

SKBF
KBS

TEKNISK
RAPPORT

79-14

Korrosionsprovning av olegerat titan i simulerade deponeringsmiljöer för upparbetat kärnbränsleavfall

Slutrapport

Sture Henrikson
Marian de Pourbaix

Studsviks Energiteknik AB 1979-05-07

KORRISIONSPROVNING AV OLEGERAT TITAN I
SIMULERADE DEPONERINGSMILJÖER FÖR UPP-
ARBETAT KÄRNBRÄNSLEAVFALL. SLUTRAPPORT.

Sture Henrikson
Marian de pourbaix
Studsvik Energiteknik AB 1979-05-07

Denna rapport utgör redovisning av ett arbete som utförts på uppdrag av SKBF projekt KBS. Slutsatser och värderingar i rapporten är författarens och behöver inte nödvändigtvis sammanfalla med uppdragsgivarens.

I slutet av rapporten har bifogats en förteckning över av SKBF projekt KBS hittills publicerade tekniska rapporter i denna serie.

**KORROSIONSPROVNING AV OLEGERAT
TITAN I SIMULERADE DEPONERINGS-
MILJÖER FÖR UPPARBETAT KÄRNBRÄNS-
LEAVFALL**

Slutrapport för KBS-uppdrag 283-43.00

**Sture Henrikson
Marian de Pourbaix**

RESTRICTED DISTRIBUTION

1979-05-07

Sture Henrikson
Marian de Pourbaix

KBS 283-43.00

Corrosion testing of unalloyed titanium in simulated disposal environments for reprocessed nuclear waste

Final report

SUMMARY

On the commission of the Nuclear Safety Project (KBS) corrosion tests have been carried out on unalloyed titanium, which is planned to be used as an outer corrosion resistant container for reprocessed nuclear waste. Tests were conducted for 300 days in a corrosive medium of modified Baltic water at 100 and 130°C with high (8 ppm) or a low (< 10 ppb) oxygen content. The tests at low oxygen content and 100°C were continued for 600 days.

Very low oxidation rates (0.01 - 0.1 µm/year) were obtained, corresponding to a life time of ten to hundred thousands of years for a 6 mm thick titanium canister. In spite of the considerably more severe corrosive conditions (higher temperature, higher chloride and fluoride contents as well as lower pH) compared with those estimated for the final disposal, no signs of localized corrosion were found, nor could any hydrogen pick-up be detected.

Approved by:



1979-05-07

Sture Henrikson
Marian de Pourbaix

KBS 283-43.00

Korrosionsprovning av olegerat titan i simulerade deponeringsmiljöer för upparbetat kärnbränsleavfall

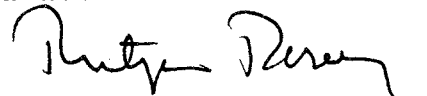
Slutrapport

SAMMANFATTNING

Korrosionsförsök har på uppdrag av projektet Kärnbränslesäkerhet utförts med olegerat titan, tänkt som yttre korrosionshärdig kapsling för upparbetat kärnbränsleavfall. Exponeringen har företagits under totalt 300 dygn i modifierat östersjövatten vid 100°C i närvaro av 8 ppm O₂ och vid 130°C i närvaro av 8 ppm alternativt ≤ 0.10 ppb O₂. Vid 100°C och den lägre syrehalten har försöken pågått i totalt 600 dygn.

Mycket låga oxidationshastigheter (0.01 - 0.1 $\mu\text{m}/\text{år}$), motsvarande tio- till hundra tusentals års livslängd hos en 6 mm tjock titankapsling, har uppmätts. Inga tecken på lokal korrosion har kunnat iakttagas trots avsevärt accelererande korrosionsbetingelser (högre temperatur-, kloridhalt och fluoridhalt samt lägre pH) relativt dem som bedöms föreligga i slutförvaret. Inte heller har någon upparbetning av väte i titanet kunnat påvisas.

Godkänd av:



	<u>Sida</u>
INNEHÅLLSFÖRTECKNING	
1. INLEDNING	1
2. EXPERIMENTELLA DATA	2
2.1. Material	2
2.2. Miljöer	3
2.3. Metodik	5
3. RESULTAT	6
3.1. Allmänkorrosion	7
3.2. Lokal korrosion	8
3.3. Väteförsprödning	9
4. DISKUSSION	9
5. SLUTSATSER	10
REFERENSFÖRTECKNING	12

1979-05-07

1. INLEDNING

I samband med att projektet Kärnbränslesäkerhet (KBS) i början av år 1977 föreslog, att den yttersta kapslingen för upparbetat och förglasat kärnbränsleavfall från svenska lättvattenreaktorer skulle tillverkas av titan, uppdrogs åt Studsvik Energiteknik AB att verifiera detta materialval under de vid denna tidpunkt antagna, maximalt korrosiva miljöförhållandena för slutlig förvaring av avfallskapslar. Detta har skett dels genom en tidigare rapporterad utredning på basis av litteraturuppgifter och praktiska erfarenheter av titan i kloridmiljö (1), dels genom laboratorieprovning innebärande exponering i simulerade deponeringsmiljöer under 300 och 600 dygn. Föreliggande rapport utgör en sammanfattande slutrapport på basis av ett antal tidigare utgivna delrapporter rörande sistnämnda försök (2, 3, 4, 5, 6, 7 och 10).

Syftet med undersökningen har varit följande:

- Att komplettera de få och motsägande värden på oxidations- och allmänkorrosionshastigheter som redovisas i litteraturen och därmed skapa underlag för uppskattning av kapslingens livslängd
- Att verifiera titanets beständighet mot lokal korrosion under provningsbetingelser som med hänsyn till den relativt deponeringsfallet korta provningstiden accelererats väsentligt.
- Att studera om väteupptagning och därav betingad försprödning av titanet kan ske under rådande provningsbetingelser

Provningsprogrammet har uppgjorts i samråd med Korrosionsinstitutet (KI) och resultaten har fortlöpande diskuterats inom den av KI tillsatta referensgruppen "Korrosion av kapslingsmaterial för kärnkraftavfall". Det experimentella arbetet

1979-05-07

har utförts vid Sektor för Energitransport och Material, Studsvik under medverkan av Alrik Lindström - drift, Gunnar Anevi - hållfasthetsprovning, Ulo Teder - kemiska analyser samt Uno Andersson - kontroll av vattenkemin.

2. EXPERIMENTELLA DATA

2.1. Material

Utgångsmaterialet till korrosionsproverna utgjordes av 1.5 mm plåt av titankvalitet Avesta ATi-24 i leveranstillstånd, dvs glödgad vid ca 700°C och därefter betad i ett saltbad. Den undersökta titanchargens kontrollanalys enligt levereranscertifikatet från tillverkaren återges i tabell 1, vari även riktanalysen för det titan som använts i provfixturerna redovisas. I tabell 2 har hållfasthetsvärden erhållna för provmaterialet vid de aktuella provningstemperaturerna sammanställts.

ATi-24 motsvarar närmast ASTM B265 Grade 1, som dock tillåter högre syrehalt (max 0.18 %) och järnhalt (0.20 %). Den mjukare och mera järnfattiga svenska titankvaliteten har avsiktligt valts för att uppnå bästa tänkbara hårdighet mot hydrering och lokal korrosion.

Av titanplåten tillverkades följande typer av korrosionsprover:

Osvetsade prover:
Prover för allmän korrosion, typ K.
(Se figur 1) Prover för spaltkorrosion, typ KD.
Prover för spaltkorrosion och väteförsprödning, typ D.

1979-05-07

KD-provet avsågs fungera som en stor katod för den lilla spalt som bildas mellan D-provet och den titantråd (B i figur 1) som detta vilar mot. KD-proverna vägdes emellertid också och utgjorde därmed extra allmänkorrosionsprover. På den yta av D-proverna som bildade spalt mot bygeln av titantråd ritsades ett kryss, antingen med en spets av kolstål eller av kvarts. Järn är känt för att befrämja lokal korrosion och hydrering i titan.

Totalt exponerades nio parallellprover per provtyp och provningsposition. Prover som uttogs efter vissa provningsperioder ersattes med nya som exponerades tiden ut.

Svetsade prover, typ

W: Prover av samma storlek som KD-proverna (Se figur 2) men med en TIG-uppsmält svetssträng tvärs provet.

Av svetsproverna exponerades tre parallellprover i ler- resp H₂O/lerfas. Däremot uttogs inga prover innan hela exponeringen slutförts.

Efter provberedningen rengjordes proverna medelst ultraljud i aceton och etanol, varefter de tvättades i 20 % HNO₃ och sköljdes i avjoniserat vatten.

2.2. Miljöer

Som provningsmiljö valdes naturligt östersjövatten, emedan detta vid tidpunkten för försökets planering ansågs motsvara den mest korrosiva miljö, som kunde tänkas komma i kontakt med avfallskapslarna. Senare har det emellertid bedömts att kloridhalten i grundvattnet i själva verket maximalt torde utgöra blott en tiondel av östersjövattnets. Tabell 3 visar grundvattnets sammansättning på förvaringsplatsen för avfallskapslarna.

1979-05-07

För att skärpa provningsbetingelserna med avseende på lokal korrosion tillsattes dels NaF till en total koncentration av 10 ppm F^- , dels sänktes vattnet pH medelst HCl från 7.8 till 4.5. De sålunda erhållna vattenspecifikationerna för miljö 1 (luftmättat östersjövatten) och miljö 2 (med kvävgas avluftat östersjövatten) framgår av tabell 4.

Proverna exponerades under de första 300 dyggen vid 1 MPa tryck och två temperaturer, 100 och 130°C, i de båda miljöerna. Proverna placerades i följande tre positioner i var och en av de fyra autoklaver som sålunda krävdes för exponeringen:

- | | |
|-------------|--|
| Position 1. | Ren H ₂ O-fas |
| Position 2. | H ₂ O/lerfas, dvs med proverna till hälften nedsänkta i buffertmassa (lera) |
| Position 3. | Ren lerfas, dvs med proverna nedbäddade i lera. |

Fortsatt exponering till 600 dygn omfattade enbart en utrustning och prover i miljön med låg syrehalt < 10 ppb vid 100°C.

Buffertmassan bestod av en blandning av 90 % kvartsmjöl (Fylekvartsmjöl 240 mesh M/nr 9 M, Fyleverken AB, Sjöbo) och 10 % bentonit (Bentonite SPV 200 mesh, Ahlsell & Ågren) som knådots till lerkonsistens med 25 vol % H₂O.

För att möjliggöra konstant vattenkemi utfördes exponeringen med konstant långsam genomströmning (0.5 l/h) av vattnet genom autoklaverna.

1979-05-07

Redoxpotentialen registrerades under de första 300 dygnen kontinuerligt mot, en Ag/AgCl referenselektrod i in- och utloppsvattnet samt inuti autoklaverna i såväl vatten- som lerfas. Resultatet av dessa mätningar framgår av Figur 3 - 6. Referenselektrodens potential (mättad Ag/AgCl) i in- och utloppsvatten vid 25°C var + 199 mV/SHE. Inuti autoklaverna användes en referenselektrod med samma kloridjonhalt som vattnets (Ag/AgCl, 3 900 ppm Cl⁻) med beräknade potentialer av + 239 mV och + 213 mV/SHE vid 100 resp 130°C.

Syrehalten och pH-värdet på in- och utloppsvattnet uppmättes dagligen. Erhållna värden redovisas i Figur 7, 8 och 8a.

För övrigt utfördes en fullständig vattenanalys före och efter varje exponeringsperiod. Resultatet varierade obetydligt. I Tabell 5 ges exempel på dylika analysvärden före start och efter avslutad exponering omfattande 300 och 600 dygn.

2.3. Metodik

Själva provningsarrangemanget, som redan delvis berörts i miljöavsnittet, framgår av flödes-schemat i figur 9. Autoklaverna var helt inklädda med titan och varje autoklav rymde 5 - 10 l.

Provernans placering i de olika positionerna H₂O, H₂O/lera och lera framställs schematiskt i figur 10. Även provfixturerna, figur 11, och provbehållarna för de två lerhaltiga positionerna, figur 12, var tillverkade av titan. God metallisk kontakt mellan prover och övriga titandelar ombesörjdes för att erhålla största möjliga areaförhållande mellan katod och anodytor vid en eventuell spaltkorrosion.

1979-05-07

Proverna exponerades under totalt såväl 300 som 600 dygn med avbrott för inspektioner, provuttag och komplettering av uttagna prover efter 30, 100 och 300 dygn. På så sätt erhöles exponeringstider på 30, 100, 200, 270, 300 och 600 dygn. Som redan nämnts under rubriken Material provades nio parallellprover per utförande och position.

Utvärderingen av de olika provtyperna skedde på följande sätt:

K-prover Vägning för beräkning av oxidations- eller allmänkorrosionshastigheten.

Okulärgranskning.

KD-prover och

W-prover Vägning för beräkning av oxidations- eller allmänkorrosionshastigheten.

Okulärgranskning.

SEM-kontroll och vid behov EDAX-analys.

D-prover Vägning (som emellertid inte kunde användas för beräkning av allmänkorrosionen p g a provernas ringa storlek).

Okulärgranskning, speciellt med avseende på eventuell spaltkorrosion.

SEM-kontroll och vid behov EDAX-analys.

Dragprovning med långsam töjningshastighet ($1.4 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) för påvisande av eventuell hydrering.

Väteanalys medelst vakuumextraktion vid 1 000 - 1 200°C för påvisande av eventuell hydrering. Begränsades i huvudsak till den syrefattiga miljön.

3. RESULTAT

Resultaten från de utvärderingar som utfördes efter exponeringstiderna 30, 100, 200, 270, 300 och 600 dygn redovisas i det följande.

1979-05-07

3.1. Allmän korrosion

Korrosionshastigheterna, uttryckta i $\mu\text{m}/\text{år}$, har beräknats utgående från erhållna viktökningar under antagande att dessa härrör enbart av oxidation av Ti till TiO_2 . I själva verket torde viktökningen till stor del bero på nedsmutsning av proverna. Speciellt gäller detta efter exponering i syrehaltig miljö beroende på utfällning av trevärd järnhydroxid emanerande från bentoniten på proverna. Proverna har endast rengjorts genom gnuggning med en gummikork och avjoniserat vatten. Olika kemiska rengöringsförfaranden (20 % HNO_3 vid 25°C , 5 % oxalsyra såväl vid 25°C som kokande samt 3 % citronsyra vid 70°C) har även provats, men utan framgång.

I de enstaka fall en viktminskning registrerats har korrosionshastigheten uträknats under antagande att denna orsakats enbart av en upplösning av TiO_2 . Enär lösligheten för TiO_2 är ytterst låg är det dock svårt att betrakta dessa värden som relevanta.

Proverna har vägts på en elektronisk analysvåg av märket Mettler HE20 med skrivartillsats. Vågen registrerar vikten med en noggrannhet av 0.01 mg. De erhållna viktförändringarna har emellertid avrundats uppåt till närmaste tiondels mg. Omräknat till korrosionshastighet innebär detta en mätnoggrannhet av maximalt 0.01 $\mu\text{m}/\text{år}$. De sålunda erhållna korrosionshastigheterna har sammanställts i tabell 6 och 7 för syrehaltigt (miljö 1) respektive syrefattigt (miljö 2) vatten.

Om nedsmutsningen av proverna i den syrehaltiga miljön beaktas torde de enda helt tillförlitliga värdena i tabell 6 vara de i tabellens översta

1979-05-07

position belägna, d v s de som erhållits i ren vattenfas med plana plåtprover av typ K utan spalter. Dessa värden förblir under hela exponeringstiden oförändrat lägre än $0.1 \mu\text{m}/\text{år}$, vilket även gäller motsvarande prover i den syrefattiga miljön, tabell 7. Beträffande övriga prover råder den förut påtalade osäkerheten, som betingas dels av nedsmutsning, dels av svårförklarliga viktförluster hos vissa prover. Det sistnämnda gäller speciellt de prover i tabell 7 som vägdes efter 100 dygn. Trots denna osäkerhet kan det emellertid betraktas som otvetydigt att korrosionshastigheten efter såväl 300 dygns som 600 dygns exponering inte överskrider $0.1 \mu\text{m}/\text{år}$ i någon provposition.

Figur 13 visar det karaktäristiska utseendet av missfärgade prover exponerade i miljö 1 och figur 14 de oförändrat blanka proverna i miljö 2.

3.2. Lokal korrosion

Efter varje exponeringsperiod okulärbesiktigades samtliga prover med stereomikroskop (20 x) varvid de repade spaltytorna på de små D-proverna granskades speciellt noggrant. Ifall något misstänkt iaktogs, som kunde tolkas som begynnande lokal korrosion, undersöktes ifrågavarande ytor i SEM. Vid behov utfördes ytterligare EDAX-analys för bestämning av sammansättningen hos iakttagna partiklar på titanytan.

Inga som helst tecken på lokal korrosion kunde upptäckas på proverna. De spaltprover som repats med kolstål uppvisade efter exponering i syrehaltig miljö rost i anslutning till reporna. Dessutom förekom på prover från denna miljö, speciellt efter långa exponeringstider, den i figur 13 illustrerade allmänna rostfärgningen, vars järninnehåll verifierades genom EDAX-analys.

1979-05-07

På samma sätt visades att mindre punktformiga beläggningar, som bildats efter kortvarig exponering, innehöll järn och kisel emanerande från leran.

3.3 Väteförsprödning

I Tabell 8 har samtliga utförda väteanalyser sammanställts. Flertalet avser små D-prover, men efter avslutad 300 och 600 dygns exponering analyserades även de större KD-prover som exponerats ihopklamrade med D-proverna. Eftersom antalet väteanalyser och dragprover måste begränsas utfördes dessa i huvudsak på prover som exponerats i den för väteupptagning befrämjande syrefattiga miljön. Resultaten av dragprovning med låg töjningshastighet ($1.4 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) finns sammanställda i tabell 9.

Av tabell 8 framgår att ingen väteupptagning ägt rum i titanproverna efter 300 dygns exponering. Den enda förändring av dragprovningens värdena som kan noteras är att brottöjningen möjligtvis reducerats något efter 300 dygn. En jämförelse med motsvarande värden erhållna vid normal hållfasthetsbestämning på utgångsmaterialet, tabell 2, visar emellertid att sistnämnda förlängningsvärden ligger inom samma spridningsintervall som de i tabell 9 redovisade. De efter 600 dygns exponering erhållna värdena kan därför knappast anses vara signifikant lägre än de övriga. Någon hydridanrikning kunde inte heller påvisas metallografiskt i dessa prover.

Även vad gäller svetsproven har ingen uppkoncentration av hydrid observerats i anslutning till svetszonen där höga restspänningar föreligger.

1979-05-07

4. DISKUSSION

Det viktigaste resultatet av den utförda exponeringen av titan i simulerade deponeringsmiljöer för avfallskapsling är att ett säkrare underlag än det tidigare litteraturbaserade erhållits för bedömning av kapslingens livslängd på basis av oxidationshastigheten.

Det vid undersökningen erhållna maximala värdet på 0.08 $\mu\text{m}/\text{år}$ efter 300 och 0.01 $\mu\text{m}/\text{år}$ efter 600 dygns exponering är av samma storleksordning som det av Smyrl et al på basis av försök i stillahavsvatten vid 90°C rapporterade värdet på 0.09 $\mu\text{m}/\text{år}$ (8). De avsevärt högre korrosionshastigheter som Charlot et al erhållit i 3.5 % NaCl-lösning - 0.24 $\mu\text{m}/\text{år}$ vid 60°C, 1.6 - 5.6 $\mu\text{m}/\text{år}$ vid 130°C och 3.2 $\mu\text{m}/\text{år}$ vid 200°C - måste därför ifrågasättas. En felkälla kan i detta fall ha varit rengöringen av proverna i 5 % kokande oxalsyra, ett förfarande som vid kontrollförsök på detta laboratorium visat sig ge avsevärd allmänkorrosion på titan (6).

Att vare sig lokal korrosion eller väteupptagning inträffat under rådande provningsbetingelser är helt i linje med de erfarenheter som redovisats i den tidigare litteraturstudien (1).

Det har övervägts att fortsätta exponeringen utöver de här redovisade 600 dyggen. Emedan några drastiska förändringar i vare sig oxidationshastighet, väteupptagning eller lokal korrosion inte är att vänta har emellertid KBS avstått från fortsatt provning. Detta beslut måste bedömas som helt riktigt eftersom inget av ovannämnda fenomen på allvar bedömts begränsa titankapslingens livslängd. En forskningsinsats kommer istället att ägnas titans eventuella känslighet för fördröjt brott.

1979-05-07

6. SLUTSATSER

Syftet med de utförda exponeringarna av olegerat titan vid 100 och 130°C i östersjövatten tillsatt med NaF till en F⁻-koncentration av 10 ppm och surgjort till pH 4.5 med utspädd HCl har till fullo uppnåtts.

Sålunda har en betryggande låg oxidationshastighet, max 0.1 µm/år efter 300 och max 0.01 µm/år efter 600 dygns exponering, motsvarande tio- till hundratusentals års livslängd hos en 6 mm tjock titankapsling verifierats. Utöver detta har försöken visat att ingen lokal korrosion eller väteupptagning skett under 600 dygns exponering vid miljöbetingelser som är avsevärt mera korrosiva än de som bedöms råda vid den slutliga deponeringen av avfallet. Exponeringen avbryts härmed och fortsatta insatser ägnas titans eventuella känslighet för fördröjt brott.

1979-05-07

REFERENSFÖRTECKNING

1. HENRIKSON S, PETTERSSON K
Utredning rörande titans lämplighet
som korrosionshårdig kapsling för kärn-
bränsleavfall.
KBS teknisk rapport nr 11, AE-MS-132.
AB Atomenergi 1977-08-24.
2. HENRIKSON S, de POURBAIX M
Korrosionsprovning av metalliska kaps-
lingsmaterial för kärnkraftavfall. Prov-
ningsprogram.
TPM-MS-101.
AB Atomenergi 1977-02-23.
3. HENRIKSON S
Korrosionsprovning av metalliska kaps-
lingsmaterial. Komplettering till prov-
ningsprogram TPM-MS-101.
TPM-MS-117.
AB Atomenergi 1977-03-24.
4. de POURBAIX M
KBS reg nr 12.51. Metallisk kapsling.
Start- och lägesrapport.
AP-MS-147.
AB Atomenergi 1977-05-26.
5. HENRIKSON S, de POURBAIX M
KBS reg nr 12.51. Metallisk kapsling.
Resultat av korrosionsprovning av titan
under 30 dygn.
TPM-MS-156.
AB Atomenergi 1977-08-04.
6. HENRIKSON S, de POURBAIX M
KBS reg nr 12.51. Metallisk kapsling.
Resultat av korrosionsprovning av titan
under 100 dygn.
TPM-MS-170.
AB Atomenergi 1977-09-20.
7. de POURBAIX M
KBS reg nr 12.51. Metallisk kapsling.
Resultat av korrosionsprovning av titan
under 200, 270 och 300 dygn.
MS-78/200.
AB Atomenergi 1978-04-24.

1979-05-07

8. SMYRL W M, STEPHENSON L L AND
BRAITHWAITE I W
Behavior of candidate canister materials
in deep ocean environments.
Corrosion/77, San Francisco, March 1977,
paper No 85, pp 1 - 5.
9. CHARLOT L A
Investigation of Galvanically Induced
Hydriding of Titanium in Salin Solutions
U.S. Department of the Interior.
R & D Progress Report No 624, Contract
No. 14-30-2522, December 1970, pp 1 - 40.
10. de Pourbaix M
KBS reg nr 43.00. Metallisk kapsling.
Program- och slutrapport.
MS-78/211.
Studsvik Energiteknik AB.

EK

1979-05-07

Tabell 1. Materialanalys

Benämning	C %	N %	O ₂ %	H ₂ ppm	Fe %	Anm
ATi-24 Charge 010204	0.003	0.006	0.07	14	0.04	Prov- material
Riktanalys på tråd, stång och plåt	0.05	0.03	max 0.10	max 120	max 0.05	Material för prov- fixtur

Tabell 2. Hållfasthetsvärden vid 100 och 130°C

Provn temp °C	R _p 0.2 N/mm ²	R _m N/mm ²	A ₅ %	Anm
130	160	255	50	Parallellt med vals- riktningen
130	160	265	49	"
100	171	260	45	"
100	173	263	44	"
130	180	229	48	Tvårs valsriktningen
130	176	227	46	"
100	204	252	49	"
100	203	255	50	"

1979-05-07

Tabell 3. Grundvattnets sammansättning på förvaringsplatsen

Analys	Sort	Sannolikt intervall	Minvärde	Maxvärde
ledningsförmåga	$\mu\text{S/cm}$	400-600		1100
pH		7.2-8.5		9.0
KMnO_4 -förbr	mg/l	20-40		50
COD_{Mn}	"	5-10		12.5
Ca^{2+}	"	25-50	10	60
Mg^{2+}	"	5-20		30
Na^+	"	10-100		100
K^+	"	1-5		10
Fe-tot	"	1-20		30
Fe^{2+}	"	0.5-15		30
Mn^{2+}	"	0.1-0.5		3
HCO_3^-	"	60-400		500
CO_2	"	0-25		35
Cl	"	5-50		100*
SO_4^{2-}	"	1-15		50
NO_3^-	"	0.1-0.5		2
PO_4^{3-}	"	0.01-0.1		0.5
F^-	"	0.5-2		8
SiO_2	"	5-30		40
HS^-	"	<0.1-1		5
NH_4	"	0.1-0.4		2
NO_2	"	<0.01-0.1		0.5
O_2	"	<0.01-0.07		0.1

* Om relict saltvatten förekommer i förvarets omgivning kan detta eventuellt medföra en höjning av halten Cl under tidsskedet för länshållning och uppfyllning i förvaret så att halten kan uppgå till 300-400 mg/l. I senare skede är halten lägre.

1979-05-07

Tabell 4. Miljöspecifikationer

Ämne	Miljö 1	Miljö 2
Cl ⁻ mg/l	ca 4000	ca 4000
F ⁻ "	10	10
O ₂ "	ca 8	<0,01
SO ₄ "	ca 560	ca 560
Na "	ca 2500	ca 2500
Mg "	ca 80	ca 80
Ca "	ca 70	ca 70
pH	4.5	4.5

Korrosionsmiljöerna beredes utgående från naturligt östersjövatten genom tillsats av NaF till avsedd F⁻-halt. pH-värdet inställes medelst tillsats av utspädd HCl.

Tabell 5. Miljöanalyser utförda vid start och efter 300 dygn.

Provtagning	ppm													
	Cl	F	SO ₄	Al	SiO ₂	Mn	Fe	Ti	Ag	Cr	Ca	Mg	Na	Anm
Start luftmättat Östersjövatten, försök vid 100°C och 130°C	3800	10.3	535	<0.2	0.6	<0.1	0.56	<0.1	<0.001	0.01	124	250	1950	pH 4.5
Avställning efter 300 dygns försök vid 100°C*	3980	10.3	547	0.11	1.9	0.01	<0.01	<0.02	<0.001	0.08	119	288	1870	Fällning i autoklav ca 8.8% Fe, dessutom Ca, Al, Si, Mn, röntgenfluorescens
Avställning efter 300 dygns försök vid 130°C*	4030	10.7	558	0.04	1.9	0.09	<0.01	<0.02	<0.001	0.04	120	274	1920	Fällning i autoklav ca 2.7% Fe, dessutom Ca, Al, Si, Mn, röntgenfluorescens
Start syrefritt Östersjövatten, försök vid 100°C och 130°C	3850	10.4	545	<0.2	0.4	<0.1	0.2	<0.1	0.001	<0.01	126	250	1980	pH 4.5
Avställning efter 300 dygns försök vid 100°C*	3840	10.5	591	0.05	3.0	0.01	0.07	<0.02	0.005	0.05	110	252	1870	
Avställning efter 300 dygns försök vid 130°C*	3935	10.7	560	0.04	2.8	<0.01	0.09	<0.02	<0.001	0.05	114	284	1960	
Start syrefritt Östersjövatten, försök vid 100°C	3840	10.6	580	0.05	0.5	<0.1	0.3	<0.1	<0.001	<0.01	123	250	1970	
Avställning efter 600 dygns försök vid 100°C*	4250	13.5	570	0.04	2.6	<0.01	0.1	0.13	<0.001	0.05	112	262	1890	

* I lösning efter filtrering genom 0.45 µ millipore.

1979-05-07

Tabell 6. Korrosionshastigheter för titan i miljö 1; östersjövatten med 10 ppm F⁻, pH 4.5, 8 ppm O₂

Position	Temp °C	Prov typ	Korrosionshastighet, µm/år, efter dygn:				
			30	100	200	270	300
H ₂ O	100	K	0.05 (-)	0.04 <0.01 (-)	0.04	0.02	0.04
	130	K	0.03 (-)	0.03	≤0.01	≤0.01 ≤0.01 (-)	0.02
	100	KD	0.70	0.13	0.08	0.05	0.09
	130	KD	0.37	0.12	0.03	0.03	0.05
H ₂ O/lera	100	KD	0.50	0.11	0.05	0.05	0.05
	130	KD	0.27	0.29	0.16	0.22	0.16
	100	W					≤0.01 (-) 0.03
	130	W					0.05
lera	100	KD	0.20	0.46 (-)	0.10	0.08	0.04
	130	KD	0.25	0.18	0.82	0.06	0.52
	100	W					0.02 (-)
	130	W					0.39

K = allmänskorrosionsprov 1.05 dm²

KD = spaltprov 0.90 dm²

W = svetsprov 0.90 dm²

(-) = viktninskning

Om endast ett värde anges utgör detta medelvärdet av nio parallellprover. Fler än ett värde kan förekomma om både viktninskning och viktökning noterats inom denna grupp av nio prover.

1979-05-07

Tabell 7. Korrosionshastigheter för titan i miljö 2; östersjövatten med 10 ppm F⁻, pH 4.5, <0.01 ppm O₂.

Position	Temp °C	Prov typ	Korrosionshastighet, µm/år, efter dygn:					
			30	100	200	270	300	600
H ₂ O	100	K	0.08 (-)	0.06	0.02	≤0.01	≤0.01	≤0.01
	130	K	0.05 (-)	0.04 (-)	0.02	0.02	≤0.01	
	100	KD	0.53	0.04 (-)	0.09	0.06	0.07	≤0.01*
	130	KD	0.30	0.02 (-)	0.09	0.04	0.06	≤0.01 (-)
H ₂ O/lera	100	KD	0.55	0.03 (-)	0.04	0.06	0.05	≤0.01*
	130	KD	0.63	0.04 (-)	0.09	0.07	0.07	≤0.01 (-)
	100	W					≤0.01 (-)	≤0.01 (-)
	130	W					0.04	
lera	100	KD	0.60	0.51 (-)	≤0.01 (-)	≤0.01	0.05	≤0.01*
	130	KD	0.53	0.02 (-)	0.13	0.04	0.04	≤0.01 (-)
	100	W					≤0.01	≤0.01
	130	W					≤0.01	

K = allmänkorrosionsprov 1.05 dm²KD = spaltprov 0.90 dm²W = svetsprov 0.90 dm²

(-) = viktninskning

* = 3 prov har tidigare exponerats vid 130°C

Om endast ett värde anges utgör detta medelvärdet av nio parallellprover. Fler än ett värde kan förekomma om både viktninskning och viktökning noterats inom denna grupp av nio prover.

1979-05-07

Tabell 8. Väteanalys av dragprovstavar (vakuumextraktion vid 1000-1200°C)

Position	Prov nr	Väte ppm	Exp temp °C	Exp tid dygn	Anm
oexponerat	89L181D	12, 10	-	0	
"	89L182D	10, 10	-	0	
H ₂ O	89L71D	12, 11	100	30	O ₂ <0.01 ppm
H ₂ O	89L106D	12, 11	130	30	"
H ₂ O	89L107D	11, 13	130	30	"
H ₂ O/lera	89L16D	13, 14	100	30	O ₂ = 8 ppm
H ₂ O/lera	89L86D	12	100	30	O ₂ <0.01 ppm
H ₂ O/lera	89L51D	12, 13	130	30	O ₂ = 8 ppm
H ₂ O/lera	89L121D	13, 11	130	30	O ₂ <0.01 ppm
lera	89L101	12	100	30	"
lera	89L136D	12	130	30	"
H ₂ O	89L109D	13, 13	130	100	O ₂ <0.01 ppm
H ₂ O/lera	89L92D	13, 12	100	100	"
H ₂ O/lera	89L127D	10, 12	130	100	"
lera	89L172D	11, 12	100	100	"
lera	89L142D	12, 13	130	100	"
H ₂ O	89L77KD	11, 10	100	300	O ₂ <0.01 ppm
H ₂ O	89L111KD	10, 11	130	300	"
H ₂ O	89L111D	12	130	300	"
H ₂ O/lera	89L89KD	12, 12	100	300	"
H ₂ O/lera	89L104KD	11	100	300	"
H ₂ O/lera	89L124KD	10, 10	130	300	"
H ₂ O/lera	89L124D	12	130	300	"
lera	89L139KD	11, 11	130	300	"
lera	89L139D	11	130	300	"
H ₂ O	89L112KD	12, 12	100*	600	O ₂ <0.01 ppm
H ₂ O	89L112D	12, 11	100*	600	"
H ₂ O/lera	89L125KD	12, 12	100*	600	"
H ₂ O/lera	89L125D	12	100*	600	"
lera	89L140KD	11, 11	100*	600	"
lera	89L140KD	13, 12	100*	600	"
lera	89L141D	10, 11	100	600	"
lera	89L171D	11, 11	100	600	"
lera	89L175D	11	100	600	"
lera	89L176D	10	100	600	"
oexponerat prov		12, 12	-	0	"

* Prov tidigare exponerat upp till 300 dygn vid 130°C.

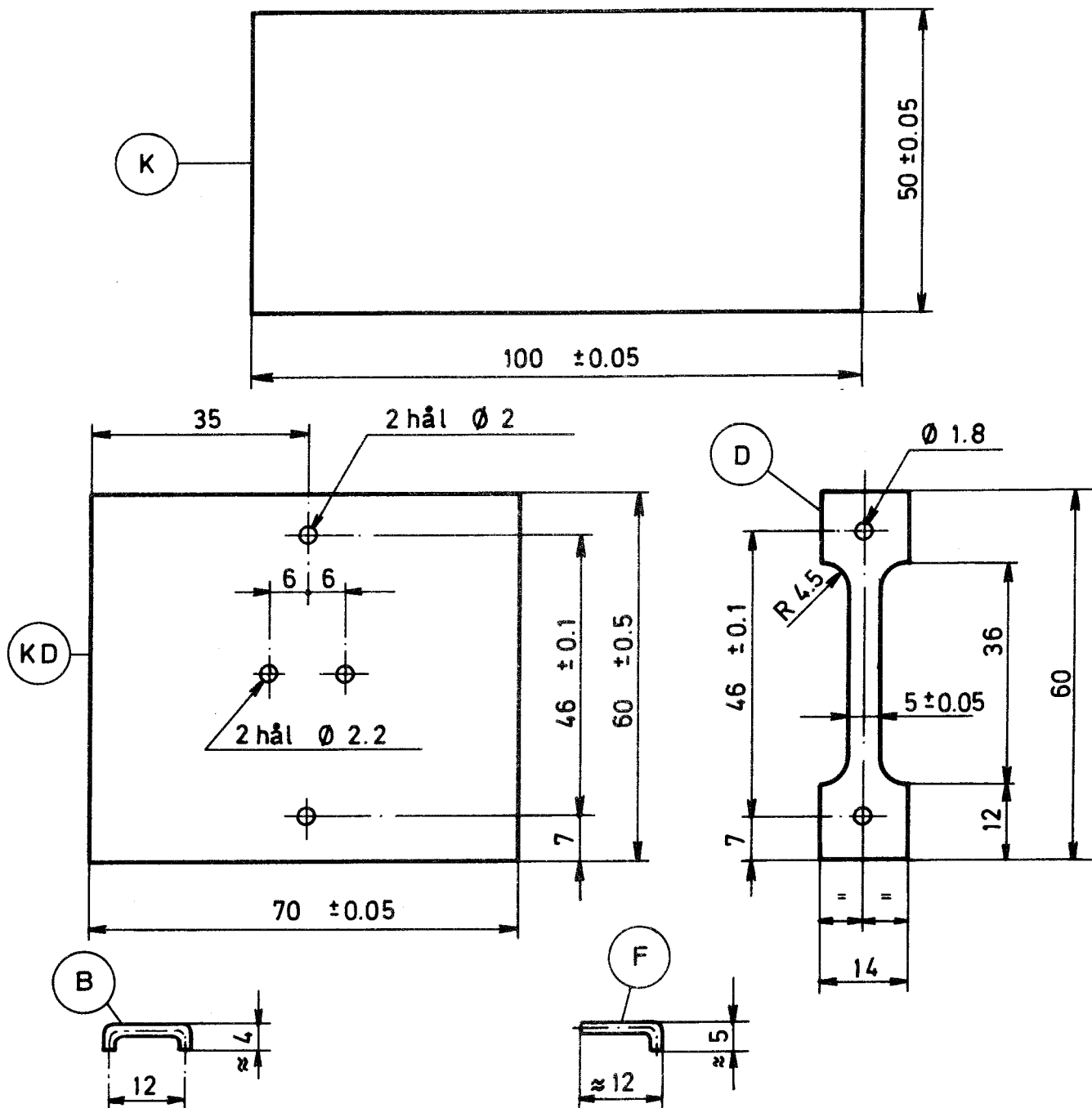
1979-05-07

Tabell 9. Dragprovning vid 130°C med töjningshastigheten = $1.4 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$
enligt SIS 112311

Position	Prov nr	R _{p0.2} N/mm ²	R _m N/mm ²	A5 %	Exp temp °C	Exp tid dygn	Anm
oexponerat	89L181D	129	220	54	-	0	
"	89L182D	129	215	53	-	0	
H ₂ O	89L71D	131	228	47	100	30	O ₂ <0.01 ppm
H ₂ O	89L106D	138	226	50	130	30	"
H ₂ O	89L107D	127	221	50	130	30	"
H ₂ O/lera	89L16D	126	213	52	100	30	O ₂ = 8 ppm
H ₂ O/lera	89L86D	131	227	49	100	30	O ₂ <0.01 ppm
H ₂ O/lera	89L51D	121	216	49	130	30	O ₂ = 8 ppm
H ₂ O/lera	89L121D	139	223	47	130	30	O ₂ <0.01 ppm
lera	89L101D	127	224	51	100	30	"
lera	89L136D	134	222	47	130	30	"
H ₂ O	89L109D	127	211	52	130	100	O ₂ <0.01 ppm
H ₂ O/lera	89L92D	122	213	58	100	100	"
H ₂ O/lera	89L127D	124	219	47	130	100	"
lera	89L172D	122	212	58	100	100	"
lera	89L142D	107	186	50	130	100	"
H ₂ O	89L78D	122	210	44	100	300	O ₂ <0.01 ppm
H ₂ O	89L111D	131	228	42	130	300	"
H ₂ O/lera	89L90D	123	214	45	100	300	"
H ₂ O/lera	89L124D	125	223	43	130	300	"
lera	89L105D	120	207	45	100	300	"
lera	89L139D	117	214	44	130	300	"
H ₂ O	89L112KD	147	216	47	100*	600	O ₂ <0.01 ppm
H ₂ O	89L112D	127	203	44	100*	600	"
H ₂ O/lera	89L125KD	150	192	47	100*	600	"
H ₂ O/lera	89L125D	119	217	45	100*	600	"
lera	89L140KD	163	207	45	100*	600	"
lera	89L140D	129	218	47	100*	600	"

* Prov exponerade upp till 300 dygn vid 130°C.

1979-05-07



- K Prov för allmän korrosion
 KD Prov för spaltkorrosion och allmän korrosion
 D Prov för spaltkorrosion och väteförspredning
 B Bygel av titantråd som bildar spalt mot prov D
 F Fäste för prov D

Fig. 1 Osvetsade prover

1979-05-07

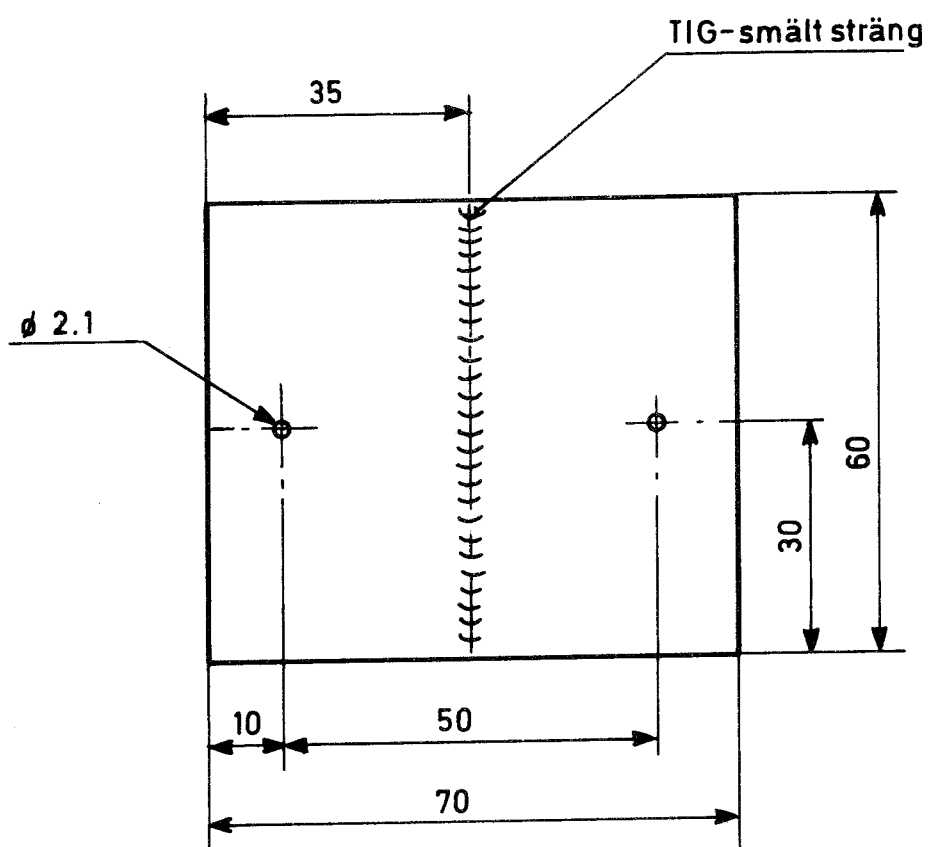


Fig. 2 Svetsat prov (W) för allmän och lokal korrosion.

Fig 3. Redoxpotentialer i miljö 1: Luftmättat östersjövatten vid 100°C, 300 dygn

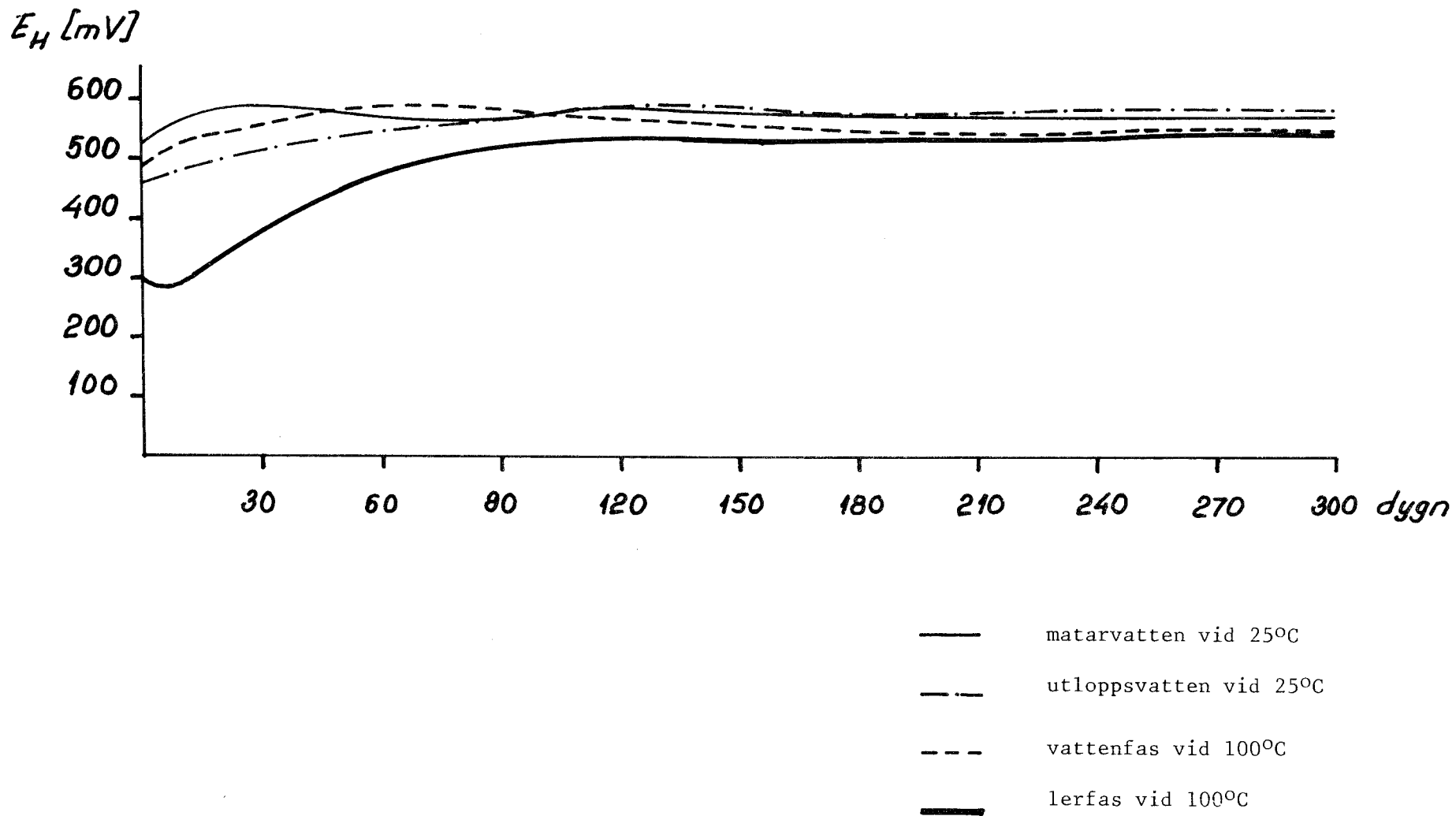


Fig 4. Redoxpotentialer i miljö 1: Luftmättat östersjövatten vid 130°C,
300 dygn

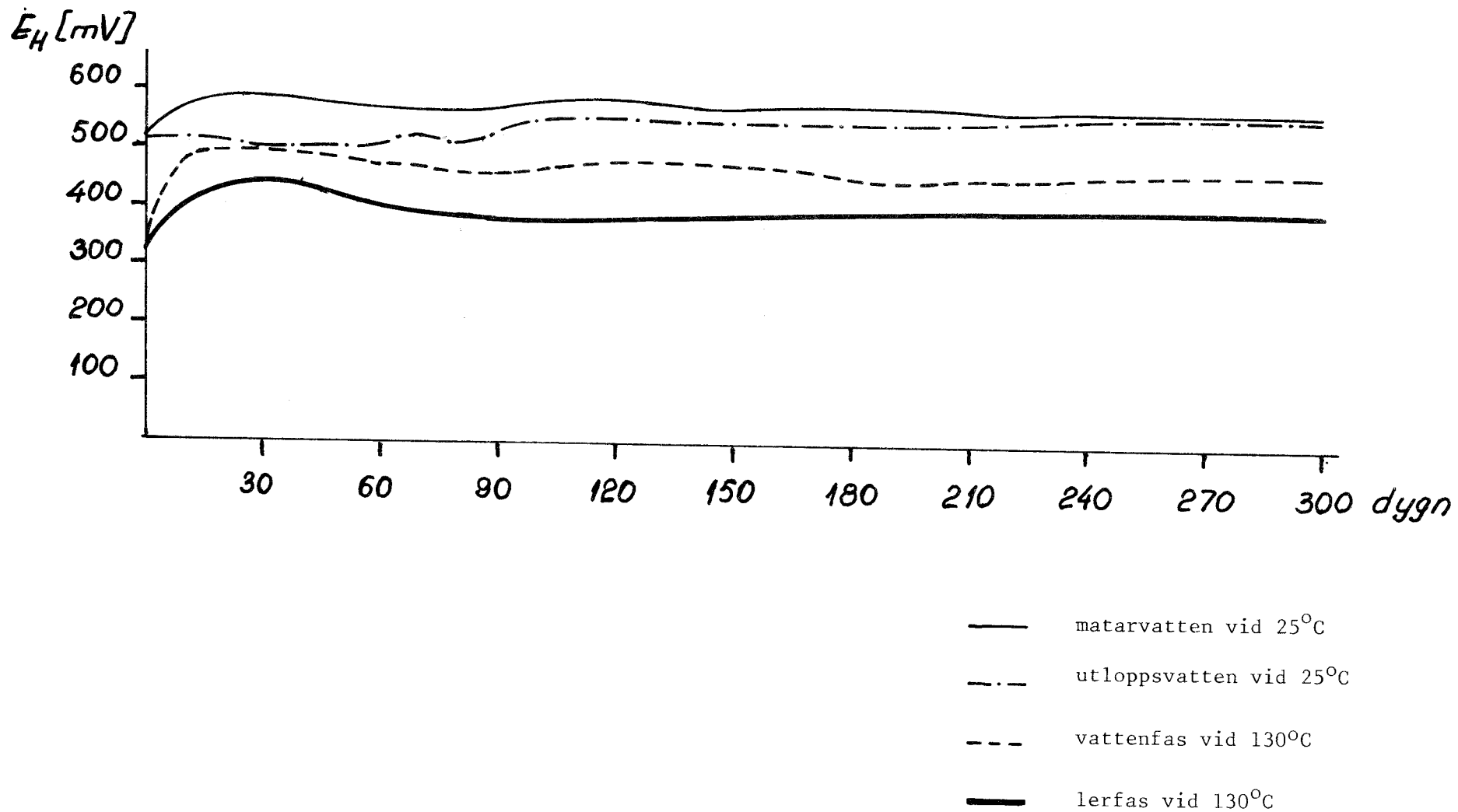


Fig 5. Redoxpotentialer i miljö 2: syrefattigt östersjövatten vid 130°C, 300 dygn

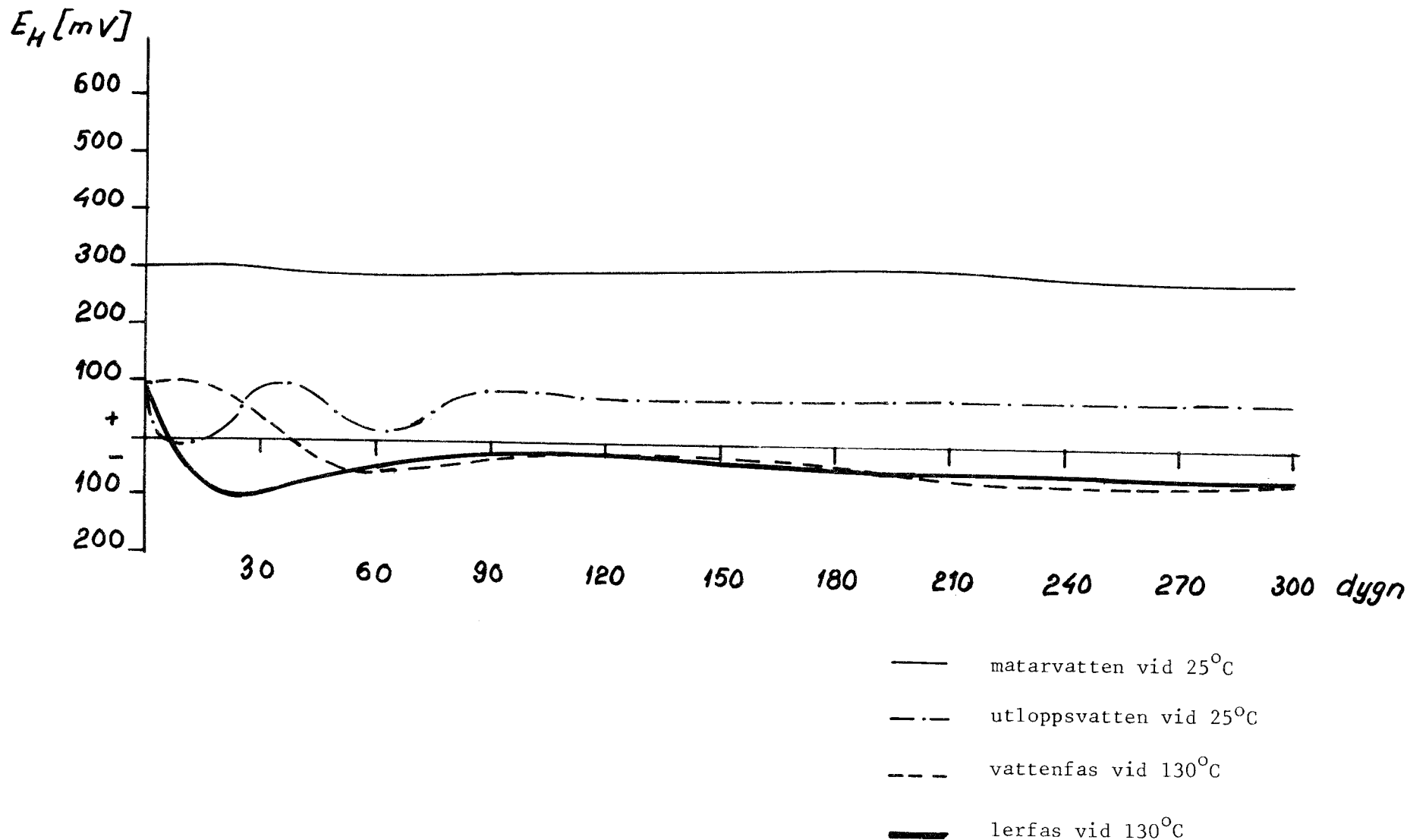


Fig 6. Redoxpotentialen i miljö 2: syrefattigt östersjövatten vid 100°C, 300 dygn

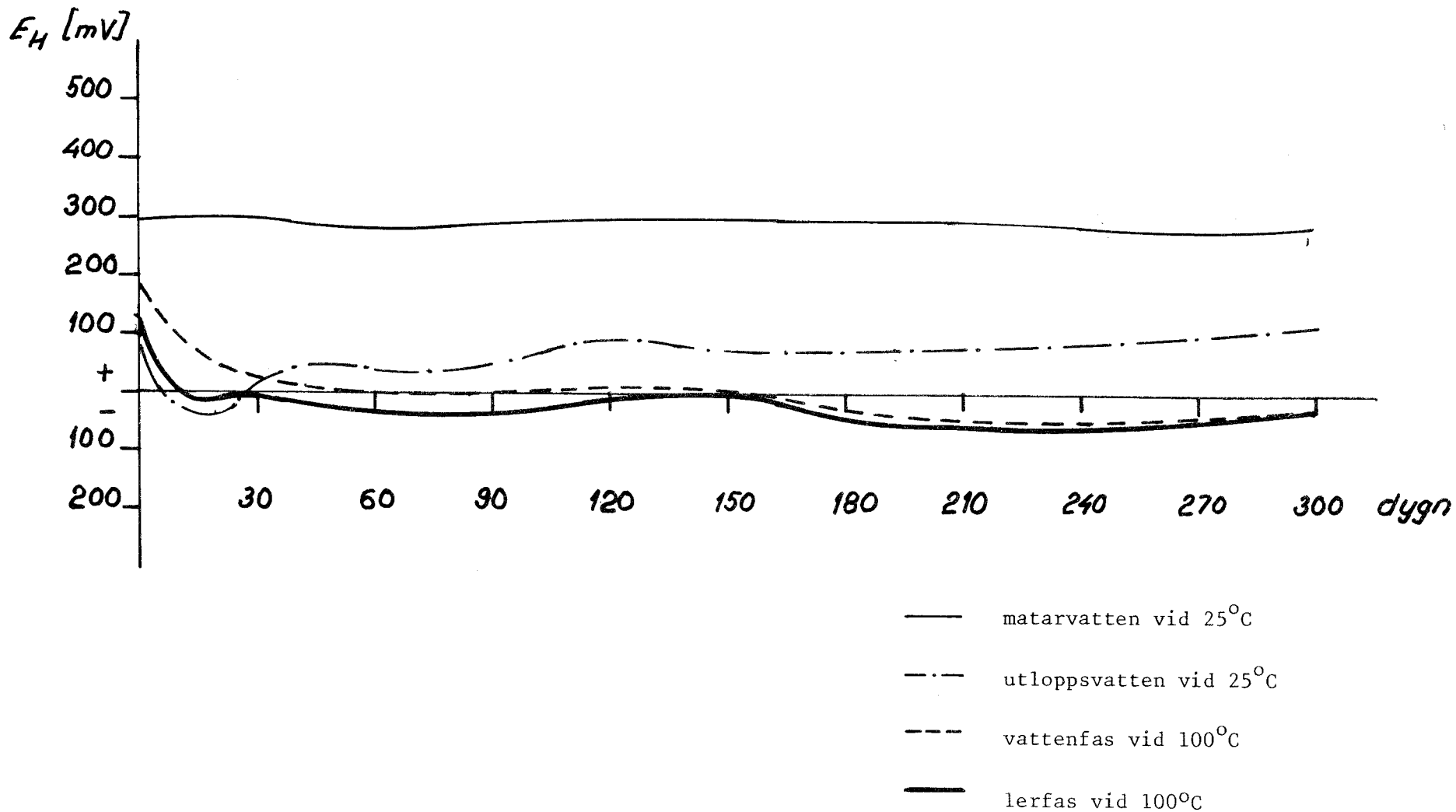
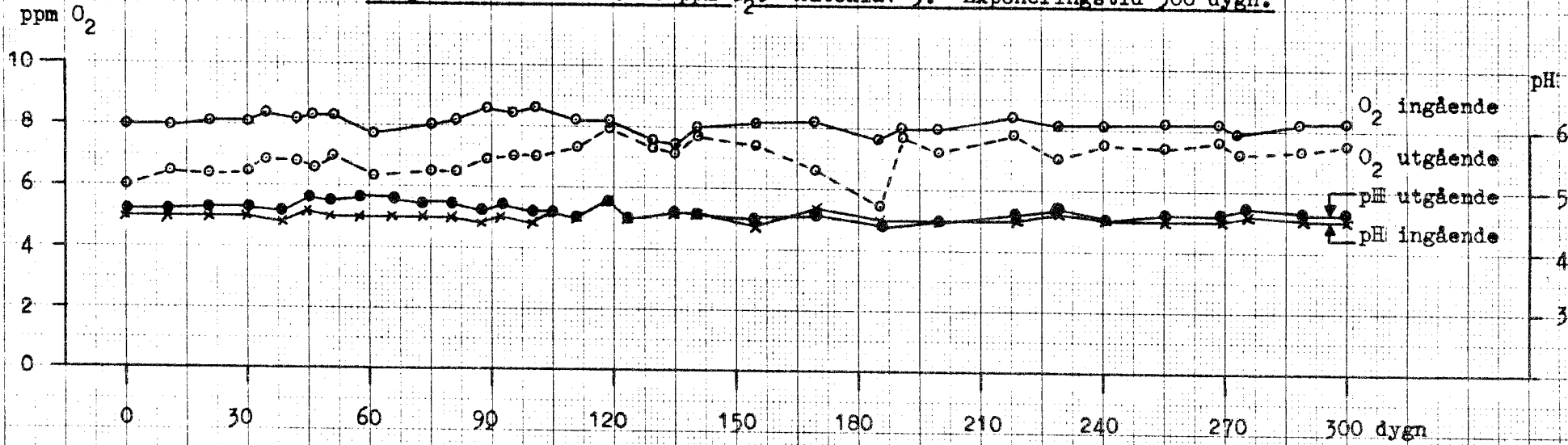


Fig 7. pH- och O₂-koncentrationer i luftmättat vatten

Miljö 1. T = 100°C. 8 ppm O₂. Autoklav 3. Exponeringstid 300 dygn.



Miljö 1. T = 130°C. 8 ppm O₂. Autoklav 2. Exponeringstid 300 dygn.

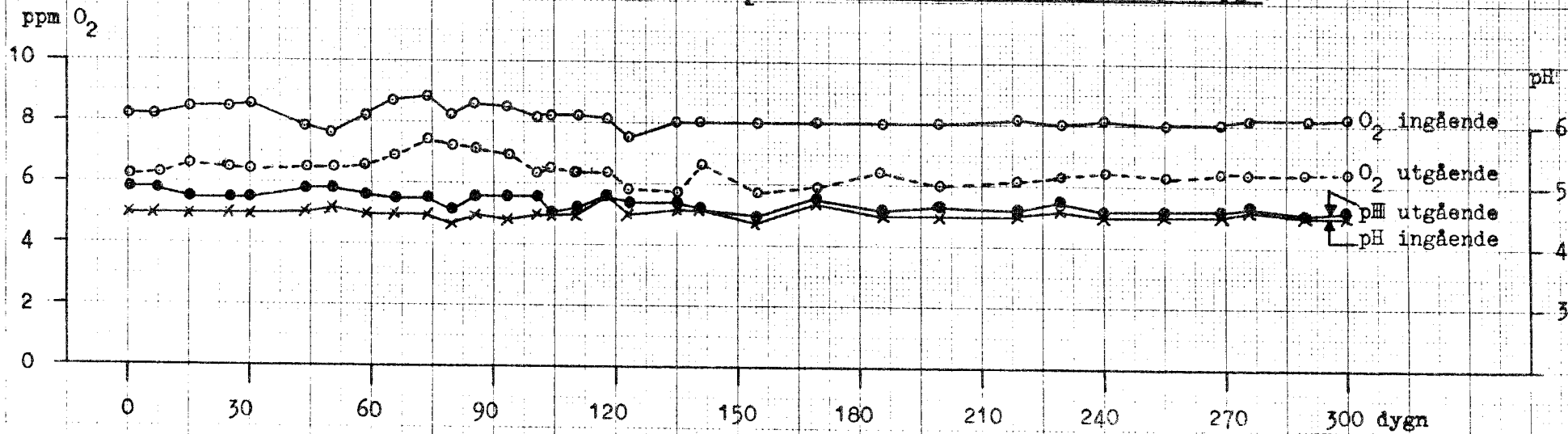
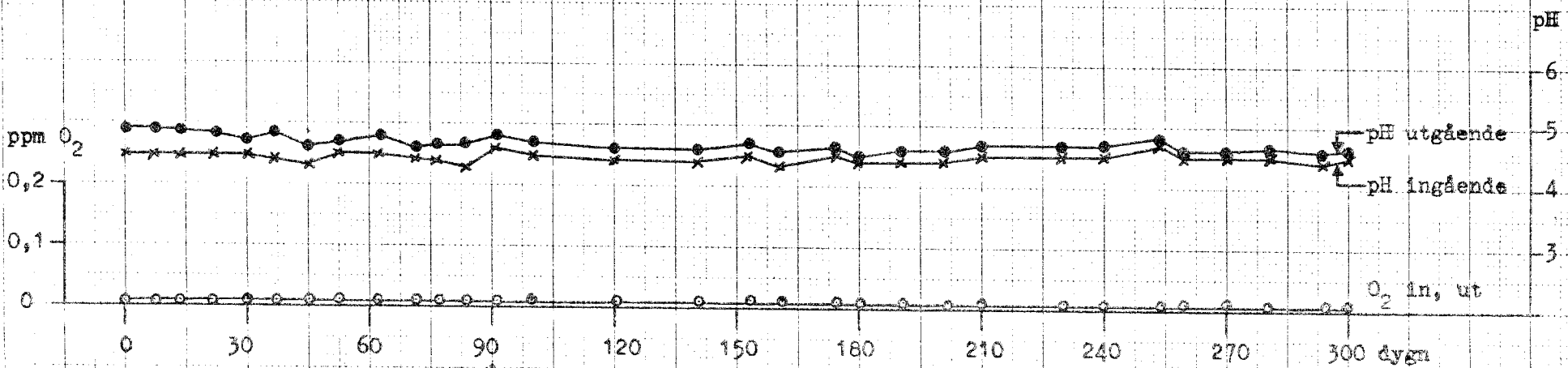
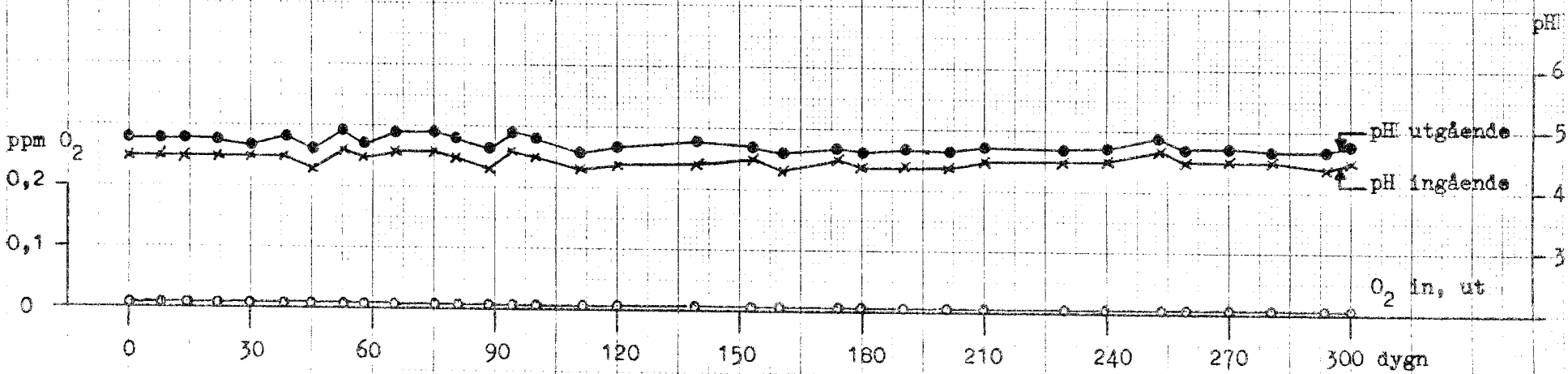


Fig 8. pH- och O₂-koncentrationer i syrefattigt vatten

Miljö 2. T = 100°C. O₂ < 0,01 ppm. Autoklav 837. Exponeringstid 300 dygn.



Miljö 2. T = 130°C. O₂ < 0,01 ppm. Autoklav 838. Exponeringstid 300 dygn.

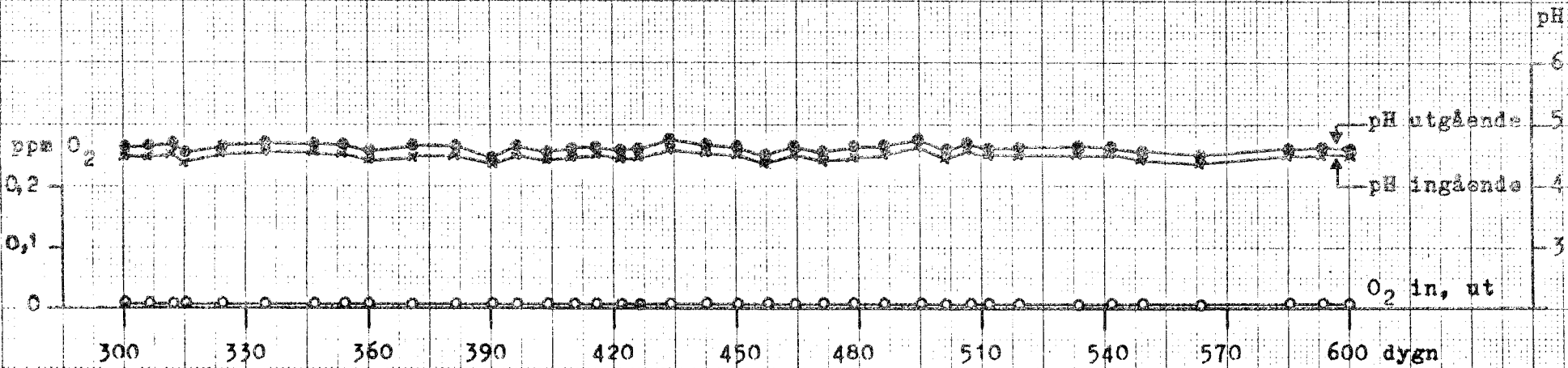


STUDSVIK/EL-79/83
1979-05-07

STUDSVIK ENERGI TEKNIK AB

Figur 8a. pH och O₂-koncentrationer i syrefattigt vatten.

Miljö 2. T = 100°C. O₂ < 0,01 ppm. Autoklav 837. Exponeringstid 300 → 600 dygn.



1979-05-07

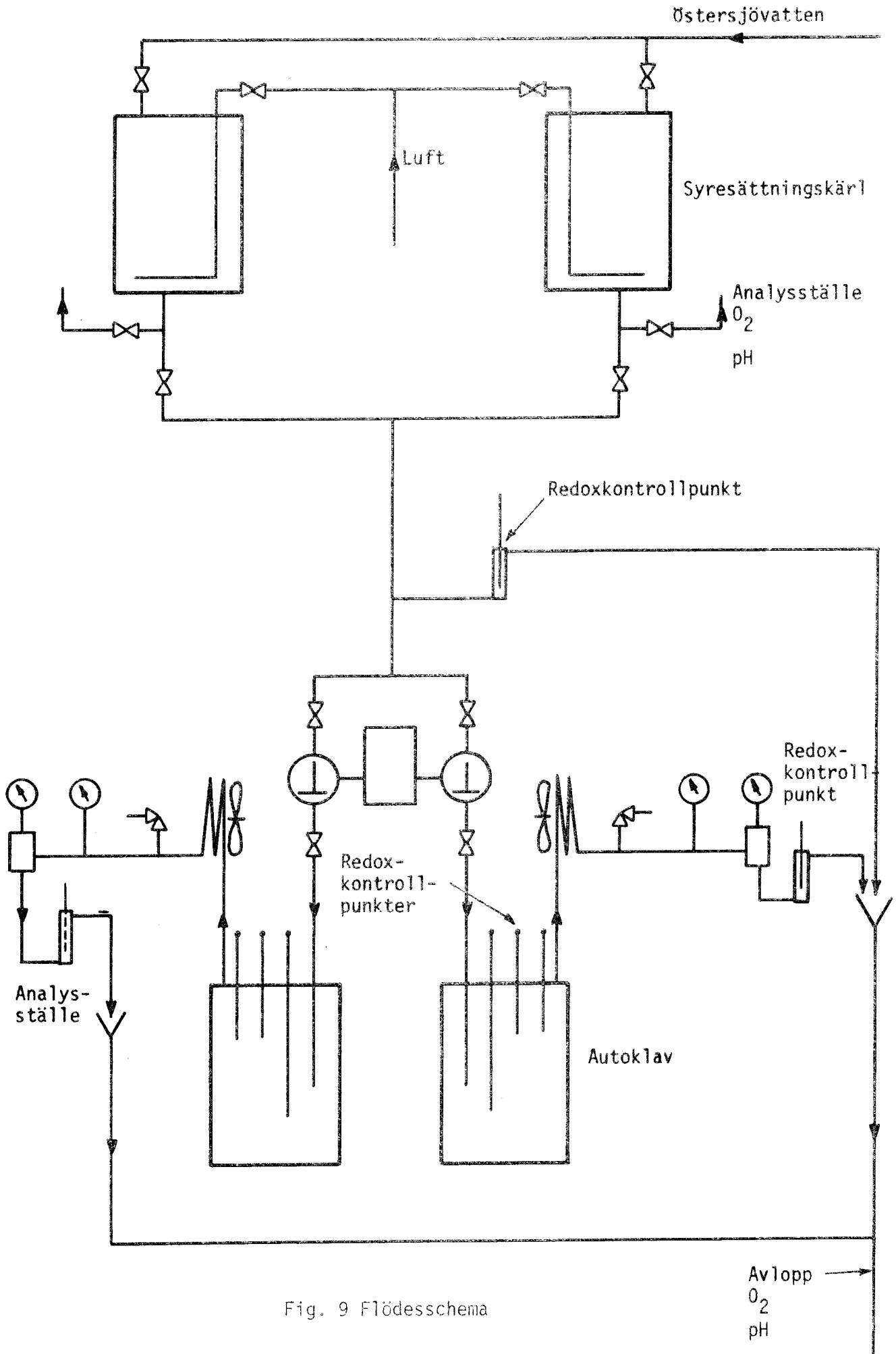
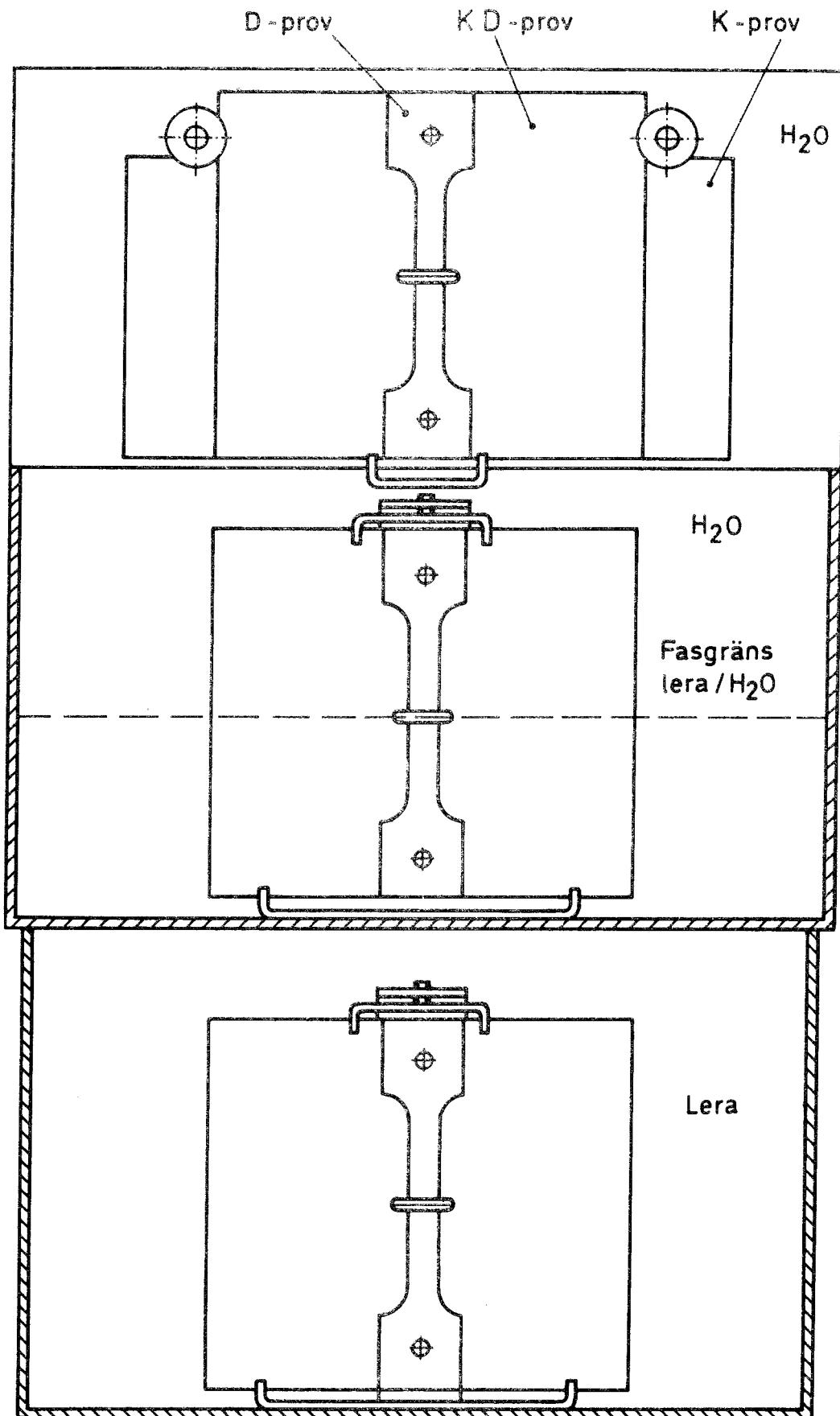


Fig. 9 Flödesschema

1979-05-07



Schematisk framställning av provernas placering
i de tre positionerna H_2O , $H_2O/lera$, $lera$

Fig. 10 Provplacering

1979-05-07

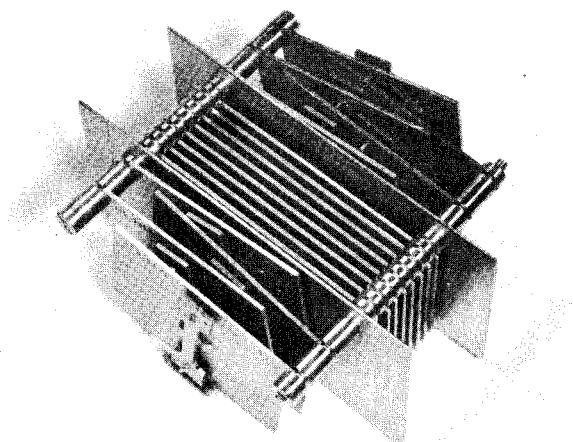


Fig 11. Titanfixtur för exponering i ren H₂O-fas med allmänkorrosionsprover av typ K och stora spaltprover av typ KD ihopnitade med små spaltprover av typ D.

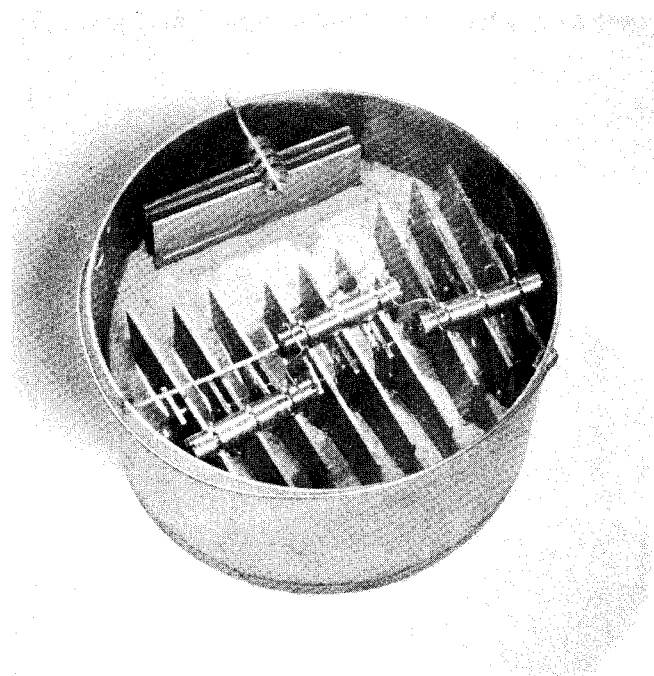


Fig 12. Titanbehållare med prover till hälften nedsänkta i lera

1979-05-07

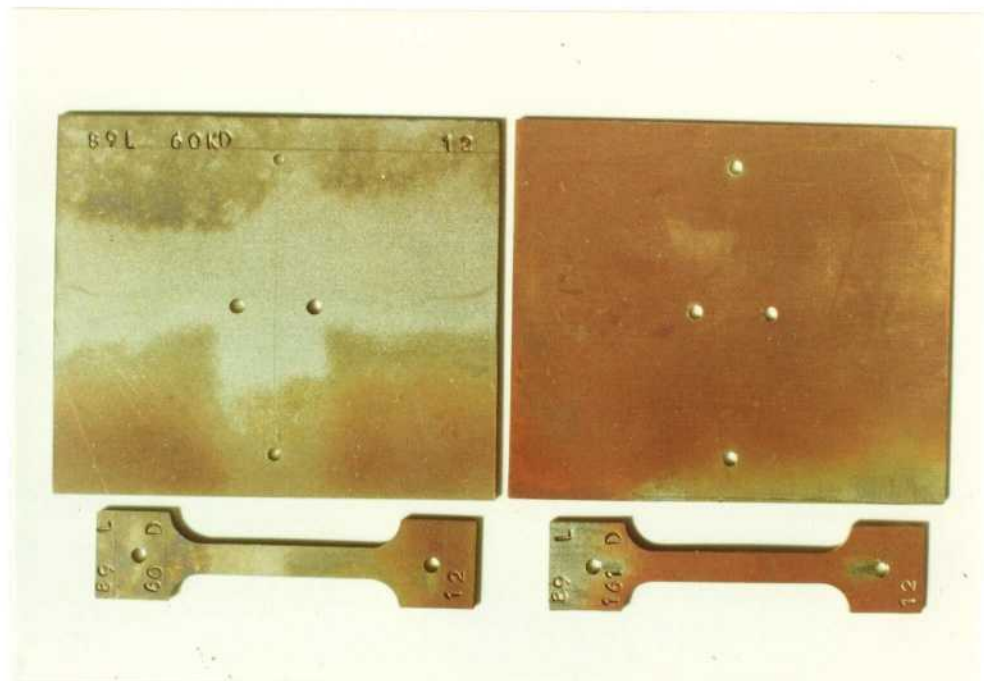


Fig 13. Prover som exponerats i syrehaltig miljö (miljö 1) under 300 dygn. Till höger ses prover exponerade helt i lera och till vänster sådana som legat till hälften nedsänkta i lera.

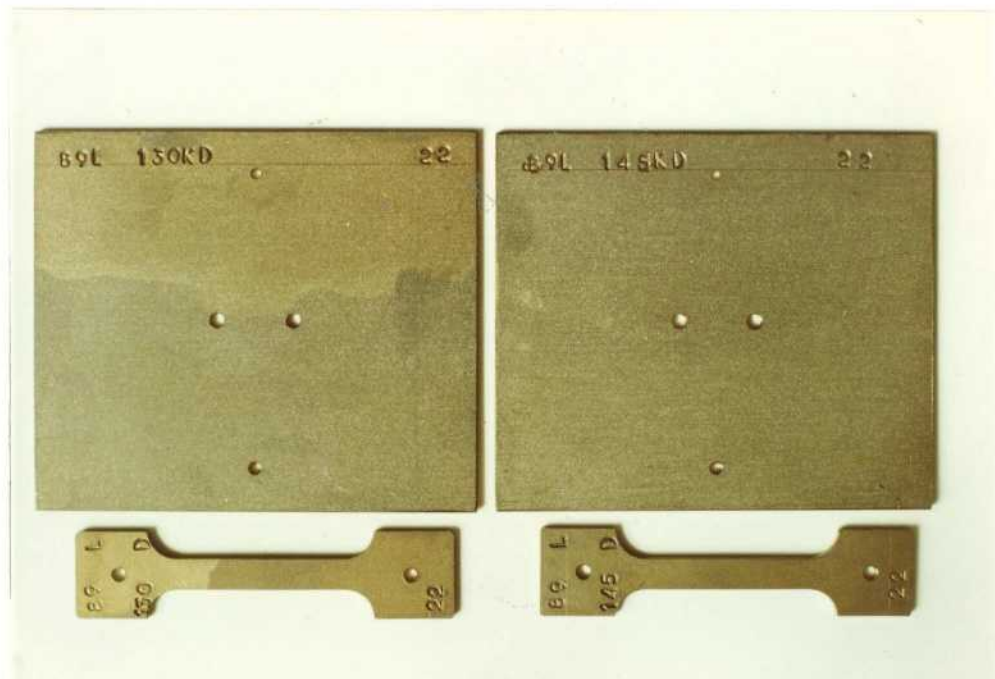


Fig 14. Prover som exponerats i syrefattig miljö (miljö 2) under 300 dygn. Jämför Fig 13.

FÖRTECKNING ÖVER SKBF PROJEKT KBS TEKNISKA RAPPORTER

- 79-01 Clay particle redistribution and piping phenomena in bentonite/
quartz buffer material due to high hydraulic gradients
Roland Pusch
University of Luleå 1979-01-10
- 79-02 Försöksområdet vid Finnsjön
Beskrivning till berggrunds- och jordartskartor
Karl-Erik Almén
Lennart Ekman
Andrzej Olkiewicz
Sveriges Geologiska Undersökning november 1978
- 79-03 Bergmekanisk bedömning av temperaturlastning vid slutförvaring
av radioaktivt avfall i berg
Ove Stephansson
Bengt Leijon
Högskolan i Luleå 1979-01-10
- 79-04 Temperatur- och spänningsberäkning för slutförvar
Taivo Tarandi
VBB Vattenbyggnadsbyrån, Stockholm februari 1979
- 79-05 Kompletterande berggrundsundersökningar inom Finnsjö- och
Karlshamnsområdena
Andrzej Olkiewicz
Sören Scherman
Karl-Axel Kornfält
Sveriges Geologiska Undersökning 1979-02-02
- 79-06 Kompletterande permeabilitetsmätningar i Karlshamnsområdet
Gunnar Gidlund
Kent Hansson
Ulf Thoregren
Sveriges Geologiska Undersökning februari 1979
- 79-07 Kemi hos berggrundvatten i Blekinge
Gunnar Jacks
Institutionen för Kulturteknik, KTH, februari 1979
- 79-08 Beräkningar av grundvattenrörelser inom Sternöområdet i Blekinge
John Stokes
Institutionen för Kulturteknik, KTH, februari 1979

- 79-09 Utvärdering av de hydrogeologiska och berggrundsgeologiska
förhållandena på Sternö
Kaj Ahlbom
Leif Carlsson
Gunnar Gidlund
C-E Klockars
Sören Scherman
Ulf Thoregren
Sveriges Geologiska Undersökning, Berggrundsbyrån,
februari 1979
- 79-10 Modellberäkningar av grundvattenförhållandena på Sternö
Carl-Lennart Axelsson
Leif Carlsson
Sveriges Geologiska Undersökning mars 1979
- 79-11 Tolkning av permeabilitet i en befintlig berganläggning
Ulf Lindblom
Alf Norlén
Jesús Granero
Kent Adolfsson
Hagconsult AB februari 1979
- 79-12 Geofysisk borrhålsmätning i 2 st borrhål på Sternö
Kurt-Åke Magnusson
Oscar Duran
Sveriges Geologiska Undersökning februari 1979
- 79-13 Bildning av fritt väte vid radiolys i lerbädd
Trygve Eriksen
Johan Lind
Institutet för Kärnkemi KTH 1979-03-28
- 79-14 Korrosionsprovning av olegerat titan i simulerade
deponeringsmiljöer för upparbetat kärnbränsleavfall.
Slutrapport.
Sture Henrikson
Marian de Pourbaix
Studsvik Energiteknik AB 1979-05-07