

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ENERGETICKÝ ÚSTAV

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
ENERGY INSTITUTE

STANOVENÍ ŽIVOTNOSTI ÚLOŽNÉHO KONTEJNERU Z UHLÍKOVÉ OCELI

DETERMINING THE LIFE STORAGE OF A CARBON STEEL CASK

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

BC. STANISLAV KLIMEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

PROF. ING. OLDŘICH MATAL, CSC.

BRNO 2009

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Energetický ústav

Akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Stanislav Klimek

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Energetické inženýrství (2301T035)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Stanovení životnosti úložného kontejneru z uhlíkové oceli

v anglickém jazyce:

Determining the life storage of a carbon steel cask

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Předmětem diplomové práce je studie citlivosti životnosti kontejnerů použitého jaderného paliva na proměnných parametrech (vlastnosti paliva, tloušťka stěny kontejneru) se započtením vlivu záření na korozi.

Cíle diplomové práce:

- 1) Rešerše literárních údajů
- 2) Rešerše problematiky "radiation enhanced corrosion"
- 3) Vytvoření jednoduchého popisu koroze zesílené zářením
- 4) Výpočet životnosti kontejneru se započtením vlivu teploty, záření a klesající tloušťky stěny (a dalších nezanedbatelných vlivů).
- 5) Zhodnocení významnosti proměnných, predikce, pro jaké situace bude užitečné korozi detailně studovat.

Seznam odborné literatury:

- 1) Výzkum procesů pole blízkých interakcí hlubinného úložiště vyhořelého jaderného paliva a vysoce aktivních odpadů: Vliv záření na rychlost koroze uhlíkové oceli. Správa SÚRAO, říjen 2007
- 2) Project Opalinus Clay: Safety Report, Technical Report NTB 02-05, NAGRA, prosinec 2002, www.nagra.ch

Vedoucí diplomové práce: prof. Ing. Oldřich Matal, CSc.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2008/2009.

V Brně, dne 15.11.2008

L.S.

doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc.
Ředitel ústavu

doc. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Cílem této diplomové práce je řešení problematiky životnosti úložného kontejneru vyrobeného z uhlíkové oceli. Tento kontejner je určen pro hlubinné uložení vyhořelého jaderného paliva.

Nejprve jsou popsány základní mechanismy koroze. Dále se práce zabývá dalšími specifickými vlivy, které působí na korozi oceli při uložení vyhořelého jaderného paliva. Jde zejména o působení tepla, ionizujícího záření a okolního prostředí.

V další části je uveden výpočet životnosti modelového kontejneru, který je ovlivněn teplotou a zářením. Jsou zde uvedena i doporučení k ochraně kontejneru, která vyplývají z výpočtů.

Na závěr je zhodnocena významnost působení jednotlivých proměnných ovlivňujících korozi.

Summary

The assignment of this diploma thesis is to estimate the lifetime of spent fuel container made from carbon steel grade. This container is designed for deep geological disposal of spent nuclear fuel.

Basic mechanism of corrosion are described in detail in the first part. Further on, this work deals with the other specific phenomena and influences, which affect at corrosion of steel in conditions of a deep geological repository. Heat, radiation and surroundings are considered of particular importance.

In the following part an estimate of the lifetime of model container is introduced, which is affected by temperature and radiation. Here recommendations for protection of container are introduced, arising from the model calculation.

Finally, the relevancy of incidence of particular parameters is evaluated, which affect the corrosion.

Citace

KLIMEK, S. *Stanovení životnosti úložného kontejneru z uhlíkové oceli*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 70 s. Vedoucí diplomové práce Prof. Ing. Oldřich Matal, CSc.

Prohlášení

Tímto prohlašuji, že jsem na této práci pracoval samostatně. Celá práce není duplikát jiného díla a byla vytvořena pod dohledem mého vedoucího práce a s použitím uvedené literatury.

V Brně dne 12.5.2009

Poděkování

Děkuji všem, kteří mi byli nápomocni při psaní této práce. Zvláště jsem vděčen Prof. Ing. Oldřichu Matalovi, CSc., doc. RNDr. Libuši Trnkové, CSc., Ing. Věře Šumberové, Ing. Jaroslavu Hepovi, Ing. Václavu Bláhovi, CSc., Bc. Aleně Štouračové, kteří svými zkušenostmi a radou významně přispěli k vytvoření této diplomové práce. Můj dík patří rovněž všem přátelům, kteří mi pomohli řešit různé problémy spojené s touto prací.

Obsah

Titulní list.....	1
Zadání	3
Abstrakt.....	5
Citace	6
Prohlášení.....	6
Poděkování.....	6
Obsah	7
Úvod.....	11
I. Studovaná soustava – ÚOS	12
I. 1. Způsob uložení vyhořelého jaderného paliva.....	12
I. 1.1. Současný návrh úložiště v ČR.....	12
I. 1.2. Úložný obalový soubor - ÚOS	12
I. 1.3. Bentonit a jeho vlastnosti	13
II. Teoretické úvahy ke korozním dějům působícím na ÚOS (řešerše problematiky)	15
II. 1. Koroze ÚOS a její průběh.....	15
II. 1.1. Definice koroze	15
II. 1.2. Průběh koroze ÚOS	15
II. 1.3. Obecný popis koroze oceli ve vodě.....	15
II. 2. Koroze ÚOS na vzduchu	17
II. 2.1. Atmosférická koroze	17
II. 2.2. Závěry a doporučení.....	17
II. 3. Koroze v úložišti za přístupu kyslíku (aerobní fáze)	18
II. 3.1. Úvodní charakteristika	18
II. 3.2. Probíhající reakce a proces koroze.....	18
II. 3.3. Očekávaná korozní rychlost.....	18
II. 3.4. Bodová koroze při aerobní fázi a korozní úbytky	18
II. 3.5. Závěry a doporučení.....	18
II. 4. Koroze v úložišti za nepřístupu kyslíku (anaerobní fáze).....	20
II. 4.1. Úvodní charakteristika	20
II. 4.2. Probíhající reakce.....	20
II. 4.3. Redoxní podmínky	21
II. 4.4. Naměřené korozní a redoxní potenciály.....	21
II. 4.5. Dílčí závěr.....	22

II. 5.	Radiačně zesílená koroze.....	23
II. 5.1.	Působení ionizujícího záření na vodný korozní systém a jeho radiolýza	23
II. 5.2.	Působení ionizujícího záření na kovy a kovové oxidy	23
II. 5.3.	Depozice energie ionizujícího záření v úložišti	23
II. 5.4.	Prováděné experimenty	23
II. 5.5.	Výsledky plynoucí z experimentů.....	26
II. 5.6.	Dílčí závěry a doporučení	27
II. 6.	Mikrobiologická koroze.....	28
II. 6.1.	Úvod k mikrobiologické korozi	28
II. 6.2.	Rozdělení mikroorganismů dle druhu	29
II. 6.3.	Účinky působení mikroorganismů na oceli.....	29
II. 6.4.	Mikroorganismy v soustavě bentonit - ÚOS.....	29
II. 6.5.	Dílčí závěry a doporučení	29
II. 7.	Další činitele ovlivňující korozi.....	30
II. 7.1.	Vodíková koroze.....	30
II. 7.2.	Pasivace.....	30
II. 7.3.	Bodová koroze	30
II. 7.4.	Galvanická koroze.....	31
III.	Výpočtové modely životnosti ÚOS z hlediska koroze.....	32
III. 1.	Koncentrace korozně působících produktů radiolýzy	32
III. 1.1.	Charakteristika podmínek radiolýzy	32
III. 2.	Vývin tepla a teploty v ÚOS a na jeho povrchu	33
III. 2.1.	Vývin tepla v ÚOS.....	33
III. 2.2.	Uvolněná energie ve formě gamma záření	33
III. 2.3.	Celkový tepelný výkon a průběh teploty na povrchu ÚOS.....	33
III. 2.4.	Dílčí závěry.....	35
III. 3.	Sestavení zjednodušeného modelu	36
III. 3.1.	Obecné zásady při sestavování modelu	36
III. 3.2.	Předpoklady sestavení modelu životnosti ÚOS z hlediska koroze	36
III. 3.3.	Zjednodušení přijatá v modelu a co se zanedbává vůči teoretické kapitole.....	36
III. 3.4.	Postup sestavování modelu koroze pláště ÚOS	36
III. 3.5.	Kinetické rovnice koroze	37
III. 3.6.	Celkový korozní úbytek.....	37
III. 4.	Kinetika koroze na vzduchu a v aerobní fázi.....	38
III. 4.1.	Korozní úbytek během koroze na vzduchu.....	38
III. 4.2.	Korozní úbytek během aerobní fáze	38
III. 4.3.	Zhodnocení účinků těchto fází a jejich omezení.....	38

III. 5. Kinetika koroze v anaerobní fázi.....	39
III. 5.1. Celkový mezní korozní úbytek během anaerobní fáze	39
III. 5.2. Rozvinutí rovnic kinetiky a Evansův polarizační diagram	39
III. 5.3. Polarizační odpor.....	40
III. 5.4. Korozní úbytek vlivem spontánního rozpouštění s vlivem teploty.....	40
III. 5.5. Celkový mezní korozní úbytek vlivem radiačně zesílené koroze a teploty	42
III. 5.6. Mezní korozní úbytky pro jednotlivé roky vlivem radiačně zesílené koroze a teploty.....	43
III. 5.7. Závěry plynoucí z výpočtů – návrh provedení AOP.....	45
III. 6. Řešení jednotlivých částí rovnice Butler-Volmer.....	47
III. 6.1. Způsob řešení.....	47
III. 6.2. Rovnovážný potenciál železa.....	47
III. 6.3. Potenciál vodíkové elektrody.....	48
III. 6.4. Určení $j_{0,Fe}$	50
III. 6.5. Dílčí závěry při řešení rovnice Butler-Volmer	51
III. 7. Určení mezních podmínek při korozi ÚOS	52
III. 7.1. Způsob řešení.....	52
III. 7.2. Hodnoty mezních korozních proudových hustot	52
III. 7.3. Hodnoty maximálních fyzikálně možných korozních proudových hustot.....	52
III. 7.4. Určení mezní hodnoty $j_{0,H}$	54
III. 7.5. Mezní rychlostní konstanta k_c	54
III. 7.6. Dílčí závěr.....	55
III. 8. Komplexní varianta řešení kinetiky radiačně zesílené koroze.....	56
III. 8.1. Popis rovnice korozní proudové hustoty.....	56
III. 8.2. Dílčí závěr.....	56
III. 9. Antikorozní ochranný plášť - AOP - dispoziční řešení škoda.....	57
III. 9.1. Stručná charakteristika.....	57
III. 9.2. Možné scénáře chování soustavy AOP - povrch ÚOS.....	57
III. 9.3. Dílčí závěr.....	57
III. 10. Závěrečné shrnutí - postup sestavování modelu koroze a dosažené výsledky.....	58
III. 11. Příspěvky autora k řešení kinetiky koroze pláště ÚOS.....	60
III. 11.1. Vztahy a rovnice odvozené autorem.....	60
III. 11.2. Číselné hodnoty získané autorovým výpočtem	60
III. 11.3. Číselné hodnoty získané autorovým odhadem.....	61
IV. Diskuze	62
IV. 1. Podmínky sestavení modelu.....	62
IV. 1.1. Obecné předpoklady při sestavování modelu	62
IV. 1.2. Předpoklady sestavení modelu životnosti ÚOS z hlediska koroze	62
IV. 1.3. Přijatá zjednodušení.....	62

IV. 2. Zhodnocení významnosti proměnných - jejich vliv na korozi ÚOS	63
IV. 2.1. pH	63
IV. 2.2. Složení podzemní vody v úložišti	63
IV. 2.3. Kyslík	63
IV. 2.4. Teplota	63
IV. 2.5. Radiačně zesílená koroze	63
IV. 2.6. Difúze	64
IV. 2.7. Mikroorganismy	64
IV. 3. Závěrečná doporučení autora	65
IV. 3.1. Stručná charakteristika	65
IV. 3.2. Doporučení týkající se výroby, skladování a dopravy ÚOS	65
IV. 3.3. Doporučení týkající se způsobu ukládání ÚOS	65
IV. 3.4. Doporučení týkající se AOP	65
IV. 3.5. Doporučení k zabránění nežádoucího vlivu mikroorganismů	65
IV. 3.6. Další doporučení ke zpomalení koroze ÚOS	66
IV. 3.7. Doporučení k měření koroze	66
Použitá literatura	67
Zkratky	68
Symboly	68
Slovník odborných výrazů	70

Úvod

Problematika ukládání vyhořelého paliva má v oblasti jaderné energetiky velký význam, který v budoucnu ještě poroste. Jak při otevřeném, tak při uzavřeném palivovém cyklu zbudou vždy radioaktivní produkty štěpení, které nelze již dále zpracovávat, ať již z ekonomických či technologických důvodů.

Produkty štěpení (tj. radionuklidy obsažené ve vyhořelém palivu jaderných elektráren) mají řadu specifických vlastností, které si žádají zvláštní zacházení. Musí se proto zabránit úniku těchto radionuklidů do životního prostředí nad povolenými limity. Jedná se o dobu v řádu jednotek až statisíců let, která mj. záleží na poměrném zastoupení jednotlivých radionuklidů a na poločasu jejich rozpadu. K dalším důležitým vlastnostem patří ionizující záření a teplo, které produkují při svém rozpadu. Zejména tyto dvě poslední charakteristiky mají zásadní vliv na korozi kontejneru, ve kterém jsou uloženy a to zejména při počátečním stadiu uložení.

První část práce se zabývá mechanismy koroze a jejich účinky se zahrnutím radiačně zesílené koroze.

Druhá část práce se věnuje komplexnímu popisu koroze kontejneru pro vyhořelé palivo a vytvoření jednoduchého modelu. Dále se hodnotí dominantní činitele ovlivňující korozi, případně jejich různé kombinace.

Je třeba zdůraznit, že v této diplomové práci se uplatňují a slučují poznatky z mnoha oborů. Mezi tyto obory patří:

- jaderný
- strojní
- chemický
- elektrochemický
- geologický

Na Fakultě strojního inženýrství nejsou přitom poslední tři jmenované ve studijních plánech. Autor tudíž musel v poměrně krátké době nastudovat poznatky z těchto oborů a umět je správně aplikovat .

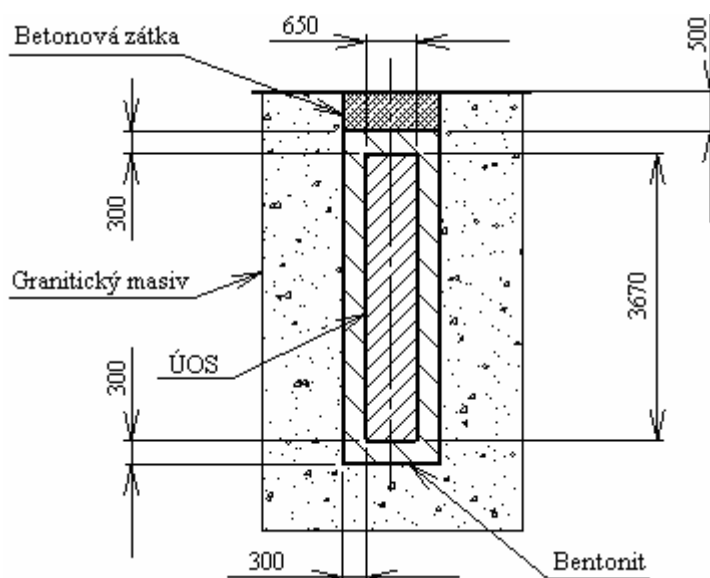
I. Studovaná soustava – ÚOS

I. 1. Způsob uložení vyhořelého jaderného paliva

I. 1.1. Současný návrh úložiště v ČR

Celé úložiště (podle dispozic SÚRAO [3]) bude představovat jednoúrovňový komplex v granitickém masívu asi 500 m pod povrchem. Předpokládaný tlak v těchto místech dosahuje 20 MPa [3]. Úložiště bude tvořeno rovnoběžnými chodbami, z kterých budou kolmo vycházet ukládací chodby.

V těchto ukládacích chodbách budou vyrubány svislé vrty (obr. I.1) pouze v jedné řadě za sebou. Ve vrtech bude umístěna výstelka v podobě bentonitového lože, přičemž tloušťka jeho stěn bude asi 0,3 m. Do tohoto bentonitového lože pak bude umístěn kontejner – úložný obalový soubor – ÚOS a s vrchu bude vrt uzavřen další vrstvou bentonitu (o síle 0,3 m) a zalit betonovou zátkou (o síle 0,5 m). Rozteč vrtů bude 5 m. Je dána geotechnickými podmínkami, tepelnou vodivostí bentonitu a druhem použitého paliva.



Obr. I.1 Schéma uložení ÚOS v bentonitovém lože

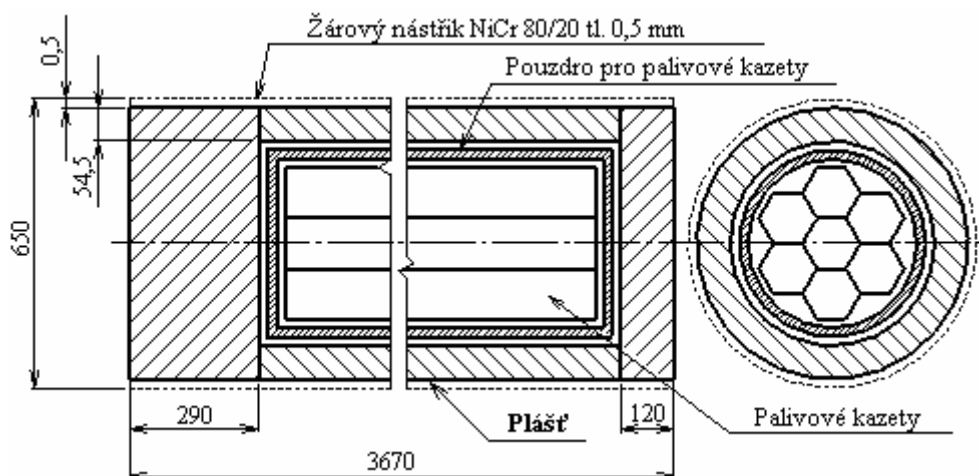
I. 1.2. Úložný obalový soubor – ÚOS

Vyhořelé palivo (pro VVER-440) bude uloženo v ÚOS dle obr. I.2. Plášť ÚOS je vyroben z uhlíkové oceli No 1.6338 (WB 36 – složení je uvedeno v tab. I.1) a navrhovaná tloušťka válcových stěn je 54,5 mm. Má vnější průměr 650 mm a délku 3670 mm. Plášť ÚOS je vyroben z válcových trub.

Prvek	Obsah prvku
C	0,10 – 0,17
Si	0,25 – 0,50
Mn	0,80 – 1,20
P	0,025 max.
S	0,020 max.
Cr	0,30 max.
Ni	1,00 – 1,30
Cu	0,50 – 0,80
Mo	0,25 – 0,50
Nb	0,015 – 0,045
N	0,020 max.
Al	0,015 – 0,050
Mez kluzu [MPa]	430
Pevnost v tahu [MPa]	580 – 740

Tab. I.1 Složení a vlastnosti oceli No 1.6338 (WB 36)

Povrch ÚOS chrání AOP (antikoroziční ochranný plášť) o tloušťce 0,5 mm. Je tvořený kovovým nástřikem NiCr 80/20 (je to slitina obsahující 80% Ni a 20% Cr). Uvnitř ÚOS je pouzdro z nerezové oceli o tloušťce 5 mm. Uvnitř pouzdra je 7 profilových trubek z hliníkové slitiny a v nich je uloženo 7 palivových kazet (obr. I.2).



Obr. I.2 Schéma ÚOS pro vyhořelé palivo VVER-440 obsahující 7 palivových kazet [3]

Předpokládá se, že ÚOS naplněný tímto referenčním palivem bude mít tepelný výkon cca 525 W – pro vyhoření paliva $45\,000\text{ MWd}\cdot\text{kg}^{-1}$ a asi 785 W pro vyhoření paliva $65\,000\text{ MWd}\cdot\text{kg}^{-1}$. Dle dispozic SÚRAO musí ÚOS zůstat hermetický po dobu minimálně 1000 let.

Geometrické uspořádání vyhořelého paliva v ÚOS a geometrické uspořádání samotných ÚOS je zvoleno tak, aby za všech okolností byla splněna podmínka, že $k_{\text{ef}} < 1$ pro danou soustavu.

Jak je patrné z popisu a zádání, tato diplomová práce se bude zabývat rychlostí koroze pláště z uhlíkové ocele, poněvadž má nejmenší tloušťku stěn.

I. 1.3. Bentonit a jeho vlastnosti

Bentonit bude tvořit výplň vrtu, v němž bude uložen ÚOS. Tvoří jednu z hlavních bariér proti úniku radionuklidů do životního prostředí po případném prokorodování ÚOS.

Bentonitem se rozumí reziduální, nepřemístěná jílovitá hornina s mohutnou sorpční schopností, vysokou hodnotou výměny kationtů, bobtnáním a plastičností. Nositeli těchto vlastností jsou jílové minerály, především montmorillonit, případně beidelit [10]. Obsah jednotlivých minerálů je uveden v tab. I.2.

Bentonit se vyznačuje rovněž nízkou transportní rychlostí pro různé látky (difúze). Radionuklidy se mohou na něj rovněž sorbovat a zároveň mají nízkou rozpustnost v pórové vodě bentonitu [11]. V tab. I.2 je uvedeno přibližné chemické složení českých bentonitů.

Minerál	Obsah [%]
Si O ₂	50,0 – 57,0
Al ₂ O ₃	15,7 - 17,3
Fe ₂ O ₃	8,8 – 6,3
H ₂ O+	5,3 – 6,3
Ti O ₂	3,8 – 6,3
Mg O	2,5 – 3,5
Ca O	1,7 – 3,1
K ₂ O	0,3 - 1,2
Fe O	0,1 – 1,0
Na ₂ O	0,1 – 0,4
Mn O	0,1 – 0,3
Li ₂ O	0,1
P ₂ O ₅	0,1

Tab. I.2 Přibližné chemické složení českých bentonitů [10]

Vlastnosti bentonitu se výrazně mění v závislosti na teplotě (kapitola III. 2.3.) a s tím související saturací vodou. Suchý bentonit má součinitel tepelné vodivosti asi $0,4\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a saturovaný $1,35\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

V počátečním stavu při nejvyšším tepelném výkonu vyhořelého paliva a suchém stavu bentonitu lze očekávat teplotu na rozhraní ÚOS - bentonit maximálně asi 120 °C. Tento údaj je předpokládáný a jeví se jako velice konzervativní. Skutečná počáteční teplota bude asi kolem 90°C. Pro vyhořelé palivo z reaktoru VVER-440 je tato problematika později podrobně rozebrána (kapitola III. 2.3.). Teplotní gradient který se vytváří v blízkosti ÚOS způsobuje odvádění vlhkosti směrem pryč od povrchu ÚOS. Je to velice žádoucí, protože se snižuje rychlost koroze ÚOS, která je ve vodném prostředí daleko vyšší než v prostředí suchém.

Studie [11] uvádí, že resaturace bentonitu nastane zhruba po 100 až několika stovkách let. Prováděné experimenty v ČR [13] ale naznačují, že resaturace nastane poměrně velice brzy a to do dvou let. V důsledku resaturace bentonit zbobtná a bude vytvářet tlak ~2-4 MPa. Tento tlak postupně vzroste asi na 15 MPa jako důsledek zúžení tunelů. V kombinaci s hydrostatickým tlakem (~ 7,5 MPa) se celkový tlak na ÚOS zvýší na 22 MPa. Propustnost klesne asi na $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Hustota saturovaného bentonitu by neměla překročit $2150 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Při korozi ÚOS za nepřístupu kyslíku (kapitola II. 4.) se bude produkovat H_2 (asi $4 \text{ mol} \cdot \text{rok}^{-1}$ na ÚOS při korozní rychlosti $1 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{rok}^{-1}$). Studie [11] uvádí, že při korozní rychlosti větší jak $0,1 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{rok}^{-1}$ produkce tohoto plynu již převyšuje transport difúzí rozpuštěného plynu. Je to způsobeno nízkými difúzními hodnotami bentonitu. Koncentrace H_2 v pórech bentonitu při tlaku 7,5 MPa (hydrostatický tlak) dosáhne rozpustnosti po několika stovkách let a nastane plynná fáze. V průběhu této fáze se vytvoří poruchy v bentonitu – umožní to vnikání vody. Na druhou stranu se mohou tyto poruchy zacelit, pokud tlak opět poklesne.

II. Teoretické úvahy ke korozním dějům působícím na ÚOS (řešerše problematiky)

II. 1. Koroze ÚOS a její průběh

II. 1.1. Definice koroze

Korozi lze charakterizovat jako proces, který znehodnocuje materiály. Příčinou jsou reakce a děje mezi materiálem a prostředím a mají povahu chemickou nebo fyzikálně chemickou.

II. 1.2. Průběh koroze ÚOS

ÚOS bude korodovat v několika po sobě následujících fázích, a to v kombinaci s vodou:

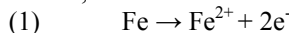
- na vzduchu
- v úložišti za přístupu kyslíku
- v úložišti za nepřístupu kyslíku

Vzhledem k tomu, že autor přistupuje k řešení celé problematiky konzervativně, budou uvažovány při řešení ve všech fázích jen nejhorší eventuality.

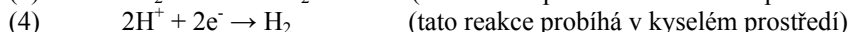
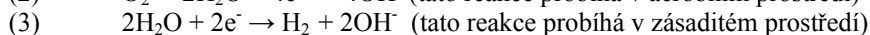
Ve všech případech bude jako stěžejní tematika považována kinetika jednotlivých korozních dějů.

II. 1.3. Obecný popis koroze oceli ve vodě

Po resaturaci bentonitu bude koroze oceli probíhat ve vodném roztoku – elektrolytu. Aby mohla koroze oceli probíhat, musí docházet k anodickému rozpouštění kovu (oxidaci):

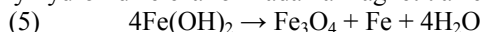


Musí zároveň docházet i ke spotřebovávání elektronů – katodické reakci (redukci) – neboli depolarizaci:

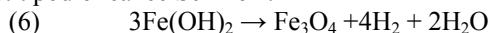


Z výše uvedených rovnic je vidět, že mezi hlavní depolarizátory patří vodík, kyslík a voda. Velice významný nástroj při studiu koroze představuje Pourboix diagram [6] (obr. II.1). Pomocí něj lze určit, jaké vrstvy korozních spodin se budou tvořit na povrchu kovu (pasivace), případně zda se budou v daném roztoku rozpouštět, a to za různých hodnot pH a elektrochemického potenciálu. V Pourbaix diagramu je vyznačena pravděpodobná oblast koroze ÚOS pro dané modelové prostředí (více v kapitole II.4).

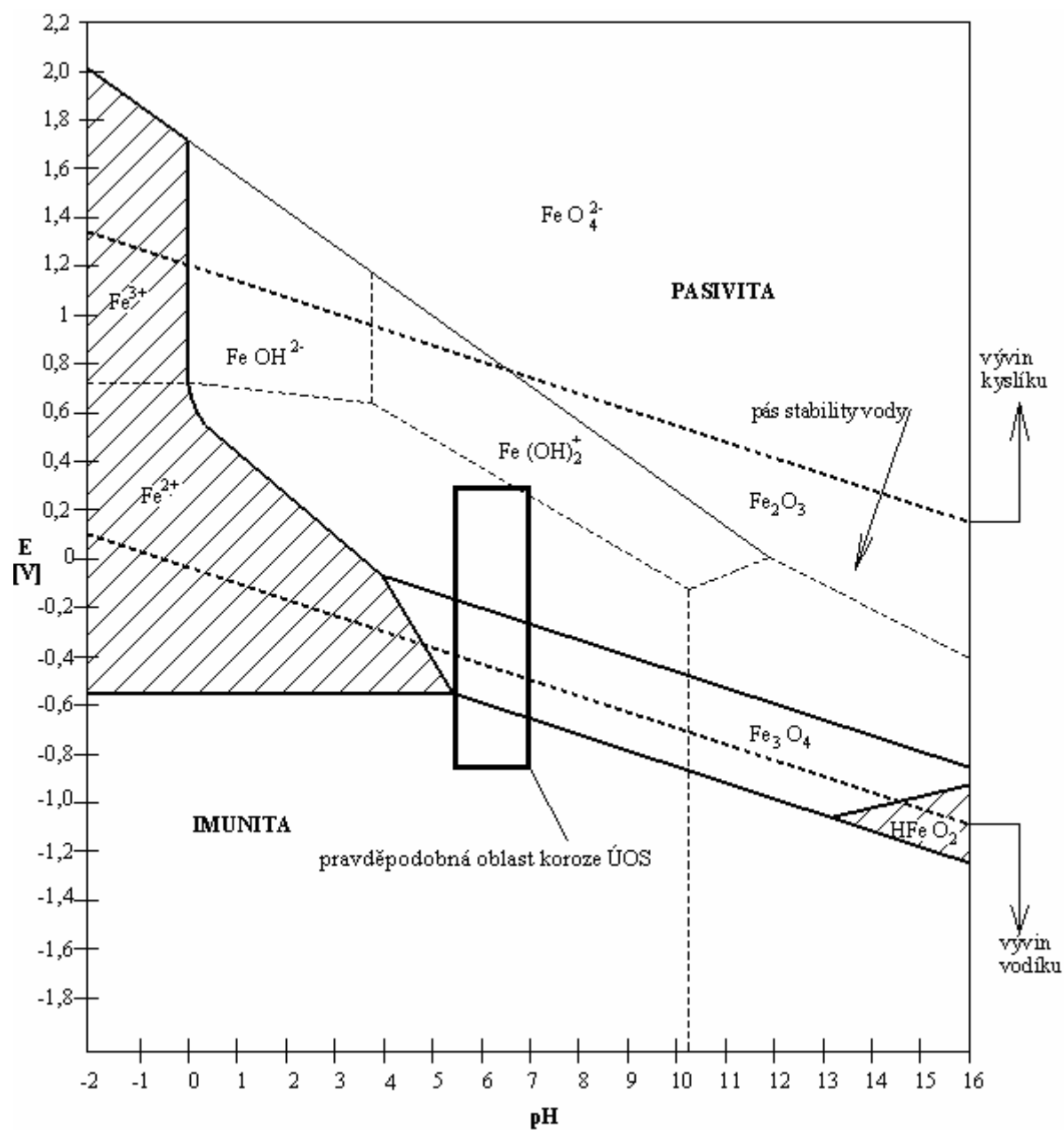
Z Pourboix diagramu (obr. II.1) je patrné, že v kyselém prostředí se rozpouští železo (vznik Fe^{2+}) a pod pásmem stability vody dochází navíc ke generování vodíku. Při mírně zásaditých (alkalických) podmínkách při $\text{pH} > \sim 8,5$ se již vytváří pevná vrstva $\text{Fe}(\text{OH})_2$ či Fe_3O_4 na povrchu kovu. Avšak při zvýšení teploty nad 85°C se pevný hydroxid železa rozkládá na magnetit a železo [8]:



Hydroxid železa může zvýšit rychlost koroze železa, protože je více rozpustný než magnetit, hematit (Fe_2O_3), goethit ($\text{FeO}(\text{OH})$). Při teplotách do 85°C a nad hranici vývoje vodíku se hydroxid železa mění na magnetit podle reakce Schikorr:



Při vyšších hodnotách potenciálů jsou stabilní vrstvy tvořeny pouze z hematitu a hydroxidu železa $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Je pravděpodobné, že při dlouhodobé korozi při teplotách menších jak 85°C budou jedinými korozními produkty $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a Fe_3O_4 . $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se transformuje na magnetit, jestliže se potenciál zvýší nad čáru vývoje vodíku pomocí reakce (6) při $t < 85^\circ\text{C}$ nebo rozloží na magnetit a železo při $t > 85^\circ\text{C}$ (5).



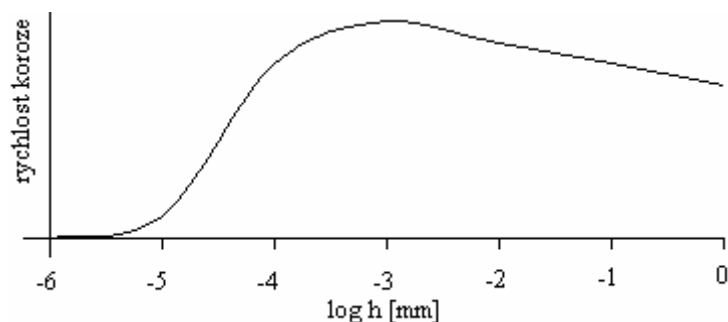
Obr. II.1 Pourbaix diagram [6] pro železo pro $t \approx 20^\circ\text{C}$, šrafované jsou vyznačeny oblasti koroze

II. 2. Koroze ÚOS na vzduchu

II. 2.1. Atmosférická koroze

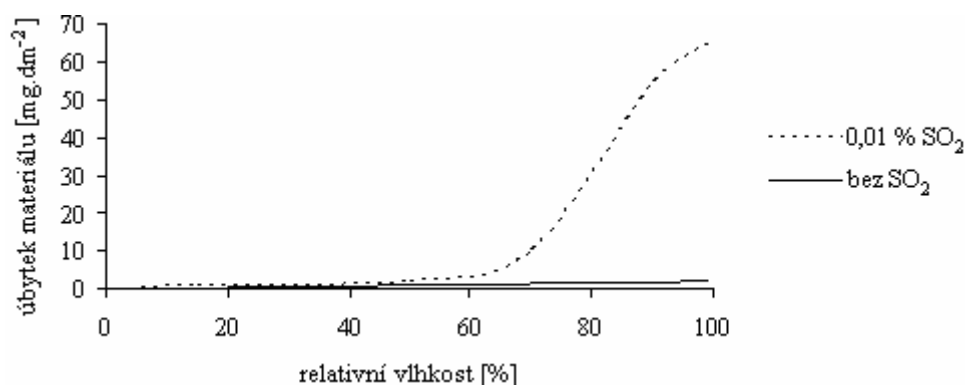
Na povrchu ÚOS se vytvoří tenká vrstva vodního filmu, v němž probíhá elektrochemická koroze při depolarizaci kyslíkem (rovnice (2)). Rychlost koroze je ovlivněna i tloušťkou vrstvy tohoto filmu (obr. II.2). Podle té lze rozlišit dva různé druhy atmosférické koroze, a to na suchou a mokrou.

Suchá koroze vede k vytvoření vrstvy stabilního oxidu na povrchu kovu – kov se tedy pasivuje. Mokrá koroze je asi 10x až 100x rychlejší než suchá a přechod mezi suchou a mokrou korozi je dán tzv. kritickou vlhkostí vzduchu (považuje se za ni relativní vlhkost asi 70%).



Obr. II.2 Závislost rychlosti koroze železa na vrstvě kondenzované vlhkosti (filmu) [6]

Významný vliv na rychlost koroze mají exhaláty přítomné v atmosféře. K těm nejagresivnějším patří: SO_2 , Cl^- , H_2S , HCl a S^{2-} . Velice nepříznivý efekt nastává, jestliže je překročena kritická vlhkost vzduchu a atmosféra obsahuje určité množství SO_2 (obr. II.3).



Obr. II.3 Závislost atmosférické koroze na relativní vlhkosti a koncentraci SO_2 [6]

II. 2.2. Závěry a doporučení

Fáze koroze ÚOS na vzduchu potrvá od jeho výroby až po jeho naplnění a uložení v úložišti.

ÚOS by měl být po vyrobení co nejdříve opatřen AOP, aby se snížila rychlost atmosférické koroze. Při skladování musí být ÚOS samozřejmě umístěny v krytých místech, pokud možno dostatečně suchých.

Dále by měl být ÚOS co nejrychleji použit, tj. naplněn vyhořelým palivem a co nejdříve uložen. Zabrání se tak zbytečným korozním úbytkům při skladování.

Mělo by se dbát na to, aby ÚOS při dopravě a uložení v úložišti nepřicházel do kontaktu s vodou.

Rychlost koroze uhlíkové oceli by se měla pohybovat asi kolem $12,5 \mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$ v poměrně agresivní atmosféře a v našich klimatických podmínkách [4].

II. 3. Koroze v úložišti za přístupu kyslíku (aerobní fáze)

II. 3.1. Úvodní charakteristika

Pro tuto fázi je charakteristické, že redoxní podmínky budou oxidující. Ještě několik let po uzavření bude kyslík přítomen ve velice nízkých koncentracích v úložišti. Bude se nacházet v pórech bentonitu a jiných materiálů a může se sem dostávat i rozpuštěný v prostupující podzemní vodě.

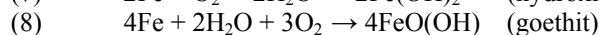
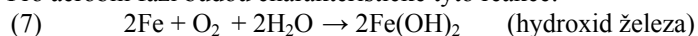
V závislosti na rychlosti saturace může být O_2 spotřebován za roky či dekády roků. Mikroorganismy následně urychlí dosažení redukčních podmínek.

V tomto období zároveň vykazuje použité palivo ještě značnou radioaktivitu, a bude tudíž docházet i k radiolýze vody. Působení produktů radiolýzy (kapitola II. 5.) a kyslíku způsobí, že se bude jednat o nejagresivnější formu koroze, kterou by byl kontejner po dobu své životnosti vystaven. Je velice pravděpodobné, že díky nízké počáteční vlhkosti bentonitu se však do značné míry zabrání korozi s O_2 jako depolarizátorem [11].

II. 3.2. Probíhající reakce a proces koroze

Předpokládaná koncentrace kyslíku ve vodě bude asi $8,26 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ ([8], je dána Henryho zákonem). Kyslík zrychlí korozi v agresivních podmínkách a způsobí pasivaci (kapitola II. 7.2.) v podmínkách, kde činitel pasivace je příznivý k agresivním iontům.

Pro aerobní fázi budou charakteristické tyto reakce:



Pasivace oceli, kterou by mohl kyslík způsobit bude záviset na propustnosti kyslíku bentonitem. Propustnost závisí na hustotě bentonitu a při hustotě větší jak $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (tedy i v suchém bentonitu) dosahuje velice nízkých hodnot ($\sim 1\cdot 10^{-11} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$). To způsobí, že pasivní vrstva se zformuje na povrchu ÚOS jen po velice krátkou dobu [8].

II. 3.3. Očekávaná korozní rychlost

Dá se očekávat [11], že koroze za přítomnosti kyslíku způsobí úbytek pláště ÚOS řádově v desítkách μm .

II. 3.4. Bodová koroze při aerobní fázi a korozní úbytky

Při pasivaci by se mohla projevit i bodová koroze (kapitola II. 7.3.), která je mnohem rychlejší. Studie [11] udává, že největší korozní úbytek pláště ÚOS během této fáze může dosáhnout až 1 cm. Nejpravděpodobnější se však jeví předpoklad, že poměr rychlosti bodové a plošné koroze bude asi 3:2 [8]. Dále se uvádí, že pitting faktor klesne ze 100 na 10, když ocel prokoroduje do hloubky 0,3 mm při plošné korozi.

Pitting faktor lze definovat jako podíl velikosti hloubky nejhlubšího důlku k průměrnému koroznímu úbytku (hloubce) vypočítaném z úbytku hmotnosti.

Tento druh koroze by byl možný, kdyby došlo k rychlé restauraci bentonitu a ve vodě by se nacházel ještě kyslík. Jako hlavní činitel bodové koroze by patrně působily agresivní produkty radiolýzy vody – peroxid vodíku (a s ním spojený hydroperoxylový radikál – kapitola II. 5).

Tato varianta není příliš pravděpodobná, ale bude brána v úvahu při sestavování modelu koroze. Děje se tak z toho důvodu, protože představuje variantu s nejvyšší rychlostí koroze. Plášť ÚOS musí být dimenzován tak, aby i po této fázi zůstal hermetický po stanovenou dobu 1000 let a neprokorodoval dříve.

II. 3.5. Závěry a doporučení

Rychlost bodové koroze je těžko předvídatelná a může způsobit značné korozní úbytky (až 1 cm [11]). Proto by bylo velice vhodné zabránit působení bodové koroze. Tu lze omezit následujícími opatřeními:

- a) Je třeba zajistit, aby se zbytečně neprodlužovala doba aerobní fáze. Tj. zavezení ÚOS do úložiště a uzavření úložiště musí proběhnout co nejrychleji. Tento postup je sice stěží proveditelný pro celé úložiště najednou, ale je třeba mít na paměti, že celé úložiště se skládá z páteřních (propojovacích) chodeb a mnoha chodeb úložných. Proto by se měly jednotlivé úložné chodby, po zaplnění jejich kapacity, co nejrychleji a neprodyšně uzavřít. Zároveň by bylo vhodné, aby byly tyto chodby zasypány a neakumulovala se v nich podzemní voda.
- b) Antikorozním ochranným pláštěm - AOP. Vzhledem k dalším poznatkům při řešení modelu (kapitola III.), je tato varianta podrobně rozvedena v kapitole III. 5.7.
- c) Umístěním snadno oxidovatelných látek do úložiště, případně přímo do bentonitu. Kyslík by se tak chemicky navázal na tyto látky oxidací. Bylo by velice vhodné, aby takto došlo ke spotřebování kyslíku v úložišti v co nejkratším čase. Nejlépe do několika měsíců, kdy bentonit bude ještě nestaturován a povrch ÚOS bude suchý

(tím nenastanou vhodné podmínky pro jakýkoliv typ koroze). Zároveň je nutné zajistit, aby takto zoxidované látky nebyly korozně agresivní k oceli.

d) Použitím inhibitorů koroze. Těch je veliké množství a fungují na různých principech (chemisorpční, pasivační, tvořící vrstvy, elektrochemické, destimulátory) [20].

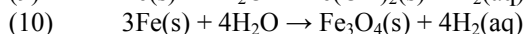
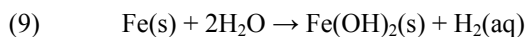
II. 4. Koroze v úložišti za nepřístupu kyslíku (anaerobní fáze)

II. 4.1. Úvodní charakteristika

Po uzavření úložiště bude všechen kyslík v podzemí po určité době spotřebován. Koroze za těchto podmínek bude dominantní po celou dobu uložení ÚOS. Tento druh koroze se plně projeví až po plné resaturaci bentonitu, což může trvat sto až stovky let [11]. Avšak v podmínkách plánovaného úložiště v ČR se jeví jako realná doba 2 roky [13]. Koroze v této fázi bude s velkou pravděpodobností probíhat ve vodném prostředí.

II. 4.2. Probíhající reakce

Jedná se o elektrochemickou korozi, která bude probíhat za anaerobních podmínek za následujících reakcí [8]:

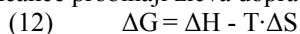


V prostředí s $\text{pH} > 6 - 7$ (a tedy i v prostředí úložiště v granitickém masívu) lze očekávat následující reakci:



Magnetit, který se tvoří na povrchu železa vytváří pasivní vrstvu, která korozi zpomaluje. Magnetit chrání před korozi lépe než hydroxid železa, který je více rozpustný.

Směr a pravděpodobnost těchto reakcí jsou dány hodnotou Gibbsovy volné energie – ΔG . Gibbsova volná energie je stavová veličina umožňující určit termodynamickou rovnováhu při izobaricko-izotermickém ději. Reakce probíhají zleva doprava, jestliže $\Delta G < 0$. Gibbsova volná energie je definována vztahem:



ΔH - změna entalpie [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

ΔS - změna entropie [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$]

Gibbsova volná energie je považována za tu část entalpie systému, která je volná a lze ji přeměnit na práci, zatímco člen $T \cdot \Delta S$ označuje část entalpie, která je při dané teplotě vázána a nelze ji přeměnit na práci. Pro rovnovážný stav (reakce neprobíhá) platí:



Pro názornost jsou v tab. II. 1 uvedeny hodnoty ΔG_r^0 pro některé typy reakcí.

Typ reakce	H ₂ v plynné fázi			H ₂ v kapalně fázi		
	ΔG_r^0 [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]	Log K	p_{H_2} [Pa]	ΔG_r^0 [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]	Log K	c_{H_2} [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]
$\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 + \text{H}_2$	-11640	2,04	11145750	5930	-1,04	91
$3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$	-63880	11,20	63936075	6400	-1,12	525
$3\text{Fe(OH)}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-28960	5,08	1884645	41320	-7,24	15,5
$3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{H}^+ + \text{H}_2$	172730	-30,3	$5,06625 \cdot 10^{34}$	190300	-33,38	$4,1 \cdot 10^{29}$

Tab. II.1 Hodnoty Gibbsovy volné energie pro reakce vedoucí k vývinu vodíku během koroze [8]

K - rovnovážná konstanta (funkce aktivit a koncentrací jednotlivých reaktantů a produktů účastnících se reakce) [-]

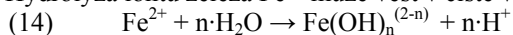
p_{H_2} - parciální tlak vodíku [Pa]

c_{H_2} - koncentrace vodíku [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]

Jak je vidět z hodnot Gibbsových energií (tab. II.1), tak tyto reakce budou probíhat a nebudou v rovnováze s daným prostředím.

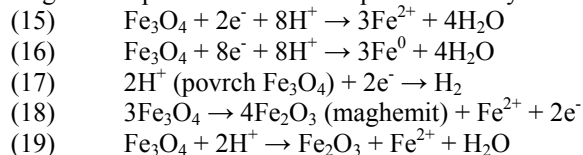
Reakce (11) se liší od reakce (10) pouze přítomností iontů H^+ . Ty se mohou adsorbovat na povrchu kovu a rekombinovat na molekulární vodík. To způsobuje pomalejší generování vodíku.

Hydrolyza iontů železa Fe^{2+} může vést v čisté vodě ke vzniku komplexů:



Dále bylo zjištěno [16], že rychlost koroze narůstá s rostoucím parciálním tlakem p_{H_2} od 1 do 10 atm, ale poté se snižuje. Je to způsobeno pravděpodobně tím, že při vyšších tlacích se formuje Fe(OH)_2 , který je více rozpustný než magnetit.

Magnetit na povrchu kovu může podléhat různým reakcím:



Ve studii [17] se uvádí, že při pH=8 je rovnovážná aktivita Fe^{2+} jen $10^{-7,9}$. Při vyšší koncentraci iontů železa bude reakce probíhat v opačném směru, tj. znovu se bude formovat magnetit.

II. 4.3. Redoxní podmínky

V místě plánovaného úložiště v ČR ještě nebyly provedeny vrty. Nebylo tudíž možné komplexně naměřit přesné chemické složení podzemní vody, ani zjistit redoxní podmínky v podzemí.

Nicméně jsou přibližně známy hodnoty chemického složení a pH přírodní granitické vody (tab II.2). Dá se předpokládat, že v úložišti (500 m hluboko v granitickém masivu) budou tyto hodnoty velice podobné.

Hodnoty pH a složení bentonitické vody nebudou brány příliš v úvahu. Děje se tak z toho důvodu, že bentonit se resaturuje velice brzy (do 2 let) a dojde k rovnováze mezi bentonitickou a granitickou vodou. Přičemž dominantní vliv na složení takto promísené vody budou mít látky obsažené v granitické vodě. Navíc granitická voda je z korozního hlediska agresivnější než bentonitická.

Ve výpočtech se bude, pokud je to možné, počítat pouze s granitickou vodou. Toto rozhodnutí je v souladu s konzervativním přístupem k celé této problematice, tj. budou vybírány pouze nejhorší možné varianty.

pH	Na^+ [mmol·l ⁻¹]	K^+ [mmol·l ⁻¹]	Mg^{2+} [mmol·l ⁻¹]	Ca^{2+} [mmol·l ⁻¹]	SO_4^{2-} [mmol·l ⁻¹]	Cl^- [mmol·l ⁻¹]
6,3	0,4	0,04	0,17	0,55	0,45	0,13

Tab. II.2 Složení roztoku přírodní granitické vody [15]

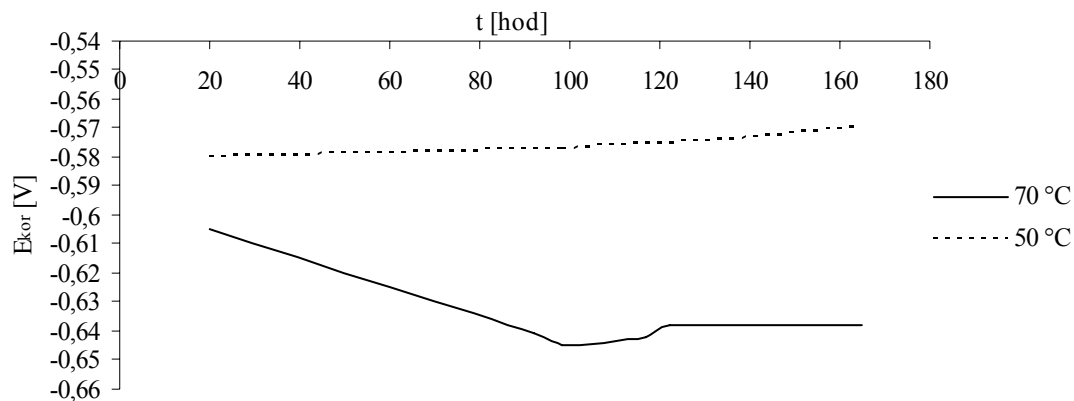
II. 4.4. Naměřené korozní a redoxní potenciály

Pro výpočet kinetických rovnic koroze má značný význam hodnota korozního potenciálu E_{kor} a jejich závislost na teplotě (obr. II.4). Použití je vysvětleno v kapitole III. 6.4.

Pro redoxní potenciál E_r byla při teplotě 70 °C naměřena hodnota -0,6 V [15]. Zejména redoxní potenciál určuje, jaké vrstvy korozních spodin se budou tvořit na povrchu ÚOS (pasivace – kapitola II. 7.2., příp. imunita), či bude korodovat. Je to dobře patrné v Pourbaix diagramu (obr. II.1).

Měření korozního i redoxního potenciálu bylo provedeno v modelovém roztoku, jehož složení odpovídá roztoku v kontaktu s bentonitem Volclay KWK20-80. Připravený roztok odpovídá hustotě bentonitu 1600 kg·m⁻³ [15].

Hodnoty korozních a redoxních potenciálů nejsou známy pro prostředí s granitickou vodou. Proto budou výjimečně užity výše uvedené hodnoty i v modelu, který jinak počítá s údaji granitické vody (kapitola III. 6.3.).



Obr. II.4 Závislost změny korozního potenciálu železa E_{kor} na čase pro teplotu 50 °C a 70 °C [15]

II. 4.5. Dílčí závěr

Lze očekávat, že korozní rychlost při této fázi bude asi $1\mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$ [15]. Je to ovšem případ při nezapočítání účinků produktů radiolýzy vody (tato problematika bude řešena později v modelu kinetiky koroze – kapitola III. 5.).

K tomuto výsledku se došlo na základě pokusů a archeologických vykopávek. Rychlost koroze se pohybovala od 0,1 do $10\mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$ v závislosti na obsahu oxidaci způsobujících solí v půdě. Vzhledem k tomu, že v úložišti (v našich podmínkách) se budou tyto soli vyskytovat jen v malé míře, lze s velkou pravděpodobností říct, že korozní rychlost bude skutečně jen $1\mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$.

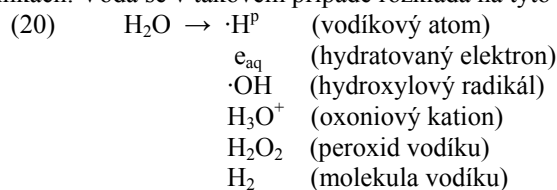
II. 5. Radiačně zesílená koroze

II. 5.1. Působení ionizujícího záření na vodný korozní systém a jeho radiolýza

Ionizující záření významně působí na průběh koroze kontejneru z uhlíkové oceli. V prostředí úložiště se jedná se o záření α , β , γ a neutrony. Ionizující záření má pronikavější vliv v kapalném prostředí, zvláště při vyšších teplotách.

Pod pojmem vodný korozní systém si můžeme představit soustavu voda – kovy – další látky obsažené ve vodě. Při působení ionizujícího záření na tento systém je typické vytváření molekul silně vzbuzených nebo ionizovaných a vznik radikálů. Všechny tyto částice mají vysokou reaktivitu (chemickou). Způsobují tím zcela jiné (chemické) chování korozního systému než v neradiačních podmínkách. Zároveň však tyto částice mají tendenci rekombinovat na původní molekuly, a tím v určitých případech snižovat účinek radiace na korozní systém.

V tomto případě půjde o reakce iontů železa s vysoce reaktivními produkty radiolýzy v anaerobních podmínkách. Voda se v takovém případě rozkládá na tyto látky:



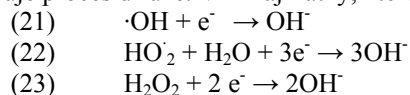
Molekulární vodík má tendenci ze soustavy rychle uniknout a díky své malé reaktivitě se reakcí většinou nezúčastňuje. Peroxid vodíku může reagovat za postupného vzniku hydroperoxylového radikálu $\text{HO}_2\cdot$ a kyslíku O_2 . Při kontinuálním ozařování pak přechází radiolýza čisté vody na radiolýzu vodného roztoku obsahujícím H_2 , H_2O_2 a O_2 . Reakce probíhající s účastí těchto látek způsobují zvyšování elektrochemického potenciálu E_h a snižování hodnoty pH vodného roztoku.

Produkty radiolýzy lze rozdělit na:

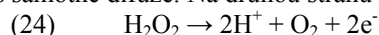
- oxidující ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, H_2O_2)
- redukující ($\cdot\text{H}^{\text{p}}$, e_{aq})

II. 5.2. Působení ionizujícího záření na kovy a kovové oxidy

Ionizační záření může ovlivnit adsorpční schopnost povrchu kovu (tj. vrstvu korozních produktů na jeho povrchu – mají charakter polovodiče). Dochází rovněž k tvorbě poruch v krystalové mřížce kovu – tím se ovlivňuje proces difúze. Vznikají látky, které působí jako silné katodové depolarizátory:



Tyto produkty vznikají v celém objemu roztoku, ale i v difúzní vrstvě. V důsledku toho se urychluje proces samotné difúze. Na druhou stranu některé produkty radiolýzy mohou korozi i zpomalovat, např.:



Na druhou stranu při této reakci vzniká O_2 , který působí jako depolarizátor.

Obecně lze říci, že produkty radiolýzy většinou urychlí proces koroze kovu, ale mohou způsobit i jeho pasivaci.

II. 5.3. Depozice energie ionizujícího záření v úložišti

Byly sestaveny modely [2] za účelem zjištění, jaká část z celkového ionizačního záření se podílí na radiolýze pórové vody v uranové rudě. Zásadní vliv na rozsah radiolýzy vody má geometrický tvar zrn. Jestliže bude větší než dosah částic záření, pak většina energie bude pohlcena rudou. Za předpokladu, že pórovitost rudy je 10% a zároveň probíhají rekombinace produktů radiolýzy vody, pak vychází celková oxidační účinnost radiolýzy (vzhledem k oceli) asi 1%.

Studie [11] uvádí pro švýcarský ÚOS (tloušťka stěny 15 cm) a švýcarské geologické podmínky v úložišti radiační pole kolem ÚOS $35 \text{ mGy}\cdot\text{h}^{-1}$ při vložení ÚOS do bentonitového lože. Kritickou dávkou představuje hodnota $3 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ [18], kdy by již docházelo ke značné intenzitě radiolýzy vody a rychlému prokorodování kontejneru.

II. 5.4. Prováděné experimenty

V práci [1] byly prováděny experimenty týkající se koroze ozařovaných ocelových destiček. Tyto destičky byly ponořeny v rozdílných vodných roztocích (destilovaná voda, granitická voda), byly syceny různými plyny

(N₂, He) a vzorky byly udržovány při různých teplotách. Zároveň byly podobné vzorky umístěny do neozařovaných cel, aby bylo možno sledovat úbytek na vzorcích vlivem ionizujícího záření. Vzorky byly ozařovány konstantním dávkovým příkonem 0,22 kGy.hod⁻¹ (jeden gray odpovídá energii záření jednoho joule absorbované jedním kilogramem látky, 1 Gy = 1 J·kg⁻¹ = 1 m²·s⁻²).

V rámci tohoto experimentu byly nejvíce sledovány koncentrace korozních produktů (Fe²⁺ a Fe³⁺), dále změna pH a elektrochemického potenciálu vodných roztoků. Byly vybrány výsledky pouze těch experimentů, které byly prováděny s destilovanou vodou syčenou N₂, protože experimenty s ní byly nejúplnější. V tab. II.3 jsou uvedeny vypočtené hodnoty radiačně chemických výtěžků a experimentálně naměřené koncentrace korozních produktů v závislosti na teplotě a na dávkovém příkonu [1].

Dávka [kGy]	Destilovaná voda saturovaná dusíkem					
	Radiačně chemický výtěžek G(Fe ³⁺) [mol.J ⁻¹]	Radiačně chemický výtěžek G(Fe ²⁺) [μmol.J ⁻¹]	koncentrace korozních produktů			
			pevná fáze	kapalná fáze		celkem
			Fe ³⁺ [kg.m ⁻³]	Fe ²⁺ [kg.m ⁻³]	Fe ³⁺ [kg.m ⁻³]	[kg.m ⁻³]
t = 23 °C (laboratorní teplota)						
30	106,31·10 ⁻⁶	3,9·10 ⁻⁶	0,008	0,006	0,005	0,019
60	89,92·10 ⁻⁶	4,7·10 ⁻⁶	0,014	0,016	0,0055	0,0355
90	104,4·10 ⁻⁶	7,82·10 ⁻⁶	0,026	0,04	0,001	0,067
120	102,66·10 ⁻⁶	15,31·10 ⁻⁶	0,033	0,102	0,016	0,151
t = 50 °C						
19	151,24·10 ⁻⁶	39,4·10 ⁻⁶	-	0,04	0,16	0,2
40	90,83·10 ⁻⁶	20,12·10 ⁻⁶	-	0,05	0,18	0,23
60	71,6·10 ⁻⁶	17,87·10 ⁻⁶	-	0,07	0,22	0,29
80	137,76·10 ⁻⁶	114,29·10 ⁻⁶	-	0,51	0,61	1,12
t = 70 °C						
30	159,08·10 ⁻⁶	11,82·10 ⁻⁶	0,0064	0,0197	0,0068	0,0329
60	103,22·10 ⁻⁶	14,59·10 ⁻⁶	0,0084	0,0486	0,0056	0,0626
90	161,98·10 ⁻⁶	139,01·10 ⁻⁶	0,0199	0,6942	0,0109	0,725
120	164,53·10 ⁻⁶	169,91·10 ⁻⁶	0,0269	1,3113	0,0195	1,3577

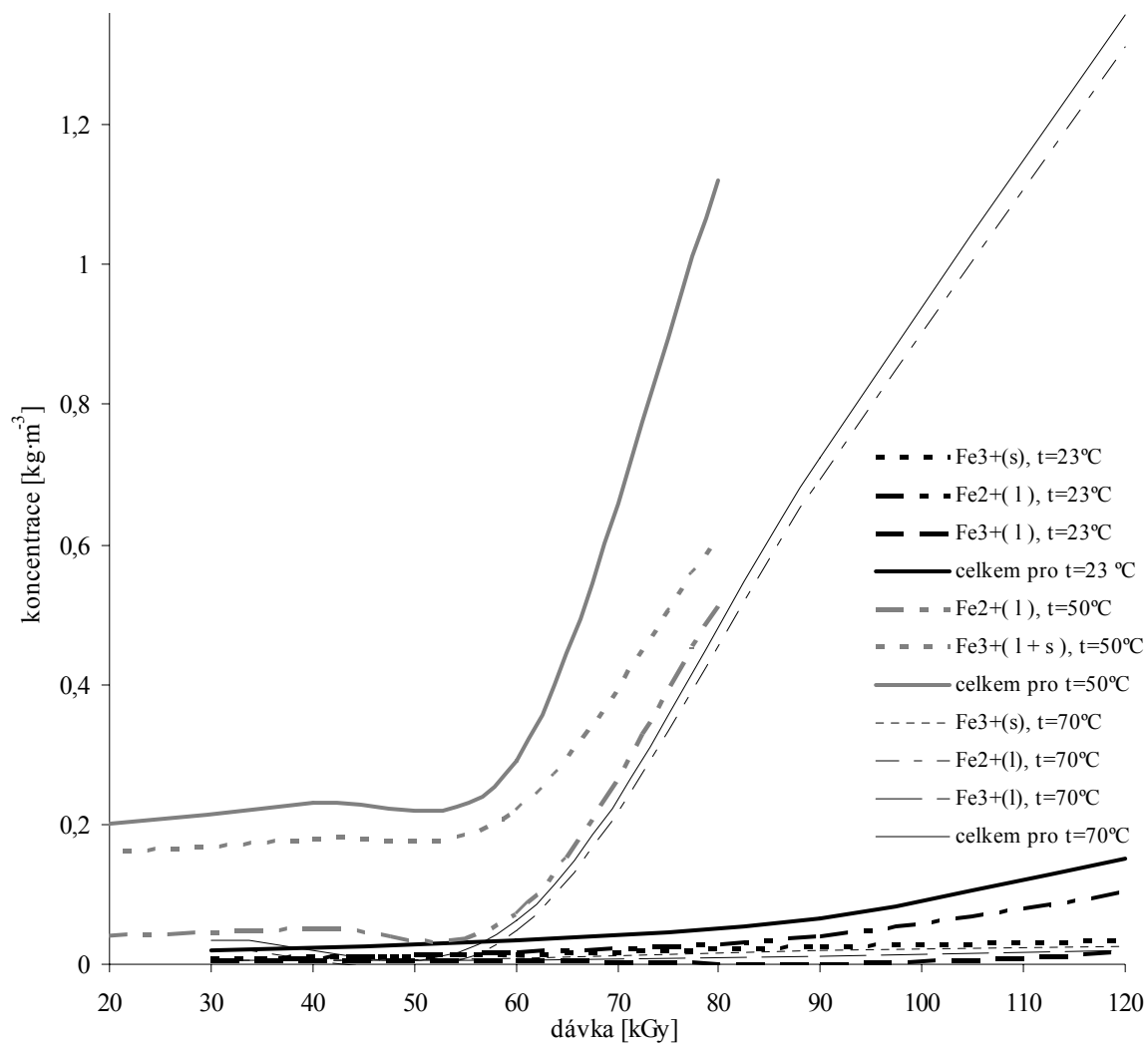
Tab. II.3 Tabulka hodnot radiačně chemických výtěžků a koncentrací korozních produktů v závislosti na teplotě a na dávkovém příkonu [1](* u teploty 50 °C je na místě koncentrace iontů Fe³⁺ v kapalně fázi uvedena celková koncentrace iontů Fe³⁺ v pevné a kapalně fázi)

Obr. II.5 představuje podrobný graf závislosti koncentrací korozních produktů na teplotě a na dávkovém příkonu [1]. Údaje jsou platné pro destilovanou vodu. V obr. II.5 jsou uvedeny koncentrace korozních produktů ve Fe²⁺ i Fe³⁺ formě. Zároveň je uvedena pro jednotlivé formy, i fáze v jaké se nacházejí (pevná a kapalná). Zejména pevné fáze mají význam z toho důvodu, že představují do jisté míry pasivní vrstvu na povrchu kovu. Zpomalují tím celý proces koroze.

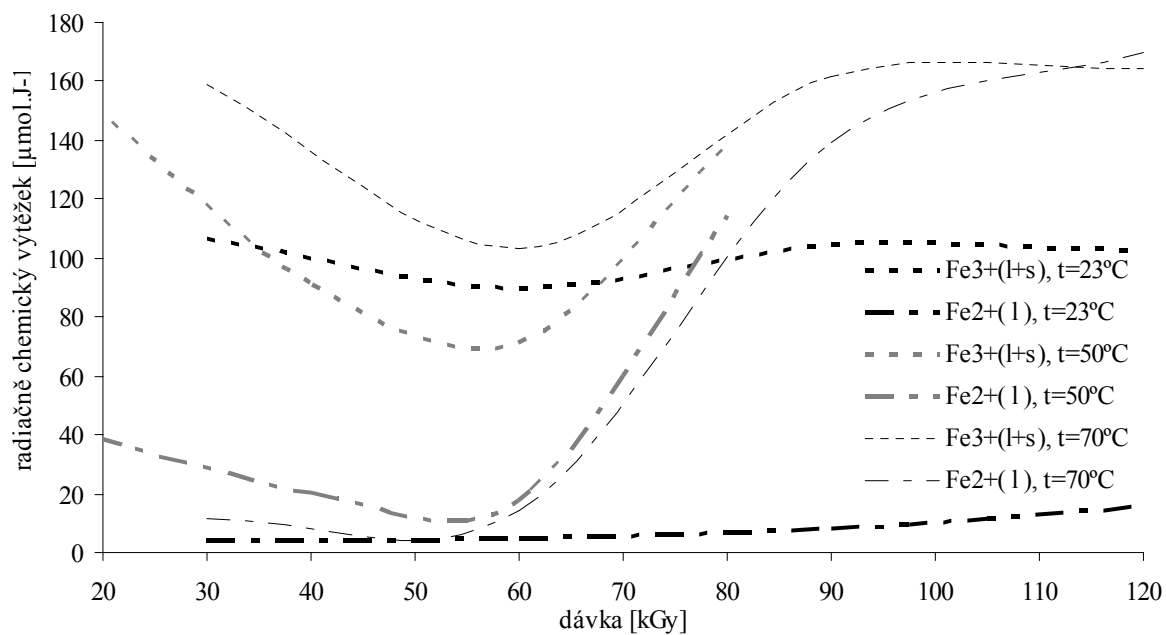
Účinek radiačně zesílené koroze je tedy nejlépe patrný z obr. II.7, ve kterém jsou uvedeny závislosti úhrnných koncentrací všech korozních produktů na dávkovém příkonu pro dané teploty. Jsou to vlastně zjednodušené údaje z obr. II.6.

Z obr. II.6 zcela jednoznačně plyne, že ionizující záření má vliv na korozní proces. Proto je zde uveden i radiačně chemický výtěžek. Ten charakterizuje velikost radiačně chemické změny vyvolané absorbcí určitého množství energie. Jednotkou je [mol·J⁻¹].

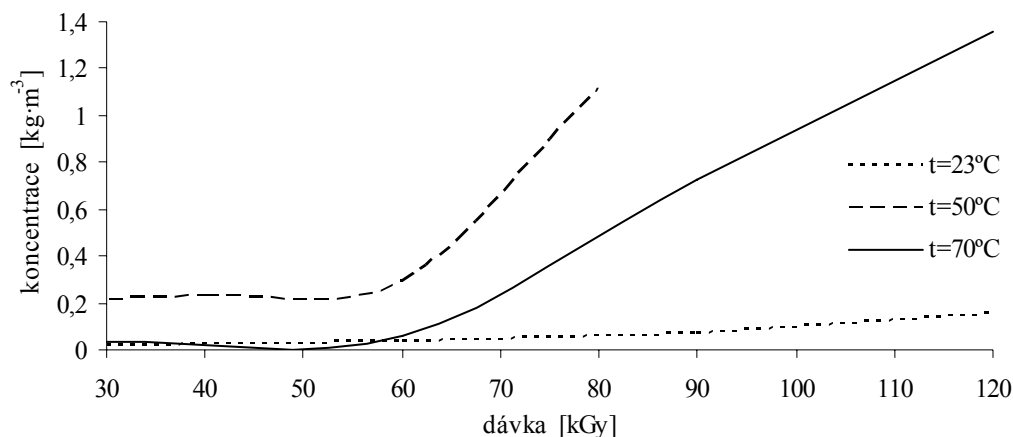
V obr. II.6 jsou znázorněny vypočtené hodnoty radiačně chemických výtěžků na dávkovém příkonu [1].



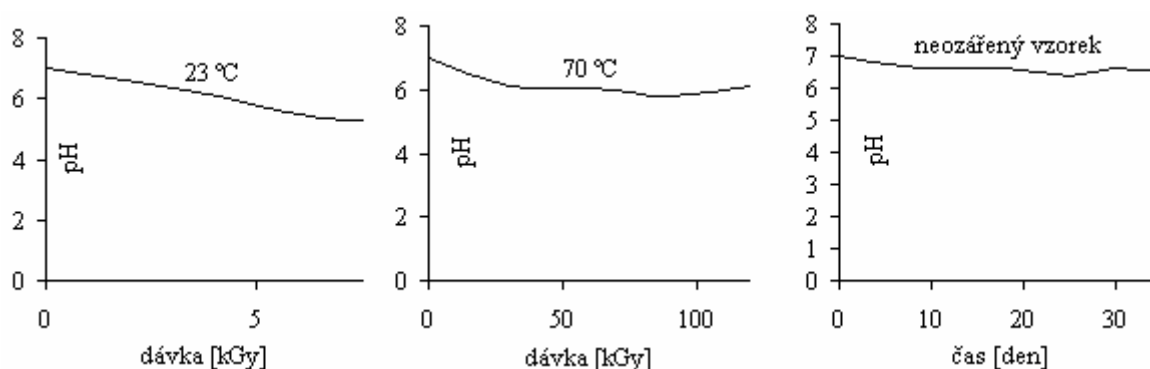
Obr. II.5 Závislost koncentrací korozních produktů na teplotě a na dávkovém příkonu pro destilovanou vodu [1]



Obr. II.6 Vypočtené hodnoty radiačně chemických výtěžků na dávkovém příkonu [1]



Obr. II.7 Koncentrace korozních produktů ve všech fázích pro dané teploty v závislosti na dávkovém příkonu pro destilovanou vodu [1]



Obr. II.8 Závislost změny pH vodného roztoku granitické vody pro 23 °C, 70 °C a změna pH roztoku neozařené granitické vody v závislosti na čase [1]

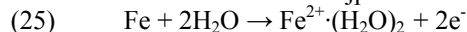
II. 5.5. Výsledky plynoucí z experimentů

Z obr. II.7 [1] vyplývá, že nárůst koncentrace korozních produktů ve vodě pro teploty 50 °C a 70 °C je velice podobný. Za vyšších teplot by již nemělo docházet k jeho dalšímu zvětšování.

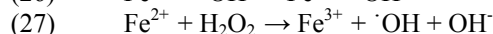
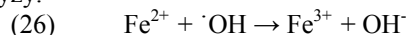
Maximální teoretická rychlost koroze je při teplotě asi 65 °C – výsledky získané měřením (obr. II.7) tomu odpovídají.

Z obr. II.7 je rovněž patrné, že koncentrace korozních produktů je nejvíce ovlivňována při teplotě vyšší jak 50 °C a dávkovém příkonu 60 kGy. Je to způsobeno oxidací iontů Fe^{2+} na Fe^{3+} ionty. Tím pádem klesá koncentrace Fe^{2+} iontů a umožňuje se další rozpouštění kovu.

V obr. II.5 je možné vidět, že koncentrace korozních produktů ve formě Fe^{2+} je asi 10x vyšší než v Fe^{3+} formě. Podle korozní teorie nastává nejprve reakce:



Pevná fáze korozních produktů je tvořena Fe^{3+} , je to způsobeno oxidací iontů Fe^{2+} působením produktů radiolýzy.



Fe^{3+} tvoří s látkami rozpuštěnými ve vodě sloučeniny a po překročení součinu rozpustnosti těchto sloučenin dojde k jejich vyloučení z roztoku ve formě sraženiny.

Korozní produkty v pevné fázi se pravděpodobně skládají z Fe_2O_3 , FeOOH a Fe_3O_4 . Většina korozních produktů v pevné fázi bude tedy v Fe^{3+} formě. Tyto korozní produkty vznikají působením oxidujících produktů radiolýzy.

Jak je vidět z obr. II.8, tak při vzniku korozních produktů dojde k mírnému poklesu pH roztoku. Poté se však hodnota pH ustálí a dále se již prakticky nemění. Je to způsobeno tím, že ionty Fe^{2+} , Fe^{3+} i produkty radiolýzy hodnotu pH významně neovlivňují.

Za hlavní nedostatek těchto experimentů [1] lze považovat fakt, že vyjadřují pouze míru účinků radiačně zesílené koroze. Chybí zde zejména tyto údaje:

- a) Naměřené korozní úbytky oceli pro dané dávky a teploty, které se očekávají v úložišti v ČR a zejména pro české provedení ÚOS.
- b) V jakém vztahu jsou zde uváděné dávky záření a jaké lze očekávat dávky záření v úložišti v okolí ÚOS pro české provedení. Jak již bylo zmíněno v kapitole II. 5.3., tak pro švýcarské provedení se očekává radiační pole kolem ÚOS $35 \text{ mGy} \cdot \text{h}^{-1}$. Avšak toto provedení počítá s tloušťkou stěny ÚOS 150 mm, což je téměř o 100 mm více než u českého provedení ÚOS. Tudíž těchto 100 mm navíc představuje významné stínění vůči gamma záření. Dá se tedy očekávat, že radiační pole kolem ÚOS pro české provedení bude větší jak $35 \text{ mGy} \cdot \text{h}^{-1}$.

II. 5.6. Dílčí závěry a doporučení

Radiačně zesílená koroze tedy jednoznačně bude ovlivňovat průběh koroze ÚOS. Mezi hlavní činitele ovlivňující její míru bude patřit přítomnost vody a radiolýza vody.

Nejvhodnějším řešením by bylo použití izolace kolem ÚOS, aby se voda nedostala k plášti ÚOS (tato varianta bude s ohledem na další zjištěné poznatky podrobně rozebrána v kapitole III. 5.7.).

Mezi další vhodná řešení by patřilo vložení stínění vůči gamma záření do samotného ÚOS či kolem ÚOS. Zabránilo by se tak podmínkám příznivým pro radiolýzu vody.

Dále se musí zabránit tomu, aby mezi pláštěm ÚOS a bentonitem vznikla mezera vyplněná vodou. Tímto by nastaly ideální podmínky pro radiolýzu vody. Je proto nutné zajistit, aby ÚOS při svém vložení do úložiště byl těsně obklopen bentonitem. Ten postupnou resaturací zbobtná a zamezí se tak vzniku mezery.

Bylo by rovněž vhodné, aby bentonit měl co nejnižší porozitu. Vyšší porozita znamená více vody v bentonitu a lepší podmínky pro radiolýzu vody.

II. 6. Mikrobiologická koroze

II. 6.1. Úvod k mikrobiologické korozi

Jedná se o korozi vyvolanou mikroorganismy. Nejčastěji se vyskytuje v prostředích s pH 4 až 8,5 a za teplot v rozsahu 10 °C až 50 °C. Vhodným prostředím pro tento druh koroze jsou zejména stojaté vody, jílovité půdy (bentonit je druh jílu a obsahuje síru) neutrálního charakteru s určitou organickou masou. Mikroorganismy mohou být velmi nebezpečné za aerobních nebo anaerobních podmínek [4].

Mikroorganismy tvoří na povrchu materiálu biofilm (exopolysacharidová substance), který se velmi odlišuje od okolního prostředí. Mikroorganismy způsobují změny v pH, uvolňování kyslíku, organických a anorganických sloučenin. To vede k elektrochemickým reakcím, které výrazně zvyšují rychlost koroze. Na druhou stranu některé metabolické produkty (alifatické aminy a dusitany) mohou působit i jako inhibitory koroze [5]. Vybrané druhy mikroorganismů v závislosti na teplotách, pH prostředí a druhu kovového materiálu jsou uvedeny v tabulce níže.

	Druh mikroorganismu	pH	Teplota [°C]	Prostředí	Napadené kovy	Metabolické procesy
Bakterie	Desulfovibrio	4–8	10–40	anaerobní	železo, ocele, korozivzdorné ocele, hliník, zinek, slitiny mědi	využívá vodíku k redukci SO_4^{2-} na S_2 a H_2S , podporuje vytváření sulfidového filmu
	Desulfotomaculum	6–8	10–40 (46–74)	anaerobní	železo, ocele, korozivzdorné ocele	redukuje SO_4^{2-} na S_2 a H_2S
	Desulfomonas	–	10–40	aerobní	železo, ocele	redukuje SO_4^{2-} na S_2 a H_2S
	Acidithiobacillus thiooxidans	0,5–8	10–40	aerobní	železo, ocele, slitiny mědi, beton	oxiduje síru a sulfidy na H_2SO_4 , poškozuje ochranné nátěry
	Acidithiobacillus ferrooxidans	1–7	–	aerobní	železo, ocele	oxiduje Fe^{2+} na Fe^{3+}
	Gallionella	7–10	20–40	aerobní	železo, ocele, korozivzdorné ocele	oxiduje Fe^{2+} na Fe^{3+} , oxiduje Mn^{2+} na Mn^{3+}
	Siderocapsa	–	–	–	železo, ocele, uhlíkové ocele	oxiduje železo
	Leptothrix	6,5–9	10–35	aerobní	železo, ocele	oxiduje Fe^{2+} na Fe^{3+} , oxiduje Mn^{2+} na Mn^{3+}
	Sphaerotilus	7–10	20–40	aerobní	železo, ocele, korozivzdorné ocele	oxiduje Fe^{2+} na Fe^{3+} , oxiduje Mn^{2+} na Mn^{3+}
	Sphaerotilus natans	–	–	–	slitiny hliníku	–
	Pseudomonas	4–9	20–40	aerobní	železo, ocele, korozivzdorné ocele	některé druhy redukuji Fe^{3+} na Fe^{2+}
	Pseudomonas aeruginosa	4–8	20–40	aerobní	slitiny hliníku	–
Plísně	Cladosporium resinae	3–7	10–45	–	slitiny hliníku	produkuje organické kyseliny

Tab. II.4 Rozdělení druhů mikroorganismů a jejich působení na materiály ve vodném prostředí [5]

II. 6.2. Rozdělení mikroorganismů dle druhu

Bakterie redukující sulfáty (Sulfate reducing bacteria – SRB)

Jsou to anaerobní organismy, přičemž mohou přežívat i v aerobních podmínkách, dokud se pro ně nenaskytne příhodné podmínky. Tyto druhy redukují sulfáty na sulfidy, produkují sloučeniny jako sirovodík (H_2S) a sulfidy železa (Fe_2S) na povrchu kovů. Tím umožňují katodovou reakci i bez přítomnosti kyslíku a zrychlují tak korozi uhlíkových ocelí. Mohou působit za teplot 25 až 35 °C, avšak některé mohou působit i při teplotě 60 °C.

Bakterie oxidující síru a sulfáty (Sulfur/Sulfide Oxidizing Bacteria)

Tyto mikroorganismy působí v anaerobních podmínkách a oxidují sulfidy nebo síru na sulfáty. Některé druhy oxidují síru na kyselinu sírovou (H_2SO_4) vedoucí k vytvoření velmi kyselého ($\text{pH} < 1$) prostředí.

Bakterie oxidující železo a mangan (Iron/Manganese oxidizing Bacteria)

Tyto mikroorganismy byly nalezeny v místech bodové koroze. Některé druhy mohou akumulovat železo a sloučeniny manganu při oxidaci kovů. Jedná se zejména o slitiny železa, u kterých se pak vyskytuje vysoká koncentrace manganu v biofilmu.

Bakterie produkující organické kyseliny (Organic Acid producing bacteria)

Vyskytují se zejména v uzavřených podzemních systémech s vodou.

Plísňe produkující kyselinu (Acid Producing Fungi)

Některé plísňe produkují kyselinu, přičemž napadají železo a hliníkové slitiny. Mohou vytvářet i prostředí pro anaerobní bakterie.

II. 6.3. Účinky působení mikroorganismů na oceli

U korozivzdorných ocelí a ocelí obsahujících Ni byly pozorovány problémy zejména při bodové korozi. Velmi nebezpečné jsou mikroorganismy při působení na svary. Byl nalezen korozní důlek o průměru 5 mm, který se vyvinul v oblasti svaru u potrubí. Potrubí bylo přitom v provozu pouhé 4 měsíce. Bylo dále zjištěno, že korozivzdorné ocele obsahující víc jak 6 % Mo a slitiny Ni-Cr jsou již odolné proti mikrobiologické korozi [5].

II. 6.4. Mikroorganismy v soustavě bentonit – ÚOS

Studie [11] uvádí, že byly provedeny rozsáhlé pokusy s bakteriemi typu SRB. Z výsledků experimentů vyplývá, že bude mikrobiální aktivita v kompaktním bentonitu postupně klesat s časem. Způsobují to póry v bentonitu, které mají menší průměr než schránky mikrobu. Zároveň jsou tyto póry velice slabě propojeny, což snižuje možnost migrace bakterií. Při teplotách větších než 70 °C přežívaly jen sporulující bakterie a jejich počet výrazně klesal s časem. Při saturovaném bentonitu ($\rho > 1900 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) nejsou bakterie typu SRB schopny migrace od horniny ke kontejneru a při $\rho > 1500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ se již zastavuje jejich aktivita [19].

II. 6.5. Dílčí závěry a doporučení

Lze říci, že vliv mikroorganismů na korozi pláště ÚOS po dobu, kdy má být hermetický (tj. 1000 let), bude nevýznamný. Korozní úbytek jejich působením lze očekávat asi 1 mm za 10000 let, což je poměrně zanedbatelná hodnota.

Výsledky výzkumů ukázaly, že nejlepší způsob, jak předejít mikrobiologické korozi je co největší čistota všech systémů. Snižit působení bakterií na korozi lze provést v půdních podmínkách, např. pískovými výstelkami, drenážemi či použitím inhibitorů mikrobiálních procesů.

II. 7. Další činitele ovlivňující korozi kovů

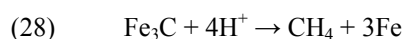
II. 7.1. Vodíková koroze

Vzhledem k tomu, že při radiolýze vody bude vznikat i atomární vodík, je třeba věnovat pozornost i tomuto tématu.

Atomární vodík je prvek velmi malých rozměrů, a proto se může pohybovat i v meziatomových prostorech kovové mřížky. Do mřížky kovu se dostává v atomárním stavu a difunduje přes ni. V místech nahromadění poruch, nečistot, případně na hranicích zrn je přibrzděn a hromadí se. Atomy vodíku se dostávají do těsné blízkosti a rekombinují na molekuly (obr. II.9).

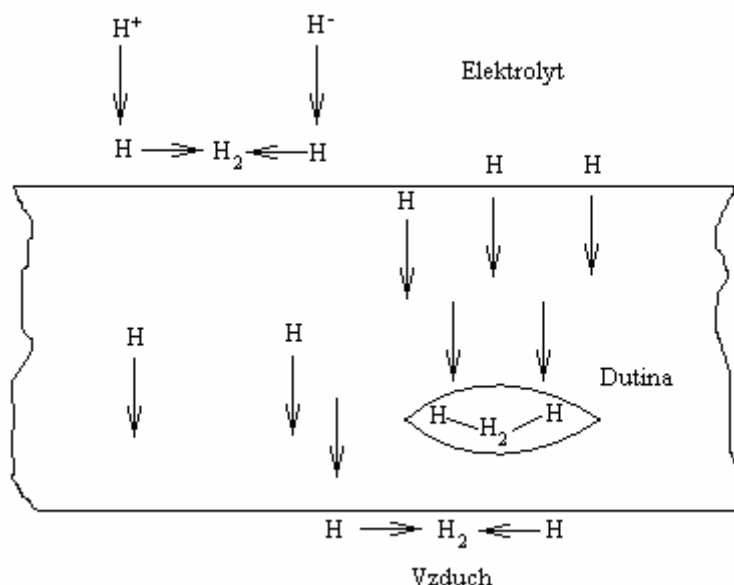
Nahromadění vodíku v kovech vyvolává v jejich struktuře napětí, které působí na pevnost vazeb v kovu. Způsobují zkřehnutí kovu a degradaci jeho mechanických vlastností. Přeměnou atomárního vodíku na molekulární vzniká tlak asi 10^4 MPa a v místech s vysokou heterogenitou (např. svary) až 10^6 MPa. Takový tlak již umožňuje samovolné praskání. Atomární vodík lze odstranit z kovu žháním.

Vodík může reagovat i s karbidy v kovu za vzniku metanu CH_4 . Např. v oceli může do reakce vstoupit Fe_3C :



Molekuly metanu jsou mnohem větší jak vodíkové, jejich migrace kovem je omezená a hromadí se většinou na hranicích zrn. V kovu to vyvolává vznik trhlin, které vedou ke snížení pevnosti i tvárnosti kovu.

Jedním z opatření, jak snížit nebezpečí vodíkového poškození, je snížit množství sulfidů v ocelích pod 0,005 hm. %. Tím se sníží počet korozních center a sníží se produkce vodíku.



Obr. II.9 Schéma difúze a hromadění vodíku v kovu

II. 7.2. Pasivace

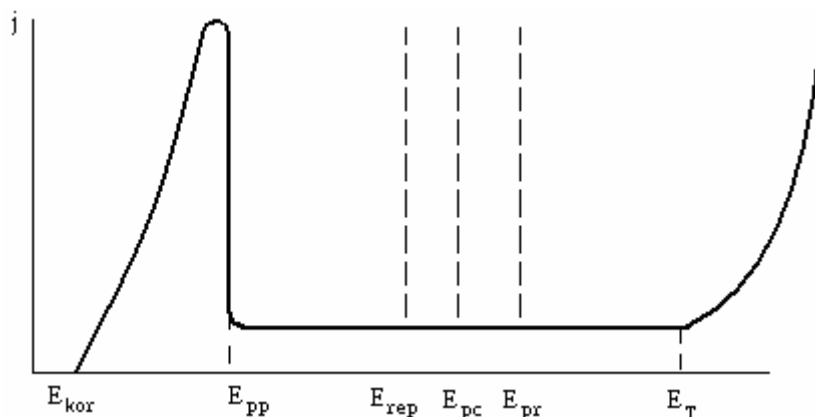
V silně oxidačním elektrolytu nebo při velké anodové proudové hustotě se může anoda (tedy povrch železa) pasivovat. Vytvoří se na ní souvislá nepórová pasivní vrstva (nejčastěji Fe_3O_4), která zabraňuje přecházení kovových iontů do roztoku. Rychlost koroze se pak blíží k nule.

II. 7.3. Bodová koroze

Tato forma koroze patří mezi lokální formy, tzn., že je napadena jen velmi malá plocha povrchu. Koroze však intenzivně postupuje do hloubky materiálu a její rychlost je těžko předvídatelná. Vyskytuje se u pasivovatelných materiálů (např. u Fe) a k bodovému napadení dochází v místě lokálního porušení pasivní vrstvy. Elektrolyt obsahující korozně působící ionty začíná intenzivně reagovat s kovem na malé lokalitě. Napadené místo se stává anodou a okolní povrch kovu katodou, která je plošně podstatně větší.

Její průběh si např. lze představit jako důsledek substituce kyslíku v pasivní vrstvě korozně působícími ionty (chlór, hydroperoxylový radikál), při které dochází k aktivaci (korozi) povrchu při potenciálech nižších než v nepřítomnosti těchto agresivních iontů [6]. Potenciál E_{pr} (obr. II.10), při kterém dochází k průrazu pasivní

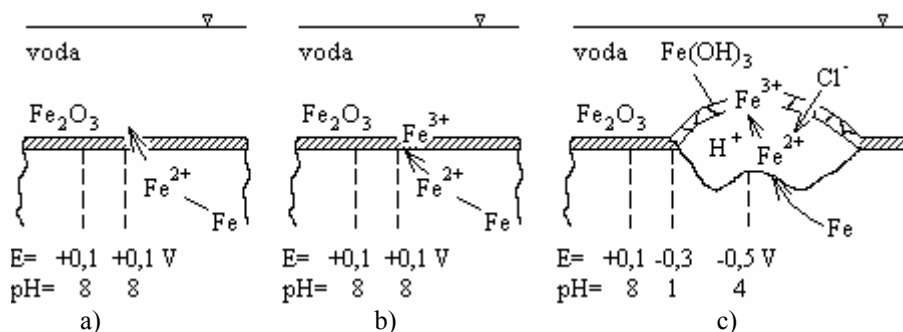
vrstvy, je důležitým kritériem pro posuzování odolnosti kovových materiálů proti bodové korozi. Při jeho hodnotě roste proudová hustota a dochází k rozpouštění kovu. Repasivační potenciál E_{rep} představuje bezpečnou hranici vzniku bodové koroze v daném prostředí, pod kterou je pravděpodobnost jejího vzniku zanedbatelná.



Obr. II.10 Charakteristické potenciály na polarizační křivce pro hodnocení náchylnosti kovových materiálů k bodové korozi

- E_{kor} - korozní potenciál [V]
- E_{pp} - pasivační potenciál [V]
- E_{rep} - repasivační potenciál [V]
- E_{pc} - minimální galvanostatický potenciál [V]
- E_{pr} - potenciál průrazu [V]
- E_T - transpassivační potenciál [V]
- j - proudová hustota [$A \cdot m^{-2}$]

Bodová koroze nukleuje v místech, kde není povrchový film spojitý, popř. v místech vad materiálů vyúsťujících na povrch, nekovových vměstků nebo jiných nehomogenit povrchu [7]. Při bodové korozi dochází ke značným změnám potenciálu i pH (obr. II.11).



Obr. II.11 Schéma potenciálových změn v průběhu bodové koroze
a) inkubační doba vzniku jamky
b) počáteční stadium vzniku jamky
c) stadium růstu korozních jamek

Po dosažení potenciálu repasivace E_{rep} už nedochází ke vzniku nových poruch ani k jejich dalšímu růstu.

II. 7.4. Galvanická koroze

Tato forma koroze se objevuje při vodivém spojení dvou kovových materiálů s výrazně rozdílným potenciálem [4]. Důležitým předpokladem je, aby se mezi kovovými materiály nacházelo vodivé prostředí. Jestliže je tento předpoklad splněn, pak vzniká galvanický článek. Méně ušlechtilý kov se stává anodou a rozpouští se, zatímco ušlechtilejší kov se stává katodou a je stabilní.

III. Výpočtové modely životnosti ÚOS z hlediska koroze

III. 1. Koncentrace korozně působících produktů radiolýzy

III. 1.1. Charakteristika podmínek radiolýzy

Gamma záření se výrazným způsobem podílí na radiolýze vody. Je tedy jedním z hlavních činitelů koroze v průběhu uložení ÚOS.

Koncentrace produktů radiolýzy ve vodě v závislosti na uvolněné energii gamma záření představuje funkci závislou na řadě proměnných. Tato funkce je závislá na uvolněné energii ve formě gamma záření (tab. III.1), přesném geometrickém rozložení jednotlivých komponent ÚOS a bentonitu, dále stupni porozity bentonitu a stupni jeho resaturace jakož i absorpci záření v jednotlivých částech komponent celého systému ÚOS, bentonitu a okolní horniny.

Řešení radiolýzy vody představuje velice složitou funkci a přesahuje rámec této diplomové práce. Autorem budou proto vypočteny mezní podmínky, tj. budou určeny mezní korozní úbytky pláště ÚOS. Na základě těchto úbytků pak budou určeny mezní charakteristiky vnějšího prostředí, které jsou ovlivněny radiolýzou vody.

Je předpokládáno, že v reálných podmínkách je k radiolýze vody využita jen malá část záření gamma. V úvahu je třeba vzít fakt, že značná část bude absorbována již v plášti ÚOS (odhadem nejméně 70%). ÚOS tak do značné míry poskytuje „stínění“ před zářením pro bentonit a horninový masiv, v nichž bude za přítomnosti vody docházet k její radiolýze. Zbytek gamma záření je absorbován v bentonitu a hornině.

III. 2. Vývin tepla a teploty v ÚOS a na jeho povrchu

III. 2.1. Vývin tepla v ÚOS

Velice zásadní vliv na průběh koroze bude mít vývin tepla při probíhající rozpadu vyhořelého paliva v ÚOS. Díky výpomoci [14] byl proveden výpočet vývinu tepla pro vyhořelé palivo VVER-440. Tento výpočet je proveden pro palivo Gd-2 do vyhoření $65 \text{ MWd} \cdot \text{kg}^{-1}$ na jmenovitém výkonu.

Je zde uveden tepelný výkon ÚOS (tab. III.1 a obr. III.1) v závislosti na čase (60 – 1060 roků). Ten vlastně představuje tepelný výkon vyhořelého paliva v 7 palivových kazetách, které jsou umístěny v ÚOS (kapitola I. 1.2.).

III. 2.2. Uvolněná energie ve formě gamma záření

Při radioaktivním rozpadu, který probíhá ve vyhořelém palivu, dochází i k uvolňování energie ve formě gamma záření. Výpočet byl proveden pomocí stejného programu a pro stejné palivo jako pro vývin tepla. Je uvedena uvolněná energie ve formě gamma záření pro celý ÚOS (tedy pro 7 palivových kazet – tab. III.1, 3. sloupec a obr. III.2).

III. 2.3. Celkový tepelný výkon a průběh teploty na povrchu ÚOS

Dá se předpokládat, že celkový tepelný výkon ÚOS je dán vývinem tepla ve vyhořelém palivu v ÚOS a v důsledku absorpce gamma záření v plášti ÚOS, bentonitu a okolní hornině.

Teplota na povrchu ÚOS bude přímo úměrná celkovému tepelnému výkonu. Respektují se přitom tyto zásady:

- a) Celkový tepelný výkon (tab. III.1 a obr. III.3) je dán součtem vývinu tepla v ÚOS a 90% uvolněné energie ve formě gamma záření (tedy vývinu tepla vzniklého absorpcí 90% gamma záření v ÚOS a jeho těsné blízkosti). Jedná se o předběžný odhad autora.
- b) Teplota je úměrná celkovému tepelnému výkonu. Je to dáno tím, že při přestupech tepla konvekci či vedením se v rovnicích všude teplota vyskytuje v čitateli v první mocnině.

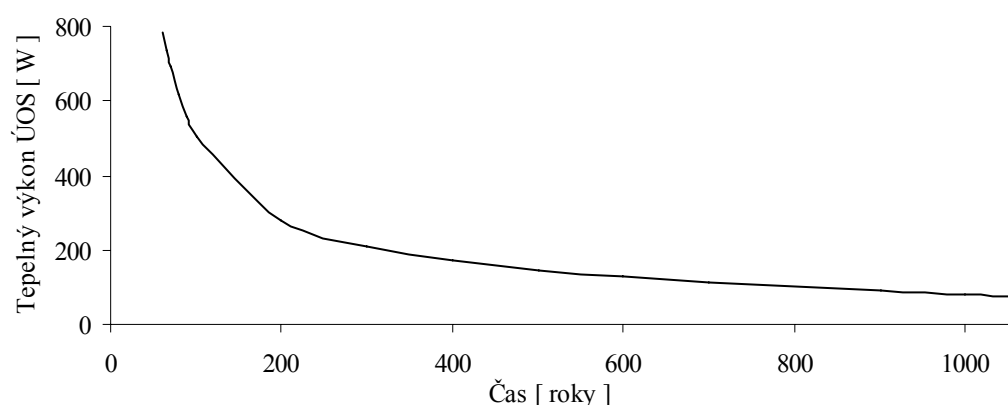
Řešení problematiky průběhu teploty na povrchu ÚOS v úložišti představuje velice složitý problém řešitelný pomocí složité soustavy diferenciálních rovnic. Vymezený rozsah diplomové práce neumožňuje řešení všech těchto problémů. Proto je průběh teploty navržen a dále uvažován ve třech různých variantách (tab. III.1 a obr III.4).

První případ je navržen pro počáteční teplotu $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (t_1). Je to velice konzervativní hodnota, které pravděpodobně nebude v úložišti dosaženo. Vzhledem k tomu, že výpočet je veden tak, aby obsahoval nejhorší možné varianty, bude uvažována tato počáteční teplota při všech výpočtech. Další průběhy jsou navrženy pro počáteční teploty $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (t_2) a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (t_3). Tyto průběhy teplot jsou uvedeny pro názornost a v modelu se s nimi dále nepočítá.

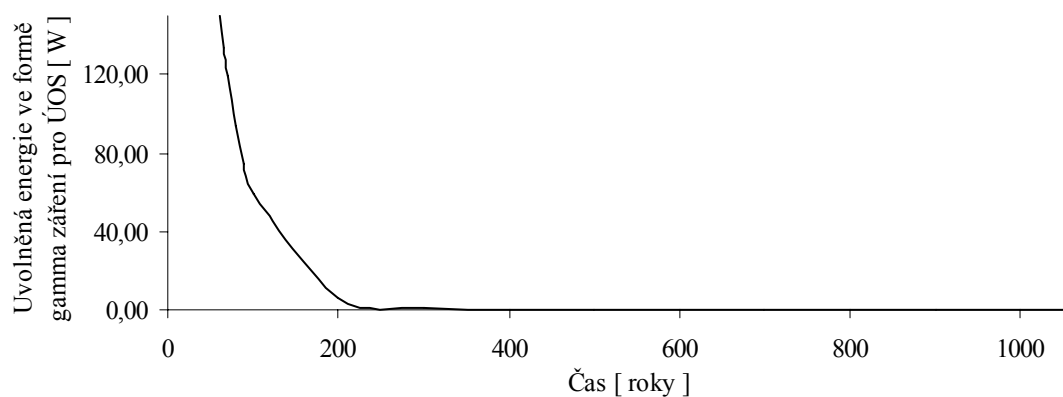
Průběh teploty na povrchu ÚOS bude také velmi záviset na stupni resaturace bentonitu. Když je bentonit suchý (nesaturovaný), má menší součinitel tepelné vodivosti jak bentonit resaturovaný (kapitola I. 1.3.). Dá se tedy očekávat, že během resaturace a po ní se součinitel tepelné vodivosti bentonitu zvětší a teplota na povrchu ÚOS poklesne. Jedná se ale opět o velice složitý problém. Proto pro sestavování modelu bude přijato zjednodušení, a to - bude užit průběh s počáteční teplotou $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (t_1).

Čas [roky]	Tepelný výkon ÚOS (7 kazet) [W]	Uvolněná energie ve formě gamma záření pro ÚOS (zar _r) [W]	90% z uvolněné energie ve formě gamma záření pro ÚOS [W]	Celkový tepelný výkon ÚOS [W]	Teplota na povrchu ÚOS, t ₁ [°C]	Teplota na povrchu ÚOS, t ₂ [°C]	Teplota na povrchu ÚOS, t ₃ [°C]
60	784,70	150,49	135,44	920,14	120	100	80
65	737,10	133,78	120,41	857,51	112	93	75
70	693,63	119,09	107,18	800,81	104	87	70
80	618,80	94,36	84,92	703,72	92	76	61
90	556,92	74,82	67,34	624,26	81	68	54
100	505,68	59,37	53,43	559,11	73	61	49
200	277,20	6,05	5,45	282,65	37	31	25
300	207,76	0,81	0,73	208,49	27	23	18
400	170,52	0,29	0,26	170,78	22	19	15
500	145,46	0,24	0,21	145,67	19	16	13
600	126,77	0,23	0,21	126,98	17	14	11
700	112,07	0,23	0,20	112,27	15	12	10
800	100,03	0,23	0,20	100,23	13	11	9
900	89,95	0,22	0,20	90,15	12	10	8
1000	81,48	0,22	0,20	81,68	11	9	7
1060	76,47	0,22	0,2	76,67	10	8	6

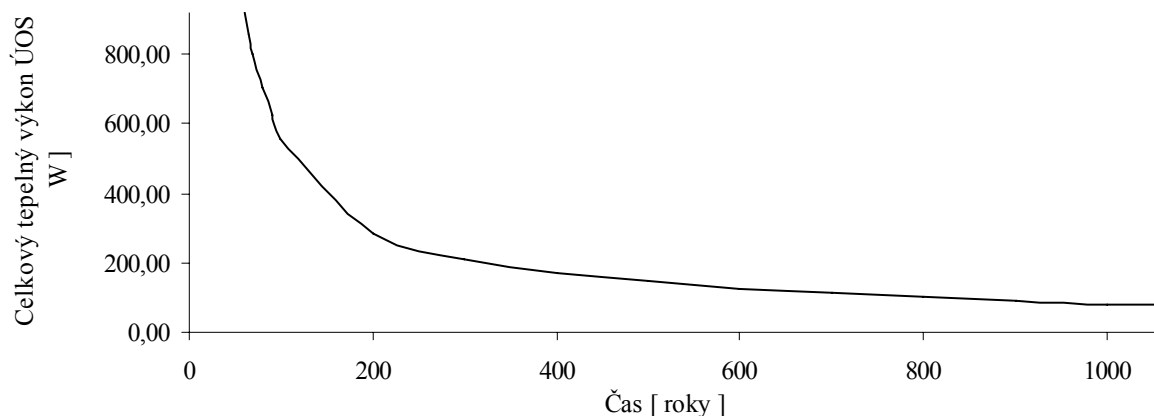
Tab. III.1 Tepelný výkon svazku 7 palivových kazet VVER-440 v ÚOS [14], uvolněné energie ve formě gamma záření pro ÚOS, celkový tepelný výkon ÚOS a teplota na povrchu ÚOS pro tři různé případy v závislosti na čase (t₁ – případ, kdy je zvolena počáteční teplota 120 °C, t₂ – případ, kdy je zvolena počáteční teplota 100 °C, t₃ – případ, kdy je zvolena počáteční teplota 80 °C)



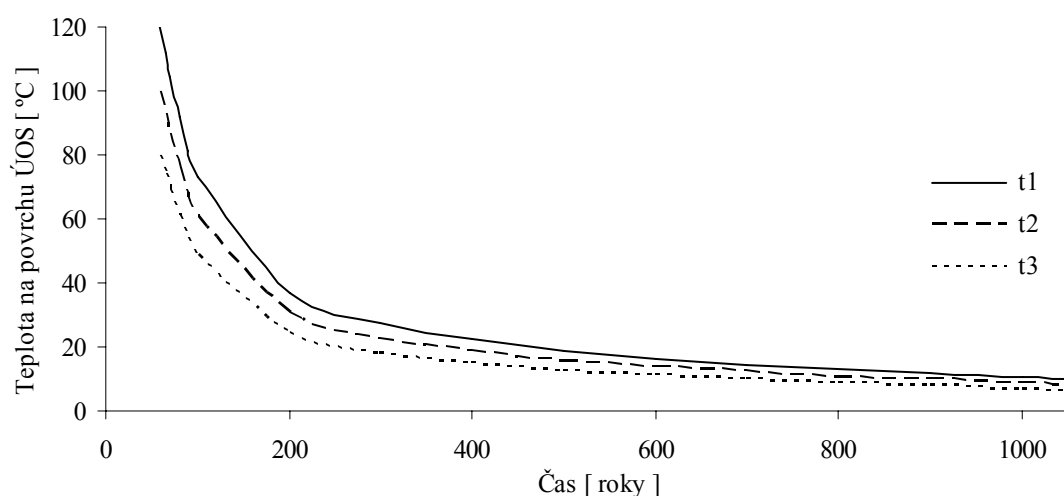
Obr. III.1 Závislost tepelného výkonu ÚOS na čase (2. sloupec v tab. III.1) [14]



Obr. III.2 Uvolněná energie ve formě gamma záření pro ÚOS v závislosti na čase (3. sloupec v tab. III.1) [14]



Obr. III.3 Závislost celkového tepelného výkonu na čase (5. sloupec v tab. III.1)



Obr. III.4 Závislost teploty na povrchu ÚOS na čase pro tři různé případy teplot (6., 7. a 8. sloupec v tab. III.1)

III. 2.4. Dílčí závěry

Jak je vidět z výše uvedených grafů (zejména obr. III.2), nejkritičtější období představuje doba asi 180 let od uložení ÚOS s vyhořelým palivem v úložišti. V tomto období bude koroze pláště ÚOS pravděpodobně nejvyšší.

Omezit korozi pláště ÚOS je možné pomocí doporučení uvedených v kapitole II. 5.6. Zcela zamezit korozi lze jedině izolací pláště ÚOS, tato varianta je podrobně rozebrána v kapitole III. 5.7.

III. 3. Sestavení zjednodušeného modelu

III. 3.1. Obecné zásady při sestavování modelu

- a) Z důvodů rozsahu této diplomové práce se autor zaměřil na působení koroze. Ta bude mít největší vliv na životnost ÚOS.
- b) Je třeba rovněž podotknout, že charakteristiky vnějšího okolí nebyly specifikovány. Autor je proto navrhl s ohledem na dosud provedená měření tak, aby se co nejvíce blížily skutečným podmínkám v úložišti v granitickém masivu.
- c) Pro diplomovou práci nebylo zadáno a tím i analyzováno působení vnější zátěže. Jedná se o hydrostatický tlak, působení okolní horniny, geologické změny, atd. V kapitole I. 1.3. jsou tyto vlivy jen obecně popsány. Vzhledem k tomu, že tlak na ÚOS v úložišti by neměl překročit 22 MPa, je zvolena minimální tloušťka stěny pláště ÚOS 18,6 mm. Ta ještě zaručí, že ÚOS odolá výše uvedenému tlaku. Víc se těmito vlivy práce nezabývá.

III. 3.2. Předpoklady sestavení modelu životnosti ÚOS z hlediska koroze

- 1) Hranice životnosti ÚOS není ukončena jeho úplným prokorodováním. Končí v okamžiku, kdy koroze postoupí tak, že tloušťka stěny pláště ÚOS klesne z původních 54,5 mm na 18,6 mm.
- 2) Jsou uvažovány pokud možno co nejhorší eventuality – tedy velice konzervativní přístup. Ve výpočtech jsou brány v úvahu největší možné korozní rychlosti pro dané případy koroze.
- 3) Budou se postupně počítat jednotlivé korozní úbytky pro dané fáze – atmosférickou, aerobní, anaerobní.
- 4) Modelové výpočty jsou prováděny pouze pro typ paliva uvedeném v kapitole III. 2.1. [14].
- 5) Prostředí kolem ÚOS nebylo předem přesně definováno. Proto autor zvolil pro výpočtový model prostředí, které se maximálně blíží skutečným podmínkám v úložišti. Jeho charakteristiky jsou uvedeny v kapitole II. 4.3.
- 6) Při sestavování modelu nebude brán v úvahu kovový nástřik NiCr, tato problematika bude řešena na závěr.
- 7) Velice významnou úlohu bude sehrávat doba resaturace bentonitu. Resaturace proběhne velice brzy v aerobní fázi – tento případ představuje variantu s velmi vysokou počáteční rychlostí koroze.

III. 3.3. Zjednodušení přijatá v modelu a co se zanedbává vůči teoretické kapitole

- 1) Probíhající korozní procesy nejsou ovlivňovány difúzí. Vytvořit model difúze iontů železa v roztoku v systému, tvořeném ÚOS a okolním prostředím, je velice náročné a překračuje rozsah této diplomové práce. Zároveň je tento přístup konzervativní, protože difúze vždy určité procesy zpomaluje.
- 2) Model koroze se soustřeďuje pouze na reakci (1) a (4). Děje se tak z toho důvodu, že reakce (1) způsobuje především rozpouštění ocelového pláště ÚOS. Další reakce vznikají většinou až s oxidovanými ionty Fe^{2+} , tudíž nemají na kinetiku koroze rozhodující význam (mimo vytváření pasivní vrstvy).
- 3) Vzhledem k nepředvídatelné rychlosti bodové koroze autor přebíral korozní úbytek (o velikosti 1 cm) během aerobní fáze ze studie [11].
- 4) Radiačně zesílená koroze je ovlivňována teplotou v celém rozsahu teplot, kterému je vystaven ÚOS v průběhu své životnosti. Tento předpoklad autora je také konzervativní, protože radiačně zesílená koroze začíná být patrná až od teploty 50 °C (obr. II.5 a obr. II.7)

III. 3.4. Postup sestavování modelu koroze pláště ÚOS

Výsledný schematický model koroze bude vypadat následovně (jedná se o aditivní přístup):

$$(29) \quad H = H_{\min} + H_{\text{atm}} + H_{\text{aer}} + H_{\text{ana}}$$

H - celková tloušťka stěny pláště ÚOS po vyrobení [m]

$H_{\min}$ - minimální nutná tloušťka stěny pláště ÚOS, je dimenzována tak, aby vydržela okolní tlak horniny [m]

H_{atm} - celkový korozní úbytek pláště ÚOS (hloubka prokorodování) během koroze na vzduchu [m]

H_{aer} - celkový korozní úbytek pláště ÚOS během koroze v aerobní fázi [m]

H_{ana} - celkový mezní korozní úbytek pláště ÚOS během koroze v anaerobní fázi [m]

Rovnice (29) vlastně vyjadřuje, že původní celková tloušťka stěny pláště ÚOS (54,5 mm) vlivem korozních úbytků nesmí klesnout pod minimální nutnou tloušťku stěny pláště ÚOS (18,6 mm).

Příčemž dále platí:

$$(30) \quad H = 0,0545 \text{ m}$$

$$(31) \quad H_{\min} = 0,0186 \text{ m}$$

III. 3.5. Kinetické rovnice koroze

Na základě znalostí Faradayových zákonů je sestaven zjednodušený model. Pak plyne pro rychlost reakce:

$$(32) \quad \frac{m}{\tau} = \frac{M_{\text{Fe}} \cdot I}{z \cdot F}$$

$\frac{m}{\tau}$ - rychlost reakce (množství zkorodované látky) [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$]

I - proud [A]

M_{Fe} - molární atomová hmotnost železa ($0,055847 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

z - počet nábojů vyměněných během reakce (pro tento případ 2) [-]

F - Faradayova konstanta ($96\,494 \text{ C}$)

Dalším rozvinutím funkce se dospěje k výrazu:

$$(33) \quad m = V \cdot \rho = S \cdot h \cdot \rho$$

V - objem materiálu [m^3]

h - úbytek materiálu (hloubka průniku koroze) [m]

ρ - hustota materiálu (pro Fe je to $7800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

Po dosazení rovnice (33) do (32) platí:

$$(34) \quad \frac{S \cdot h \cdot \rho}{\tau} = \frac{M_{\text{Fe}} \cdot I}{z \cdot F}$$

Vyjádřením h se dospěje k výrazu:

$$(35) \quad h = \frac{M_{\text{Fe}} \cdot I \cdot \tau}{S \cdot \rho \cdot z \cdot F}$$

Platí zároveň, že:

$$(36) \quad j_{\text{kor}} = \frac{I}{S}$$

j_{kor} - korozní proudová hustota [A/m²]

Po dosazení rovnice (36) do (35), dosazení číselných hodnot pro M_{Fe} , z , F a dosazením času 1 rok ($=31536000 \text{ s}$) pro τ se dospěje k rovnici:

$$(37) \quad h_{\tau} = 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot j_{\text{kor}}$$

h_{τ} - úbytek materiálu (korozní rychlost) za 1 rok při dané korozní proudové hustotě [$\text{m} \cdot \text{rok}^{-1}$]

Korozní proudová hustota se musí rovnat anodické proudové hustotě (oxidace kovu – rovnice (1)), tak i katodické proudové hustotě (redukce vodíku – depolarizace – rovnice (4)).

Tedy lze psát, že:

$$(38) \quad j_{\text{kor}} = j_{\text{a}} = -j_{\text{k}}$$

III. 3.6. Celkový korozní úbytek

Lze psát, že pro celkový korozní úbytek platí za určité období:

$$(39) \quad H_{\text{c}} = h_{\tau} \cdot \tau$$

τ - čas působení koroze [rok]

III. 4. Kinetika koroze na vzduchu a v aerobní fázi

III. 4.1. Korozní úbytek během koroze na vzduchu

Jak již bylo napsáno v kapitole II. 2.2., lze očekávat korozní rychlost na vzduchu v řádu asi $12,5 \mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$ pro uhlíkatou ocel. Kinetika atmosférické koroze představuje diskontinuální a velice komplikovaný proces, který ještě elektrochemie nedokázala zcela přesně popsat.

Lze tedy konstatovat, že celkový korozní úbytek v této fázi bude dán vztahem:

$$(40) \quad H_{\text{atm}} = h_{\text{atm}} \cdot \tau_{\text{atm}} [\text{m}]$$

h_{atm} - úbytek materiálu za 1 rok při korozi na vzduchu [$\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$]

τ_{atm} - čas koroze na vzduchu [rok]

Je zhruba předpokládáno, že ÚOS bude skladován asi 5 let od doby jeho výroby (měla by to být dostatečně dlouhá doba, která asi nebude překročena). Pak bude platit:

$$(41) \quad h_{\text{atm}} = 12,5 \mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1} = 12,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{rok}^{-1}$$

$$(42) \quad \tau_{\text{atm}} = 5 \text{ roků}$$

Výsledný celkový korozní úbytek během tohoto období tedy bude:

$$(43) \quad H_{\text{atm}} = 12,5 \cdot 10^{-6} \cdot 5 = 6,25 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

III. 4.2. Korozní úbytek během aerobní fáze

V tomto případě bude uvažována nejhorší varianta, tj. bentonit se již resaturuje v této době. Zároveň dojde k pasivaci s následnou velice agresivní bodovou korozi za přítomnosti produktů radiolýzy vody (kapitola II. 5). Pro tento nejhorší případ lze odhadnout celkový korozní úbytek 1 cm [11]. Tento celkový korozní úbytek pro aerobní fázi představuje velice konzervativní hodnotu. Je velmi pravděpodobné, že nebude překonán ani v podmínkách českého úložiště. Proto s ním bude počítáno i v modelu pro české úložiště a lze psát:

$$(44) \quad H_{\text{aer}} = 0,01 \text{ m}$$

Přičemž dále platí:

$$(45) \quad H_{\text{aer}} = h_{\text{aer}} \cdot \tau_{\text{aer}} [\text{m}]$$

$$(46) \quad \tau_{\text{aer}} = 20 \text{ roků}$$

τ_{aer} - předpokládaná doba koroze v aerobní fázi [rok]

III. 4.3. Zhodnocení účinků těchto fází a jejich omezení

Nejlepším řešením by bylo obalení ÚOS vodonepropustnou izolací (toto řešení s ohledem na další fáze koroze je rozpracováno v kapitole III. 5.7, kde jsou uvedena i další opatření zpomalující rychlost koroze).

III. 5. Kinetika koroze v anaerobní fázi

III. 5.1. Celkový mezní korozní úbytek během anaerobní fáze

Vzhledem k tomu, že korozní rychlost není možno předem přesně určit, bude užito k dosažení žádaného výsledku obráceného postupu. Nejprve se určí mezní korozní úbytek během anaerobní fáze. Vyjde-li se z rovnice (29), pak lze psát:

$$(47) \quad H_{\text{ana}} = H - H_{\text{min}} - H_{\text{atm}} - H_{\text{aer}}$$

$$(48) \quad H_{\text{ana}} = 0,0545 - 0,0186 - 0,0000625 - 0,01 = 0,025837 \text{ m} = 25,837 \text{ mm}$$

Doba do skončení životnosti, po kterou bude ÚOS vystaven působení koroze během anaerobní fáze, bude:

$$(49) \quad \tau_{\text{ana}} = \tau_z - \tau_{\text{aer}}$$

τ_z - minimálně požadovaná doba životnosti ÚOS (1000 roků)

$$(50) \quad \tau_{\text{ana}} = 1000 - 20 = 980 \text{ roků}$$

III. 5.2. Rozvinutí rovnic kinetiky a Evansův polarizační diagram

Pro tuto fázi bude charakteristické, že jako depolarizátor bude působit vodík. Předpokládá se, že tento proces nebude příliš ovlivněn difúzí, protože vodík má velice vysokou limitní proudovou hustotu a nebude jej příliš mnoho.

Rozvinutím rovnice (38) platí pro anodovou a katodovou proudovou hustotu vztah (Butler-Volmer):

$$(51) \quad j_{\text{kor}} = j_{0,\text{Fe}} \cdot \exp\left[\frac{\alpha_{\text{Fe}} \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E_{\text{kor}} - E_{r,\text{Fe}})\right] = j_{0,\text{H}} \cdot \exp\left[-\frac{(1 - \alpha_{\text{H}}) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E_{\text{kor}} - E_{r,\text{H}})\right]$$

$j_{0,\text{Fe}}$ - anodická proudová hustota při rovnovážném potenciálu železa $E_{r,\text{Fe}}$ [$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$]

$j_{0,\text{H}}$ - katodická proudová hustota při rovnovážném potenciálu vodíku $E_{r,\text{H}}$ [$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$]

α_{Fe} - koeficient přenosu náboje pro železo (z experimentů vyplývá, že nabývá hodnot $0,3 \div 0,5$) [-]

α_{H} - koeficient přenosu náboje pro vodík [-]

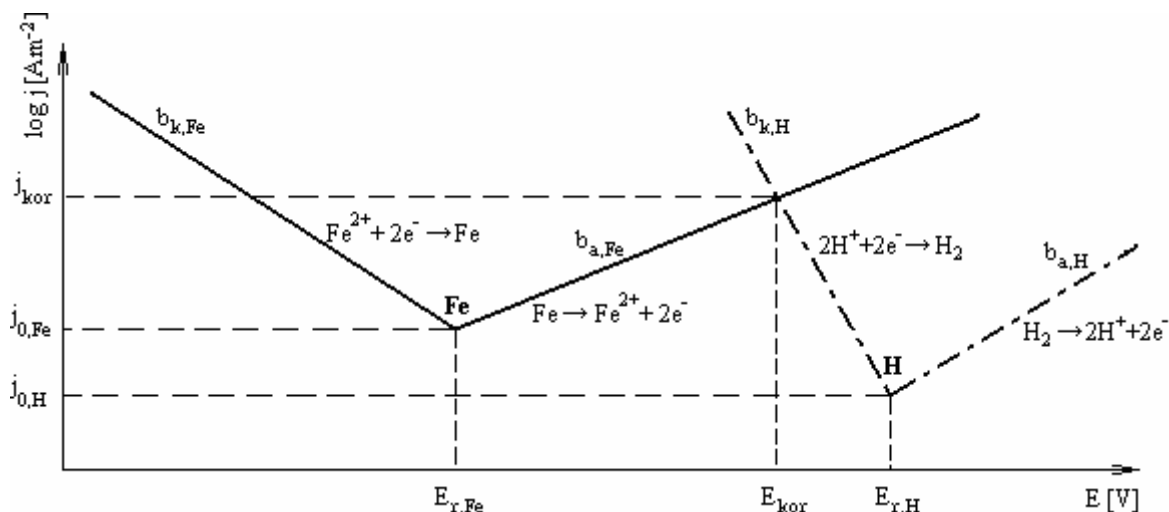
R - univerzální plynová konstanta ($= 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

E_{kor} - korozní potenciál [V]

$E_{r,\text{Fe}}$ - rovnovážný potenciál železa [V]

$E_{r,\text{H}}$ - potenciál vodíkové elektrody [V]

Výraz $E_{\text{kor}} - E_{r,\text{Fe}}$ (resp. $E_{\text{kor}} - E_{r,\text{H}}$) představuje přepětí η [V].



Obr. III.5 Evansův polarizační diagram pro železo korodující s vodíkovou depolarizací

$b_{k,\text{Fe}}$ - Tafelova směrnice přímky pro katodický děj železa (slučování na kovovou formu železa Fe)

$b_{a,\text{Fe}}$ - Tafelova směrnice přímky pro anodický děj železa (rozpouštění – koroze železa)

$b_{k,\text{H}}$ - Tafelova směrnice přímky pro katodický děj vodíku (slučování na molekulární formu)

$b_{a,\text{H}}$ - Tafelova směrnice přímky pro anodický děj vodíku (rozklad na atomární formu)

Evansův polarizační diagram ve skutečnosti představuje velice dynamický systém. Dá se říci, že jednotlivé úsečky charakterizující redukci a oxidaci vodíku, tedy vlastně tvořící ono čerchované „V“, se můžou

posouvat nahoru či dolů po svislé čerchované čáře procházející $E_{r,H}$. Zároveň se může měnit jejich sklon – tedy směrnice $b_{k,H}$, $b_{a,H}$. Zásadní vliv na tento systém bude mít radiolýza vody a redoxní podmínky v úložišti.

Lze předpokládat, že hodnoty Tafelových směrnic pro železo $b_{k,Fe}$, $b_{a,Fe}$ se nebudou příliš měnit. Předběžně lze říci, že $E_{r,Fe}$, $E_{r,H}$ a $j_{0,Fe}$ se budou měnit minimálně, zato E_{kor} , j_{kor} , $j_{0,H}$ a T se budou měnit výrazně (v některých případech až ve velikosti řádů).

Stěžejním úkolem této práce bude tedy určit, které proměnné ovlivňuje radiolýza vody a koroze spontánním rozpouštěním. Následující kapitoly budou řešit jednotlivé části rovnic.

III. 5.3. Polarizační odpor

Další možností řešení rovnic kinetiky umožňuje polarizační odpor R_p , který byl naměřen pro danou ocel. Pak pro korozní proudovou hustotu platí vztah:

$$(52) \quad j_{kor} = \frac{1}{R_p} \cdot \frac{b_{k,H} \cdot b_{a,Fe}}{2,303 \cdot (b_{k,H} + b_{a,Fe})}$$

Dále platí:

$$(53) \quad b_{k,H} = 2,303 \cdot \frac{R \cdot T}{\alpha_H \cdot z \cdot F}$$

$$(54) \quad b_{a,Fe} = 2,303 \cdot \frac{R \cdot T}{(1 - \alpha_{Fe}) \cdot z \cdot F}$$

R - molární plynová konstanta ($= 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

III. 5.4. Korozní úbytek vlivem spontánního rozpouštění s vlivem teploty

Jak již bylo napsáno v kapitole II. 4, je možné očekávat korozní úbytek asi $1 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{rok}^{-1}$. Jedná se o korozi vlivem spontánního rozpouštění železa ve vodném roztoku vlivem disociace vody a za účasti jiných iontů v něm obsažených. Rychlost koroze během této fáze se bude více měnit jen s vlivem teploty. Koncentrace depolarizátorů (jako např. Cl^-) ve vodě bude konstantní (je dána propouštěním granitické vody přes bentonit).

Autor předpokládá, že korozní úbytky vlivem spontánního rozpouštění i radiačně zesílené koroze se sčítají. Nyní bude proveden výpočet, jaké korozní úbytky by způsobilo pouze toto spontánní rozpouštění s vlivem teploty.

Při tomto řešení se využije rovnice s polarizačním odporem (52). Při pohledu na rovnice (53) a (54) je zřejmé, že závisí pouze na dvou proměnných, a to teplotě T a koeficientu přenosu náboje α . Je velká pravděpodobnost, že během trvání tohoto typu koroze se nebude velikost koeficientu přenosu náboje α příliš měnit. Pro železo se jeví jako nejpravděpodobnější hodnota 0,4 (vysvětlení v odstavci níže). Pro vodík bude zvolena hodnota 0,3 (je to konzervativní hodnota – vyjadřuje podmínky velice agresivního prostředí).

Při prostudování kapitol II. 1. a II. 4, je jasné, že korozní rychlost je značně ovlivněna vrstvou oxidu, která se vytvoří na povrchu oceli. V tomto případě se jedná o magnetit Fe_3O_4 či hydroxid železa $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Magnetit je méně rozpustný než hydroxid železa, korozní rychlost bude nižší než v případě hydroxidu železa. Projeví se to zejména ve směrnici $b_{a,Fe}$, která bude méně „strmá“ v Evansově polarizačním diagramu. Jedná se o tzv. anodické řízení.

Avšak jak je patrné z kapitoly II. 1., magnetit a hydroxid železa se vyskytují při všech teplotách. Vzhledem k tomu, že k řešení celé této tematiky se přistupuje velice konzervativně, je zvolena hodnota $\alpha_{Fe} = 0,4$ (ta ovlivní směrnici $b_{a,Fe}$ – rovnice (54) a (56)). Tato hodnota by měla reflektovat skutečnost, že vrstva oxidu nebude dostatečně nepropustná a umožní se další rozpouštění železa. Při takto zvolené hodnotě nelze hovořit o pasivaci povrchu ocele.

Jedinou proměnnou pak zůstává teplota T_r (je to teplota pro jednotlivé roky - je tedy závislá na čase, proto index τ). Průběh teploty je znám (tab. III.1, 6. sloupec pro počáteční teplotu $120 \text{ } ^\circ\text{C}$). Po dosazení jednotlivých číselných hodnot do rovnic (53) a (54) se získá:

$$(55) \quad b_{k,H} = 2,303 \cdot \frac{8,314 \cdot T_r}{0,3 \cdot 2 \cdot 96494}$$

$$(56) \quad b_{a,Fe} = 2,303 \cdot \frac{8,314 \cdot T_r}{(1 - 0,4) \cdot 2 \cdot 96494}$$

$$(57) \quad b_{k,H} = 3,3071 \cdot 10^{-4} \cdot T_r$$

$$(58) \quad b_{a,Fe} = 1,6536 \cdot 10^{-4} \cdot T_r$$

Pro korozní proudovou hustotu vlivem spontánního rozpouštění v anaerobní fázi pro jednotlivé roky platí:

$$(59) \quad j_{\text{kor,ana-sr},\tau} = \frac{1}{R_p} \cdot \frac{b_{k,H} \cdot b_{a,Fe}}{2,303 \cdot (b_{k,H} + b_{a,Fe})}$$

Po dosazení z rovnic (57) a (58):

$$(60) \quad j_{\text{kor,ana-sr},\tau} = \frac{1}{R_p} \cdot \frac{3,3071 \cdot 10^{-4} \cdot T_\tau \cdot 1,6536 \cdot 10^{-4} \cdot T_\tau}{2,303 \cdot (3,3071 \cdot 10^{-4} \cdot T_\tau + 1,6536 \cdot 10^{-4} \cdot T_\tau)}$$

$$(61) \quad j_{\text{kor,ana-sr},\tau} = \frac{1}{R_p} \cdot \frac{5,4686 \cdot 10^{-8} \cdot T_\tau^2}{2,303 \cdot 4,9607 \cdot 10^{-4} \cdot T_\tau}$$

$$(62) \quad j_{\text{kor,ana-sr},\tau} = \frac{1}{R_p} \cdot 0,4787 \cdot 10^{-4} \cdot T_\tau$$

Jestliže lze očekávat korozní úbytek $1 \mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$ [8] pro teplotu 20°C ($T_n=293,15 \text{ K}$), pak lze určit i přibližnou hodnotu polarizačního odporu R_p :

$$(63) \quad h_n = 1 \mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{rok}^{-1}$$

$$(64) \quad T_n = 283,15 \text{ K}$$

$$(65) \quad R_p = \frac{0,4787 \cdot 10^{-4} \cdot T_n}{j_{\text{kor,ana-sr},\tau}}$$

Vyjádřením $j_{\text{kor,ana-sr},\tau}$ z rovnice (37) a dosazením do rovnice (65) se získá tvar:

$$(66) \quad R_p = \frac{0,4787 \cdot 10^{-4} \cdot T_n}{\frac{h_n}{1,17 \cdot 10^{-3}}}$$

$$(67) \quad R_p = \frac{0,4787 \cdot 10^{-4} \cdot 293,15}{\frac{0,000001}{1,17 \cdot 10^{-3}}}$$

$$(68) \quad R_p = 16,418716 \text{ V} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} (\Omega \cdot \text{m}^2)$$

Je třeba si uvědomit, že takto získaná hodnota polarizačního odporu slouží jen k zhrubému výpočtu. Výpočet kinetiky koroze s polarizačním odporem je možné aplikovat pouze na prostředí, ve kterém byl tento polarizační odpor změřen. Nelze jej používat v případě, když se chemické složení a podmínky okolního prostředí výrazně mění. Rovnice vyjadřující úbytek vlivem spontánního rozpouštění pro jednotlivé roky s vlivem teploty nabude tvaru:

$$(69) \quad h_{\text{ana-sr},\tau} = 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot j_{\text{kor,ana-sr},\tau}$$

Dosazením rovnice (62) do (69) se získá tvar:

$$(70) \quad h_{\text{ana-sr},\tau} = 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{R_p} \cdot 0,4787 \cdot 10^{-4} \cdot T_\tau$$

A dalším dosazením rovnice (68) do (70) se získá konečný tvar:

$$(71) \quad h_{\text{ana-sr},\tau} = 3,4112 \cdot 10^{-9} \cdot T_\tau$$

Hodnoty korozních úbytků pro vybrané roky jsou uvedeny na další straně (tab. III.2) a graficky znázorněny (obr. III.6) Jak je vidět z rovnice (71), tak korozní úbytky vlivem spontánního rozpouštění železa budou přímoúměrné teplotě. Celkový korozní úbytek vlivem spontánního rozpouštění nabude tvaru:

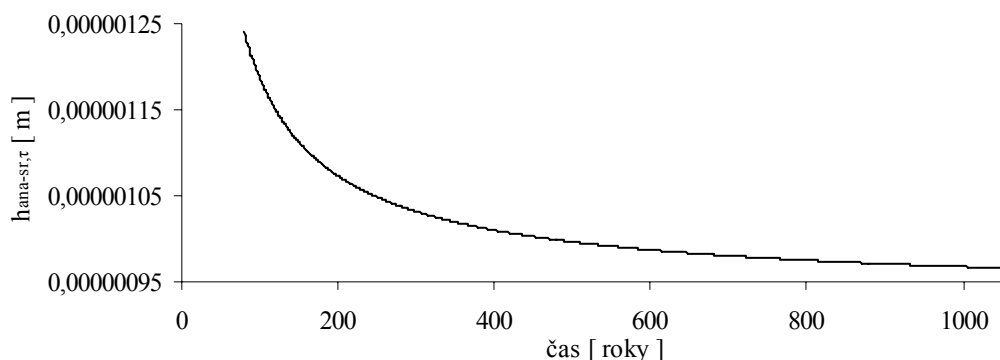
$$(72) \quad H_{\text{ana-sr}} = \sum_{\tau_{\text{ana}}=80}^{1060} h_{\text{ana-sr},\tau}$$

Po výpočtu v programu Microsoft Excel při dosazení teploty do rovnice (72) pro jednotlivé roky vyšel celkový korozní úbytek vlivem spontánního rozpouštění při anaerobní fázi s vlivem teploty:

$$(73) \quad H_{\text{ana-sr}} = 0,00093382 \text{ m} = 0,934 \text{ mm}$$

Čas [roky]	$h_{\text{ana-sr},\tau}$ [m·rok ⁻¹]
80	$1,24 \cdot 10^{-6}$
90	$1,21 \cdot 10^{-6}$
100	$1,18 \cdot 10^{-6}$
200	$1,05 \cdot 10^{-6}$
300	$1,02 \cdot 10^{-6}$
400	$1,00 \cdot 10^{-6}$
500	$9,96 \cdot 10^{-7}$
600	$9,88 \cdot 10^{-7}$
700	$9,81 \cdot 10^{-7}$
800	$9,76 \cdot 10^{-7}$
900	$9,71 \cdot 10^{-7}$
1000	$9,68 \cdot 10^{-7}$
1060	$9,65 \cdot 10^{-7}$

Tab. III.2 Korozní úbytky vlivem spontánního rozpouštění s vlivem teploty



Obr. III.6 Korozní úbytky vlivem spontánního rozpouštění s vlivem teploty

III. 5.5. Celkový mezní korozní úbytek vlivem radiačně zesílené koroze a teploty

Na základě výsledků z kapitoly III 5.4. je možné určit celkový mezní korozní úbytek vlivem radiačně zesílené koroze – $H_{\text{ana-rad}}$. Je to fáze, při níž koroduje (rozpouští se) kov za účasti produktů radiolýzy vody.

$$(74) \quad H_{\text{ana}} = H_{\text{ana-sr}} + H_{\text{ana-rad}}$$

$$(75) \quad H_{\text{ana-rad}} = H_{\text{ana}} - H_{\text{ana-sr}}$$

Dosadí se číselné hodnoty z rovnice (48) a (73):

$$(76) \quad H_{\text{ana-rad}} = 0,025837 - 0,000992$$

$$(77) \quad H_{\text{ana-rad}} = 0,024845 \text{ m} = 24,845 \text{ mm}$$

Je třeba si uvědomit, že $H_{\text{ana-rad}}$ nepředstavuje skutečnou hodnotu korozního úbytku pláště ÚOS. Představuje hodnotu mezní, která nesmí být překročena. Na základě této hodnoty se určí mezní podmínky prostředí v okolí ÚOS a jak mohou být ovlivněny radiolýzou vody.

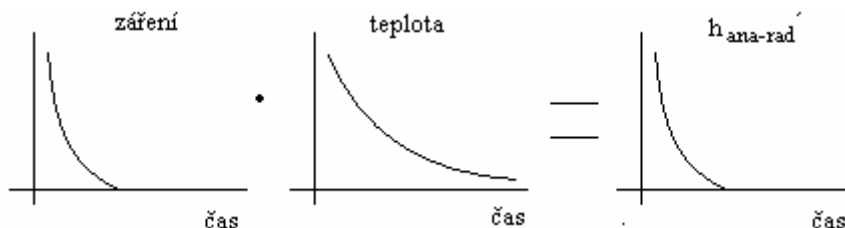
III. 5.6. Mezní korozní úbytky pro jednotlivé roky vlivem radiačně zesílené koroze a teploty

Korozní rychlost v tomto případě nebude ovlivněna jen teplotou jak v předcházejícím případě, ale i produkty radiolýzy vody, proto bude řešení mnohem složitější.

Průběh teploty je znám (kapitola III.2). Koncentrace produktů radiolýzy nikoliv, ovšem autor předpokládá, že bude přímo úměrná uvolněné energii ve formě gamma záření (kapitola III.2).

Proto lze říct, že korozní rychlost (korozní úbytky za rok) bude přímo úměrná uvolněné energii ve formě gamma záření, která je navíc ovlivněna teplotou.

Řešení tohoto problému si je možno představit následujícím způsobem. Myšleně se mezi sebou vynásobí grafy vyjadřující vývin gamma záření (obr. III.2) a teploty (obr. III.4). Tímto se získají „bezrozměrné“ korozní úbytky pro jednotlivé roky vlivem radiačně zesílené koroze afektované teplotou – $h_{ana-rad}'$. Schematicky to lze zobrazit:



Obr. III.7 Schéma sestavování rovnice kinetiky koroze

Pro „bezrozměrné“ korozní úbytky pro jednotlivé roky bude tedy platit:

$$(78) \quad h_{ana-rad, \tau}' = zar_{\tau} \cdot T_{\tau}$$

zar_{τ} - uvolňovaná energie ve formě gamma záření pro daný rok [W] (tab. III.1)

T_{τ} - teplota na povrchu ÚOS pro daný rok [K]

Pomocí výpočtu v programu Microsoft Excel byly získány jednotlivé korozní úbytky $h_{ana-rad, \tau}'$ za jednotlivé roky a jejich součet - celkový „bezrozměrný“ mezní korozní úbytek pláště ÚOS vlivem radiačně zesílené koroze $H_{ana-rad}'$. Platí tedy:

$$(79) \quad H_{ana-rad}' = \sum_{\tau_{ana} = 80}^{1060} h_{ana-rad, \tau}'$$

Při výpočtu v programu Excel byla získána hodnota:

$$(80) \quad H_{ana-rad}' = 1861968,394$$

$H_{ana-rad}'$ musí být přímoúměrný $H_{ana-rad}$ - celkovému meznímu koroznímu úbytku pláště ÚOS vlivem radiačně zesílené koroze ($= 24,845$ mm, rovnice (77)). Pak mezi $H_{ana-rad}$ a $H_{ana-rad}'$ musí platit vztah:

$$(81) \quad H_{ana-rad} = k \cdot H_{ana-rad}'$$

k - koeficient vyjadřující poměr $H_{ana-rad}$ k $H_{ana-rad}'$ [m]

Koeficient k lze vyjádřit:

$$(82) \quad k = \frac{H_{ana-rad}}{H_{ana-rad}'}$$

Hodnota k poté nabude hodnoty:

$$(83) \quad k = \frac{0,024845}{1861968,394}$$

$$(84) \quad k = 1,3343406 \cdot 10^{-8}$$

Jestliže platí vztah (81), pak musí platit:

$$(85) \quad h_{ana-rad, \tau} = k \cdot h_{ana-rad, \tau}'$$

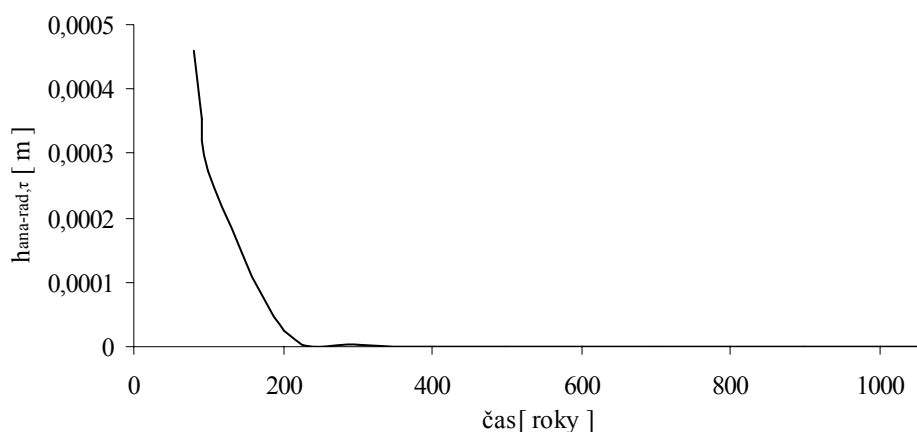
Zároveň musí platit i vztah:

$$(86) \quad H_{\text{ana-rad}} = \sum_{\tau_{\text{ana}}=80}^{1060} h_{\text{ana-rad},\tau}$$

Nyní lze v programu Microsoft Excel dosazením rovnice (84) do (85) vytvořit tabulku hodnot korozních úbytků vlivem radiačně zesílené koroze pro jednotlivé roky (tab. III.3). Hodnoty jsou vypsány jen pro vybrané roky, v programu se počítají korozní úbytky pro každý rok.

čas [roky]	$h_{\text{ana-rad},\tau}$ [m·rok ⁻¹]
80	0,000459
90	0,000354
100	0,000274
200	$2,5 \cdot 10^{-5}$
300	$3,23 \cdot 10^{-6}$
400	$1,13 \cdot 10^{-6}$
500	$9,14 \cdot 10^{-7}$
600	$8,82 \cdot 10^{-7}$
700	$8,69 \cdot 10^{-7}$
800	$8,6 \cdot 10^{-7}$
900	$8,52 \cdot 10^{-7}$
1000	$8,45 \cdot 10^{-7}$
1060	$8,31 \cdot 10^{-7}$

Tab. III.3 Mezní korozní úbytky vlivem radiačně zesílené koroze s působením teploty pro jednotlivé roky



Obr. III.8 Mezní korozní úbytky vlivem radiačně zesílené koroze s působením teploty pro jednotlivé roky

III. 5.7. Závěry plynoucí z výpočtů - návrh provedení AOP

Při pohledu na obr. III.8 je snadno rozpoznatelné, že korozní úbytky vlivem radiačně zesílené koroze budou největší po dobu asi 180 let od uložení ÚOS s vyhořelým palivem. Poté se pohybují v zanedbatelných hodnotách.

Nejdeálnější by bylo obalit ÚOS pomocí AOP (antikoroziního ochranného pláště). Ten by fungoval jako izolace, která by byla vodonepropustná a musela mít tyto vlastnosti:

- a) vysokou a dlouhodobou odolnost vůči chemickým látkám obsaženým v bentonitu, granitu a radiolytickým produktům - po dobu 180 let (resp. minimálně 20 let – kapitola III. 4.2. – doba trvání aerobní fáze)
- b) vysoký elektrický odpor
- c) trvalou přilnavost ke kovu
- d) součinitel tepelné vodivosti nejmeně na úrovni saturovaného bentonitu (tedy asi $1,35 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- e) dostatečnou teplotní stálost - do 120°C
- f) odolnost vůči vysokým tlakům ($\sim 22 \text{ Mpa}$)
- g) nesmí obsahovat látky, které podporují korozi izolovaného kovu
- h) dostatečnou mechanickou odolnost při dopravě, skladování a ukládání
- i) ekonomicky přijatelnou cenu

Zásadní význam mají podmínky d) a e). Vzhledem k tomu se seznam AOP, které vyhovují stanoveným vlastnostem, zúží na několik níže uvedených variant (varianty 3, 4 a 5 jsou navrženy autorem):

- 1) kovový nástřík - dispoziční řešení Škoda
- 2) čedičový nástřík
- 3) vodonepropustný beton
- 4) kaučuk se syntetickou buničinou, polyuretany a polyetyleny
- 5) nástřík na bázi hliníku

Ad 1)

Navrhované řešení Škoda předpokládá opatření ÚOS žárovým nástříkem z NiCr o síle 0,5 mm. Tento nástřík má smysl pouze tehdy, bude-li schopen odolat bodové korozi v aerobní fázi. Jestliže by se tak nestalo, bodová koroze by rychle prostoupila nástříkem a poté ještě rychleji prostupovala ocelí pláště ÚOS (navíc by se zde projevila i galvanická koroze - kapitola II. 7.4.). Žárový nástřík by tak ztrácel smysl.

Žárový nástřík NiCr musí být tudíž dostatečně homogenní, korozivzdorný a dostatečně mít dostatečnou tloušťku na to, aby vydržel požadovaných 180 let (resp. min. 20 let). Pak skutečně smysl má a výrazně prodlouží životnost ÚOS.

Při pohledu z perspektivy myšlenky celého úložiště ale žárový nástřík smysl má i při nižší než požadované tloušťce. Pravděpodobnost bodové koroze je velice malá a tento nástřík tedy zvýší životnost většiny ÚOS a tím pádem dojde k menšímu a opožděnějšímu uvolňování radionuklidů do životního prostředí.

Ad 2)

Tato forma izolace byla pro ÚOS navržena Prof. Ing. Oldřichem Matalem, CSc. Při použití vhodné technologie nástříku čediče na povrch ÚOS představuje tato varianta výhodné řešení. Čedič má dobrou odolnost vůči agresivním chemickým látkám, součinitel tepelné vodivosti na úrovni bentonitu a ekonomicky by vyšel tento nástřík také dobře.

Ad 3)

Existují betony se speciálními přísadami, které je činí téměř vodonepropustnými. Nejvýhodnějším řešením by bylo obklopit ÚOS betonovým pláštěm, a pak jej teprve umístit do bentonitového lože. Betonový plášť by zároveň plnil i funkci dalšího stínění vůči gamma záření.

Velice obtížná zůstává ale realizace. Aby byl beton dobře vysušen, musel by být nanesen okolo ÚOS ještě před uložením do bentonitového lože. Otázkou zůstává, zda by nepopraskal při dopravě, manipulaci a vkládání do lože, případně zda odolá vysokým tlakům po uzavření úložiště.

Ad 4)

Řešení spočívající v nanesení ochranných povlaků z těchto materiálů. Ekonomicky by to bylo nejvíce výhodné. Hlavní nevýhodou těchto materiálů je, že mají nízký součinitel tepelné vodivosti ($\sim 0,04 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Ta by se možná dala zlepšit přidáním aditiv do těchto látek. Vyjma kaučuku se syntetickou buničinou, mají polyuretany a polyetyleny nízkou tepelnou odolnost ($\sim 100^\circ \text{C}$).

Ad 5)

AOP tvořený hliníkem by měl velmi příznivé vlastnosti a to ze dvou důvodů:

- 1) Na povrchu hliníku se vytváří vlivem oxidace pasivní vrstva Al_2O_3 , která je chemicky velmi odolná vůči agresivnímu prostředí.
- 2) Hliník je méně elektrochemicky ušlechtilý než železo. Tudíž by ve vodném roztoku při styku s železem (ÚOS) vytvořil obětovanou anodu. To je velmi zajímavá vlastnost zejména v situacích, kdyby došlo k obnažení části pláště ÚOS. Tato situace může nastat při bodové korozi AOP či rozpuštění části AOP. Obnažená část pláště ÚOS by se pak stala katodou a začala se pokrývat korozními produkty hliníku.

Rovněž by šlo natryskat povrch ÚOS pomocí AOP tvořeném přímo zoxidovanou formou hliníku Al_2O_3 .

AOP na bázi hliníku by mohl vytvořit efektivní ochranu proti působení radiačně zesílené koroze a korozi v aerobní fázi. Zároveň je tato varianta ekonomicky přijatelná.

III. 6. Řešení jednotlivých částí rovnice Butler-Volmer

III. 6.1. Způsob řešení

Ještě předtím než se určí mezní podmínky (kapitola III.7), je třeba určit hodnoty pokud možno co nejvíce proměnných v rovnici Butler-Volmer (51). Nyní se přejde k řešení jednotlivých částí rovnice.

III. 6.2. Rovnovážný potenciál železa

Podle [6] lze psát, že:

$$(87) \quad E_{r,Fe} = E_{0,Fe} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot (\ln a_{Fe^{2+}} - \ln a_{Fe})$$

$a_{Fe^{2+}}$ – aktivita oxidované látky – tedy iontů železa Fe^{2+} [-]

a_{Fe} – aktivita redukované látky – tedy kovového železa, tu můžeme brát rovnou 1 [-]

pozn. – u ideálních soustav, nebo soustav jim podobných lze místo aktivity dosadit koncentraci dané látky

$E_{0,Fe}$ – standardní potenciál železa [V]

$$(88) \quad E_{0,Fe} = \frac{\mu_{Fe^{2+}}^0 - \mu_{Fe}^0}{z \cdot F}$$

$\mu_{Fe^{2+}}^0$ – chemický potenciál Fe^{2+} iontu [J]

μ_{Fe}^0 – chemický potenciál kovového železa [J]

$$(89) \quad E_{0,Fe} = \frac{-84940}{2 \cdot 96484}$$

$$(90) \quad E_{0,Fe} = -0,44 \text{ [V]}$$

Dále je možno konstatovat, že aktivita kovového železa a_{Fe} se blíží k 1. Když bude zlogaritmována, tak bude nulová. Po dosazení lze tedy pro rovnovážný potenciál železa psát:

$$(91) \quad E_{r,Fe} = E_{0,Fe} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a_{Fe^{2+}}$$

Studie [17] uvádí, že při pH=8 je rovnovážná aktivita $a_{Fe^{2+}}$ jen $10^{-7,9}$. Je známo, že se zvětšujícími se koncentracemi Fe^{2+} v roztoku, klesá aktivita $a_{Fe^{2+}}$. Tím pádem by měl rovnovážný potenciál železa dosahovat vyšších záporných hodnot.

Uvádí se rovněž, že při nižších hodnotách pH je aktivita $a_{Fe^{2+}}$ na hodnotě pH nezávislá [12].

V odborné literatuře lze stěží dohledat hodnoty aktivity, ať již v závislosti na koncentracích či pH. Proto autor volil aktivitu $a_{Fe^{2+}} = 10^{-7,9}$.

Po dosazení číselných hodnot lze pro rovnovážný potenciál železa, který závisí na teplotě psát:

$$(92) \quad E_{r,Fe,T} = -0,44 + \frac{8,314 \cdot T}{2 \cdot 96494} \cdot \ln 10^{-7,9}$$

$$(93) \quad E_{r,Fe,T} = -0,44 - 7,83 \cdot 10^{-4} \cdot T_T \text{ [V]}$$

Hodnoty $E_{r,Fe,T}$ pro jednotlivé roky jsou uvedeny v tab. III.4. Teplota tedy rovnovážný potenciál železa ovlivňuje (obr. III.9). Autor předpokládá, že je velmi pravděpodobné, že rovnovážný potenciál železa se nebude měnit v důsledku radiolýzy vody. Je dán vlastnostmi kovu (Fe) a transportními vlastnostmi roztoku. Tudíž v rovnicích kinetiky bude nabývat stejných hodnot jak při spontánním rozpouštění, tak i při celkové korozi ovlivněné radiačně zesílenou korozi.

III. 6.3. Potenciál vodíkové elektrody

Tento potenciál je definován vztahem:

$$(94) \quad E_{r,H} = 0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot (\ln a_{H_3O^+} - \ln \frac{p_{H_2}}{101325})$$

$a_{H_3O^+}$ – aktivita oxoniových kationů [-]

p_{H_2} – parciální tlak vodíku [Pa]

Hodnotu pH je možno definovat jako záporně vzatý dekadický logaritmus aktivity oxoniových kationů $a_{H_3O^+}$:

$$(95) \quad pH = - \log a_{H_3O^+}$$

Je-li známa hodnota pH může se i určit aktivita vodíkových (oxoniových) kationů. Úpravou rovnice (95) se získá:

$$(96) \quad a_{H_3O^+} = 10^{-pH}$$

Hodnota pH se pro systém úložiště pohybuje okolo hodnoty 6,3 (tab. II.2). Tato hodnota bude užita v rovnicích popisujících kinetiku koroze v anaerobní fázi vlivem spontánního rozpouštění bez vlivu radiačně zesílené koroze. Pak lze psát pro aktivitu oxoniových kationů:

$$(97) \quad a_{H_3O^+, ana-sr} = 10^{-6,3}$$

$$(98) \quad a_{H_3O^+, ana-sr} = 5,0119 \cdot 10^{-7}$$

Nyní se musí vzít v úvahu působení radiolýzy. Její produkty způsobí snížení hodnoty pH roztoku granitické vody. Z měření (obr. II.8) vyplývá, že hodnota pH klesne asi o 1. Tento údaj bude reflektován. Výsledná hodnota pH pak pro v této práci počítaný model nabude hodnoty 5,3. Je třeba opět připomenout, že se jedná o velice konzervativní předpoklad. Ve skutečném prostředí úložiště, kdy je ÚOS obklopen bentonitem nebudou podmínky pro radiolýzu vody tak příznivé jako při laboratorních měřeních [1], kdy železné vzorky byly obklopeny vodným roztokem.

Po dosazení číselných hodnot do rovnice (96) bude platit pro aktivitu oxoniových kationů při celkové korozi (vliv spontánního rozpouštění a radiačně zesílené koroze) během anaerobní fáze:

$$(99) \quad a_{H_3O^+, ana} = 10^{-5,3}$$

$$(100) \quad a_{H_3O^+, ana} = 5,0119 \cdot 10^{-6}$$

Není sice známo přesné složení plynů v úložišti ani podíl vodíku v nich. Z výzkumů [16] však vyplývá, že parciální tlak vodíku p_{H_2} nemá zásadní vliv na korozní rychlost. Při očekávané korozní rychlosti do $1 \mu m \cdot rok^{-1}$ se parciální tlak vodíku blíží k nule. Z toho vyplývá, že druhý člen v závorce v rovnici (94) lze vynechat a psát:

$$(101) \quad E_{r,H} = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{H_3O^+}$$

Dosazením číselných hodnot pro případ pouze spontánního rozpouštění (98) se získá tvar:

$$(102) \quad E_{r,H, ana-sr, \tau} = \frac{8,314 \cdot T}{96494} \cdot \ln 5,0119 \cdot 10^{-7}$$

$$(103) \quad E_{r,H, ana-sr, \tau} = -1,2499 \cdot 10^{-3} \cdot T_{\tau}$$

Dosazením číselných hodnot pro případ celkové koroze během anaerobní fáze (100) se získá tvar:

$$(104) \quad E_{r,H, ana, \tau} = \frac{8,314 \cdot T}{96494} \cdot \ln 5,0119 \cdot 10^{-6}$$

$$(105) \quad E_{r,H, ana, \tau} = -1,0515 \cdot 10^{-3} \cdot T_{\tau}$$

Vzhledem k tomu, že přibližný průběh teploty v závislosti na čase je znám (kapitola III.1 – je brána počáteční hodnota teploty $120^{\circ}C$), lze sestavit i graf vyjadřující změnu $E_{r,H}$ i $E_{r,Fe}$ v závislosti na čase. Ten je zobrazen na další straně (obr. III.9). Na další straně (tab. III.4) jsou rovněž uvedeny hodnoty rovnovážných potenciálů železa a vodíku a jejich rozdílu v závislosti na čase.

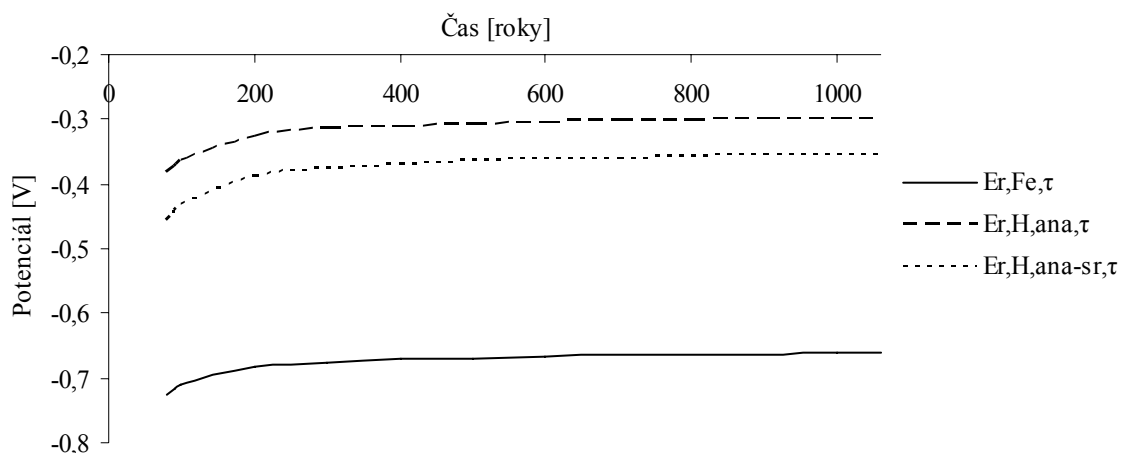
čas [roky]	$E_{r,Fe,\tau}$ [V]	$E_{r,H,ana,\tau}$ [V]	$E_{r,H,ana-sr,\tau}$ [V]	$E_{r,H,ana,\tau} - E_{r,Fe,\tau}$ [V]	$E_{r,H,ana-sr,\tau} - E_{r,Fe,\tau}$ [V]
80	-0,7257	-0,3837	-0,4561	0,3420	0,2696
90	-0,7176	-0,3728	-0,4431	0,3448	0,2744
100	-0,7110	-0,3638	-0,4325	0,3471	0,2784
200	-0,6827	-0,3259	-0,3874	0,3568	0,2953
300	-0,6752	-0,3158	-0,3753	0,3594	0,2998
400	-0,6713	-0,3106	-0,3692	0,3607	0,3021
500	-0,6688	-0,3071	-0,3651	0,3616	0,3036
600	-0,6668	-0,3046	-0,3621	0,3622	0,3047
700	-0,6653	-0,3026	-0,3597	0,3627	0,3056
800	-0,6641	-0,3009	-0,3577	0,3632	0,3064
900	-0,6631	-0,2995	-0,3561	0,3635	0,3070
1000	-0,6622	-0,2984	-0,3547	0,3638	0,3075
1060	-0,6617	-0,2977	-0,3539	0,3640	0,3078

Tab. III.4 Hodnoty rovnovážných potenciálů železa a vodíku a jejich rozdílu v závislosti na čase

$E_{r,Fe}$ - rovnovážný potenciál železa,

$E_{r,H,ana-sr,\tau}$ - potenciál vodíkové elektrody při spontánním rozpouštění,

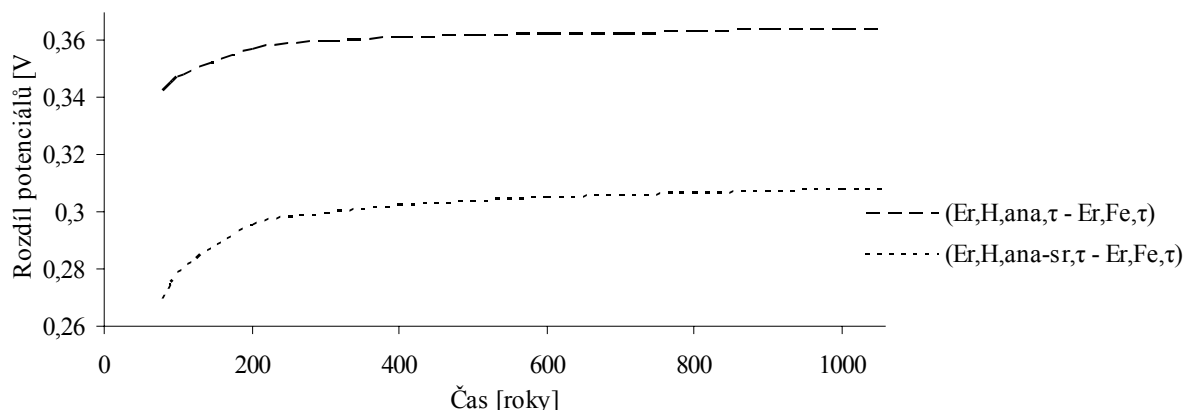
$E_{r,H,ana,\tau}$ - potenciál vodíkové elektrody při celkové korozi (sčítají se účinky spontánního rozpouštění a radiačně zesílené koroze)



Obr. III.9 Závislosti rovnovážných potenciálů železa a vodíku na čase

Z grafu (obr. III.9) je dobře patrné, jak produkty radiolýzy (např. H_2O_2) posouvají rovnovážný potenciál vodíku ($E_{r,H,ana,\tau}$) směrem více ke kyslíkové depolarizaci.

Při pohledu na Evansův polarizační diagram (obr. III.5) je zřejmé, že čím větší bude rozdíl rovnovážného potenciálu vodíku a železa, tím větší lze očekávat korozní proudovou hustotu j_{kor} a tím i větší korozní rychlost.



Obr. III.10 Závislosti rozdílu hodnoty rovnovážného potenciálů železa a vodíku na čase

V případě spontánního rozpouštění je rozdíl potenciálů železa a vodíku ($E_{r,H,ana-sr,\tau} - E_{r,Fe,\tau}$, obr. III.10) menší než rozdíl potenciálů v případě celkové koroze ($E_{r,H,ana,\tau} - E_{r,Fe,\tau}$). Tento výpočet tedy velice dobře koresponduje s teorií. Ta říká, že v případě pouze spontánního rozpouštění bude korozní rychlost mnohem menší než v případě celkové koroze (zahrnující i radiačně zesílenou korozi).

Při pohledu na graf (obr. III.10) je možno vidět, že největší korozní rychlost lze očekávat ke konci životnosti kontejneru. To však není pravda, protože korozní rychlost na konci životnosti kontejneru bude nejnižší.

Vysvětlit to lze tím, že produkty radiolýzy mohou zpočátku anaerobní fáze zvyšovat hodnotu $j_{0,H}$ a zejména zvyšovat strmost směrnice $b_{k,H}$. Tím se bude zvyšovat i korozní proudová hustota j_{kor} a rychlost koroze.

III. 6.4. Určení $j_{0,Fe}$

Autor předpokládá, že anodická proudová hustota při rovnovážném potenciálu železa $E_{r,Fe}$ (obr. III.5) bude nabývat stejných hodnot jak při spontánním rozpouštění železa, tak při celkové korozi ovlivněné radiačně zesílenou korozi. Je to dáno opět fyzikálně chemickými vlastnostmi železa, které jako takové se nebudou příliš měnit.

Na základě děje charakterizujícího spontánní rozpouštění železa ovlivněného teplotou bude určena korozní proudová hustota.

Korozní proudová hustota $j_{kor,ana-sr,\tau}$ pro spontánní rozpouštění železa se získá vyjádřením z rovnice (69):

$$(106) \quad j_{kor,ana-sr,\tau} = \frac{h_{ana-sr,\tau}}{1,17 \cdot 10^{-3}}$$

Po dosazení rovnice (71) do (109) bude platit:

$$(107) \quad j_{kor,ana-sr,\tau} = \frac{3,4112 \cdot 10^{-9} \cdot T_{\tau}}{1,17 \cdot 10^{-3}}$$

Dosazením teploty 70 °C se získá tvar:

$$(108) \quad j_{kor,ana-sr,\tau} = \frac{3,4112 \cdot 10^{-9} \cdot 343,15}{1,17 \cdot 10^{-3}}$$

$$(109) \quad j_{kor,ana-sr,\tau} = 1,0004729 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$$

Teplota 70 °C je zvolena proto, že je známa hodnota korozního potenciálu při spontánním rozpouštění pro tuto teplotu (obr. II.4):

$$(110) \quad E_{kor,ana-sr,\tau} = -0,64 \text{ V}.$$

Dosazením číselných hodnot do rovnice (93) pro teplotu 70 °C se získá hodnota rovnovážného potenciálu pro železo:

$$(111) \quad E_{r,Fe} = -0,44 - 7,83 \cdot 10^{-4} \cdot 343,15$$

$$(112) \quad E_{r,Fe} = -0,71 \text{ V}$$

Anodickou proudovou hustotu při rovnovážném potenciálu železa lze vyjádřit z rovnice Butler-Volmer (51):

$$(113) \quad j_{0,Fe} = \frac{j_{kor,ana-sr,\tau}}{\exp\left[\frac{\alpha_{Fe} \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E_{kor,ana-sr,\tau} - E_{r,Fe,\tau})\right]}$$

Dosazením číselných hodnot z rovnic (109), (110), (112) a dalších známých číselných hodnot do rovnice (113) se získá:

$$(114) \quad j_{0,Fe} = \frac{1,0004729 \cdot 10^{-3}}{\exp\left[\frac{0,4 \cdot 2 \cdot 96494}{8,314 \cdot 343,15} \cdot (-0,64 + 0,71)\right]}$$

$$(115) \quad j_{0,Fe} = 1,5053 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$$

Dále autor předpokládá, že anodická proudová hustota železa se nebude měnit. Jak vyplývá z rovnice Butler-Volmer (51), tak její hodnota je nezávislá na teplotě.

III. 6.5. Dílčí závěr při řešení rovnice Butler-Volmer

Nyní je známa směrnice přímky $b_{a,Fe}$ (58) a zároveň popsány „souřadnice“ jejího počátku – $j_{0,Fe}$ (115) a $E_{r,Fe,\tau}$ (93). Autor předpokládá, že všechny tyto tři hodnoty budou stejné jak pro případ pouze spontánního rozpouštění, tak i při celkové korozi ovlivněné radiačně zesílenou korozi.

Je tak zcela popsáno chování železa v Evansově polarizačním diagramu.

Dále je vyjádřen rovnovážný potenciál vodíku $E_{r,H,ana,\tau}$ (105) v závislosti na teplotě (a tedy i na čase) při celkové korozi (sčítají se účinky radiačně zesílené koroze a spontánního rozpouštění).

Autorem je rovněž určena mezní Tafelova směrnice přímky $b_{k,H}$ (57). Jedinou neznámou, která je nutná k vyřešení rovnic kinetiky koroze představuje hodnota proudové hustoty při rovnovážném potenciálu vodíku $j_{0,H}$. Ta nebude konstantní, ale bude výrazně ovlivněna radiolýzou vody. Velikost hodnoty $j_{0,H}$ bude řešena v kapitole III. 7.4.

Autor doporučuje, aby byla provedena komplexní měření, která by měla určit v předpokládaném spektru teplot (10 – 120 °C):

- aktivitu $a_{Fe^{2+}}$ pro předpokládané koncentrace Fe^{2+} a tím pádem i rovnovážný potenciál železa $E_{r,Fe,\tau}$ a jak jsou tyto dvě proměnné ovlivněny radiolýzou
- anodickou proudovou hustotu $j_{0,Fe}$ a jak je ovlivněna radiolýzou

III. 7. Určení mezních podmínek při korozi ÚOS

III. 7.1. Způsob řešení

Jsou známy mezní korozní úbytky při celkové korozi ovlivněné radiačně zesílenou korozi (kapitola III. 5.6). Na jejich základě lze odhadnout i mezní podmínky, které nesmí být překročeny, aby nedošlo k prokorodování ÚOS. Jedná se o určení hodnoty $j_{0,H}$, která představuje jedinou dosud nevyřešenou neznámou v rovnici Butler-Volmer. Aby bylo možno určit hodnotu $j_{0,H}$, je třeba nejdříve určit hodnoty mezních korozních proudových hustot a hodnoty maximálních fyzikálně možných korozních proudových hustot.

III. 7.2. Hodnoty mezních korozních proudových hustot

Mezní korozní proudové hustoty se tak nazývají proto, že jsou vypočítány na základě mezních korozních úbytků (tab. III.3). Jsou vyjádřeny na základě rovnice (69).

Mezní korozní proudovou hustotu vlivem spontánního rozpouštění $j_{kor,ana-sr,\tau}$, lze vyjádřit:

$$(116) \quad j_{kor,ana-sr,\tau} = \frac{h_{ana-sr,\tau}}{1,17 \cdot 10^{-3}}$$

Mezní korozní proudová hustota vlivem radiačně zesílené koroze je definována stejným způsobem:

$$(117) \quad j_{kor,ana-rad,\tau} = \frac{h_{ana-rad,\tau}}{1,17 \cdot 10^{-3}}$$

Mezní celková korozní proudová hustota (se zahrnutím spontánního rozpouštění a radiačně zesílené koroze) je definována:

$$(118) \quad j_{kor,ana,\tau} = \frac{h_{ana,\tau}}{1,17 \cdot 10^{-3}}$$

Přičemž pro mezní úbytek materiálu v anaerobní fázi pro jednotlivé roky se zahrnutím spontánního rozpouštění a radiačně zesílené koroze platí:

$$(119) \quad h_{ana,\tau} = h_{ana-sr,\tau} + h_{ana-rad,\tau}$$

Hodnoty všech tří výše vyjádřených mezních korozních proudových hustot jsou zapsány v tab. III.5 (na další straně).

III. 7.3. Hodnoty maximálních fyzikálně možných korozních proudových hustot a úbytků

Maximální fyzikálně možná korozní proudová hustota $j_{kor,max}$ určuje maximální korozní proudovou hustotu, kterou je daný systém, tvořený ÚOS a okolním prostředím, schopen dosáhnout při neomezeném „přísunu“ depolarizátoru. Přičemž hodnota pH poklesne pouze o 1 stupeň (kapitola III. 6.3., obr. II.8). Je to hodnota teoretická, které nikdy nebude v úložišti dosaženo. Tato hodnota je důležitá v případě, když mezní celková korozní proudová hustota $j_{kor,ana,\tau}$ vychází větší než maximální $j_{kor,max,\tau}$. Tento případ tedy nemůže nikdy nastat a musí platit:

$$(120) \quad j_{kor,ana,\tau} \leq j_{kor,max,\tau}$$

Maximální fyzikálně možná korozní proudová hustota pro jednotlivé roky $j_{kor,max,\tau}$ se určí na základě znalostí z kapitoly III. 6. Zároveň platí podmínka, že $pH=5,3$ (kapitola III. 6.3.). Celý jev je zakreslen v Evansově polarizačním diagramu (obr. III.11).

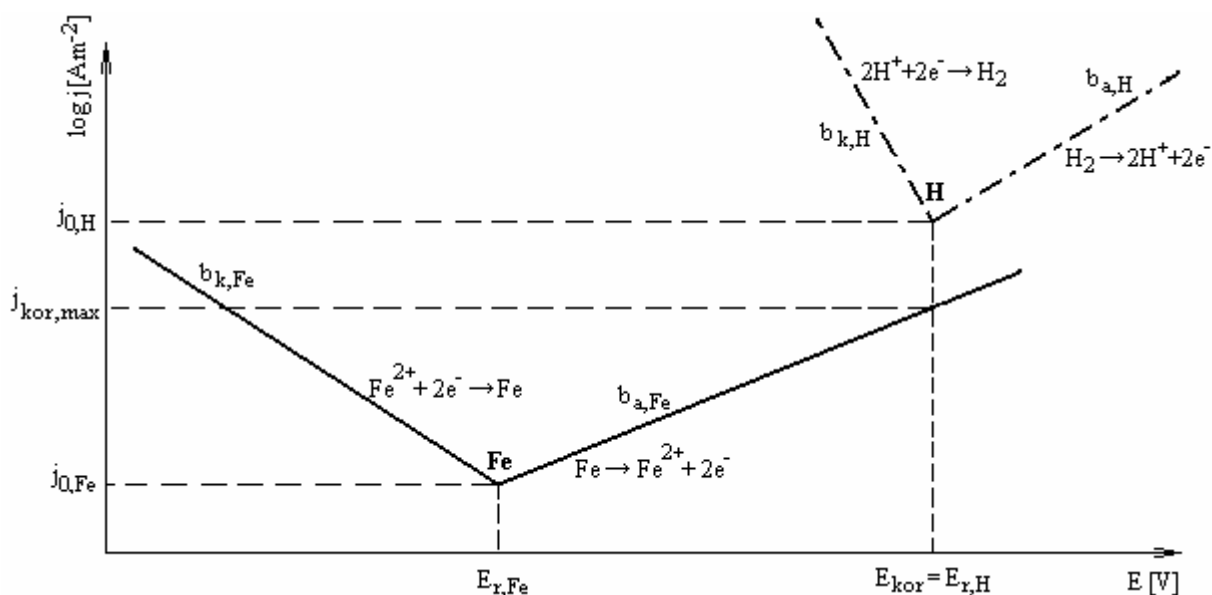
Lze si to představit tak, že $j_{0,H}$ bude mít tak velkou hodnotu, že bude ležet nad přímkou $b_{a,Fe}$. Velikost maximální korozní proudové hustoty $j_{kor,max}$ pak bude určena místem, kde se protne svislá příмка vycházející z $E_{r,h,ana,\tau}$ s přímkou $b_{a,Fe}$. Korozní potenciál E_{kor} i potenciál vodíkové elektrody $E_{r,H}$ budou mít stejnou velikost.

Pak lze vyjádřit maximální fyzikálně možnou korozní proudovou hustotu $j_{kor,max,\tau}$ pro jednotlivé roky úpravou rovnice Butler-Volmer. V této rovnici pak bude místo korozního potenciálu E_{kor} dosazen potenciál vodíkové elektrody $E_{r,H}$:

$$(121) \quad j_{kor,max,\tau} = j_{0,Fe} \cdot \exp \left[\frac{\alpha_{Fe} \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E_{r,H,ana,\tau} - E_{r,Fe,\tau}) \right]$$

Hodnoty maximální korozní proudové hustoty pro jednotlivé roky jsou zapsány v tab. III.5. Zároveň jsou v této tabulce zapsány maximální fyzikálně možné korozní úbytky pro jednotlivé roky $h_{\max,\tau}$. Ty jsou vyjádřeny dosazením rovnice (121) do (37):

$$(122) \quad h_{\max,\tau} = 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot j_{\text{kor,max},\tau}$$



Obr. III.11 Evansův polarizační diagram znázorňující maximální fyzikálně možnou korozní rychlost při korozi ÚOS v anaerobní fázi

čas [roky]	$j_{\text{kor,ana-sr},\tau}$ [A·m ⁻²]	$j_{\text{kor,ana-rad},\tau}$ [A·m ⁻²]	$j_{\text{kor,ana},\tau}$ [A·m ⁻²]	$j_{\text{kor,max},\tau}$ [A·m ⁻²]	$h_{\text{ana},\tau}$ [m·rok ⁻¹]	$h_{\max,\tau}$ [m·rok ⁻¹]
80	$1,064 \cdot 10^{-3}$	0,392703	0,393767	0,904488	0,000461	0,001058
90	$1,034 \cdot 10^{-3}$	0,302556	0,30359	1,254592	0,000355	0,001468
100	$1,009 \cdot 10^{-3}$	0,234314	0,235323	1,664771	0,000275	0,001948
200	$9,039 \cdot 10^{-4}$	0,021406	0,02231	6,570849	$2,61 \cdot 10^{-5}$	0,007688
300	$8,757 \cdot 10^{-4}$	0,002759	0,003635	10,04463	$4,25 \cdot 10^{-6}$	0,011752
400	$8,613 \cdot 10^{-4}$	0,000966	0,001827	12,59713	$2,14 \cdot 10^{-6}$	0,014739
500	$8,518 \cdot 10^{-4}$	0,000781	0,001633	14,7091	$1,91 \cdot 10^{-6}$	0,01721
600	$8,447 \cdot 10^{-4}$	0,000754	0,001598	16,54624	$1,87 \cdot 10^{-6}$	0,019359
700	$8,391 \cdot 10^{-4}$	0,000743	0,001582	18,17611	$1,85 \cdot 10^{-6}$	0,021266
800	$8,345 \cdot 10^{-4}$	0,000735	0,00157	19,64835	$1,84 \cdot 10^{-6}$	0,022989
900	$8,307 \cdot 10^{-4}$	0,000728	0,001559	20,98612	$1,82 \cdot 10^{-6}$	0,024554
1000	$8,274 \cdot 10^{-4}$	0,000722	0,001549	22,19089	$1,81 \cdot 10^{-6}$	0,025963
1060	$8,255 \cdot 10^{-4}$	0,00071	0,001536	22,9563	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,026859

Tab. III.5 Hodnoty mezních korozních proudových hustot ($j_{\text{kor,ana-sr},\tau}$ - spontánní rozpouštění během anaerobní fáze, $j_{\text{kor,ana-rad},\tau}$ - radiačně zesílená koroze, $j_{\text{kor,ana},\tau}$ - celková koroze v anaerobní fázi - sčítá se vliv spontánního rozpouštění a radiačně zesílené koroze), $j_{\text{kor,max},\tau}$ - maximální fyzikálně možné korozní proudové hustoty, mezního korozního úbytku pro anaerobní fázi $h_{\text{ana},\tau}$ a maximálního fyzikálně možného úbytku pro jednotlivé roky $h_{\max,\tau}$

Jak je vidět z tab. III.5, tak maximální fyzikálně možné korozní úbytky $h_{\max,\tau}$ dosahují tak vysokých hodnot ($\sim 1 \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$ a výše), že by ÚOS prokorodoval za několik let. Tímto lze vyloučit variantu, že jen samotný systém, tvořený ÚOS a okolním prostředím, vytváří takové podmínky, které zaručují, že ÚOS neprokoroduje v požadované době životnosti.

Zároveň při porovnání hodnot $h_{\text{ana},\tau}$ a $h_{\max,\tau}$ je zřejmé, že mezní úbytek je asi o jeden řád menší než maximální fyzikálně možný.

Ve skutečnosti vývin depolarizátoru (produktů radiolýzy) nedosáhne tak vysoké intenzity, aby bylo dosaženo výše uvedených maximálních korozních úbytků.

III. 7.4. Určení mezní hodnoty $j_{0,H}$

Autor předpokládá, že nejvíce bude ovlivněna radiolýzou vody proměnná $j_{0,H}$ – katodická proudová hustota při rovnovážném potenciálu vodíku. Určení mezní hodnoty $j_{0,H,\tau}$ v závislosti na teplotě (tedy i v závislosti na době od vyjmutí z reaktoru) si lze v Evansově polarizačním diagramu (obr. III.5) představit následujícím způsobem:

- 1) Pro jednotlivé roky se určí $E_{r,Fe,\tau}$ (93) a $j_{0,Fe}$ (115). Tím je určen počáteční bod, ze kterého lze vést přímkou se směrnici $b_{a,Fe}$ (58).
- 2) Vodorovná přímka procházející $j_{kor,ana,\tau}$ (118) se protne s přímkou se směrnici $b_{a,Fe}$. Z průsečíku těchto přímek je vedena přímka se směrnici určenou $b_{k,H}$ (57).
- 3) Svislá přímka procházející $E_{r,H,ana,\tau}$ (105) se protne s přímkou se směrnici $b_{k,H}$. Tím je určena hodnota $j_{0,H,\tau}$.

Výpočet se bude provádět podle upravené rovnice Butler-Volmer pro tento případ:

$$(123) \quad j_{kor,ana,\tau} = j_{0,Fe} \cdot \exp \left[\frac{\alpha_{Fe} \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E_{kor,\tau} - E_{r,Fe,\tau}) \right] = j_{0,H,\tau} \cdot \exp \left[- \frac{(1 - \alpha_H) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E_{kor,\tau} - E_{r,H,ana,\tau}) \right]$$

Nejprve se vyjádří korozní potenciál pro jednotlivé roky $E_{kor,\tau}$ úpravou levé části rovnice (123):

$$(124) \quad E_{kor,\tau} = \ln \left(\frac{j_{kor,ana,\tau}}{j_{0,Fe}} \right) \cdot \frac{R \cdot T}{\alpha_{Fe} \cdot z \cdot F} + E_{r,Fe,\tau}$$

Následně se vyjádří $j_{0,H,\tau}$ z pravé části rovnice (123):

$$(125) \quad j_{0,H,\tau} = \frac{j_{kor,ana,\tau}}{\exp \left[- \frac{(1 - \alpha_H) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E_{kor,\tau} - E_{r,H,ana,\tau}) \right]}$$

Vzhledem k tomu, že všechny proměnné jsou nyní v rovnici (125) známy, lze vytvořit tabulku hodnot $j_{0,H,\tau}$ pro jednotlivé roky (tab. III.6).

III. 7.5. Mezní rychlostní konstanta k_c

Dle [12] lze psát, že pro $j_{0,H}$ platí vztah:

$$(126) \quad j_{0,H,\tau} = k_c \cdot c_{Fe^{2+}}$$

k_c - mezní rychlostní konstanta katodické elektrochemické reakce při rovnovážném potenciálu vodíkové elektrody [$A \cdot m^{(3n-2)} \cdot mol^{-n}$], (n – řád reakce = 2, pak bude platit jednotka [$A \cdot m^4 \cdot mol^{-2}$])

$c_{Fe^{2+}}$ - koncentrace rozpuštěných iontů železa v roztoku [$mol \cdot m^{-3}$]

V tomto případě k_c představuje hodnotu mezní, protože je vypočítána z mezní hodnoty $j_{0,H,\tau}$. Jak je dále vidět z rovnice (126), tak katodická proudová hustota $j_{0,H}$ je funkcí koncentrace rozpuštěných iontů železa v roztoku. Po vyjádření z rovnice (126) pak plyne pro rychlostní konstantu k_c vztah:

$$(127) \quad k_c = \frac{j_{0,H,\tau}}{c_{Fe^{2+}}}$$

Z prováděných experimentů ([1], tab. II.3) jsou známy koncentrace $c_{Fe^{2+}}$. Pro teplotu 70 °C a nejvyšší dávku záření 120 kGy je uváděna hodnota:

$$(128) \quad c_{Fe^{2+}} = 1,3 \text{ kg} \cdot m^{-3}$$

Po přepočítání na moly vychází tato koncentrace:

$$(129) \quad c_{Fe^{2+}} = 23,278 \text{ mol} \cdot m^{-3}$$

Autor předpokládá, že tato hodnota je velmi konzervativní a bude ji i dosaženo ve skutečném ÚOS. Pak lze dosazením rovnice (129) do (127) získat hodnoty mezních rychlostních konstant pro daná období (tab. III.6).

Vzhledem k tomu, že nejsou známy hodnoty rychlostních konstanta pro jednotlivé koncentrace korozních produktů (tab. II.3), tak je nelze porovnat s mezními rychlostními konstantami k_c zde vypočtenými (tab. III.6) . Nelze tak posoudit, zda dojde k prokorodování ÚOS během požadované doby životnosti.

čas [roky]	$E_{kor,\tau}$ [V]	$j_{0,H,\tau}$ [A·m ⁻²]	k_c [A·m ⁴ ·mol ⁻²]
80	-0,4164	0,091745	0,003941
90	-0,4270	0,025311	0,001087
100	-0,4369	0,007658	0,000329
200	-0,5158	$1,06 \cdot 10^{-6}$	$4,57 \cdot 10^{-8}$
300	-0,5722	$3,45 \cdot 10^{-9}$	$1,48 \cdot 10^{-10}$
400	-0,5919	$3,5 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$
500	-0,5937	$1,96 \cdot 10^{-10}$	$8,42 \cdot 10^{-12}$
600	-0,5931	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$6,46 \cdot 10^{-12}$
700	-0,5924	$1,24 \cdot 10^{-10}$	$5,33 \cdot 10^{-12}$
800	-0,5918	$1,06 \cdot 10^{-10}$	$4,55 \cdot 10^{-12}$
900	-0,5914	$9,26 \cdot 10^{-11}$	$3,98 \cdot 10^{-12}$
1000	-0,5910	$8,26 \cdot 10^{-11}$	$3,55 \cdot 10^{-12}$
1060	-0,5909	$7,6 \cdot 10^{-11}$	$3,26 \cdot 10^{-12}$

Tab. III.6 Hodnoty mezních korozních potenciálů $E_{kor,\tau}$, mezních katodických proudových hustot při rovnovážném potenciálu vodíku $j_{0,H,\tau}$ a mezních rychlostních konstant k_c pro jednotlivé roky

III. 7.6. Dílčí závěr

Výsledky experimentů [1] jsou neúplné, chybí zejména údaje o korozních úbytcích vlivem radiačně zesílené koroze a o rychlostních konstantách pro dané koncentrace korozních produktů. Proto nelze na základě znalostí mezních podmínek a aplikace rovnice Butler-Volmer dospět k jednoznačnému závěru. V kapitole IV. 3.7. jsou autorem navržena opatření, která by při korozních experimentech měla vést k jednoznačným závěrům, které se týkají stanovení životnosti ÚOS.

III. 8. Komplexní varianta řešení kinetiky radiačně zesílené koroze

III. 8.1. Popis rovnice korozní proudové hustoty

V předchozích kapitolách se autor pokoušel vyřešit problém radiačně zesílené koroze pomocí rovnic Butler-Volmer. Vzhledem k tomu, že neznal přesné složení vodného roztoku při radiolýze, vycházel částečně z mezních podmínek při korozi ÚOS, částečně z provedených měření [1] a výpočtů [14].

Dle [12] lze vyjádřit korozní proudovou hustotu pomocí rovnice (130), která zohledňuje působení více depolarizátorů najednou (tj. charakteristický jev při radiolýze vody):

$$(130) \quad j_{kor} = \frac{k_{a1} - k_{c1} \cdot c_{Mz+}}{1 + \frac{k_{c1}}{z \cdot X_{Mz+}}} = - \sum_{i=2}^m \frac{k_{ai} \cdot c_{R,i} - k_{ci} \cdot c_{0,i}}{1 + \frac{k_{ai}}{n_i \cdot X_{R,i}} + \frac{k_{ci}}{n_i \cdot X_{0,i}}}$$

c_{Mz+} - koncentrace rozpuštěných iontů kovu v roztoku [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$] (z – mocnost kovu)

$c_{R,i}$ - koncentrace redukované i-té složky roztoku [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]

$c_{0,i}$ - koncentrace oxidované i-té složky roztoku [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]

k_{a1} - rychlostní konstanta anodické elektrochemické reakce pro daný kov (je funkcí elektrodového potenciálu) [$\text{A} \cdot \text{m}^{(3n-2)} \cdot \text{mol}^{-n}$] (n – řád reakce)

k_{ai} - rychlostní konstanta anodické elektrochemické reakce i-té složky roztoku (je funkcí elektrodového potenciálu) [$\text{A} \cdot \text{m}^{(3n-2)} \cdot \text{mol}^{-n}$] (n – řád reakce)

k_{c1} - rychlostní konstanta katodické elektrochemické reakce (je funkcí elektrodového potenciálu) [$\text{A} \cdot \text{m}^{(3n-2)} \cdot \text{mol}^{-n}$] (n – řád reakce)

k_{ci} - rychlostní konstanta katodické elektrochemické reakce i-té složky roztoku (je funkcí elektrodového potenciálu) [$\text{A} \cdot \text{m}^{(3n-2)} \cdot \text{mol}^{-n}$] (n – řád reakce)

$m-1$ - počet působících depolarizátorů [-]

X_{Mz+} - rychlostní konstanta difúze iontů kovu [$\text{A} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1}$]

X_{Ri} - rychlostní konstanta difúze i-té redukované složky roztoku [$\text{A} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1}$]

$X_{0,i}$ - rychlostní konstanta difúze i-té oxidované složky roztoku [$\text{A} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1}$]

III. 8.2. Dílčí závěr

Kdyby bylo známo přesné složení vodného roztoku při radiolýze vody, dal by se provést výpočet dle rovnice (130). Pomocí měření koncentrací jednotlivých složek vodného roztoku během radiolýzy vody lze tedy určit korozní úbytky (ty se zjistí jednoduchým přepočtem z rovnice (37)).

Tato metoda představuje jednu z možných cest řešení problematiky radiačně zesílené koroze. Na druhou stranu se jeví jako velice náročná a složitá. Mnohem jednodušší by bylo naměřit korozní úbytky, příp. hodnoty polarizačních odporů oceli pro plášť ÚOS v experimentálních měřeních. Ty by se prováděly při očekávaných teplotách a dávkových příkonech pro ÚOS naplněným vyhořelým palivem. Pomocí takto získaných hodnot by se dala jednoduše spočítat životnost ÚOS.

III. 9. Antikorozi ochranný plášť – AOP – dispoziční řešení Škoda

III. 9.1. Stručná charakteristika

Navržené řešení Škoda [3] předpokládá, že povrch ÚOS bude chránit AOP (antikorozi ochranný plášť) o tloušťce 0,5 mm. Je tvořený kovovým materiálem NiCr 80/20 (je to slitina obsahující 80% Ni a 20% Cr).

AOP tvořený Ni a Cr je mnohem odolnější vůči korozi než uhlíková ocel [6]. Primárním určením AOP je ochrana a izolace povrchu pláště ÚOS při anaerobní fázi.

V literatuře téměř neexistují údaje pro popis kinetiky koroze slitiny NiCr (R_p , α ...). Zároveň řešení při smíšené vodíkové a kyslíkové depolarizaci by bylo mnohem složitější a delší než výpočet pro uhlíkovou ocel. Vzhledem k výše uvedenému autor tuto problematiku početně neřešil.

III. 9.2. Možné scénáře chování soustavy AOP – povrch ÚOS

Aby AOP odolal případné bodové korozi během anaerobní fáze, musí být dostatečně homogenní. Kdyby AOP neměl požadované vlastnosti, došlo by k velice závažné situaci. Bodová koroze by AOP prostoupila až k povrchu pláště ÚOS z uhlíkové oceli. Dále by bodová koroze pokračovala v uhlíkové oceli pravděpodobně mnohem rychleji než za normálních okolností. Dělo by se tak z toho důvodu, že k bodové korozi by se „přidala“ radiačně zesílená koroze a galvanická koroze. V případě galvanické koroze by nastal ještě velice nepříznivý stav z toho důvodu, že anoda tvořená důlkem v kovu by byla plošně velice malá ke katodě (slitina NiCr) tvořené AOP na celém povrchu ÚOS (ocel).

I kdyby nedošlo k bodové korozi, tak zde existuje velké riziko galvanické koroze. Teplota na povrchu ÚOS není všude stejná, největší je zhruba ve 2/3 výšky ÚOS [13]. Proto by se AOP v této oblasti rozpustil dříve. Daná oblast by se pak opět stala anodou a oblast s ještě zbývajícím AOP katodou. Došlo by tak opět ke galvanické korozi.

Zároveň při skladování, přepravě a v průběhu uložení nesmí dojít k mechanickému poškození AOP.

III. 9.3. Dílčí závěr

Vzhledem k výše napsanému je velice problematické rozhodnout, zda doporučit, aby byl na povrchu ÚOS proveden AOP. Je třeba velice pečlivě prozkoumat korozi slitiny tvořící AOP ve styku s vodou i při působení radiačně zesílené koroze. Dále je třeba prozkoumat její interakci s uhlíkovou ocelí.

Kdyby AOP ochránil povrch pláště ÚOS z uhlíkové oceli proti korozi v průběhu anaerobní fáze, životnost ÚOS by se pravděpodobně prodloužila o několik tisíc let.

III. 10. Závěrečné shrnutí – postup sestavování modelu koroze a dosažené výsledky

Z výpočtů [14], které se opíraly o znalosti vývinu tepla a uvolněné energie ve formě gamma záření při radioaktivním rozpadu vyhořelého paliva, bylo možno zhruba určit jaká bude teplota na povrchu ÚOS (Úložného obalového souboru) v průběhu jeho životnosti. Autorem byla konzervativně zvolena počáteční teplota 120 °C (obr. III.4). Ta s časem exponenciálně klesá. Dá se říci, že největší pokles nastane do 200 let od doby uložení vyhořelého paliva v hlubinném úložišti.

Uvolněná energie ve formě gamma záření také exponenciálně klesá v závislosti na čase. Po zhruba 180 letech klesne k zanedbatelným hodnotám (obr. III.2).

V další části byl sestaven model koroze pláště ÚOS (29). Ten předpokládá, že korozní úbytky během jednotlivých fází, jimiž bude ÚOS procházet (tj. fáze atmosférická, aerobní a anaerobní) se budou sčítat. Tloušťka pláště ÚOS, který je vystaven korozi je 54,5 mm.

Na základě studia literatury [6] byl spočten celkový korozní úbytek pro období, kdy je ÚOS vystaven atmosférické korozi (rovnice (43), $H_{\text{atm}} = 63 \mu\text{m}$). Autor předpokládá, že v tomto období je ÚOS ještě skladován a nenaplňen vyhořelým palivem.

Autor odhadl, že období aerobní fáze (tj. ÚOS je zaplněn vyhořelým palivem a uložen v úložišti, přičemž v okolním prostředí je přítomen kyslík) potrvá 20 let. V tomto období bude koroze pláště ÚOS nejagresivnější, protože jako depolarizátor se uplatní kyslík a produkty radiolýzy vodného roztoku. Vzhledem k tomu, že je zde i riziko bodové koroze, autor zvolil velice konzervativní hodnotu úbytku během této fáze (rovnice (44), $H_{\text{aer}} = 1 \text{ cm}$). Tato hodnota se opírá o údaje, které byly zjištěny během studia publikace [11].

Stěžejním úkolem této diplomové práce byl výpočet celkového korozního úbytku během anaerobní fáze. V této fázi se jako hlavní depolarizátor uplatní vodík a produkty radiolýzy vodného roztoku.

K provedení výpočtů bylo nutno nejdříve sestavit zjednodušenou kinetickou rovnici koroze. Ta se opírá o znalosti Faradayova zákona (32), ze kterého byla vyjádřena korozní proudová hustota (36) a korozní úbytek (37). Korozní proudová hustota se pak vyskytuje v rovnicích Butler-Volmer (51) a v rovnici polarizačního odporu (52).

Dále je možno pomocí rovnice (47) určit, jak velký korozní úbytek může nastat během anaerobní fáze (rovnice (48), $H_{\text{ana}} = 25,837 \text{ mm}$). Jedná se o mezní hodnotu, která je spočtena tak, aby na konci životnosti ÚOS měl jeho plášť tloušťku 18,6 mm (je to minimální tloušťka pláště, aby ÚOS odolal tlakům hornin v úložišti).

Autor dále předpokládá, že během anaerobní fáze bude probíhat koroze jak spontánním rozpouštěním, tak zároveň radiačně zesílenou korozi, přičemž jejich vliv se bude sčítat (74).

Z výsledků měření [8] bylo možno zjistit, že korozní rychlost vlivem pouze spontánního rozpouštění dosahuje hodnoty $1 \mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$. Autor při dosazení této hodnoty do rovnice polarizačního odporu a navrhnutí koeficientů přenosu náboje pro železo a vodík ($\alpha_{\text{Fe}} = 0,4$, $\alpha_{\text{H}} = 0,3$ – velmi konzervativní hodnoty) obdržel závislost korozních úbytků pro jednotlivé roky na teplotě (71). Pomocí této rovnice a rovnice (72) bylo možno vypočíst, jaký bude celkový korozní úbytek během anaerobní fáze vlivem spontánního rozpouštění (rovnice (73), $H_{\text{ana-sr}} = 0,934 \text{ mm}$).

Po tomto výpočtu bylo možno zjistit, jaká tloušťka pláště ÚOS může být rozpuštěna při reakcích s produkty radiolýzy vody – radiačně zesílenou korozi (rovnice (77), $H_{\text{ana-rad}} = 24,845 \text{ mm}$). Je zřejmé, že tento celkový korozní úbytek je dán součtem korozních úbytků pro jednotlivé roky. Protože jde o úbytky radiačně zesílenou korozi, tak autor předpokládá, že budou úměrné uvolněné energii ve formě gamma záření pro jednotlivé roky (obr. III.2). Zároveň se při radiačně zesílené korozi uplatní i vliv teploty (obr. III.4). Autor proto zpracoval program, ve kterém se mezi sebou vynásobí uvolněná energie ve formě gamma záření a teplota pro jednotlivé roky. Tím se získá „bezrozměrná“ velikost korozních úbytků pro jednotlivé roky (78), přičemž součet všech těchto korozních úbytků musí být úměrný $H_{\text{ana-rad}}$ (81). Dalším zpracováním autor získal mezní korozní úbytky vlivem radiačně zesílené koroze pro jednotlivé roky (tab. III.3).

Na základě získaných výsledků autor zjistil, že nejlepším způsobem by bylo použít pro povrch ÚOS takovou izolaci, která by zůstala vodonepropustná po dobu 180 let od doby uložení (např. kovový nástřík, čedičový nástřík, vodonepropustný beton, kaučuk se syntetickou buničinou, nástřík na bázi hliníku).

Dále se autor zaměřil na řešení jednotlivých částí rovnice Butler-Volmer (51), která je důležitá pro vymezení podmínek koroze, jsou-li již nyní známy mezní korozní úbytky pro anaerobní fázi $h_{\text{ana},\tau}$ a tím i mezní korozní proudová hustota $j_{\text{kor,ana},\tau}$ pro jednotlivé roky. Vše je dobře patrné z obr. III.5.

Nejprve byla autorem spočtena závislost rovnovážného potenciálu železa $E_{\text{r,Fe},\tau}$ na teplotě (93). Dále byla spočtena závislost potenciálu vodíkové elektrody $E_{\text{r,H,ana},\tau}$ na teplotě (105). Hodnoty $E_{\text{r,Fe},\tau}$ a $E_{\text{r,H,ana},\tau}$ pro jednotlivé roky jsou uvedeny v tab. III. 4 a obr. III.9. Na obr. III.10 je zobrazen i rozdíl potenciálů $E_{\text{r,Fe},\tau}$ a $E_{\text{r,H,ana},\tau}$, který má vliv na kinetiku koroze.

V následujícím výpočtu je určena hodnota anodické proudové hustoty při rovnovážném potenciálu železa $j_{0,Fe}$ (115), přičemž autor předpokládá, že zůstane stejná jak pro případ pouze spontánního rozpouštění, tak pro celkovou korozi během anaerobní fáze (spontánní rozpouštění + radiačně zesílená koroze).

Aby se autor ujistil o správnosti výpočtu, provedl výpočet maximální fyzikálně možné korozní proudové hustoty pro daný systém $j_{kor,max,\tau}$ (121). Ten se získal tak, že místo korozního potenciálu E_{kor} dosadil potenciál vodíkové elektrody $E_{r,H,ana,\tau}$. Při srovnání hodnot $j_{kor,ana,\tau}$ a $j_{kor,max,\tau}$ (tab. III.5) je zřejmé, že ve všech případech je splněna podmínka (120), která říká, že jakákoliv korozní proudová hustota v daném systému nemůže být větší než maximální fyzikálně možná korozní proudová hustota.

Autor dále předpokládá, že nejvíce je radiolýzou vody ovlivněna katodická proudová hustota při rovnovážném potenciálu vodíku $j_{0,H,\tau}$. Ta je vyjádřena pomocí rovnice (125). Zároveň platí vztah (126), který říká, že $j_{0,H,\tau}$ je dána součinem rychlostní konstanty k_c a koncentrace $c_{Fe^{2+}}$. Z výsledků měření [1] je známa hodnota $c_{Fe^{2+}}$. V tab. III.6 jsou uvedeny výsledky mezních rychlostních konstant k_c .

Autor, i přes velké úsilí, nemohl dohledat v odborné literatuře a publikacích přibližné hodnoty rychlostních konstant pro daný systém. Kdyby byly známy, bylo by snadné je porovnat s hodnotami mezními, uvedenými v tab. III.6 a vyhodnotit, zda ÚOS neprokoroduje a zůstane hermetický po dobu své plánované životnosti.

Ve studii [1] nejsou rovněž uvedeny korozní úbytky pro dané dávky záření a teploty. To představuje zásadní nedostatek pro tuto diplomovou práci. Studie [1] má pouze informativní charakter o míře účinků radiačně zesílené koroze, ale chybí zde konkrétní údaje pro přesné výpočty.

Z výpočtů prováděných autorem jednoznačně nevyplyvá, zda ÚOS odolá korozi po požadovanou dobu 1000 let od počátku uložení. Výsledky výzkumů a měření, které měl autor k dispozici, nejsou kompletní ani dostatečně průkazné, aby bylo možno vypočítat, zda ÚOS odolá korozi.

Autor však při výpočtech dokázal určit či odhadnout podmínky, kterým bude ÚOS během své plánované životnosti vystaven a které by mohly závažně ovlivnit rychlost koroze ÚOS. Tyto poznatky jsou reflektovány v kapitole IV.2. a IV.3.

III. 11. Příspěvky autora k řešení kinetiky koroze pláště ÚOS

III. 11.1. Vztahy a rovnice odvozené autorem

- Jedná se o vztahy, které nejsou v literatuře k dispozici (příp. v jiné formě) a autor je odvodil sám:
- (29) Korozní úbytky během jednotlivých fází jsou aditivní. Tloušťka pláště ÚOS v důsledku koroze se může zmenšit z původních 54,5 mm na 18,6 mm. Vztah (29) je ekvivalentní s (47).
 - (37) Úbytek materiálu (korozní rychlost) za 1 rok při dané korozní proudové hustotě. Tento vztah byl získán postupnou úpravou rovnice (32). Vztah (37) je ekvivalentní s (69), (106), (116), (117), (118) a (122).
 - (39) Celkový korozní úbytek za určité období je dán součinem úbytku materiálu za 1 rok a délkou trvání období (počtem roků daného období). Vztah (39) je ekvivalentní k vztahům (40) a (45).
 - (49) Doba do skončení životnosti, po kterou bude ÚOS vystaven působení koroze při anaerobní fázi.
 - (57) Tafelova směrnice přímky pro katodický děj vodíku v závislosti na teplotě.
 - (58) Tafelova směrnice přímky pro anodický děj železa v závislosti na teplotě.
 - (62) Korozní proudová hustota během spontánního rozpouštění v závislosti na teplotě.
 - (71) Úbytek materiálu v anaerobní fázi vlivem spontánního rozpouštění v závislosti na teplotě (pro jednotlivé roky).
 - (72) Celkový korozní úbytek vlivem spontánního rozpouštění a působení teploty.
 - (74) Celkový korozní úbytek během anaerobní fáze je dán součtem celkového korozního úbytku vlivem spontánního rozpouštění a celkového mezního korozního úbytku vlivem radiačně zesílené koroze. Vztah je ekvivalentní se vztahem (119).
 - (78) „Bezrozměrný“ úbytek vlivem radiačně zesílené koroze s vlivem teploty pro jednotlivé roky.
 - (79) „Bezrozměrný“ celkový mezní úbytek pláště ÚOS v anaerobní fázi vlivem radiačně zesílené koroze pro jednotlivé roky.
 - (81) Celkový mezní korozní úbytek pláště ÚOS v anaerobní fázi vlivem radiačně zesílené koroze.
 - (82) Koeficient vyjadřující poměr $H_{\text{ana-rad}}$ a $H_{\text{ana-rad}}'$.
 - (85) Mezní úbytek pláště ÚOS v anaerobní fázi vlivem radiačně zesílené koroze pro jednotlivé roky.
 - (93) Závislost rovnovážného potenciálu na teplotě.
 - (105) Závislost potenciálu vodíkové elektrody na teplotě.
 - (120) Korozní proudová hustota v reálném systému musí být menší nebo rovná maximální fyzikálně možné korozní proudové hustotě.
 - (121) Maximální fyzikálně možná korozní proudová hustota v anaerobní fázi pro jednotlivé roky.
 - (125) Katodická proudová hustota při rovnovážném potenciálu vodíku $E_{\text{r,H},\tau}$ pro jednotlivé roky.

III. 11.2. Číselné hodnoty získané autorovým výpočtem

- Tab. III.1 Tepelný výkon svazku 7 palivových kazet VVER-440 v ÚOS [14], uvolněné energie ve formě gamma záření pro ÚOS, celkový tepelný výkon ÚOS a teplota na povrchu ÚOS pro tři různé případy v závislosti na čase.
- Tab. III.2 Korozní úbytky vlivem spontánního rozpouštění s vlivem teploty.
- Tab. III.3 Mezní korozní úbytky vlivem radiačně zesílené koroze s působením teploty pro jednotlivé roky.
- Tab. III.4 Hodnoty rovnovážných potenciálů železa a vodíku a jejich rozdílů v závislosti na čase.
- Tab. III.5 Hodnoty mezních korozních proudových hustot, maximální fyzikálně možné korozní proudové hustoty $j_{\text{kor,max},\tau}$, mezního korozního úbytku pro anaerobní fázi $h_{\text{ana},\tau}$ a maximálního fyzikálně možného úbytku pro jednotlivé roky $h_{\text{max},\tau}$.
- Tab. III.6 Hodnoty mezních korozních potenciálů $E_{\text{kor},\tau}$, mezních katodických proudových hustot při rovnovážném potenciálu vodíku $j_{0,\text{H},\tau}$ a mezních rychlostních konstant k_c pro jednotlivé roky
- (43) Celkový korozní úbytek během koroze na vzduchu.
 - (48) Mezní korozní úbytek během anaerobní fáze.
 - (50) Doba do skončení životnosti, po kterou bude ÚOS vystaven působení koroze při anaerobní fázi.
 - (68) Hodnota polarizačního odporu odvozená z výpočtu.
 - (73) Celkový korozní úbytek pláště ÚOS v anaerobní fázi vlivem spontánního rozpouštění.
 - (77) Celkový mezní korozní úbytek pláště ÚOS v anaerobní fázi vlivem radiačně zesílené koroze.
 - (80) „bezrozměrný“ celkový mezní úbytek pláště ÚOS v anaerobní fázi vlivem radiačně zesílené koroze pro jednotlivé roky.
 - (84) Koeficient vyjadřující poměr $H_{\text{ana-rad}}$ a $H_{\text{ana-rad}}'$.
 - (109) Korozní proudová hustota při spontánním rozpouštění pro teplotu 70 °C.
 - (112) Rovnovážný potenciál železa při teplotě 70 °C.
 - (115) Anodická proudová hustota při rovnovážném potenciálu železa při teplotě 70 °C.
 - (127) Mezní rychlostní konstanta

III. 11.3. Číselné hodnoty získané autorovým odhadem

- $a_{\text{Fe}^{2+}}$ Rovnovážná aktivita železa, kapitola III. 6.2.
- α_{Fe} Koeficient přenosu náboje pro železo ($= 0,4$), kapitola III. 5.4.
- α_{H} Koeficient přenosu náboje pro vodík ($= 0,3$), kapitola III. 5.4.
- t_1 Počáteční teplota na povrchu ÚOS (kapitola III. 2.3.).
- t_2 Počáteční teplota na povrchu ÚOS (kapitola III. 2.3.).
- t_3 Počáteční teplota na povrchu ÚOS (kapitola III. 2.3.).
- (42) Doba koroze na vzduchu.
- (46) Doba koroze v aerobní fázi.
- (64) Nominální teplota při h_n .
- (98) Aktivita oxoniových kationtů v anaerobní fázi při spontánním rozpouštění.
- (100) Aktivita oxoniových kationtů v anaerobní fázi (se zahrnutím spontánního rozpouštění a radiačně zesílené koroze).

IV. Diskuze

IV. 1. Podmínky sestavení modelu

IV. 1.1. Obecné předpoklady při sestavování modelu

Z důvodů rozsahu této diplomové práce se autor zaměřil na působení koroze. Ta bude mít největší vliv na životnost ÚOS.

Je třeba rovněž podotknout, že charakteristiky vnějšího okolí nebyly specifikovány. Autor je proto navrhl s ohledem na dosud provedená měření tak, aby se co nejvíce blížily skutečným podmínkám v plánovaném úložišti v granitickém masivu.

Pro diplomovou práci nebylo zadáno a tím i analyzováno působení vnější zátěže.

Celý postup při sestavování modelu lze označit za velmi konzervativní – při sestavování modelu koroze se berou v úvahu většinou jen nejhorší varianty.

IV. 1.2. Předpoklady sestavení modelu životnosti ÚOS z hlediska koroze

Hranice životnosti ÚOS není ukončena jeho úplným prokorodováním. Končí v okamžiku, kdy koroze postoupí tak, že tloušťka stěn kontejneru klesne z původních 54,5 mm na 18,6 mm.

Jsou uvažovány pokud možno co nejhorší eventuality - tedy velice konzervativní přístup. Ve výpočtech jsou brány v úvahu největší možné korozní rychlosti pro dané případy koroze.

Budou se postupně počítat jednotlivé korozní úbytky pro dané fáze – atmosférickou, aerobní, anaerobní.

Modelové výpočty jsou prováděny pouze pro typ paliva uvedeném v kapitole III. 2.1.

Prostředí kolem ÚOS nebylo předem přesně definováno. Proto autor zvolil pro výpočtový model prostředí, které se maximálně blíží skutečným podmínkám v úložišti. Jeho charakteristiky jsou uvedeny v kapitole II. 4.3.

Resaturace proběhne velice brzy v aerobní fázi - tento případ představuje variantu s velmi vysokou počáteční rychlostí koroze.

IV. 1.3. Přijatá zjednodušení

Probíhající korozní procesy nejsou ovlivňovány difúzí. Tento přístup je konzervativní, protože difúze vždy určité procesy zpomaluje.

Model koroze se soustřeďuje pouze na reakci (1) a (4). Děje se tak z toho důvodu, že reakce (1) způsobuje především rozpouštění ocelového pláště ÚOS. Další reakce vznikají většinou až s oxidovanými ionty Fe^{2+} , tudíž nemají na kinetiku koroze rozhodující význam (mimo vytváření pasivní vrstvy).

Vzhledem k nepředvídatelné rychlosti bodové koroze autor přebíral korozní úbytek (1 cm) během aerobní fáze ze studie [11].

Radiačně zesílená koroze je ovlivňována teplotou v celém rozsahu teplot, kterému je vystaven ÚOS v průběhu své životnosti. Tento předpoklad autora je také konzervativní, protože radiačně zesílená koroze začíná být patrná až od teploty 50 °C (obr. II.7)

IV. 2. Zhodnocení významnosti proměnných – jejich vliv na korozi ÚOS

IV. 2.1. pH

pH – je jedním z rozhodujících činitelů ovlivňujících rychlost koroze. Hodnota pH je závislá na aktivitě oxoniových kationtů (kyselosti roztoku). Nejvíce ovlivňuje potenciál vodíkové elektrody $E_{r,H}$, který se pak se snižujícím se pH posouvá na Evansově polarizačním diagramu směrem více doprava (obr. III. 5).

V prováděných experimentech ([1], obr. II.8) se uvádí, že hodnota klesne asi o jeden stupeň pH. Pro model to představuje pokles z hodnoty pH 6,3 na pH 5,3.

Zároveň pH ovlivňuje i aktivitu iontů železa $a_{Fe^{2+}}$, ale jen v při vyšších hodnotách (pH 6 a víc – [12]). Tím se ovlivňuje i hodnota rovnovážného potenciálu železa $E_{r,Fe}$ (kapitola III. 6.2).

V prováděných experimentech [1] ale nebylo nikde zdůrazněno, v jakém vztahu jsou tyto experimenty a skutečné podmínky, které mohou nastat v soustavě ÚOS - okolní prostředí. Tj. chybí údaj o tom, zda podmínky v experimentech jsou agresivnější než skutečné podmínky, či nikoliv.

Pro budoucí úložiště by bylo ideální, kdyby se pH podzemní vody pohybovalo kolem hodnoty 8. Při tomto pH se uhlíková ocel rozpouští velice pomalu. Nachází se v oblasti imunity či pasivity (obr. II.1). Při hledání budoucího úložiště by se mělo přihlédnout i k tomuto faktoru.

IV. 2.2. Složení podzemní vody v úložišti

Podzemní voda v úložišti představuje elektrolyt, v němž probíhají reakce na povrchu elektrody (tj. povrchu ÚOS).

Agresivní látky obsažené ve vodě (např. Cl) či jiné mohou rozpouštět korozní produkty na povrchu kovu, případně iniciovat bodovou korozi. Zároveň tyto látky zvyšují strmost $b_{k,H}$ (obr. III.5) směrem více nahoru a tím zvyšují rychlost koroze.

Podzemní voda v budoucím úložišti by měla obsahovat, pokud je to možné, co nejméně těchto agresivních látek. Při volbě budoucího úložiště by se proto mělo přihlédnout i k tomuto faktoru.

IV. 2.3. Kyslík

Kyslík působí jako účinný depolarizátor a jeho výskyt v úložišti je krajně nežádoucí. Zpočátku se bude v úložišti vyskytovat, ale v průběhu několika let či dekád bude zcela zkonsumován mikroorganismy a chemickými reakcemi s látkami (např. pyrit) v úložišti.

Navrhovaná úložiště se nacházejí hluboko pod zemí (~500 m), tudíž by se do nich kyslík neměl dostávat. Je třeba rovněž dbát na to, aby se úložiště naplnilo co nejrychleji a neprodyšně uzavřelo. Zabráni se tak zbytečně velkým korozním úbytkům pláště ÚOS.

IV. 2.4. Teplota

Teplota má značný vliv na rychlost chemické reakce, tím i na rychlost koroze. Např. z rovnice (62) je dobře patrný vliv teploty na rychlost koroze.

Pro výpočtový model autor zvolil počáteční teplotu 120 °C. Dá se říci, že je to velice konzervativní hodnota, které ve skutečnosti nebude pravděpodobně dosaženo.

IV. 2.5. Radiačně zesílená koroze

Vývin produktů v důsledku radiolýzy vody má zásadní význam pro stanovení životnosti ÚOS. Zároveň však zůstává největší neznámou při řešení této diplomové práce. Děje se tak z těchto důvodů:

- a) V prováděných experimentech [1] není napsáno v jakém vztahu jsou naměřené koncentrace korozních produktů a očekávané koncentrace korozních produktů pro skutečný systém ÚOS - okolní prostředí pro plánované provedení v ČR. Jsou v experimentu vyšší (př. menší) koncentrace než se očekává ve skutečném systému ÚOS - okolní prostředí?
- b) Jaké jsou rychlostní konstanty pro dané koncentrace korozních produktů naměřené v experimentu [1], (rovnice (126), str. 55) a opět v jakém vztahu ke skutečnosti?
- c) V jakém vztahu je aplikovaná dávka v naměřených experimentech [1] ($0,22 \text{ kGy} \cdot \text{hod}^{-1}$) a očekávaná dávka pro skutečný systém ÚOS - okolní prostředí pro plánované provedení v ČR?

d) Zcela zásadní otázka - jaká bude depozice ionizujícího záření v úložišti? Kolik záření bude absorbováno v ÚOS a jeho okolí a přemění se na teplo. Jakou lze očekávat depozici ionizujícího záření ve vodě v pórech bentonitu, př. granitu?

IV. 2.6. Difúze

Difúze bude sehrávat také velice významnou roli při korozi ÚOS. Vzhledem ke svému rozsahu nebyla v této práci řešena. Tento přístup se jeví jako konzervativní, protože difúze fyzikálněchemické procesy zpomaluje.

Difúze ovlivní zejména hodnoty α_{Fe} a α_{H} v rovnici Butler-Volmer (51). Při vytvoření pasivní vrstvy na povrchu kovu bude mít zejména α_{Fe} menší hodnotu.

Řešení modelu difúze představuje matematické modelování difúze korozních produktů a produktů radiolýzy ve vodném roztoku. Tento vodný roztok se nachází v pórech bentonitu a granitu, které tvoří okolí ÚOS. V souvislosti s difúzí proto vystupuje několik otázek:

- a) Jak vrstvy korozních splodin na povrchu ÚOS ovlivní difúzi?
- b) Jaký rovnovážný stav nastane pro koncentrace korozních produktů?
- c) Zda a v jaké míře mohou korozní produkty pronikat skrz bentonit?
- d) Jakým způsobem a směrem bude probíhat průsak vody bentonitem?
- e) Jaké budou koncentrace produktů radiolýzy na povrchu ÚOS?
- f) Jak budou reagovat produkty radiolýzy s produkty koroze ve vodném roztoku? Jaký to bude mít vliv na koncentraci a složení korozních produktů ve vodném roztoku a na povrchu ÚOS?

Jak je vidět z výše uvedených otázek, tak komplexní matematické vyřešení problému difúze je extrémně složité a náročné. Pravděpodobně, vzhledem ke své složitosti, není ani realizovatelné. Mnohem jednodušší se proto jeví sestavení skutečného modelu, na kterém by se měřily korozní úbytky.

IV. 2.7. Mikroorganismy

Lze říci, že vliv mikroorganismů na korozi pláště ÚOS po dobu, kdy má být hermetický (tj. 1000 let), bude nevýznamný.

IV. 3. Závěrečná doporučení autora

IV. 3.1. Stručná charakteristika

Jsou zde shrnuta všechna doporučení, která byla napsána za jednotlivými kapitolami zabývajícími se řešením koroze pláště ÚOS.

IV. 3.2. Doporučení týkající se výroby, skladování a dopravy ÚOS

- a) ÚOS by měl být po vyrobení co nejdříve opatřen AOP, aby se snížila rychlost atmosférické koroze.
- b) Při skladování musí být ÚOS umístěny v krytých místech, pokud možno dostatečně suchých.
- c) Mělo by se dbát na to, aby ÚOS při skladování a dopravě nepřicházely do kontaktu s vodou a nebyl poškozen AOP.

IV. 3.3. Doporučení týkající se způsobu ukládání ÚOS

- a) Je třeba dbát na to, aby se při ukládání nepoškodil AOP.
- b) ÚOS by měl být co nejrychleji použit, tj. naplněn vyhořelým palivem a co nejdříve uložen. Zabránil se tak zbytečným a značným korozním úbytkům v aerobní fázi. Tento postup je sice stěžejní proveditelný pro celé úložiště najednou, ale je třeba mít na paměti, že celé úložiště se skládá z pátěrních (propojovacích) chodeb a mnoha chodeb úložných. Proto by se měly jednotlivé úložné chodby, po zaplnění své kapacity, co nejrychleji a neprodyšně uzavřít. Zároveň by bylo vhodné, aby byly tyto chodby zasypány a neakumulovala se v nich podzemní voda.

IV. 3.4. Doporučení týkající se AOP

AOP by měl zabránit:

- 1) Agresivní korozi v aerobní fázi (do 20 let po uložení ÚOS) spojené s rizikem bodové koroze.
- 2) Radiačně zesílené korozi (do 180 let od uložení ÚOS).

Nejdeálnější by bylo obalit ÚOS takovým AOP, který by byl vodonepropustný a musel by mít tyto vlastnosti:

- a) vysokou a dlouhodobou odolnost vůči chemickým látkám obsaženým v bentonitu, granitu a radiolytickým produktům
- b) vysoký elektrický odpor
- c) trvalou přilnavost ke kovu
- d) součinitel tepelné vodivosti nejméně na úrovni saturovaného bentonitu (tedy asi $1,35 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- e) dostatečnou teplotní stálost - do 120°C
- f) odolnost vůči vysokým tlakům ($\sim 22 \text{ Mpa}$)
- g) nesmí obsahovat látky, které podporují korozi izolovaného kovu
- h) dostatečnou mechanickou odolnost při dopravě, skladování a ukládání
- i) ekonomicky přijatelnou cenu

Zásadní význam mají podmínky d) a e). Vzhledem k tomu se seznam izolačních materiálů, které vyhovují stanoveným vlastnostem zúží na:

- kovový nástřík NiCr
- čedičový nástřík
- vodonepropustný beton
- kaučuk se syntetickou buničinou, polyuretany a polyetyleny
- nástřík na bázi hliníku

Je třeba zároveň velice pečlivě prozkoumat, zda může AOP při interakci s pláštěm ÚOS za jistých podmínek korozi urychlit. Kdyby AOP ochránil povrch pláště ÚOS z uhlíkové oceli proti korozi v průběhu aerobní a části anaerobní fáze, tak by se životnost ÚOS pravděpodobně prodloužila o několik tisíc let.

IV. 3.5. Doporučení k zabránění nežádoucího vlivu mikroorganismů

- a) Nejlepší způsob, jak předejít mikrobiologické korozi, je co největší čistota všech systémů.
- b) Snížit působení bakterií na korozi lze provést v půdních podmínkách, např. pískovými výstelkami, drenážemi, použitím inhibitorů mikrobiálních procesů.

IV. 3.6. Další doporučení ke zpomalení koroze ÚOS

- a) Umístění snadno oxidovatelných látek do úložiště, případně přímo do bentonitu. Kyslík by se tak chemicky navázal na tyto látky oxidací. Bylo by velice vhodné, aby takto došlo ke spotřebování kyslíku v úložišti v co nejkratším čase. Nejlépe do několika měsíců, kdy bentonit bude ještě nesaturován a povrch ÚOS bude suchý (tím nastanou vhodné podmínky pro jakýkoliv typ koroze). Zároveň je nutné zajistit, aby takto zoxidované látky nebyly korozně agresivní k oceli.
- b) Použitím inhibitorů koroze. Těch je veliké množství a fungují na různých principech (chemisorpční, pasivační, tvořící vrstvy, elektrochemické, destimulátory) [20].
- c) Vložení stínění vůči gamma záření do samotného ÚOS či kolem ÚOS. Zabránilo by se tak podmínkám příznivým pro radiolýzu vody.
- d) Dále se musí zabránit tomu, aby mezi pláštěm ÚOS a bentonitem vznikla mezera vyplněná vodou. Tímto by nastaly ideální podmínky pro radiolýzu vody. Je proto nutné zajistit, aby ÚOS při svém vložení do úložiště byl těsně obklopen bentonitem. Ten postupnou resaturací zbobtná a zamezí se tak vzniku mezery.
- e) Bylo by rovněž vhodné, aby bentonit měl co nejnižší porozitu. Vyšší porozita znamená více vody v bentonitu a lepší podmínky pro radiolýzu vody.

IV. 3.7. Doporučení k měření koroze

Výsledky experimentů [1], které měl autor k dispozici byly neúplné. Proto autor, s ohledem na vlastní zkušenosti při výpočtech, navrhuje tato opatření při měření koroze:

- a) Je třeba důkladně změřit a spočítat, jak velká část energie gamma záření bude pohlcena ÚOS, okolním bentonitem a granitem. Jak se toto pohlcení projeví na zvýšení teploty povrchu ÚOS a vodném roztoku, který je s ním v kontaktu.
- b) Změřit a spočítat, jakou lze očekávat pórovitost bentonitu v průběhu životnosti ÚOS. V těchto pórech bude obsažen vodný roztok.
- c) Určit depozici ionizujícího (gamma) záření ve vodném roztoku.
- d) Určit množství a složení produktů radiolýzy ve vodném roztoku a na povrchu ÚOS.
- e) Vytvořit model difúze produktů radiolýzy a koroze ve vodném roztoku, jejich vzájemné interakce a interakce s povrchem ÚOS.
- f) Při všech experimentech s korozními měřeními je třeba dbát na to, aby teploty a aplikované dávky ionizujícího záření byly v souladu s očekávanými hodnotami u skutečných ÚOS naplněných vyhořelým palivem.
- g) Soustředit se na podmínky, které v soustavě ÚOS – okolní prostředí nastanou v období od uložení do 200 let od uložení. Naměřit v těchto experimentech hodnoty polarizačních odporů a korozní úbytky. Kdyby byly totiž známy hodnoty polarizačních odporů pro dané podmínky po uložení (s radiačně zesílenou korozí), pak by bylo poměrně snadné určit korozní úbytky. Dále by bylo možno posoudit, zda ÚOS vydrží po dobu své plánované životnosti.

Použitá literatura

- [1] Čuba, V., Vopálka, D., Neufuss, S., Múčka, V., Drtinová, B., Štamberg, K.: *Vliv záření na rychlost koroze uhlíkové oceli, difúze vybraných radionuklidů přes bentonit (experimenty a modelování)*, Katedra jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT v Praze, Katedra jaderné chemie, říjen 2007
- [2] Liu, J., Neretnieks, I.: *Journal of Nuclear Materials* 231, 103-112, 1996
- [3] *C.1.1 Technická zpráva PS 01*, EGP Invest, spol. s r. o. Uh. Brod, Škoda JS s. r. o. Plzeň, SÚRAO Praha
- [4] Liptáková, T., Šestina, I.: *Základy korózie a ochrany kovov v plynárenstve.*, Žilina, Žilinská univerzita 1997, ISBN 80-7100-433-2.
- [5] Corrosionist - The Website of Corrosion Prevention and Corrosion Control, *Microbiologically influenced corrosion*
URL: < http://ammmtiac.alionscience.com/pdf/AMPO9_1.pdf >, 2.3. 2009
- [6] Kocich, J., Tuleja, S.: *Korózia a ochrana kovov*, Košice, Hutnícka fakulta technickej univerzity v Košiciach 1998, ISBN 80-7099-393-6
- [7] Černý, M.: *Korozní vlastnosti kovových a konstrukčních materiálů*, SNTL Praha, 1984
- [8] Vokal, A., *Corrosion Products Characteristics*, Nuclear Research Institute Rez plc, 2008
- [9] Novák, P., Multimediální výukový projekt Korozní inženýrství, *Elektrochemická koroze*, Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, VŠCHT v Praze, 2002,
<http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/t_elchem.htm>, 10.11.2008
- [10] CEG – Centrum experimentální geotechniky, *Bentonit*, Fakulta stavební ČVUT, < http://ceg.fsv.cvut.cz/CZ/ceg-uvod/03_bentonit.htm#chemie >, 5.3.2009
- [11] *Project Opalinus Clay – Safety Report, Technical Report 02-05*, NAGRA, December 2002, ISSN 1015-2636
- [12] Kiss, L.: *Kinetics of electrochemical metal dissolution*, Department of Physical Chemistry and Radiology, Eötvös Loránd University, Akadémiai Kiadó, Budapest 1988, ISBN 963 05 4383 4
- [13] Pacovský, J. a kolektiv, *Mock-Up-CZ*, Technická zpráva, České vysoké učení technické v Praze – Fakulta stavební, Centrum experimentální geotechniky, listopad 2003
- [14] Hep, J., *Výpočet vývinu tepla a gamma záření pro palivo Gd-2 do vyhoření 65 MWd·kg⁻¹ na jmenovitém výkon pro VVER-440*, Provedeno pomocí programu SCALE 5.0
- [15] *Výzkum procesů pole blízkých interakcí hlubinného úložiště vyhořelého jaderného paliva a vysoce aktivních odpadů, Průběžná technická zpráva č. 3*, ÚJV Řež, SÚRAO
- [16] Smart, N.R., Blackwood, D.J., and Werme, L., *The Anaerobic Corrosion of Carbon Steel and Cast Iron In Artificial Groundwaters*, SKB Technical Report TR-01-22, July 2001
- [17] White, A.F., Peterson, M.L., Hochella, Jr., M.F., *Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilmenite*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58,1859-1875, 1994
- [18] Marsh, G.P., Taylor, K.J., Sharland, S.M., Tasker, P.W., *An approach for evaluation the general and localised corrosion of carbon-steel containers for nuclear waste disposal*, in *Sci Basis for Nuclear Waste Management X*, *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.* Vol. 84 (1987), str. 227
- [19] Pusch, R., *Gas migration through bentonite clay*, KBS Technical Report 83-71, May 1983
- [20] Bartoníček, R., *Koroze a protikorozní ochrana kovů*, Academia, Nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1966

Zkratky

AOP Antikorozi ochranný plášť
 ÚOS Úložný obalový soubor
 SRB Sulfate Reducing Bacteria (Baktérie redukující sulfáty)

Symoly

a_{Fe}	aktivita redukované látky – kovového železa (= 1)
$a_{Fe^{2+}}$	aktivita oxidované látky – iontů železa Fe^{2+} [-]
$a_{H^{30+}, ana-sr}$	aktivita oxoniových kationtů v anaerobní fázi při spontánním rozpouštění [-]
$a_{H^{30+}, ana}$	aktivita oxoniových kationtů v anaerobní fázi (se zahrnutím spontánního rozpouštění a radiačně zesílené koroze) [-]
$a_{H^{30+}}$	aktivita oxoniových kationtů [-]
$b_{a, Fe}$	Tafelova směrnice přímky pro anodický děj železa (rozpuštění – koroze železa) [-]
$b_{a, H}$	Tafelova směrnice přímky pro anodický děj vodíku (rozklad na atomární formu) [-]
$b_{k, Fe}$	Tafelova směrnice přímky pro katodický děj železa (slučování na kovovou formu železa Fe) [-]
$b_{k, H}$	Tafelova směrnice přímky pro katodický děj vodíku (slučování na molekulární formu) [-]
c_H	koncentrace vodíku [$mol \cdot l^{-1}$]
$c_{Fe^{2+}}$	koncentrace rozpuštěných iontů železa v roztoku [$mol \cdot m^{-3}$]
c_{Mz+}	koncentrace rozpuštěných iontů kovů v roztoku [$mol \cdot m^{-3}$] (z – mocenství kovu)
$c_{R, i}$	koncentrace redukované i-té složky roztoku [$mol \cdot m^{-3}$]
$c_{O, i}$	koncentrace oxidované i-té složky roztoku [$mol \cdot m^{-3}$]
E_{kor}	korozní potenciál železa [V]
$E_{kor, \tau}$	korozní potenciál železa pro jednotlivé roky [V]
E_h	elektrochemický (redoxní) potenciál [V]
$E_{0, Fe}$	standardní potenciál železa [V]
E_{pc}	minimální galvanostatický potenciál [V]
E_{pp}	pasivační potenciál [V]
E_{pr}	potenciál průrazu [V]
E_r	redoxní potenciál [V]
$E_{r, Fe}$	rovnovážný potenciál železa [V]
$E_{r, Fe, \tau}$	rovnovážný potenciál železa pro jednotlivé roky [V]
$E_{r, H}$	potenciál vodíkové elektrody [V]
$E_{r, H, ana-sr, \tau}$	potenciál vodíkové elektrody v anaerobní fázi vlivem spontánního rozpouštění pro jednotlivé roky [V]
$E_{r, H, ana, \tau}$	potenciál vodíkové elektrody v anaerobní fázi pro jednotlivé roky (se zahrnutím spontánního rozpouštění a radiačně zesílené koroze) [V]
E_{rep}	repasivační potenciál [V]
E_T	transpasivační potenciál [V]
F	Faradayova konstanta [96 494 C]
G_r	radiačně chemický výtěžek [$mol \cdot J^{-1}$]
h	úbytek materiálu (hloubka průniku koroze) [m]
$h_{ana, \tau}$	úbytek pláště ÚOS za 1 rok v anaerobní fázi (se zahrnutím spontánního rozpouštění a radiačně zesílené koroze) [$m \cdot rok^{-1}$]
$h_{ana-rad, \tau}$	„bezrozměrný“ mezní úbytek pláště ÚOS v anaerobní fázi vlivem radiačně zesílené koroze pro jednotlivé roky [- $\cdot rok^{-1}$]
$h_{ana-rad, \tau}$	mezní úbytek pláště ÚOS v anaerobní fázi vlivem radiačně zesílené koroze za pro jednotlivé roky [$m \cdot rok^{-1}$]
$h_{ana-sr, \tau}$	úbytek pláště ÚOS v anaerobní fázi vlivem spontánního rozpouštění pro jednotlivé roky [$m \cdot rok^{-1}$]
h_{τ}	úbytek materiálu za 1 rok (korozní rychlost) [$m \cdot rok^{-1}$]
h_n	nominální úbytek pláště ÚOS za 1 rok (korozní rychlost $1 \cdot 10^{-6} m \cdot rok^{-1}$)
h_{atm}	úbytek pláště ÚOS za 1 rok (korozní rychlost) při atmosférické korozi [$m \cdot rok^{-1}$]
H	celková tloušťka stěny pláště ÚOS po vyrobení [m]
H_{aer}	celkový korozní úbytek pláště ÚOS během koroze v aerobní fázi [m]
H_{atm}	celkový korozní úbytek pláště ÚOS (hloubka prokorodování) během koroze na vzduchu [m]
H_{ana}	celkový korozní úbytek pláště ÚOS v anaerobní fázi [m]

H_{ana-sr}	celkový korozní úbytek pláště ÚOS v anaerobní fázi vlivem spontánního rozpouštění [m]
$H_{ana-rad}$	celkový mezní korozní úbytek pláště ÚOS v anaerobní fázi vlivem radiačně zesílené koroze [m]
$H_{ana-rad}'$	„bezrozměrný“ celkový mezní úbytek pláště ÚOS v anaerobní fázi vlivem radiačně zesílené koroze pro jednotlivé roky [m]
H_C	celkový korozní úbytek pláště ÚOS [m]
H_{min}	minimální nutná tloušťka stěny pláště ÚOS [m]
I	proud [A]
j_a	anodická proudová hustota [$A \cdot m^{-2}$]
j_k	katodická proudová hustota [$A \cdot m^{-2}$]
j_{kor}	korozní proudová hustota [$A \cdot m^{-2}$]
$j_{kor,ana,\tau}$	korozní proudová hustota v anaerobní fázi pro jednotlivé roky (se zahrnutím spontánního rozpouštění a radiačně zesílené koroze) [$A \cdot m^{-2}$]
$j_{kor,ana-rad,\tau}$	korozní proudová hustota při anaerobní fázi vlivem radiačně zesílené koroze pro jednotlivé roky [$A \cdot m^{-2}$]
$j_{kor,ana-sr,\tau}$	korozní proudová hustota při anaerobní fázi a spontánním rozpouštění pro jednotlivé roky [$A \cdot m^{-2}$]
$j_{kor,max,\tau}$	maximální fyzikálně možná korozní proudová hustota v anaerobní fázi pro jednotlivé roky [$A \cdot m^{-2}$]
$j_{0,Fe}$	anodická proudová hustota při rovnovážném potenciálu železa $E_{r,Fe}$ [$A \cdot m^{-2}$]
$j_{0,H}$	katodická proudová hustota při rovnovážném potenciálu vodíku $E_{r,H}$ [$A \cdot m^{-2}$]
$j_{0,H,\tau}$	katodická proudová hustota při rovnovážném potenciálu vodíku $E_{r,H,\tau}$ pro jednotlivé roky [$A \cdot m^{-2}$]
k	koeficient vyjadřující poměr $H_{ana-rad}$ k $H_{ana-rad}'$ [m]
K	rovnovážná konstanta [-]
k_{a1}	rychlostní konstanta anodické elektrochemické reakce pro daný kov (je funkcí elektrodového potenciálu) [$A \cdot m^{(3n-2)} \cdot mol^{-n}$] (n – řád reakce)
k_{ai}	rychlostní konstanta anodické elektrochemické reakce i-té složky roztoku (je funkcí elektrodového potenciálu) [$A \cdot m^{(3n-2)} \cdot mol^{-n}$] (n – řád reakce)
k_{c1}	rychlostní konstanta katodické elektrochemické reakce (je funkcí elektrodového potenciálu) [$A \cdot m^{(3n-2)} \cdot mol^{-n}$] (n – řád reakce)
k_{ci}	rychlostní konstanta katodické elektrochemické reakce i-té složky roztoku (je funkcí elektrodového potenciálu) [$A \cdot m^{(3n-2)} \cdot mol^{-n}$] (n – řád reakce)
k_c	rychlostní konstanta katodické elektrochemické reakce při rovnovážném potenciálu vodíkové elektrody [$A \cdot m^{(3n-2)} \cdot mol^{-n}$], (n – řád reakce)
M_{Fe}	molární atomová hmotnost železa (= 0,055,847 kg·mol ⁻¹)
p_{H_2}	parciální tlak vodíku [Pa]
R	univerzální plynová konstanta (= 8,314 472 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
R_p	polarizační odpor [$\Omega \cdot m^{-2}$]
T	teplota [K]
T_n	nominální teplota při h_n (=293,15 K)
T_τ	teplota pro jednotlivé roky [K]
z	počet nábojů vyměněných během reakce [-]
V	objem materiálu [m ³]
X_{Mz+}	rychlostní konstanta difúze iontů kovu [$A \cdot m \cdot mol^{-1}$]
X_{Ri}	rychlostní konstanta difúze i-té redukované složky roztoku [$A \cdot m \cdot mol^{-1}$]
$X_{0,i}$	rychlostní konstanta difúze i-té oxidované složky roztoku [$A \cdot m \cdot mol^{-1}$]
zar_τ	uvolňovaná energie ve formě gamma záření pro daný rok [W]
α_{Fe}	koeficient přenosu náboje pro železo [-]
α_H	koeficient přenosu náboje pro vodík [-]
ΔG	Gibbsova volná energie [J·mol ⁻¹]
ΔH	změna entalpie [J·mol ⁻¹]
ΔS	změna entropie [J·K ⁻¹]
ρ	hustota materiálu [kg·m ⁻³]
τ	čas působení koroze [rok]
τ_{aer}	čas působení koroze v aerobní fázi [rok]
τ_{ana}	čas působení koroze v anaerobní fázi [rok]
τ_{atm}	čas působení atmosférické koroze [rok]
τ_z	minimálně požadovaná doba životnosti ÚOS [rok]
μ_{Fe}^0	chemický potenciál kovového železa [J]
$\mu_{Fe^{2+}}^0$	chemický potenciál Fe ²⁺ iontu [J]

Slovník odborných výrazů

aerobní	aerobic	kinetika	kinetics
absorpce	absorption	korozie	corrosion
adsorpce	adsorption	- elektrochemická	electrochemical
aditivní	additive	- atmosférická	atmospheric
aktivita	activity	- bodová	pitting
alkalický	alcalic	- galvanická	galvanic
anaerobní	anaerobic	- plošná	general
aniont	anion	- radiačně zesílená	radiation enhanced
anoda	anode		
		kyslík	oxygen
bakterie	bacteria	kritická vlhkost	critical air humidity
bentonit	bentonite (swelling clay)	vzduchu	
biofilm	biofilm		
		magnetit	magnetite
čedič	basalt	metabolický	metabolism
		mikroorganizmus	micro-organism
depolarizace	depolarization		(microbe)
depozice	deposition	migrace	migration
destimulátor	destimulator	molekula	molecule
difúze	diffusion		
disociace	dissociation	neutron	neutron
elektrochemický	electrochemical	pasivace	passivation
elektrolyt	electrolyte	pasivní	passive
elektron	electron	peroxid vodíku	peroxide
entalpie	enthalpy	potenciál	potential
exhaláty	exhalation	produkty štěpení	products of fission
exopolysacharid	exopolysaccharide	proudová hustota	current density
Faradayův zákon	Faraday's law	radiace	radiation
		radioaktivní	radioactive
Gibbsova volná energie	Gibbs free energy	radiolýza	radiolysis
goethit	goethite	radionuklid	radionuclide
granit	granite	redoxní	redox
		resaturace	resaturation
hematit	hematite	saturace	saturation
Henryho zákon	Henry's law	síra	sulphur
hermetický	hermetical	sirovodík	sulphuretted hydrogen
hlubinné úložiště	deep geological disposal site	Schickor reakce	Schickor reaction
		sorpce	sorption
hydratovaný	hydrated	součinitel tepelné	overall coefficient of
hydrostatický	hydrostatic	vodivosti	heat transfer
hydroxid	hydroxide	sulfát	sulphate
		sulfid	sulphide
chemický	chemical		
chlor	chlorine	úložný kontejner	spent fuel container
		uhlíková ocel	carbon steel
ionizující	ionizing	uran	uranium
iont	ion	úbytek	lose
inhibitor	inhibitor		
jaderná energetika	nuclear power engineering	voda	water
		vodík	hydrogen
jíl	clay	vyhořelé jaderné palivo	spent nuclear fuel
kation	kation	železo	iron
katoda	cathode		

