

Nagra

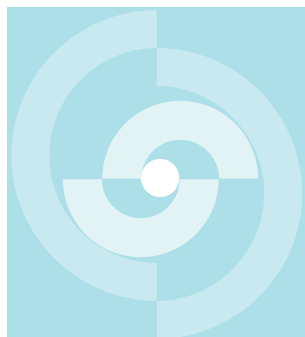
Nationale
Genossenschaft
für die Lagerung
radioaktiver Abfälle

Cédra

Société coopérative
nationale
pour l'entreposage
de déchets radioactifs

Cisra

Società cooperativa
nazionale
per l'immagazzinamento
di scorie radioattive



TECHNISCHER BERICHT 85-22

Überlegungen zur Thermodynamik
und Kinetik der Reaktion zwischen
Eisen und Wasser in Bentonit

K. E. Heusler*

Januar 1985

*Prof. Dr. K. E. Heusler, D-3392 Clausthal-Zellerfeld

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 85-22

Überlegungen zur Thermodynamik
und Kinetik der Reaktion zwischen
Eisen und Wasser in Bentonit

K. E. Heusler*

Januar 1985

*Prof. Dr. K. E. Heusler, D-3392 Clausthal-Zellerfeld

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.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden thermodynamische Beziehungen für das Gleichgewichtspotential einer mit Eisen gesättigten Magnetitelektrode, für den Gleichgewichtspartialdruck des Wasserstoffs und das Löslichkeitsprodukt des Magnetits in Abhängigkeit von Temperatur und Systemdruck sowie die aus Standardenthalpien, spezifischen Wärmekapazitäten und Molvolumina berechneten Werte dieser thermodynamischen Größen angegeben. Bei Temperaturen zwischen 300 K und 600 K und Systemdrücken bis zu 400 bar liegt der wahrscheinlichste Gleichgewichtsdruck des Wasserstoffs nahe bei 1 kbar, die Aktivität des zweiwertigen Eisens im Gleichgewicht mit Magnetit in reinem Wasser bei einigen μM . Der pH-Wert, der der Gleichgewichtslöslichkeit in reinem Wasser entspricht, liegt nahe dem des Wassers in Bentonit. Wegen der Ungenauigkeiten der thermodynamischen Ausgangsdaten sind die Berechnungen nur der Größenordnung nach sicher.

Der zeitliche Verlauf der Korrosion von Eisen in Bentonit wird abgeschätzt. Die Korrosionsgeschwindigkeit ist im wesentlichen durch das parabolische Wachstum einer Oxidschicht bestimmt. Während einer Zeit von bis zu wenigen Jahren sollte selbst bei 150 °C die Korrosionsgeschwindigkeit auf $0,1 \mu\text{m a}^{-1}$ sinken. Nimmt man diese Geschwindigkeit als stationär an, so kann der Gleichgewichtspartialdruck des Wasserstoffs an der Oxidoberfläche rund 60 bar nicht überschreiten. Für die Diffusionsgeometrien wurden in den Berechnungen Planungsdaten der Nagra angenommen.

Auch unter instationären Bedingungen ist trotz höherer Korrosionsgeschwindigkeiten mit Gleichgewichtspartialdrücken von nur wenigen bar an der Behälteroberfläche zu rechnen. Bei hydrostatischen Drücken über 100 bar können also aus kinetischen Gründen keine Wasserstoffblasen ausgedient werden.

RESUME

Le rapport présente les relations thermodynamiques permettant de calculer le potentiel d'équilibre d'une électrode de magnétite saturée en fer, la pression partielle d'hydrogène à l'équilibre ainsi que le produit de solubilité de la magnétite en fonction de la température et de la pression du système; les valeurs de ces fonctions thermodynamiques sont calculées à partir des enthalpies standard, des chaleurs spécifiques et des volumes spécifiques. Pour les températures comprises entre 300 K et 600 K et pour les pressions jusqu'à 400 bar la valeur la plus probable de la pression partielle d'hydrogène est proche de 1 kbar et l'activité du fer divalent en équilibre avec la magnétite est de l'ordre de quelques μM . La valeur du pH correspondant à la solubilité à l'équilibre dans l'eau pure est proche de celle de l'eau dans la bentonite. Du fait des incertitudes sur les données thermodynamiques de base ces calculs ne peuvent être considérés que comme des ordres de grandeur.

On discute en outre le comportement en corrosion du fer dans la bentonite en fonction du temps. Le taux de corrosion est largement déterminé par la formation d'une couche d'oxyde selon une loi parabolique. L'on peut s'attendre à ce que même à 150 °C le taux de corrosion diminue jusqu'à atteindre une valeur de $0,1 \mu\text{m a}^{-1}$ en l'espace d'au plus quelques années. Se basant sur cette valeur et admettant que le taux de corrosion s'y stabilise, on montre que la pression partielle d'hydrogène à la surface du conteneur ne dépassera pas environ 60 bar. Ces résultats ont été obtenus en utilisant les données de la Cédra, surtout en ce qui concerne la géométrie du dépôt.

Même en régime non-stationnaire, pour lequel les taux de corrosion sont plus élevés, on peut s'attendre à ce que la pression partielle ne dépasse pas quelques bar à la surface du conteneur. Pour des pressions hydrostatiques de 100 bar et plus il ne faut pas s'attendre à un dégagement d'hydrogène sous forme gazeuse en raison de la cinétique des processus.

SUMMARY

The report presents the thermodynamic relations and equations for the equilibrium potential of an iron saturated magnetite electrode, the equilibrium hydrogen partial pressure and the solubility product of magnetite as a function of system temperature and pressure; the values of these functions are calculated from the known standard enthalpies, specific heats and molar volumes. For temperatures between 300 K and 600 K and for pressures up to 400 bar the most probable values of the hydrogen partial pressure is close to 1 kbar and the activity of divalent iron in equilibrium with magnetite is of the order of a few μM . The pH value corresponding to the equilibrium solubility in pure water is close to that of water in bentonite. It should be borne in mind that, in view of the uncertainties on the thermodynamic data upon which the calculations are based, the results can only be considered as orders of magnitude.

The corrosion behaviour of iron in bentonite is discussed next. The corrosion rate is essentially determined by the parabolic growth of an oxide layer. Over a period of time of up to a few years the corrosion rate should fall below $0.1 \mu\text{m a}^{-1}$, even at 150°C . Assuming this rate as stationary, it is shown that the equilibrium partial pressure of hydrogen cannot exceed some 60 bar. For these estimates the data used, especially as regards diffusion geometry, are those of current Nagra feasibility projects.

For instationary conditions as well, partial pressures of only a few bar should be expected, although the corrosion rates are higher. At hydrostatic pressures of 100 bar or more gaseous hydrogen evolution cannot take place due to the kinetics of the process.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
ZUSAMMENFASSUNG	I
RESUME	II
SUMMARY	III
INHALTSVERZEICHNIS	IV
0. EINLEITUNG	1
1. THERMODYNAMISCHE BEZIEHUNGEN	2
2. THERMODYNAMISCHE RECHNUNGEN	6
- Tabelle I: Thermodynamische Daten	10
- Tabelle II: Berechnete Temperaturabhängig- keiten thermodynamischer Größen bei einem fiktiven Systemdruck von 1 bar	11
- Tabelle III: Berechnete Temperaturabhängig- keiten thermodynamischer Größen bei einem fiktiven Systemdruck von 400 bar	12
3. KINETISCHE BETRACHTUNGEN	13
LITERATURVERZEICHNIS	21
VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE UND EINHEITEN	22

0. EINLEITUNG

In einigen Ländern werden für die unterirdische Endlagerung hochaktiven Abfalls Behälter aus Eisen oder niedrig legierten Stählen in Betracht gezogen. In der Schweiz denkt man daran, die Behälter in Bentonit einzubetten und das Endlager in wasserführenden Schichten einzurichten. Der Gebirgsdruck kann bis zu 400 bar, der Wasserdruck bis zu 150 bar betragen. Es wird angenommen, daß die Temperatur an der Behälteroberfläche nach Beginn der Lagerung 150 °C erreicht. Unter diesen Bedingungen korrodiert das Eisen.

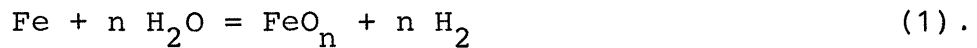
Zur technischen Auslegung der Behälterabmessungen ist die Kenntnis der Korrosionskinetik über sehr lange Zeiträume der Größenordnung von einigen hundert Jahren erforderlich. Experimente unter den geplanten Lagerbedingungen liegen naturgemäß nicht vor. Archäologische Befunde sind aber ermutigend. Es sind etwa 2000 Jahre alte Artefakte aus Eisen bekannt. Sie korrodierten jedoch in den oberen Bodenschichten. Dort sind einerseits die Temperaturen und Drucke niedriger als im geplanten Endlager, andererseits enthalten die angreifenden Oberflächenwässer oft relativ viel Sauerstoff sowie pflanzliche und tierische Zersetzungsprodukte wie Huminsäuren, Phosphat, etc. Die genannten Parameter wirken teils korrosionsfördernd, teils korrosionshemmend. Aus der Korrosion von Eisen in den oberen Bodenschichten oder auch in Meerwasser können daher keine zuverlässigen Schlüsse auf die Korrosion unter den geplanten Bedingungen des Endlagers gezogen werden.

Zunächst ist man auf die theoretische Abschätzung des Korrosionsverhaltens unter den geplanten Endlagerbedingungen angewiesen. Hierzu hat Grauer /1/ die Grundlagen zusammengefaßt und relevante experimentelle Erfahrungen dargestellt. Weiterführende Überlegungen von Neretnieks /2/ ergaben, daß nach längeren Zeiten für die Korrosion des Eisens der Abtransport des entstehenden Wasserstoffs geschwindigkeitsbestimmend werden könnte. Diese Frage soll hier weiter untersucht werden. Dabei ergeben sich die folgenden Problemkreise:

1. Die thermodynamische Stabilität von Eisen und Eisenoxid in Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Drucken.
2. Die Kinetik der Korrosion des Eisens unter Endlagerbedingungen.

1. THERMODYNAMISCHE BEZIEHUNGEN

Während der Korrosion des Eisens in Wasser entstehen Eisenoxid und Wasserstoff als Korrosionsprodukte. Im Gleichgewicht ist folgende Reaktion zu betrachten



Die Zusammensetzung des Oxids wird durch das Molverhältnis n zwischen Sauerstoff und Eisen charakterisiert.

Im Gleichgewicht ist die Freie Enthalpie $\Delta G = 0$. Die Freie Enthalpie ergibt sich aus den chemischen Potentialen μ_i der Reaktionspartner

$$\Delta G = \mu(\text{FeO}_n) + n \mu(\text{H}_2) - \mu(\text{Fe}) - n \mu(\text{H}_2\text{O}) \quad (2)$$

oder allgemein mit den stöchiometrischen Zahlen ν_i

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i \quad (3).$$

Wegen $\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i$ erhält man die Freie Standardenthalpie für die Reaktion (1) zu

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= \mu^{\circ}(\text{FeO}_n) + n \mu^{\circ}(\text{H}_2) - \mu^{\circ}(\text{Fe}) - n \mu^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) \\ &= RT \ln a(\text{Fe}) a^n(\text{H}_2\text{O}) / a(\text{FeO}_n) a^n(\text{H}_2) \end{aligned} \quad (4).$$

Der Standardzustand der chemischen Potentiale wird konventionell definiert für reine Stoffe bei $T = 298,15 \text{ K}$ und $P = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 0,1013 \text{ MPa}$.

Die Temperaturabhängigkeit von ΔG ergibt die Reaktionsenthalpie

$$\left(\partial (\Delta G/T) / \partial T^{-1} \right)_P = \Delta H \quad (5)$$

mit

$$\Delta H = \sum \nu_i H_i \quad (6)$$

und die Reaktionsentropie

$$\left(\partial \Delta G / \partial T \right)_P = - \Delta S \quad (7)$$

mit

$$\Delta S = \sum \nu_i S_i \quad (8).$$

Aus der Druckabhängigkeit von ΔG erhält man das Reaktionsvolumen

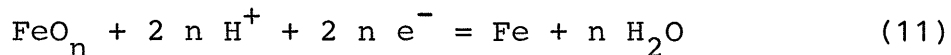
$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = \Delta V \quad (9)$$

mit

$$\Delta V = \sum v_i V_i \quad (10).$$

In den Gleichungen (6), (8) und (10) sind H_i die Enthalpien, S_i die Entropien und V_i die Molvolumina der Reaktionspartner.

Die Freie Enthalpie kann man mit Hilfe einer elektrochemischen Zelle messen. Sie besteht aus einer Arbeitselektrode und einer Referenzelektrode. An der Arbeitselektrode soll sich das Gleichgewicht (1) eingestellt haben. Die Referenzelektrode soll eine Wasserstoffelektrode sein, die mit Wasserstoffgas beim Partialdruck $p(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$ und ähnlichem Systemdruck $P \geq p(\text{H}_2)$ sowie bei $T = 298,15 \text{ K}$ im Gleichgewicht ist. Unter diesen Standardbedingungen ist im Wasser Wasserstoff mit einer bestimmten Molalität c gelöst. Die Elektrodenreaktion an der Arbeitselektrode wird nach IUPAC konventionell wie folgt geschrieben



und an der Referenzelektrode



Die Summe aus der Elektrodenreaktion (11) und n -mal der Elektrodenreaktion (12) ergibt Reaktion (1) in umgekehrter Richtung geschrieben. Die Gleichgewichtsspannung E der Arbeitselektrode bezüglich der Referenzelektrode als Nullpunkt multipliziert mit der Ladung pro Formelumsatz mißt die Freie Enthalpie der Reaktion (1)

$$\Delta G = - 2 n F E \quad (13).$$

Hier sind ΔG und E nicht null, weil zum Beispiel die Gleichgewichtsaktivität von Wasserstoff vor den beiden Elektroden verschieden ist. (Das mit dem Aktivitätsgradienten des Wasserstoffs im Wasser verbundene Diffusionspotential ist vernachlässigbar, solange der Molenbruch des Wasserstoffs in der Mischung klein gegen eins bleibt, d.h. unter allen praktischen Bedingungen.)

Die T- und P-Abhängigkeit der Gleichgewichtsspannung läßt sich zur Ermittlung von ΔH , ΔS und ΔV benutzen. Umgekehrt kann man Reaktionsenthalpie, Reaktionsentropie und Reaktionsvolumen nach den Gleichungen (6), (8) und (10) aus den Beiträgen der Reaktionspartner ermitteln.

Dabei muß man berücksichtigen, daß die molalen Enthalpien, Entropien und Volumina im Prinzip von T und P abhängen und in Mischungen auch von deren Zusammensetzung. Über die Abhängigkeit der genannten Größen von der Mischungszusammensetzung, zum Beispiel von der Salzkonzentration im Wasser, wird die Lage des Gleichgewichts (1) indirekt beeinflusst.

Im Gleichgewicht enthält die wäßrige Lösung auch Eisenionen. Deren Konzentration wird durch den pH-Wert und durch Komplexbildung mit gelösten Liganden entsprechend dem Löslichkeitsprodukt

$$P_z(n) = a(\text{Fe}^{z+})/a^z(\text{H}^+) \quad (14)$$

des Oxids FeO_n bestimmt. In Gleichung (14) sind $a(\text{Fe}^{z+})$ die Aktivitätⁿ des Aquokomplexes von z-wertigem Eisen und $a(\text{H}^+)$ die Aktivität der Wasserstoffionen. Das Löslichkeitsprodukt ist für eine bestimmte Wertigkeit z der Eisenionen definiert.

Im Gleichgewicht mit reinem Eisen ist für Reaktion (1) die Zusammensetzung $n = n^0$ bei konstanter Temperatur und konstantem Druck festgelegt und die Eisenaktivität im Oxid ist $a(\text{Fe}) = 1$. Unter diesen Bedingungen enthält die Lösung praktisch nur Fe^{2+} , d.h. $z = 2$. Die Aktivität der Eisenionen $a(\text{Fe}^{2+})$ entspricht der Gleichgewichtsaktivität einer reversiblen Eisenelektrode mit der Gleichgewichtsspannung $E(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+})$ beim Bildungspotential $E(\text{Fe}/\text{FeO}_n)$ des Oxids FeO_n . Aus $E(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = E(\text{Fe}/\text{FeO}_n)$ folgt zunächst

$$\begin{aligned} E^0(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) + (RT/2F) \ln a(\text{Fe}^{2+})/a(\text{Fe}) \\ = (RT/F) \ln a(\text{H}^+) \cdot (a(\text{H}_2\text{O})/a(\text{H}_2))^{1/2} \quad (15). \end{aligned}$$

Nach Umrechnung der rechten Seite von Gleichung (15) mit Hilfe der Gleichungen (2), (4) und (13) erhält man für das Löslichkeitsprodukt bezüglich Eisen(II)

$$\ln P_2(n) = -(2F/RT)E^0(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) + \ln a(\text{Fe}) a(\text{H}_2\text{O})/a(\text{H}_2) \quad (16).$$

Es hängt im allgemeinen von n ab entsprechend

$$d \ln P_z(n)/d \ln a(\text{H}_2\text{O})/a(\text{H}_2) = (z - 2n) \quad (17).$$

Die Wasserstoffaktivität $a(\text{H}_2)$ an der Fe/FeO_n -Elektrode erhält man in analoger Weise wie die Löslichkeit aus dem Gleichgewichtspotential $E(\text{Fe}/\text{FeO}_n)$ gegen die Wasser-

stoffelektrode in der Lösung mit gleichem pH-Wert an Arbeits- und Referenzelektrode bei gegebenen Aktivitäten von Wasser und Eisen

$$\ln a(\text{H}_2) = - 2 \text{FE}(\text{Fe}/\text{FeO}_n)/\text{RT} \quad (18).$$

Die Wasserstoffaktivität entspricht dem Partialdruck des Wasserstoffs bezogen auf den Standarddruck

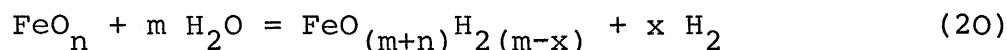
$$p^\circ(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$$

$$p(\text{H}_2) = a(\text{H}_2) \cdot p^\circ(\text{H}_2) \quad (19).$$

Im System $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ entsteht gasförmiger Wasserstoff nicht, solange der Systemdruck P größer als $p(\text{H}_2) + p(\text{H}_2\text{O})$ bleibt.

2. THERMODYNAMISCHE RECHNUNGEN

Zur exakten Bestimmung von Wasserstoffaktivität und Löslichkeit als Funktion von T und P braucht man nach den Ausführungen im vorangehenden Abschnitt die Standardpotentiale und die molalen Enthalpien, Entropien und Volumina. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der molalen Größen läßt sich berechnen, wenn die spezifischen Wärmen, die Kompressibilitäten und die Ausdehnungskoeffizienten sowie deren Temperatur- und Druckabhängigkeit bekannt sind. Die Gleichgewichtszusammensetzung, charakterisiert durch n oder n^0 , hängt im Prinzip ebenfalls von T und P ab. Dieser Effekt wird meist vernachlässigt. Weiterhin muß man im Prinzip auch die gegenseitige Löslichkeit der Komponenten in den verschiedenen Phasen berücksichtigen. Die Löslichkeiten von Wasserstoff und Sauerstoff in Eisen sind aber so gering, daß die Eisenaktivität unter den hier zu betrachtenden Bedingungen nicht merklich herabgesetzt wird. Der Effekt einer möglichen Hydratation des Oxids ist schon schwieriger zu beurteilen. Dazu muß man Reaktionen vom Typ



betrachten, wobei x positiv, null oder negativ sein kann, d.h. die Hydratation kann mit oder ohne Änderung der Wertigkeit des Eisens im Oxid ablaufen. Aus dem Verhalten von Eisen in Druckwasser bei hohen Temperaturen unter Kraftwerksbedingungen ist zu schließen, daß die Hydratation des Gleichgewichtsoxids keine bedeutende Rolle spielt. Vielmehr wird stets Magnetit mit einer Zusammensetzung nahe bei $n^0 = 4/3$ beobachtet, das auch in Abwesenheit von Wasser als Gleichgewichtsoxid entsteht.

Für die Abschätzung von $a(\text{H}_2)$ nach Gleichung (18) kann man daher mit guter Näherung die thermodynamischen Daten des Magnetits verwenden. Bei $T = 298 \text{ K}$ erhält man in Abhängigkeit vom Systemdruck P

$$\begin{aligned} RT \ln a(\text{H}_2) = & -2 \text{FE}^0(\text{Fe}/\text{FeO}_{1,33}) + \int_{P=1 \text{ bar}}^P (V(\text{Fe}_3\text{O}_4)/4 \\ & + V(\text{H}_2) - V(\text{H}_2\text{O}) - 3V(\text{Fe})/4) dP \quad (21). \end{aligned}$$

Die Molvolumina

$$V_i = M_i/\rho_i \quad (22)$$

mit der Molmasse M_i und der Dichte ρ_i der Reaktionspartner sind in Tabelle I angegeben. In Gleichung (21) wurde wie auch weiter unten angenommen, daß sich die Gleichgewichtszusammensetzung des Oxids nicht mit P und T ändert. Man erhält

$$\ln a(\text{H}_2) = 6,693 - 1,6 \cdot 10^{-5} (P/\text{bar}) \quad (23).$$

Die Wasserstoffaktivität wird von $a(\text{H}_2) = 808$ bei $P = 1$ bar auf $a(\text{H}_2) = 803$ bei $P = 400$ bar herabgesetzt. In Gleichung (23) wurde für das partielle Molvolumen des Wasserstoffs in Wasser $V(\text{H}_2) = 20 \text{ cm}^3/\text{mol}$ angesetzt. Tatsächlich nimmt $V(\text{H}_2)$ von $25 \text{ cm}^3/\text{mol}$ in reinem Wasser bei $P = 1$ bar auf etwa $15 \text{ cm}^3/\text{mol}$ bei Drucken im Bereich von 1 kbar oder bei hohen Elektrolytkonzentrationen ab. Der Einfluß des statischen Druckes auf die Wasserstoffaktivität ist aber so gering, daß es sich nicht lohnt, die Abhängigkeit der partiellen Molvolumina von Druck und Elektrolytkonzentration genau zu berechnen. Bei erhöhter Temperatur ist nicht mit großen Änderungen der Druckabhängigkeit zu rechnen, weil die Molvolumina relativ wenig von der Temperatur abhängen. Die größten Änderungen sind für das partielle Molvolumen des Wasserstoffs zu erwarten, dessen Temperaturabhängigkeit jedoch nicht bekannt ist. Die wesentliche Unsicherheit in der Abschätzung von $a(\text{H}_2)$ rührt vom wahrscheinlichen Fehler der Standardpotentiale her, der jeweils etwa 40 mV beträgt, d.h. die Wasserstoffaktivität liegt bei 298 K zwischen $a(\text{H}_2) = 40$ bar und $a(\text{H}_2) = 19600$ bar.

Die Aktivität der hydratisierten Eisen(II)ionen im Gleichgewicht mit Magnetit, der mit Eisen gesättigt ist, ergibt sich aus Gleichung (16) bei 298 K zu

$$RT \ln a(\text{Fe}^{2+}) = -2 FE^{\circ}(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) - RT \ln a(\text{H}_2)/a(\text{H}_2\text{O}) - 2 RT (\ln 10) \text{pH} \quad (24).$$

Der Einfluß des statischen Druckes auf die Löslichkeit ist wiederum gering, wie der Vergleich der Tabellen II und III zeigt. Deshalb spielt es keine entscheidende Rolle, daß wegen des experimentell nicht bekannten partiellen Molvolumens der Fe^{2+} -Ionen die Druckabhängigkeit des Gleichgewichtspotentials der Eisenelektrode nicht ohne weiteres berechnet werden kann. Nimmt man jedoch an, daß bei gleichem Ionenradius im Kristall die jeweiligen partiellen Molvolumina einwertiger und zweiwertiger Ionen gleich groß sind, so ergibt sich aus dem bekannten Zusammenhang zwischen partiellem Molvolumen einwertiger Ionen in Wasser und deren Kristallradius ein partielles Molvolumen $V(\text{Fe}^{2+}) = -10 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Mit $V(\text{H}^+) = -5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ wird das Reaktionsvolumen etwa $8 \text{ cm}^3/\text{mol}$. D.h. bei 298 K wird das Gleichgewichtspotential der Eisenelektrode nach Druckerhöhung auf 400 bar etwa 1,7 mV positiver.

Löst man die Eisenionen in reinem Wasser auf, so werden die Konzentrationen $2c(\text{Fe}^{2+}) = c(\text{OH}^-) = K_w/c(\text{H}^+)$ und wegen der geringen Aktivitäten $a_i = c_i \cdot K_w$ ist die Gleichgewichtskonstante für die Dissoziation des Wassers. Man erhält

$$\ln c(\text{Fe}^{2+}) = (1/3) (2 \ln K_w - \ln 4 + \ln P_2(n)) \quad (25),$$

d.h. $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,9 \mu\text{M}$ und $\text{pH} = 8,8$. Für das thermodynamisch weniger stabile $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ist die Löslichkeit höher. In reinem Wasser ergibt sich mit $\ln P = 30,6$ die Löslichkeit $c(\text{Fe}^{2+}) = 7,9 \mu\text{M}$ und $\text{pH} = 8,9$. Zu beachten ist, daß die Konzentration des zweiwertigen Eisens auch in reinem Wasser schon durch Bildung des Komplexes FeOH^+ erhöht wird. Ab $\text{pH} 10$ muß man auch mit der Bildung von FeOOH^- rechnen. Die Anwesenheit starker Komplexbildner kann zu einer weiteren Erhöhung der Konzentration der Eisenionen führen.

Zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpien wurden die in /4/ tabellierten Werte für die spezifischen Wärmen in Abhängigkeit von der Temperatur benutzt. Sie sind in der Form

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^{-1/2} \quad (26)$$

dargestellt. Setzt man die Werte aus Tabelle I in Gleichung (26) ein, so ergibt sich C_p in $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, dividiert man durch 0,239, erhält man C_p in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$. Mit

$$\Delta C_p = C_p(\text{Fe}_3\text{O}_4)/3 + 4C_p(\text{H}_2)/3 - C_p(\text{Fe}) - 4C_p(\text{H}_2\text{O})/3 \quad (27)$$

erhält man die Freie Enthalpie aus

$$\Delta G(T) = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T(\Delta S_{298} + \int_{298}^T (\Delta C_p/T) dT) \quad (28).$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle II angegeben. Die Tabelle enthält auch Berechnungen von Townsend jr. /3/, die innerhalb der Fehlergrenzen gut mit den eigenen Rechnungen übereinstimmen. Die Unterschiede sind im wesentlichen auf die von Townsend benutzten thermodynamischen Daten des NBS, Washington, zurückzuführen. Sie sind aber bezüglich des Eisens sehr wahrscheinlich weniger zuverlässig als die Daten von Kubaschewski und Alcock /4/.

Townsend hat geschätzte spezifische Wärmen des Fe^{2+} in Wasser zur Berechnung des Normalpotentials $E^\circ(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+})$ der Eisenelektrode in Abhängigkeit von der Temperatur benutzt. Man erkennt, daß die aus $H_{298}(\text{Fe}^{2+})$ und $S_{298}(\text{Fe}^{2+})$ berechneten Normalpotentiale von den Townsendschen Werten nicht signifikant abweichen.

Als Ergebnis der Rechnung ist festzuhalten, daß die wahrscheinlichste Gleichgewichtsaktivität des Wasserstoffs über mit Eisen gesättigtem Magnetit einem Wasserstoffdruck entspricht, der größer als der statische Druck des Wassers und sogar größer als der Gebirgsdruck ist. Innerhalb der Fehlergrenzen der Rechnungen könnten zwar auch niedrigere Wasserstoffaktivitäten auftreten. Jedoch müssen gerade die dementsprechenden thermodynamischen Daten wegen möglicher systematischer Meßfehler als relativ unwahrscheinlich angesehen werden.

Die hohe Wasserstoffaktivität führt nicht ohne weiteres zur Ausscheidung von Wasserstoffgas. Im offenen Volumen des Wassers muß eine kritische Übersättigung für die Keimbildung überschritten werden. Im Bentonit muß der Kapillardruck des Wasserstoffs überwunden werden. Wenn bei einer Wasserstoffaktivität $a(\text{H}_2) = 800$ sich Wasserstoff nicht ausscheiden soll, dürfen Kapillardruck P_C und statischer Druck P zusammen nicht kleiner sein als 800 bar. Bei 298 K und $P = 150$ bar müßte also der Kapillardruck größer als $P_C = 650$ bar werden. Dies entspricht nach den Berechnungen von Neretnieks /2/ Porenradien von etwa 2 nm. Bei erhöhten Temperaturen sinkt der Kapillardruck allerdings erheblich ab, weil die spezifische Grenzflächenenergie des Wassers abnimmt. Da auch Poren mit Radien von mehr als 2 nm vorhanden sein werden, wird man selbst bei 298 K mit der Ausscheidung von Wasserstoffgas rechnen müssen.

Tabelle I: Thermodynamische Daten

Substanz	H ₂₉₈	S ₂₉₈	V ₂₉₈	a	b	c	d
Fe ₃ O ₄	- 266,9(±1)	36,2 (±2,5)	44,70	21,88	48,2	0	0
Fe	0	6,52(±0,03)	7,11	8,873	1,474	0	- 56,92
Fe ²⁺	- 21,0	-27,1	-10*				
H ₂ O	- 68,315	16,718	18,02	18,03	0	0	0
H ₂	0	31,21(±0,02)	24,5‡	6,52	0,78	0,12	0
O ₂	0	49,00(±0,01)	-	7,16	1,0	0,40	0

H in kcal mol⁻¹; S und a in cal mol⁻¹ K⁻¹; V in cm³ mol⁻¹; Dimensionen von b, c und d siehe Text; H, S und V bei T = 298,15 K

*) geschätzt; ‡) in reinem Wasser bei P = 1 bar

Tabelle II: Berechnete Temperaturabhängigkeiten thermodynamischer Größen bei einem fiktiven Systemdruck von 1 bar

T/K	°C	a(H ₂)	*	-E(Fe/Fe ²⁺)	*	-E(Ox)	ln P ₂	lg K _w	a ₂	pH
298	25	808	730	0,440	0,440	0,086	27,6	14,000	2,9	8,76
373	100	1201	1160	0,436	0,437	0,114	20,0	12,307	3,1	7,10
423	150	1320	1360	0,433	0,435	0,131	16,6	11,751	2,4	6,42
473	200	1354	1490	0,431	0,435	0,147	14,0	11,458	1,5	5,94
523	250	1265		0,428		0,161	11,8	11,336	0,9	5,59
573	300	1196		0,425		0,175	10,1	11,339	0,5	5,34
623	350	1099		0,423		0,188	8,8	11,421	0,3	5,17

Wasserstoffaktivität a(H₂) bezogen auf p⁰(H₂) = 1 atm; Normalpotentiale der Eisenelektrode E(Fe/Fe²⁺) und der mit Eisen gesättigten Magnetitelektrode E(Ox) in V; Löslichkeitsprodukt P₂ des Magnetits; Gleichgewichtskonstante K_w für die Dissoziation des Wassers; Aktivität a₂ von Fe²⁺ in reinem Wasser in 10⁻⁶ M und entsprechender pH-Wert für Gleichgewicht mit Magnetit, der mit Eisen gesättigt ist

*) Daten nach Townsend jr. /3/

Tabelle III: Berechnete Temperaturabhängigkeiten thermodynamischer Größen bei einem fiktiven Systemdruck von 400 bar

T/K	°C	a(H ₂)	-E(Fe/Fe ²⁺)	ln P ₂	lg K _w	a ₂	pH
298	25	803	0,438	27,4	13,845	3,4	8,68
373	100	1193	0,435	20,0	12,184	3,7	7,05
423	150	1312	0,432	16,5	11,641	2,7	6,37
473	200	1346	0,430	13,9	11,360	1,7	5,90
523	250	1257	0,426	11,8	11,251	1,0	5,55
573	300	1188	0,423	10,0	11,258	0,6	5,31
623	350	1092	0,421	8,7	11,347	0,3	5,14

Parameter und Einheiten wie in Tabelle II

3. KINETISCHE BETRACHTUNGEN

Die Korrosionsgeschwindigkeit des Eisens in ruhendem Wasser bei etwa 150 °C und etwa 150 bar wird anfangs durch die Phasengrenzreaktionen der Oxidation des Eisens und der Reduktion von Wasser oder Sauerstoff bestimmt. Es entsteht nach einiger Zeit eine kompakte Magnetitschicht. In neutralem oder schwach alkalischem, ruhendem Wasser wird die Sättigungskonzentration der Eisen(II)ionen vor der Magnetitschicht schnell erreicht, nicht jedoch die Gleichgewichtsaktivität des mit Eisen gesättigten Magnetits. Bei dem geringeren Wasserstoffdruck kann sich dennoch Gleichgewicht zwischen Magnetit und wäßriger Lösung annähernd einstellen. Der Magnetit hat dann eine verminderte Eisenaktivität und einen erhöhten Sauerstoffpartialdruck. Dementsprechend erhöht sich der Oxidationsgrad, d.h. n wird größer als n^0 . Solange in der Lösung noch Sauerstoff vorhanden ist, kann die Oxidation bis $n = 3/2$ gehen und Fe_2O_3 entstehen. Sobald jedoch der Sauerstoff verbraucht ist und die Wasserstoffaktivität ansteigt, bleibt die Zusammensetzung nahe bei Fe_3O_4 . In Gleichung (16) für das Löslichkeitsprodukt ist aber eine geringere Eisenaktivität einzusetzen als dem Gleichgewicht bei $a(Fe) = 1$ entspricht. Das Löslichkeitsprodukt wird kleiner und die Löslichkeit von Eisen(II) entsprechend geringer, wie sich auch aus Gleichung (17) ergibt.

Experimentelle Messungen der Elektrodenpotentiale von Eisen in 0,01 M $NaHCO_3$ /5/ stehen mit diesen Überlegungen im Einklang: Bei 250 °C sank in sauerstofffreier Lösung das Potential schnell auf Werte unter $E = -0,6$ V gegen die Normal-Wasserstoffelektrode bei gleicher Temperatur ab und wurde dann langsam negativer, bis im Laufe eines Tages $E = -0,71$ V erreicht wurden. Bei $a(H_2) = 150$ wäre das Gleichgewichtspotential $E = -0,886$ V. Der Unterschied zum experimentellen Befund läßt sich darauf zurückführen, daß nach einem Tag so wenig Wasserstoff durch Korrosion erzeugt wurde, daß $a(H_2)$ noch größenordnungsmäßig niedriger als 150 war, nämlich etwa $a(H_2) = 0,06$.

Es ist zu erwarten, daß nach einiger Zeit die Geschwindigkeit der Eisenkorrosion entweder durch den Ionentransport im Gradienten des chemischen Potentials von Eisen in der Oxidschicht bestimmt wird oder durch die Abdiffusion von Eisenionen und Wasserstoff in die wäßrige Phase hinein. In beiden Fällen wird die Korrosionsgeschwindigkeit j etwa umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Zeit absinken

$$j = \lambda t^{-1/2} \quad (29).$$

Nach längeren Zeiten wird sich ein stationärer Zustand einstellen. Die Geschwindigkeit des parabolischen Schichtwachstums wird nicht mehr kleiner werden, wenn zum Beispiel innere mechanische Spannungen in der Schicht zu Ribbildung führen.

Die Diffusionsprozesse im Wasser werden stationär, wenn die Dicke der Diffusionsschicht größer als der Radius der Quelle wird. Da die Löslichkeit der Eisenionen bei den zu erwartenden pH-Werten relativ gering ist, wird der parallele Abtransport des Wasserstoffs schneller sein und die stationäre Korrosionsgeschwindigkeit bestimmen, wenn nicht das parabolische Schichtwachstum geschwindigkeitsbestimmend ist. Solange der statische Druck noch ausreicht, um den Wasserstoff gelöst zu halten, ist der flächenbezogene Wasserstofffluß

$$N(\text{H}_2) = - D (\text{H}_2) \, dc/dr \quad (30).$$

Für eine Abschätzung soll zunächst als maximale Aktivität des Wasserstoffs $a(\text{H}_2) = 150$ angenommen werden. Der Durchmesser des Kanisters möge $d_i = 0,94$ m sein. Mit dem in /2/ angenommenen Henryschen Koeffizienten $L = 0,7 \text{ mol/m}^3 \text{ bar}$, einem Diffusionskoeffizienten $D(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 25°C und dem Konzentrationsgradienten

$$- dc/dr = 2 \, c^0/d_i \quad (31)$$

ergibt sich für die Näherung einer kugelförmigen Geometrie die stationäre Flußdichte

$$N(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-11} \cdot 150 \cdot 0,7 / 0,47 = 4,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \quad (32).$$

Die Korrosionsgeschwindigkeit wäre dann

$$j = 2 \, F \, N(\text{H}_2) = 0,9 \text{ mA m}^{-2} \quad (33)$$

entsprechend einer Abtraggeschwindigkeit $v = 0,75 \text{ } \mu\text{m a}^{-1}$. Wenn die Gleichgewichtsaktivität $a(\text{H}_2) \approx 1000$ erreicht werden kann, dann wird die stationäre Abtraggeschwindigkeit rund $v = 5 \text{ } \mu\text{m a}^{-1}$.

Diese stationäre Korrosionsgeschwindigkeit wird nur erreicht, wenn die Oxidbildung praktisch ungehemmt verläuft. Tatsächlich ist aber die Oxidbildung für die Korrosion geschwindigkeitsbestimmend. Nimmt man als mittlere stationäre Korrosionsgeschwindigkeit $v = 0,1 \text{ } \mu\text{m a}^{-1}$ an, so ergibt sich mit der Flußdichte

$$N(\text{H}_2) = n \, v/V(\text{Fe}) \quad (34)$$

und dem Gradienten der Wasserstoffkonzentration für planparallele Diffusionsgeometrie

$$- dc/dr = 2 \, c^0 / (d_a - d_i) \quad (35)$$

unter der Annahme, daß die Wasserstoffkonzentration außerhalb der Bentonitschicht mit dem Durchmesser d_a = 3,7 m null ist, die Konzentration c^0 an der Behälteroberfläche

$$c^0 = n v (d_a - d_i) / 2 D(H_2) \cdot V(Fe) \quad (36).$$

Aus Gleichungen (34) und (36) erhält man

$$c^0 = \frac{4}{3} \cdot \frac{10^{-7}}{3600 \cdot 24 \cdot 365} \cdot \frac{1,38}{2 \cdot 10^{-11} \cdot 7,1 \cdot 10^{-6}} = 41 \text{ mol m}^{-3} \quad (37).$$

Für eine zylindrische Geometrie ist die Flußdichte bei gegebener Konzentrationsdifferenz um einen Faktor /6/

$$F_m = (d_a - d_i) / d_i \ln (d_a / d_i) \quad (38)$$

größer als für die planparallele Geometrie. Mit den oben genannten Planungsdaten der Nagra ergibt sich $F_m = 2,14$ und damit $c^0 = 19 \text{ mol m}^{-3}$.

Nimmt man an, daß auch außerhalb der Bentonitschicht der Wasserstoff nur durch Diffusion transportiert wird, also ein Transport durch Konvektion vernachlässigbar ist, so wird für die näherungsweise als kugelförmige Quelle betrachtete Behälterwand unter sonst gleichen Annahmen wie oben $c^0 = 14 \text{ mol m}^{-3}$. Dieser Wert ist geringfügig kleiner als der zuvor berechnete, der für schnellen Transport durch Konvektion außerhalb des Bentonits gilt. Die geplante Dicke der Bentonitschicht ist also bezüglich des hier behandelten Problems optimal.

Bei der stationären Korrosionsstromdichte würde es für die zylindrische Diffusionsgeometrie größenordnungsmäßig eine Zeit

$$(d_a - d_i)^2 / 4 D(H_2) \approx 3000 \text{ Jahre} \quad (39)$$

dauern, für die kugelförmige Quelle in ruhendem Medium

$$d_i^2 / 4 D(H_2) \approx 350 \text{ Jahre} \quad (40)$$

bis sich die stationäre Wasserstoffkonzentration c^0 an der Behälterwand von $c^0 = 0$ aus eingestellt hat. Da aber die Korrosionsgeschwindigkeit anfangs wesentlich größer als die angenommene stationäre Geschwindigkeit ist, stellt sich eine Wasserstoffkonzentration c^0 in kurzer Zeit ein, wie weiter unten gezeigt wird.

Unter der Annahme, daß an den Phasengrenzen zwischen Eisen und Oxid einerseits und zwischen Oxid und wäßriger Lösung andererseits praktisch Gleichgewicht herrscht, kann man für nicht zu große Feldstärken im Oxid ein parabolisches Zeitgesetz für das Oxidwachstum erwarten

$$dx/dt = k/x \quad (41)$$

Die Geschwindigkeitskonstante für die Oxidation von Eisen zu Magnetit ist vom Sauerstoffpartialdruck unabhängig und wird beschrieben durch /7/

$$k/m^2 s^{-1} = 6,8 \cdot 10^{-4} \cdot \exp - 153100 (J K^{-1} mol^{-1})/RT \quad (42),$$

wenn die Reaktion in gasförmigem Sauerstoff abläuft. Bei 150 °C ergibt sich $k = 8,3 \cdot 10^{-23} m^2 s^{-1}$. Eine Korrosionsgeschwindigkeit $v = 0,1 \mu m/a$ wird demnach wegen

$$dx/dt = v \rho(Fe)/\rho(FeO_n) \quad (43)$$

bei einer Schichtdicke

$$x = k/(dx/dt) = 17 \text{ nm} \quad (44)$$

nach einer Zeit

$$t = x^2/2 k = 21 \text{ d} \quad (45)$$

erreicht.

Die parabolische Geschwindigkeitskonstante für die Oxidation von Eisen zu Magnetit in sauerstofffreiem Wasser ist von Potter und Mann /8/ gemessen worden. Es wurde beobachtet, daß bei gegebener Temperatur die Geschwindigkeitskonstante mit der Konzentration von gelöster Natronlauge wächst. Dies weist auf eine Dotierung des Oxids mit Bestandteilen des Elektrolyten hin. Benutzt man als konservative Annahme die Resultate für 13-prozentige Natronlauge, so folgt aus den dafür geltenden Geschwindigkeitskonstanten

$$k = 0,47 \cdot 10^{-4} \exp - 124000 (J K^{-1} mol^{-1})/RT \quad (46)$$

für 150 °C $k = 2,3 \cdot 10^{-20} m^2 s^{-1}$. Damit wird eine Korrosionsgeschwindigkeit $v = 0,1 \mu m a^{-1}$ bei einer Schichtdicke von rund 5 μm nach etwa 16 a erreicht.

Während des parabolischen Wachstums der Oxidschicht in einer sauerstofffreien wäßrigen Lösung entsteht Wasserstoff, der von der Behälteroberfläche durch in-stationäre Diffusion in ruhendem Medium entfernt wird. Die Wasserstoffkonzentration an der Behälteroberfläche

ergibt sich mit Hilfe der Bruttoreaktion (1) aus der Gleichheit der Flußdichten

$$N(\text{Fe}) = N(\text{FeO}_n) = n N(\text{H}_2) \quad (47).$$

Die Lösung der eindimensionalen Diffusionsgleichung für ein ruhendes Medium

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_y = -D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\right)_t \quad (48)$$

ist für den Fall einer zeitlich konstanten Konzentration c^0 an der Ebene $y = 0$, d.h. im Wasser dicht vor der Oxidschicht,

$$c = c^0 \operatorname{erfc} (y/2 (Dt)^{1/2}) \quad (49),$$

wobei erfc die komplementäre Fehlerfunktion ist:

$$\begin{aligned} \operatorname{erfc} (z) &= 1 - \operatorname{erf} (z) \\ &= 1 - (2/(\pi)^{1/2}) \cdot \int_0^z (\exp-\eta^2) d\eta \end{aligned} \quad (50).$$

Für $y = 0$ ergibt sich der Massenfluß

$$N(\text{H}_2) = -D \left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = c^0 (D/\pi t)^{1/2} \quad (51).$$

Andererseits ist

$$N(\text{FeO}_n) = (k/2 t)^{1/2} / V(\text{FeO}_n) \quad (52).$$

Aus Gleichungen (47), (51) und (52) folgt mit $n = 4/3$ und $k = 2,3 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ eine zeitunabhängige Wasserstoffkonzentration c^0 in der wäßrigen Phase bei $y = 0$ unmittelbar vor der Magnetitoberfläche

$$c^0 = \left(\frac{\pi k}{2 D(\text{H}_2)}\right)^{1/2} \cdot \frac{4}{V(\text{Fe}_3\text{O}_4)} = 3,8 \text{ mol m}^{-3} \quad (53).$$

Die bisherige Annahme eines temperaturunabhängigen Diffusionskoeffizienten $D(\text{H}_2)$ stellt einen ungünstigen Fall dar. Rechnet man mit einer Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur entsprechend einer typischen Aktivierungsenthalpie von 30 kJ mol^{-1} , so wird bei 423 K $D(\text{H}_2) = 7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Damit sinkt die Wasserstoffkonzentration aus Gl. (53) auf

$c^0 = 0,64 \text{ mol m}^{-3}$. Diese Konzentration ist etwa 64mal kleiner als die Konzentration, die bei 300 K aus einer stationären Korrosionsgeschwindigkeit von $0,1 \mu\text{m a}^{-1}$ abgeschätzt wurde.

Die Annahme einer planparallelen Diffusionsgeometrie bleibt solange eine gute Näherung, wie die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht noch kleiner als der Halbmesser $d_i/2$ des Behälters ist, d.h. für $D_{298}(\text{H}_2)$ etwa 240 Jahre lang, für $D_{423}(\text{H}_2)$ etwa 7 Jahre lang. Später wird die Annahme einer zylindrischen oder sphärischen Geometrie mit entsprechend geringerer Wasserstoffkonzentration c^0 besser.

Eine Absenkung von c^0 für eine gewisse Zeit während des parabolischen Schichtwachstums wäre zu erwarten, wenn der Bentonit mit inertem Gas, zum Beispiel mit Stickstoff, gefüllte geschlossene und unbewegliche Hohlräume enthielte. Sie würden sich mit Wasserstoff im Gleichgewicht mit der jeweiligen wäßrigen Phase auffüllen und "Fallen" für den Wasserstoff bilden; denn die Konzentration c_g im Gasraum ist wegen

$$c_g = c/L RT \quad (54)$$

größer als c in der wäßrigen Phase, wie sich aus dem idealen Gasgesetz und dem Gleichgewichtspartialdruck

$$p(\text{H}_2) = c/L \quad (55)$$

ergibt. Bei 25°C wird $c_g = 57 c$. McNabb und Foster /9/ haben das Diffusionsproblem für den Fall gelöst, daß ein diffundierender Stoff Fallen im Medium vorfindet.

Der Gleichgewichtspartialdruck des Wasserstoffs erreicht nach den vorangehenden Abschätzungen $p(\text{H}_2) = 0,64/0,7 = 0,9 \text{ bar}$ bis höchstens $p(\text{H}_2) = 41/0,7 = 59 \text{ bar}$. Diese Drucke sind erheblich geringer als der hydrostatische Druck von über 100 bar am Ort des Endlagers. Mit der Ausscheidung gasförmigen Wasserstoffs ist also abgesehen von der Einstellung des Gleichgewichtspartialdrucks in mit anderen Gasen gefüllten Hohlräumen nicht zu rechnen.

Schon bei relativ geringen Dicken der Magnetitschicht werden sehr kleine Korrosionsgeschwindigkeiten erreicht. Deshalb ist das mechanische Zerreißen der Schicht keine erhebliche Gefahrenquelle. Selbst wenn nach langer Zeit die Magnetitschicht lokal abplatzen sollte, werden Korrosionsgeschwindigkeit und Wasserstoffaktivität an diesem Ort nur für relativ kurze Zeit erhöht.

Bisher wurde angenommen, daß die Löslichkeit der Eisenionen so gering ist, daß deren Diffusionsgeschwindigkeit

vernachlässigbar bleibt. Diese Voraussetzung gilt nicht mehr in sauren Lösungen. Wegen der erheblichen Pufferkapazität des Bentonits kann aber der pH-Wert wohl kaum unter pH 7 absinken. Nimmt man den Wert pH = 6,8 des Referenzwassers, so bleibt die Aktivität der Eisenionen unter $a(\text{Fe}^{2+}) = 24 \text{ mM}$.

Der Chloridgehalt des Wassers ist für die Korrosionsgeschwindigkeit zumindest bei 25 °C unerheblich. In Abwesenheit von Sauerstoff und anderer starker Oxidationsmittel bleibt das Elektrodenpotential im Bereich pH 8 bis 10 unter dem Lochfraßpotential des passiven Eisens. Die Chloridkonzentration des Referenzwassers von 6,62 g/l = 0,19 M entspricht einem kritischen Lochfraßpotential von etwa $E = -0,1 \text{ V}$, während das Gleichgewichtspotential der Magnetitelektrode bei pH 8 und $a(\text{H}_2) = 150$

$$E = E^{\circ}(\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4) - (RT/F) \left((\ln 10) \text{pH} + \ln(a(\text{H}_2)/a(\text{H}_2)_{a(\text{Fe})=1})^{1/2} \right)$$

$$= -0,516 \text{ V} \quad (56)$$

beträgt. Bei einem Potential, das negativer als das kritische Lochfraßpotential ist, kann kein Lochfraß auftreten. Die Temperaturabhängigkeit des kritischen Lochfraßpotentials ist allerdings nicht ausreichend bekannt. Ein Einfluß von Chlorid auf das Korrosionspotential wurde bei 250 °C nicht beobachtet /5/.

Der Chloridgehalt führt bei gegebener Fe^{2+} -Aktivität ebenso wie der Sulfatgehalt zu einer Erhöhung der Löslichkeit durch Komplexbildung. Die obigen Überlegungen werden aber davon kaum berührt. Kohlendioxid erhöht die Korrosionsgeschwindigkeit von aktivem Eisen. Der Effekt wird aber hauptsächlich auf die im Vergleich zu ungepufferten Lösungen erhöhte Geschwindigkeit der Wasserstoffabscheidung zurückgeführt. Er spielt praktisch keine Rolle unter der hier angenommenen Voraussetzung, daß zwischen Magnetitoberfläche und wäßriger Lösung praktisch Gleichgewicht herrscht. Ob es auch einen Einfluß von Komplexbildung zwischen Eisen(II) und CO_2 , HCO_3^- oder CO_3^{2-} gibt, ist umstritten. Es kann bei genügend hoher CO_3^{2-} -Aktivität, d.h. bei genügend hohen CO_2 -Gehalten und pH-Werten zur Ausfällung von FeCO_3 kommen. Dies würde jedoch die stationäre Korrosionsgeschwindigkeit und die Gleichgewichtsaktivität des Wasserstoffs vermindern. Ähnliches gilt für den Einfluß des Phosphatgehaltes bei Bildung von Eisenphosphat.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß am Eisen in Kontakt mit ruhendem Wasser im Bentonit zwar anfangs erhebliche Korrosionsgeschwindigkeiten und bei Zutritt von Sauerstoff auch Lochfraß auftreten können, daß aber im Laufe weniger Jahre selbst bei 150 °C der Abtrag in

unbedenklichem Rahmen bleiben und die Korrosionsgeschwindigkeit unter $0,1 \mu\text{m a}^{-1}$ absinken wird. Auch während des Anfangsstadiums ist nicht zu erwarten, daß die Summe aus dem Dampfdruck des Wassers und dem Partialdruck des Wasserstoffs den hydrostatischen Druck in der Teufe des Endlagers übersteigt.

Das kinetische Verhalten des Eisens in mit Wasser gesättigtem Bentonit ließ sich ebenso wie auch das thermodynamische Verhalten nur der Größenordnung nach abschätzen. Eine erhöhte Sicherheit könnte durch experimentelle Untersuchungen erreicht werden, die mit den derzeit einsetzbaren Meßmethoden ohne erheblichen Aufwand durchführbar wären.

Clausthal-Zellerfeld,
am 28. Dezember 1984

Professor Dr. K.E. Heusler

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ Grauer, G. (1984): Behältermaterialien für die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle; Korrosionschemische Aspekte, Nagra Technischer Bericht NTB 84-19
- /2/ Neretnieks, I.: Persönliche Mitteilung und zur Publikation als Nagra Technischer Bericht vorgesehen
- /3/ Townsend jr., H.E. (1970): Corrosion Science 10, 343
- /4/ Kubaschewski, O., C.B. Alcock (1979): Metallurgical Thermochemistry, 5th edition, Pergamon Press
- /5/ Beynon, J.G., G. Butler, P.E. Francis, A.S. McKie (1976): High Temperature High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions, p. 425, NACE 4, Houston
- /6/ Heitz, E., D. zur Megede (1982): Korrosionsverhalten von unlegiertem Stahl, Stahlguß und Gußeisen als Endlagerbehälterwerkstoff in wasserführendem Granitgestein, Nagra Technischer Bericht NTB 82-08
- /7/ Paidassi, J., D. Fuller (1956): Acta metallurgica 4, 227
- /8/ Potter, E.C., G.M.W. Mann (1962): Proceedings of the First Conference on Metallic Corrosion, Butterworths, London
- /9/ McNabb, A., P.K. Foster (1963): Trans. Met. Soc. AIME 239, 618

VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE UND EINHEITEN

a_i	Aktivität eines Stoffes i
$c_p/J \text{ mol K}^{-1}$	spezifische Wärme bei $P = \text{const}$
c/M	Konzentration, Molalität; $M = \text{mol kg}^{-1}$
$D_i/m^2 \text{ s}^{-1}$	Diffusionskonstante eines Stoffes i
d/m	Durchmesser
E/V	Gleichgewichtsspannung einer elektrochemischen Zelle
$F = 96485 \text{ As mol}^{-1}$	Faraday-Konstante
$G/kJ \text{ mol}^{-1}$	Freie Enthalpie, Gibbssche Energie
ΔG	Freie Reaktionsenthalpie
ΔG°	Freie Standardenthalpie einer Reaktion
$H/J \text{ mol}^{-1}$	Enthalpie
K_w/M^2	Gleichgewichtskonstante für die Dissoziation des Wassers
$k/m^2 \text{ s}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante für parabolisches Wachstumsgesetz
$L/\text{mol m}^{-3} \text{ bar}^{-1}$	Henryscher Koeffizient
$M_i/\text{kg mol}^{-1}$	Molekulargewicht eines Stoffes i
$N/\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	Flußdichte, flächenbezogener Massenfluß
n	Molverhältnis Sauerstoff zu Eisen in FeO_n
P/bar	Systemdruck
$P_z(n)$	Löslichkeitsprodukt für ein Oxid der Zusammensetzung MO_n , das sich unter Bildung von z-wertigem M löst
p_i	Partialdruck eines Stoffes i
pH	negativer Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität
$R=8,314 \text{ J mol K}^{-1}$	Gaskonstante
r/m	Abstand, Radius
$S/J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Entropie
T/K	absolute Temperatur
t/s	Zeit
$V/m^3 \text{ mol}^{-1}$	Molvolumen
$v/m \text{ s}^{-1}$	mittlere Abtragungsgeschwindigkeit eines korrodierenden Metalls
x/m	Schichtdicke
y/m	Abstand von der Schichtoberfläche

λ	Geschwindigkeitskonstante
μ_i	chemisches Potential eines Reaktionspartners i
ν_i	stöchiometrische Zahl eines Reaktionspartners i
$\rho_i/\text{kg m}^{-3}$	Dichte eines Stoffes i