Nagra
Nationale
Genossenschaft
für die Lagerung
radioaktiver Abfälle

Cédra
Société coopérative
nationale
pour l'entreposage
de déchets radioactifs

Cisra
Società cooperativa
nazionale
per l'immagazzinamento
di scorie radioattive

TECHNISCHER BERICHT 84-04

Korrosion und Korrosionsschutz von Endlagerbehältern aus Eisenwerkstoffen unter besonderer Berücksichtigung des schweizerischen Endlagerkonzepts

H. Gräfen
E. Heitz

Oktober 1984

DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Dechema-Institut, Frankfurt/Main

Parkstrasse 23 5401 Baden/Schweiz Telephon 056/20 55 11

Nagra
Nationale
Genossenschaft
für die Lagerung
radioaktiver Abfälle

Cédra
Société coopérative
nationale
pour l'entreposage
de déchets radioactifs

Cisra
Società cooperativa
nazionale
per l'immagazzinamento
di scorie radioattive

TECHNISCHER BERICHT 84-04

Korrosion und Korrosionsschutz von Endlagerbehältern aus Eisenwerkstoffen unter besonderer Berücksichtigung des schweizerischen Endlagerkonzepts

H. Gräfen
E. Heitz

Oktober 1984

DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Dechema-Institut, Frankfurt/Main

Parkstrasse 23 5401 Baden/Schweiz Telephon 056/20 55 11

Der vorliegende Bericht wurde im Auftrag der Nagra erstellt. Die Autoren haben ihre eigenen Ansichten und Schlußfolgerungen dargestellt. Diese müssen nicht unbedingt mit denjenigen der Nagra übereinstimmen.

Le présent rapport a été préparé sur demande de la Cédra. Les opinions et conclusions présentées sont celles des auteurs et ne correspondent pas nécessairement à celles de la Cédra.

This report was prepared as an account of work sponsored by Nagra. The viewpoints presented and conclusions reached are those of the author(s) and do not necessarily represent those of Nagra.

Die im vorliegenden Bericht enthaltenen Ergebnisse, Folgerungen und Empfehlungen sind nach bestem Wissen und Gewissen auf der Basis des neuesten Standes der Technik und Wissenschaft erstellt. Eine Haftung der DECHEMA darf jedoch daraus nicht abgeleitet werden.

Les résultats, conclusions et recommandations contenus dans ce rapport sont donnés en toute conscience et à la base de la technique et de la science la plus moderne. La DECHEMA ne prend aucune responsabilité.

The results, conclusions and recommendations contained in this report are presented to the best of our knowledge and are based upon the most modern level of scinece and technology. However, DECHEMA will not assume any liability.

KORROSION UND KORROSIONSSCHUTZ VON ENDLAGERBEHÄLTERN AUS EISENWERKSTOFFEN UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DES SCHWEIZERISCHEN ENDLAGERKONZEPTS

H. Gräfen und E. Heitz

Seite

INHALTSVERZEICHNIS I

Zusammenfassung - Résumé - Summary II

1. Aufgabenstellung und Inhalt 1

2. Das aus dem Endlagerkonzept abgeleitete Beanspruchungsprofil für die Endlagerbehälter 3

3. Korrosionserscheinungen und -reaktionen an Eisenwerkstoffen 6

3.1 Physikalisch-chemische und physikalische Bedingungen an der Behälteroberfläche 6

3.1.1 Stoffströme im gequollenen Bentonit 8

3.1.2 Wärmeströme 10

3.1.3 Strahlungsströme und Radiolyseprodukte 12

3.2 Mögliche Korrosionsprozesse - thermodynamische und kinetische Grundlagen - Mechanismen 19

3.2.1 Kinetik der transportbestimmten Korrosion 21

3.2.2 Heißwasserkorrosion 28

3.2.3 Bodenkorrosion und mikrobielle Korrosion 33

3.2.4 Örtliche Korrosion 36

3.2.5 Spannungsrißkorrosion (SpRK) 37

3.2.6 Wasserstoffversprödung 39

3.3 Offene Probleme und daraus abgeleitete Vorschläge für Untersuchungsprogramme 41

4. Werkstoff- und Behältertechnologie 43

4.1 Werkstoffauswahl 43

4.2 Behälterauslegung 45

5. Korrosionsschutztechnologie 51

6. Qualitätssicherung 55

7. Abschließende Wertung 56

8. Literatur 57

Anhang

ZUSAMMENFASSUNG

Die für eine sichere Endlagerung notwendigen und derzeit vorhandenen Kenntnisse über das System Behälterwerkstoff/Bentonit/Formationswasser werden zusammengestellt. Aus den physikalisch-chemischen und physikalischen Bedingungen ergeben sich für unlegierte Eisenwerkstoffe keine Korrosionsrisiken hinsichtlich gleichmässiger Korrosion, Spannungsrisskorrosion und Wasserstoffversprödung. Ebenfalls gering sind die zu erwartenden Korrosionsraten bei der Heisswasserkorrosion, Bodenkorrosion und bei einer möglichen örtlichen Korrosion, doch muss dies durch Experimentaluntersuchungen abgesichert werden.

Zur Werkstoff- und Behältertechnologie werden Vorschläge gemacht und Auslegungsbeispiele durchgerechnet. Durch zusätzliche Auftragsschweissung von Nickellegierungen und Aufbringen einer Keramikbeschichtung kann die Korrosionsbeständigkeit noch weiter erhöht werden. Zur Schweisstechnologie und Qualitätssicherung werden detaillierte Angaben gemacht.

Die Studie zeigt, dass die Herstellung und sichere Lagerung eines HAA-Behälters in Kristallingestein mit Bentonitverfüllung technisch möglich ist.

Dechema-Institut, Frankfurt

RESUME

On considère le système: matériau du conteneur/bentonite/eau de formation et on passe en revue les connaissances actuelles sur ce système permettant l'évaluation de la sécurité du stockage final. Pour les métaux ferreux non-alliés les conditions physico-chimiques et chimiques ne présentent pas de risque concernant la corrosion uniforme, la corrosion sous tension et fragilisation par l'hydrogène. On peut aussi s'attendre à de faibles taux de corrosion dûs à la réaction directe avec l'eau, aux réactions spécifiques dues à la présence d'un matériau tampon argileux et à d'éventuels effets de corrosion locale; il est néanmoins nécessaire de vérifier ces taux expérimentalement.

Le rapport présente de plus des suggestions concernant la technologie des matériaux et la construction des conteneurs; des exemples sont calculés. Par plaquage par soudure d'un alliage de nickel ou par application d'une couche céramique en surface on peut améliorer encore plus la résistance à la corrosion. Les techniques de soudure et l'assurance de qualité sont discutées en détail.

L'étude démontre que la fabrication d'un conteneur pour déchets hautement radioactifs assurant un stockage définitif sûr à l'intérieur d'un tampon de bentonite dans le socle cristallin est techniquement faisable.

Dechema-Institut, Frankfurt

SUMMARY

The report considers the system: container material/bentonite/formation water and reviews the existing information on this system relevant to the assessment of the safety of final disposal. For unalloyed iron materials the physico-chemical and chemical conditions are not critical as regards uniform corrosion, stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement. The corrosion rates from direct water corrosion, soil corrosion and possible local corrosion effects are expected to be low, they must, nevertheless, be ascertained by experimental investigations.

The report further presents proposals concerning material technology and container designs; examples are calculated. An additional weld overlay with nickel alloys and/or a ceramic coating can lead to an even higher resistance against corrosion. Welding technology and quality assurance are discussed in detail.

The study shows that it is possible to manufacture containers to safely dispose of high-level radioactive waste inside a bentonite backfill in crystalline formations.

Dechema-Institut, Frankfurt

1. AUFGABENSTELLUNG UND INHALT

Radioaktive Abfälle müssen langfristig von der Biosphäre ferngehalten werden. Hierbei bietet sich die Deponie in unterirdischen Gesteinskörpern an, die eine Rückkehr der Radionuklide in die Biosphäre für einen möglichst langen Zeitraum verhindern. Bewirkt wird dies durch Barrieren, die in natürliche (geologische) und technische (künstliche) eingeteilt werden.

Das schweizerische, derzeit bei der Nagra gültige Konzept sieht eine Endlagerung des Abfalls in einem geeigneten Wirtgestein des kristallinen Grundgebirges in einer Tiefe von max. 1'500 m vor (natürliche Barriere). Als technische Barrieren dienen die Abfallmatrix, bestehend aus Borosilikatglas, ein entsprechend ausgelegter Behälter, der den Abfall, ggfs. zusätliches Abschirmmaterial für energiereiche Strahlung, aufnimmt und eine Verfüllung aus hochkompaktiertem Bentonit.

Die Aufgabe des Behälters ist es, die radioaktiven Abfälle für einen Zeitraum von etwa 1'000 Jahren von der Geosphäre zu isolieren. Hierzu muss das Beanspruchungsprofil unter Langzeitbedingungen definiert bzw. abgeschätzt und daraus resultierende Korrosionserscheinungen und Prozesse müssen in ihren Auswirkungen beurteilt werden. Naturgemäss spielen dabei physikalisch-chemische Ueberlegungen eine wichtige Rolle.

Aus diesen Ueberlegungen und den Endlagerbedingungen (Korrosion, mechanische Beanspruchung, Temperatur, radioaktive Strahlung) ergeben sich Folgerungen für die werkstofftechnische und beanspruchungsgerechte Auslegung hierfür geeigneter Behälter. Besonders zu berücksichtigen sind hierbei die Verarbeitungsmöglichkeiten, vor allem die Schweisseignung, die eine notwendige Voraussetzung für die Erstellung eines dichten und die lange Lagerzeit unversehrt überdauernden Verschlusses ist. Konstruktion und Fertigung sowie die

Qualitätskontrolle müssen das in der Kerntechnik übliche Niveau erreichen. Die Auslegung hat dabei so zu erfolgen, daß Füllen und Verschließen ohne Umweltbelastung und der Transport unter Berücksichtigung von Handhabungsunfällen gefahrlos erfolgen kann.

Unter den vorgenannten Gesichtspunkten wird eine Werkstoffauswahl nach dem Stand der Kenntnisse, eigener Erfahrungen und der verfügbaren Daten vorgenommen und es werden Behälterentwürfe vorgelegt, welche den neuesten Stand der Technik berücksichtigen. Die der Beurteilung zugrunde gelegten Belastungsgrenzbedingungen, insbesondere die Korrosionseinflüsse und die mechanische Beanspruchung, erfolgte unter Annahme konservativer Werte.

Die im Rahmen der Studie aufgedeckten Kenntnislücken werden dargelegt und die zu ihrer Schließung notwendigen experimentellen Arbeiten definiert. Die Schwerpunkte der Studie sind demnach:

a) Beschreibung werkstoffspezifischer Korrosionsmechanismen insbesondere ihrer Kinetik sowie der Möglichkeit des Auftretens lokalisierter Korrosionsprozesse und wasserstoffbedingter Versprödung.

b) Diskussion der Eigenschaften des Korrosionssystems Behälterwerkstoff/Bentonit/Formationswasser.

c) Herstellbarkeit dickwandiger Behälter unter besonderer Berücksichtigung der Schweißeignung und der anzuwendenden Methoden der Qualitätssicherung.

d) Möglichkeiten zusätzlicher korrosionsschützender Maßnahmen insbesondere die Anwendung von Überzügen.

Auslegungsbasis sind die von der Nagra zusammengestellten Randbedingungen für eine Behälterauslegung, weitere Studien sowie zusätzliche Angaben über die Zusammensetzung der Grundwässer und der Bentonit-Verfüllung.

Dechema-Institut, Frankfurt

2. DAS AUS DEM ENDLAGERKONZEPT ABGELEITETE BEANSPRUCHUNGSPROFIL FÜR DIE ENDLAGERBEHÄLTER

Bei dem radioaktiven Abfall handelt es sich um rohrförmige Abfallcontainer aus nichtrostendem Stahl mit je 150 l radioaktivem Material in verglaster Form mit den Abmessungen Ø 430 mm und Höhe 1335 mm. Diese Container werden von geeigneten, völlig dichten Behältern umschlossen und nach einer Zwischenlagerung von voraussichtlich 40 Jahre ab Entladung aus dem Reaktor im Wirtsgestein (Kristallin des unteren Sockels des Schweizerischen Mittellandes) in max. 1500 m Tiefe gelagert. Hierbei treten hydrostatische Drücke von max. 15 MN/m^2 auf. Gebirgsdrucke von etwa 40 MN/m^2 (vertikal) bzw. 15 MN/m^2 (horizontal) werden wegen der Stollenbauweise nicht auf die Behälter übertragen.

Die Temperaturen des Wirtsgesteins betragen etwa 65 °C. Die Temperaturen an der Behälteroberfläche sollen nach dem jetzigen Konzept 140 °C nicht überschreiten.

Das Verfüllmaterial (und damit das mit der Behälteroberfläche in Kontakt stehende Material) ist Bentonit, ein Montmorillonit enthaltender Ton. Na-Bentonit quillt mit Wasser und entwickelt bei den von der Nagra vorgesehenen Bedingungen Quell- und Erwärmungsdrucke bis zu 35 MN/m^2 unter einem Wasserdruck von 15 MN/m^2.

Die im Wirtsgestein auftretenden Grundwässer können in ihrer Zusammensetzung stark wechseln. Im folgenden sind einige mittlere Analysen korrosionsrelevanter Wasserinhaltsstoffe von Grundwässern und eines Quellwassers zusammengestellt. Dabei ist das in Tab. 1 unter "NAGRA I" angegebene Grundwasser im Kristallin in rund 800 m Tiefe (Bohrung Böttstein) repräsentativ. Die Analyse "NAGRA II" bezieht sich nur auf wenige Messungen in 1300 m Tiefe (Bohrung Böttstein) und darf nicht als abgesichert gelten. Weitere Angaben sind aus dem Bohrprogramm der Nagra zu erwarten.

Tabelle 1: Mittlere Analysen von Grundwässern und von Säckinger Quellwasser in mg/l (auszugsweise)

Bestandteil und Eigenschaften	NAGRA I	NAGRA II	Säckinger Wasser
Ca^{++}	10	ca. 1100	140
Fe^{++}	20	n.a.	n.n.
HCO_3^-	400	ca. 120	290
Cl^-	120	ca. 8000	1600
F^-	20	4	3
SO_4^{--}	400	ca. 1800	120
H_2SiO_3	25	n.a.	40
H_2S	0,2	n.a.	n.n.
O_2	0,1	n.a.	1,9-7,1
spez. Leitfähigkeit (µs/cm)	1460	n.a.	3920-5210
pH	8,5	n.a.	5,7-6,5

n.a. = nicht analysiert n.n. = nicht nachweisbar

Zur Abschätzung von Radiolyse-bedingten Korrosionsprozessen wird eine Dosisleistung von 200 m rem/h unmittelbar an der Behälteroberfläche angenommen.

Das aus diesen Randbedingungen ableitbare Beanspruchungsprofil ist sehr komplex und wird in den folgenden Abschnitten im Zusammenhang mit möglichen Korrosionsprozessen im einzelnen diskutiert.

Die zu behandelnden Werkstoffe sind Stahlguß und niedrig legierte Stähle mit bis zu 5 % Zusätzen, Grauguß und Sphäroguß sowie (nicht schwerpunktmäßig) Kupfer.

3. KORROSIONSERSCHEINUNGEN UND -REAKTIONEN AN EISENWERKSTOFFEN

Ausgangspunkt der folgenden Überlegungen sind die in der früheren Literatur- und Erfahrungsstudie /1/ gemachten Aussagen. Die in jener Studie gesammelten Informationen und die gezogenen Schlüsse sowie die umfangreiche zitierte Literatur wird nicht mehr wiederholt sondern im wesentlichen als bekannt vorausgesetzt. Damit stellt das Kapitel 3 dieser Studie eine Fortschreibung von /1/ dar.

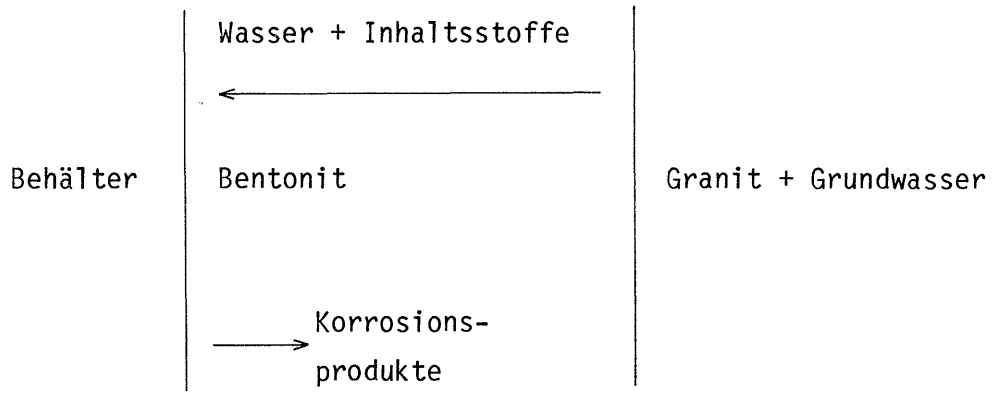
3.1 Physikalisch-chemische und physikalische Bedingungen an der Behälteroberfläche

Um einen möglichst vollständigen Überblick über die physikalisch-chemischen Verhältnisse an der Behälteroberfläche zu erhalten, wird folgende Analyse gemacht. Zunächst ist festzustellen, daß das zur Diskussion stehende Korrosionssystem

Behälterwand	Bentoniteinbettung	wasserführendes Granitgestein

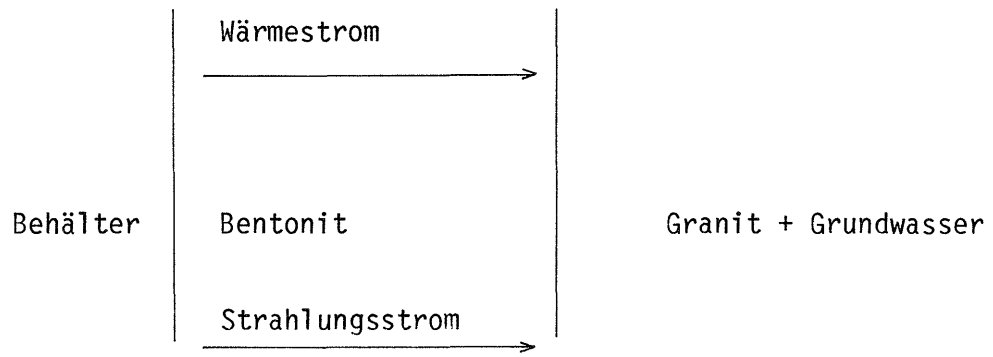
sich von üblichen Korrosionssystemen unterscheidet und infolge der Randbedingungen auch komplizierter ist.

Hinsichtlich der Stoffströme ist festzustellen, daß bei kompakter, dichter Bentoniteinbettung Konvektionsvorgänge in der Behälterumgebung nicht auftreten. Infolgedessen sind unter diesen Bedingungen nur Diffusionsprozesse von korrosiven Komponenten zu berücksichtigen. Dies ist im Prinzip eine günstige Situation, da Diffusionsprozesse im allgemeinen um Zehnerpotenzen langsamer als Konvektionsprozesse sind. Die Diffusionsprozesse haben demnach langsame Stoffströme zur Folge, die durch die Bentonitschicht zur Behälteroberfläche hin (Wasser + Inhaltsstoffe) und von der Behälteroberfläche weggerichtet sind (Korrosionsprodukte):



Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Diffusion des Wassers nach schwedischen Arbeiten (KBS 80-11) deutlich schneller als die der Inhaltsstoffe ist.

Das System enthält darüberhinaus einen Wärmestrom und einen Strom energiereicher Strahlung, die sich gegenseitig überlagern:



Der Wärmestrom pro Behälter beträgt 40 Jahre nach Entladung aus dem Reaktor $<$ 600 W, 300 Jahre danach $<$ 50 W.

Die durch die Strahlung erzeugte Äquivalentdosisleistung wird in Abschn. 3.1.3 näher spezifiziert.

Dechema-Institut, Frankfurt

Die Wärme-, Strahlungs- und Stoffströme treten mit den einzelnen Phasen des Gesamtsystems in Wechselwirkung und können die im folgenden beschriebenen Effekte haben.

3.1.1 Stoffströme im gequollenen Bentonit

Für die bei 50°C durch eine Bentonitschicht hindurchdiffundierende Sauerstoffmenge ergeben sich nach einer Abschätzung in /1/ sehr kleine Stoffströme und dementsprechend kleine Korrosionsraten. Hingegen ist die für eine mögliche Reaktion mit Eisen zur Verfügung stehende Wassermenge groß (bis zu 25 % im Bentonit) und muß auch bei langsamer Diffusion des Wassers im Bentonit in ihrer Wirkung berücksichtigt werden (vgl. Abschn. 3.2.1).

Die aus Wasserinhaltsstoffen bestehenden Stoffströme treten in Interaktion mit dem Bentonit durch Ionenaustausch, z.B. von Ca^{++} gegen Na^{+}. Harte Wässer haben im allgemeinen einen hohen Calciumgehalt und demnach eine große Pufferkapazität. Sie setzen durch Deckschichtbildung die Korrosionsraten im allgemeinen herab. Der beschriebene Ionenaustausch ist also für die Deckschichtbildung dann ungünstig, wenn ein Natriumbentonit verwendet wird.

Ein weiterer Effekt ist die Auflösung von Kieselsäure aus dem Bentonit in die Wasserphase /3/. Hierdurch ergibt sich eine merkliche Inhibition der Korrosionsprozesse von Eisenwerkstoffen. Dies ist ein günstiger Effekt.

In einer Studie /4/ wurden Eisengehalte von 2,5 bis 3 % im Bentonit festgestellt, wovon etwa ein Viertel bis die Hälfte zweiwertig sind. Es ist anzunehmen, daß dieses zweiwertige Eisen eine gewisse Sauerstoff-Reduktionskapazität besitzt. Korrosionschemisch wäre dies vorteilhaft. In /4/ wurden weitere Versuche angekündigt, die jedoch zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Studie noch nicht publiziert waren.

Dechema-Institut, Frankfurt

Kommt es an der Behälteroberfläche zu Korrosion, dann baut sich eine Schicht von Korrosionsprodukten auf, aus der Bestandteile in die Bentonitschicht eindiffundieren können. Da Bentonit die oben erwähnten Ionenaustauschereigenschaften besitzt, ist mit einer bestimmten "Metallöslichkeit" zu rechnen, die eine Voraussetzung für einen Stoffstrom weg von der Behälteroberfläche ist. Aufschlußreich für das Verständnis der Vorgänge sind schwedische Experimente mit Kupferproben /5/: bei Einwirkung eines mit relativ weichem Wasser gesättigten Bentonits auf Kupferproben (85°C) zeigten sich nach einer Laufzeit von drei Monaten Korrosionsprodukte in einer Schichtdicke bis zu 2 mm im Bereich vor der Probenoberfläche. Hieraus ist zu folgern, daß zumindest über längere Zeiträume eine Metalldiffusion möglich ist. Dies gilt im Prinzip in gleicher Weise für die Korrosionsprodukte des Eisens. Es muß noch erwähnt werden, daß die in /5/ durchgeführten Korrosionsexperimente durch ungewollte Kontaktkorrosionseffekte verschärft waren.

Langsame Stoffströme aus Korrosionsprodukten weg von der Metalloberfläche führen im Prinzip zu weiteren Barrieren, die den Korrosionsangriff zusätzlich verlangsamen können.

Die vorangehende Diskussion basiert auf der Annahme eines gequollenen Bentonits. Insbesondere infolge des bereits erwähnten Wärmestroms ist aber die Annahme eines gequollenen Bentonits in den ersten Jahren nach der Einlagerung nicht gerechtfertigt. Daraus ergeben sich weitere Effekte, die in den folgenden Abschnitten näher betrachtet werden.

3.1.2 Wärmeströme

Der Wärmestrom aus dem Behälter erzeugt eine Temperaturverteilung an der Behälteroberfläche und in der Bentonitfüllung, die durch

a) die Menge an wärmeerzeugenden radioaktiven Abfällen im Behälter

b) die Kühlperiode zwischen Wiederaufarbeitung und Endlagerung

c) die Wärmeleitungseigenschaften der verschiedenen Werkstoffe und Verfüllmaterialien

bestimmt ist. Rechnungen in einer Studie /6/ ergeben für angenommene Randbedingungen (Tunneldurchmesser = 3,7 m; Packungsdichte der Endlagerbehälter = 1 pro 3,3 m; Vorkühlperiode 40 Jahre ab Entladung aus dem Reaktor; 7% Wassergehalt) die Temperaturdaten in Tab. 2.

Tabelle 2: Temperaturen in Abhängigkeit von Ort und Zeit (aus /6/)

Ort	Temperatur (°C) nach gegebener Endlagerzeit in Jahren (a) 3,9 a	13,3 a	35,8 a	50,8 a
im Behälterzentrum	164,5 (2,4 Jahre)	ca. 150	ca. 127	ca. 113
an der Behälteroberfläche	133,5	127	110	100
25cm in der Bentonitschicht	112,5	111	100	93
69cm " " "	92,5	95	91	86
138cm " " "	77,5	82	83	81

Dechema-Institut, Frankfurt

Die berechneten Temperaturverteilungen zeigen, daß nach etwas mehr als 50 Jahren Endlagerstandzeit die Temperaturen an derBehälteroberfläche auf 100°C abgesunken sind und daß in der äußeren Hälfte der Bentonitfüllung die Temperatur von 100°C überhaupt nicht überschritten wird. Im allgemeinen wird erwartet, daß in jenen Teilen des Bentonits, die oberhalb 100°C liegen, anfänglich keine Befeuchtung stattfindet. Dies kann mit Schrumpfung und Rißbildung im Bentonit verbunden sein. In diesem Falle wäre ein Stofftransport durch Konvektion während einer beschränkten Zeit zu betrachten, was je nach Korrosionsmechanismus zu örtlich höheren Korrosionsraten führt. Nach Absinkender Temperatur wird jedoch die Bentonitschicht bei genügendem Wasserangebot aus dem Gestein quellen und das System versiegeln. Die Untersuchungen der Nagra deuten darauf, daß die Transientenphase der Wasseraufnahme in dem Bentonit folgendes Bild ergibt:

Die Wasseraufnahme bewirkt eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit. Bei einem Wassergehalt von 20% (vorgegeben durch die Vorverdichtung beim Einbringen) würde die Temperatur an der Behälteroberfläche 110°C nicht übersteigen. Zunächst wird nach dem Verfüllen das Wasser im Bentonit zur Außenzone mit Temperaturen<100°C verdrängt. Dann schließt sich ein monotoner Druckanstieg an, der einen allmählich höheren Sättigungsgrad des Bentonits verbunden mit einem Temperaturabfall an der Oberfläche bedingt. Damit stellt sich ein stationärer Endzustand ohne zeitliche Schwankungen des Wassergehalts im Bentonit ein.

Hinsichtlich der Korrosionsprozesse sind demnach drei Stadien zu unterscheiden:

a) Korrosive Einwirkung des wasserhaltigen Bentonits in der Anfangsphase bis zur Austrocknung

b) Trockenphase ohne Korrosion nach Erreichen eines ausreichend hohen hydrostatischen Druckes und dadurch bedingten Kontakt der Behälteroberfläche mit gequollenem Bentonit

c) Korrosion durch langsam diffundierendes Grundwasser in der späteren Abkühlphase.

Dechema-Institut, Frankfurt

3.1.3 Strahlungsströme und Radiolyseprodukte

Bei der Betrachtung der korrosiven Einflüsse auf den Lagerbehälter sind die durch Radiolyse infolge austretender radioaktiver Strahlung in der Behälterumgebung entstehenden Produkte mit einzubeziehen. Unter Zugrundelegung eines zylindrischen Behälters aus unlegiertem Stahl mit einer Wanddicke von ca. 250 mm, der die dünnwandige Kokille aus nichtrostendem Austenitstahl umgibt, ist eine Dosisleistung von 200 m rem/h unmittelbar an der Behälteroberfläche zu erwarten /7/. Die Strahlung besteht bei diesen Abschirmungsverhältnissen zu ca. 75 % aus Neutronen, der Rest sind γ-Strahlen. Beide Arten sind elektrisch neutral und besitzen daher eine bebeträchtliche Reichweite, auch in Gegenwart von Abschirmungen. Der ungeladene Zustand begrenzt aber auch ihre Radiolyseeffekte.

Von Bedeutung für das Korrosionsverhalten des Lagerbehälters sind in erster Linie Radiolyseprodukte mit oxidierender Wirkung, da sie durch kathodische Wirksamkeit zur Erhöhung der Korrosionsrate beitragen können. Darüber hinaus muß der Potentialeinfluß neu gebildeter Redoxsysteme beachtet werden, da sie ein Überschreiten von Grenzpotentialen bewirken können, was einen anderen Korrosionsmechanismus zur Folge hätte. Dies gilt insbesondere für das Auftreten von Lochkorrosion an Werkstoffen mit Deck- und Passivschichten. Weiterhin ist die Entstehung von atomarem, in Metallen diffusionsfähigen Wasserstoff zu beachten, da dieser bei entsprechendem Angebot und behinderter Rekombination ($H + H \longrightarrow H_2$) sowohl Versprödung als auch wasserstoffinduzierte Spannungsrißkorrosion bei einer Reihe von metallischen Werkstoffen erzeugen kann.

Die Grundvorgänge der Radiolysechemie, welche Konzentration und Art der entstehenden Radiolyseprodukte bestimmen, sind abhängig von der Zusammensetzung und Menge der Inhaltsstoffe der den Lagerbehälter umgebenden Feststoffe und Lösungen, von der Behälterkonstruktion, der Temperatur und dem Alter der aktiven Abfälle.

Dechema-Institut, Frankfurt

Auf das Wassermolekül (H_2O) wirkt die radioaktive Strahlung in unterschiedlicher Art ein /8, 9/. Primär kann H_2O dissoziieren ($H_2O \longrightarrow OH^- + H^+$), ionisiert werden ($H_2O^+$), Atome und Radikale bilden (H und OH) und hydratisierte Elektronen abspalten (e^-aq).

Das ionisierte Wassermolekül setzt sich sofort weiter nach $H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH$ um. Die anderen Primärprodukte reagieren mit benachbarten Molekülen oder miteinander zu H_2, H_2O_2 und H_2O weiter.

Bei hohen Dosiswerten und in Gegenwart von freiem (gelöstem) Sauerstoff ist auch die Bildung des Radikals HO_2 möglich.

Eine Einflußnahme von Druck und Temperatur auf die Radiolyse ist nur dann gegeben, wenn sich die Aggregatzustände verändern. Unter den Endlagerbedingungen (140°C), entsprechendem hydrostatischen Druck und Quelldruck, ist eine Verdampfung des Wassers normalerweise nicht zu erwarten.

Von den Wasserinhaltsstoffen sind die Chloridionen besonder zu beachten. Die Radiolyse kann hier zur Bildung von freiem Chlor bzw. ClO_3^--Ionen Anlaß geben.

Für die Betrachtung des Korrosionseinflusses auf den Werkstoff des Lagerbehälters ist eine Abschätzung der in Abhängigkeit von der austretenden Strahlendosis entstehenden Konzentration der relevanten Radiolysespezies notwendig.

In weiten Bereichen der Dosisraten ist die Wasserstoffproduktion proportional zur jeweiligen Dosisrate. Bei einer Dosisrate von 180 rad/h und größer ist die Wasserstoffkonzentration pro Volumen jedoch zeitlich konstant (Gleichgewichtsbedingung) und beträgt etwa 10^{-3} mol/l /8/. Bei niedrigeren Dosisraten ist der Logarithmus der Wasserstoffentwicklung proportional dem Logarithmus der Dosisrate.

Dechema-Institut, Frankfurt

Zusätzlich neu gebildet wird Wasserstoff bei der Grenzkonzentration nur noch in dem Maße, wie er aus dem System diffundiert.

Diese Darstellung gilt im wesentlichen für die Radiolyse durch γ-Strahlung. Bei weitreichender Strahlung wird aber der Neutronenanteil laufend größer. Im vorliegenden Fall liegt er bei ca. 75% der Strahlung. Hierdurch steigt der G-Wert von Wasserstoff von 0,45 für reine γ-Strahlung auf etwa 1,00 an /7,8/, wobei G die Zahl der Moleküle des betreffenden Mediums angibt, die pro 100 eV absorbierter Energie zersetzt bzw. umgewandelt werden. Für die Bildung von H_2O_2 steigt der G-Wert von 0.7 auf etwa 0.9 an /7/.

Die G-Werte für die entstehenden Radiolyseprodukte sind pH-Wert-abhängig. Gegenüber neutralen und alkalischen Werten steigt bei absinkenden pH-Werten (zunehmende Azidität der wäßrigen Lösung) die Ausbeute an /7/. Da die bisherigen Wasseranalysen keine pH-Werte unterhalb 5,5 (Grenzwert, bei dessen Unterschreitung die Menge der Radiolyseprodukte meßbar ansteigt) ergeben hat, ist ein Einfluß des pH-Wertes auf die Radiolyseausbeute hier nicht zu erwarten.

Wasserinhaltsstoffe beeinflussen den Radiolyseprozeß und damit die G-Werte /9/.

Chlorionen sind z.B. effektive OH-Fänger, allerdings von wesentlicher Wirkung nur in saurer Lösung /9/. Dieser Effekt kann hier vernachlässigt werden.

Positive Metallionen, z.B. aus dem Bentonit stammendes Fe^{2+}, haben einen deutlichen Effekt auf die Wasserradiolyse und den G-Wert von Wasserstoff. Er kann auf etwa 2,0 ansteigen /8/.

Für eine Korrosionsbetrachtung sind die sauerstoffliefernden Radiolyseprodukte, die sich aus den primär gebildeten Spezies durch Rekombination bilden, von besonderer Bedeutung.

Dechema-Institut, Frankfurt

Die dominierenden Reaktionen sind hier:

(1) $OH + OH \longrightarrow H_2O_2$

(2) $H + O_2 \longrightarrow HO_2$ (in O_2-haltigem Wasser)

mit den Folgereaktionen:

(2a) $2\ HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2$

(2b) $H + HO_2 \longrightarrow H_2O_2$

(2c) $HO_2 + OH \longrightarrow H_2O + O_2$

Bei sauerstofffreiem Wasser ist die Bildung von H_2O_2 nach Gleichung (1) bei hohen Dosiswerten zwar von Bedeutung, sie konkurriert jedoch mit den Reaktionen

$OH + H_2 \longrightarrow H + H_2O$

und

$H^+ + OH + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + H_2O$,

von denen die erste auch für die Gleichgewichtseinstellung der radiolytischen H_2-Konzentration bei einer Dosisrate von 180 rad/h verantwortlich ist. Bei niedrigeren Dosiswerten (wie sie im Fall der Abschirmung vorliegen) und O_2-haltigem Wasser ist vor allem die Reaktion nach Gleichung (2) mit ihren Folgereaktionen zu beachten (2a - 2c). Daher gibt eine Abschätzung der gesamten H_2O_2-Bildung in O_2-gesättigtem Wasser einen deutlichen Hinweis auf die Relevanz O_2-liefernder Radiolyseprodukte für die Korrosion des Behälters.

Bei einer absorbierten Dosis von $2 \cdot 10^{20}$ eV cm^{-3} (ca. $3{,}2 \cdot 10^6$ rad) ist der Sättigungswert der Ausscheidung von H_2O_2 ($0{,}94 \cdot 10^{-6}$ mol cm^{-3}) erreicht, wenn das Wasser O_2-gesättigt war /7,10,11/. Bei 50°C beträgt die O_2-Löslichkeit der wasserhaltigen Bentonitmasse (20 % Wasseranteil) $1{,}7 \cdot 10^{-7}$ mol cm^{-3}, auf den Wasseranteil bezogen

$8{,}5 \cdot 10^{-7}$ mol cm^{-3}. Würde der gesamte aus dem Behälter austretende Strahlungstrom von 200 m rem/h laufend in 1 cm^3 Wasser absorbiert, so würde nach ca. 1700 Jahren eine absorbierte Dosis von $3{,}2 \cdot 10^6$ rad erreicht und damit die Sättigungskonzentration für H_2O_2 eingestellt sein. Diese wiederum würde, da 2 mol H_2O_2 1 mol O_2 abgeben, im Vergleich zur Sauerstoffsättigung einer O_2-Konzentration von $5 \cdot 10^{-7}$ mol cm^{-3} entsprechen. Daraus ist abzuleiten, daß bei einer austretenden Strahlung von 200 m rem/h und Annahme einer vollständigen Absorption in 1 cm^3 O_2-gesättigtem Wasser in 1700 Jahren nicht einmal ein Sauerstoffzusatzangebot in Höhe einer einmaligen O_2-Sättigung erreicht wird. Bezieht man das tatsächlich bestrahlte Umgebungsvolumen ein, z.B. eine Schicht von 5 cm Bentonit, müßte die Zahl 1700 mit ca. $4 \cdot 10^4$ multipliziert werden. Die H_2O_2-Sättigung würde unter diesen Bedingungen überhaupt nicht mehr erreicht werden, da die Strahlung infolge des Abklingens der radioaktiven Zerfallprozesse abnehmen würde.

Gleiche Überlegungen gelten im Prinzip für alle Radiolyseprodukte mit ähnlichen G-Werten. Daraus ergibt sich, daß eine Korrosionsförderung durch O_2-liefernde Radiolyseprodukte absolut ausgeschlossen werden kann, wenn für eine ausreichende Abschirmung durch den Behälterwerkstoff gesorgt wird. 200 m rem/h als Strahlungsdosis ist dabei als sehr konservativer Wert zu betrachten.

Die Bildung von H_2 durch Radiolyse spielt für die Korrosion des Behälterwerkstoffes keine Rolle, ist jedoch, neben anderen wasserstoffliefernden Prozessen, im Hinblick auf die Möglichkeit des Auftretens einer Wasserstoffversprödung bzw. wasserstoffinduzierter Rißbildung zu betrachten (siehe hierzu Absch. 3.2.6).

Aus Berechnungen der H_2-Bildung für Stahlbehälter mit 20 cm Wanddicke unter Annahme konservativer Randbedingungen bezüglich Energieabsorption, Eisengehalte im Bentonit, Diffusion und Proportionalität der Bildungsraten ergibt sich im ersten Jahr der Lagerung (nach 40 Jahren Abklingzeit) eine H_2-Bildung von $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ mol /7/,

was, bezogen auf eine 5 cm dicke Bentonitschicht, eine spezifische Konzentration von $6 \cdot 10^{-9}$ mol cm^{-3} bzw. $6 \cdot 10^{-6}$ mol dm^{-3} bedeutet. Geht man davon aus, daß der gebildete Wasserstoff vollständig im Wasseranteil des Bentonits gelöst vorliegt, so wird, ohne Berücksichtigung der Diffusion, nach einem Jahr eine Konzentration von $3 \cdot 10^{-8}$ mol cm^{-3} erreicht. Die Sättigungskonzentration für H_2 in Wasser von 100°C bei 1 bar H_2 beträgt im Vergleich hierzu $1{,}75 \cdot 10^{-7}$ mol cm^{-3}. Die errechnete Konzentration an Radiolysewasserstoff liegt also weit unterhalb der Sättigungskonzentration. Wichtig bei dieser Betrachtung ist die Feststellung, daß nur ein von den Diffusionsverhältnissen abhängiger Anteil des gebildeten Wasserstoffs mit der Behälterwand in Kontakt kommen kann.

Vergleicht man die H_2-Produktion durch Radiolyse mit der, die an der Behälterwand durch Heißwasserkorrosion bei einer konstanten Eisenkorrosionsrate von 10^{-2} mm/a auftritt, d.h. mit einer Wasserstoffproduktionsrate von $5 \cdot 10^{-12}$ mol cm^{-2} s^{-1} (entspricht ca. 10^{-4} mol cm^{-2} a^{-1}), so wird deutlich, daß die durch Radiolyse gebildete Menge im Vergleich dazu von untergeordneter Bedeutung ist (vgl. Abschn. 3.2.2).

Weitere Überlegungen gelten der Teilnahme spezifischer Wasserinhaltsstoffe an der Bildung von Radiolyse-Produkten. Diese Möglichkeiten sind vor allem gegeben, wenn Chloride vorliegen. Jedoch ist hierzu eine hohe Konzentration erforderlich /9/.

Nach den Gleichungen

$$Cl^- \longrightarrow Cl + e^-$$

$$Cl + Cl^- \longrightarrow Cl_2^-$$

kann in neutralen Chloridlösungen das ionisierte Molekül Cl_2^- entstehen. Der G-Wert beträgt in 2 M NaCl-Lösung von pH = 7 G = 1,6.

Dechema-Institut, Frankfurt

Die Konzentrationsabhängigkeit des G-Wertes für Cl_2^- kann für neutrale Lösungen von NaCl durch die Gleichung

$$G\ (Cl_2^-) = \frac{0{,}38 \cdot C_{Cl^-}}{1 + 0{,}38 \cdot C_{Cl^-}} \cdot 3{,}8$$

mit C_{Cl^-} = Konz. des Cl^- in mol/l,

beschrieben werden /12/.

Für eine 0,1 M Lösung (ca. 3,5 g Cl^-/l) ergibt sich ein G-Wert von 0,14.

Die bei den bisherigen Bohrungen festgestellten Wasseranalysen zeigen sehr unterschiedliche Konzentrationen für Cl^-. Jedoch ist bei den bisher festgestellten ungünstigsten Verhältnissen (Cl^- ca. 8000 mg/l) mit einem G-Wert für die Cl_2^--Bildung von 0,4 zu rechnen. Daraus ergibt sich eine Cl_2^--Produktionsrate bei 200 m rem/h, die noch deutlich unterhalb der von H_2O_2 liegt. Daraus kann abgeleitet werden, daß unter den gegebenen Bedingungen der Endlagerung eine Einwirkung der aus Wasserinhaltsstoffen entstehenden Radiolyseprodukte, speziell der aus Chloriden gebildeten Cl_2^--Spezies, welche Lieferanten für Chlor bzw. chlorhaltige Oxidationsmittel darstellen, nicht möglich ist.

Die zu den Strahlungströmen angestellten Berechnungen und Überlegungen zeigen deutlich, daß bei ausreichender Abschirmung durch den äußeren Lagerbehälter (Dosisrate <1 rem/h) keinen den Korrosionsprozeß des Behälterwerkstoffes beeinflussenden Radiolyseprodukte zu erwarten sind. Die möglichen Konzentrationen an Spezies, die aufgrund ihrer kathodischen Wirksamkeit oder ihres Potentialeinflusses zu beachten wären, bleiben sämtlich vernachlässigbar klein.

Dechema-Institut, Frankfurt

Diese Feststellung wird durch inzwischen vorliegende englische Untersuchungen zur Korrosion von Stahlguß und Schmiedestahl in künstlichem Meerwasser von 90°C mit und ohne Bestrahlung bestätigt /13/. Die Korrosionsrate der beiden genannten Werkstoffe betrug nach 1000 h ohne Bestrahlung 10 µm a^{-1}, bei einer Bestrahlung mit $1{,}5 \cdot 10^5$ rad/h dagegen 44 µm a^{-1}. Bei dieser Dosisrate steigt die Korrosionsgeschwindigkeit auf etwa das fünffache an. Bei einer Dosisrate von $2{,}85 \cdot 10^2$ rad/h beträgt die Korrosionsgeschwindigkeit nur 9,5 um a^{-1} und entspricht damit derjenigen ohne Bestrahlung. Diese unwirksame Dosisrate ist um drei Zehnerpotenzen kleiner als die, welche einen deutlichen Korrosionseffekt verursacht. Die im Fall des Endlagerbehälters noch austretende Strahlendosis ist noch einmal um ca. drei Zehnerpotenzen geringer. Eine Auswirkung auf das Korrosionsgeschehen ist damit unmöglich.

3.2 Mögliche Korrosionsprozesse - thermodynamische und kinetische Grundlagen - Mechanismen

Die Vielfalt möglicher Korrosionsprozesse samt Erscheinungsformen macht eine Einzeldiskussion der Korrosionsarten notwendig. Dabei werden die thermodynamischen Gegebenheiten, kinetischen Zusammenhänge und Mechanismen (soweit aufgeklärt) jeweils mitbehandelt.

Wie in dem früher erstellten Bericht /1/ ausgeführt, sind die Korrosionssysteme

unleg. Stahl Gußeisen niedrig leg. Stähle Kupfer	Wasser + Sauerstoff

sowie

unleg. Stahl Gußeisen niedrig leg. Stähle	Wasser

thermodynamisch instabil /2, 14/. Das heißt, Korrosion kann ablaufen, wenn immer die Werkstoffoberfläche mit Wasser oder Wasser + Sauerstoff (bei Cu) in Kontakt kommt. Dabei spielt es keine Rolle, ob das Wasser als Quellwasser im Bentonit oder als freies Grundwasser vorliegt. Im Sinne einer konservativen Betrachtung wird im folgenden immer der korrosiv gravierendere Fall der Sauerstoffgegenwart angenommen.

Neben solchen allgemeinen Überlegungen können für die Diskussion noch Potential-pH-Diagramme (Pourbaix-Diagramme) herangezogen werden. Sie ergeben zusätzlich die Existenzbereiche von deckschichtbildenden Verbindungen an der Metalloberfläche /15/. In diesem Zusammenhang sind Diagramme von Interesse, bei denen in Gegenwart von viel Chlorid und wenig Sulfiden unter Bedingungen der geothermischen Energiegewinnung für Eisen und Nickel entsprechende Daten für 25°C und 250°C berechnet wurden /16/. Es ergeben sich mit zunehmender Temperatur veränderte Bereiche von oxidischen und sulfidischen Deckschichten. Da aber auch im Existenzbereich solcher Schichten Korrosion nicht auszuschließen ist, sondern gerade dort die gefährlichen Korrosionsarten Loch- und Spannungsrißkorrosion auftreten können, gibt eine solche thermodynamische Auswertung wenig praxisrelevante Aussagen.

Die folgenden kinetischen und mechanistischen Überlegungen sollen hauptsächlich dazu dienen, Aussagen über die Korrosionsvorgänge aus der Sicht des gegenwärtigen Standes der Kenntnisse zu machen.

Ein weitgehend gleichmäßiger Flächenabtrag von unlegierten Eisenwerkstoffen dürfte bei den im Endlager herrschenden Bedingungen dann gegeben sein, wenn es zur Ausbildung schützender Deckschichten kommt. Andererseits kann insbesondere bei großen Objekten durch unterschiedliche Potentialausbildung in verschiedenen Oberflächenbezirken eine Elementbildung und damit örtlich Korrosion auftreten.

Hauptursache der Elementbildung ist die Existenz von Konzentrationsunterschieden an der Metalloberfläche von Beginn an und die durch

den Korrosionsprozess selbst verursachten zusätzlichen Konzentrationsunterschiede. Hierdurch werden vorwiegend anodische und kathodische Bereiche stabilisiert und es kann Mulden- oder Lochkorrosion auftreten.

Neuere Angaben über den Mechanismus der Eisenkorrosion in sauerstoffhaltigen Wässern im pH-Bereich 3-6 gehen von einer geschwindigkeitsbestimmenden kathodischen Sauerstoffreduktion und von der anodischen Bildung einer dreidimensionalen, porösen Oxidschicht aus /17/. In neutralen und alkalischen Medien können keine sicheren mechanistischen Angaben gemacht werden, da topochemische Reaktionen unter Bildung höherwertiger Eisenoxide ablaufen und die Messungen sehr erschweren /18/. Insgesamt ist festzustellen, daß die in der Literatur zahlreich veröffentlichten elektrochemischen Arbeiten zwar von grundlegenden wissenschaftlichen Interessen sind, bei den hier anstehenden Fragestellungen aber nicht weiterführen.

3.2.1 Kinetik der transportbestimmten Korrosion

Die Reaktionskinetik der Korrosionsprozesse, d.h. die Geschwindigkeit von Korrosionsreaktionen und deren Abhängigkeit von bestimmten Einflußgrößen, ist nur unter Annahme einfacher Randbedingungen quantitativ beschreibbar. Ein solcher Fall ist beispielsweise gegeben, wenn der Transport von Sauerstoff durch die Bentonitschicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Eine Modellrechnung dieser Art wurde in (1) für eine Zylindergeometrie, eine Bentonitschichtdicke von 222cm, Sauerstoffsättigung des Grundwassers und T = 50°C (also Vernachlässigung des Wärmestroms) durchgeführt und ergab unter Annahme einer gleichmäßigen Flächenkorrosion eine Abtragsrate von etwa 10^{-5} mm/a. Die Rechnung wurde unter der Voraussetzung gemacht, daß die Bentonitschicht ihre Eigenschaften als Diffusionsbarriere über lange Zeiträume behält und sich ein stationärer Zustand einstellt. Dies ist jedoch ein Grenzfall, der bei den gegebenen Schichtdicken erst nach langer Zeit erreicht wird, wie die folgenden Rechnungen zeigen.

Dechema-Institut, Frankfurt

Geht man zunächst vom einfachen ebenen Fall und von den in /1/ angegebenen Bedingungen aus

- Luftsättigung des Quellwassers bei t = 0; T = 50°C; Wassergehalt im Bentonit 20%; Sauerstoffgehalt $c = 1{,}7 \cdot 10^{-7}$ mol cm^{-3}

- Sauerstoffkonzentration Null an der Behälteroberfläche

- schnelle Phasengrenzreaktion

- Diffusionskoeffizient von O_2 $D = 8 \cdot 10^{-7}$ cm^2/s

so können mit Hilfe des 2. Fickschen Gesetzes

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x}$$

Konzentrationsverteilungen für beliebige Zeiten t und Abstände x ausgerechnet werden. Die Lösung der Differentialgleichung ist nach /19/

$$\frac{c}{c_S} = \mathrm{erf} \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}$$

mit

c	Konzentration von Sauerstoff (mol/cm^3)
c_S	Sättigungskonzentration (mol/cm^3)
x	Abstand von der Behälteroberfläche (cm)
D	Diffusionskoeffizient von Sauerstoff (cm^2/s)
t	Zeit (s)
erf(y)	Fehlerintegral (Zahlenwerte aus /19/).

Die erhaltenen Konzentrationsprofile sind in Abb. 1 dargestellt. Folgende Schlüsse lassen sich ziehen:

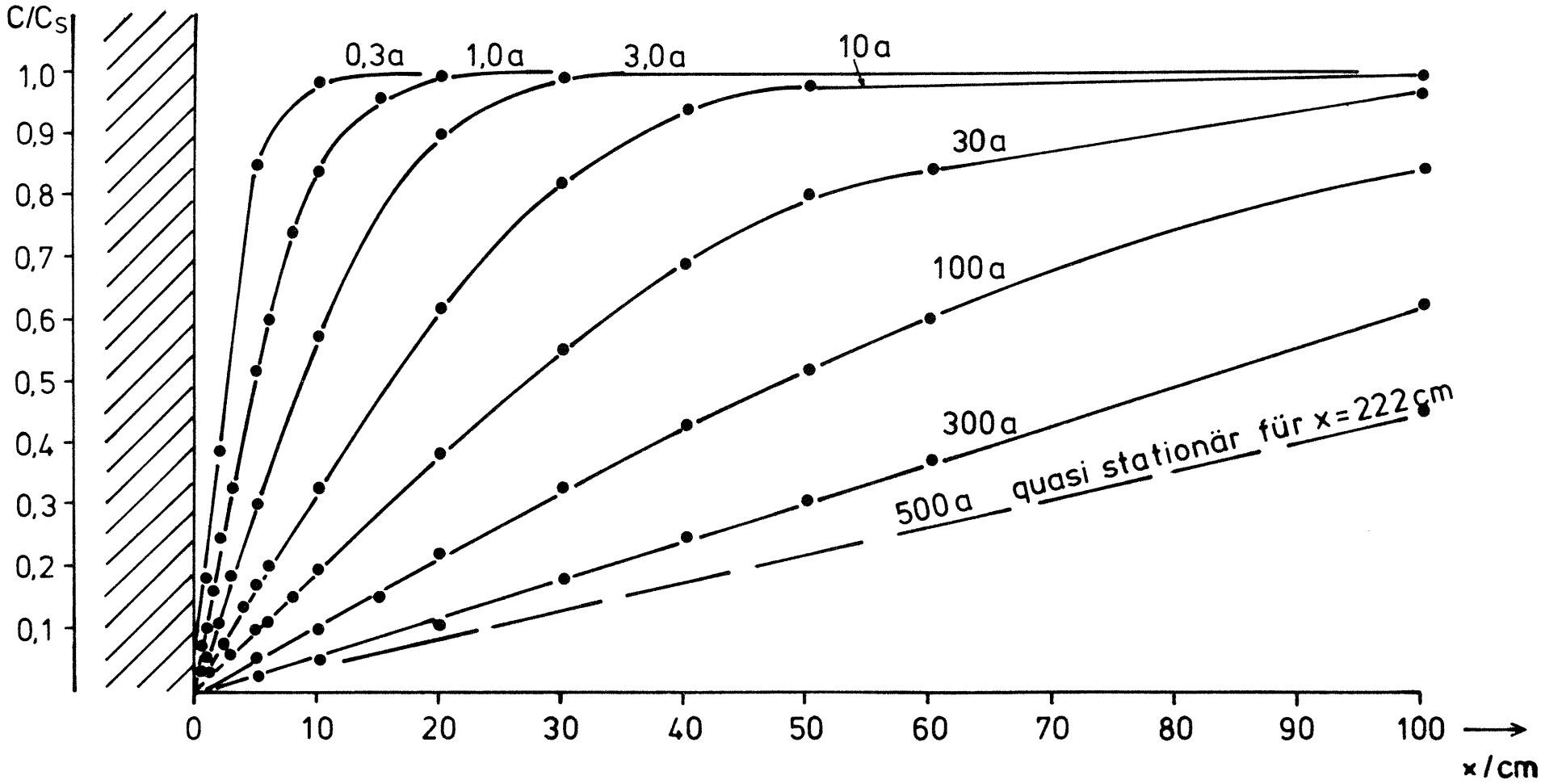


Abb. 1: Darstellung von Konzentrationsprofilen von Sauerstoff in Bentonit bei diffusionsbestimmter Korrosion in Abhängigkeit von der Zeit (ebener Fall)

c aktuelle Konzentration

c_S Sättigungskonzentration

x Abstand von der Behälteroberfläche

a Zeit in Jahren

- der Verbrauch des Sauerstoffs ist wegen des reinen Diffusionsprozesses sehr langsam

- die Diffusionsschichtdicke wandert nur langsam in die Bentonitschicht (z.B. nach 3 Jahren ca. 30 cm)

- ein annähernd stationärer Zustand wird erst nach etwa 500 Jahren erreicht.

Für die Korrosionsbetrachtung entscheidend ist die Berechnung der sauerstoffdiffusionskontrollierten Korrosionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Zeit. Sie ergibt sich aus den Steigungen dc/dx für $x \rightarrow 0$ in Abb. 1 und errechent sich nach der Gleichung /20/

$$j_{gr} = -zFD \left(\frac{dc}{dx}\right)_{x \rightarrow 0} = -zF \frac{c_s \, D^{0,5}}{(\pi t)^{0,5}}$$

mit

j_{gr}	Grenzstromdichte	$A\ cm^{-2}$
z	Zahl der ausgetauschten Elektronen	1
F	Faraday-Zahl 96487	$As\ mol^{-1}$
D	Diffusionskoeffizient	$cm^2\ s^{-1}$
c_s	Sättigungskonzentration	$mol\ cm^{-3}$
t	Zeit	s

In Abb. 2 ist das Ergebnis für die Diffusion an eine ebene Fläche nach Umrechnung in Korrosionsraten von Eisen dargestellt. Schon nach sehr kurzer Zeit fällt die Korrosionsrate unter oben angegebenen Randbedingungen auf unter 10^{-4} mm/a ab und ist somit völlig vernachlässigbar.

Der Fall der Diffusion an einem Zylinder ist nur für den unendlich langen Zylinder bekannt und nur durch komplizierte Beziehungen zu beschreiben /20/. Es wird deshalb im folgenden die Kugel behandelt,

die wiederum einfache Diffusionsgesetze aufweist. Kugel und ebene Fläche stellen insofern Grenzfälle gegenüber dem Zylinder dar, als im ersten Falle der diffusive Transport aus allen Raumrichtungen, im Falle der ebenen Fläche nur aus einer Richtung stattfindet. Der diffusive Transport an den Zylinder liegt dazwischen, so daß es genügt, die beiden genannten Grenzfälle zu berechnen.

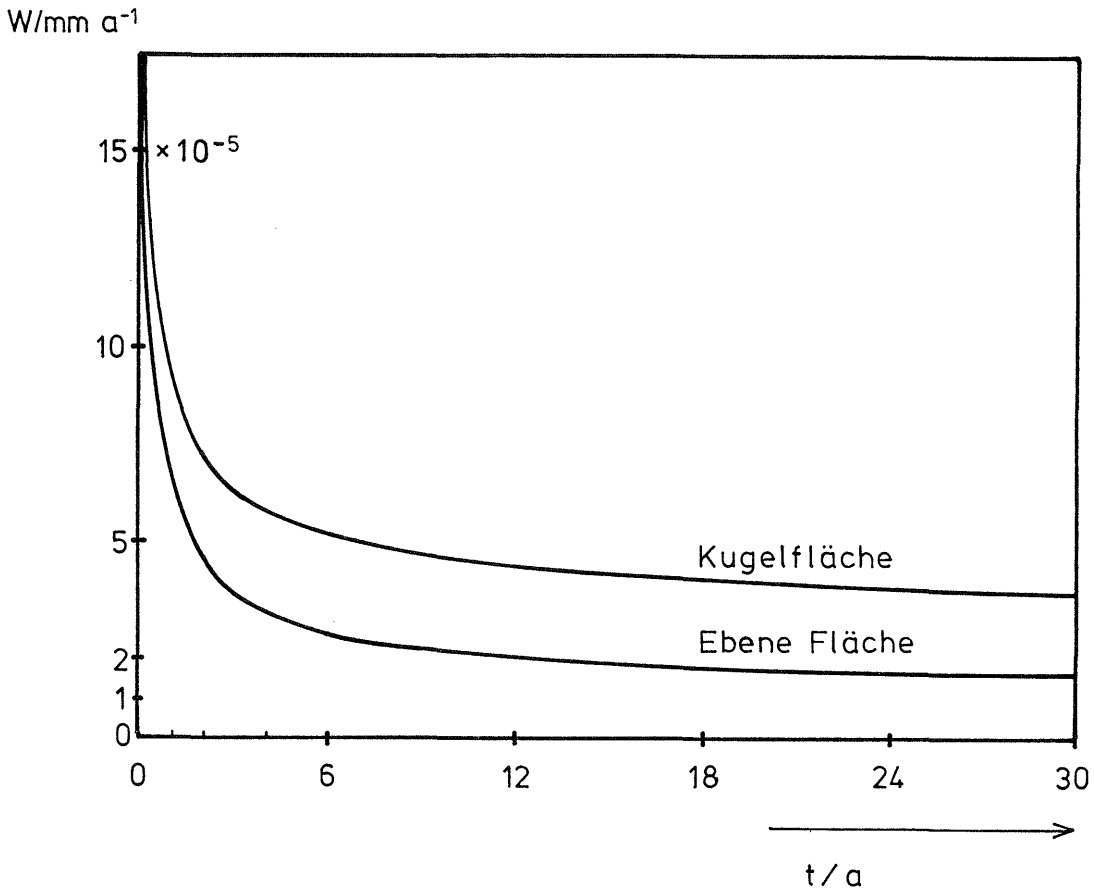


Abb. 2: Korrosionsraten in Abhängigkeit von der Zeit bei diffusionskontrollierter Sauerstoffkorrosion, ohne Berücksichtigung der Heißwasserkorrosion (Bildung von zweiwertigem Eisen)

Für den Diffusionsgrenzstrom an eine Kugel gilt /20/

$$j_{gr} = z\,F\,\frac{c_s\,D^{0,5}}{(\pi t)^{0,5}} + z\,F\,c_s\,\frac{D}{r_o}$$

mit r_o = Kugelradius.

Man erkennt aus der Beziehung, daß für $(\pi t)^{0,5} \ll r_o$ der zweite Summand auf der rechten Gleichungsseite vernachlässigt werden kann und der Fall der ebenen Fläche angenähert wird. Für lange Zeiten $(\pi t)^{0,5} \gg r_o$ strebt der Diffusionsgrenzstrom dem Grenzwert $z\,F\,c_s\,\frac{D}{r_o}$ zu. Die Diffusion an die Kugel geht demnach, anders als bei der ebenen Platte, nicht gegen Null.

Der auf Korrosionsraten umgerechnete Diffusionsgrenzstrom an eine Kugel mit dem Radius r_o = 25 cm ist in Abb. 2 ebenfalls dargestellt. Erwartungsgemäß liegen die Korrosionsraten der Kugel über derjenigen der ebenen Fläche. Die Korrosionsrate des Zylinders liegt dazwischen. Es ergibt sich, daß alle aufgetragenen Korrosionsraten vernachlässigbar klein sind.

Bei den Korrosionsraten in Abb. 2 ist noch zu bemerken, daß sie für den unendlich ausgedehnten Raum gelten. Wird der Raum wie im Falle der Endlagerung durch eine äußere Fläche begrenzt, (äußere Begrenzung der Bentonitschicht) und macht man zusätzlich die (sehr konservative) Annahme, daß dort Luftsättigung herrscht, dann werden die Kurven in Abb. 2 etwas höheren Grenzwerten zustreben, als die Theorie fordert. Aber auch diese Korrosionsraten sind vernachlässigbar klein.

Integriert man die Gleichung für die Diffusion an die Kugel in den Grenzen 0 bis 1000 a, so ergibt sich eine flächenbezogene Ladungsmenge von 77,9 As cm^{-2}. Nach Umrechnung auf korrodiertes Eisen (zweiwertig) erhält man 0,0225 g cm^{-2} oder eine korrodierte Schicht von 29 um.

Wird die gesamte, im Bentonitvolumen enthaltene Sauerstoffmenge (Löslichkeit bei 50°C und Luftsättigung $1{,}7 \cdot 10^{-7}$ mol cm^{-3}; Wasser-

gehalt des Bentonits 20%) in korrodiertes, dreiwertiges Eisen umgerechnet, so ergibt sich für eine zylindrische Geometrie mit einem Behälterradius von r = 25cm und einer Bentonitschichtdicke von 150 cm je cm^2 Behälteroberfläche näherungsweise $2 \cdot 10^{-5}$ mol O_2 oder $2{,}67 \cdot 10^{-5}$ mol Fe.

Dies entspricht $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ g Fe oder einer Schichtdicke von etwa 1,9 um, also einer verschwindend geringen Menge.

Solche geringen Abtragswerte ergeben sich auch, wenn anstelle von Sauerstoff Sulfationen (über sulfatreduzierende Bakterien) korrosiv wirksam werden würden. Wasserinhaltsstoffe in Konzentrationen entsprechend Tab. 1, die durch eine dichte Bentonitschicht diffundieren müssen, können keine nennenswerte Korrosion hervorrufen.

Die Aussage gilt auch noch, wenn die Bentonitschicht Luftblasen oder kapillar gebundene Luft in Oberflächennähe (z.B. vom Verfüllvorgang her) enthielte, die über die Korrosion abreagieren würden. Da eine Luftblase bei Normaldruck etwa 50 mal mehr Sauerstoff als das entsprechende Wasservolumen enthält, wäre auch dann die korrodierte Menge gering.

Gleiche Schlußfolgerungen ergeben sich, wenn der Wärmestrom berücksichtigt wird. Er würde nur zu einer Erhöhung der Diffusionsrate führen.

Selbstverständlich ändern sich die Verhältnisse, wenn zusätzliche Sauerstoffquellen auftreten. Hierzu zählt der in Abschn. 3.1.3 diskutierte Radiolysesauerstoff, der allerdings keine Rolle spielt.

Schließlich ist noch festzuhalten, daß durch Diffusion kontrollierte Korrosionsprozesse immer größtmögliche Korrosionsraten ergeben. Sind Phasengrenzreaktionen geschwindigkeitsbestimmend, dann führen solche Reaktionshemmungen immer nur zu noch niedrigeren Korrosionsraten.

Dechema-Institut, Frankfurt

Die Richtigkeit der Annahme, daß die Korrosionsraten fallende Tendenz haben sollten, wird durch die ersten Resultate aus gezielten Experimentaluntersuchungen erhärtet /21/.

3.2.2 Heißwasserkorrosion

Die Heißwasserkorrosion nach der Bruttoreaktion

$$3\ Fe + 4\ H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 4\ H_2$$

muß im Falle der Endlagerung beachtet werden.

Für die vorliegenden Problemstellungen auswertbare Untersuchungen des Korrosionssystems Fe/H_2O im Temperaturbereich 100° bis 150°C liegen nur begrenzt vor. Der Hauptgrund ist der, daß theoretische und praktische Fragestellungen bislang nur in den Wasser-Dampf-Kreisläufen des Kraftwerksbetriebes auftraten. Auch lag die Problematik meist anders: im Vordergrund standen Untersuchungen zur Erosionskorrosion, also ein mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten verknüpftes Korrosionsphänomen, und nicht die Korrosion unter völlig stagnierenden Bedingungen.

Praktische Erfahrungen belegen, daß Korrosion unter Wasserstoffentwicklung im betrachteten Temperaturbereich bislang kein Problem darstellt. Grund ist die Ausbildung einer gut schützenden Magnetitschicht auf der Eisenoberfläche und die Einhaltung bestimmter Reinheitsanforderungen an das Wasser. Diese sind Voraussetzung für den sicheren Betrieb solcher Systeme.

Die folgenden Untersuchungsergebnisse stammen aus dem Bereich Niederdruck-Speisewasser /24-27/ und aus einem Heißwasserkorrosion-Testloop /28/. Sie sind unter Benutzung einer Datenauswertung aus /28/ in Tab. 3 zusammengestellt.

Dechema-Institut, Frankfurt

Tabelle 3: Korrosionsraten von unlegiertem Stahl unter Heißwasserbedingungen

Nr.	T/°C	O_2-Gehalt mg/l	pH-Wert	Strömungsgeschw. m/s	Leitfähigkeit µ S/cm	Korrosionsraten in mm/a errechnet aus Abgaberaten: Eisenionen	Korrosionsraten in mm/a errechnet aus Abgaberaten: Wasserstoff	Literatur	Bemerkungen
1	93	0,2		1,8	0,1	10^{-4}		24	
2	121	"		"	"	"		24	
3	149	"		"	"	"		24	
4	52	Sättigung		0		$4\ 10^{-2}$		24	
5	65	0,2	7	1,6	11	$1,4\ 10^{-2}$		25	5 mg/l NaCl
6	65	"	8	"	0,3	10^{-4}		25	
7	65	"	9,5	"	18	10^{-4}		25	
8	ca. 280	0,02		0			$3\ 10^{-2}$	26	
9	140	0,2	8,5	3,9		$2\ 10^{-3}$		27	
10	170	0,2	8,5	3,9		$2\ 10^{-3}$		27	
11	140	0,2	7,5	ca. 3,0	0,1	$5\ 10^{-2}$		28	
12	140	0,2	8,5	"	1,0	$4\ 10^{-2}$		28	
13	140	"	9,4	"	4,0	10^{-2}		28	
14	130	0,01	9,3	ca. 3,0	39		$1,1\ 10^{-3}$	28	20 mg/l NaCl
15	130	0,02	8,7	"	0,5		$2\ 10^{-3}$	28	
16	100	0,01	9,4	"	39		$0,6\ 10^{-3}$	28	20 mg/l NaCl

Zunächst ist festzustellen, daß die Korrosionsraten im allgemeinen gering sind und auch die dem Eisenabtrag entsprechenden Wasserstoffproduktionsraten sehr kleine Werte zeigen (Versuche Nr. 14-16 in Tab. 3). Des weiteren ergibt sich, daß die Korrosionsrate pH-abhängig ist und mit steigendem pH-Wert abnimmt (Versuche 11-13 sowie 15 und 16).

Ein grundlegender Unterschied der Endlagerbedingungen zu den hier diskutierten Ergebnissen besteht insofern, als der Wasserstoff im Falle der Endlagersituation nur durch Diffusion, nicht aber durch Konvektion abtransportiert wird.

Die Vorgänge lassen sich nach dem 1. Fickschen Diffusionsgesetz näherungsweise abschätzen (vgl. Abb. 3). Vorausgesetzt wird in dem folgenden Beispiel eine

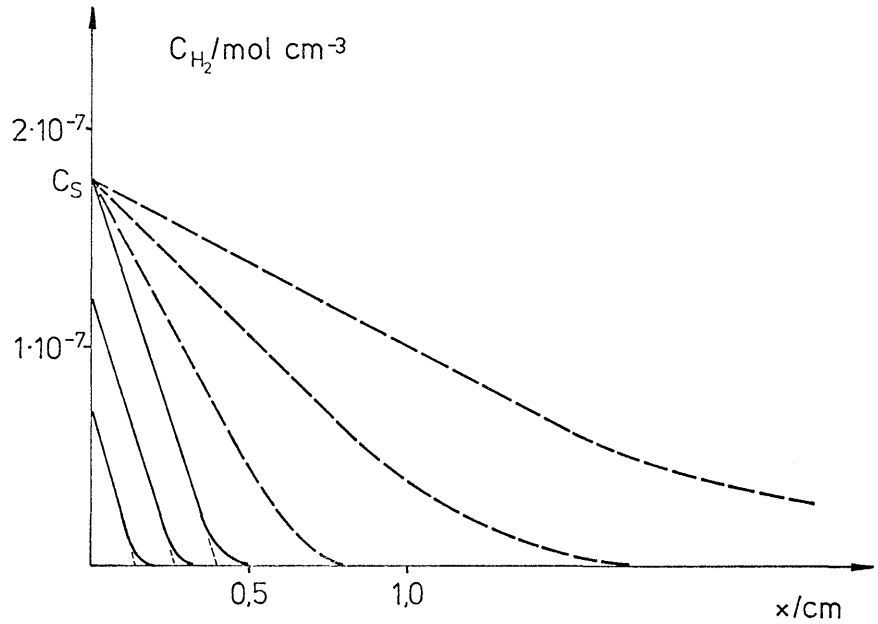


Abb. 3: Konzentrationsprofile abdiffundierenden Wasserstoffs an einer mit 10^{-3} mm/a korrodierenden mit Bentonit kontaktierten Stahloberfläche

———— Bereich konstanter Diffusionsrate

--------- abnehmende Diffusionsrate

Dechema-Institut, Frankfurt

konstante Eisenkorrosionsrate von 10^{-3} mm/a entsprechend einer Wasserstoffproduktionsrate von etwa $N_{H_2} = 4{,}5 \cdot 10^{-13}$ mol/cm^{2}s. Anders als in Abb. 1 bauen sich Konzentrationsprofile auf, deren Steigung dc/dx für $x \longrightarrow 0$ entsprechend der konstanter Produktionsrate zunächst konstant ist und die parallel verlaufen. Wird die Sättigungskonzentration des Wasserstoffs in Wasser (Bentonit mit 20% Wasser) bei 100°C und einem Wasserstoffpartialdruck von 1 bar mit

$$c_S = 1{,}75 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$$

angenommen, und wird diese Konzentration überschritten, dann verzweigt sich der Stoffstrom an Wasserstoff in einen Teilstrom an gasförmigem Wasserstoff und in einen Teilstrom abdiffundierenden Wasserstoffs. Letzterer wird anteilig immer kleiner, da sich zeitlich veränderliche Konzentrationsprofile analog Abb. 1 aufbauen.

Die Zeit und die Diffusionsschichtdicke, ab denen erstmals gasförmiger Wasserstoff entsteht, lassen sich aus

$$N_H = - D_H \frac{\Delta c_S}{\Delta x}$$

errechnen, wobei näherungsweise ein lineares Konzentrationsprofil vorausgesetzt wird. Für einen Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff

$$D_H = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

ergibt sich eine Diffusionsschichtdicke von

$$x = -D_H \frac{\Delta c_S}{N_H}$$

$$x = 0{,}39 \text{ cm.}$$

Für die Zeit bis zum Auftreten des ersten gasförmigen Wasserstoffs

wird in einfacher Weise die durch das Sättigungsprofil in Abb. 3 gegebene Wasserstoffmenge berechnet und durch die Wasserstoffproduktionsrate dividiert

$$t = \frac{1.75 \cdot \frac{0.39}{2} \cdot 10^{-7}}{4.5 \cdot 10^{-13}}$$

$$t = 7.6 \cdot 10^{4}\ s$$

$$t = 21.1\ h.$$

Nach etwa 21 h ist also unter den gemachten Annahmen (Sättigungskonzentration und Diffusionskoeffizient des Wasserstoffs) mit Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff zu rechnen. Herrscht in der Bentonitschicht ein hoher Quelldurck, so ergibt sich als Folge der höheren Sättigungskonzentration (Henrysches Gesetz) eine entsprechend längere Zeit.

Geht man von einer Korrosionsrate von 10^{-2} mm a^{-1} aus, was aufgrund des Salzgehaltes der betrachteten Grundwässer realistisch ist, ergeben sich entsprechend grössere Wasserstoffproduktionsraten und kürzere Zeiten.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Zeiten bis zur Entwicklung des ersten gasförmigen Wasserstoffs in der Tat kurz sind.

Zur Ueberprüfung der hier entwickelten Vorstellungen wird vorgeschlagen, entsprechende Laboratoriumsversuche durchzuführen. Diese könnten darin bestehen, in Bentonit eingebettete Stahlelektroden mit einer der Korrosionsstromdichte äquivalenten kathodischen Stromdichte zu belasten und das Zeitverhalten zu untersuchen. Dann könnte auch die Annahme bewiesen werden, dass sich der Prozess durch den entwickelten Wasserstoff selbst hemmt (vgl. Abschnitt 3.3).

Nicht berücksichtigt in dem vorgestellten Modell sind abnehmende Korrosions(Wasserstoffproduktions)raten infolge Deckschichtbildung.

Dechema-Institut, Frankfurt

Diese sind nicht abschätzbar, sondern müssen ebenfalls experimentell bestimmt werden. Darüberhinaus müßte auch die Wirkung des ursprünglich vorhandenen Sauerstoffs berücksichtigt werden.

Insgesamt ergibt sich, daß trotz des großen Wasserreservoirs und geringer Barrierewirkung des Bentonits gegenüber Wasser nur sehr geringe Korrosionsraten auftreten können. Ursache ist bei den hier betrachteten Temperaturen die langsame Phasengrenzreaktion.

Die Problematik der direkten Reaktion mit Wasser besteht bei Kupfer nicht, daß dieses Material in reinem Wasser thermodynamisch stabil ist.

3.2.3 Bodenkorrosion und mikrobielle Korrosion

Bodenkorrosion und mikrobielle Korrosion sind häufig vergesellschaftet /29/. Die Gefahr der bakteriellen Korrosion liegt vor allem darin, daß sich die Mikroorganismen rasch vermehren, so daß Korrosionsschäden an Eisen rasch und unerwartet auftreten können. Ursache der Schäden sind meist die sauren Stoffwechselprodukte der Bakterien. So führt die Spezies thiobacillus durch Oxidation von Schwefel oder dessen Verbindung zur Bildung von schwefelsauren Wässern mit pH-Werten um 2, wodurch sowohl Beton als auch Eisen im Boden stark angegriffen werden. Gleiches gilt für die Spezies ferrobacillus ferrooxidans, der die Oxidation von Pyrit stark beschleunigt. Unter anaeroben Bedingungen im Boden tritt vorwiegend die Gattung desulfovibrio auf, die Sulfate zu Schwefelwasserstoff reduziert. Nach älteren Vorstellungen wird hierdurch die kathodische Depolarisation von Eisen beschleunigt, während neuere Untersuchungen auf eine depolarisierende Wirkung von Eisensulfid schließen lassen /30/. Kennzeichnend für Korrosion unter solchen Bedingungen ist eine verhältnismäßig dicke Sulfidschicht auf dem Eisen oder Stahl. Als "aggressiv" ist ein Boden mit diesen Bakterien dann anzusehen, wenn deren Anzahl über 100/ml liegt.

Dechema-Institut, Frankfurt

Für die mikrobielle Korrosion in Erdböden sind entscheidend das Redoxpotential und der pH-Wert des Bodens, die Menge an verwertbarer organischer Substanz, der Gehalt an Fe^{++}- und Mn^{++}-Ionen und an Wasserstoff (auf der Metalloberfläche) /31/. Untersuchungen über die Verteilung von Bakterien bis zu 90 m unter der Bodenoberkante lassen auf eine Gleichverteilung der Bakterienkolonien schließen /31/. Es wird empfohlen, die im Bereich der Endlagerstätte vorhandenen Grundwässer auf mikrobiologische Aktivität zu prüfen.

Für das hier zu beurteilende Endlager-Korrosionsproblem besonders interessant sind Untersuchungen an Behältermaterialien in Tonböden /32/. Hierzu wurde ein umfangreiches Untersuchungsprogramm zur Prüfung natürlicher Tonformationen als Endlagerstätten durchgeführt. Es umfaßte die im folgenden aufgeführten Korrosionssysteme.

Werkstoffe:

Kohlenstoffstähle, Gußeisen, hochlegierte Stähle, Nickel und Nikkelbasislegierungen, Aluminium und Al-Legierungen, Titan und Titanlegierungen (kein Kupfer oder Cu-Legierungen).

Medien und Bedingungen:

- direkter Kontakt mit Ton, Naturversuche und Laborversuche bei 25°, 100°, 150° und 300°C über 5 und 11 Monate,

- interstitielle Salzlösung aus der Tonformation (Na_2SO_4 16,3 g/l; NaCl 0,16 g/l; $MgSO_4$ 7 H_2O 16,6 g/l; $CaSO_4$ 2 H_2O 10 g/l; $CaCO_3$ 7 g/l) mit Laufzeiten bis 49 Monate,

- Antwerpener Grundwasser (Chloride 35 mg/l; Sulfate 0,5 mg/l; Nitrate 6 mg/l),

- Feuchtatmosphäre aus der Tonformation (aus bei 300°C pyrolysiertem Ton und Wasserdampf mit 75% rel. Feuchtigkeit + 100 ppm SO_2) mit Laufzeiten bis 49 Monaten.

Dechema-Institut, Frankfurt

Die Proben wurden als Coupons (ungeschweißt und geschweißt) und als Bügelproben eingesetzt und nach den bekannten Methoden ausgewertet.

Bei dem Ton handelt es sich um sog. Boom Ton (Mol, Belgien) mit der folgenden Zusammensetzung des trockenen Materials (Gewichtsprozent): SiO_2 64%, Al_2O_3 14%, FeO 5,9%, K_2O 2,2%, Na_2O 1,4%, CaO 0,6%. Der Wassergehalt war 26%; an Mineralien lagen neben 1% Pyrit 0,26 bis 4,6% Sulfate, 0,04 bis 0,24% Chloride und 0,17 bis 1,46% organisches Material vor.

Von den umfangreichen Ergebnissen erscheinen folgende für die in dieser Studie zu diskutierenden Probleme wichtig:

- sämtliche Korrosionsprodukte der Proben aus den direkten Versuchen mit Ton enthalten Schwefel und Schwefelverbindungen, die von dem Pyrit des Tones stammen; durch Luftoxidation und aerobe Schwefelbakterien entsteht Schwefelsäure und damit ein sehr aggressives Medium; die Bakterien sind bis etwa 90°C aktiv;

- in Feuchtatmosphäre bei 300°C werden erwartungsgemäßt relativ hohe Korrosionsraten bei dem unlegierten Stahl, bei Al- und seinen Legierungen, Nickel und geringere Korrosionsraten an Inconel 600 und Incoloy 800 festgestellt; Titan und seine Legierungen sowie Hastelloy C sind beständig;

- die Korrosionsraten in interstitieller Salzlösung sind gering (unlegierter Stahl war nicht einbezogen);

- im Gegensatz zu den Laborversuchen bei Temperaturen oberhalb 150°C ergaben die Naturversuche in der Tonformation sehr viel niedrigere Korrosionsraten; für duktiles Gußeisen wurden 60 µm/a gemessen.

Aus den Ergebnissen läßt sich folgern, daß der bakteriellen Korrosion Beachtung zu schenken ist und daß pyrithaltiger Bentonit als

Verfüllmaterial vermieden werden sollte. Nach /33/ enthält der Wyoming Bentonit MX-80 0,3%, Pyrit, Montigel keinen Pyrit. Dem Produkt Montigel sollte demnach der Vorzug gegeben werden. Darüberhin aus enthält Montigel nur 0,03%, MX-80 aber 0,4 % organischer Kohlenstoff, was für das Bakterienwachstum von Bedeutung sein könnte.

Bei den in Abschn. 3.2.2 vorgeschlagenen Experimentaluntersuchungen könnten Untersuchungen zur mikrobiellen Korrosion einbezogen werden. Wichtig wird dabei sein, inwieweit die für das Bakterienwachstum notwendigen Komponenten nachgeliefert werden.

3.2.4 Örtliche Korrosion

In (1) wurde bereits dargelegt, daß die im Endlager möglichen Wässer an unlegierten und niedrig legierten Stählen örtliche Korrosion, z.B. Mulden- oder Lochkorrosion hervorrufen können. Diese Korrosionsart ist unabhängig von der Stahlzusammensetzung wird aber stark vom Oberflächenzustand und der Zusammensetzung des Mediums beeinflußt /23/.

Bentonit kann durch Silikatabgabe eine Deckschichtbildung fördern. Durch Chloride ist ein örtlicher Abbau möglich, woraus sich Lochkorrosion entwickeln könnte. Daher ist durch Experimentaluntersuchungen das Verhalten der Behälterwerkstoffe in gequollenem Bentonit auf örtliche Korrosionsgefährdung zu prüfen.

Das sog. Pitting, wie es an passivierbaren Metallen, z.B. nichtrostenden Stählen auftritt, ist bei den hier gegebenen Bedingungen nicht zu erwarten.

Die für den Korrosionsschutz des Behälters zu ergreifenden Maßnahmen müssen auf die Strategie ausgerichtet sein, die örtliche Korrosion von vorneherein zu vermeiden. Einige grundsätzliche Eigenschaften des Korrosionsystems Behälter/Umgebung sind hierfür günstig, nämlich

a) die auf lange Sicht zu erwartende Verarmung an Sauerstoff an der Behälteroberfläche, die letztlich die Korrosionsrate (auch die der örtlichen Korrosion) auf sehr geringe Werte absinken läßt,

b) die mögliche Bildung von schützenden, durch den Bentonit immobilisierten Deckschichten aus Korrosionsprodukten, die zu einer "Nivellierung" eines in der Anfangsphase lokalen Korrosionsangriffes führt.

Zur Vermeidung von örtlicher Korrosion ist es wichtig, daß zu Beginn der Lagerung der Behälter an deren Oberfläche möglichst gleichmäßige Korrosionsbedingungen herrschen. Eine Rolle wird dabei spielen, wie die Behälter erstmals mit dem Bentonit in Kontakt kommen, und wie sich in diesem Stadium auftretende Vorschädigungen der Oberfläche auf das spätere Langzeitverhalten auswirken können.

3.2.5 Spannungsrißkorrosion (SpRK)

Spannungsrißkorrosion metallischer Werkstoffe ist die Folge der kombinierten Wirkung örtlichen chemischen Angriffes und im wesentlichen statischer Zugspannungen, wenn der Werkstoff eine Anfälligkeit für diese Korrosionsart besitzt, das Angriffsmittel spezifische Wirkungen ausübt und die einwirkenden Zugspannungen ausreichend hoch sind (Grenzspannung) /34/. Von den hier diskutierten Werkstoffe können Kupfer sowie die Gußwerkstoffe unter den postulierten Lagerbedingungen als nicht spannungsrißkorrosionsgefährdet eingestuft werden, da entweder kein für den betrachteten Werkstoff spezifisches Medium vorliegt oder die Werkstoffe selbst keine Anfälligkeit besitzen. Lediglich bei den unlegierten bzw. niedriglegierten Stählen ist die Gefahr einer SpRK zu diskutieren, wenn man von der Überlegung ausgeht, daß durch Sauerstoffkorrosion eine derartige Wandalkalisierung einsetzen könnte, daß diese in Verbindung mit vorhandenen Natriumionen eine für das Auslösen von Spannungsrißkorrosion ausreichende Konzentration von Natronlauge zu liefern im Stande wäre. Ob

eine solche Möglichkeit besteht, kann durch Abschätzung der durch O_2-Reduktion lieferbaren Hydroxylionenmengen vorgenommen werden. Betrachtet man die OH^--Menge, die bei der Reduktion von Sauerstoff- nach der Gleichung

$$O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^- \longrightarrow 4\ OH^-$$

pro Zeiteinheit entsteht, so entspricht jede Korrosionsrate der Abb. 2 einer Hydroxylionenbildungsrate. Für eine Korrosionsgeschwindigkeit von 10^{-4} mm a^{-1} (Wert nach einem Jahr) ergibt sich aus der Äquivalenz von Fe-Ionen zu OH^--Ionen eine OH^--Bildungsrate von 2,1 mg m^{-2} d^{-1} ($2{,}1 \cdot 10^{-7}$ g cm^{-2} d^{-1} = $7{,}7 \cdot 10^{-5}$ g $cm^{-2}a^{-1}$). Unter der Annahme, daß diese Menge sich nach einem Jahr in einem cm^3 lösen würde (Schichtdicke 1cm), läge eine Konzentration von $7{,}6 \cdot 10^{-5}$ g cm^{-3} entsprechend $4{,}5 \cdot 10^{-6}$ mol OH^- pro cm^3 Bentonit vor. Auf den Wassergehalt bezogen wären dies $2{,}25 \cdot 10^{-5}$ mol OH^-. Dies entspricht einer NaOH-Konzentration von 0,09 Gew%. Diese Konzentration ist zur Auslösung von SpRK unkritisch /35/.

Hinzu kommt, daß weder die Abdiffusion der OH^--Ionen noch ihre Fixierung in Korrosionsprodukten (Hydroxyde und Oxidhydrate) berücksichtigt wurden. In der Praxis dürfte deshalb die Bildung von alkalisch reagierenden Randschichten kaum möglich sein.

Kritische Verhältnisse durch Aufkonzentrierung könnten allenfalls durch Verdampfung von Wasser entstehen. Dies ist bei den gegebenen Druckverhältnissen nicht zu erwarten.

Außerdem ist zu beachten, daß Chloride und Silikate Inhibitoren der durch NaOH-Lösungen an unlegierten Stählen ausgelösten interkristallinen SpRK darstellen /35-37/. Daher kann dem Bentonit eine zusätzliche Schutzwirkung zugeschrieben werden.

Berücksichtigt man alle Einflußfaktoren angemessen, kann das Auftreten von SpRK bei der Endlagerung der hier diskutierten Behälter ausgeschlossen werden.

Dechema-Institut, Frankfurt

3.2.6 Wasserstoffversprödung

Wasserstoffversprödung ist die Folge der Diffusion von atomaren Wasserstoff in ein Metall hinein, setzt also an der Metalloberfläche adsorbierten, atomaren Wasserstoff (H_{ad}) voraus. Bei hinreichend geringer Hemmung des Eintritts des H-Atoms, ausreichend hoher Diffusionsgeschwindigkeit im Metall und bei hinreichend hohem Bedekkungsgrad Θ_H der Metalloberfläche mit atomaren Wasserstoff ist mit einer Einwanderung des Wasserstoffes zu rechnen /38/. Von den hier diskutierten Werkstoffen sind nur unlegierte und niedriglegierte Stähle, einige Stahlgußqualitäten und Titan und seine Legierungen versprödungsempfindlich. Zu beachten ist hierbei, daß unlegierte Stähle wie H II, C 22.8 und StE355 (diese Werkstoffe stehen hinsichtlich ihrer Verwendung als Lagerbehälter im Vordergrund, vgl. Abschn. 4) erst bei Temperaturen unterhalb 80°C eine erkennbare Wasserstoffversprödungsneigung aufweisen, die im Bereich von RT und darunter ihr maximale Wirksamkeit erreicht /39/. Daher sind kritische Zustände erst nach längerer Lagerzeit (Abkühlzeit) möglich und auch nur dann, wenn das Angebot an atomarem Wasserstoff groß genug ist, was wiederum einen hohen Bedeckungsgrad Θ_H an der Metalloberfläche bedeutet.

Diskutiert werden muß also die Frage, ob Wasserstoffquellen vorhanden sind, die auch nach längerer Lagerzeit, wenn die Temperatur der Behälteroberflächen auf Werte von etwa 50°C abgesunken ist, noch wirksam sind und ausreichende Mengen an atomarem Wasserstoff produzieren können. Vier mögliche Wasserstoffquellen sind vorhanden:

Erstens ist die Möglichkeit der Reduktion von Wasserstoffionen als kathodische Teilreaktion der Korrosion des Lagerbehälters zu betrachten. Sie kann nur in nennenswertem Umfang in stark saurer Umgebung auftreten. Die bisherigen Wasseranalysen lassen untere pH-Werte von etwa 6 erwarten. Da zur Erreichung kritischer niedriger Temperaturen sicher Lagerzeiten von mehr als 100 Jahre notwendig sind (vgl. Abschn. 3.1.2), in welcher die vorhandenen Wasserstoffionen

längst verbraucht sein dürften und da außerdem die umgebende Bentonitmasse außerdem eine puffernde Wirkung hat und den pH-Wert des Wassers anhebt, kann diese Wasserstoffquelle als praktisch nicht vorhanden angesehen werden.

Die zweite Quelle wäre radiolytisch entwickelter Wasserstoff und zwar in Form von Protonen oder Atomen. Wie im Abschn. 3.1.3 gezeigt wurde, ist die an der Behälteroberfläche entstehende Menge an Wasserstoff schon so gering, daß der mit Sicherheit sehr kleine Anteil an diffusionsfähigen Atomen vernachlässigt werden kann. Dies wird besonders deutlich, wenn man davon ausgeht, daß bei unlegierten Baustählen mittlerer Festigkeit (Streckgrenzen < 500 N mm^{-2}) im Falle einer Wasserstoffversprödung analytisch Wasserstoffgehalte etwa in der Größenordnung von 10 ppm festgestellt werden. Dies entspricht einem Wasserstoffgehalt von ca. $4 \cdot 10^{-5}$ mol cm^{-3}. Der gesamte in einer 5 cm dicken Bentonitschicht im ersten Jahr der Lagerung radiolytisch entstehende Wasserstoff liegt rechnerisch aber nur bei $6 \cdot 10^{-9}$ mol cm^{-3} (vgl. Abschn. 3.1.3).

Auch der bei einer Heißwasserkorrosion entstehende Wasserstoff - die dritte Quelle - ist ohne Bedeutung, da dieser Korrosionsprozess bei Erreichen der für eine Wasserstoffversprödung notwendigen tiefen Temperatur ($\approx$50°C) nur noch mit vernachlässigbarer Geschwindigkeit abläuft. Bei 130°C und einer Heißwasserkorrosionsrate von 10^{-2} mm a^{-1} ist die Wasserstoffproduktionsrate $6 \cdot 10^{-12}$ mol $cm^{-2}s^{-1}$ (vgl. Abschn. 3.2.2). Das entspricht einer H_2-Jahresproduktion von $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ mol cm^{-2}. Berücksichtigt man die um Zehnerpotenzen geringere Korrosionsrate bei Temperaturen ≤ 50°C und die Tatsache, daß der größere Anteil des entstehenden Wasserstoffes durch Rekombination zu H_2 nicht diffusionsfähig ist, wird die gemachte Aussage bestätigt.

Erfahrungsgemäß wird der Mechanismus der Wasserstoffaufnahme unter Bedingungen freier Korrosion weitgehend von solchen Stoffen bestimmt, welche die Rekombination des entstehenden atomaren Wasser-

stoffes zum Molekül verhindern (Rekombinationsgifte) und damit Promotoren der Wasserstoffversprödung darstellen. Die gilt insbesondere dann, wenn sie selbst reduzierbar sind und zusätzlich atomaren Wasserstoff liefern können. Der wichtigste - weil in natürlicher Umgebung am weitesten verbreitet (Erdboden) - Promotor ist Schwefelwasserstoff bzw. solche Schwefelverbindungen, die Schwefelwasserstoff abspalten. Daher sind als vierte Wasserstoffquelle Schwefelverbindungen im Bentonit zu beachten und zwar einmal solche, die in Gegenwart von Wasser Schwefelwasserstoff liefern und zum anderen Sulfate, die in Gegenwart sulfatreduzierender Bakterien eine H_2S-Quelle darstellen. Es sollte daher möglichst Bentonit ohne Schwefelverbindungen verwendet werden (vgl. Abschn. 3.2.3), andernfalls ist die Gefahr einer Wasserstoffversprödung in Bentonit zu untersuchen.

3.3 Offene Probleme und daraus abgeleitete Vorschläge für Untersuchungsprogramme

Bei der Diskussion der unter den Endlagerbedingungen an unlegierten Eisenwerkstoffen zu erwartenden Korrosionsreaktionen ergaben sich eine Reihe von Problemen, die im folgenden nochmals zusammengestellt werden. Dabei handelt es sich durchweg um Fragestellungen, die zwar auf der Basis vorhandener Erfahrungen beantwortet werden können, aber zusätzlich experimentell abgesichert werden sollten.

Ein Problemkomplex betrifft die Heißwasserkorrosion. Hier müßten die aus dem Kraftwerksbetrieb vorhandenen Erfahrungen in entsprechenden Experimentaluntersuchungen auf das bei der Endlagerung herrschende Beanspruchungsprofil übertragen werden (Abschn. 3.2.2). Dabei werden insbesondere Langzeitversuche notwendig sein, die die Abfolge

Sauerstoffkorrosion - Deckschichtbildung -
Heißwasserkorrosion - Magnetitbildung

in repräsentativen Wässern mit entsprechenden Salzgehalten berücksichtigen.

Ebenso wie die Sauerstoff- und Heißwasserkorrosion muß die Wirkung von Bodenkorrosion und mikrobiellen Korrosion beachtet werden. Da gerade auf diesem Gebiet wenig systematische Untersuchungen existieren, ist ein entsprechendes Untersuchungsprogramm am Korrosionssystem

Eisen / Bentonit / Grundwasser

notwendig. Wichtig wird dabei die Behandlung der mikrobiologischen Aspekte sein (Abschn. 3.2.3). Ein zusätzliches Problem könnte die H_2S-Produktion durch sulfatreduzierende Bakterien sein, die das Risiko einer Wasserstoffaufnahme von unlegiertem Stahl beinhaltet (Abschn. 3.2.6). Hierbei soll insbesondere geprüft werden, inwieweit der Bentonit als Barriere wirkt.

Die Untersuchungen können in der Regel als Laboratoriumsversuche unter simulierten Feldbedingungen mit etwas apparativem Aufwand, aber ohne größere Schwierigkeiten durchgeführt werden. Ein gutes Beispiel ist das in /21/ beschriebene Untersuchungsprogramm.

Da es sich durchweg um kostenintensive Langzeitversuche handelt, müssen die Programme sorgfältig konzipiert und durchgeführt werden. Entsprechende Vorüberlegungen und Kenntnisse sind deshalb unabdingbar. Informationen über folgerichtiges Vorgehen existieren /40,41/.

4. WERKSTOFF- UND BEHÄLTERTECHNOLOGIE

4.1 Werkstoffauswahl

Zu behandeln und nach ihrer Eignung zu charakterisieren sind hier die Werkstoffe un- und niedriglegierte Stähle und Stahlgußsorten, sowie Gußeisen mit lamellaren Graphit (Grauguß) und mit Kugelgraphit (Sphäroguß). Kupfer und Kupferlegierungen werden nicht weiter besprochen, hier kann auf die entsprechende schwedische Studie verwiesen werden /2/. Auf Titan und seine Legierungen wird kurz eingegangen.

Zur Gruppe der Stähle, die hier zu diskutieren ist, gehören die allgemeinen Baustähle mit ferritisch-perlitischem Gefüge, die unlegierten und niedriglegierten Kesselbleche, Rohrwerkstoffe und Vergütungstähle sowie die schweißbaren, normalgeglühten Feinkornbaustähle. Wegen der erforderlichen Wanddicken (Festigkeit; Abschirmung) in Verbindung mit einer hervorragenden Schweißeignung, wobei weder Vorwärmung noch eine Wärmebehandlung der fertigen Naht notwendig sein sollte, engen sich die zur Auswahl vorliegenden Sorten auf die wenigen Qualitäten ein, wie sie im Apparate-, Rohrleitungs- und Druckbehälterbau üblich sind. Von den unlegierten Sorten empfiehlt sich der Einsatz von Kesselblech HII (DIN 17 155) bzw. C22.8 (VDTÜV-Werkstoffbl. 350/1 und 350/3, Ausg. 11/82), St 45.4 (DIN 1629 Teil 4), St. 42.2 (DIN 1626 Teil 4), von den schweißbaren Feinkornbaustählen der Stahl StE 355 (DIN 17 102). Legierte Stähle sollten nicht verwendet werden, da sie neben kritischeren Verarbeitungseigenschaften in der Regel eine höhere Wasserstoffempfindlichkeit besitzen - vor allem aufgrund ihrer Härtungsneigung in Schweißübergangszonen - und in bezug auf das Korrosionsverhalten (Sauerstoffkorrosion) keine nennenswerten Vorteile bringen. Gegenüber Neutronenstrahlung sind sie außerdem empfindlicher als unlegierte Stähle.

Aus der Gruppe der un- und niedriglegierten Stahlgußsorten kann wegen der erforderlichen Eigenschaften, insbesondere der Schweißeignung, praktisch nur der GS-38.3 (DIN 1681) in die Betrachtung einbezogen

werden. Jedoch ist die Schweißeignung geringer einzustufen als bei gewalzten Blechen oder nahtlos gezogenen Teilen eines unlegierten Kesselblechs oder Feinkornbaustählen. Da auch von der Korrosionsseite her keine Vorteile zu erwarten sind, liegt kein Grund vor, Stahlguß als Alternative anstelle der für den Einsatz des dickwandigen Lagerbehälters geeigneten Qualitäten H II und StE 355 anzusetzen.

Da weder Grauguß noch Temperguß für die erforderlichen Wanddicken Festigkeitsschweißungen zulassen (GTW-S38 DIN 1692 kann nur bis zu Wanddicken von 8 mm einwandfrei verschweißt werden, Gußeisen mit Lamellengraphit überhaupt nicht), könnte lediglich Gußeisen mit Kugelgraphit, DIN 1693, in Betracht gezogen werden, wobei der GGG 35.3 (0,2% Dehngrenze ($R_{p0,2}$) 220 N/mm^2; Bruchdehnung (A_5) min. 22%) aufgrund günstiger Eigenschaften zu diskutieren wäre. Wenn man jedoch die für eine Deckelverschweißung notwendigen Eigenschaften betrachtet, ist festzustellen, daß keine Festigkeitsschweißnaht mit garantierter Dichtheit bei den notwendigen Wanddicken zu erreichen ist. Deshalb muß auch Gußeisen mit Kugelgraphit als weniger geeignet eingestuft werden.

Abschließend ist festzustellen, daß von den Eisenbasislegierungen dem Kesselblech H II, dem Stahl C22.8 und dem Stahl StE 355 als Behälterwerkstoffe der Vorzug zu geben ist. Diese Werkstoffe sind für eine ferngesteuerte automatische Engspaltschweißung (Unterpulver-Schmalspaltschweißung oder Elektronenstrahlschweißung), welche den Deckelteil mit dem zylindrischen Behälter verbinden soll, bestens geeignet /42/. Sie erfordern weder eine Vorwärmung noch eine Wärmenachbehandlung.

Titan und Titanlegierungen sind als tragende Behälterwerkstoffe aufgrund ihrer Schweißtechnologie problematisch. Die für eine ausreichende Abschirmung der radioaktiven Strahlung erforderlichen Wanddicken erschweren zusätzlich das Erreichen einer ausreichenden Qualität der Deckelschweißnaht, die unter vollständigem Luftausschluß (beiderseitiges Schutzgas notwendig) hergestellt werden muß.

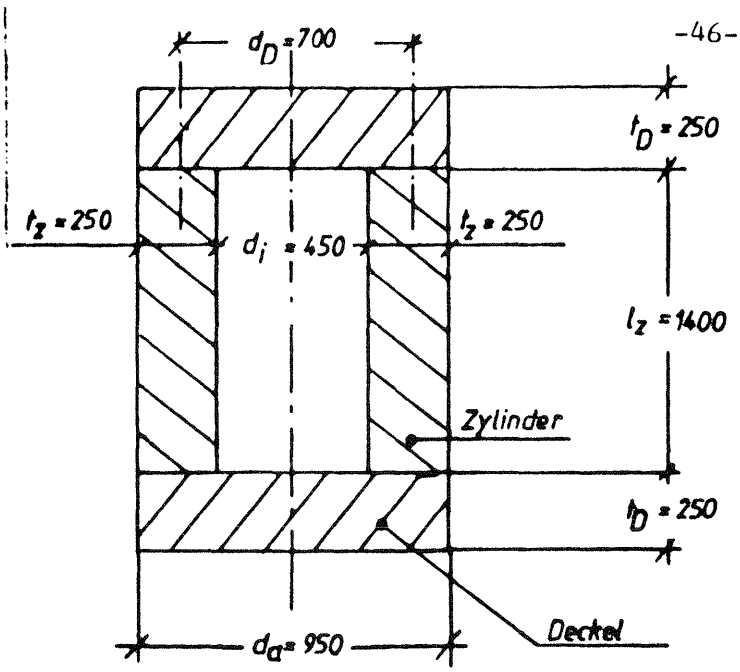
Dechema-Institut, Frankfurt

Darüberhinaus sind bei den vorliegenden Temperaturen bei Lagerungsbeginn (140°C) und bei Vorhandensein ungünstiger Wasserinhaltsstoffe im Grundwasser (hoher Chloridgehalt) Titan und seine Legierungen sowohl spalt- als auch lochkorrosionsgefährdet /43,44/. Deshalb, und auch aus ökonomischen Gründen, sollte der Einsatz von Titanwerkstoffen nicht in Betracht gezogen werden.

4.2 Behälterauslegung

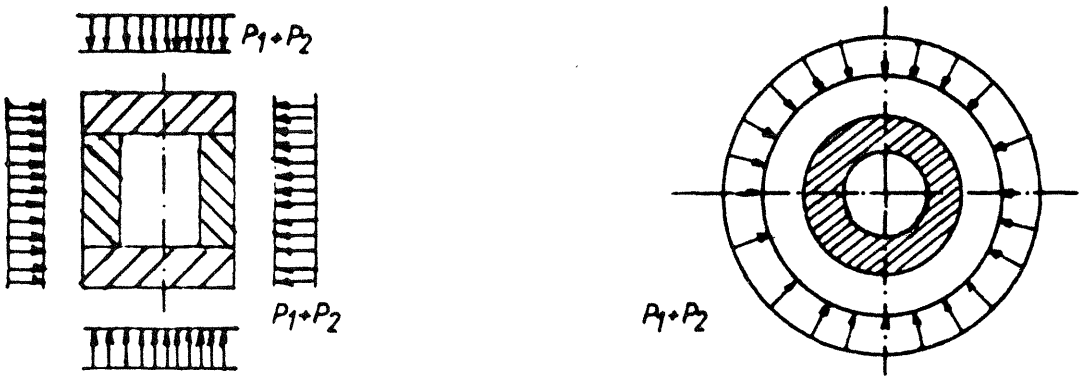
Die Abmessungen der Lagerbehälter ergeben sich aus der Größe und Form der einzusetzenden Kokille (Container aus nichtrostendem Austenitstahl) und der unter den herrschenden Belastungen notwendigen Wanddicken. Wegen den bei der Werkstoffauswahl gemachten Einschränkungen werden ausschließlich die vorhergenannten unlegierten Stähle hier auslegungsmäßig behandelt, da sie allein die technologischen Voraussetzungen für eine einwandfreie Verarbeitung besitzen und für weitere, im Abschn. 4.3 behandelte, Korrosionsschutzmaßnahmen geeignet sind. Die äußere Abmessung des Abfallcontainers aus rostfreiem Stahl beträgt Ø 430 mm und Länge 1335 mm. Demzufolge wird als Endlagerbehälter ein Zylinder mit einem Innendurchmesser von 450 mm angenommen (Abb. 4a).

Bei Festlegung einer Wanddicke von 250 mm Dicke für Deckel und Zylinder zur Erreichung günstiger Abschirmungswerte lassen sich die aufgrund der äußeren Belastung von max. 35 MN/m^2 (NTB 84-31), gegeben durch den hydrostatischen Druck von 15 MN/m^2 und einer aus Quelldruck und Erwärmungsdruck sich ergebenden zusätzlichen Beanspruchung von 20 MN/m^2, auftretenden Spannungen im Zylinder und Deckel ermitteln. Hierbei wurden 2 Lastfälle betrachtet. Lastfall 1 bedeutet einen gleichmäßig auf Zylinderumfang und die Deckel wirkenden Gesamtdruck (Abb. 4b) und Lastfall 2 einen gleichmäßig auf Deckel und Umfang wirkenden hydrostatischen Druck (P_1) und einen zweiseitig symmetrisch auf den Umfang und gleichmäßig auf die Deckel wirkenden Quell- und Erwärmungsdruck (P_2) (Abb. 4c).

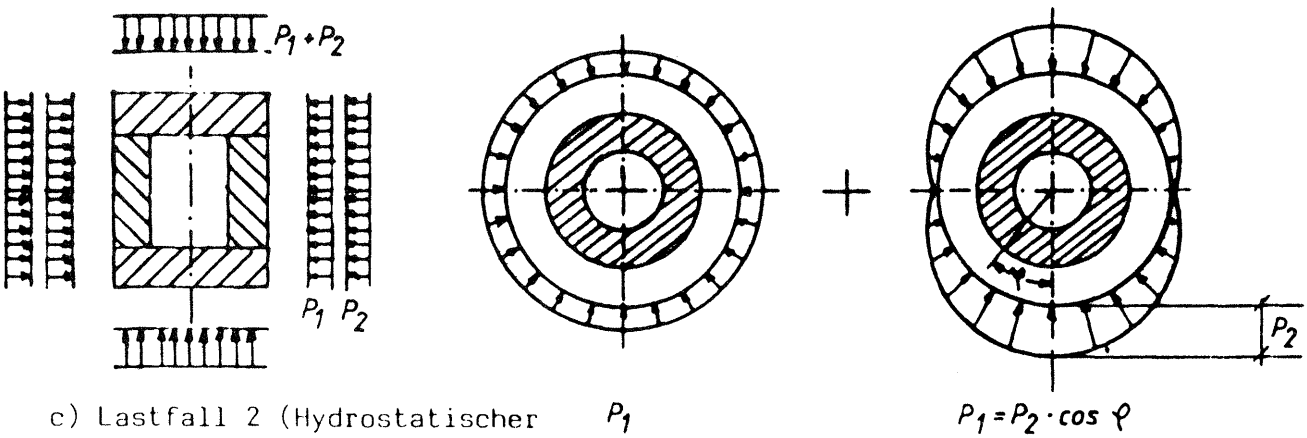


Wanddicke 250 mm

a) Behälterabmessungen



b) Lastfall 1 (Gesamtdruck wirkt gleichmäßig auf Zylinder und Deckel)



c) Lastfall 2 (Hydrostatischer Druck P_1 wirkt gleichmäßig auf Zylinder und Deckel, Quelldruck + Erwärmungsdruck (P_2) wirkt zweiseitig symmetrisch auf Zylinderumfang und gleichmäßig auf die Deckel)

Abb. 4a - c: Behälterabmessungen und Lastfälle zur Berechnung der Spannungen ($P_1 = 15\ MN/m^2$; $P_2 = 20\ MN/m^2$)

Für den Behälter nach Abb. 4a wurden die in der nachfolgenden Tabelle eingetragenen max. Spannungen ermittelt

Lastfall / Teil	1	2
Zylinder	86 N/mm^2	137 N/mm^2
Deckel	85 N/mm^2	

Die Spannungen wurden entsprechend den Regelungen in ASME VIII und KTA-3201.2 in Kategorien eingeteilt und bewertet. Hieraus ergeben sich die in der folgenden Tabelle niedergelegten Mindestanforderungen an die Festigkeitswerte der vorgesehenen Werkstoffe bei Berechnungstemperatur (R_{eH}= Streckgrenze; Rm = Zugfestigkeit).

Lastfall / Teil	1	2
Zylinder	$R_{eH} \geq 94$ N/mm^2 $Rm \geq 187$ N/mm^2	$R_{eH} \geq 117$ N/mm^2 $Rm \geq 234$ N/mm^2
Deckel	$R_{eH} \geq 85$ N/mm^2 $Rm \geq 170$ N/mm^2	

Anmerkung: Für Stahl gelten die Rm-Werte bei RT bis ca. 200°C.

(Berechnungsdurchführung und Bewertungsverfahren sind als Anlage dem Bericht beigefügt.)

Die maßgebenden Festigkeitskennwerte sind die Streckgrenze R_{eH}und die Zugfestigkeit Rm bei Betriebstemperatur. Bei der Betriebstemperatur von 140°C kann der Wert der Zugfestigkeit bei 20°C zugrunde gelegt werden, da bei unlegierten Kohlenstoffstählen erst oberhalb von 200 - 300°C ein deutlicher Abfall eintritt. Kriechen ist bei 140°C ebenfalls ohne Bedeutung, als technische Temperaturgrenze des Kriechens wird in der Literatur für unlegierte Stähle 200°C angegeben /45/.

Dechema-Institut, Frankfurt

Für die Werkstoffe H II und StE 355 sind für die vorgesehenen Wanddicken keine Festigkeitskennwerte mehr genormt; diese sind mit dem Stahlhersteller zu vereinbaren. Auf jeden Fall werden die ermittelten Mindestanforderungen an Streckgrenze und Zugfestigkeit erheblich überschritten.

Der als Alternative auch benannte Werkstoff C 22.8 besitzt für Wanddicken bis 250 mm folgende Festigkeitskennwerte:

$Rp_{0.2}$: 180 N/mm^2 (150°C) ($Rp_{0.2}$ = 0.2%-Dehngrenze*)

Rm : 400 - 520 N/mm^2.

Die aus Gründen der Strahlungsabschirmung und der Korrosionsreserve gewählten Wanddicken sind erheblich dicker als aus Festigkeitsgründen notwendig ist, es liegt eine erhebliche Ueberdimensionierung vor. Weitere Festigkeitsbetrachtungen unter speziellen Randbedingungen erübrigen sich daher.

Hinsichtlich der konstruktiven Gestaltung des Behälters stehen z.B. die Vorschläge A bis C (Abb. 5 bis 7) zur Diskussion. Bei Vorschlag A besteht der Behälter aus einem Rohrstück mit angeschweisstem Boden und Decken. Vorschlag B stellt einen nahtlos gezogenen Behälter mit aufgeschweisstem Deckel dar, und bei Vorschlag C besteht der Behälter aus zusammengeschweisstem Boden- und Kopfteil. Hierbei ist zu beachten, dass die Rundnaht oberhalb der Füllhöhe der Kokille liegt, um eine zu starke Erwärmung des Glasinhaltes zu vermeiden. In allen Fällen ist die Bauteilvorfertigung so vorzunehmen, dass ein ferngesteuertes Einfügen und Anpassen des Deckels oder des Kopfteiles gewährleistet ist. Dadurch kann die fernmanipulierte Engspaltschweissung in einer heissen Zelle ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden.

* Die 0.2%-Dehngrenze wird als Streckgrenzwert für die Werkstoffe verwendet, die keine ausgesprochenen oberen Streckgrenzen (R_{eH}) besitzen.

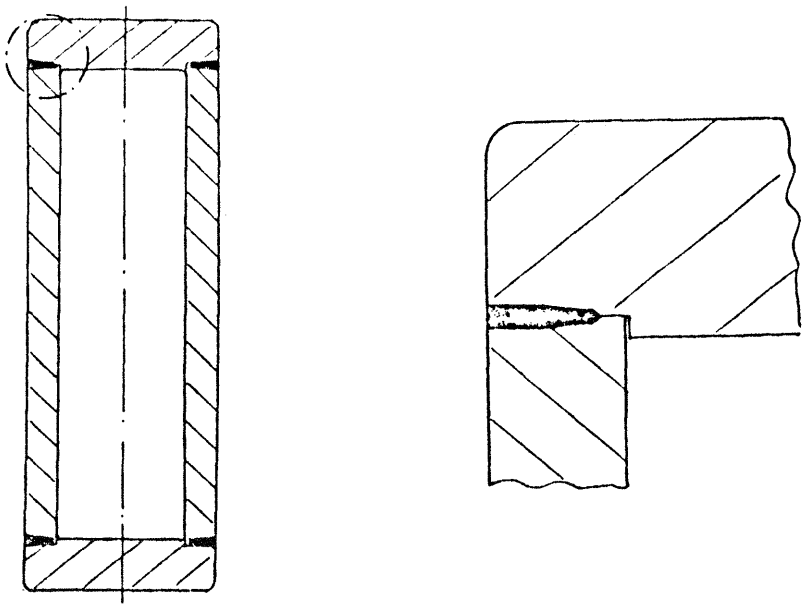


Abb. 5: Vorschlag A

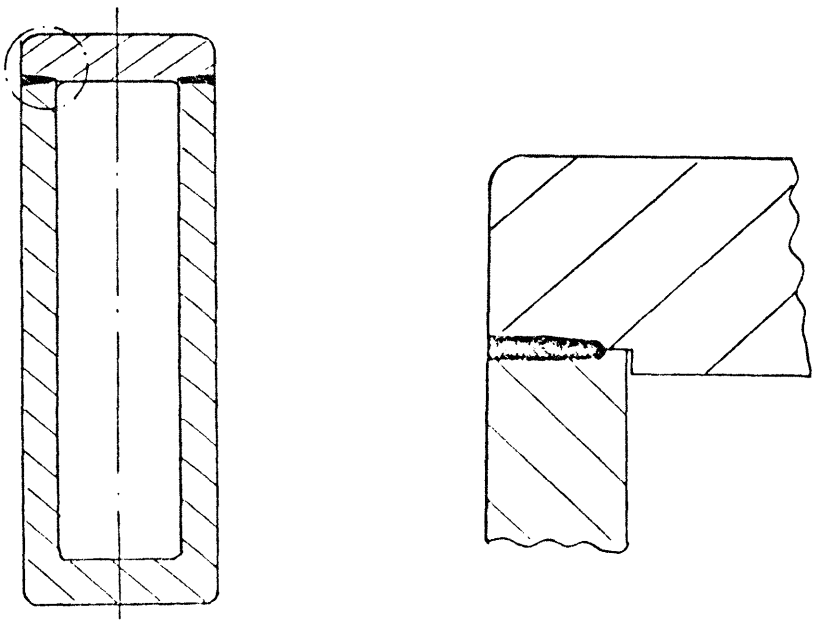


Abb. 6: Vorschlag B

Dechema-Institut, Frankfurt

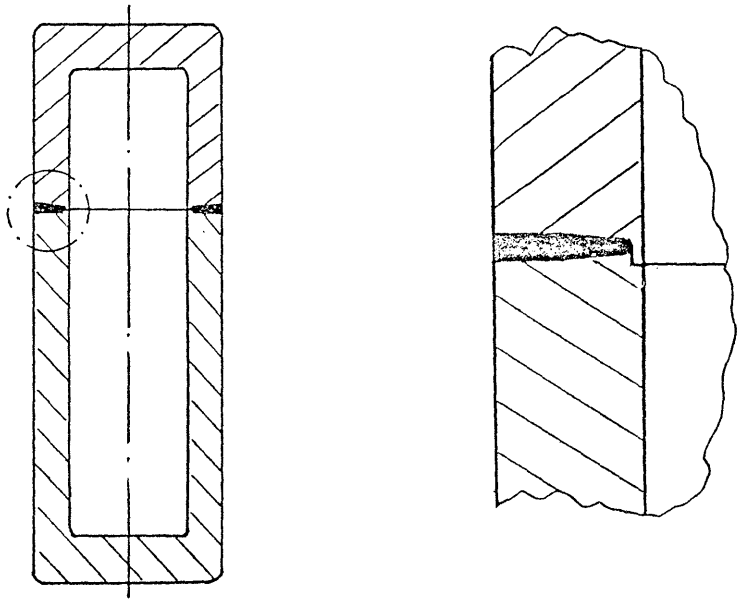


Abb. 7: Vorschlag C

5. KORROSIONSSCHUTZTECHNOLOGIE

Obwohl die bisherigen Überlegungen zeigen, daß unter den postulierten Lagerbedingungen auch bei unlegierten Stählen keine kritischen Korrosionsraten zu erwarten sind (10 $\mu m\ a^{-1}$ bedeuten beispielsweise 10 mm Wanddickenverlust in 1000 Jahren) kann zur Erhöhung der Sicherheit und zur Vorbeugung gegen unerwartete Korrosionseinflüsse ein zusätzlicher Korrosionsschutz in Betracht gezogen werden. Man könnte daran denken, als zusätzliche Maßnahme das Aufspritzen von Zn oder Al heranzuziehen, die als Korrosionsschutzüberzüge mit gleichzeitiger kathodischer Schutzwirkung für Eisenwerkstoffe vielfach verwendet werden, zumal ihre Korrosionsprodukte zur Deckschichtbildung beitragen. Jedoch ist zu bedenken, daß bei den zu Beginn der Einlagerung herrschenden Temperaturen an der Behälteroberfläche eine spontane Zinkpassivierung eintreten kann, die das Potential des Zinks so weit veredelt, daß in der Kurzschlußzelle Zink/Eisenwerkstoff das Zn zur Kathode wird (Potentialumkehr des Zinks) und Eisen bevorzugt in Lösung geht /46/. Da die ZnO-Passivschicht elektronenleitend ist, kann, solange reduzierbare Wasserinhaltsstoffe vorliegen, ein erheblicher Kurzschlußstrom an den Stellen entstehen, wo der Zn-Überzug Poren aufweist. Hieraus resultiert eine besondere Lochkorrosionsgefahr. Auch Al ist als Korrosionsschutz ungeeignet, da es wie auch neuere Betriebserfahrungen gezeigt haben, bei Wassertemperaturen oberhalb 100°C merklich unter Wasserstoffentwicklung korrodiert wird /47/.

Dagegen wird bei einer Keramikbeschichtung in Verbindung mit einer Hastelloy C4-Auftragsschweißung bzw. einer kompletten Hastelloy-Auftragsschweißung ein hervorragender Korrosionsschutz erreicht. Ein inzwischen industriell entwickeltes Behälterkonzept /48/, gedacht für die Lagerung abgebrannter Brennstäbe in Steinsalzstöcken, ist auch für die Lagerung von verglasten radioaktiven Abfällen in Granitgestein mit Bentonitverfüllung geeignet, zumal es sich hier um wesentlich kleinere Behälter als bei /48/ handelt. Bei dem oben erwähnten Behälterkonzept dient als Basiswerkstoff ein emaillierfä-

higer Stahl vom H II-Typ bzw. der entsprechenden Rohrwerkstoffe St 45.4 und St 42.2. Zunächst wird im nahtlosen Rohr (Außendurchmesser 940 mm, Wanddicke 250 mm, Länge 1800 mm) aus diesem Werkstoff an den Kopfenden mit Hastelloy C4 nach dem Heißdraht-Plasma-Schweißverfahren mehrlagig (8-10 mm dick) aufgetragen. Nach Planschleifen und Prüfung der Auftragsschweißung wird die Oberfläche sandgestrahlt und mit Glaskeramik (eine Haftschicht und mehrere Deckschichten) beschichtet. Das Einschweißen der ebenfalls Hastelloy-C4-auftragsgeschweißten Deckel erfolgt mittels UP-Mehrlagenschweißung, die wiederum mit Hastelloy C4 abgedeckt wird.

Die chemische Beständigkeit sowohl der Keramik als auch der Hastelloy C4-Auftragsschweißung ist gewährleistet. Da die Geschwindigkeit der Korrosion der Keramikbeschichtung (Nichtleiter, keine elektrolytische Korrosion; keine Elementbildung) nur von der Temperatur und der SiO_2-Sättigung im Angriffsmittel abhängig ist /49/, kann aufgrund der bisherigen Daten /49/ bei Bentonitverfüllung eine Schutzwirkung der Keramikbeschichtung von mehreren tausend Jahren als gesichert angesehen werden. In quinärer Salzlösung bei 150°C beträgt die Abtragungsrate der Keramik z.B. 10^{-3} mm/a (50-Tage-Versuch). Da außerdem in einer anderen Versuchsreihe unterhalb 120°C keine Abtragungsraten mehr gemessen werden konnten, ist nach ca. 30 Jahren Lagerzeit die Korrosionsgeschwindigkeit als vernachlässigbar zu betrachten, was die langzeitige Schutzwirkung zusätzlich absichert.

Da die Korrosionsbedingungen im wasserführenden Granitgestein mit Sicherheit milder sind als unter Salzlagerbedingungen bei Wassereinbruch, sollte an dieser Stelle auch die Verwendung preisgünstiger Nickellegierungen für die Auftragsschweißung ins Auge gefaßt werden. Ein für Endlagerungsbedingungen im Granitgestein geeigneter Werkstoff wäre Inconel 600.

Die an Hastelloy C4-Auftragsschweißproben in gegenüber Grundwasser wesentlich aggressiverer Salzlauge bei 150°C ermittelten Korro-

sionsraten lassen für diesen Werkstoff bei Wasserangriff im Granitgestein keinerlei Schwierigkeiten erwarten. So wurden nach längeren Prüfzeiten (168 Tage) an Proben aus Auftragsschweißungen, die alle Wärmebeeinflussungen durch die Einbrennvorgänge der Keramikbeschichtung erfahren hatten, in quinärer Salzlösung bei 150°C nur Abtragsraten in der Größenordnung von $5 \cdot 10^{-4}$ mm a^{-1} festgestellt. Bei einer zur Verfügung stehenden Schicht von ca. 5 mm ergibt dies eine Lebensdauer von mehreren 10.000 Jahren /50/.

Die Gefahren, die infolge der begrenzten Schlagfestigkeit einer Glaskeramik beim Handhaben des Behälters entstehen könnten, lassen sich durch Umschließen des Behälters mit einem zusammenschraubbaren 10 mm dicken Al-Rohr vermeiden. Es schützt den Behälter vor mechanischen Beschädigungen und kann nach Einbringen des Behälters in die endgültige Lagerstätte wieder abgezogen und erneut verwendet werden.

Als weitere Alternative stände eine völlige Abdeckung des Behälters mit einer mehrlagigen Auftragsschweißung mit korrosionsbeständigen Nickellegierungen zur Diskussion. Für die unter Endlagerbedingungen vorliegenden Korrosionsbedingungen ist, wie bereits erwähnt, der Werkstoff Inconel 600 völlig ausreichend. Mit Hastelloy C4 als Auftragswerkstoff liegen bereits Ausführungserfahrungen vor. Die Eignung von Inconel 600 oder einer ähnlichen Nickelbasislegierung sollte anhand von Proben aus Versuchsschweißungen überprüft werden. Die nach Einschweißung des Deckels erforderliche ferngesteuerte Abdeckung des Schweißnahtbereiches mit Inconel 600 oder Hastelloy C4 stellt kein Problem dar (vgl. Abb. 8).

Zu bemerken ist, daß mit der Entscheidung, eine Auftragsschweißung der vorgenannten Art als Korrosionsschutz zu benutzen, auch die noch offenen Probleme der Heißwasserkorrosion, örtlichen und mikrobiellen Korrosion an unlegierten Eisenwerkstoffen beseitigt würden.

Dechema-Institut, Frankfurt

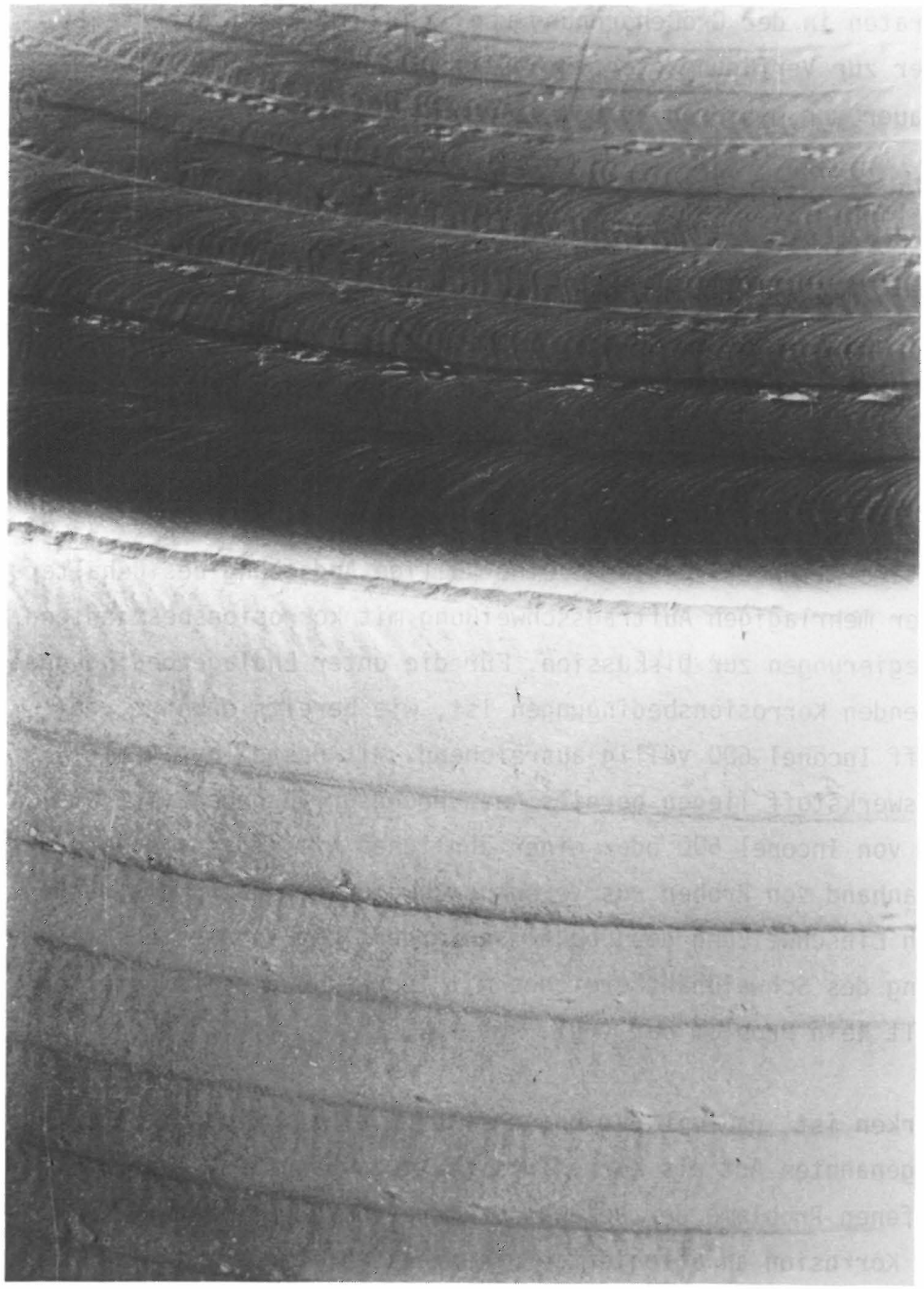


Abb. 8: Hastelloy C4-Auftragsschweissung auf einem Lagerbehälter (nach Vorschlag B, Abb. 6)

Dechema-Institut, Frankfurt

6. QUALITÄTSSICHERUNG

Die zur Herstellung des Endlagerbehälters verwendeten Halbzeuge, Schweißzusatzwerkstoffe und sonstigen Materialien unterliegen der üblichen Eingangskontrolle. Die Stahlkörper (Zylinder mit Boden, Deckel) sind mit den entsprechenden Zeugnissen vom Hersteller anzuliefern. Sie können mit Ultraschall und Magnetpulverprüfung auf Fehlerfreiheit überprüft werden. Die Auftragsschweißung (ca. 3 Lagen Inconel 600 oder Alloy C-4 bzw. auch eine Kombination, bestehend aus 1 Lage Inconel 600 und 2 Lagen Alloy C-4) kann mit Farbeindringverfahren und Ultraschallprüfung auf Freiheit von Rissen, Poren und Bindefehler geprüft werden. Die Engspaltschweißungen können ebenfalls mit Ultraschall auf Fehlerfreiheit überprüft werden.

Für die gewählten Schweißverfahren, Unterpulver-Engspaltschweißung bzw. Elektronenstrahlschweißung für die Verbindungsnähte und Heißdraht-Plasma-Auftragsschweißung für die korrosionsschützende Außenzone müssen die Schweißparameter eindeutig durch Verfahrensprüfung festgelegt und durch Einsatz von "intelligenten" Steuerungen (programmierte Rechner) bei der Fertigung gearbeitet werden.

Wenn ein Keramiküberzug gewählt wird, unterliegt dieser folgenden Fertigungs- und Endprüfungen:

a) Schmelztest nach DIN 51 161 sowie Korrosionstest nach DIN 51 157 zur Identitätskontrolle der Fritte.

b) Prüfung des Schlickers (rheologische Eigenschaften).

c) Augenscheinkontrolle, Schichtdickenmessung und Hochspannungsprüfung auf Dichtheit und Schwachstellen (DIN 51 163).

Die hervorragende Prüfbarkeit der Glaskeramikschicht garantiert die leichte Auffindung von Poren, Rissen und Abplatzungen und deren Beseitigung.

7. ABSCHLIESSENDE WERTUNG

Die Studie hat gezeigt, daß die Verwendung eines Endlagerbehälters aus unlegiertem Stahl möglich ist, wenn die noch offenen Fragen durch ein entsprechendes Begleitprogramm geklärt werden und sich keine Einschränkungen ergeben. Für diesen Fall wurden die Möglichkeiten eines zusätzlichen Korrosionsschutzes erörtert.

Insgesamt gesehen ist die Herstellung eines Behälters für hochaktiven Abfall (HAA-Behälter) und dessen sichere Lagerung in Kristallingestein mit Bentonitverfüllung technisch möglich.

Frankfurt/Main, den 9.10.1984
DI/EH/bp

E. Heitz

Prof. Dr. E. Heitz

H. Gräf

Prof. Dr. H. Gräfen

Dechema-Institut, Frankfurt

8. LITERATUR

/ 1/ Heitz, E., Zur Megede, D.: Korrosionsverhalten von unlegiertem Stahl, Stahlguß und Gußeisen als Endlagerbehälterwerkstoff in wasserführendem Granitgestein. Nagra, NTB 82-08, 1982

/ 2/ The Swedish Corrosion Research Institute and its reference group: Copper as canister material for unreprocessed nuclear waste - evaluation from the viewpoint of corrosion. Final report 1978-03-31; KBS technical report 90, Hrsg.: Kärnbränslesäkerhet, Stockholm 1978

/ 3/ McKinley, D.; Schweingruber, M.; Hadermann, J., NTB, in Vorbereitung

/ 4/ Torstenfelt, B. u.a.: Iron content and reducing capacity of granites and bentonite; KBS Technical Report 83-36

/ 5/ Pusch, R.: Copper/bentonite interaction, KBS Technical Report 82-07, Stockholm

/ 6/ Hopkirk, R.J.; Gilby, D.J.; Schwanner, I.: Preliminary Calculations of the Temperature Distributions around a Type C (highly actice) Nuclear Waste Repository; Polydynamics Lim., Zürich, Oct. 1983; Supplementary Calculations, Febr. 1984

/ 7/ Nagra, persönliche Mitteilung

/ 8/ Christensen, H.; Bjergbakke, E.: Radiolysis of Groundwater from HLW stored in Copper Canisters. Studsvik Energiteknik AB. KBS-Report 82-02, 1982

/ 9/ Jenks, G.H.: Review of Information on the Radiation chemistry of Materials around Waste Canisters in Salt and Assessment of the Need for Additional Experimental Information. ORNL-5607 (March 1980)

/10/ Bienck, H.; Goldmann, E.: Auslegung eines Rekombinators für einen 900 MWe Siedewasserreaktor. Studienarbeit, 1975

/11/ Sauter, E.: Grundlagen des Strahlenschutzes, Thiemig Verlag, München, Bd. 95/96, 2. Aufl. 1983

/12/ Fisher, M.M.; Hamill, W.H.: Electronic Processes in Pulse-Irrediated Aqueous and Alcoholic Systems. J. Phys. Chem 77 171, (1973)

/13/ Taylor, K.J.; Bland, I.D.; Harker, A.H.; Westcott, C.; Marsh, G.P.: Progress Report Nov. 83, Nr. AERE-G2856 (Harwell Halbjahresbericht)

/14/ Heitz, E.: Thermodynamische und kinetische Einflußgrößen der Korrosion; VDI-Berichte Nr. 365 (1980)

Dechema-Institut, Frankfurt

/15/ Pourbaix, M.: Atlas d´Equilibres Electrochimique; Gauthier-Villars 1963

/16/ MacDonald, D.; Syrett, B.C.: Potential-pH-Diagrams for Iron and Nickel in High Salinity Geothermal Brine containing low Concentrations of Hydrogen Sulfide; Corrosion-NACE, 35 471 (1979)

/17/ Lorbeer, P. u. Lorenz, W.J.: The Kinetics of Iron Dissolution and Passivation in Solutions containing Oxygen; Electrochim. A., 25 375 (1980)

/18/ Geana, D.; El Miligy, A. u. Lorenz, W.J.: Electrochemical Behaviour of iron in alkaline sulphate solutions; J. Appl. Electrochem. 4 337 (1974)

/19/ Bockris, J.O.M.; Reddy, A.K.N.: Modern Electrochemistry. Vol. 1, p 307 ff. (1970)

/20/ Yeager, E. et. al. (Ed.): Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Vol. 6, p. 78 ff (1983)

/21/ Simpson: Experiments on container Material for Swiss High-Level Waste Disposal Projects - Part I; Nagra, NTB-83-05, Okt. 1983 J.P. Simpson, priv. Mittlg., NTB in Vorbereitung

/22/ Evans, U.R. u. Taylor, C.A.: Mechanism of atmospheric Rusting; Corr. Sci. 12 227 (1972)

/23/ Rahmel, A.; Schwenk, W.: Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen; Verlag Chemie, 1977

/24/ Brush, E.G. u. Pearl, W.L.: Corrosion and corrosion product release in neutral feedwater; Corrosion-NACE 28 129 (1972)

/25/ Efferts, P.H.; Klose, R. u. Wiume, D.: Korrosionsvorgänge und Schichtwachstum im ND-Speisewasser; VGB Kraftwerkstechnik 56 45 (1976)

/26/ Resch, G.: Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Beständigkeit von Stahl in wäßrigen Lösungen; VGB-Speisewassertagung 1969, S. 17

/27/ Rohlfs, U.; Kaesche, H.: Korrosionsmechanismen und Deckschichtbildung von unlegierten Stahlrohren in strömendem Kesselspeisewasser bis 180°C; Der Maschinenschaden 57 11 (1984)

/28/ Bursik,A.; Straubert, H.: (Großkraftwerk Mannheim AG), priv. Mittlg.

/29/ Smith, C.A.: The microbiology of corrosion; Anti-corrosion, 28, Jan. 1981, p. 15

Dechema-Institut, Frankfurt

/30/ Iverson, W.P.: Biological Corrosion; Adv. in Corrosion Science a. Technology (Fontana, Staehle Ed.), Vol. 2; p. 1; Plenum Press, 1972

/31/ Hoos, E.; Schweisfurth, R.: Untersuchungen über die Verteilung von Bakterien von 10 bis 90 Meter unter der Bodenoberkante; Vom Wasser, 58. Band, S. 103, Verlag Chemie, 1982;
Schweisfurth, R.: priv. Mitteilg.

/32/ Brabers, M.; Casteels, F.; Tas, M.; Jordens, G.: Corrosion phenomena in clay environments; Proc. 8th. Int. Congr. Metallic Corr., Vol. II, p. 1662, 1981
Casteels, F.: Priv. Mitteilg.

/33/ Müller-von Moos, M.; Kahr, G.: Mineralogische Untersuchungen von Wyoming Bentonit MX-80 und Montigel; Nagra NTB 83-12, 1983

/34/ Gräfen, H.; Derzeitiger Stand der Kenntnisse über die Spannungsrißkorrosion unlegierter und schwach legierter Stähle; Werkst. u. Korr. 20, 305 (1969)

/35/ Gräfen, H. u. Kuron, D.: Beitrag zur Frage der interkristallinen Spannungsrißkorrosion von weichen Stählen in Alkalilösungen; Arch. Eisenhüttenwes. 36, 285 (1965)

/36/ Straub, G.: Trans. Am. Soc. mech. Engrs. 65, 393 (1942)

/37/ Humphries, M.J. u. Parkins, R.N.: Stress corrosion cracking of mild steels in sodium, hydroxide solutions containing various additional substances; Corrosion science 7, 747 (1967)

/38/ Kaesche, H.: Die Korrosion der Metalle; 2. Aufl., Springer 1979

/39/ Townsend, H.E.: Hydrogen Sulfide Stress Corrosion Cracking of High Strength Steel wire; Corrosion (Houston) 28 39 (1972)

/40/ Heitz, E.; Henkhaus, R.; Rahmel, A.: Korrosionskunde im Experiment; Verlag Chemie, 1983

/41/ Heitz, E.: Simultating Plant Conditions in the Laboratory - Principles and Limitations - ; Proc. Int. Congr. Metallic Corrosion, Toronto, 1984

/42/ Kußmaul, K.: Werkstoffe, Fertigung und Prüfung drucktragender Komponenten von Hochleistungsdampfkraftwerken. Vulkan-Verlag Essen, 1981, siehe auch Kußmaul, K. und Stoppler, W.: Die Engspaltschweißung als fortschrittliches Verfahren bei der Herstellung von Kernkraftwerkskomponenten; Atomenergie - Kerntechnik 43 (1983), No. 1

/43/ Richter, H.: Kupfer-, Nickel- und Titanlegierungen für Seewasseranwendungen; Werkst. u. Korr. 28 671 (1977)

/44/ Minkler, W.W.: Titanium for Chemical Processing Equipment; Metal Progress 113, Nr. 2, 27 (1978)

Dechema-Institut, Frankfurt

/45/ Hornbogen, E.: Werkstoffe; Springer-Verlag, 2. Aufl., 1979, S. 119

/46/ Kruse, C.L.; Schmitt-Thomas, Kh.G. u. Gräfen, H.: Korrosionsverhalten von feuerverzinktem Stahl in erwärmtem Wasser: Korrosion in Kalt- und Warmwassersystemen der Hausinstallation, herausgegeben von C.L. Kruse, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., Oberursel, (1984)

/47/ Korrosionsschäden an Aluminium in Solaranlagen (unveröffentlicht) vgl. auch: Nachtigall, E.; Über das Korrosionsverhalten von Reinstaluminium; Aluminium 33 Heft 2, S. 95/100 (1957)

/48/ Mitteilung der Fa. Pfaudler AG, D-Schwetzingen

/49/ Lorentz, R.: Untersuchungen zum Einfluß des gelösten Siliziumdioxids auf die Korrosion von Chemie-Email in Salzsäure; Werkst. u. Korr. 33 247 (1982)

/50/ Gräfen, H.: Untersuchungen in quinärer Salzlösung bei 150°C (1984; unveröffentlicht)

Anlage zum Abschnitt 4.2 Behälterauslegung

Berechnung der Spannungen

Lastfall 1 - Zylinder

Formelzusammenstellung (Lit.: z.B. E. Klapp "Festigkeit im Apparate- und Anlagenbau")

	Innenfaser	Außenfaser
Tangentialspannung	$\sigma_{ti} = -p \frac{2 \cdot u^2}{u^2-1}$	$\sigma_{ta} = -p \frac{u^2+1}{u^2-1}$
Radialspannung	$\sigma_{ri} = 0$	$\sigma_{ra} = -p$
Axialspannung	$\sigma_{ai} = -p \frac{1}{u^2-1}$	$\sigma_{aa} = -p \frac{1}{u^2-1}$
Vergleichsspannung nach GEH	$\sigma_{vi} = -p \sqrt{1+3\left(\frac{u^2}{u^2-1}\right)^2}$	$\sigma_{va} = -p \sqrt{1+\frac{3}{(u^2-1)^2}}$

hierbei bedeuten: p = äußerer Überdruck

u = da/di = 950/450 = 2,11 u^2 = 4,46

Die größte Beanspruchung tritt an der Innenfaser auf:

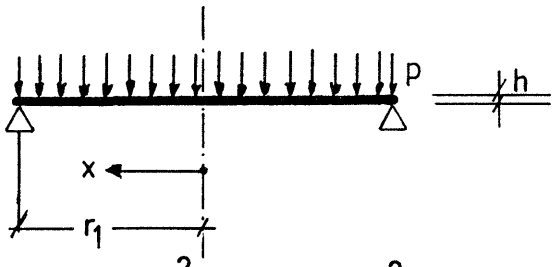
$$\sigma_{vi} = -(p_1+p_2) \cdot \sqrt{1+3\left(\frac{u^2}{u^2-1}\right)^2} = -35 \cdot \sqrt{1+3\left(\frac{4{,}46}{4{,}46-1}\right)^2}$$

$$\boxed{\sigma_{vi} = -86 \text{ N/mm}^2}$$

Lastfall 1 - Deckel

Berechnung als Kreisplatte mit frei aufliegendem Rand

Formelzusammenstellung (Lit.: z.B. A. Kunz "Formelsammlung")



Radialmoment: $$m_r = \frac{p \cdot r_1^2}{16}(3+\mu) \cdot \left(1 - \frac{x^2}{r_1^2}\right)$$

Tangentialmoment: $$m_t = \frac{p \cdot r_1^2}{16}\left[(3+\mu) - (1+3\mu)\frac{x^2}{r_1^2}\right]$$

Spannung: $$\sigma = \frac{6 \cdot m}{u^2}$$

Die größte Beanspruchung tritt in der Plattenmitte auf:

$$m_{r,x=o} = m_{t,x=o} = \frac{p \cdot r_1^2}{16}(3+\mu) = \frac{p \cdot d_D^2}{64}(3+\mu) = \frac{35 \cdot 700^2}{64}(3+0{,}3) = 884\,300 \text{ Nmm/mm}$$

$$\sigma_{r,x=o} = \sigma_{t,x=o} = \frac{6 \cdot m}{h^2} = \frac{6 \cdot m}{t_D^2} = \frac{6 \cdot 884\,300}{250^2} = 85 \text{ N/mm}^2$$

Vergleichsspannung nach GEH (Gestaltänderungsenergiehypothese)

mit $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_{r,x=0} = \sigma_{t,x=0}$ und $\sigma_3 = 0$ (Deckelinnenseite)

$$\sigma_v = \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}$$

$$\boxed{\sigma_v = 85 \text{ N/mm}^2}$$

Anmerkung: Der Deckel wurde vereinfacht als frei aufliegende Platte berechnet. Diese Randbedingung ergibt für den Deckel die höchste Beanspruchung.

Tatsächlich ist jedoch durch den angeschlossenen Zylinder eine Randeinspannung vorhanden und die Beanspruchung im Deckel geringer. Diese Randeinspannung bedingt aber hohe zusätzliche Spannungen im Zylinder, die nur durch eine aufwendige Spannungsanalyse ermittelt werden können. Daher wurde der Deckel als "selbsttragend" gerechnet.

Lastfall 2 - Zylinder

Beanspruchung durch die Radialbelastung P_1

und die Deckelbelastung $P_1 + P_2$

Formeln s. Blatt 1

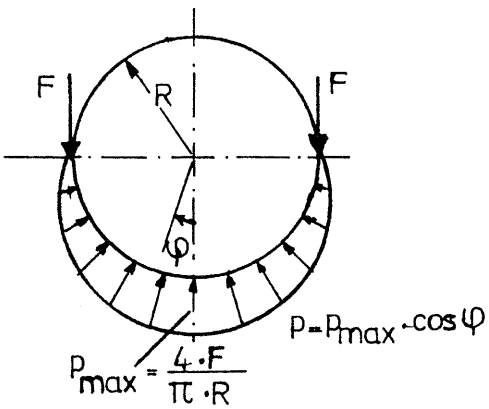
$$\sigma_{ti} = -p_1 \frac{2 \cdot u^2}{u^2-1} = -15 \frac{2 \cdot 4{,}46}{4{,}46-1} = -38{,}7\ N/mm^2$$

$$\sigma_{ri} = \qquad = 0$$

$$\sigma_{ai} = -(p_1 + p_2) \cdot \frac{1}{u^2-1} = -35 \frac{1}{4{,}46-1} = -10{,}2\ N/mm^2$$

Beanspruchung durch die sinusförmige Radialbelastung $p = p_2 \cdot \cos\varphi$

Lit.: A. Kunz "Formelsammlung"



$0 < \varphi < \frac{\pi}{2}$:

$$M = F \cdot R\left(0{,}6366 \cdot \varphi \cdot \sin\varphi + 0{,}7958 \cdot \cos\varphi - 0{,}9053\right)$$

$\frac{\pi}{2} < \varphi < \pi$:

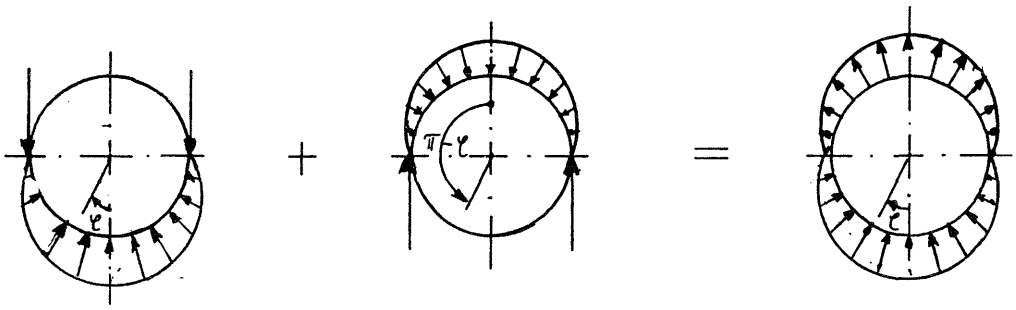
$$M = F \cdot R\left(0{,}1592 \cdot \cos\varphi + 0{,}0947\right)$$

$$\text{mit } F = p_2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot \frac{d_a}{2} \text{ und } R = \frac{d_a + d_i}{4}$$

Hinweis:

Belastungsradius und mittlerer Zylinderradius stimmen nicht überein.

Überlagerung der Lastfälle



Momente an der Stelle φ :

I $\quad 0 < \varphi < \frac{\pi}{2}$; $\varphi = \varphi$; $M = F \cdot R \cdot \left(0{,}6366 \cdot \varphi \cdot \sin\varphi + 0{,}7938 \cdot \cos\varphi - 0{,}9053\right)$

II $\quad \frac{\pi}{2} < \varphi < \pi$; $\varphi = \pi - \varphi$; $M = F \cdot R \cdot \left[0{,}1592 \cdot \cos(\pi - \varphi) + 0{,}0947\right]$

III $\quad 0 < \varphi < \frac{\pi}{2}$ $\qquad M = F \cdot R \cdot \left(0{,}6366 \cdot \varphi \cdot \sin\varphi + 0{,}6366 \cdot \cos\varphi - 0{,}8106\right) = F \cdot R \cdot X$

Werte x für $0 < \varphi < \varphi/2$:

$\varphi = 0$	x = -0,1740
$\pi/8$	-0,1268
$\pi/4$	-0,0069
$3\pi/8$	+0,1259
$\pi/2$	+0,1894

Das größte Moment tritt an der Stelle $\varphi = \pi/2$ auf und beträgt:

$$M_{\varphi=\frac{\pi}{2}} = 0{,}1894 \cdot F \cdot R$$

mit $\quad F = p_2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot \frac{d_a}{2}$ und $R = \frac{d_a + d_i}{4}$

$$\longrightarrow \quad M_{\varphi=\frac{\pi}{2}} = 0{,}1894 \cdot P_2 \cdot \frac{\pi}{32} \cdot d_a \cdot (d_a + d_i)$$

Die Gesamtspannung infolge der Belastung p_2, beträgt an der Stelle an der Zylinderinnenfaser:

$$\sigma_{\varphi=\frac{\pi}{2}} = -\frac{F}{t_z} - \frac{M_{\varphi=\frac{\pi}{2}} \cdot 6}{t_z^2} \cdot \alpha_i$$

Der Faktor α_i berücksichtigt, daß die Biegespannung beim vorgekrümmten Stab innen höher ist als beim geraden Stab. (Lit.: H. Neuber "Technische Mechanik", Bd. 2)

$$\alpha_i = \frac{t_z}{6 \cdot R} \left[\frac{t_z}{\varkappa (2 \cdot R - t_z)} - 1 \right]$$

$$\text{mit} \quad \varkappa = \frac{R}{t_z} \cdot \ln \left(\frac{2 \cdot R + t_z}{2 R - t_z} \right)$$

Stab mit Rechteckquerschnitt

Zur Information:

$$\alpha_a = \frac{t_z}{6 \cdot R} \left[\frac{t_z}{\varkappa (2 \cdot R + t_z)} + 1 \right]$$

$$\left. \begin{array}{l} R = 350 \\ t_z = 250 \end{array} \right\} \quad \underline{\alpha_i = 1{,}316} \qquad (\alpha_a = 0{,}799)$$

$$F = P_2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot \frac{d_a}{2} = 20 \; \frac{\pi \cdot 950}{4 \cdot 2} = \underline{7461 \text{ N/mm}}$$

$$M_{\varphi = \pi/2} = 0{,}1894 \cdot P_2 \cdot \frac{\pi}{32} \cdot d_a \left(d_a + d_i \right)$$

$$= 0{,}1894 \cdot 20 \cdot \frac{\pi}{32} \cdot 950 \; (950 + 450) = \underline{494\,608 \text{ N mm/mm}}$$

$$\sigma_{\varphi=\frac{\pi}{2}} = -\frac{F}{t_z} - \frac{M_{\varphi=\frac{\pi}{2}} \cdot 6}{t_z^2} \cdot \alpha_i$$

$$= -\frac{7461}{250} - \frac{494\ 608 \cdot 6}{250^2} \cdot 1{,}316 = -\underline{92{,}4\ N/mm^2}$$

Überlagerung der beim Lastfall 2 - Zylinder für die Innenfaser ermittelten Spannungen

Tangentialspannungen $\sigma_{ti,ges} = \sigma_{ti} + \sigma_{\varphi=\pi/2}$

$$= -38{,}7 - 92{,}4 = -\underline{131{,}1\ N/mm^2}$$

Radialspannungen $\sigma_{ri,ges} = \underline{0}$

Axialspannungen $\sigma_{ai,ges} = \sigma_{ai} = -\underline{10{,}2\ N/mm^2}$

Vergleichsspannung nach GEH

mit $\sigma_1 = \sigma_{ti,ges}$; $\sigma_2 = \sigma_{ri,ges} = 0$ und $\sigma_3 = \sigma_{ai,ges}$

$$\sigma_{vi} = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \sqrt{131{,}1^2 + 10{,}2^2 + (-10{,}2 - 131{,}1)^2}$$

$$\boxed{\sigma_{vi} = 137\ N/mm^2}$$

Lastfall 2 - Deckel identisch mit Lastfall 1 - Deckel

Spannungsbewertung - erforderliche Werkstoffkennwerte

Die Spannungsbewertung erfolgt nach ASME-Code, Section VIII, bzw. KTA-Regel 3201.2 (vgl. Erläuterungen am Schluß der Berechnungsanlage).

Ermittelt werden die erforderliche Streckgrenze Rp bei 140 °C und die erforderliche Bruchfestigkeit Rm bei 140 °C. Letztere entspricht der Bruchfestigkeit bei 20 °C, da ein Abfall der Bruchfestigkeit erst bei höheren Temperaturen stattfindet.

Zylinder - Lastfall 1

1. Festigkeitsbedingung:

$$P_L + P_b + Q \leq 3 \cdot Sm$$

$$P_L + \underset{=0}{\underset{\downarrow}{P_b}} + Q = \sigma_{vi} \text{ nach Blatt 1} = 86 \text{ N/mm}^2$$

$$Sm \geq 86/_3 = 29 \text{ N/mm}^2$$

$$Sm = \frac{R_p}{1,5} \longrightarrow \underline{R_p \geq 43 \text{ N/mm}^2}$$

$$Sm = \frac{R_m}{3} \longrightarrow \underline{R_m \geq 86 \text{ N/mm}^2}$$

2. Festigkeitsbedingung

$Pm \leq Sm$

Ermittlung Pm = Querschnittsmittelspannung:

$$\left.\begin{aligned} \bar{\sigma}_t &= -(P_1 + P_2)\cdot\frac{d_a}{d_a - d_i} = \frac{-35 \cdot 950}{950 - 450} = -66{,}5 \ N/mm^2 \\ \bar{\sigma}_a &= -(P_1 + P_2)\cdot\frac{1}{u^2 - 1} = -35 \ \frac{1}{4{,}66 \cdot 1} = -9{,}6 \ N/mm^2 \end{aligned}\right\} \sigma_v = 63 \ N/mm^2$$

$Sm \geq Pm = \sigma_v = 63 \ N/mm^2$

$Sm = \frac{Rp}{1{,}5} \longrightarrow \underline{Rp \geq 94 \ N/mm^2}$

$Sm = \frac{Rm}{3} \longrightarrow \underline{Rm \geq 187 \ N/mm^2}$

Zylinder - Lastfall 2

1. Festigkeitsbedingung

$P_L + P_b + Q \leq 3 \cdot Sm$

$P_L + P_b + Q = \sigma_{vi}$ nach Blatt 7 $= 137 \ N/mm^2$

$Sm \geq 137/_3 = 46 \ N/mm^2$

$Sm = \frac{Rp}{1{,}5} \longrightarrow \underline{Rp \geq 69 \ N/mm^2}$

$Sm = \frac{Rm}{3} \longrightarrow \underline{Rm \geq 137 \ N/mm^2}$

2. Festigkeitsbedingung

$$P_L + P_b \leq 1{,}5 \cdot Sm$$

Ermittlung $P_L + P_b$ = Querschnittsmittel- + Biegespannung:

$$\left.\begin{aligned} \bar{\sigma}_{t_1} &= -p_1 \cdot \frac{d_a}{d_a - d_i} = -15 \cdot \frac{950}{950 - 450} = -28{,}5\ N/mm^2 \\ \sigma_{t_z} &= \sigma_{\varphi = \frac{\pi}{2}} = -92{,}4\ N/mm^2 \text{ (s. Blatt 7 .)} \end{aligned}\right\} \sigma_t = -120{,}9\ N/mm^2$$

$$\bar{\sigma}_a = \sigma_{ai} = -10{,}2\ N/mm^2 \text{ (s. Blatt 4 .)}$$

$$\sigma_v = \sqrt{\sigma_t^2 + \bar{\sigma}_a^2 - \sigma_t \cdot \bar{\sigma}_a} = 117\ N/mm^2$$

$$Sm \geq (P_L + P_b)/1{,}5 = \sigma_v/1{,}5 = 78\ N/mm^2$$

$$Sm = \frac{Rp}{1{,}5} \longrightarrow \underline{Rp \geq 117\ N/mm^2}$$

$$Sm = \frac{Rm}{3} \longrightarrow \underline{Rm \geq 234\ N/mm^2}$$

3. Festigkeitsbedingung:

$Pm \leq Sm \longrightarrow$ in Lastfall 1 (siehe Blatt 9) enthalten

Deckel - Lastfall 1 und Lastfall 2

Da bei der Zylinderberechnung die von der Deckelverformung herrührenden Zusatzbeanspruchungen nicht berücksichtigt und der Deckel als "selbsttragend" gerechnet wurde, werden die Spannungen im Deckel als primäre Biegespannungen eingestuft.

Festigkeitsbedingung

$P_L + P_b \leq 1{,}5 \cdot Sm \qquad (P_L = 0)$

$P_L + P_b = \sigma_v$ nach Blatt 3 $= 85\ N/mm^2$

$Sm \geq 85 / 1{,}5 = 57\ N/mm^2$

$Sm = \frac{Rp}{1{,}5} \longrightarrow Rp \geq 85\ N/mm^2$

$Sm = \frac{Rm}{3} \longrightarrow Rm \geq 170\ N/mm^2$

Erläuterungen zum Verfahren der Spannungsbewertung

Die durch eine experimentelle, numerische oder analytische Spannungsanalyse ermittelten Spannungen werden in Kategorien eingeteilt und unterschiedlichen zulässigen Spannungen zugeordnet. Das Verfahren ist erstmalig im ASME-Code beschrieben. Es wird unterschieden zwischen Primär-, Sekundärspannungen und Spannungsspitzen:

- Primärspannungen

Diese werden durch mechanische Lasten im Bauteil erzeugt und bei Erreichen der Fließgrenze erfolgt keine Spannungsumlagerung. Die Primärspannungen werden unterteilt in

...

- primäre allgemeine Membranspannungen P_m
  Beispiel: Innendruckspannungen in dünnwandigen Zylindern und Kugeln

- primäre lokale Membranspannungen P_L
  Diese haben teilweise selbstbegrenzenden Charakter, werden aber aus Gründen der Dehnungsbegrenzung den Primärspannungen zugeordnet.
  Beispiel: Membranspannung durch eine am Behälterstutzen angreifende Kraft

- primäre Biegespannungen P_b
  Beispiel: Biegespannungen in der Mitte eines ebenen, durch Druck beaufschlagten Bodens.

- Sekundärspannungen Q

Charakteristisch für die Sekundärspannungen ist, daß sie selbstbegrenzend sind.

Beispiel: Wärmespannungen, Störspannungen durch Dehnungsbehinderungen, Zusatzspannungen infolge von Abweichungen von der geometrischen Form (Aufdachung, Kantenversatz, Ovalität), Zwängungsspannungen, Biegespannungen durch örtliche Krafteinleitung in Schalen.

- Spannungsspitzen F

Spannungsspitzen treten örtlich begrenzt auf und beeinflussen das Verformungsverhalten des Bauteils nicht.

Beispiel: Spannungskonzentrationen an Radien, Kerben und Schweißnähten, Spannungen infolge unterschiedlicher Wärmeausdehnung bei plattierten Wandungen.

Für die Ermittlung der zulässigen Spannungen werden folgende Kriterien zugrunde gelegt:

- Primärspannungen dürfen die Streckgrenze nicht überschreiten
- Sekundärspannungen dürfen zu keiner plastischen Rückverformung führen, jedoch ist begrenztes Fließen zulässig
- Spannungsspitzen werden nur in Hinsicht auf die Ermüdungsfestigkeit beurteilt, örtliches Fließen ist zulässig.

...

Bei einem Sicherheitsbeiwert S = 1,5 gegen die Streckgrenze und S = 3 gegen die Bruchfestigkeit werden diese Kriterien mit den folgenden Festigkeitsbedingungen erfüllt:

P_m	$\leq$	S_m	mit S_m = der kleinere der Werte
P_L	$\leq 1{,}5$	S_m	$\frac{R_p}{1{,}5}$ und $\frac{R_m}{3}$
$P_L + P_b$	$\leq 1{,}5$	S_m	
$P_L + P_b + Q$	$\leq 3{,}0$	S_m	
$P_L + P_b Q + F$	$\leq$	zul. Vergleichsspannungsschwingbreite	