl	Differenz von Start- zu End-Datum	[Tage]

Feldname	Typ	Inhalt	Einheiten
rad	Zahl	Bestrahlungsdosisleistung	[rad/h]
id	Zahl	Versuchsdauer	[Tage]
Start	Text	Datum des Versuchsbeginns	[Tag.Monat.Jahr]
Ende	Text	Datum des Versuchsendes	[Tag.Monat.Jahr]
gmvor	Zahl	Masse der Probe vor dem Versuch	[g]
gmnach	Zahl	Masse der Probe nach der Entnahme	[g]
fla	Zahl	Oberfläche der Probe	[mm <sup>2</sup> ]
vol	Zahl	Volumen der Probe	[mm <sup>3</sup> ]
dich	Zahl	Materialdichte	[g mm <sup>-3</sup> ]
gdelm	Zahl	Massenverlust	[g]
gdfl	Zahl	Massenverlust pro Fläche	[g mm <sup>-2</sup> ]
gmu	Zahl	Abtrag	[mm]
gmua	Zahl	Abtragsrate pro Jahr	[µm a <sup>-1</sup> ]
z1	Zahl	Zeitangabe 1	
t1	Zahl	Temperatur zum Zeitpunkt 1	
ph1	Zahl	pH-Wert zum Zeitpunkt 1	
z2	Zahl	Zeitangabe 2	
t2	Zahl	Temperatur zum Zeitpunkt 2	
ph2	Zahl	pH-Wert zum Zeitpunkt 2	
siob	Zahl	Fehler der Fläche	[mm <sup>2</sup> ]
sida	Zahl	Fehler Massenverlust pro Fläche	[g mm <sup>-2</sup> ]
sids	Zahl	Fehler im Abtrag innerhalb der Experimentierzeit	[mm]
sidr	Zahl	Fehler in der Massenverlustrate	[g mm <sup>-2</sup> Tag <sup>-1</sup> ]
siar	Zahl	Fehler der Abtragsrate	[mm Tag <sup>-1</sup> ]
sidm	Zahl	Fehler des Massenverlustes	[g]
text	Text	Textzeilen	

Das Textfeld „med“ enthält Angaben zum Korrosionsmedium und „wrn“ die Werkstoffnummer (z.B. 1.0566). Im Textfeld „zust“, das den Werkstoffzustand beschreibt, finden sich Angaben zur Vorbehandlung der Proben. Die häufigste Abkürzung ist „EAo“ und bedeutet „ebene Probe ohne Oxidschichten“. In diesem Feld sind auch die diversen Schweißverfahren angegeben, wie z.B. WIG und ob es sich um Spaltproben handelt. Im Textfeld „text“ sind Angaben zum Auftreten von Lochfraßkorrosion (Tiefe der Löcher), Redoxpotential nach Beendigung des jeweiligen Experiments und allgemeine Beobachtungen dokumentiert.



## Eingesetzte Materialproben im Rahmen des TSS-Versuchs

Der TSS-Versuch wurde im Forschungsbergwerk Asse II durchgeführt, die Auslagerungszeit der Korrosionsproben wurde von 01.09.1990 bis 20.03.2001 angegeben und die Temperatur betrug bei 200°C.

Material	Bezeichnung	Vorbehandlung der Werkstoffe
Feinkornbaustahl	FStE 255	EAO EAO pol WIG
Feinkornbaustahl	TStE 460	EAO EAO pol ES
Hastelloy C4	Ni Mo 16 Cr 16 Ti	EAO EAO pol Wig EB Auftragschw.
niedr. leg. Baustahl	15 Mn Ni 6.3	EAO EAO pol ES
Sphaeroguss	GGG 40.3	EAO EAO pol EB
Nirosta	X2CrNi19-11	EAO EAO pol Wig
Cr-Ni-Stahl		EAO EAO pol WIG
Titan-Palladium	Ti 99.7-Pd	EAO EAO pol WIG EB

- EAO: Material im Anlieferungszustand
- EAO pol: Material im Anlieferungszustand poliert
- ES: geschweißt (nicht näher bezeichnet)
- EB: Elektronenstrahlschweißen (engl. Electron Beam Welding) ist ein Schmelzschweißprozess, der für Metalle und für dickwandige Großteile geeignet ist.
- WIG: Wolfram-Inertgasschweißen (engl. TIG-Tungsten Inert-Gas Welding oder GTAW – Gas Tungsten Arc Welding) erlaubt das qualitativ hochwertige Schweißen von vielen verschiedenen Werkstoffen. Beim WIG-Schweißen wird mit einer abschmelzenden Elektrode gearbeitet. Die Zugabe von Schweißzusatz und die Stromstärke sind deshalb entkoppelt. Das Verfahren zeichnet sich durch den verhältnismäßig geringen und kleinräumigen Wärmeeintrag aus. ist der Schweißverzug der Werkstücke geringer als bei anderen Verfahren.
- Auftragschw.: Aufschweißen eines Material-Oberflächenschutzes auf metallische Bauteile, z.B. Hastelloy C4 auf Baustahl.



