KfK 3549 Juni 1983

16924

# Korrosionsuntersuchungen zur Eignung eines Baustahls für die Auslegung von Behältern zur Endlagerung hochradioaktiver Abfallprodukte

F. Canadillas, E. Smailos, R. Köster Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

## Kernforschungszentrum Karlsruhe

. . .

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

K£K 3549

Korrosionsuntersuchungen zur Eignung eines Baustahls für die Auslegung von Behältern zur Endlagerung hochradioaktiver Abfallprodukte

von

F. Canadillas +), E. Smailos, R. Köster

+) Junta de Energia Nuclear, Madrid/Spanien

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

and apple and the state of the same of

.

Als Manuskript vervielfältigt Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH ISSN 0303-4003

.

#### Zusammenfassung

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Ermittlung geeigneter Werkstoffe für HAW-Behälter mit Barrierenfunktion in einem salinaren Endlager wurde das Korrosionsverhalten eines ausgewählten Baustahls untersucht. Die Untersuchungen (Immersions-Versuche) erfolgten unter selektierenden Bedingungen in zwei Salzlösungen stark unterschiedlicher MgCl<sub>2</sub>-Konzentration (Q-Lösung: 26,8 Gew.-% MgCl<sub>2</sub> bei 55°C, MgCl<sub>2</sub>-reiche Lösung: 45 Gew.-% MgCl<sub>2</sub> bei 170°C) bei Temperaturen zwischen 35°C und 170°C. Zur Interpretation der Ergebnisse wurden in die Untersuchungen zusätzlich Weicheisen und als Korrosionsmedium destilliertes H<sub>2</sub>O einbezogen.

Die Untersuchungen zeigten einen stark unterschiedlichen Einfluß der Temperatur auf die Korrosion der Werkstoffe in der Q-Lösung und in destilliertem H<sub>2</sub>O. In der Q-Lösung nahm mit steigender Temperatur die mittlere integrale Abtragsrate beider Werkstoffe zu, was sowohl auf den korrosionsbeschleunigenden Einfluß der Temperatur als auch auf die Abnahme des pH-Wertes der Lösung auf Werte  $\angle 4$  ("Säurekorrosion") zurückgeführt wird. In destilliertem H<sub>2</sub>O hingegen nahm die mittlere integrale Abtragsrate mit wachsender Temperatur ab. Dieser Effekt läßt sich dadurch interpretieren, daß nach kurzer Zeit der O<sub>2</sub>-Gehalt in den geschlossenen Versuchszeiten keine O<sub>2</sub>-Korrosion mehr stattfindet.

Die untersuchten Werkstoffe zeigten in allen Korrosionsmedien und bei allen Temperaturen qualitativ ein ähnliches Korrosionsverhalten. Neben einer Flächenkorrosion wurden metallographisch Bereiche mit vereinzelten Löchern bzw. Mulden nachgewiesen, deren maximale Eindringtiefe oft wesentlich höher lag als der mittlere Flächenabtrag. Daraus folgt unter den untersuchten Bedingungen, daß für die Auslegung der Wandstärke von HAW-Behältern aus Feinkornbaustahl nicht der mittlere Flächenabtrag, sondern die maximale Eindringtiefe vorhandener tieferer Korrosionsbereiche zugrunde gelegt werden muß. Die aus den ermittelten Loch- bzw. Muldentiefen auf ein Jahr linear extrapolierten Werte für die maximale Korrosionseindringrate von Feinkornbaustahl in der relevanten Q-Lösung betragen 165  $\mu$ m/a bei 90°C bzw. 230  $\mu$ m/a bei 170°C. Da HAW-Behälter aus Baustahl wegen des hohen Flächenabtrags dieses Werkstoffs ohnehin "dickwandig" ausgelegt werden müssen, sind die hier ermittelten mittleren Abtragsraten und maximalen Korrosionseindringraten akzeptabel. Spannungsrißkorrosion sowie merkliche Spaltkorrosion traten innerhalb des Versuchszeitraums (148 Tage) bei Feinkornbaustahl nicht auf.

Aus den bisherigen Untersuchungsergebnissen in der Q-Lösung kann gefolgert werden, daß HAW-Behälter aus Feinkornbaustahl bei entsprechender Dimensionierung der Wandstärke über einen längeren Zeitraum eine Barrierenfunktion im Endlager übernehmen könnten.

## Corrosion Studies on the Suitability of a Mild Steel for the Design of Canisters for the Disposal of High Level Waste Products

Summary

Within the framework of our studies to find out suitable materials for HLW canisters serving as a barrier in a salt repository the corrosion behaviour was investigated of a selected mild steel. The investigations (immersion tests) were made under selecting conditions in two brines of greatly differing MgCl<sub>2</sub>-concentrations (Q-brine: 26.8 wt.% MgCl<sub>2</sub> at 55° C and MgCl<sub>2</sub>-rich solution: 45 wt.% at 170° C) at temperatures ranging from 35° C to 170° C. To facilitate the interpretation of the results, soft iron was included in the investigations and likewise distilled water as a corrosion medium.

The investigations revealed a greatly differing influence of temperature on the corrosion of the materials in the Q-brine and in distilled water. In the Q-brine, the mean integral corrosion rate of either material increased with increasing temperature. This is attributed both to the acceleration by temperature and to a decrease of 4 ("acid corrosion"). In distilled the pH of the solution to values water, on the other hand, the integral corrosion rates decreased with increasing temperature. The explanation for this effect is that the oxygen content of the closed experimental systems is exhausted within a short time so that O2-corrosion ceases after extended duration of the experiment.

The materials under investigation showed a similar corrosion behaviour in qualitative terms in all corrosion media and at all temperatures. In addition to a uniform corrosion, zones showing shallow pits were found by metallographic means whose maximum penetration depth was frequently much higher than the mean uniform corrosion rate. This means under the investigated conditions that the design of the wall thickness of HIW containers of fine grain mild steel must be based not on the mean corrosion rate but on the maximum penetration depth of deeper corrosion zones. The maximum corrosion rates of fine grain mild steel in the relevant Q-brine linearly extrapolated to one year from the observed shallow pits are 165  $\mu$ m/a at 90° C and 230  $\mu$ m/a at 170° C. Since HIW containers of mild steel must have a large wall thickness anyway due to the high uniform corrosion rate of this material the maximum penetration depths observed here are acceptable. Stress corrosion cracking or a significant crevice corrosion were not found on fine grain mild steel within the duration of the experiments (maximum 148 days).

The conclusion can be drawn from the results obtained so far that HLW containers of fine grain mild steel can take over a barrier function in the repository for an extended period of time provided the wall thickness is dimensioned appropriately.

#### VORWORT

Der vorliegende Bericht entstand im Rahmen der Zusammenarbeit zwischen dem Kernforschungszentrum Karlsruhe / Institut für Nukleare Entsorgungstechnik (INE) und der Junta de Energia Nuclear / Departamento de Combustibles Irradiados y Residuos Radiactivos, Madrid/Spanien.

Als Basis hierzu diente das Untersuchungsprogramm vom Oktober 1981.

## $\begin{array}{c} \frac{1}{2} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} &$

المحمد المحم المحمد المحمد

化合物 化氯化化合物 网络小额属于公司的现在分词 化化物化物化合物 化分析 化分析 化分析 化分析 化化分析

\*

## Inhaltsverzeichnis

## Zusammenfassung

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Experimentelles	2
2.1	Untersuchte Werkstoffe, Prüfbedingungen	2
2.2	Probenform, Probenvorbereitung	4
2.3	Probenbehandlung	5
2.4	Versuchsaufbau	6
2.5	Nachuntersuchungsmethoden	7
3.	Ergebnisse und Diskussion	7
3.1	Massenverlustraten	7
3.2	Loch-, Spalt-, Mulden- und Spannungsrißkorrosion	10
4.	Literatur	15
	Tabellen	16-23
	Abbildungen	24-36

x	
т. 1	n Ny Solatra dia mampiasa
taga - S	

.

•

/

#### 1. Einleitung und Problemstellung

Nach dem derzeitigen Entsorgungskonzept der Bundesrepublik Deutschland sollen die in einem Borosilikatglas fixierten hochradioaktiven Konzentrate (HAW) in tiefen Salzformationen endgelagert werden. Zur Aufnahme der HAW-haltigen Glasschmelze sowie zum Schutz der HAW-Glasblöcke gegen äußere mechanische Einwirkungen bei der Handhabung und dem Transport ins Endlager sind Metallbehälter vorgesehen. Darüber hinaus wird geprüft, ob die Behälter bei angemessenem Kostenaufwand zusätzlich eine Barrierenfunktion gegen eine Freisetzung von Radionukliden aus dem Glasprodukt beim Angriff korrosiver Salzlösungen, wie sie unter Annahme bestimmter Störfälle \*) im Endlager auftreten können, übernehmen könnten.

Ein mögliches Verpackungskonzept für HAW-Glasblöcke mit zusätzlicher Barrierenfunktion im Endlager ist die Verwendung eines metallischen Doppelbehälters, wobei der innere Behälter zur Aufnahme der Glasschmelze dient und der äußere Behälter ("Overpack") den Korrosionsschutz des Abfallprodukts im Endlager übernimmt. Als Material für den inneren Behälter kommen nur solche Werkstoffe in Frage, die bei den auftretenden hohen Temperaturen bei der Glasabfüllung (ca. 1100°C) und während des Glastemperns (von 1100°C auf 200°C innerhalb von ca. 100 Stunden) eine hohe mechanische Festigkeit und eine gute Formbeständigkeit aufweisen. Hierzu sind z.B. Cr-Ni-Stähle geeignet. Für die Auslegung des äußeren Behälters mit Barrienfunktion im Endlager werden Materialien benötigt, die insbesondere eine hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber aggressiven Bedingungen (z.B. hochkonzentrierte Salzlösungen, T < 200°C) aufweisen.

\*) Mit Störfall wird hier ein unkontrollierter Zutritt von Wässern bzw. Salzlösungen in den Endlagerbereich bezeichnet. Zur Ermittlung geeigneter Materialien für einen korrosionsbeständigen HAW-Behälter werden z.Zt. im Kernforschungszentrum Karlsruhe Untersuchungen an einer Reihe metallischer und keramischer Werkstoffe durchgeführt /z.B. 1, 2, 3/. Im Falle der metallischen Materialien werden neben teuren Werkstoffen mit hoher Korrosionsbeständigkeit in chloridhaltigen, wäßrigen Lösungen, wie z.B. Hastelloy C 4 und die Titanlegierung Ti 99,8-Pd, auch unlegierte Stähle betrachtet. Die in Salzlösungen bekanntermaßen mit hohem Flächenabtrag korrodierenden unlegierten Stähle werden betrachtet, da sie normalerweise unempfindlich gegen Spannungsrißkorrosion sind und keine signifikante Spalt- und Lochkorrosion zeigen. In diesem Falle wäre bei bekanntem Flächenabtrag und entsprechender Wanddicke des Materials die Standzeit von Behältern aus unlegiertem Stahl kalkulierbar.

In der vorliegenden Arbeit wird über Korrosionsergebnisse an einem Feinkornbaustahl und an Weicheisen in zwei Salzlösungen und in destilliertem  $H_2O$  bei verschiedenen Temperaturen berichtet. Das Weicheisen wurde nur aus Vergleichsgründen untersucht. Seine Verwendung als Behältermaterial kommt wegen seiner geringen mechanischen Festigkeit nicht in Frage. Die Untersuchungen in destilliertem  $H_2O$  dienen zur Interpretation der Ergebnisse in den Salzlösungen.

#### 2. Experimentelles

#### 2.1 Untersuchte Werkstoffe, Prüfbedingungen

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe Feinkornbaustahl und Weicheisen ist in Tab. 1 angegeben. Die Untersuchung des Korrosionsverhaltens der Materialien erfolgte durch Immersions-Versuche (Auslagerungsexperimente). Über elektrochemische Untersuchungen an den o.g. Werkstoffen wird zu einem späteren Zeitpunkt berichtet. Im Rahmen von Störfallbetrachtungen für ein Endlager in einer Salzformation werden als potentielles Korrosionsmedium Salzlösungen betrachtet. Aus diesem Grunde erfolgten die Korrosionsuntersuchungen unter selektierenden Bedingungen in zwei Salzlösungen bei verschiedenen Temperaturen.

Die Zusammensetzung und Konzentration der bei Störfällen in einem Salzbergwerk auftretenden Salzlösungen hängen stark von den örtlichen Gegebenheiten und dem postulierten Störfallablauf ab. Die wichtigsten Einflußgrößen sind die Art und das Mengenverhältnis der im Grubengebäude anstehenden Salzminerale, die zulaufenden Wasser- bzw. Laugenmengen, die Temperatur und die Kontaktzeit der Salzlösungen mit den Salzmineralien. Infolgedessen ist bei Störfällen das Auftreten von Salzlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung möglich. Eine wichtige Einflußgröße für die Korrosion der Behälterwerkstoffe ist der MgCl<sub>2</sub>-Gehalt der Lösungen wegen der bei höheren Temperaturen erfolgten Hydrolyse von MgCl<sub>2</sub>. Der Salzgehalt der Lösungen liegt nach dem bisherigen Kenntnisstand zwischen 25 % und 35 Gew.-%.

Um bei diesen selektierenden Untersuchungen u.a. den Einfluß des  $MgCl_2$ -Gehalts der Lösungen auf die Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe zu prüfen, wurden 2 Salzlösungen gewählt, die hinsichtlich des  $MgCl_2$ -Gehalts stark variieren. Beide Lösungen enthalten die Komponenten  $MgCl_2$ , KCl,  $MgSO_4$ , NaCl,  $H_2O$ . Die erste Lösung war die Q-Lösung. Diese hat bei 55°C einen  $MgCl_2$ -Gehalt von 26,8 Gew.-%. Die zweite Lösung wurde unter den Aspekten eines möglichst hohen  $MgCl_2$ -Gehalts und hoher Temperatur hergestellt. Diese Lösung hat beim Siedepunkt einen Bodenkörper mit sämtlichen Komponenten ( $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$ , NaCl, KCl). Der  $MgCl_2$ -Gehalt dieser Lösung bei 170°C und Normaldruck beträgt 45 Gew.-%. Im weiteren Verlauf des Berichtes wird diese Lösung als  $MgCl_2$ -reiche Lösung bezeichnet.

Die Prüftemperaturen für die Werkstoffe lagen zwischen 35°C und 170°C. Letztere Temperatur entspricht nach dem derzeitigen Konzept in etwa der maximalen Oberflächentemperatur der HAW-Behälter. Die Temperaturen  $\checkmark$  170°C wurden gewählt, um den Einfluß der Temperatur auf die Korrosionsgeschwindigkeit der Werkstoffe zu bestimmen. Die Zusammensetzung der Korrosionsmedien sowie die weiteren Versuchsbedingungen (Temperaturen, Drucke, Versuchszeiten) sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

#### 2.2 Probenform, Probenvorbereitung

Der Feinkornbaustahl wurde als warmgewalztes Blechmaterial (Dicke: 5,5 mm) und das Weicheisen als geschmiedetes Flachmaterial (Dicke: 20 mm) angeliefert. Vor der Herstellung der Proben wurden die Materialien durch Fräsen von der anhaftenden Zunderschicht befreit. Nach dieser mechanischen Behandlung betrug die mittlere Oberflächenrauhigkeit der Materialien ca. 10  $\mu$ m. Aus dem Blech- bzw. Flachmaterial wurden Streifen herausgesägt und daraus geeignete Proben gefertigt. Zur Prüfung der Empfindlichkeit der Werkstoffe gegenüber Massenverlust, Lochfraß, Spaltkorrosion und Spannungsrißkorrosion (SpRK) sind zwei unterschiedliche Probentypen gefertigt worden.

Für die Messung der Massenänderung nach dem Korrosionsprozeß sind ebene Proben im Anlieferungszustand mit den Abmessungen 40 mm x 20 mm x 4 mm verwendet worden. Um den Einfluß des Schweißens auf das Korrosionsverhalten der Werkstoffe zu ermitteln, wurden neben Proben im Anlieferungszustand auch ebene, geschweißte Proben (40 mm x 20 mm x 4 mm) untersucht. Das Schweißen der Proben erfolgte mit dem WIG-Verfahren. Im Falle des Feinkornbaustahls konnten die Proben <u>ohne</u> Zusatzstoff geschweißt werden. Für das Schweißen der Weicheisen-Proben war es wegen des Auftretens starker Porenbildung notwendig Zusatzstoff zu verwenden. Als Zusatzstoff diente EML 5 (0,12% C, 0,45% Si, 1,2% Mn) der Fa. Böhler.

An den geschweißten Proben wurde lediglich die Mulden- bzw. Lochfraßanfälligkeit sowie unter den Aufhängungen (PTFE-Fäden bzw. Glashaken) die Anfälligkeit gegenüber Spaltkorrosion bewertet. Für die Errechnung von Massenänderungsraten aus den gemessenen Gewichtsänderungen sind geschweißte Proben wegen der Inhomogenität der Oberfläche nicht geeignet. Zur Untersuchung der Anfälligkeit von Feinkornbaustahl gegenüber Spannungsrißkorrosion sind Platten geschweißt und daraus Streifen von 80 mm x 15 mm gesägt worden. Die Schweißnaht lag jeweils in der Mitte der Probe quer zur Längsrichtung angeordnet. Aus den Streifen sind in Anlehnung an ASIM Designation G 30-72 /4/ U-Proben mit einem Schenkelabstand von 18 mm hergestellt worden. Diese sind mit Spannbügeln aus artgleichem Material gespannt worden. Die U-Proben wurden ebenfalls zur Bewertung der Lochfraßanfälligkeit sowie der Empfindlichkeit gegenüber Spaltkorrosion unter den Spannbügeln verwendet. Alle Proben federten nach der Probenahme und dem Entfernen der Spannbügel zurück. Dies ist ein Beweis dafür, daß die Proben tatsächlich ganzzeitlich unter Spannung standen und diese nicht durch Kriechen während der Versuchszeit abgebaut wurde.

#### 2.3 Probenbehandlung

Alle Proben wurden vor der Auslagerung in den Korrosionsmedien einem Reinigungsprozeß unterzogen. Sie wurden in einem Gemisch aus Wasser und Soda vorgereinigt und anschließend in Alkohol im Ultraschallbad behandelt. Danach wurden die Proben mit Warmluft und Auslagerung im Exsikkator (1 Tag lang) über Silicagel auf Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Nach der Auslagerung in den Korrosionsmedien wurden die Proben zur Messung der Masseränderungen von den anhaftenden Salzen und Korrosionsprodukten befreit. Dies geschah gemäß den ASTM Gl-72-Richtlinien für Eisen und Stahl /5/. Anschließend wurden die Proben in destilliertem Wasser und Alkohol im Ultraschallbad gereinigt. Die Trocknung der Proben erfolgte wie oben beschrieben.

### 2.4 Versuchsaufbau

Die Experimente bei 35°C, 55°C uns 90°C und Luftdruck von 1 bar wurden in zylindrischen Glasgefäßen mit einem Volumen von 1 1 durchgeführt. Das Volumen der Korrosionsmedien (Q-Lösung, destilliertes H<sub>2</sub>O) betrug dabei 750 ml. Damit war das über den Korrosionsmedien stehende Luftvolumen abzüglich des Deckels 150 ml. Jedes Glasgefäß hat 6 Proben mit einer Oberfläche von je 18 cm<sup>2</sup> aufgenommen. Die Proben wurden mit Perlon-Fäden (Experimente bei 35°C und 55°C) bzw. PTFE-Fäden (Experimente bei 90°C) an einer unterhalb des Gefäßdeckels befestigten Vorrichtung aufgehängt und in das entsprechende Korrosionsmedium eingeführt. Die Glasgefäße wurden in Wärmeschränken zwischen 35°C und 90°C ausgelagert.

Für die Korrosionsuntersuchungen bei 170°C in der Q-Lösung und in destilliertem Wasser wurden zur Vermeidung eines Siedens der Korrosionsmedien Druckgefäße aus Edelstahl verwendet. Da die Q-Lösung zu einer Zerstörung der Stahlgefäße führen würde, wurde ein gegen die Q-Lösung korrosionsresistente Einsatzbehälter aus PTFE mit einem Innenvolumen von 250 ml verwendet. Jeder Einsatzbehälter enthält das Korrosionsmedium (180 ml) und drei an PTFE-Fäden aufgehängten Proben aus dem gleichen Werkstoff. Der Verschluß der Einsatzbehälter erfolgte durch einen mit einer Dichtnut versehenen Deckel aus ebenfalls PTFE. Die nötige Spannung zum Abdichten des Behälters wurde durch eine am Druckgefäß befindliche Spannvorrichtung bewirkt. Jedes Druckgefäß nahm einen Einsatzbehälter auf. Alle Einsatzbehälter bewiesen während der Versuchsdauer ihre hohe Dichtigkeit. Die Druckgefäße mit den Einsatzbehältern wurden in Wärmeschränken bei 170°C und dem sich dabei einstellenden Gleichgewichtsdruck gelagert.

Die in der  $MgCl_2$ -reichen Lösung bei 170°C und Luftdruck von 1 bar durchgeführten Experimente erfolgten in Rundkolben aus Duranglas (V = 500 ml) unter einem Rückflußkühler. Das Gefäß stand in einer regelbaren Heizhaube mit einer maximalen Leistung von 300 W. Die Temperaturkontrolle erfolgte mittels eines Eintauchthermometers. Jeder Rundkolben enthielt 300 ml Lösung und 2 Proben aus dem gleichen Material. Die Materialproben sind nach Herstellung der o.g. Prüflösung in diese eingeführt worden. Diese hingen an Glashaken, die am Rückflußkühler befestigt waren. Abb. 1 und 2 zeigen die Versuchsaufbauten.

#### 2.5 Nachuntersuchungsmethoden

Die Werkstoffe wurden sowohl auf Flächenkorrosion (Massenänderungen) als auch auf lokale Korrosionsangriffe in den Korrosionsmedien untersucht. Die Massenänderungen der Proben sind gravimetrisch ermittelt worden. Von der Gravimetrie wird eine integrale Beurteilung des Korrosionsverhaltens der Werkstoffe in den Prüfmedien erwartet. Für eine umfassende Bewertung der Korrosionsresistenz der Werkstoffe ist die Prüfung des Auftretens lokaler Korrosionsangriffe notwendig. Aus diesem Grund müssen die Aussagen der Gravimetrie durch weitere Untersuchungen ergänzt werden. Die Prüfung auf Lochkorrosion, Spaltkorrosion und Spannungsrißkorrosion (SpRK) erfolgte mittels mikroskopischer Auswertung mit dem Stereomikroskop und mit Hilfe metallographischer Schliffe. Aussagen über die Art des Korrosionsabtrags (gleichmäßig, ungleichmäßig) wurden mit Hilfe von Oberflächendiagrammen gewonnen. Hierzu wurden die charakteristischen Oberflächenprofile der Massenverlustproben mit einem Conturographen aufgenommen.

#### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Massenverlustraten

Da die Massenänderungen an Proben ermittelt worden sind, die vorher von den anhaftenden Salzen und Korrosionsprodukten befreit wurden, sind die gemessenen Werte durchwegs Massenverluste.

Die ermittelten integralen, flächenbezogenen Massenverlustraten für Feinkornbaustahl- und Weicheisenproben bei verschiedenen Temperaturen in den untersuchten Korrosionsmedien sind in Tab. 3 und 4 angegeben. Die Werte sind Mittelwerte aus jeweils zwei Proben. Die aus den integralen Massenverlustraten und der Materialdichte berechneten und auf ein Jahr linear extrapolierten Abtragsraten der untersuchten Werkstoffe sind in den Abb. 3 und 4 dargestellt. Die Berechnung der Werte erfolgte unter der Annahme eines gleichmäßigen Korrosionsangriffs. Da jedoch sowohl der Feinkornbaustahl als auch das Weicheisen in vielen Fällen (vgl. Abschn. 3.2) neben Bereichen mit gleichmäßiger Flächenkorrosion lochfraßartige und/oder muldenförmige lokale Korrosionsangriffe aufwiesen, sind die in Abb. 3 und 4 angegebenen integralen Abtragsraten als Mittelwerte anzusehen. Die maximale Eindringtiefe und Eindringrate der lokalen Loch- und Muldenkorrosion beider Werkstoffe lag, wie metallographische Untersuchungen gezeigt haben (vgl. Abschn. 3.2), meistens wesentlich höher als die in den Abb. 3 und 4 angegebenen Mittelwerte.

Abb. 3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der mittleren Abtragsrate von Feinkornbaustahl nach zwei verschiedenen Versuchszeiten in den drei Prüfmedien. In der Q-Lösung bleibt seine Abtragsrate im Temperaturbereich zwischen 35°C und 55°C nahezu konstant. Ab 55°C nimmt die Abtragsrate mit steigender Temperatur stark zu. Als Hauptursachen für den Anstieg der Abtragsrate werden der korrosionsbeschleunigende Effekt der Temperatur (thermisch aktivierter Prozeß) sowie die Erniedrigung des pH-Wertes zunehmender Temperatur angesehen. der Q-Lösung mit Entsprechende Messungen haben gezeigt, daß der pH-Wert von 4,8 + 0,2 bei 25°C auf 3,8 + 0,2 bei 90°C abnimmt. Das Absinken des pH-Wertes auf Werte 🗲 4 führt dazu, daß der bestimmende Schritt für die Korrosionsgeschwindigkeit die Säurekorrosion ist, was wiederum eine Erhöhung der Abtragsrate bewirkt /6/. Eine deutliche Abhängigkeit der mittleren Abtragsrate von Feinkornbaustahl in Q-Lauge von der Versuchszeit wurde hier nicht festgestellt. Die in Abb. 3 gezeigten kleinen Unterschiede in der Abtragsrate nach verschiedenen Prüfzeiten liegen im Rahmen der Unterschiede von Probe zu Probe. Es scheint damit, daß der Werkstoff "aktiv" korrodiert.

In destilliertem H<sub>2</sub>O bleibt nach der längsten Versuchszeit (148 Tage) die mittlere Abtragsrate von Feinkornbaustahl zwischen 35°C und 55°C wie in der Q-Lösung nahezu konstant (Abb. 3) und liegt in diesem Temperaturbereich um den Faktor ca. 2,5 höher als in der Q-Lösung. Die bei diesen Temperaturen höhere Abtragsrate von Feinkornbaustahl in destilliertem

- 8 -

H<sub>2</sub>O als in der Q-Lösung ist vermutlich auf den Effekt des gelösten O<sub>2</sub> zurückzuführen (Sauerstoff-Korrosion). Der höhere O2-Gehalt des H2O (ca. 7,5 ppm bei 25°C) im Vergleich zu dem der Q-Lösung (ca. 1 - 2 ppm bei 25°C) führt zu einer Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit. Oberhalb 55°C nimmt bei gleicher Versuchszeit die integrale Abtragsrate von Feinkornbaustahl in destilliertem H2O mit wachsender Temperatur ab und liegt bei 170°C um den Faktor ca. 10 niedriger als in der Q-Lösung. Dieser Effekt ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß in den hier vorliegenden geschlossenen Systemen der O2-Gehalt des Mediums und des Luftraumes in relativ kurzer Zeit verbraucht wird und damit bei längeren Zeiträumen, wie sie hier betrachtet werden (max. 148 Tage), keine O2-Korrosion mehr stattfindet. Nach der Beendigung der O2-Korrosion kann mit geringer Korrosionsgeschwindigkeit die Reaktion 3 Fe+4 H2O - Fe3O4+4 H2 (Schikor-Reaktion) ablaufen. Infolgedessen sinkt die mittlere Korrosionsgeschwindigkeit als Funktion der Versuchsdauer. Abschätzungen zeigen, daß der gesamte O2-Gehalt der geschlossenen Systeme (Medium und Luftraum) je nach Temperatur, Versuchsdauer und Versuchsanordnung bereits nach ca. 23 - 47 Tagen für die Korrosion des Baustahls verbraucht wird.

Wie in der Q-Lösung ist auch in destilliertem  $H_2O$  und in der MgCl<sub>2</sub>-reichen Lösung keine eindeutige Abhängigkeit der Abtragsrate von Feinkornbaustahl von der bisherigen Versuchszeit feststellbar. Die Abtragsrate von Feinkornbaustahl bei 170°C in der MgCl<sub>2</sub>-reichen Lösung entspricht in etwa der in destilliertem  $H_2O$  und liegt je nach Versuchszeit um den Faktor ca. 9 – 11 niedriger als in der Q-Lösung. Die metallographischen Untersuchungen (vgl. Abschn. 3.2) zeigten allerdings, daß die Korrosionsangriffe bei Feinkornbaustahl in der MgCl<sub>2</sub>-reichen Lösung örtlich konzentrierter waren als in der Q-Lösung, was in diesem Falle zu örtlich tieferen muldenförmigen Angriffen führte.

Abb. 4 zeigt die mittleren Abtragsraten von Weicheisen in den drei untersuchten Korrosionsmedien für die Temperaturen von 35°C und 170°C nach Versuchszeiten von 75 Tagen und 148 Tagen. Der Einfluß der Temperatur auf die Abtragsraten von Weicheisen in der Q-Lauge und in destilliertem  $H_{2O}$  entspricht qualitativ dem bei Feinkornbaustahl (Abb. 3). Mit steigender Temperatur nimmt nämlich die Abtragsrate in Q-Lauge stark zu, während in destilliertem  $H_{2O}$  die Korrosionsrate abnimmt. Bezüglich dieses unterschiedlichen Temperaturverhaltens der Korrosion von Weicheisen in den o.g. Korrosionsmedien wird das gleiche angenommen, wie im Falle des Feinkornbaustahls bereits diskutiert. Ein eindeutiger Einfluß der Versuchsdauer auf die Korrosionsraten von Weicheisen in den drei untersuchten Medien wurde hier wie bei Feinkornbaustahl nicht festgestellt. Die Abtragsraten von Eisen in der MgCl<sub>2</sub>-reichen Lösung bei 170°C liegen geringfügig höher als in destilliertem  $H_{2O}$  und wie bei Feinkornbaustahl wesentlich niedriger als in der Q-Lösung. Allerdings traten in der MgCl<sub>2</sub>-reichen Q-Lösung auch bei Eisen örtlich tiefere muldenförmige Angriffe als in der Q-Lösung auf.

Der Vergleich der Abb. 3 und 4 zeigt, daß in destilliertem  $H_{20}$  und in der Q-Lösung die mittleren Abtragsraten von Weicheisen niedriger liegen als diejenigen von Baustahl. In der MgCl<sub>2</sub>-reichen Lösung bei 170°C weist dagegen Weicheisen eine etwa um den Faktor 1,6 höhere mittlere Abtragsrate als Baustahl auf.

Die Massenänderungsraten bzw. mittleren Abtragsraten allein sind jedoch noch kein ausreichendes Kriterium für die Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit von Werkstoffen. Für eine umfassende Bewertung der Korrosionsresistenz ist die Kenntnis der Empfindlichkeit der Werkstoffe gegen lokale Korrosionsangriffe (z.B. Loch- und Spaltkorrosion) notwendig. Zur Prüfung des letzteren wurden die Werkstoffproben anhand von Oberflächenprofilen und metallographischen Schliffen untersucht.

#### 3.2 Loch-, Mulden-, Spalt- und Spannungsrißkorrosion

Zur Ermittlung der maximalen Eindringtiefe von lokalen Korrosionsangriffen wurden Oberflächenprofile und metallographische Schliffe von Probenstellen gefertigt, die unter dem Stereomikroskop den größten Korrosionsangriff zeigten. Die Aussagekraft der Oberflächenprofile ist begrenzt, da die Geometrie des Diamanttastsystems des verwendeten Oberflächenmeßgerätes (Perthometer SGP) die Messung von tiefen, schmalen und verwinkelten Löchern nicht erlaubt. Erst durch das Zusammenwirken von Oberflächenmessungen und metallographischen Untersuchungen ist es gelungen, die tiefsten Korrosionsangriffe zu erfassen. Als Bezugsebene für die Bestimmung der maximalen Korrosionseindringtiefe dienten nicht angegriffene Teile der ursprünglichen Probenoberfläche.

Die aus den Oberflächenprofilen und metallographischen Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse zur Mulden-, Loch- und Spaltkorrosion an Feinkornbaustahl nach der letzten Probenahme sind in Tab. 5 zusammengefaßt. Die Abb. 5 - 9 zeigen beispielhaft Oberflächenprofile und Schliffbilder einiger Feinkornbaustahl-Proben nach verschiedenen Prüfbedingungen in den untersuchten Korrosionsmedien.

In destilliertem  $H_{20}$  traten bei 35°C an Feinkornbaustahl vereinzelt lochfraßartige Angriffe auf, sonst war der Korrosionsangriff der Proben gleichmäßig. Die maximale Lochtiefe betrug nach 148 Tagen ca. 50 µm und lag damit um den Faktor etwa 2 höher als der mittlere Flächenabtrag im gleichen Zeitraum. Bei 55°C und 90°C in destilliertem  $H_{20}$  zeigten die Feinkornbaustahl-Proben tiefe muldenförmige Angriffe, deren maximale Tiefe (120 µm – 180 µm) 5 bis 10 mal größer war als der mittlere Flächenabtrag. Bei 170°C waren hingegen die Proben im o.g. Medium beständig gegen lokale Korrosion. Alle Proben korrodierten bei dieser Temperatur fast gleichmäßig (Schliffbild, Abb. 6). Dieser Effekt könnte nach den Untersuchungen von /7/ darauf zurückgeführt werden, daß bei hohen Temperaturen die Bildung von passivierenden Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>-Schichten verstärkt wird.

In Q-Lösung traten bei Feinkornbaustahl im Temperaturbereich  $35^{\circ}C - 90^{\circ}C$  vereinzelt Löcher auf, deren maximale Tiefe mit ca. 50 µm um den Faktor ca. 3 - 5 (je nach Temperatur) größer war als die entsprechenden Werte für den mittleren Flächenabtrag. Bei 170°C (Q-Lösung) korrodierte der Werkstoff etwas ungleichmäßig unter leichter Muldenbildung. Nach den metallographischen Schliffen zu urteilen, liegt jedoch die maximale Muldentiefe nicht wesentlich höher als der mittlere Flächenabtrag. In der MgCl<sub>2</sub>-reichen Lösung (170°C) war der Korrosionsangriff des Feinkornbaustahls muldenförmig und örtlich wesentlich konzentrierter als in der

Q-Lösung, was eine größere Muldentiefe (max. 150 µm) zur Folge hatte. Verglichen mit dem mittleren Flächenabtrag ist die maximale Muldentiefe des Baustahls in der MgCl<sub>2</sub>-reichen Lösung bei 170°C um ca. den Faktor 15 größer. Die in Q-Lösung bei 170°C untersuchten geschweißten Feinkornbaustahl-Proben korrodierten qualitativ ähnlich wie die ungeschweißten, d.h. leicht muldenförmig.

Die aus den metallographischen Untersuchungen und Oberflächenprofilen gewonnenen Ergebnisse zur Mulden-, Loch- und Spaltkorrosion an Weicheisen-Proben sind in Tab. 6 zusammengefaßt. Einige charakteristische Schliffbilder und Oberflächenprofile von Weicheisen-Proben zeigen die Abb. 10 – 14. Allgemein kann festgestellt werden, daß Weicheisen qualitativ ein ähnliches Korrosionsverhalten zum Feinkornbaustahl aufweist, wobei in den meisten Fällen der lokale Korrosionsangriff von Weicheisen etwas stärker war als derjenige von Feinkornbaustahl. Ein signifikanter Einfluß des Schweißens auf das Korrosionsverhalten von Weicheisen konnte innerhalb des Versuchszeitraums (75 Tage) wie beim Feinkornbaustahl nicht festgestellt werden.

Als Gesamtergebnis der metallographischen und Oberflächenuntersuchungen kann festgehalten werden, daß in den meisten Fällen die Baustahl- und Weicheisen-Proben ungleichmäßig unter Muldenbildung korrodierten. Die ermittelte maximale Muldentiefe lag oft wesentlich höher als die in den Abb. 3 und 4 angegebene mittlere Abtragsrate. Daraus folgt, daß unter vergleichbaren Bedingungen für die Auslegung der Wandstärke von HAW-Behältern aus Feinkornbaustahl nicht der mittlere Flächenabtrag, sondern die maximale Eindringtiefe tieferer Korrosionsbereiche (vgl. Tab. 5 und 6) zugrunde gelegt werden muß. Die aus den ermittelten maximalen Mulden-/Lochtiefen und der Versuchszeit errechneten Werte für die maximale Korrosionseindringrate von Feinkornbaustahl- und Eisenproben sind in Tab. 7 und 8 angegeben. Die Extrapolation der Werte auf ein Jahr erfolgte unter der Annahme konstanter Mulden-/Lochgeschwindigkeit. Die Gültigkeit der Extrapolation der Werte der Tab. 7 und 8 auf wesentlich längere Zeiträume, als sie hier betrachtet wurden (max. 148 Tage), bedarf der Überprüfung durch Untersuchungen zur Kinetik der Loch-/Muldenbildung.

Die in Q-Lösung bei 90°C und 170°C geprüften U-Proben aus Feinkornbaustahl waren nach einer Prüfzeit bis zu 175 Tagen beständig gegen Spannungsrißkorrosion (vgl. Tab. 9).

Abschließend kann zum Korrosionsverhalten des hier hauptsächlich interessierenden Feinkornbaustahls (Nr. 1.0566) in der relevanten Q-Lösung festgestellt werden, daß der Werkstoff leicht ungleichmäßig unter Bildung von vereinzelten Löchern oder Mulden korrodiert. Da jedoch HAW-Behälter aus Baustahl wegen der hohen Korrosionsrate dieses Werkstoffs ohnehin "dickwandig" ausgelegt werden müssen, sind die ermittelten maximalen Korrosionseindringraten (z.B. 165 µm/a bei 90°C bzw. 230 µm/a bei 170°C) akzeptabel. Spannungsrißkorrosion sowie merkliche Spaltkorrosion traten bisher bei Feinkornbaustahl nicht auf. Auch Lochfraß im Sinne eines Aktiv-Passiv-Elementes ist bei diesem Werkstoff nicht zu erwarten. Damit ist unter den untersuchten Bedingungen das Korrosionsverhalten des Feinkornbaustahls bei relativ hoher Abtragsrate im Falle des Angriffs von Q-Lösung kalkulierbar.

Aus den bisherigen Untersuchungsergebnissen in der Q-Lösung kann gefolgert werden, daß HAW-Behälter aus Feinkornbaustahl bei entsprechender Dimensionierung der Wandstärke über einen längeren Zeitraum eine Barrierenfunktion im Endlager übernehmen könnten. Ein wichtiger Vorteil eines "dickwandigen" HAW-Behälters aus Feinkornbaustahl ist die Tatsache, daß die aus den Abfällen ausgesandte Gamma-Strahlung fast vollständig im Behältermaterial selbst absorbiert wird und damit eine nennenswerte radiolytische Zersetzung des Korrosionsmediums (Salzlösung) vermieden wird. Bisherige Untersuchungen /8/ zum Einfluß der Gammastrahlung (10<sup>5</sup> rad/h, 90°C) auf das Korrosionsverhalten von Feinkornbaustahl haben nämlich eine starke Zunahme der mittleren Abtragsrate der bestrahlten Proben gegenüber den unbestrahlten gezeigt. Außerdem traten bei den bestrahlten Proben starke lochfraßartige Angriffe auf.

Endgültige Aussagen über die Standzeit von HAW-Behältern aus Feinkornbaustahl unter "Störfallbedingungen" können erst nach weitergehenden Untersuchungen gemacht werden. Hierzu gehört u.a. die Ermittlung des Einflusses der Zusammensetzung weiterer möglichen Salzlösungen sowie deren Verunreinigungen auf das Korrosionsverhalten des Werkstoffs. Ferner ist das Studium der Kinetik der Muldenbildung bei diesem Werkstoff notwendig.

#### 4. Literatur

- /1/ E. Smailos, W. Stichel, R. Köster "Korrosionsuntersuchungen und mechanische Prüfungen an metallischen Werkstoffen zur Auslegung von Behältern für verglaste hochradioaktive Abfälle als Barriere im Endlager" KfK 3230, Dezember 1981
- /2/ E. Smailos, B. Kienzler, R. Köster "HAW-Behälter als Barriere im Endlager" Proceedings of the International Seminar on Chemistry und Process Engineering for High Level Liquid Waste Solidification R. Odoy, E. Merz (ed.), Vol. II, p. 926-953, June 1981
- /3/ E. Smailos, W. Storch, H. Engelke "Korrosionsuntersuchungen an nichtmetallisch-anorganischen Werkstoffen für die Auslegung von Behältern zur Endlagerung hochradioaktiver Abfallprodukte" KfK 3438, Februar 1983
- /4/ ASTM-Designation G 30-72
   "Standard Recommended Practice for Making and Using U-Bend Stress
   Corrosion Test Specimens"
   Annual Book of ASTM Standards (1974), Part 10, p. 566
- /5/ ASTM G 1-72
   "Recommended Practice for Preparing, Cleaning and Evaluation
   Corrosion Test Specimens"
   Annual Book of ASTM Standards (1974), Part 10, p. 489
- /6/ Herbert H. Uhlig
   "Korrosion und Korrosionsschutz"
   Akademie-Verlag, Berlin, 1970, S. 84 ff.
- /7/ Donald W. Shannon
   "Corrosion of Iron-Base Alloys Versus Alternate Materials
   in Geothermal Brines"
   PNL-2456 (1977)
- /8/ E. Smailos unveröffentlichte Ergebnisse

Werkstoff	Fe	С	Si	Mn	Р	S	Al
			G	₩%	-		
Feinkorn- <sup>1)</sup> baustahl (Nr. 1.0566)	99 <b>,</b> 83	0,17	0,44	1,49	0,021	0,004	0,045
Weicheisen <sup>2)</sup>	99 <b>,</b> 945	0,015		0,01	0,015	0 <b>,</b> 015	-

### Tab. 1: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe

1) Hersteller: Stahlwerke Peine-Salzgitter AG

2) Hersteller: Armco Eisen GmbH, Köln

- = nicht vorhanden bzw. vernachlässigbar klein

Tab. 2	2:	Versuchsbedingungen	für	die	Korrosionsuntersuchungen
and the second second					

Werkstoff	Korrosionsmedium	Temperatur ( <sup>O</sup> C)	Druck
Feinkorn-	Q-Lösung 1)	35, 55, 90, 170	Bei 170 <sup>0</sup> C Gleich- gewichtsdruck;
baustahl	destilliertes H <sub>2</sub> 0	35, 55, 90, 170	sonst Luttdruck = 1 bar
	MgCl <sub>2</sub> -reiche Lösung <sup>2)</sup>	170	Luftdruck = 1 bar
	Q-Lösung <sup>1)</sup>	35 <b>,</b> 1 <b>7</b> 0	Bei 170 <sup>0</sup> C Gleich-
Weicheisen	destilliertes H <sub>2</sub> 0	35, 170	gewichtsdruck, bei 35 <sup>0</sup> C Luftdruck = 1 bar
	MgCl <sub>2</sub> -reiche Lösung <sup>2)</sup>	170	Luftdruck = 1 bar

- 1) Zusammensetzung bei 55<sup>o</sup>C (Gew.-%): MgCl<sub>2</sub>: 26,8 %; KCl: 4,7 %; MgSO<sub>4</sub>: 1,4 %; NaCl: 1,4 %; H<sub>2</sub>O: 65,7 % Bodenkörper: 1,7 g NaCl pro 100 g Lösung.
- 2) Zusammensetzung bei 170<sup>O</sup>C (Gew.-%): MgCl: 45 %; KCl: 3,8 %; MgSO<sub>4</sub>: 3,4 %; NaCl: 1,1 %; H<sub>2</sub>O: 47,1 % Bodenkörper: alle Salze

Tab. 3: Massenverlustraten von ebenen Feinkornbaustahl-Proben im Anlieferungszustand bei verschiedenen Temperaturen und Prüfzeiten in den untersuchten Korrosionsmedien

T			
Korrosionsmedium	Versuchstemperatur (°C)	Versuchsdauer (d)	Massenverlustrate (g·m <sup>-2</sup> ·a <sup>-1</sup> )
in the second	35	75	203 3
an a	35	148	195 A
			15574
	55	75	194,1
0-Tögima	55	148	198,1
	90	75	539,1
	90	148	432,2
	170	75	2135.2
	170	148	1798,3
MgCl <sub>2</sub> -reiche	170	75	198 <b>,</b> 3
Lösung	170	148	207,1
	35	75	577,1
	35	148	481,8
and the second	55	75	465,4
destilliertes H <sub>2</sub> 0	55	148	515,7
	90	75	278,9
	90	148	365,0
	170	75	242-2
	170	148	188,6
			-

Tab. 4: Massenverlustraten von ebenen Weicheisen-Proben im Anlieferungszustand bei verschiedenen Temperaturen und Prüfzeiten in den untersuchten Korrosionsmedien

Korrosionsmedium	Versuchstemperatur	Versuchsdauer	Massenverlustrate	
	(°C)	(d)	(g·m <sup>-2</sup> ·a <sup>-1</sup> )	
Q-Lösung	35	75	135,1	
	35	148	117,3	
	170	75	975,6	
	170	148	1016,9	
MgCl <sub>2</sub> -reiche	170	. 75	310,3	
Lösung	170	148	192,7	
destilliertes H <sub>2</sub> 0	35	75	335,7	
	35	148	396,4	
	170	75	126,4	
	170	148	154,9	

Tab. 5: Mulden-, Loch- und Spaltkorrosion an ebenen Proben von Feinkornbaustahl nach der letzten Probenahme

Korrosions- medium	Zustand	Temperatur (°C)	maximale Versuchsdauer (d)	Mulden- korrosion	Loch- korrosion	Spalt- korrosion
	A	35	148	-	<sub>X</sub> 1)	-
	A	55	148	-	<sub>X</sub> 1)	-
Q-Lösung `	A	90	148	-	X1)	-
e e e e e e e e e e e e e e e e e e e	A	170	148	x <sup>1)</sup>	<b>—</b>	-
an a	S	170	75	X <sup>2</sup> )	. <u> </u>	_
MgCl <sub>2</sub> -reiche Lösung	А	170	148	<sub>X</sub> 2)	-	
1977 - J. C.	A	35	148	-	x <sup>1</sup> )	_
dest. H <sub>2</sub> 0	A	55	148	<sub>X</sub> 3)	<b>—</b>	
-	A	90	148	<sub>X</sub> 4)	_	-
	A	170	148		_ ·	- -

A = Anlieferungszustand; S = geschweißte Proben; X = Korrosionsangriff; - = keine Korrosion

1) maximale Korrosionstiefe: 50  $\mu$ m - 70  $\mu$ m; 2) maximale Korrosionstiefe: 150  $\mu$ m

3) maximale orrosionstiefe: 120  $\mu$ m; 4) maximale Korrosionstiefe: 180  $\mu$ m

- 61

## Tab. 6: Ergebnisse der Prüfung auf Mulden-, Loch- und Spaltkorrosion an ebenen Proben von Weicheisen nach der letzten Probenahme

Korrosions- medium	Zustand	Temperatur ( <sup>o</sup> C)	maximale Versuchsdauer (d)	Mulden- korrosion	Loch- korrosion	Spalt- korrosion
Q-Lösung	A A S	35 170 170	148 148 75	- <sub>X</sub> 1) <sub>X</sub> 2)		-
MgCl2-reiche Lösung	A	170	148	<sub>X</sub> 2)	_	-
destilliertes <sup>H</sup> 2 <sup>O</sup> ,	A A	35 170	148 148	<sub>X</sub> 3) -	-	-

A = Anlieferungszustand; S = geschweißte Proben; X = Korrosionsangriff; - = keine Korrosion

1) maximale Korrosionstiefe: 170  $\mu$ m; 2) maximale Korrosionstiefe: 360  $\mu$ m;

3) maximale Korrosionstiefe: 150 µm;

Tab. 7 Maximale Korrosionseindringtiefe von ebenen Feinkornbaustahl-Proben im Anlieferungszustand nach der letzten Probenahme (148 Tage)

Korrosionsmedium Versuchstemperatur ( <sup>O</sup> C)		Maximale 1) Eindringrate 1) (µm/a)
	35	145
0-T ögung	55	150
Q-LOSUIG	90	165
	170	*
MgCl <sub>2</sub> -reiche Lösung	170	380
	35	150
dest. H <sub>2</sub> 0	55	320
	90	465
	170	**

- 1) infolge Loch- bzw. Muldenkorrosion
- \*) geringfügige Muldenkorrosion, max. Muldentiefe etwa gleich der mittleren Flächenabtragsrate (230 µm/a)
- \*\*)gleichmäßiger Flächenabtrag
  (mittlere Abtragsrate: 25 µm/a)

Tab. 8 Maximale Korrosionseindringrate von ebenen Weicheisen-Proben im Anlieferungszustand nach der letzten Probenahme (148 Tage)

Korrosionsmedium	Versuchstemperatur ( <sup>O</sup> C)	Maximale 1) Eindringrate (um/a)
Q-Lösung	35 170	<b>*</b> 450
MgCl <sub>2</sub> -reiche Lösung	170	910
dest. H20	35 170	390 **

- 1) infolge Loch- bzw. Muldenkorrosion
- \*) gleichmäßiger Flächenabtrag
   (mittlere Abtragsrate: 15 µm/a)
- \*\*)gleichmäßiger Flächenabtrag (mittlere Abtragsrate: 20 µm/a)

Tab. 9:	Spannungsrißkorrosion (	(SpRK)	an geschweißten	U-Proben	von	Feinkorn-
	baustahl nach der letzt	en Pro	benahme			

Korrosion: medium	5-	Temperatur ( <sup>o</sup> C)	maximale Versuchsdauer (d)	Spannungsriß- korrosion
Q-Lösung		90	104	keine
		170	175	keine



Abb. 1 Prüfgefäße (Glasgefäß, Druckbehälter) für die Korrosionsuntersuchungen in der Q-Lösung und in destilliertem H<sub>2</sub>O



Abb. 2 Versuchsanordnung für die Korrosionsuntersuchungen in der MgCl<sub>2</sub>-reichen Lösung (45 Gew.-% MgCl<sub>2</sub>) bei 170°C



Abb. 3 Temperaturabhängigkeit der Abtragsrate von Feinkornbaustahl für zwei Versuchszeiten in verschiedenen Korrosionsmedien



Abb. 4 Abtragsraten von Weicheisen in verschiedenen Korrosionsmedien bei zwei Prüftemperaturen und Versuchszeiten



 $2 \, \text{mm}$ 50 Jum

C)

tiefe: 180 µm

V = 200:1



Abb. 5 Übersichtsaufnahme (a), Oberflächenprofil (b) und Querschliff (c) von Feinkornbaustahl nach 148 Tagen in destilliertem H<sub>2</sub>O bei 90°C Befund: muldenartige Korrosionsangriffe



a)

V = 2,5:1



C)

V = 200:1





V = 2,5:1

a)

ntiefe:

Abb. 7 Übersichtsaufnahme (a), Oberflächenprofil (b) und Querschliff (c) von Feinkornbaustahl nach 148 Tagen in <u>Q-Lösung bei 90<sup>o</sup>C</u> Befund: geringfügige lochfraßartige Angriffe

b)

C)

Max. Lochtiefe: 50 µm

V = 200:1



- 30 -



Max. Muldentiefe 50 µm

V = 200:1

C)

Abb. 8 Übersichtsaufnahme (a), Oberflächenprofil (b) und Querschliff (c) von Feinkornbaustahl nach 148 Tagen in <u>Q-Lösung bei 170<sup>o</sup>C</u> und Gleichgewichtsdruck Befund: geringfügige muldenförmige Angriffe



C)

Max. Korrosionstiefe: 150 µm

V = 100:1



Abb. 9 Übersichtsaufnahme (a), Oberflächenprofil (b) und Querschliff (c) von Feinkornbaustahl nach 148 Tagen in <u>MgCl<sub>2</sub>-reichen Lösung</u> bei <u>170°C</u> und 1 bar Befund: muldenförmige Korrosionsangriffe

b)

a)

V = 2,5:1



- 32 -

V = 2,5:1

a)



c)

tiefe: 150 µm

V = 200:1



Abb. 10 Übersichtsaufnahme (a), Oberflächenprofil (b) und Querschliff (c) von Weicheisen nach 148 Tagen in destilliertem  $H_2O$  bei  $35^{O}C$ Befund: muldenförmige Korrosionsangriffe



$$V = 2,5:1$$

a)



C)

V = 200:1



Abb. 11 Übersichtsaufnahme (a), Oberflächenprofil (b) und Querschliff (c) von Weicheisen nach 148 Tagen in destilliertem H<sub>2</sub>O bei 170<sup>o</sup>C und Gleichgewichtsdruck Befund: leicht ungleichmäßiger Flächenabtrag





Abb. 12 Übersichtsaufnahme (a), Oberflächenprofil (b) und Querschliff (c) von Weicheisen nach 148 Tagen in <u>Q-Lösung</u> bei <u>35°C</u> Befund: gleichmäßiger Flächenabtrag





c)

a)

V = 2,5:1

Max. Korrosionstiefe: 170 µm

$$V = 200:1$$



Abb. 13 Übersichtsaufnahme (a), Oberflächenprofil (b) und Querschliff (c) von Weicheisen nach 148 Tagen in <u>Q-Lösung</u> bei <u>170<sup>O</sup>C</u> und Gleichgewichtsdruck Befund: muldenartige Korrosionsangriffe



Abb. 14 Übersichtsaufnahme (a), Oberflächenprofil (b) und Querschliff (c) von Weicheisen nach 148 Tagen in MgCl<sub>2</sub>-reichen Lösung bei 170<sup>O</sup>C und 1 bar Befund: muldenartige Korrosionsangriffe