

KfK 4552
März 1989

**Korrosionsuntersuchungen an
der Werkstoffkombination des
POLLUX-Behälters zur Direkten
Endlagerung abgebrannter
Brennelemente in
Steinsalzformationen**

E. Smailos, B. Fiehn
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

KfK 4552

Korrosionsuntersuchungen an der Werkstoffkombination
des POLLUX-Behälters zur Direkten Endlagerung
abgebrannter Brennelemente in Steinsalzformationen

E. Smailos, B. Fiehn

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|--|-------|
| Zusammenfassung | I |
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Untersuchte Werkstoffe und Probenform | 2 |
| 3. Prüfbedingungen | 3 |
| 4. Versuchsdurchführung | 4 |
| 5. Nachuntersuchungsmethoden | 5 |
| 6. Ergebnisse an auftragsgeschweißtem Hastelloy C4 | 5 |
| 7. Ergebnisse an Sphäroguß | 7 |
| 8. Schlußfolgerungen | 9 |
| 9. Literatur | 10 |

Zusammenfassung

Bei dem Konzept der Endlagerung von abgebrannten Brennelementen in einer Steinsalzformation wird der Verpackung ein hoher Stellenwert beigemessen. Diese soll über einen Zeitraum von 500 Jahren (Arbeitshypothese) den sicheren Einschluß der Abfälle gegen den Gebirgsdruck und den Angriff korrosiver Salzlösungen bei hypothetischen Störfällen im Endlager gewährleisten. Das unter diesen Gesichtspunkten von der DWK entwickelte POLLUX-Behältersystem sieht vor, daß der Endlagerbehälter (Stahl 15 MnNi 6.3) mechanisch stabil ausgelegt wird und mit einem Korrosionsschutz aus Hastelloy C4 versehen wird. Dieser wird durch Auftragsschweißen auf den Grundkörper des Endlagerbehälters aufgebracht werden. Die Abschirmung gegen die Gamma- und Neutronenstrahlung wird von einem umhüllenden Sphärogußbehälter (GGG 40.3) bzw. von einer Einlage aus Polyäthylen (Trägermaterial aus AlMgSi 0,5) übernommen.

Die Auswahl von Hastelloy C4 als Korrosionsschutz für den Endlagerbehälter erfolgte ursprünglich auf der Basis der Ergebnisse umfangreicher Untersuchungen am warmgewalzten Material. In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob durch das Auftragsschweißen und die simultane Korrosion der verschiedenartigen POLLUX-Werkstoffe das Korrosionsverhalten von Hastelloy C4 beeinflusst wird. Dazu wurden Proben aus zwei typischen Auftragsschweißungen mittels Langzeit-Immersionversuchen (maximal 18 Monate) in drei endlagerrelevanten Salzlösungen (zwei $MgCl_2$ -reiche Lösungen und eine NaCl-reiche Lösung) bei $150^{\circ}C$ untersucht. Neben Hastelloy C4 wurde auch das Korrosionsverhalten von Sphäroguß in den Salzlösungen untersucht.

In der NaCl-reichen Salzlösung erwies sich das auftragsgeschweißte Hastelloy C4 - wie das früher untersuchte warmgewalzte Material - als sehr korrosionsbeständig (geringe Abtragsrate von $< 1 \mu m/a$, keine Lochkorrosion). In den zwei $MgCl_2$ -reichen Salzlösungen hingegen traten nach langen Versuchszeiten (> 8 Monate) bei allen Schweißproben tiefe lochfraß-/muldenartige Korrosionsangriffe bis zu $600 \mu m/a$ auf. Damit ist bei Angriff von größeren Mengen an hochkonzentrierten $MgCl_2$ -Lösungen kein Langzeit-Korrosionsschutz von dem hier untersuchten auf-

tragsgeschweißten Material zu erwarten. Möglicherweise könnte durch Optimierung der Schweißparameter eine Verbesserung der Korrosionsresistenz von Hastelloy C4 erzielt werden. Andernfalls könnten Behältervarianten auf der Basis von unlegierten Stählen eingesetzt werden.

Das Korrosionsverhalten von Sphäroguß wurde durch die simultane Korrosion aller POLLUX-Werkstoffe nicht signifikant beeinflusst. Der Korrosionsangriff in den Salzlösungen war - wie auch in Abwesenheit der POLLUX-Werkstoffe - muldenförmig und die Korrosionsraten mit ca. 65 $\mu\text{m/a}$ in der NaCl-reichen Lösung bzw. 200-210 $\mu\text{m/a}$ in den MgCl_2 -reichen Lösungen unterschieden sich nicht wesentlich von den Werten des individuellen Werkstoffs.

Corrosion Studies on the Material Combination Used for the
POLLUX Cask for Direct Disposal of Spent Fuel Elements
in Rock Salt Formations

Summary

A high rank is attributed to the packaging under the concept of direct disposal of spent fuel elements in a rock salt formation. The packaging has to ensure over a period of 500 years (working hypothesis) the safe containment of the wastes against the mechanical load of the rock pressure and the attack of corrosive salt brines in hypothetical accident scenarios in a repository. The POLLUX container system developed by DWK under these aspects provides a mechanically stable disposal container (steel 15 MnNi 6.3) with a corrosion protection layer of Hastelloy C4 applied by surface welding onto the body of the disposal container. Shielding against the gamma and neutron radiation is ensured by a surrounding nodular cast iron container and a polyethylene filler on a AlMgSi 0,5 carrier material.

Hastelloy C4 as a corrosion protection for the disposal container was initially selected on the basis of the results of comprehensive investigations of hot-rolled material. In the framework of activities reported here it was examined whether the corrosion behavior of Hastelloy C4 is influenced by surface welding and the simultaneous corrosion of the different POLLUX materials. For this purpose, specimens from two typical surface welds were examined in long-term immersion tests (18 months at the maximum) in three disposal relevant salt brines (two $MgCl_2$ -rich brines and one NaCl-rich brine) at $150^{\circ}C$. Besides Hastelloy C4, also the corrosion behavior of nodular cast iron in salt brines was studied.

In the NaCl-rich brine the surface welded Hastelloy C4 - similar to the previously investigated hot-rolled material - proved to be highly resistant to corrosion (low general corrosion rate of $< 1 \mu m/a$, no local corrosion). By contrast, in the two $MgCl_2$ -rich brines heavy

pitting corrosion appeared after long periods of testing (> 8 months) in all specimens, with corrosion attacks of up to 600 $\mu\text{m}/\text{a}$. This means that long-term corrosion protection can not be anticipated for the surface welded material investigated here if exposed to rather large volumes of highly concentrated MgCl_2 brines. Optimization of the welding parameters might improve the resistance to corrosion of Hastelloy C4. Otherwise container variants on the basis of unalloyed steels could be used.

The corrosion behavior of nodular cast iron was not significantly influenced by the simultaneous corrosion of all-POLLUX materials. The corrosion attack was non-uniform and the corrosion rates of about 65 $\mu\text{m}/\text{a}$ in the NaCl-rich brine and of 200-210 $\mu\text{m}/\text{a}$ in the MgCl_2 -rich brines differed but insignificantly from the values measured in the absence of the POLLUX materials.

1. Einleitung

In Ergänzung zum Entsorgungskonzept mit Wiederaufarbeitung wird in der Bundesrepublik Deutschland die Direkte Endlagerung abgebrannter LWR-Brennelemente bis zur Anwendungsreife entwickelt. Das Referenzkonzept der Direkten Endlagerung /1/ basiert darauf, die Brennelemente in dickwandigen, selbstabschirmenden Behältern zu verpacken und diese nach einer oberirdischen Zwischenlagerung in den Strecken eines Endlagers im Steinsalz endzulagern. Unmittelbar danach werden die Strecken mit Salzgrus versetzt. Die Maximaltemperatur im Steinsalz an der Kontaktfläche zum Behälter soll $\leq 200^{\circ}\text{C}$ betragen.

Bei diesem Endlagerkonzept wird der Verpackung ein hoher Stellenwert beigemessen. Diese soll über einen Zeitraum von 500 Jahren (Arbeitshypothese) ihre Integrität gegen den Gebirgsdruck (30 MPa) und den hypothetischen Angriff korrosiver Salzlösungen beibehalten. Unter diesen Aspekten wurde von der Deutschen Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (DWK) das POLLUX-Behältersystem /2, 3/ entwickelt. Dieses besteht aus dem innenliegenden verschweißten Endlagerbehälter aus Stahl 15 MnNi 6.3 (mechanisch tragendes Teil) mit einem Korrosionsschutz aus Hastelloy C4 und einem verschraubten umhüllenden Gammaabschirmbehälter aus Sphäroguß GGG 40.3. Letzterer enthält zur Neutronenabschirmung eine Einlage aus Polyäthylen, die durch Strukturringe aus AlMgSi 0,5 getragen wird. Der Korrosionsschutz aus Hastelloy C4 (3-4 mm dünne Schicht) wird durch eine mehrlagige Auftragsschweißung auf den Grundkörper des Endlagerbehälters aufgebracht.

Die Auswahl von Hastelloy C4 als Korrosionsschutz für den POLLUX-Behälter erfolgte ursprünglich auf der Basis der Ergebnisse umfangreicher Untersuchungen am warmgewalzten Material und einigen wenigen Experimenten an auftragsgeschweißten Proben /4/. Diese ergaben für das warmgewalzte Material eine hohe Korrosionsresistenz in Salzlösungen. Im Falle des auftragsgeschweißten Hastelloy C4 war eine endgültige Beurteilung seiner Korrosionsbeständigkeit wegen der geringen Anzahl der untersuchten Proben und der kurzen Prüfzeiten (maximal ca. 3 Monate) nicht möglich. Aus diesem Grunde werden von der KfK und der DWK weitergehende Langzeit-Korrosionsuntersuchungen an typischen Hastelloy C4-Auftragsschweißungen durchgeführt.

Ziel der KfK-Untersuchungen ist es, festzustellen, ob durch die Gefügeänderung beim Auftragsschweißen und die Bildung von Korrosionsprodukten bei der simultanen Korrosion der verschiedenartigen POLLUX-Werkstoffe das Korrosionsverhalten von Hastelloy C4 beeinflusst wird. Zu diesem Zweck wurde in der vorliegenden Arbeit mittels Langzeit-Immersionsversuchen in drei endlagerrelevanten Salzlösungen das Korrosionsverhalten von Schweißgutproben aus zwei typischen Auftragschweißungen in der POLLUX-Werkstoffkombination untersucht. Um zusätzlich Informationen auch über das Korrosionsverhalten des umhüllenden Gamma-Abschirmbehälters zu erhalten, wurde neben Hastelloy C4 mit geringerer Bearbeitungstiefe auch der Sphäroguß GGG 40.3 untersucht.

2. Untersuchte Werkstoffe und Probenform

Für die Korrosionsuntersuchungen an Hastelloy C4 wurde Schweißgutmaterial aus zwei verschiedenen Auftragsschweißungen (A, B) auf Stahl 15 MnNi 6.3 verwendet. Dadurch sollte ein eventueller Einfluß der Herstellungsparameter auf das Korrosionsverhalten des Werkstoffs bestimmt werden. Die Auftragsschweißungen wurden von der Fa. Pfaudler, Schwetzingen, ausgeführt. Die Auftragsschweißung A erfolgte auf eine nicht vorerwärmte Stahlplatte, während die Auftragsschweißung B auf eine auf 120°C vorerwärmte Stahlplatte durchgeführt wurde. Durch Röntgenfluoreszenzanalyse (Fa. Bayer AG) und Eisenanalyse war sichergestellt worden, daß im Schweißgut die für Hastelloy C4 spezifizierte Zusammensetzung erreicht worden war. Die Zusammensetzung der Oberfläche des Schweißgutes ist in Tabelle 1 angegeben. In diese Tabelle ist auch die Zusammensetzung der Materialien Sphäroguß GGG 40.3 und AlMgSi 0,5 aufgeführt, die zur Untersuchung der Korrosion von Hastelloy C4 in der POLLUX-typischen Werkstoffkombination in die Salzlösungen zugegeben wurden.

Für die Untersuchung der Empfindlichkeit von Hastelloy C4 gegenüber Flächen- und Lochkorrosion wurden ebene Proben verwendet. Die Proben aus der Auftragsschweißung A (kalte Stahlplatte) hatten die Abmessungen 20 mm x 20 mm x 3 mm und ihre Oberfläche wurde im original sand-

gestrahlten Zustand belassen. Die Proben aus der Auftragsschweißung B (vorerwärmte Platte) mit den Abmessungen 40 mm x 20 mm x 3 mm wurden allseitig geschliffen, um auch geringe lokale Korrosionsangriffe feststellen zu können. Zur Prüfung auf Spaltkorrosion wurden entsprechend dem Aufbau des POLLUX-Behälters Proben aus Hochdruckpolyäthylen (Hostalen GUR 412) und der Aluminiumlegierung AlMgSi 0,5 sandwichartig mit den Hastelloy C4-Proben in Kontakt gebracht und mit PTFE-Schrauben fest verbunden. Diese Proben wurden zusätzlich auch zur Bewertung der Anfälligkeit des Hastelloy C4 gegenüber Lochkorrosion herangezogen.

Für die Korrosionsuntersuchungen am Sphäroguß wurden ebene Proben der Abmessungen 25 mm x 25 mm x 4 mm verwendet, deren Oberfläche durch Fräsen von der anhaftenden Gußhaut befreit war. Um festzustellen, ob durch die simultane Korrosion der POLLUX-Werkstoffe das Korrosionsverhalten von Sphäroguß beeinflußt wird, wurden an diesem Werkstoff zum Vergleich auch Untersuchungen ohne die POLLUX-Werkstoffe durchgeführt.

3. Prüfbedingungen

Die gewählten Korrosionsbedingungen basieren auf dem hypothetischen, jedoch nicht völlig auszuschließenden Zutritt von größeren Mengen an Salzlösungen in den Endlagerbereich. Dabei wurde angenommen, daß die Lösungen durch den per Definition undichten verschraubten Deckel des Abschirmbehälters in den Raum zwischen Strahlenschutzmantel und Endlagerbehälter eindringen und damit eine simultane Korrosion der POLLUX-Werkstoffe stattfindet.

Als Korrosionsmedien für die Experimente wurden zwei $MgCl_2$ -reiche Salzlösungen (Lösungen 1 und 2) und eine NaCl-reiche Salzlösung (Lösung 3) verwendet, die in den bisherigen Erkundungsuntersuchungen des Salzstocks Gorleben angetroffen wurden. Die Zusammensetzung der Salzlösungen bei 25°C bzw. 55°C und ihre gemessenen pH-Werte sind in Tabelle 2 angegeben. Die Lösungen 1 (Q-Lösung) und 2 haben einen $MgCl_2$ -Gehalt von 26,8 Gew.% bzw. 33 Gew.%,

während die Lösung 3 einen NaCl-Gehalt von 25,9 Gew.% aufweist. Die Herstellung der Lösungen erfolgte durch Auflösen der entsprechenden Salze in deionisiertem Wasser. Zur Simulation der Nachsättigung der Salzlösungen bei der höheren Endlagertemperatur ($\leq 200^{\circ}\text{C}$) wurden in die MgCl_2 -reichen Lösungen (Lösungen 1 und 2) jeweils 3,3 g NaCl pro 100 g Lösung und in die NaCl-reiche Lösung (Lösung 3) 7 g NaCl und 1 g $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pro 100 g Lösung hinzugegeben.

Die Versuchstemperatur betrug 150°C und das Verhältnis Probenoberfläche/Lösungsvolumen (S/V) wurde jeweils mit 100 m^{-1} ($1 \text{ cm}^2/1 \text{ ml}$ Lösung) gewählt. Die Prüfzeiten waren 4, 8, 12 und 18 Monate. Auf Untersuchungen bei höherer Temperatur wurde verzichtet, da bereits in früheren Experimenten /3, 5/ bei 175°C und 200°C lokale Korrosionsangriffe am Hastelloy C4 festgestellt wurden.

4. Versuchsdurchführung

Zur Vermeidung eines Verdampfens der Salzlösungen bei der Prüftemperatur von 150°C wurden die Korrosionsexperimente in Druckgefäßen aus Edelstahl bei Gleichgewichtsdruck (0,3 MPa) durchgeführt. Da die aggressiven Lösungen zu einer Zerstörung der Stahlbehälter führen würden, wurden korrosionsresistente Einsatzbehälter aus PTFE (Polytetrafluoräthylen) mit einem Volumen von 250 ml verwendet. Eine Abspaltung von Gasen, wie HF und dessen Verbindungen aus dem PTFE und damit eine Beeinflussung des Korrosionsprozesses tritt bei der relativ niedrigen Versuchstemperatur nicht auf.

Zur Untersuchung der simultanen Korrosion der POLLUX-Werkstoffkombination enthielt jeder Einsatzbehälter neben 180 ml aus der jeweiligen Salzlösung Proben aus allen in Frage kommenden Materialien. Die Proben wurden so eingesetzt, daß sie vom Korrosionsmedium umspült waren. 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. Nach dem Verschließen wurden die Druckgefäße in Wärmeschränken bei 150°C ausgelagert.

5. Nachuntersuchungsmethoden

Nach Erreichen der jeweils festgelegten Versuchsdauer wurden die Proben aus den Korrosionsmedien entnommen und zur Nachuntersuchung auf Korrosionsangriffe von den anhaftenden Salzen und Korrosionsprodukten befreit. Dies geschah durch Reinigen in destilliertem Wasser ($T=60^{\circ}\text{C}$) und Beizen in 37%igem HCl gemäß den ASTM-Richtlinien /6/. Anschließend wurden die Proben zur restlosen Entfernung der Säure in destilliertem Wasser und in Alkohol im Ultraschallbad gereinigt und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die so gereinigten Werkstoffproben wurden auf Flächen-, Loch- und Spaltkorrosion untersucht. Die Flächenkorrosion (integrale Abtragsrate) wurde aus den gravimetrisch ermittelten integralen Massenverlusten bei der entsprechenden Beanspruchungsdauer in den Korrosionsmedien und aus der Werkstoffdichte berechnet. Die Tiefe auftretender lokaler Korrosionsangriffe wurde mit Hilfe eines elektronischen Tiefenmeßgeräts sowie anhand von Oberflächenprofilen und metallographischen Querschliffen bestimmt.

6. Ergebnisse an auftragsgeschweißtem Hastelloy C4

Der zeitliche Verlauf der Flächenkorrosion der Proben aus den zwei Hastelloy C4-Auftragsschweißungen bei 150°C in den drei Salzlösungen ist in Abbildung 1 als lineare Abtragsraten angegeben. Alle Werte sind Mittelwerte aus 3-5 Parallelproben. Die als Balken angegebenen Bereiche für die Abtragsraten zeigen die Standardabweichung der Meßwerte.

Aus der Abbildung 1 ist zu erkennen, daß die Proben aus den zwei Auftragsschweißungen untereinander in allen Salzlösungen keine signifikanten Unterschiede in der Größe oder im Zeitverhalten ihrer Abtragsraten aufweisen. In der NaCl-reichen Salzlösung blieben die Abtragsraten von Hastelloy C4 während der gesamten Versuchsdauer praktisch konstant und waren nach der maximalen Versuchszeit von 18 Monaten mit $< 0,1 \mu\text{m/a}$ gering. In den beiden MgCl_2 -reichen Salzlösungen waren die

Abtragsraten - wie erwartet - höher als in der NaCl-reichen Salzlösung, jedoch waren die Mittelwerte bis zu 12 Monaten in Q-Lösung bzw. 8 Monaten in der $MgCl_2$ -reicheren Salzlösung mit $1,5 \mu\text{m/a}$ - $2 \mu\text{m/a}$ noch relativ klein. Nach längeren Auslagerungszeiten in diesen Salzlösungen nahmen die Abtragsraten der Proben deutlich zu. Dabei stellten sich nach 18 Monaten in diesen Medien bei den Proben beider Auftrags-schweißungen etwa gleiche mittlere Abtragsraten von etwa $4 \mu\text{m/a}$ - $5 \mu\text{m/a}$ ein.

Die Oberflächenprofile und die metallographischen Untersuchungen zeigten in Übereinstimmung mit den gravimetrischen Untersuchungen, daß die Proben aus den zwei Hastelloy C4-Auftragsschweißungen untereinander in allen Salzlösungen ein sehr ähnliches Korrosionsverhalten aufweisen. In der NaCl-reichen Salzlösung korrodierten die Proben auch nach der maximalen Auslagerungszeit von 18 Monaten völlig gleichmäßig. Auch in den beiden $MgCl_2$ -reichen Salzlösungen war bis zu 8 Monaten eine gleichmäßige Korrosion festzustellen. Nach längeren Auslagerungszeiten in diesen Lösungen traten jedoch bei allen Proben tiefe lochfraß-/muldenartige Korrosionsangriffe bis zu $600 \mu\text{m/a}$ auf.

Die Untersuchungsergebnisse zur Loch-/Muldenkorrosion der Proben in den Salzlösungen nach den beiden letzten Probenentnahmen (12 und 18 Monate) sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Verglichen mit den hohen Eindringraten der Lokalkorrosion sind die gravimetrisch ermittelten mittleren Abtragsraten vernachlässigbar klein. Die Schliffbilder in den Abbildungen 2 und 3 zeigen am Beispiel der 18-Monats-Proben den Korrosionsangriff des auftragsgeschweißten Hastelloy C4 nach langen Prüfzeiten in den verschiedenen Salzlösungen bei 150°C .

Die mikroskopische Auswertung der Kontaktfläche von Hastelloy C4 mit Polyäthylen bzw. AlMgSi 0,5 ergab nach 4 Monaten Auslagerung in den drei Salzlösungen keine Anzeichen für eine Spaltkorrosion. Eine Aussage über die Spaltkorrosionsbeständigkeit von auftragsgeschweißtem Hastelloy C4 gegenüber Polyäthylen nach längeren Auslagerungszeiten ist nicht ohne weiteres möglich, da die Aluminiumlegierung durch Korrosion völlig zerstört wurde und damit kein inniger Kontakt zwischen Hastelloy C4 und Polyäthylen mehr bestand.

Vergleicht man die Ergebnisse an auftragsgeschweißten Proben mit denen früherer Untersuchungen /4, 5/ an warmgewalztem Material, so ist festzustellen, daß das inhomogene, dendritisch erstarrte Schweißgefüge die Korrosionsresistenz von Hastelloy C4 in $MgCl_2$ -reichen Salzlösungen stark vermindert.

Das Korrosionsverhalten von auftragsgeschweißtem Hastelloy C4 in $MgCl_2$ -reichen Salzlösungen könnte möglicherweise durch Optimierung der Schweißparameter verbessert werden. Anderenfalls müßte das Verpackungskonzept überarbeitet werden. So wäre z. B. zu untersuchen, ob ein verschweißtes, selbstabschirmendes Overpack aus Baustahl, wie es ohnehin zur Gamma-Abschirmung von MOX- und Hochabbrand-Brennelementen statt des üblichen Gußbehälters verwendet werden muß, zusätzlich einen Korrosionsschutz übernehmen kann. In diesem Falle könnte auf das Hastelloy C4 verzichtet werden. Eine Behältervariante auf der Basis eines unlegierten Stahls ist in /7/ beschrieben. Bisherige Korrosionsuntersuchungen /5/ zur Ermittlung geeigneter Werkstoffe für eine langzeitbeständige HAW-Verpackung lassen für unlegierte Stähle eine ausreichende Resistenz in Salzlösungen gegenüber Lokalkorrosion und technisch akzeptable Korrosionszuschläge erwarten. Inwieweit diese Ergebnisse auf den von der DWK als Abschirmmaterial vorgesehenen niedriglegierten Stahl FStE 460 übertragbar sind, bedarf einer detaillierten Untersuchung.

7. Ergebnisse an Sphäroguß

Das Zeitverhalten der Abtragsraten von Sphäroguß GGG 40.3 in den Salzlösungen bei $150^{\circ}C$ mit und ohne simultane Korrosion der POLLUX-Werkstoffe ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Werte sind Mittelwerte aus 2 Parallelproben. In Abwesenheit der POLLUX-Werkstoffe war nur in der $MgCl_2$ -reichsten Salzlösung (Lösung 2) eine Korrelation zwischen den Abtragsraten von Sphäroguß und der Auslagerungszeit festzustellen. In diesem Medium nahm die anfängliche Abtragsrate von ca. $390 \mu m/a$ zunächst ab und stieg dann mit zunehmender Auslagerungszeit kontinuierlich auf ca. $290 \mu m/a$ an. In der Q-Lösung (Lösung 1) und in der NaCl-reichen Lösung (Lösung 3) war das Zeitverhalten der Abtrags-

raten sehr unregelmäßig und die Werte lassen keine eindeutige Zu- oder Abnahme mit steigender Versuchszeit erkennen. Trotz dieses unregelmäßigen Zeitverhaltens der Werte ist aus Abbildung 4 deutlich zu erkennen, daß die maximale Abtragsrate in Q-Lösung mit ca. 360 $\mu\text{m/a}$ in etwa dem Wert in der MgCl_2 -reichsten Lösung entspricht. Darüber hinaus kann festgestellt werden, daß die maximale Abtragsrate von Sphäroguß in der NaCl -reichen Lösung mit etwa 100 $\mu\text{m/a}$ um den Faktor 3,5-4 niedriger ist als in den MgCl_2 -reichen Salzlösungen.

Bei der simultanen Korrosion aller POLLUX-Werkstoffe blieb die mittlere Abtragsrate von Sphäroguß in der NaCl -reichen Salzlösung mit ca. 65 $\mu\text{m/a}$ während der gesamten Auslagerungszeit ziemlich konstant. Auch in den beiden MgCl_2 -reichen Salzlösungen scheinen die Abtragsraten von Sphäroguß nach 8 bzw. 12 Monaten einen konstanten Wert zu erreichen. In diesen Medien waren die Mittelwerte nach der maximalen Versuchszeit von 18 Monaten mit ca. 200-210 $\mu\text{m/a}$ in etwa gleich und lagen - wie in Abwesenheit der POLLUX-Werkstoffe - etwa um den Faktor 3 höher als in der NaCl -reichen Salzlösung. Verglichen mit den maximalen Abtragsraten des individuellen Werkstoffs korrodierte der Sphäroguß in Anwesenheit der POLLUX-Werkstoffe in allen Salzlösungen mit etwa 40-50% niedrigeren Raten. Solche Unterschiede in den Werten sind in Anbetracht der oft starken Meßwertschwankungen zwischen den einzelnen Proben nicht als signifikant anzusehen.

Die Oberflächenprofile und metallographischen Untersuchungen von korrodierten Proben bestätigen, daß die simultane Korrosion aller POLLUX-Werkstoffe keinen wesentlichen Einfluß auf das Korrosionsverhalten von Sphäroguß hat. Sowohl mit als auch ohne simultane Korrosion der POLLUX-Werkstoffe korrodierte der Sphäroguß muldenförmig mit etwa gleicher Angriffstiefe. Dieser ungleichmäßige Korrosionsangriff erklärt das in einigen Fällen festgestellte unregelmäßige Zeitverhalten der Abtragsraten. Allerdings lagen die maximalen Eindringraten tieferer Korrosionsbereiche nur unwesentlich höher als die aus den Massenverlusten berechneten mittleren Abtragsraten. Die Schliffbilder (Abbildungen 5 und 6) der 18-Monats-Proben zeigen beispielhaft den ungleichmäßigen Korrosionsangriff der Sphärogußproben in den verschiedenen Salzlösungen bei 150°C.

8. Schlußfolgerungen

Die untersuchten zwei Hastelloy C4-Auftragsschweißungen weisen untereinander in allen Prüflösungen bei 150°C ein sehr ähnliches Korrosionsverhalten auf. Bei Angriff von NaCl-Lösungen ist vom auftragsgeschweißten Material - wie bei dem früher untersuchten warmgewalzten Werkstoff - eine hohe Korrosionsresistenz (geringe Abtragsrate $<1\mu\text{m/a}$, keine Lokalkorrosion) zu erwarten. Allerdings muß noch der Einfluß von Salzverunreinigungen, insbesondere von H_2S auf das Korrosionsverhalten untersucht werden. Bei Einwirkung von größeren Mengen an hochkonzentrierten MgCl_2 -Lösungen und einer Temperatur von 150°C hingegen bietet das untersuchte auftragsgeschweißte Hastelloy C4 wegen seiner erwiesenen Lochfraßanfälligkeit keinen Langzeit-Korrosionsschutz für den POLLUX-Behälter. Möglicherweise könnte durch Optimierung der Schweißparameter das Korrosionsverhalten von Hastelloy C4 in MgCl_2 -reichen Salzlösungen verbessert werden. Andernfalls könnten Behältervarianten auf der Basis von unlegierten Stählen eingesetzt werden.

Das Korrosionsverhalten des Abschirmmaterials Sphäroguß wird durch die simultane Korrosion aller POLLUX-Werkstoffe nicht wesentlich beeinflusst. Der Korrosionsangriff in den Salzlösungen war - wie auch in Abwesenheit der POLLUX-Werkstoffe - muldenförmig und die Abtragsraten mit ca. $65\mu\text{m/a}$ in der NaCl-reichen Lösung bzw. $200-210\mu\text{m/a}$ in den MgCl_2 -reichen Lösungen unterschieden sich nicht wesentlich von den Werten des individuellen Werkstoffs.

9. Literatur

- /1/ R.Papp, W.Bechthold et al., "Concepts for Direct Disposal of Spent LWR and HTR Fuel in the Federal Republic of Germany", Back End of the Nuclear Fuel Cycle: Strategies and Options (Proc. Symp. Vienna, 1987), Rep. IAEA-SM-294/32, IAEA, Vienna (1987) 577.
- /2/ K.D.Closs, K.Einfeld, "Overview of the FRG Activities on Spent Fuel Disposal", Radioactive Waste Management (Proc. 2nd Int. Conf. Winnipeg, 1986), Canadian Nuclear Society, Winnipeg (1986) 26
- /3/ K.Einfeld, F.W.Popp et al., "Material Selection for Final Storage of Spent Fuel in a Salt Repository", Materials Reliability in the Back End of the Nuclear Fuel Cycle" (Proc. Technical Committee Meeting Vienna, 1986), IAEA-TECDOC-421, Vienna (1987) 63
- /4/ G.Luthard "Korrosionsuntersuchungen an Behälterwerkstoffen für Andere Entsorgungstechniken", Technischer Anhang 2 zur Systemstudie Andere Entsorgungstechniken, Herausgegeben von K.D.Closs et al., Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1984
- /5/ E.Smailos, R.Köster, "Corrosion Studies on Selected Packaging Materials for Disposal of High Level Wastes", Materials Reliability in the Back End of the Nuclear Fuel Cycle" (Proc. Technical Committee Meeting Vienna, 1986), IAEA-TECDOC-421, Vienna (1987), 7
- /6/ Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, Designation G1-81, Annual Book of ASTM Standards (1984), Vol. 03.02, pp. 87-92
- /7/ R. Köster, W. Schwarzkopf, "Längszylindrischer Behälter für die Endlagerung von einer oder mehreren mit hochradioaktiven Abfällen gefüllten Kokillen", DE3610862A1 (1987)

Tabelle 1. Zusammensetzung der in die Korrosionsexperimente eingesetzten Werkstoffe

| Werkstoff | Cr | Ni | Mo | Zusammensetzung (Gew. %) | | | | | | | | | | Al | Fe | |
|---|------|------|------|----------------------------|-------------------|------|-------|------|------|------|--------------------|------|-------------------|----|----|------|
| | | | | C | Si | Mn | P | S | Cu | Zn | Mg | | | | | |
| auftragsgeschweißtes Hastelloy C4 Werkstoff-Nr. 2.4610 ¹⁾ | 19,4 | 62,4 | 13,8 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,4 |
| Sphäroguß GGG 40.3 (Werkstoff-Nr. 0.7043) ²⁾ | 0,04 | 0,03 | - | 3,63 | 1,26 | 0,18 | 0,016 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | - | - | - | - | - | Rest |
| AlMgSi 0,5 (Werkstoff-Nr. 3.3206) ³⁾ | 0,05 | - | - | - | 0,3 bis 0,6 | 0,1 | - | - | 0,1 | 0,15 | 0,35 bis 0,6 | Rest | 0,1 bis 0,3 | - | - | - |

- = nicht vorhanden oder vernachlässigbar klein

1) aus Röntgenfluoreszenzanalyse der Fa. Bayer AG, Leverkusen

2) aus Schmelzanalyse der Fa. Gontermann-Peipers GmbH, Siegen

3) aus DIN 1725/1

Tabelle 2. Zusammensetzung und pH-Werte der als Korrosionsmedien verwendeten Salzlösungen

| Lösung | Zusammensetzung (Gew. %) ¹⁾ | | | | | | | H ₂ O | pH (25°C) |
|-----------------|--|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|--------------|
| | NaCl | KCl | MgCl ₂ | MgSO ₄ | CaCl ₂ | CaSO ₄ | K ₂ SO ₄ | | |
| 1 (Q-Lösung) | 1,4 | 4,7 | 26,8 | 1,4 | - | - | - | 65,7 | 4,6 |
| 2 | 0,31 | 0,11 | 33,03 | - | 2,25 | 0,005 | - | 64,3 | 4,1 |
| 3 | 25,9 | - | - | 0,16 | - | 0,21 | 0,23 | 73,5 | 6,9 |

¹⁾ Für Lösungen 1 und 3 bei 55°C, für Lösung 2 bei 25°C

Tabelle 3. Maximale Eindringraten der Loch-/Muldenkorrosion von auftragsgeschweißtem Hastelloy C4 nach 12 und 18 Monaten in den Prüflösungen bei 150°C

| Korrosions- medium | Versuchsdauer (Monate) | Auftrags- schweißung A (kalt) | Auftrags- schweißung B (warm) |
|--|---------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Lösung 1 (Q-Lösung, 26,8 Gew.% MgCl ₂) | 12 | - | 130 |
| | 18 | 200 | 300 |
| Lösung 2 (33 Gew.% MgCl ₂) | 12 | 500 | 500 |
| | 18 | 600 | 300 |
| Lösung 3 (25,9 Gew.% NaCl) | 12 | - | - |
| | 18 | - | - |

- = Keine Lokalkorrosion

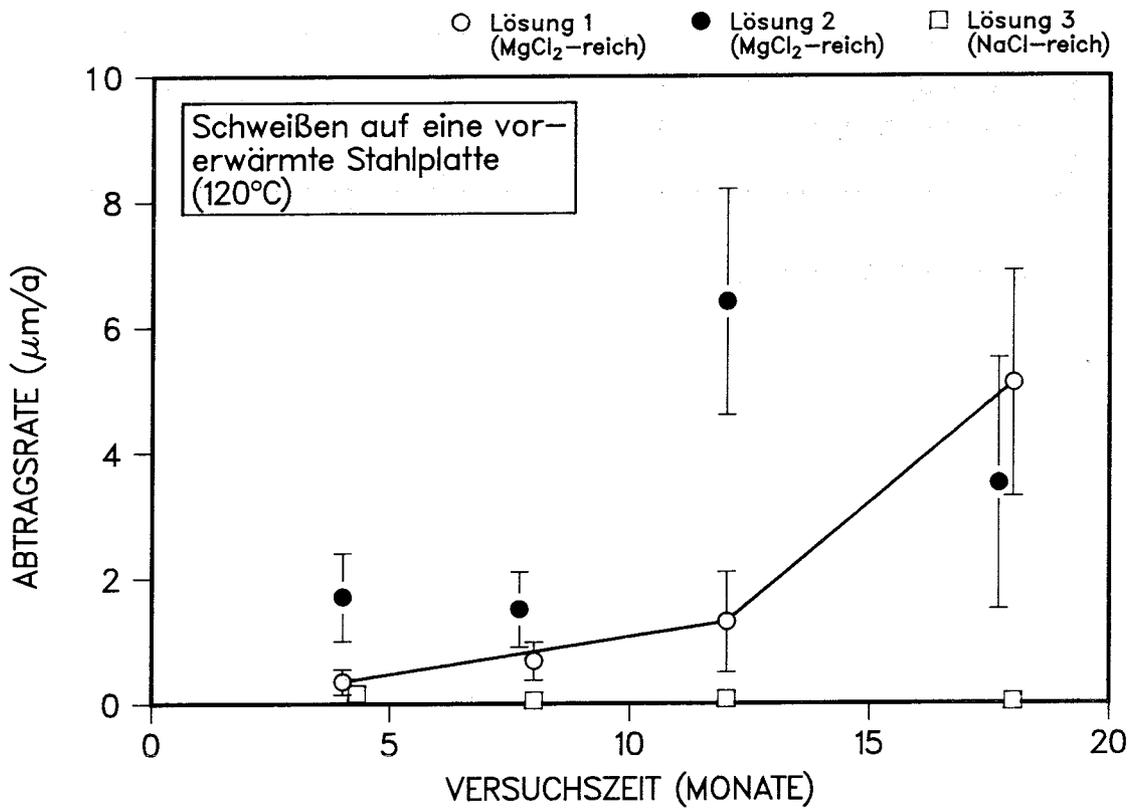
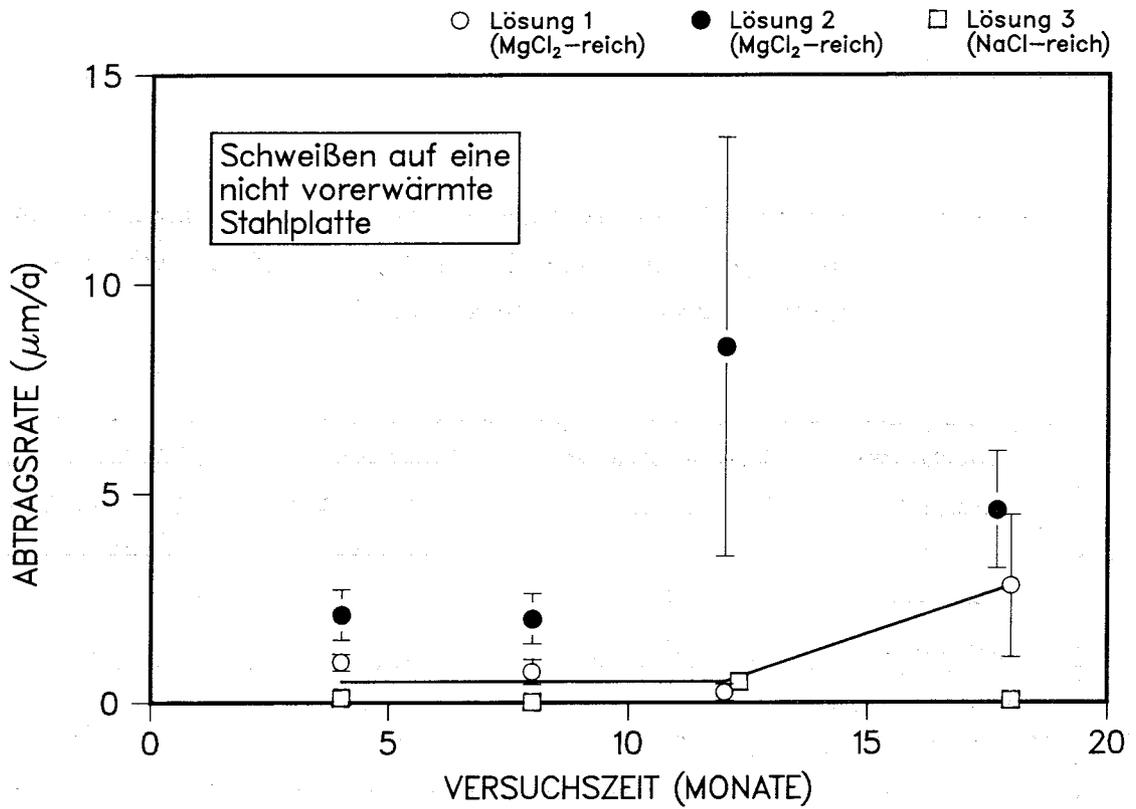
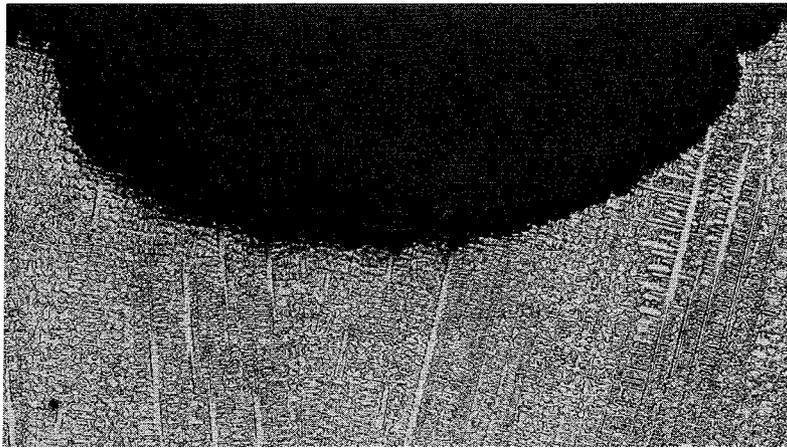
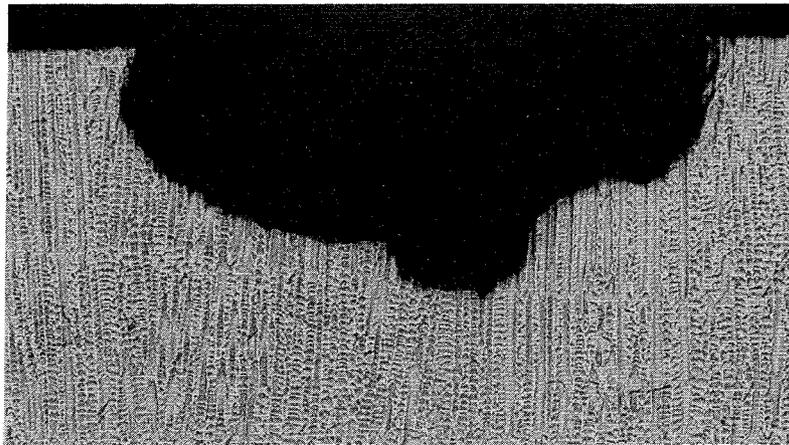


Abbildung 1: Zeitlicher Verlauf der Abtragsraten von auftragsgeschweißtem Hastelloy C4 in den Prüflösungen bei 150°C und simultaner Korrosion der POLLUX-Werkstoffe



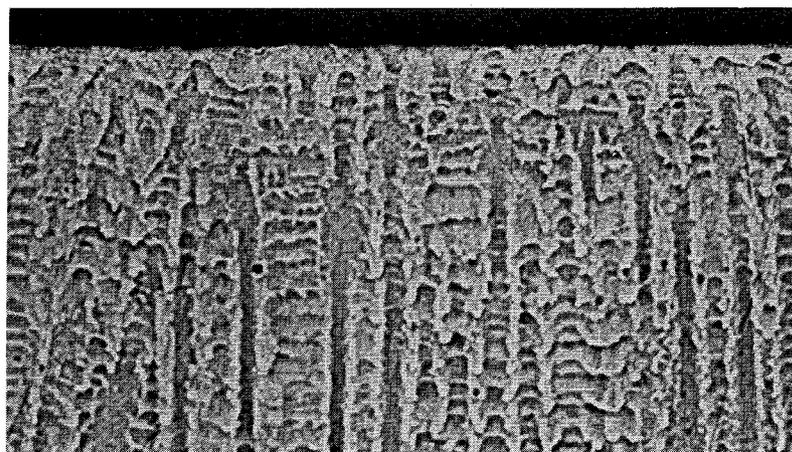
x 50

Salzlösung 1: MgCl_2 -reich (26,8 Gew.-% MgCl_2)



x 50

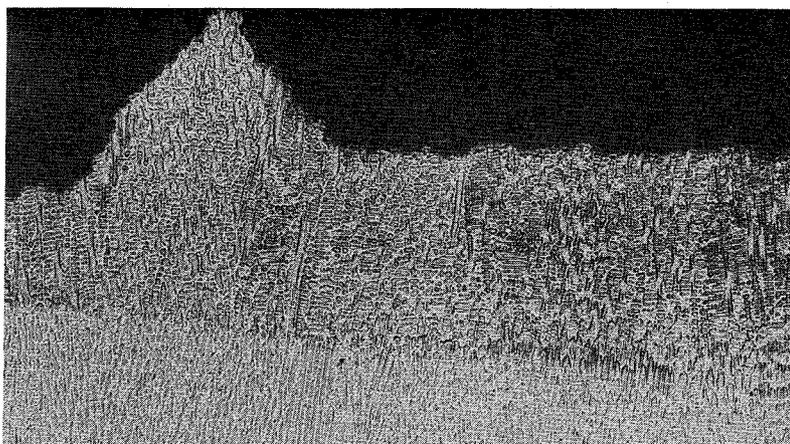
Salzlösung 2: MgCl_2 -reich (33 Gew.-% MgCl_2)



x 200

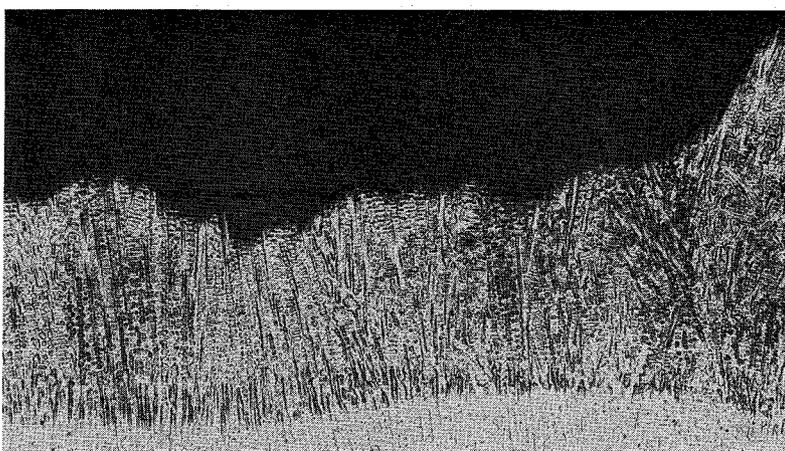
Salzlösung 3: NaCl-reich (25,9 Gew.-% NaCl)

Abbildung 2. Querschliffe von auftragsgeschweißtem Hastelloy C4 nach 18 Monaten in den Prüflösungen bei 150°C und simultaner Korrosion der POLLUX-Werkstoffe - auftragsgeschweißte auf eine nicht vorerwärmte Stahlplatte -



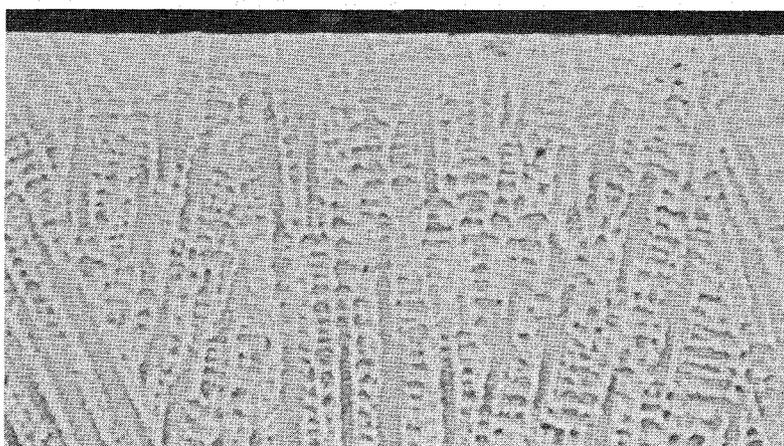
x 50

Salzlösung 1: MgCl_2 -reich (26,8 Gew.-% MgCl_2)



x 50

Salzlösung 2: MgCl_2 -reich (33 Gew.-% MgCl_2)



x 200

Salzlösung 3: NaCl -reich (25,9 Gew.-% NaCl)

Abbildung 3. Querschliffe von auftragsgeschweißtem Hastelloy C4 nach 18 Monaten in den Prüflösungen bei 150°C und simultaner Korrosion der POLLUX-Werkstoffe - auftragsgeschweißt auf eine vor erwärmte Stahlplatte -

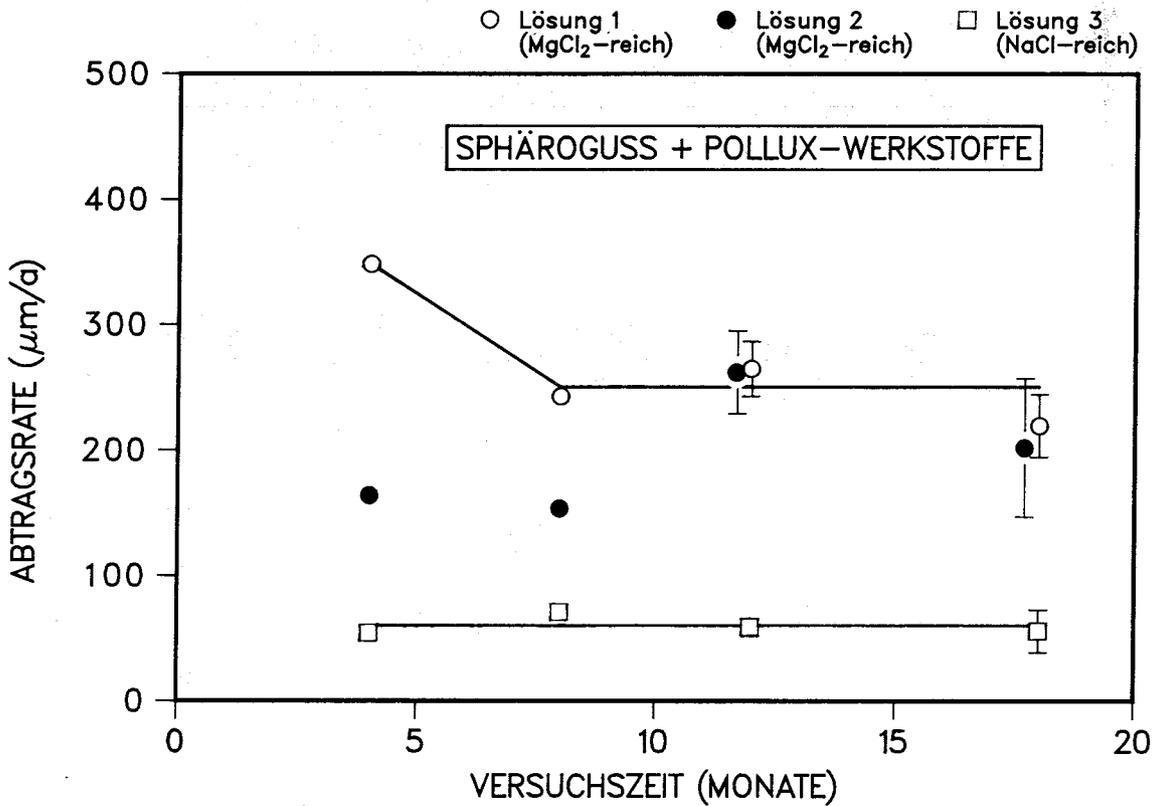
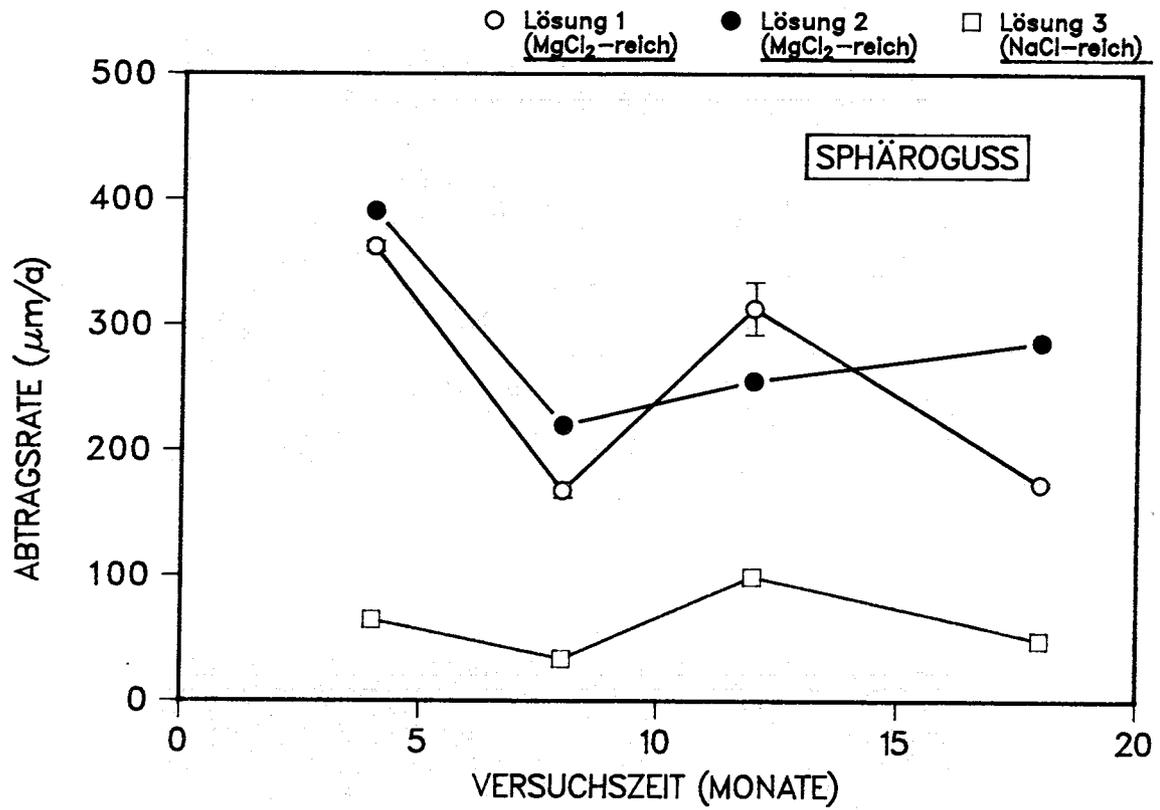
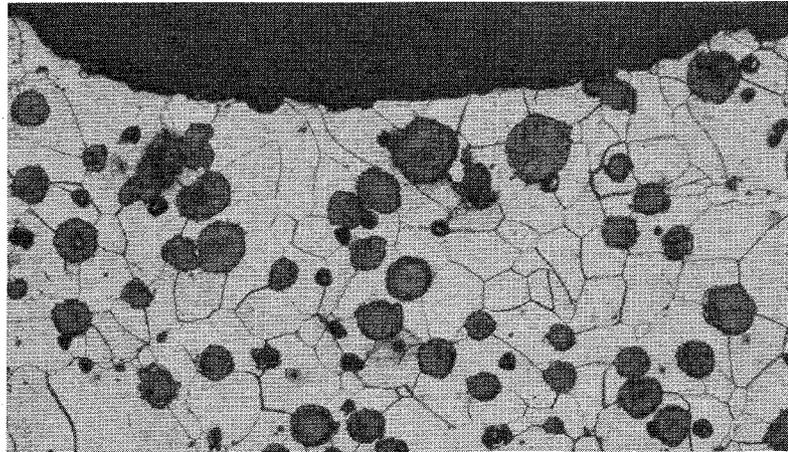
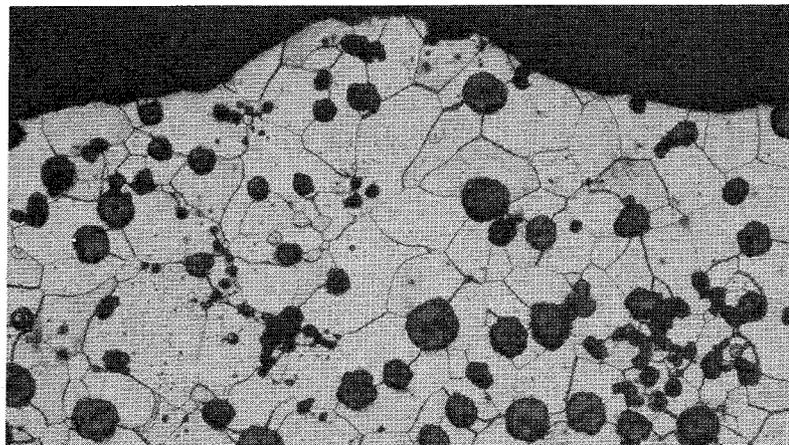


Abbildung 4. Zeitlicher Verlauf der Abtragsraten von Sphäroguß (GGG 40.3) in den Prüflösungen bei 150°C mit und ohne simultane Korrosion der POLLUX-Werkstoffe



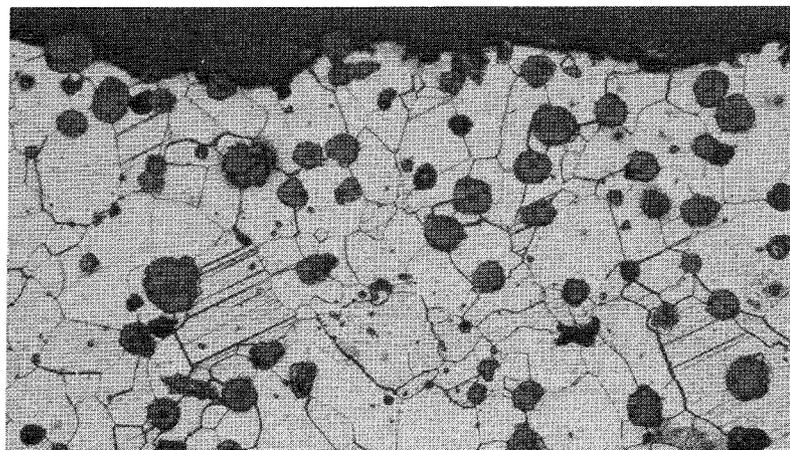
x 100

Salzlösung 1: MgCl_2 -reich (26,8 Gew.-% MgCl_2)



x 100

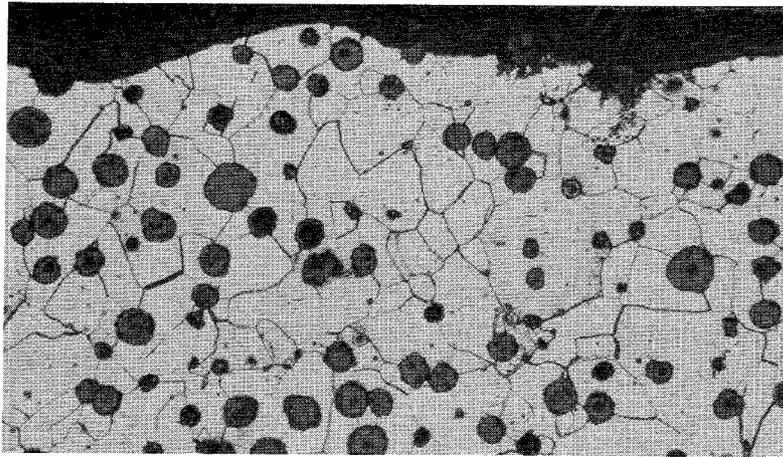
Salzlösung 2: MgCl_2 -reich (33 Gew.-% MgCl_2)



x 100

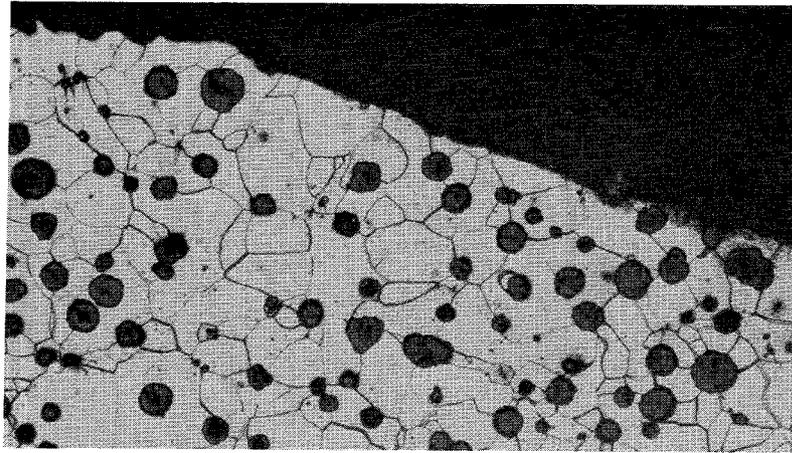
Salzlösung 3: NaCl -reich (25,9 Gew.-% NaCl)

Abbildung 5. Querschliffe von Sphäroguß nach 18 Monaten in den Prüflösungen bei 150°C



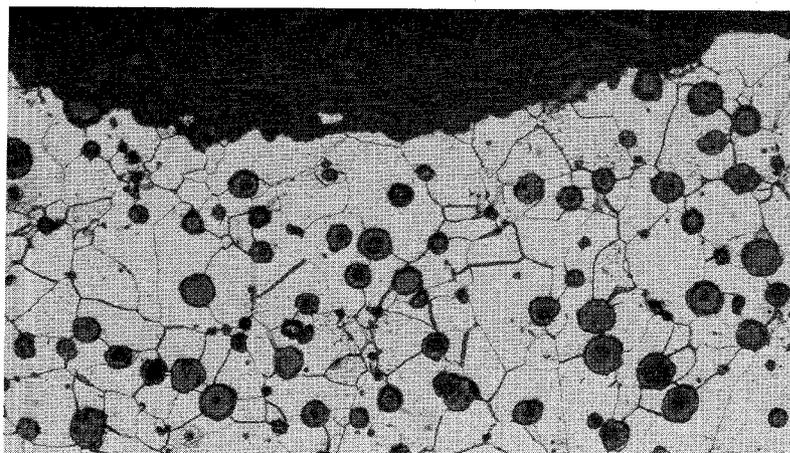
x 100

Salzlösung 1: MgCl_2 -reich (26,8 Gew.-% MgCl_2)



x 100

Salzlösung 2: MgCl_2 -reich (33 Gew.-% MgCl_2)



x 100

Salzlösung 3: NaCl -reich (25,9 Gew.-% NaCl)

Abbildung 6. Querschliffe von Sphäroguß nach 18 Monaten in den Prüflösungen bei 150°C und simultaner Korrosion der POLLUX-Werkstoffe

