

## VPLIV RADIOAKTIVNIH ODPADKOV NA KOROZIJSKE LASTNOSTI NERJAVNIH JEKEL

### THE INFLUENCE OF RADIOACTIVE WASTES ON THE CORROSION RESISTANCE OF STAINLESS STEELS

Črtomir Donik<sup>1</sup>, Monika Jenko<sup>1</sup>, Boris Pihlar<sup>2</sup>, Andraž Legat<sup>3</sup>, Vladislav  
Krošelj<sup>4</sup>, Jelena Vojvodič-Tuma<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija

<sup>2</sup> Univerza v Ljubljani, FKKT, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija

<sup>3</sup> Zavod za gradbeništvo Slovenije, Dimičeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija

<sup>4</sup> Nuklearna elektrarna Krško, Vrbina 12, 8270 Krško, Slovenija  
crtomir.donik@imt.si

*Prejem rokopisa – received: 2004-10-26; sprejem za objavo – accepted for publication: 2004-11-30*

Prispevek obravnava primerjavo korozijskih lastnosti avstenitnih jekel, sestave AISI 304L in AISI 316L, pri različnih pogojih. Spreminjali smo temperaturo, koncentracijo reagentov, prisotnost kisika v raztopini in radioaktivni medij. Vpliv vodnih raztopin gošč nizko in srednje radioaktivnih odpadkov iz Nuklearne elektrarne Krško na elektrokemijske lastnosti omenjenih jekel smo študirali s potenciodinamskimi meritvami. Dobljeni rezultati so pokazali, da sta osnovna materiala AISI 304L kot tudi AISI 316L dobro korozijsko odporna, medtem ko so zvari in toplotno vplivana cona okoli zvarov slabše odporni, predvsem proti jamičasti in špranjski koroziji. S primerjavo korozijskih odpornosti materialov AISI 304L in AISI 316L nismo ugotovili velikih odmikov med njima. Pri vodnih izvlečkih radioaktivnih gošč nizkih aktivnosti radioaktivnost medijev ne vpliva na hitrost korozije.

Ključne besede: korozija, nerjavna jekla, nizko in srednje radioaktivni odpadki, potenciodinamske meritve, korozijska hitrost

The article deals with a comparison of the corrosion characteristics of austenitic structural steels AISI 304L and AISI 316L under various conditions. The varied conditions were the temperature, the concentration of reagents, the influence of the oxygen in the solutions and the radioactive medias. The studies of aqueous solutions of low- and intermediate-level radioactive waste materials from Nuclear Power Plant Krško were made using a potentiodynamic polarization measurement. The results showed good corrosion resistance of the basic materials AISI 304L and AISI 316L, while the welds and heat-affected zone around were significantly less resistant, in particular, against pitting and crevice corrosion. A comparison of the materials AISI 304L and AISI 316L showed minor variations in the corrosion resistance. In water extracts of radioactive wastes, low and intermediate activities, the radioactivity of the media does not affect the corrosion rate.

Key words: corrosion, stainless steel, low- and intermediate-level radioactive waste materials, corrosion rate potentiodynamic measurement

## 1 UVOD

V procesnih zbiralnikih sistema za obdelavo tekočih radioaktivnih odpadkov v Nuklearni elektrarni Krško (NEK) se zbirajo tekoči radioaktivni odpadki. Usedline iz zbiralnikov periodično odstranjujejo. Pred skladiščenjem v skladišču nizko in srednje radioaktivnih odpadkov na lokaciji elektrarne pa je treba usedline solidificirati.

Postopek solidifikacije s sušenjem do suhega direktno v sodu je glede na volumen produkta izredno učinkovit. Izparevanje poteka pri podtlaku, vir toplote pa so kontaktni grelci na zunanosti soda, zaradi česar je sod dodatno korozijsko izpostavljen. Material soda je nerjavno jeklo.<sup>1,2</sup>

Namen dela je bil raziskati vpliv radioaktivnih odpadkov na elektrokemijske lastnosti nerjavnih jekel AISI 304L in AISI 316L ter zmanjšanje korozijske odpornosti zaradi zvarov in toplotne obdelave jekel. Zvari na so na sodih narejeni zaradi načina priprave le-teh iz valjane pločevine.<sup>3</sup>

Raziskovali smo tudi vpliv radioaktivnosti na hitrost korozije, območje pasivacije in porušitveni potencial. Meritve z izvlečki originalnih gošč, opravljene v radio-loško nadzorovanih laboratorijih NEK, smo primerjali z meritvami v simuliranih raztopinah s specifičnimi korozijskimi lastnostmi, ki smo jih opravili na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije pri enakih pogojih.<sup>2,5,6</sup>

Znano je, da so tako kloridni, sulfatni(VI), sulfidni t. i. aktivatorji korozije, medtem ko nitratni(V), nitratni(III), fosfatni(V) ioni delujejo nasprotno, kovino pasivirajo. Zanimala nas je sinergija različnih anionov, za katere je znano, da pospešijo korozijo oz. da korozijo zavirajo. Poskušali smo poiskati povezavo med kloridnimi ioni in porušitvenim potencialom oz. korozijskim potencialom; kako se ta dva spreminjata pri različnih koncentracijah kloridnih ionov.<sup>1,3</sup>

Z vrstičnim elektronskim mikroskopom smo dokazali, kako se osnovni material razlikuje od zvara iz istega materiala v korozijskih lastnostih in v rasti korozijskih produktov.<sup>5,6</sup>

## 2 EKSPERIMENTALNI DEL

### 2.1 Instrumentacija

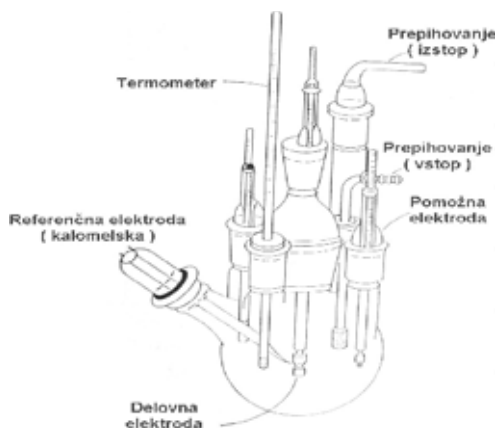
Pri elektrokemijskih meritvah smo uporabljali korozijsko celico (slika 1), ki je sestavljena iz delovne elektrode in dveh pomožnih grafitnih ter referenčne elektrode, nasičene kalomelske elektrode (NKE). Delovna elektroda je preiskovan vzorec, vpet v teflonski nosilec PAR, tako da je bila izpostavljena površina ploščine  $1 (\pm 0,003) \text{ cm}^2$ . Meritve smo opravili na sistemu *EG&G Potentiostat Model 273 PAR, EG&G Princeton Applied Research* in s programsko opremo *SoftCorr 352 III<sup>TM</sup>*.

Preskusni vzorci so bili pripravljani s posebno metodo, obdelava z abrazivnim vodnim curkom (abrasive water jet – AWJ),  $14,9 (\pm 0,05) \text{ mm}$ .

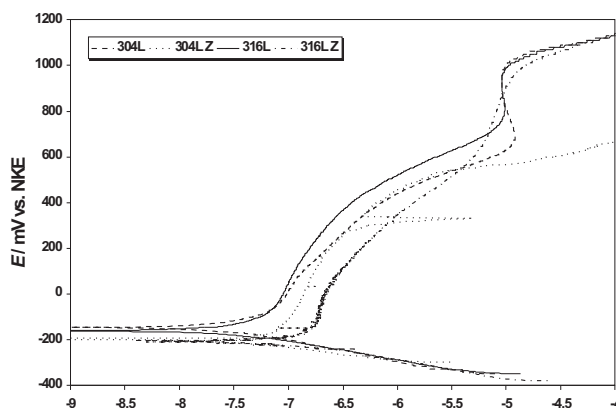
Meritve na vrstičnem elektronskem mikroskopu tipa *JEOL 5500 LV* smo naredili na Zavodu za gradbeništvo. Mikroskop deluje pri povečavah od 18-kratne do 200 000-kratne, pri različnih energijah elektronov in pri nizkem vakuumu, kar omogoča opazovanje in analiziranje tudi malo vlažnih vzorcev. Vzorce smo pregledali pri povečavah od 35- do 2000-kratne z energijo elektronov 20 keV. Površinska elementna analiza je bila narejena po metodi EDS na istem mikroskopu, s programom INCA.

### 2.2 Postopek potenciodinamskih meritev

Vse meritve so potekale brez mešanja. Merili smo v petih vodnih raztopinah gošč pri sobni temperaturi ter pri temperaturi  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , brez prepihovanja in z njim 10 min z dušikom. Vzorci so bili izdelani iz jekla AISI 304L, zvara AISI 304L, AISI 316L in zvara AISI 316L. V celoti je bilo izvedeno 82 meritev v NEK. Meritve so potekale v stekleni buči volumna 1L (ASTM standardna korozijska celica), pri povišani temperaturi pa so potekale v isti celici, ki se je nahajala v vodni kopeli. Meritve v izvlečkih gošč so potekale v prostorih NEK, druge pa v korozijskem laboratoriju na IMT. Vzorce



Slika 1: Korozijska celica  
Figure 1: Corrosion cell

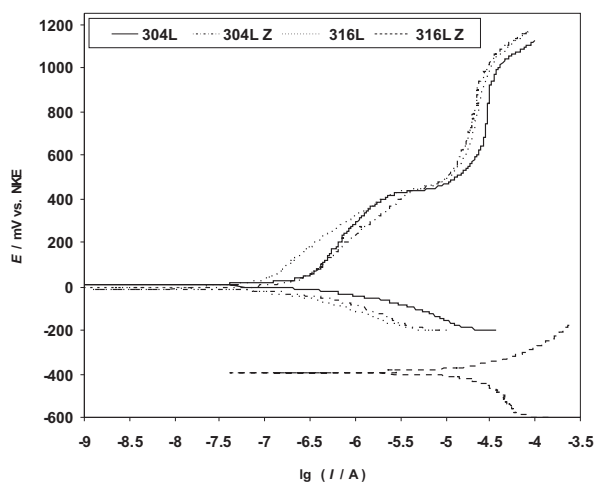


Slika 2: Potenciodinamske meritve osnovnega materiala in zvara (Z) jekel AISI 304L in AISI 316L pri  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  v vodnem izvlečku gošče FDT

Figure 2: Potentiodynamic measurements of basic material and weld (Z) steels AISI 304L and AISI 316L at  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  water solution of FDT

vodnih izvlečkov gošč je pripravljajl NEK po sprotne dogovoru glede na časovni potek meritev.

Podobno so meritve potekale v laboratorijih IMT-ja, kjer vzorcev nismo menjali vsakič posebej, ampak smo jih brusili z brusnim papirjem zrnatosti 800, nato sprali z destilirano vodo in razmastili z etanolom (96 %). Pogoji so bili podobni, le da smo kovinske vzorce brusili in tako površina ni bila več pasivirana. Na IMT-ju smo posneli vzorce AISI 304L in AISI 316L v raztopinah, ki so znani pasivatorjih in aktivatorji,  $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,5\text{M H}_3\text{PO}_4$ ,  $1\text{M HNO}_3$  in NaCl različnih koncentracij. Raziskovali smo tudi vpliv spremembe temperature, pri tem smo uporabili elektrolitski ključ, tako da ni prihajalo do večjih sprememb temperature referenčne elektrode in s tem do spremembe potenciala referenčne elektrode.



Slika 3: Potenciodinamske meritve pri  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  v vodnem izvlečku gošče CCB – SUMP s prepihovanjem, z dušikom 10 min

Figure 3: Potentiodynamic measurements of basic material and weld (Z) steels AISI 304L and AISI 316L at  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , water solution of CCB – SUMP with added gassed nitrogen 10 min

### 2.3. Reagenti

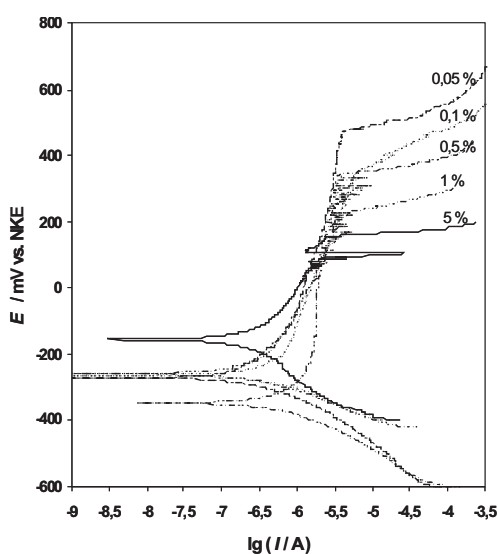
Za primerjalne teste so bile uporabljene 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pripravljeno iz koncentrirane H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Merck, 95 – 97 %, p. a.; 1M HNO<sub>3</sub>, pripravljeno iz koncentrirane HNO<sub>3</sub>, Merck, 65,0 %, p. a.; 0,5M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, pripravljeno iz koncentrirane H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Merck, 85 %, p. a.; raztopine NaCl 0,05 – 5 % iz NaCl, Merck, p. a. Vse raztopine so bile razredčene z deionizirano vodo.

CCB – SUMP (Component cooling building): gošča iz zbiralnika drenaž zgradbe za hlajenje komponent.

FDT (floor drain tank): gošča iz odtočnih drenaž iz celotnega območja nuklearne elektrarne.

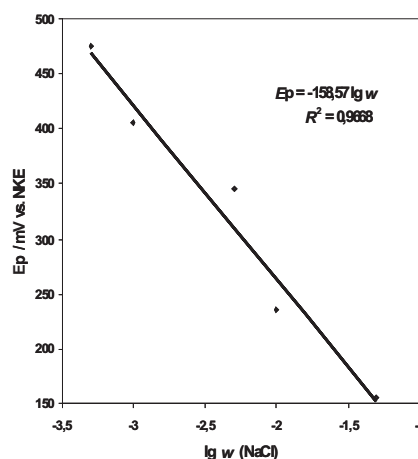
## 3 REZULTATI

**Slika 2** prikazuje potenciodinamske krivulje osnovnega materiala AISI 304L in AISI 316L ter njihovih zvarov (304L Z, 316L Z). Na krivuljah so dobro vidni linearni odseki, tako da lahko potegnemo premice pred korozijskim potencialom in po njem, t. i. Tafelove premice, iz presečišča pa lahko izračunamo gostoto korozijskega toka. Zanimivo je, da sta porušitvena potenciala AISI 304L in AISI 316L podobna, hkrati pa tudi lahko ugotovimo, da je porušitveni potencial zvara podoben osnovnemu materialu AISI 316L. Iz potenciodinamske krivulje je razvidno tudi, da je porušitveni potencial osnovnih materialov visok (okoli +1100 mV), višji kot porušitveni potencial zvarov (okoli 300 mV), podobno lahko ugotovimo tudi pri korozijskih potencialih, kjer je odmik manjši, ampak znaten. Pri korozijskih tokovih lahko ugotovimo, da je ta pri zvarih skoraj za eno dekado višji kot pri osnovnem materialu, kar pomeni, da je tudi korozijska hitrost toliko višja.



**Slika 4:** Potenciodinamska meritev AISI 304L pri sobni temperaturi pri različnih koncentracijah NaCl

**Figure 4:** Potentiodynamic measurement of steel AISI 304L at room temperature in various concentrations of NaCl

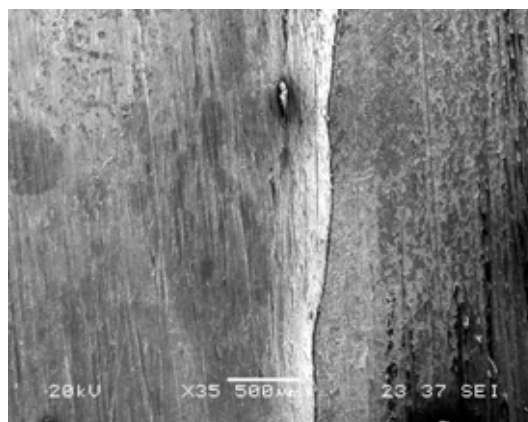


**Slika 5:** Odvisnost porušitvenih potencial od logaritma koncentracije NaCl

**Figure 5:** Pitting potential relative to logarithm of the concentration of NaCl

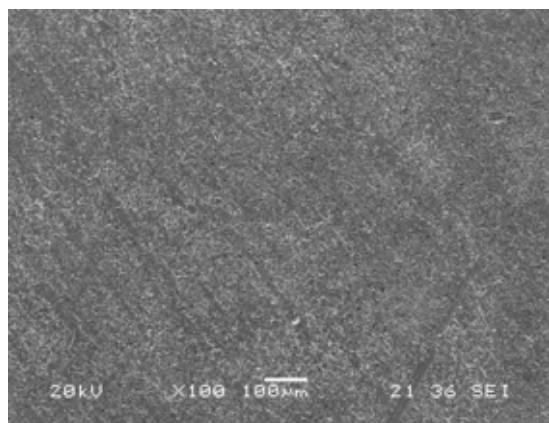
S **slike 3**, ki prikazuje potenciodinamske krivulje jekel v vodnem izvlečku CCB – SUMP je razvidno, da je prišlo do zanimivega pojava pri zvaru AISI 316L Z. Pri tem vzorcu se je takoj ustvaril velik tok, ki je poškodoval vzorec, čeprav da je bila raztopina zelo malo korozivna, kar je razvidno iz drugih krivulj. Pri tem materialu pa ne gre samo za velik korozijski tok, ampak vidimo tudi, da je korozijski potencial zelo negativen, okoli – 400 mV. S primerjavo krivulj za L in Z smo ugotovili, da je zvar podobno korozijsko odporen kot osnovni material. Krivulje so tipične, ujemanje s Tafelovimi premicami je dokaj dobro. Lepo je razviden porušitveni potencial, ki je za obe jekli približno enak. Pri tej gošči lahko govorimo o takšnih nizkih korozijskih hitrostih tudi zaradi tega, ker vsebuje kromate, ki pa so eni od osnovnih pasivatorjev v raztopinah.

Na **sliki 4** je prikazan vpliv koncentracije NaCl na korozijske parametre jekla AISI 304L. Iz superpozicije potenciodinamskih krivulj na isti graf lahko opazimo, da se z višanjem koncentracije elektrolita v vodnem mediju



**Slika 6:** Korozija v okolici zvara (zvar AISI 316 L) pri 35-kratni povečavi

**Figure 6:** Corrosion attack in weld area (Weld AISI 316L) at 35 times magnification



**Slika 7:** Površina vzorca brez zvara, pri 100 kratni povečavi, po potenciodinamični meritvi v istem vodnem izvlečku gošče

**Figure 7:** Surface of sample without weld at 100 times magnification, after potentiodynamic measurement in the same water solution

zožuje pasivno območje kovine, hkrati pa se korozijski tok ne spreminja s koncentracijo in je pri vseh krivuljah približno enak. Najvišji porušitveni potencial ima krivulja pri meritvi raztopine z najmanjšo koncentracijo klorida, 0,05 % (približno +470 mV), najnižji porušitveni potencial pa raztopina 5 % NaCl (približno +150 mV).

**Slika 5** prikazuje odvisnost porušitvenega potenciala kovine v odvisnosti od logaritma koncentracije elektrolita v vodnem mediju. Zveza je linearna in pada z naraščajočo koncentracijo NaCl.

#### 4 DISKUSIJA

Pred potenciodinamskimi meritvami v NEK smo pričakovali, da bodo vsi rezultati podobni kot na **sliki 2**. Prišli smo do zanimivih ugotovitev, da se je večina meritev vedla kot na **sliki 3**. Zvar AISI 316L se je vedel slabše, kot bi pričakovali, in celo slabše kot zvar jekla AISI 304L. Ugotovili smo, da prihaja do takšnih odmikov zaradi nečistoče zvarov in toplotno vplivane cone zraven zvara, kjer zaradi visokotemperaturnih oksidov, nastalih pri obdelavi, ni pojava pasivacije in posledično tudi repasivacije. Osnovni material se vede pri korozijskih preskusih zelo dobro, korozijski tok je nizek in tudi porušitveni potencial je visok, kar pomeni ohranjanje pasivne plasti.

Pri meritvah, kjer smo simulirali pogoje in preiskovali korozijske parametre nerjavnih jekel smo prišli do zanimivega odkritja, ki je prikazan na **slikah 4 in 5**. Ugotovili smo povezavo med logaritmom koncentracije kloridnih ionov v raztopini in porušitvenim potencialom, kjer lahko govorimo o linearni povezavi med tema dvema korozijskima parametroma.

Zadnji **sliki 6 in 7** prikazujeta površinsko sliko korozijske razjede in gladke površine, kjer ni prihajalo do tvorbe korozijskih produktov na osnovnem materialu brez zvara. Ugotovimo lahko, da je korozijska razjeda nastala na špranji, kjer je bila kvaliteta zvara manjša.

Rob zvara je manjša špranja, kar je tudi vplivalo na povečanje korozijske hitrosti.

#### 5 SKLEPI

Na temelju rezultatov, dobljenih pri merjenju potenciodinamskih odvisnosti, lahko sklenemo, da sta jekli AISI 304L in AISI 316L podobno korozijsko odporni v vodnih izvlečkih gošč nizko- in srednjeradioaktivnih odpadkov. Iz korozijskih hitrosti osnovnih materialov lahko ugotovimo, da sta obe jekli dobro odporni proti splošni koroziji, iz porušitvenih potencialov pa lahko sklepamo na dobro odpornost proti jamičasti koroziji.

Kot smo pričakovali, je temperatura eden izmed glavnih dejavnikov, tako pri povečanju linearne hitrosti korozije kot tudi pri znižanju porušitvenega potenciala.

Podobno kot temperatura tudi vsebnost kloridnih ionov v raztopini vpliva na korozijske lastnosti preiskovanih materialov. Kloridni ioni ne vplivajo bistveno na splošno korozijo, temveč znižujejo porušitveni potencial bolj izrazito kot temperatura.

Pri radioaktivnosti medijev, s katerimi smo delali, nismo opazili povečanje korozijske hitrosti zaradi povečane aktivnosti medijev.

Pri preiskavi zvarov in toplotno vplivanih con smo opazili velike odmike. Niti dva zvara nista imela enake površine, in tako so bili tudi podatki, zbrani s potenciodinamskimi meritvami, zelo različni.

Z metodo EDS na elektronskem mikroskopu smo ugotovili, da je pasivna plast v največji meri sestavljena iz kromovih oksidov in da so temnejši predeli okoli zvarov sestavljeni pretežno iz visokotemperaturnih železovih in kromovih oksidov, ustvarjenih pri varjenju.

Ključni za obstojnost materiala pri preskusnih pogojih so zvari, pri katerih se korozijska občutljivost močno poveča, če se kvaliteta zvarov spreminja.

#### 6 LITERATURA

- Donik Č., Pihlar B., Vpliv radioaktivnih odpadkov na korozijsko odpornost nerjavnih jekel, Bachelor's degree (in Slovene), Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2004
- Bockris, J. O'M., Reddy, A. K. N., Modern electrochemistry, electrodes in chemistry, engineering, biology, and environmental science, *Second edition, volume 2b*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2000, 1637–1680
- Vehovar, L., Korozija kovin in korozijsko preskušanje, samozal., 1. natis, Ljubljana, 1991, 1, 8–10, 16–35, 44–55, 174–193, 322–328
- Siebert, O. W., Laboratory electrochemical test methods, *Laboratory corrosion tests and standards, ASTM STP 866*, G. S. Haynes, R. Baboian, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1985, 65–90
- Hubell, M., Price, C., Heidersbach, R., Crevice and pitting corrosion tests for stainless steels: A comparison of short-term tests with longer exposures, *Laboratory corrosion tests and standards, ASTM STP 866*, G. S. Haynes, R. Baboian, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1985, 324–336
- Vehovar, L., Tandler, M., Stainless steel containers for the storage of low and medium level radioactive waste, *Nuclear Engineering and Design* 206 (2001), 21–33