

Korozní chování ocelí v prostředí bentonitových vod

Jana Petru, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, petruj@vscht.cz

Souhrn

Vyhořelé jaderné palivo bude skladováno v hlubinných úložištích v kovových kontejnerech. Kontejner by měl plnit úlohu bariéry a odolávat prostředí bentonitových vod minimálně po období 10000 let. Mezi hlavní kandidátní materiály v České republice patří uhlíkové oceli a korozivzdorné oceli, jejichž dlouhodobé korozní chování je studováno za anaerobních laboratorních podmínek.

Klíčová slova: koroze; bentonit; vyhořelé palivo; podzemní ukládání

Úvod

Vyhořelé jaderné palivo a další vysokoaktivní jaderný odpad musí být účinně izolován po velmi dlouhá období desítek až stovek tisíců let od okolního prostředí kvůli vysoké úrovni radioaktivity. Nejlepším řešením pro nakládání s jadernými odpady je trvalé uložení v hlubinných úložištích v úložných obalových souborech. V České republice jsou zvažovanými materiály pro tyto kontejnery uhlíková ocel, korozivzdorná ocel, měď a titanové slitiny. Tyto materiály mohou podléhat proměnlivému prostředí hlubinných úložišť a jejich požadovaná životnost může být snížena korozními procesy s agresivními složkami podzemních vod a je proto nezbytné ověřit chování kandidátních materiálů úložných kontejnerů v předpokládaném prostředí.

Použití materiálů pro obalové soubory pro hlubinné ukládání se dají rozdělit do dvou konceptů a to korozně přijatelný a korozně odolný koncept. Při výběru materiálů pro kovový kontejner je důležité zvolit vhodný koncept pro konkrétní prostředí hlubinného úložiště. Korozně přijatelný model bude vyroben z korozivzdorné oceli a vnější plášť bude z uhlíkové oceli. Vnější uhlíková vrstva bude silnější, jelikož koroduje definovaně a lze pomocí tloušťky vrstvy stanovit čas, po který bude vrstva plnit ochrannou funkci. V případě selhání této vrstvy dojde ke kontaktu s další vrstvou úložného obalového souboru s korozivzdornou ocelí, která je korozně odolnější zejména v očekávaném anaerobním prostředí v dalších fázích vývoje úložiště. V korozně odolném modelu by měl být vnitřní plášť z uhlíkové oceli a vnější z mědi, titanu nebo korozivzdorné oceli. V tomto konceptu bude na povrchu velmi tenká vrstva, kde tloušťka této vrstvy bude závislá spíše na mechanických vlastnostech než na těch korozních. Vnitřní plášť v korozně odolném konceptu bude mít funkci nosnou a pevnostní.

Anaerobní korozní expozice

Z kandidátních materiálů byli pro dlouhodobé expozice v podmínkách hlubinných úložišť zvoleni zástupci uhlíkové oceli s označením C15 a korozivzdorné oceli EN 1.4462 (Složení testovaných materiálů viz Tab. 1).

Tab. 1 Chemické složení testovaných materiálů (hm. %)

C15	C	Mn	Si	P	S	
	0.12-0.18	0.3-0.8	0.4	0.045	0.045	
EN 1.4462	C	Mn	Cr	Si	Ni	Mo
	0.03	2	21-23	1	4.5-6.5	2.5-3.5

Vzorky materiálů byly velikostně upraveny, vyleštěny a odmaštěny a umístěny ve skleněných nosičích do experimentálních nádob (Obr. 1) s roztokem syntetické bentonitové vody za anaerobních podmínek. Roztok bentonitové vody (Tab. 2) byl před expozicí upraven UV lampou a odplyněn v anaerobním boxu (Obr. 2). V boxu je během expozice udržována koncentrace kyslíku v rozmezí 0,4 – 0,6 ppm (expozice probíhá v prostředí inertních plynů), přetlak 2,2 mbar a laboratorní teplota.



Obr. 1 Experimentální uspořádání

Tab. 2 Chemické složení syntetické bentonitové vody

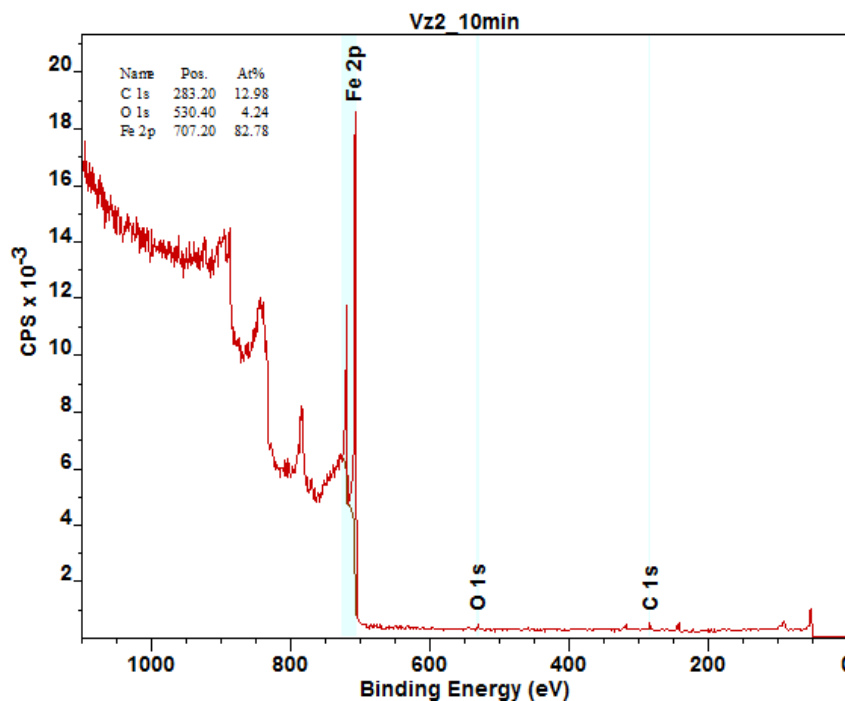
Složka	Koncentrace (g/l)
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,7279
NaNO_3	0,8163
NaCl	0,4191
KNO_3	0,1328
Na_2SO_4	0,1462
KHCO_3	0,1066
CaCl_2	0,0388



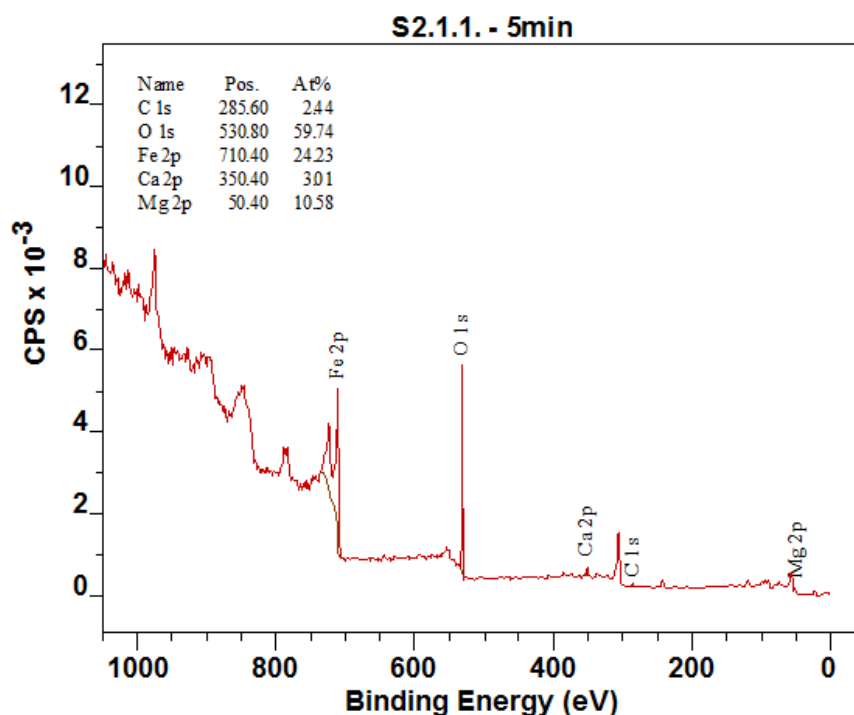
Obr. 2 Anaerobní box

Závěr

Povrchy exponovaných materiálů byly analyzovány metodou XPS, prozatím byl vyhodnocen pouze první odběr po 14-ti denní expozici a materiály dosud nevykazují známky rozsáhlejší koroze. Materiál C15 je pokryt pouze tenkou vrstvou oxidů, která byla gravimetricky hodnocena dle technické normy ČSN ISO 8407 pomocí Clarkova roztoku. Z důvodu nedostatečné délky expozice zatím nebyly hmotnostní změny průkazné. Na XPS spektrech (Obr. 3,4) lze pozorovat, při srovnání analýzy základního stavu a stavu po expozici, nárůst množství oxidů železa a malé množství nečistot z bentonitového roztoku u oceli C15.



Obr. 3 XPS spektrum základního materiálu C15



Obr. 4 XPS spektrum materiálu C15 po 14-ti denní expozici

Vzorky obou materiálů jsou z anaerobního boxu odebírány po pravidelných intervalech a je analyzována povrchová vrstva vznikající v korozním modelovém prostředí hlubinných úložišť. Vzorky jsou hodnoceny gravimetricky a metodou XPS jsou sledovány změny ve složení povrchových vrstev. V případě vytvoření významnější oxidické vrstvy budou tyto studovány pomocí SEM.

Celková doba expozice kandidátních materiálů úložných obalových souborů bude 2roky a následně bude vyhodnocena korozní rychlost materiálů a posouzena životnost a koncept úložných kontejnerů.

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum MŠMT č. 21-SVV/2019. Prezentované výsledky byly dále finančně podpořeny Státním úřadem pro jadernou bezpečnost v rámci projektu "Vývoj hlubinného úložiště", zakázka SÚJB č. j. SÚJB/ONRV/7849/2015 a Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy - projekt LQ1603 Výzkum pro SUSEN. Práce byla realizována na velké infrastruktuře Udržitelná energetika (SUSEN) vybudované v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0108 a CZ.02.1.01/0.0/0.0/15_008/0000293.

Literatura

- [1] Petřů J.: Corrosion in deep repository of nuclear waste, ICETI 2018, Praha 21. - 22. 11. 2018.
- [2] Ujří V.: Korozní chování ocelí v prostředí bentonitových vod, SVK FTOP, VŠCHT Praha 22.11.2018.