

**Utredning rörande titans lämplighet  
som korrosionshärdig kapsling för  
kärnbränsleavfall**

Sture Henriksson, Kjell Pettersson

AB Atomenergi 77-08-24

Objekt 12.51

UTREDNING RÖRANDE TITANS LÄMPLIGHET SOM  
KORROSIONSHÄRDIG KAPSLING FÖR KÄRNBRÄNSLE-  
AVFALL

Sture Henriksson, Kjell Pettersson

AB Atomenergi 77-08-24

Objekt 12.51

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



# Arbetsrapport

g enh  
h nr  
E -  
MS-132

Titel och författare

The Suitability of Titanium as a Corrosion Resistant Canister for Nuclear Waste

Sture Henrikson

Org enh och nr

AE - MS-132

Antal ex/Antal sid

35

Datum

1977-08-24

Godkänd av

Utsändes till

CF 1 ex  
FB 2 ex

## Summary

A literature study and inventory of experience has been carried out, aimed at assessing the possibilities of unalloyed and Pd-alloyed titanium withstanding corrosion for 1 000 - 10 000 years in contact with Baltic Sea water at 100°C and pH 4 - 10. In fact the risk of Baltic Sea water coming into contact with the canister is considered to be minimal; this implies that the actual environment on final deposition of the canister is in all probability much less aggressive than is considered here, nor should the temperature exceed 80°C.

Based on the original assumptions the following assessment can be made: -

1. Pitting, crevice corrosion, stress corrosion cracking and corrosion fatigue constitute no problem if the canister is made of unalloyed titanium corresponding to ASTM Grade 1. Titanium alloyed with palladium therefore need not be used.
2. Linear extrapolation of reported corrosion rates for oxidation and general corrosion gives a life of between 1 000 and 10 000 years for a 5 mm thick canister. This estimate must be considered to be conservative since oxidation in fact follows a logarithmic law.
3. Hydrogen embrittlement resulting from hydrogen pick-up from the deposition environment should not occur. Delayed failure caused by a redistribution of the hydrogen initially present in the titanium can be avoided if its concentration is maximized to 20 ppm. Pd-alloyed titanium is more sensitive than unalloyed titanium to hydrogen pick-up, especially in galvanic contact with

less noble metals.  
Detta är en intern rapport, se IHB 521.



# Arbetsrapport

Org enh  
och nr

AE -  
MS-132

**Titel och författare**

Utredning rörande titans lämplighet som korrosions-  
härdig kapsling för kärnbränsleavfall

Org enh och nr

AE - MS-132

Antal ex/Antal sid

35

Datum

1977-08-24

Godkänd av

Sture Henrikson

**Utsändes till**

CF  
FB

1 ex  
2 ex

## SAMMANFATTNING

En litteraturstudie och erfarenhetsinventering avseende olegerat och Pd-legerat titan har utförts i syfte att bedöma dessa materials förutsättningar att motstå korrosion under 1 000 - 10 000 år i kontakt med östersjövatten vid 100°C och pH 4 - 10. I själva verket bedöms riskerna för intrång av östersjövatten som minimala, vilket innebär att den miljö som under den slutliga deponeringen berör kapslingen sannolikt är betydligt mindre aggressiv än den förutsatta. Temperaturen torde inte heller överskrida 80°C.

Utgående från de ursprungliga förutsättningarna har följande bedömning gjorts:

- 1 Punktfrätning, spaltkorrosion, spänningskorrosion och korrosionsutmattning utgör inget problem om kapslingen tillverkas av olegerat titan motsvarande ASTM Grade 1. Pd-legerat titan behöver således inte användas.
- 2 Linjär extrapolation av rapporterade korrosionshastigheter för oxidation och allmänkorrosion ger för en 5 mm tjock kapsling livslängder mellan 1 000 och 10 000 år, vilket måste betraktas som en konservativ bedömning enär oxidationen i själva verket har ett logaritmiskt förlopp.
- 3 Väteförsprödning orsakad av väteupptagning från deponeringsmiljön torde inte inträffa. Fördröjt brott orsakat av omdisponering av titanets ursprungliga väte kan undvikas om halten av detta maximeras till 20 ppm. Pd-legerat titan är mera känsligt för väteupptagning än olegerat titan, speciellt vid galvanisk kontakt med oädla material.

Detta är en intern rapport, se IHB 521.

## INNEHÅLLSFÖRTECKNING

	Sid
1. INLEDNING	1
1.1 Utredningens syfte	1
1.2 Titans förekomst i naturen	1
1.3 Kortfattad titanhistorik	2
1.4 Olika titanmaterial	2
2. TITANMATERIALENS EGENSKAPER	3
2.1 Kemisk sammansättning och mekaniska egenskaper	3
2.2 Fysikaliska egenskaper	3
2.3 Korrosionshärdighet i vatten	4
3. LITTERATURSTUDIE	5
3.1 Syfte och omfattning	5
3.2 Trolig deponeringsmiljö	6
3.3 Lokal korrosion	7
3.3.1 Punktfrätning och spaltkorrosion	7
3.3.2 Spänningskorrosion och korrosions- utmattning	11
3.4 Oxidation	12
3.5 Väteförsprödning	13
3.5.1 Väteupptagning och vätetransport	14
3.5.2 Risken för brott	15
4. SLUTSATSER	16
REFERENSER	18

1977-08-24

## 1. INLEDNING

### 1.1 Utredningens syfte

Syftet med föreliggande utredning är att på basis av tillgängliga kataloguppgifter, kompletterade genom direkta kontakter med titantillverkare och genom studier av facklitteraturen på området, bedöma om något titanmaterial är lämpligt som korrosionshärdig kapsling för kärnbränsleavfall vid den av Aka-utredningen föreslagna slutliga förvaringen i svenskt urberg.

### 1.2 Titans förekomst i naturen

Titan är inget sällsynt grundämne på vår jord. Dess medelhalt i jordskorpan är faktiskt så hög som 0.6 %, vilket innebär att av de metaller som ingår i våra konstruktionsmaterial endast järn, aluminium och magnesium förkommer rikligare än titan. Tyvärr föreligger emellertid titanet till övervägande del allmänt utbredd i låga halter och bara på relativt få ställen i tillräckligt koncentrerad form för att en brytning skall bli lönsam.

Av titanmineralen är ilmenit ( $\text{Fe Ti O}_3$ ) och titanomagnetit, dvs magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) med lameller av ilmenit, de vanligaste. Även ren  $\text{TiO}_2$ , rutil, är ett viktigt titanmineral. Stora fyndigheter av ilmenit finns t ex i Indien, Florida, Kanada och Sovjet under det att rutil anrikad i sand förekommer bl a i Australien. I Sverige finns endast lågvärdiga fyndigheter av titanomagnetit och ilmenit.

1977-08-24

### 1.3 Kortfattad titanhistorik [1, 2]

Engelsmannen Gregor upptäckte år 1790 en oxid av ett okänt grundämne i Menaccan i Cornwall och kallade det därför menaccanit. Oberoende därav fann Klaproth år 1795 att rutil var oxiden av ett nytt ämne som han döpte till titan. 30 år senare lyckades Berzelius framställa metallen titan, dock inte i ren form. Det dröjde faktiskt änta till 1910 innan någotsånär rent titan framställdes av Hunter genom reduktion av titanklorid med natrium. 1925 följde så De BOERs metod, som bygger på termisk dissociation av titanjodid, men först i och med KROLL-förfarandet av år 1940, dvs reduktion av  $TiCl_4$  med Mg, kom den egentliga industriella titanproduktionen igång efter andra världskriget.

I Sverige upptogs titantillverkningen först på 1950-talet. Trots att användningen av titanmaterial sedan dess har mångdubblats finns idag ingen svensk titantillverkning, endast vidareförädling av importerade titangöt till i huvudsak tunnplåt.

### 1.4 Olika titanmaterial

Ett 20-tal olika kvaliteter av titan och dess legeringar finns idag kommersiellt tillgängliga.

Rent titan har vid rumstemperatur en tätpackad hexagonal kristallstruktur,  $\alpha$ -fas, som omvandlas till kubiskt rymdcentrerad  $\beta$ -fas vid  $885^\circ\text{C}$ . Olika legeringsämnen gynnar uppkomsten av endera av dessa två faser och titanmaterialen indelas därför i tre grupper  $\alpha$ ,  $\beta$  och  $\alpha+\beta$ . Den sistnämnda gruppen är den största och till den hör många av de titanlegeringar som på grund av kombinationen hög hållfasthet och låg densitet fått stor användning inom flyg- och rymdtekniken. Den bästa korrosionshårdigheten uppvisar emellertid de två  $\alpha$ -fasmaterialen olegerat titan (kommersiellt rent titan) och palladiumlegerat titan. Det sistnämnda är ca 50 % dyrare än rent titan och används därför endast under exceptionellt svåra korrosionsförhållanden.

1977-08-24

Eftersom det primära kravet på ett metalliskt kapslingsmaterial för kärnbränsleavfall är optimal korrosionshårdighet kommer i fortsättningen endast de ovannämnda två titanmaterialen att behandlas.

Under de senaste åren har ytterligare en typ av korrosionshårdiga  $\alpha$ -titanmaterial utvecklats dvs titanlegeringar med Mo och Ni. Av dessa, som i korrosions- och prishänseende har en ställning mellan olegerat och Pd-legerat titan, saknas emellertid egentliga praktiska erfarenheter.

## 2. TITANMATERIALENS EGENSKAPER

Detta kapitel utgör en sammanfattning av titantillverkarnas kataloguppgifter om följande egenskaper hos de aktuella titanmaterialen [3, 4, 5, 6, 7]:

- 2.1 Kemisk sammansättning och mekaniska egenskaper
- 2.2 Fysikaliska egenskaper
- 2.3 Svetsbarhet
- 2.4 Korrosionshårdighet i vatten

### 2.1 Kemisk sammansättning och mekaniska egenskaper

I Tabell 1 återges den ende svenske titanleverantörens, Avesta Jernverks AB, katalogdata avseende sammansättning och hållfasthet för de aktuella titanmaterialen. Tabell 2 visar vilka utländska titankvaliteter som närmast svarar mot respektive Avesta-material. De olika olegerade titanmaterialen skiljer sig i huvudsak med avseende på syrehalt. Ju högre denna är desto högre hållfasthet och desto lägre duktilitet har i fråga varande titankvalitet. Vissa tillverkare levererar olegerad titanplåt i upp till fyra hållfasthetsklasser och även Pd-legerat titan kan mot specialbeställning fås med förhöjd hållfasthet.

### 2.2 Fysikaliska egenskaper

De fysikaliska egenskaperna för de i Tabell 1 ingående titanmaterialen skiljer sig inte nämnvärt från varandra. I Tabell 3



1977-08-24

visas typiska sådana värden jämförda med motsvarande värden för rostfritt 18/8 stål och kolstål.

### 2.3 Svetsbarhet

Svetsning kan ske med TIG eller MIG varvid svetsens båda sidor bör skyddas omsorgsfullt med högren argon. Kontakt med luftens syre och kväve ger spröda svetsar, likaså hög luftfuktighet. Stor renlighet bör över huvud taget iakttagas vid all titan-svetsning för att ett fullgott resultat skall erhållas. Procedurprov som simulerar den aktuella svetsoperationen efterföljt av bockprov är att rekommendera. Med ledning av anlöpningsfärgen hos den färdiga svetsen kan också svetsens kvalitet bedömas av den vane svetsaren.

Som tillsatsmaterial användes tråd av samma hållfasthetsklass som plåten tillhör.

Titansvetsar som uppfyller ovan anförda krav anses ha lika god korrosionshärdighet som grundmaterialet.

### 2.4 Korrosionshärdighet i vatten

Korrosionshärdigheten i kontakt med vatten uppges generellt vara mycket god. Endast i varmt havsvatten, speciellt om detta indunstas till högre kloridkoncentration är den naturliga på ca 2 %  $\text{Cl}^-$ , kan spaltkorrosion och punktfrätning uppstå. Användningstemperaturen för olegerat titan begränsas av detta skäl till 120 - 130°C och för palladiumlegerat titan till 160 - 170°C. Dessa temperaturer gäller för vatten vid neutralt pH. Inverkan av pH-variationer behandlas i litteraturstudiens avsnitt 3.3 Lokal korrosion.

Titan har under de senaste 20 åren fått en allt större användning som havsvattenhärdigt konstruktionsmaterial, företrädesvis i olika typer av värmväxlare, och erfarenheterna är till övervägande del mycket goda. Olegerat och Pd-legerat titan uppges i motsats till titanlegeringar med förhöjd

1977- 08-24

hållfasthet i allmänhet vara helt beständigt mot spänningskorrosion och korrosionsutmattning i vattenlösningar av klorider.

### 3. LITTERATURSTUDIE

#### 3.1 Syfte och omfattning

Av det föregående kapitlet torde ha framgått att olegerat titan utgående från gängse bedömningsgrunder är att betrakta som helt korrosionsbeständigt i havsvatten upp till ca 120°C.

Den enda livslängdsbegränsade korrosionstypen som man behöver räkna med vid normala tillämpningar, motsvarande högst 50 års drift, är givetvis lokal korrosion (punktfrätning, spaltkorrosion, spänningskorrosion, korrosionsutmattning). Allmänskorrosionen (oxidationen) av titan är så låg att den helt saknar betydelse under så korta tider. Det passivskikt som skyddar titanet mot korrosion har också visat sig förhindra väteupptagning i dylika fall.

För att titan skall kunna komma i fråga som kapslingsmaterial för kärnbränsleavfall krävs givetvis en avsevärt mycket längre livslängd än 50 år. 500 - 1 000 år har nämnts i fallet upparbetat avfall och minst tio gånger så lång tid vid direktdeponering av utbränt bränsle. Därför måste förutom lokalkorrosionen även materialets oxidationshastighet och benägenhet för väteförsprödning i den aktuella deponeringsmiljön beaktas. Syftet med föreliggande litteraturstudie har varit att utreda dessa tre frågor, som i det följande behandlas var för sig. Avsnittet om väteförsprödning har författats av Civ ing Kjell Pettersson, AB Atomenergi.

Litteraturstudien omfattar genomgång av följande referensorgan:

1977-08-24

- Corrosion Abstracts 1967 - 77
- Metals Abstracts 1966 - 77
- Chemical Abstracts 1972 - 76

Dessutom har en rad titanleverantörer tillställts en rundskrivelse med frågor rörande de aktuella problemen i den troliga deponeringsmiljön. En kopia av detta brev bifogas (Bilaga 1).

### 3.2 Trolig deponeringsmiljö

Uppgifterna om vattnets troliga sammansättning i de borrhål vari deponeringen avses ske har varierat men inryms inom de gränser som anges i Bilaga 1 om dessa kompletteras med ca 5 ppm  $F^-$ . Vid de kapslingskoncept som bygger på en yttre korrosionshärdig metallbarriär, t ex av titan, avses avfallet inneslutas i ett strålskydd bestående av en tjockväggig blybehållare. På detta sätt torde det radiolytiska sönderfallet av grundvattnet kunna nedbringas till försumbar nivå.

Mest troligt är att vattnet i det med lera och kvartspulver fyllda borrhålet är, eller i varje fall med tiden blir, syrefritt. Möjligheterna att konstanthålla en dylik miljö genom att fixera vattnets redoxpotential genom tillförsel av en reducerande redoxbuffert (t ex magnetit) har även diskuterats. För alla eventualiteter har emellertid även inverkan av en oxiderande miljö motsvarande luftmättat vatten vid 1 bar beaktats vid litteraturstudien.

Vad kloridhalten beträffar förutses inga högre koncentrationer än de som förekommer i vanligt svenskt brunnsvatten, dvs sällan mer än 300 ppm  $Cl^-$ . Den övre gränsen i Bilaga 1 på 5 000 ppm  $Cl^-$  utgör en gardering mot inläckage av Östersjövattnet trots att detta bedöms som i det närmaste uteslutet.

Temperaturen på kapslingens yta kan variera beroende dels på inblandningsgrad och typ av avfall, dels på hur länge avfallet förvaras under luftkyllning (mellanförvaring) innan

1977-08-24

Härdigheten mot lokal korrosion i kloridlösningar uttrycks ofta i diagramform med kloridkoncentrationen på den ena axeln och temperaturen på den andra. Fig 1 och 2 visar dylika diagram för olegerat titan från två olika källor, [7] respektive [18].

Vid en kloridkoncentration motsvarande havsvattnets, ca 2 %  $\text{Cl}^-$  eller 3.3 % NaCl, anger Fig 1 att spaltkorrosionen börjar uppträda från och med  $130^\circ\text{C}$  och punktfrätning på fria ytor mellan  $160$  och  $190^\circ\text{C}$ .

I Fig 2 göres skillnad mellan punktfrätning på fria ytor, som uppges kräva en temperatur på ca  $200^\circ\text{C}$ , punktfrätning i spalter titan-titan från och med ca  $140^\circ\text{C}$  och slutligen punktfrätning i kontakt med teflon eller i mycket trånga spalter från och med ca  $120^\circ\text{C}$ .

Av Fig 1 framgår det ytterligare att den kritiska temperaturen för punktfrätning höjs om lösningen göres mer alkalisk. Huruvida även härdigheten mot spaltkorrosion förbättras av ett förhöjt pH framgår inte klart men andra källor gör gällande att så är fallet [15, 19, 20]. Detta framgår av Fig 3 som visar pH- och temperaturberoendet för spaltkorrosionen i titan i beröring med en 24%-ig NaCl-lösning (brine solution) [19] och av Fig 4 som åskådliggör inverkan av temperatur, kloridhalt och pH [20].

Fig 5 och 6 visar temperatur/klorid-diagram för Pd-legerat titan [7, 8]. Enligt dessa är den kritiska temperaturen för spaltkorrosion hos denna legering ca  $165^\circ\text{C}$  i kontakt med icke uppkoncentrerat havsvatten. Samma temperaturgräns anges av en annan källa [12] under det att i ett fall [13] spaltkorrosion uppträtt redan mellan  $129$  och  $138^\circ\text{C}$  i detta material. Exakt uppgift om vattenkvaliteten saknas, men benämningen "normal concentration deaerated brine" tyder dock på att det i detta fall inte varit fråga om havsvatten av naturlig koncentration, utan indunstat sådant.

1977-08-24

Av praktisk betydelse är vissa uppgifter om att kontaminering av titanytan med järn, t ex härrörande från stålverktyg, underlättar punktfrätning eller hydrering [18, 21]. Att enbart en repning eller uppruggning av ytan kan ha en liknande effekt har även beskrivits och förklarats med kallbearbetning och uppkomst av lokala defekter i passivskiktet [14] eller mikrospalter [22].

I kloridmiljö har den accelererande effekten av repning eller repning i kombination med järnkontaminering observerats först vid högre kloridkoncentrationer än havsvattnets.

Orsaken till att järnpartiklar på titanytan accelererar punktfrätning i titan uppges dels vara att järnpartikelns korrosion initierar angreppet genom att förstöra  $TiO_2$ -filmen och försvåra dess repassering [18], dels att det ytliga järnet underlättar lokal väteupptagning och hydrering på samma sätt som en hög järnhalt i materialet [23]. Att en sådan mekanism kan leda till hydrering, speciellt i områden med en hög spänningsnivå, t ex i anslutning till svetsar, är känt från några praktikfall då titan använts i mycket aggressiva, sura miljöer vid hög temperatur [23, 24]. Det förefaller osannolikt att naturligt havsvatten, eller vatten med ännu lägre kloridhalt, skulle kunna orsaka hydrering utan medverkan av aktiv korrosion i form av spaltkorrosion, punktfrätning eller galvanisk kontakt med oädlare material.

Olika sätt att förstärka oxidfilmen på titan i syfte att förbättra hårdigheten mot koncentrerade kloridlösningar har beskrivits, t ex genom oxidation i luft vid förhöjd temperatur eller genom anodoxidation [20, 21, 25].

Av intresse för den aktuella användningen av titan som kapslingsmaterial är att detta material i USA fältprovats i jord

1977-08-24

av olika beskaffenhet under 8 år [26]. Ingen som helst korrosion kunde härvid uppmätas på titanet, ej ens i lera med den höga kloridhalten 3 529 ppm  $\text{Cl}^-$  och det låga pH-värdet 4.

Ett bevis för titans goda korrosionshärdighet i varm kloridmiljö är dess användning i Japan under 5 år för våtluftsoxidation (WAO) vid  $232^\circ\text{C}$  av latrinavfall innehållande upp till 5 000 ppm  $\text{Cl}^-$  [27]. Överensstämmande resultat har enligt samma källa erhållits i USA vid autoklavförsök och i pilot plants anläggningar för WAO av hushållsavfall. Rostfria austenitiska stål används normalt för sistnämnda ändamål men angrips av spänningskorrosion då kloridhalten i avfalls-slammet överstiger 350 - 400 ppm  $\text{Cl}^-$ .

I de svar på cirkulärbrevet enligt Bilaga 1 som erhållits rörande lokal korrosion ansåg endast en av de tillfrågade titanleverantörerna att spaltkorrosion möjligtvis kan bli ett problem om det lägsta angivna pH-värdet (pH 4) fortfar att råda [19]. Denna titantillverkare föreslog därför sin speciallegering Ti-Code 12 (se Tabell 2), vars härdighet mot lokal korrosion framgår av pH/temperaturdiagramet i Fig 7. Ti-Code 12 har i det närmaste lika god kloridhärdighet som palladiumlegerat titan, men är billigare än sistnämnda legering. Denna legering är emellertid så ny att praktiska erfarenheter av densamma i egentlig mening saknas.

En annan titantillverkare ansåg visserligen inte att någon risk för punktfrätning och spaltkorrosion förelåg hos olegerat titan i den aktuella miljön över pH 3, men framhöll dock fördelarna med Pd-legerat titan om gränsen för olegerat titans korrosionshärdighet tangerades (borderline conditions, [28]).

En nackdel hos titan legerat med Pd eller Ni är att båda dessa legeringsämnen underlättar upptagningen av väte, speciellt i kontakt med oädla material [19, 29].

1977-08-24

### 3.3.2 Spänningskorrosion och korrosionsutmattning

Dessa två korrosionstyper omfattades inte bokstavligen av frågan rörande riskerna för lokal korrosion i cirkulärskrivelsen enligt Bilaga 1. Om någon av de tillfrågade haft minsta misstanke om korrosionssprickning i den aktuella miljön så hade detta utan tvekan påpekats i svaret. Så är dock inte fallet, vilket speglar den allmänna uppfattningen baserad på praktiska erfarenheter, att varken olegerat eller Pd-legerat titan är känsligt för dylik korrosion i kloridlösningar av typ havsvatten.

Förklaringen till att spänningskorrosion aldrig utgjort något problem vid användningen av olegerat titan i havsvatten är med all sannolikhet den, att oxidfilmen på titanets yta effektivt förhindrar initiering av spänningskorrosion.

Man har emellertid genom laboratorieförsök visat att i titanlegeringar, speciellt sådana bestående av ren  $\alpha$ -fas eller sådana i vilka denna fas dominerar, spänningskorrosionssprickning kan fås att propagera vid hög bestående dragpåkänning utgående från utmattningsanvisade provstavar av brottmekanisk typ (cantilever-beam specimen) [30].

I Tabell 4 återges resultatet av dylika försök dels i luft, dels i havsvatten, hämtade från samma källa som föregående. Det framgår av den översta raden i tabellen att närvaro av havsvatten kraftigt förkortat tiden till brott (från 45 till 3 minuter) trots att den nominella böjpkänningen på det sistnämnda provet bara utgjorde 40.6 % av motsvarande belastning i luft. Den nominella belastningen var som sådan hög, 64 Ksi eller  $440 \text{ N/mm}^2$ , vilket ungefär motsvarar sträckgränsen hos det provade titanet, vars  $\text{O}_2$ -halt var 0.317 %. I botten av den till 25 - 35 % av provtjockleken utmattningsanvisade provstaven måste den verkliga belastningen ha legat i närheten av brottgränsen, alltså ett förhållande som förefaller osannolikt i en väl genomtänkt titankonstruktion. Detta förklarar också varför inte spänningskorrosion utgjort något problem i praktiken.

1977- 08-24

Även om titantillverkare i sina broschyrer hävdar att havsvatten inte påverkar olegerat titans utmattningshärdighet [3] finns det belägg för att inte enbart höghållfasta titanmaterial [9] utan även olegerat titan kan korrosionsutmattas [31]. I fallet avfallskapsling torde dock ett cykliskt spänningstillstånd vara uteslutet och därmed även risken för korrosionsutmattning.

### 3.4 Oxidation

Den termodynamiskt stabila formen av titan i kontakt med vatten är titanoxid, vilket t ex framgår av pH-potentialdiagramet i Fig 8 [32]. Inom det pH-potential-intervall som kan komma i fråga vid den aktuella avfallslagringen i kontakt med grundvatten torde  $TiO_2$  vara den dominerande beståndsdel i det passivskikt som spontant bildas på titanytan och skyddar metallen mot fortsatt korrosion. Detta yt-skikt har alltså samma kemiska sammansättning som det i naturen förekommande titanmineralet rutil.

Utan tvekan kommer titanet under geologiska tidsåldrar att omvandlas till rutil; frågan är bara huruvida denna oxidationsprocess är tillräckligt långsam för att möjliggöra titanets användning under de 1 000 - 10 000 år som krävs i detta mycket speciella fall.

Litteraturstudien visade som väntat att mycket få oxidationsförsök gjorts i kontakt med vatten eller vattenånga vid lägre temperatur än  $400^{\circ}C$ . Resultaten av dessa har sammanställts i Tabell 5, vari även hänvisningar till respektive litteraturreferens ges.

Oxidationsvärdena, omräknade till titanförbrukning i  $\mu m/år$ , varierar inom vida gränser men håller sig, bortsett från två värden erhållna vid försök i Ar-mättad 3.5 %:ig NaCl-lösning, under  $2 \mu m/år$ . Det högsta värdet,  $5.6 \mu m/år$ ,<sup>1)</sup> erhöles efter 146 dygns provning vid  $130^{\circ}C$ . Om detta värde läggs till grund för en livslängdsberäkning under förutsättning av ett linjärt oxidationsförlopp innebär det att

---

1) Detta värde har efter kontroll med ifrågavarande forskare visat sig bygga på en viktförlust.



1977-08-24

en 5 mm tjock titankapsling nätt och jämnt skulle förbrukas på 1 000 år. Dels är detta höga värde osannolikt jämfört med övriga oxidationsdata i Tabell 5, dels följer oxidationen i själva verket en logaritmisk lag vid temperaturer under 400°C [33]. 5 mm titanplå måste därför bedömas ha en längre livslängd än 1 000 år om den livslängdsbegränsande faktorn är oxidation. Autoklavförsök i Studsvik vid 100 och 130°C i syfte att erhålla extrapolationsunderlag för en uppskattning av den verkliga livslängden hos en titankapsling pågår [34].

### 3.5 Väteförsprödning

Bortsett från den roll väte möjligen spelar vid spänningskorrosionssprickning hos titanlegeringar förekommer också olika former av väteförsprödning. Dessa kan orsakas av både upptaget väte och av det väte som från början finns i legeringen.

Vid höga vätehalter, då vätet föreligger i form av i kornen utskilda hydrider, kan titanlegeringarna ha dålig slagghållfasthet [35]. Vid låga deformationshastigheter är titanlegeringar, även sådana med relativt låg halt av väte, känsliga för en form av försprödning, som tar sig uttryck i en låg brottöjning vid dragprovning [36]. Denna försprödning har likheter med den tredje formen av väteförsprödning i titanlegeringar, så kallat fördröjt brott. Fördröjt brott innebär att prover belastade till en viss spänning spricker efter en viss tid utan att spänningen varit i närheten av brottgränsen eller ibland ens sträckgränsen. Bland annat har sprickor uppstått i svetsar av titanlegeringar [37].

Amerikansk litteratur betonar likheterna mellan fördröjt brott och försprödning vid låga töjningshastigheter och relaterar förekomsten av dess till utskiljning av hydrider vid spänningskoncentrationer. Samtidigt påpekas dock att titanlegeringar i  $\alpha + \beta$ -form jämfört med legeringar i  $\alpha$ -form är mest

1977- 08-24

känsliga för fördröjt brott och minst känsliga för försprödning vid låga töjningshastigheter vilket väl får anses tyda på skilda orsaker till fenomenen.

I rysk litteratur anses fördröjt brott bero på att väte diffunderar till ställen med hög spänning där det genom sin närvaro försvagar bindningarna mellan metallatomerna och leder till ökad sprickbenägenhet [37, 38]. Man kan jämföra med zikoniumlegeringar där det är väl känt att väte kan diffundera till spänningskoncentrationer där det kan nå tillräckliga halter för att utskiljas som hydrid vilket ger sprickutbredning [39, 40, 41]. Fenomenet har lett till sprickor på trycktuber i kanadensiska tungvattenreaktorer.

Sammanfattningsvis verkar det lämpligt att se närmare på följande fenomen för förvaring av aktivt avfall i behållare av titan:

- a) dålig slaghållfasthet vid höga vätehalter,
- b) fördröjt brott

### 3.5.1 Väteupptagning och vätetransport

Olegerat titan av så kallad kommersiell renhet innehåller enligt litteraturvärden 10 - 50 ppm väte. Lösligheten av väte i titan är vid rumstemperatur ca 20 ppm och vid 100°C 80 ppm. Skenbart kan tillsats av vissa legeringsämnen, exempelvis Al, höja lösligheten men detta är orsakat av att grundmassans hållfasthet höjs vilket leder till att utskiljningen av hydriden primärt försvåras.[42]. Sådana legeringar kan vara extra känsliga för fördröjt brott [35]. Man bör av denna orsak förmodligen välja en olegerad titanvariant med låg syrehalt eftersom syre kan ha samma inverkan som Al [43].

Vid tillgång på väte under förvaring måste man räkna med väteupptagning och omfördelning av väte i materialet. I  $\alpha$ -fasen är diffusionskonstanten mellan 0 och 100°C av storleksordningen  $10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s [43], vilket på ett år ger ett

1977-08-24

medeldiffusionsavstånd av 0.25 mm eller på 1 000 år ca 8 mm. Vid väteupptagning måste vätet diffundera genom en oxidfilm där diffusionskonstanten är en storleksordning lägre än i  $\alpha$ -fasen. G R Caskey Jr har uppskattat tiden för att få mättnad med avseende på väte i gränssytan metall/oxid vid 100 Å oxid-tjocklek till ca 1 månad vid 100°C och 10 år vid 0°C [43].

Även utan upptagning av väte kan detta omfördelas under inverkan av spännings- och temperaturgradienter. Waisman et al har visat att vätettransporten hos olegerat titan beskrivs av

$$J = -D \left( \frac{dc}{dx} - \frac{2.0c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dx} + \frac{5300c}{RT^2} \cdot \frac{dT}{dx} \right) \quad (1)$$

där D är diffusionskonstanten, c koncentrationen, R gaskonstanten uttryckt i cal/mol, T absoluta temperaturen och  $\sigma$  spänningen uttryckt i någon enhet som ej klart framgår av rapporten [44]. Av uttrycket framgår att väte kommer att diffundera till den kalla sidan och till ställen med höga dragspänningar.

Waisman et al [44] rapporterar ett fall där ett tryckkärl av 6Al-4V-Ti-legering svetsat med ren Ti havererat på grund av hydridutskiljning i en svets. Hydridutskiljningen har skett på grund av spänningsinducerad diffusion medan tryckkärlet lagrats ca 1.5 år vid rumstemperatur. Haveriet har inte skett spontant utan när kärlet trycksatts. Frågan om svetsegensspänningarna själva kan utlösa en genomgående spricka är svår att besvara.

### 3.5.2 Risken för brott

Dålig slaghållfasthet borde enligt ovan kunna uppstå endast om man får väteupptagning från omgivningen. Denna styrs av tillgången på väte och transporten av väte. Caskeys data tyder på att transporten av väte är tillräckligt snabb för att det ska finnas risk för väteupptagning under en period av 1 000 år. En osäker faktor är transporten genom oxidskiktet.

1977-08-24

Caskey prövade 100 Å. Tjockare oxider ger långsammare transport, men vid alltför tjocka oxider finns risk för att dessa blir porösa eller spruckna och förlorar sin skyddande inverkan.

Omfördelning av väte på grund av en temperaturgradient kan leda till hydridutskiljningar i den yttre delen av behållaren men detta borde inte äventyra behållarens integritet.

Fördröjt brott genom diffusion av väte till spänningskoncentrationer är en potentiell fara. Risken kan göras liten genom att använda ren Ti med låg syrehalt, ha låga mekaniska belastningar - speciellt dragspänningar måste undvikas, och om möjligt avspänningsglödga svetsar eller eventuella andra fogar som kommer att finnas.

Att på basis av nu tillgänglig information helt utesluta möjligheten av fördröjt brott förefaller dock vara väl djärvt<sup>1)</sup>.

Avslutningsvis kan nämnas att ingen av de tillfrågade utländska titanexperterna bedömt risk för väteupptagning föreligga så länge titanet är passivt, vilket ansetts vara fallet i den i Bilaga 1 angivna deponeringsmiljön.

#### 4. SLUTSATSER

De praktiska erfarenheterna av olegerat titan i kontakt med kloridhaltigt vatten av typ havsvatten är enastående goda men begränsas till en i det aktuella sammanhanget - slutlig deponering av kärnbränsleavfall - blygsam tidsperiod av maximalt 25 år. Det säger sig därför självt att varje uppskattning av ifrågavarande materials beteende under den tidsrymd på 1 000 - 10 000 år, under vilken det krävs att en avfallskapsling är helt tät, kan bemötas med skepsis.

---

<sup>1)</sup> Se kompletterande utredning om fördröjt brott, Bilaga 2.

1977-08-24

Det bör emellertid framhållas att utredningen utförts i kritisk anda och att alla tänkbara negativa materialegenskaper underkastats speciell granskning. Dessutom har bedömningen utgått från extremfallet att vatten från Östersjön ständigt berör kapslingen.

Olegerat titan av typ ASTM Grade 1 föreslås som yttersta kapsling trots att Pd-legerat titan uppvisar bättre hårdighet mot spaltkorrosion och punktfrätning i kloridmiljö. Orsaken härtill är dels att olegerat titan bedömts besitta fullt tillräcklig korrosionshårdighet även i detta avseende, dels att Pd-legerat titan är känsligare för väteupptagning, speciellt i kontakt med oädla material.

Följande slutsatser kan dras om olegerat titans lämplighet som avfallskapsling:

- Spaltkorrosion och punktfrätning torde inte uppstå förutsatt att kapslingens temperatur inte tillåts överstiga 100°C. Med hänsyn till kravet på extremt lång livslängd har denna temperatur valts 20 - 30° lägre än den för normala havsvattenapplikationer tillämpade temperaturgränsen.<sup>1)</sup>
- Spänningskorrosion bör helt kunna undvikas om tillverkningen och kontrollen uppfyller de höga krav som normalt ställs på konstruktioner i titan.
- Korrosionsutmattning är utesluten emedan ingen cyklisk belastning föreligger.
- Oxidationen ger vid en mycket konservativ bedömning på basis av litteraturens högsta korrosionshastighet, ca 5 µm/år, en livslängd av 1 000 år hos en 5 mm tjock kapsling av titan. I själva verket torde denna godstjocklek, beroende på oxidationens logaritmiska förlopp, medge täthet under avsevärt längre tid, uppskattningsvis 10 000 år.
- Väteförsprödning orsakad av väteupptagning från deponeringsmiljön torde inte inträffa inom loppet av 1 000 år. I själva verket avtar hydreringsrisken proportionellt med oxidtillväxten på titanytan, vilket innebär att sistnämnda bedömning är att betrakta som mycket konservativ.

---

<sup>1)</sup> Efter det att föreliggande utredning slutförts har en verklig temperatur på max 80°C nämnts som mest realistisk. Detta innebär således ytterligare minskad risk för spaltkorrosion och punktfrätning.

1977-08-24

- Risken för födröjt brott orsakat av omdisponering av väte till spänningskoncentrationer i en titan-konstruktion har med hänsyn till kravet på extremt lång livslängd hos kapslingen underkastats en fördjupad utredning.<sup>1)</sup> I denna bedöms risken för födröjt brott vara försumbar om vätehalten hos titan Grade 1 maximeras till 20 ppm.

---

<sup>1)</sup> Se Bilaga 2.

1977-08-24

## REFERENSER

1. Mc QUILLAN A D, Mc QUILLAN M A  
Titanium, Butterworths Scientific Publications,  
London 1956, p 1 - 4
2. HÄGG G  
Allmän och oorganisk kemi, Almqvist & Wiksell  
Stockholm 1963, s 641 - 642
3. Avesta titan. Inf 7512 från Avesta Jernverks AB,  
Avesta, 1975
4. How to use titanium. Teknisk information från  
Timet (Titanium Metals Corporation of America)  
West Caldwell, N.J., USA 1973
5. Designing of Titanium and Titanium Products.  
Inf 62110 från Kobe Steel, Ltd.  
Kobe, Japan 1974
6. Eigenschaften von Titan und Titanlegierungen.  
Druckschrift C14.  
Contimet GmbH, Krefeld, Tyskland, 1970
7. Titanium Information Bulletin from New Metals  
Division, Imperial Metals Industries (Kynoch)  
limited (IMI). Titanium heat exchangers for  
service in sea water, brine and other natural  
aqueous environments. Birmingham, England 1976
8. COVINGTON LC, PALME HR  
A New Corrosion Resistant Titanium Alloy  
Ti-38 A for high Temperature Brine Service  
Materials Engineering Congress, Detroit, 1974  
pp 1 - 7
9. FEIGE N G, KANE R L  
Experience with titanium structures in marine  
service.  
Materials Performance 9 (1970)8, pp 13 - 16
10. FEIGE N G  
Corrosion Resistance of titanium and its alloys  
in primary water and hot brine environments  
Nuclear Desalination pp 815 - 827  
American Elsevier Publishing Co Inc, New York 1969
11. HENRIKSON S  
Resistance of titanium to chloride solutions  
Scandinavian Corrosion Congress, Helsinki, 1964,  
pp 1 - 7
12. RÜDINGER K  
Erfahrungen mit Meerwasser und Brackwasser  
gespeisten Anlagen aus Titan zur Meerwasserent-  
salzung und zur Kühlung bei Chemischen Prozessen  
Werks u Korr. 25 (1974)12, pp 893 - 895

1977- 08-24

13. BOHLMANN E G and POSEY F A  
Aluminum and Titanium Corrosion in  
Saline Waters at Elevated Temperatures  
1:st International Symposium on Water  
Desalinization, Oct 3 - 9, 1965, pp 2 - 23
14. SHIMOSE T and TAKAMURA A  
Corrosion Resistance of Titanium and Titanium  
Palladium Alloy in Acid and Chloride Solution  
Central Research Laboratory, Kobe Steel, 1965,  
pp 1 - 8
15. JACKSON J D and BOYD W K  
Crevice corrosion of Titanium  
ASTM STP-432, 1968, pp 219 - 226
16. STERN M, WISSENBERG H  
The Influence of Noble Metal Alloy Additons on  
the Electrochemical and Corrosion Behaviour  
of Titanium  
J Electrochem Soc 106 (1959)9, pp 755 - 759
17. COTTON J B  
The Role of Palladium in Enhancing the Corrosive  
Resistance of Titanium  
Platinum Metals Review 11 (1967)2, p 50
18. COVINGTON L C  
Pitting Corrosion of Titanium Tubes in Hot  
Concentrated Brine Solutions  
ASTM STP-576, 1976, pp 147 - 154
19. COVINGTON L C  
Svar på cirkulärbrev enligt Bilaga 1
20. SATOH H  
Svar på cirkulärbrev enligt Bilaga 1
21. COTTON J B  
Using titanium in the chemical plant  
Chem Engin Progr 66 (1970)10, pp 57 - 62
22. FISCHER W R  
Zur Lochfrasskorrosion  
Diss. Technische Hochschule, Braunschweig  
1964
23. COTTON J B and HINES J G  
Hydriding of Titanium used in Chemical Plant  
and Protective Measures.  
The Science, Technology and Applications of  
Titanium. Proceedings of a Conference in London  
in 1968, Pergamon Press.
24. HENRIKSON S  
Egna erfarenheter från processindustrin



1977-08-24

25. CERQUETTI A, MAZZA F, VIGANO M  
Crevice corrosion of titanium in contact with PTFE and properties of the surface oxide films  
NACE Conference, Williamsburg 1971, Lecture 64, pp 2 - 10
26. SANDERSON B T, ROMANOFF M  
The Performance of Commercially Pure Titanium in Soils  
Proc 25:th NACE Conference, Houston, Texas, 1969, pp 2 - 5
27. OETTINGENR T P  
Austenitic Stainless Steels and Titanium for Wet Air Oxidation of Sewage Sludge Materials Performance (1976)11, pp 29 - 35
28. RÜDINGER K  
Svar på cirkulärbrev enligt Bilaga 1
29. CHARLOT L A  
Investigation of Galvanically Induced Hydridding of Titanium in Saline Solutions  
U.S Department of the Interior, R & D Progress Report No 624, Contract No 14 - 30 - 2522, December 1970, pp 1 - 40
30. BOYD W K, FINK F W  
Corrosion of Metals in Marine Environments  
M CIC-75-245 R, Metals and Ceramics Information Center, Batelle Columbus Laboratories, May 1975, pp 53 - 56
31. WANHILL R J H  
Environmental Fatigue Crack Propagation in Medium Strength Titanium Sheet Alloys.  
Engineering Fracture Mechanics 6(1974) pp 681 - 697  
Pergamon Press, Great Britain
32. WRANGLÉN G  
Metallens korrosion och ytskydd  
Almqvist & Wiksell, Stockholm 1967, s 259
33. HALLOFF E  
Titanlegeringars korrosionsegenskaper och reaktioner med syre, väte, kväve och kol.  
En litteraturöversikt.  
FOA Rapport C 20028-F3(F2), December 1974, s 11
34. de POURBAIX M  
KBS reg nr 12.51. Metallisk kapsling  
Start- och lägesrapport, TPM-MS-138  
1977-05-10

1977-08-24

35. PATON NE and WILLIAMS J C  
Effect of hydrogen on titanium and its alloys.  
Hydrogen in Metals, Proceedings of an international  
conference on the effects of hydrogen on materials  
properties and selection and structural design.  
23 - 27 September 1973, Champion, Pa, American  
Society for Metals (1974) p 409
36. WILLIAMS D N  
The hydrogen embrittlement of titanium alloys.  
Journal Inst of Metals Vol 91 (1962 - 63) p 147
37. SHORSHOROV M Kh, MESCHERYAKOV V N and MATYUSHKIN V A  
The effect of gas impurities on the mechanism and  
kinetics of delayed failure of titanium alloys,  
Titanium Science and Technology, Proceedings of  
the Second International Conference, Vol 4 (1973)  
p 2679
38. LIVANOV V A, KOLACHEV B A, GABIDULLIN R M  
and BUHANOVA A A  
Reversible hydrogen embrittlement of titanium  
alloys, Titanium Science and Technology, Proceed-  
ings of the Second International Conference,  
Vol 4 (1973) p 2703
39. SIMPSON C J and ELLS C E  
Delayed hydrogen Embrittlement in Zr-2.5 wt% Nb.  
Journal of Nuclear Materials 52 (1974) p 289
40. NUTTALL K  
Some aspects of slow crack growth in hydrided  
Zr-2.5 %Nb alloys.  
Atomic energy of Canada Ltd, Whiteshell Nuclear  
Research Establishment, Pinawa, Manitoba
41. SIMPSON C J and MOERMAN J  
Hydrogen embrittlement of Zr-2.5 wt% Nb  
Ontario Hydro Research Division, Metallurgy  
Section, Toronto, Ontario
42. PATON N E, HICKMAN B S and LESLIE D H  
Behaviour of hydrogen in  $\alpha$ -phase Ti-AL alloys  
Metallurgical Transactions, Vol 2 (1971) p 2791
43. CASKEY G R Jr  
The influence of a Surface oxide film on hydriding  
or titanium  
Hydrogen in Metals. Proceeding of an international  
conference on the effects of hydrogen on materials  
properties and selection and structural design  
23 - 27 September 1973, Champion, Pa, American  
Society for Metals (1974) p 465

1977- 08-24

44. WAISMAN J L, SINES G and ROBINSON L B  
Diffusion of hydrogen in titanium alloys due to  
composition, temperature, and stress gradients  
Metallurgical Transactions, Vol 4 (1973) p 291
45. HANSON B H  
Svar på cirkulärbrev enligt Bilaga 1
46. SMYRL W H, 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 - 15

1977-08-24

Tabell 1 Kemisk sammansättning och mekaniska egenskaper

ANALYSER OCH MEKANISKA EGENSKAPER

Kvalitet	Avesta	ATi 24	ATi 30	ATi 35	ATi 45	ATi 24 Pd*
Analys %	Fe max	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	O max	0.10	0.20	0.25	0.35	0.10
	N max	0.03	0.03	0.05	0.07	0.03
	C max	0.05	0.08	0.08	0.10	0.05
	H max	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012
	Pd min	-	-	-	-	0.12
Sträckgräns	0.2 % N/mm <sup>2</sup> min	205	275	370	440	205
	1.0 % N/mm <sup>2</sup> min	225	305	400	470	225
Brottgräns	N/mm <sup>2</sup>	290-410	390-540	460-590	540-740	295-410
Förlängning	5xd % min	30	22	18	16	30
	10xd % min	25	16	13	11	25
Slagseghet KU	J min	50	30	25	20	50
Hårdhet	Vickers ca	140	170	210	240	140

Beräkningsvärden vid 20°C och högre temperaturer

Vid hållfasthetsberäkningar måste även vid 20°C titans krypningsegenheter ligga till grund för beräkningsvärdena

Följande beräkningsvärden är baserade på krypbrottvärden för 100 000 timmar

Temperatur °C	ATi 30 N/mm <sup>2</sup>	Beräkningsvärde för	
		ATi 35 N/mm <sup>2</sup>	ATi 45 N/mm <sup>2</sup>
20	215	255	285
75	165	195	215
150	145	165	175
200	135	155	165
250	110	130	135

Ur hållfasthetssynpunkt är maximala användningstemperaturen för olegerade titankvaliteter ca 350°C

För icke påkända detaljer bestämmer oxidationen gränsen till ca 500°C

Tabell 2 Jämförelse mellan olika titantillverkares kvalitetsbeteckningar och befintliga normer

Norm		Avesta	Contimet Tyskland	TIMET USA	I.M.I England	Kobe Japan	Ugire Frankrike
ASTM B 265 B 337 B 338	DIN Werkstoff Nr						
Grade 1	3.7025	ATi 24	Contimet 30	Ti-35 A	IMI 115		UT-35
Grade 2	3.7035	ATi 30	Contimet 35	Ti-50 A	IMI 125	KS-40	UT-40
Grade 3	2.7055	ATi 35	Contimet 35 D	Ti-65 A	IMI 130	KS-50	UT-50
	3.7065	ATi 45	Contimet 55	TI-75 A	IMI 160	KS-60	UT-60
		ATi 24 Pd	Contimet Pd0.2	Ti-0.2 % Pd Ti Code -12 <sup>1)</sup> Ti-2 Ni <sup>2)</sup>	IMI 260	KS-50 Pd	

1) Ti Code-12 (tidigare Ti-38 A) innehåller förutom Ti 0.3 % Mo och 0.8 % Ni [8]

2) Ti-2 Ni är en experimentkvalitet av titan legerat med 2 % Ni som utvecklats för avsaltningsanläggningar [9, 10]

1977-08-24

Tabell 3 Titans fysikaliska egenskaper jämförda med rostfritt 18/8-ståls och kolståls

Material	Densitet g/cm <sup>2</sup>	Smältpunkt °C	Elasticitiesmodul N/mm <sup>2</sup>	Längdutvidg- ningskoefficient vid 20-500°C	Väremlednings- förmåga vid 100°C W/m°C
Titan	4.5	1680	$1.1 \cdot 10^5$	$9.8 \times 10^{-6}$	21
18/8-stål	7.9	1450	$2.0 \cdot 10^5$	$18.4 \times 10^{-6}$	16
Kolstål	7.85	1500	$2.1 \cdot 10^5$	$14.0 \times 10^{-6}$	56

Table 4 EFFECT OF SEAWATER ON TITANIUM ALLOYS(78)

Alloy	Condition	Test Conditions to Cause Failure(a)					
		In Air					
		Slow-Notch Bend Test			Static Load Cantilever Test		
		Nominal Bending Stress, ksi	Static Load Cantilever Test Bending Stress, ksi	Time, min	Nominal Bending Stress, ksi	Time, min	Fracture Appearance Seawater Embrittled?
Alpha Alloys							
Unalloyed Ti (RS-70)	Alpha rolled	182	157	45	64	3	Yes
	Alpha rolled + 1400 F, 16-hr AC				104	1	Yes
Ti-5Al-2.5Sn	Alpha-beta rolled	170	--	--	65	3	Yes
Ti-6Al-2.5Sn	Beta rolled	233	181	40	110	3	Yes
	Alpha-beta rolled	221	166	760	109	6	Yes
Near-Alpha Alloys							
Ti-8Al-2Cb-1Ta	Beta rolled	186	--	--	129	Immed	Yes
Ti-7Al-3Cb(b)	Beta rolled	232	--	--	110	10	Yes
Ti (0.06 O <sub>2</sub> )(b)	Alpha-beta rolled	193	166	70	125	3	Yes
Ti-7Al-3Cb(b)	Beta rolled	235	--	--	144	Immed	Yes
Ti (0.1 O <sub>2</sub> )(b)	Alpha-beta rolled	256	--	--	131	4	Yes
Ti-7Al-3Cb-2.5Sn(b)	Beta rolled	200	--	--	111	1	Yes
	Alpha-beta rolled	213	--	--	114	9	Yes
Ti-6Al-3Cb-2Sn(b)	Beta rolled	220	--	--	120	Immed	Yes
Ti-7Al-3Cb-2Sn(b)	Beta rolled	233	--	--	158	Immed	Yes
Ti-8Al-3Cb-2Sn(b)	Beta rolled	110	--	--	126	Immed	Yes
Ti-6.5Al-5Zr-1V(b)	Alpha-beta rolled	222	186	180	186	200	No
Alpha-Beta Alloys							
Ti-6Al-2Sn-1Mo-1V(b)	Alpha-beta rolled	209	196	9	180	1430	No
Ti-6Al-4V (low O <sub>2</sub> )	Alpha-beta rolled	--	--	--	180	Immed	No
Ti-6Al-4V (high O <sub>2</sub> )	Alpha-beta rolled	101	135	15	103	150	No
Ti-6Al-2Mo(b)	Alpha-beta rolled	--	--	--	165	180	No
	Alpha-beta rolled + 1750 F, 1-hr AC + 1100 F, 2-hr AC	--	--	--	191	1	No
Ti-7Al-2.5Mo(b)	Alpha-beta rolled	209	198	500	169	Immed	No
	Alpha-beta rolled + 1735 F, 1-hr WQ	216	--	--	192	150	No
	Alpha-beta rolled + 1735 F, 1-hr WQ + 1100 F, 2-hr AC	205	166	25	135	13	No
Ti-5Al-2Sn-2Mo-1V(b)	Beta rolled	242	190	6	177	105	No
	Alpha-beta rolled	185	171	1	143	110	No
Ti-6Al-2Sn-3V-1Mo(b)	Beta rolled	211	115	1845	120	342	No
	Alpha-beta rolled	192	106	1780	140	2	No

(a) All specimens were fatigue cracked to a total notch depth of 25 to 35 percent  
Immed = Immediate.

(b) Experimental compositions

1977-08-24

Tabell 5 Sammanställning av oxidationsdata för olegerat titan

Temp °C	Miljö	Ti-förbrukning µm/år	Referens Nr
60	3.5 % NaCl + 96.5 % H <sub>2</sub> O, luftmättad lösning	0.24	29
	Dito, Ar-mättad Exponeringstid 146 d	0.24	
120	Ånga, 120°C, pH 7 Exponeringstid 2 år	0.0025	20
130	3.5 NaCl + 96.5 % H <sub>2</sub> O, luftmättad lösning	1.6	29
	Dito, Ar-mättad Exponeringstid 146 d	5.6	
200	Som ovan, luftmättad	3.2	29
	Dito, Ar-mättad Exponeringstid 146 d	3.2	
252	Pannvatten, pH 10 - 11 Exponeringstid 234 d	0.007	10
315	Simulerat PWR-vatten, pH 10 Exponeringstid 80 d	0.2 - 1.6	10 2)
360	Avgasat H <sub>2</sub> O, pH 9.5 Exponeringstid 107 d	0.16	10
400	Ånga 400°C, 100 atm Exponeringstid 417 d	0.35	45

1) Detta värde har efter kontroll med författaren visat sig bygga på viktförlust. Alla övriga värden är omräknade på basis av en viktökning.

2) Ingen väteupptagning eller påverkan på de mekaniska egenskaperna.

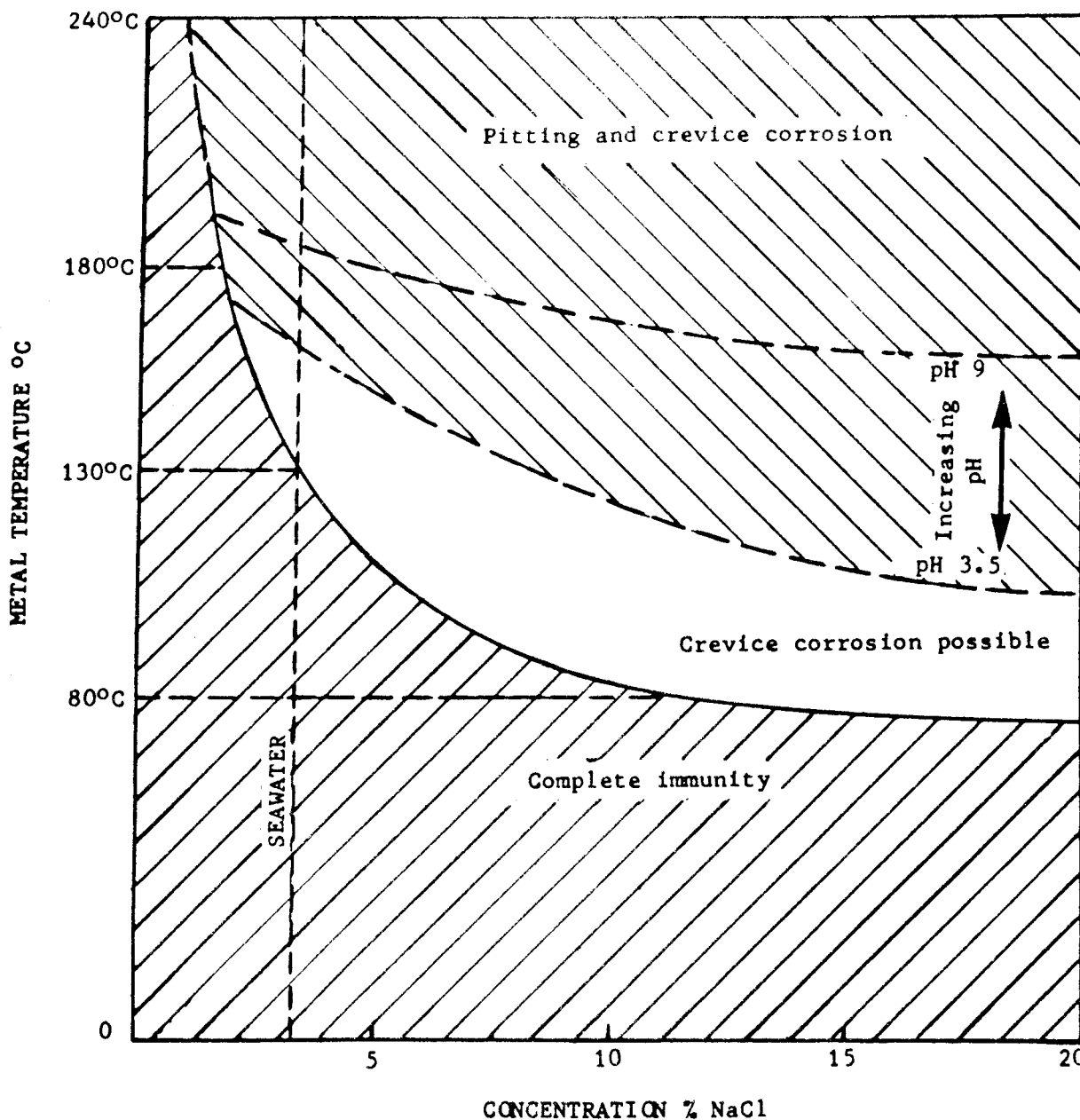
Efter det att föreliggande utredning slutförts har ytterligare följande korrosionsvärde, som baseras på en viktminskning hos titanet, rapporterats:




90	Naturligt havsvatten, 90°C Exponeringstid 270 d	0.09	46
----	--	------	----



1977-08-24

Fig 1. Inverkan av temperatur, koncentration och pH på spaltkorrosion och punktfrätning hos olegerat titan i havsvatten och koncentrerade kloridlösningar [7]

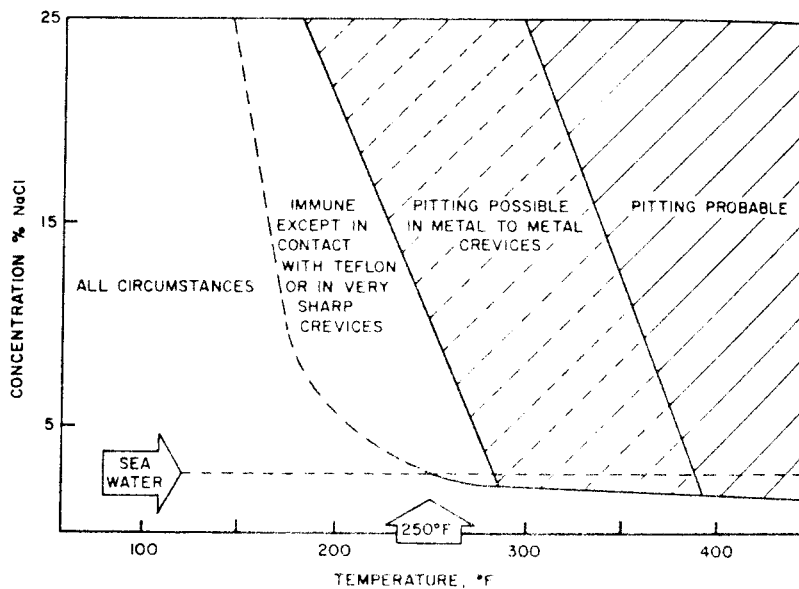


- KEY
-  Complete immunity from crevice or pitting corrosion
  -  Crevice corrosion possibility irrespective of solution pH
  -  High probability of pitting attack and crevice corrosion according to solution pH

1977-08-24

Fig 2 Inverkan av NaCl-koncentration och temperatur på lokal korrosion hos olegerat titan [18]

150 GALVANIC AND PITTING CORROSION



CORROSION OF Ti-50A IN BRINE SOLUTIONS

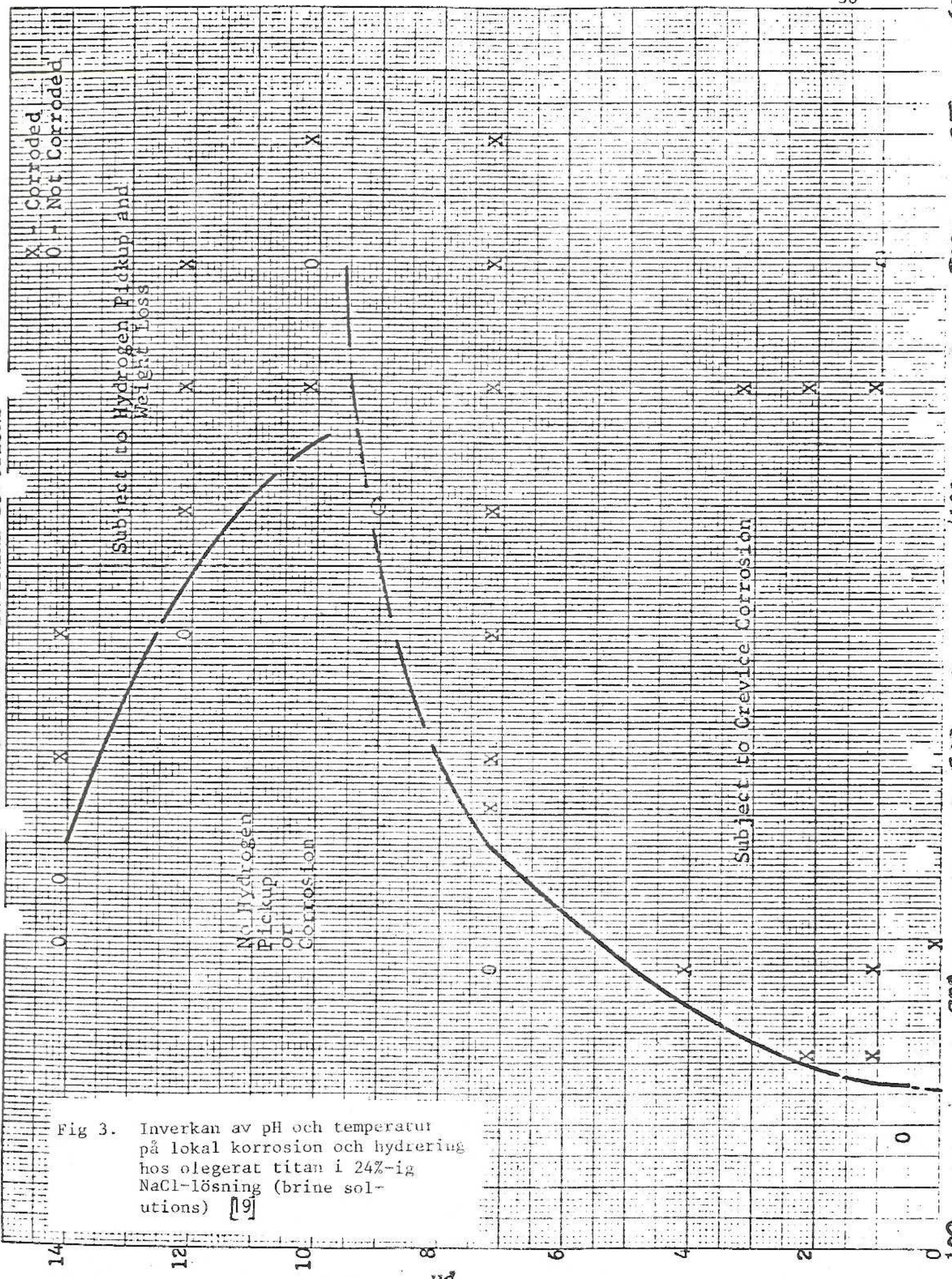


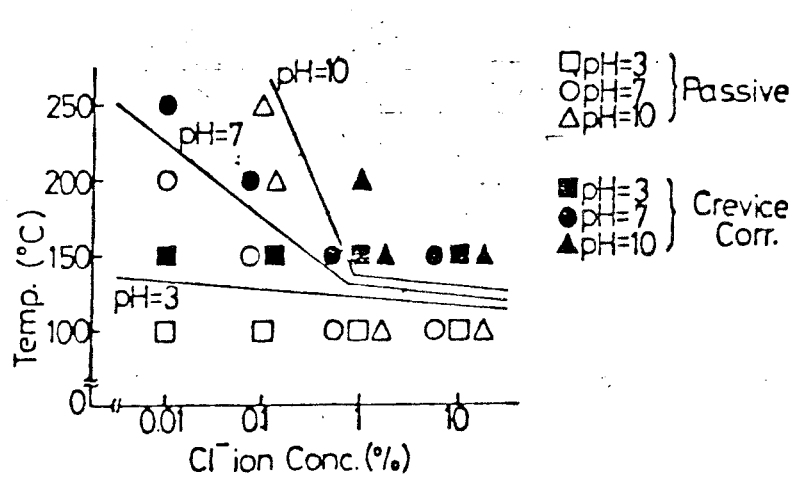
FIGURE 1.

Fig 3. Inverkan av pH och temperatur på lokal korrosion och hydrering hos olegerat titan i 24%-ig NaCl-lösning (brine solutions) [9]

100 200 300 400 500 600

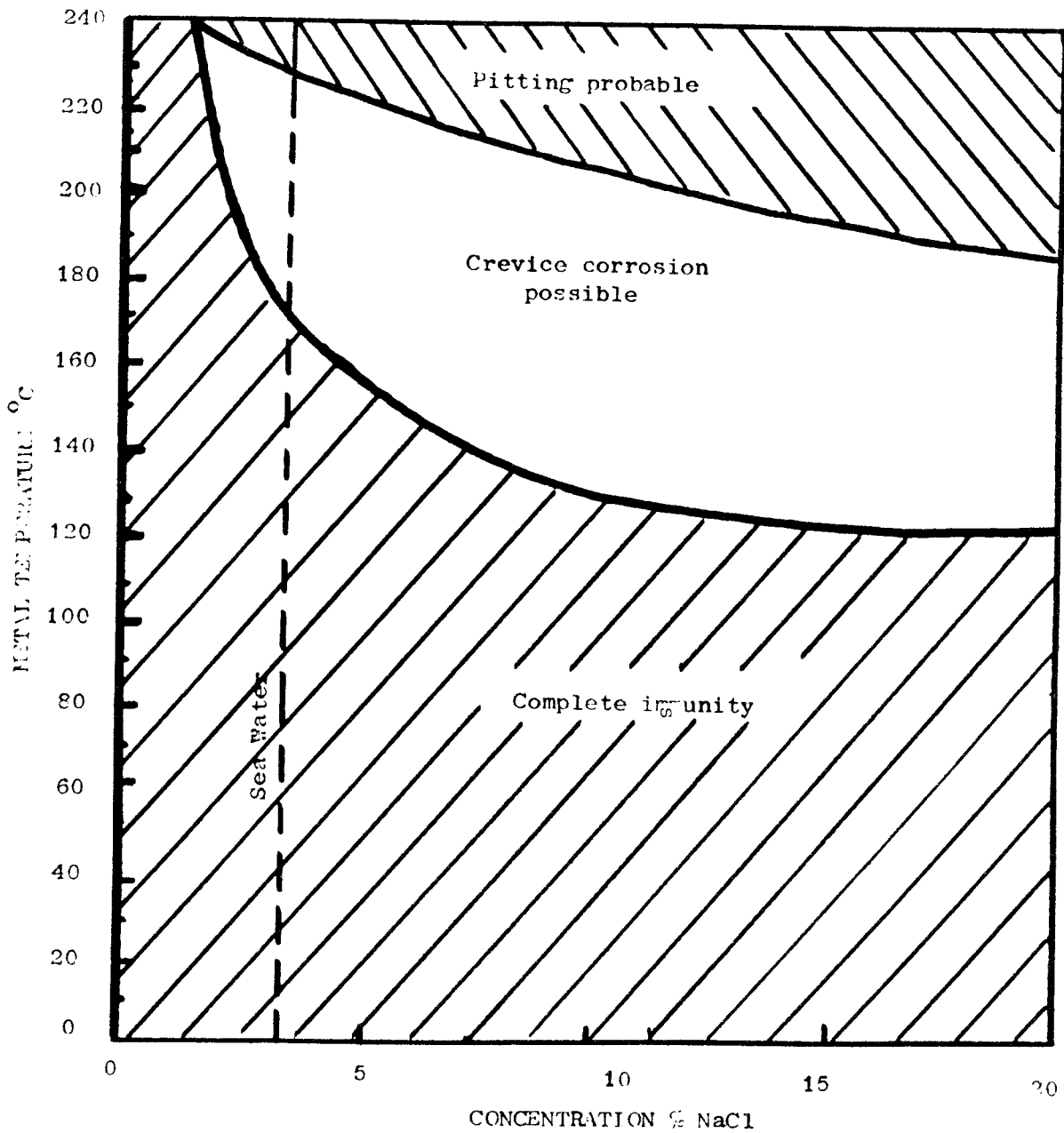
1977-08-24

Fig 4. Områden för spaltkorrosion och passivitet vid olika pH, Cl-koncentrationer och temperaturer [20]



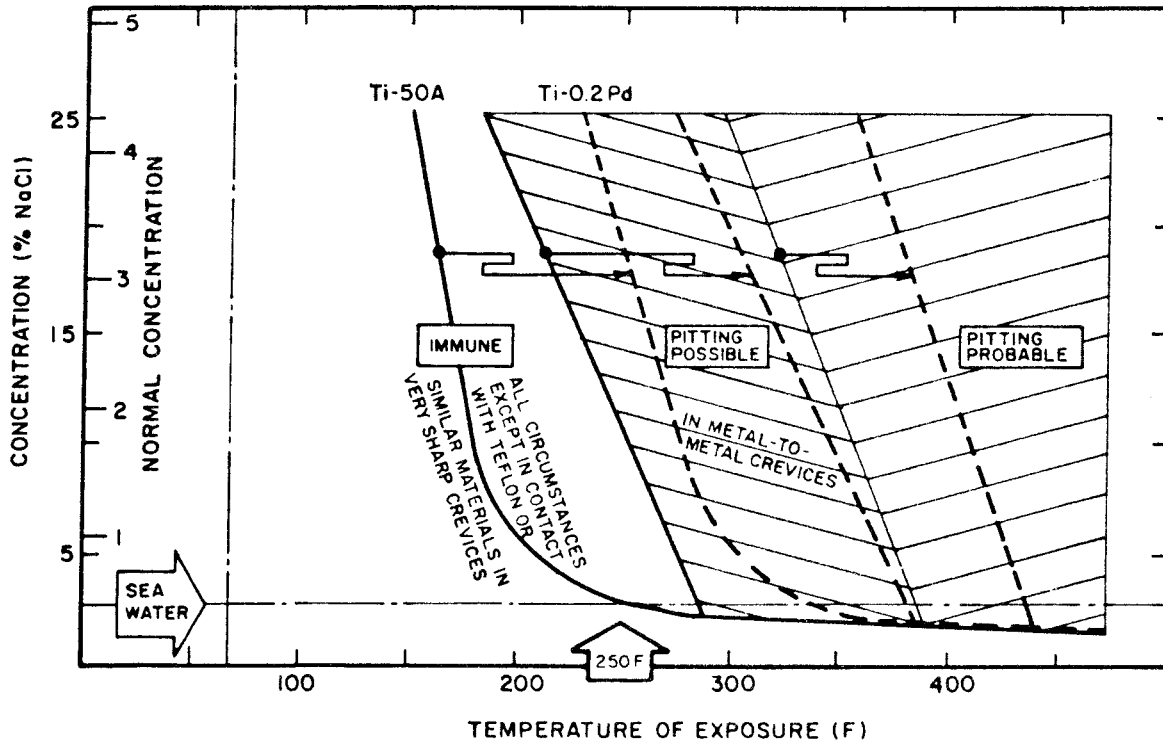
1977-08-24

Fig 5. Inverkan av temperatur och koncentration på spaltkorrosion och punktfrätning hos Pd-legerat titan i havsvatten och koncentrerade kloridlösningar [7]



1977-08-24

Fig 6. Risken för punktfrätning och spaltkorrosion hos olegerat och Pd-legerat titan vid olika temperaturer och olika NaCl-koncentrationer [8]



1977-08-24

FIGURE 2. CORROSION OF TI-Code 12 IN BRINE SOLUTIONS

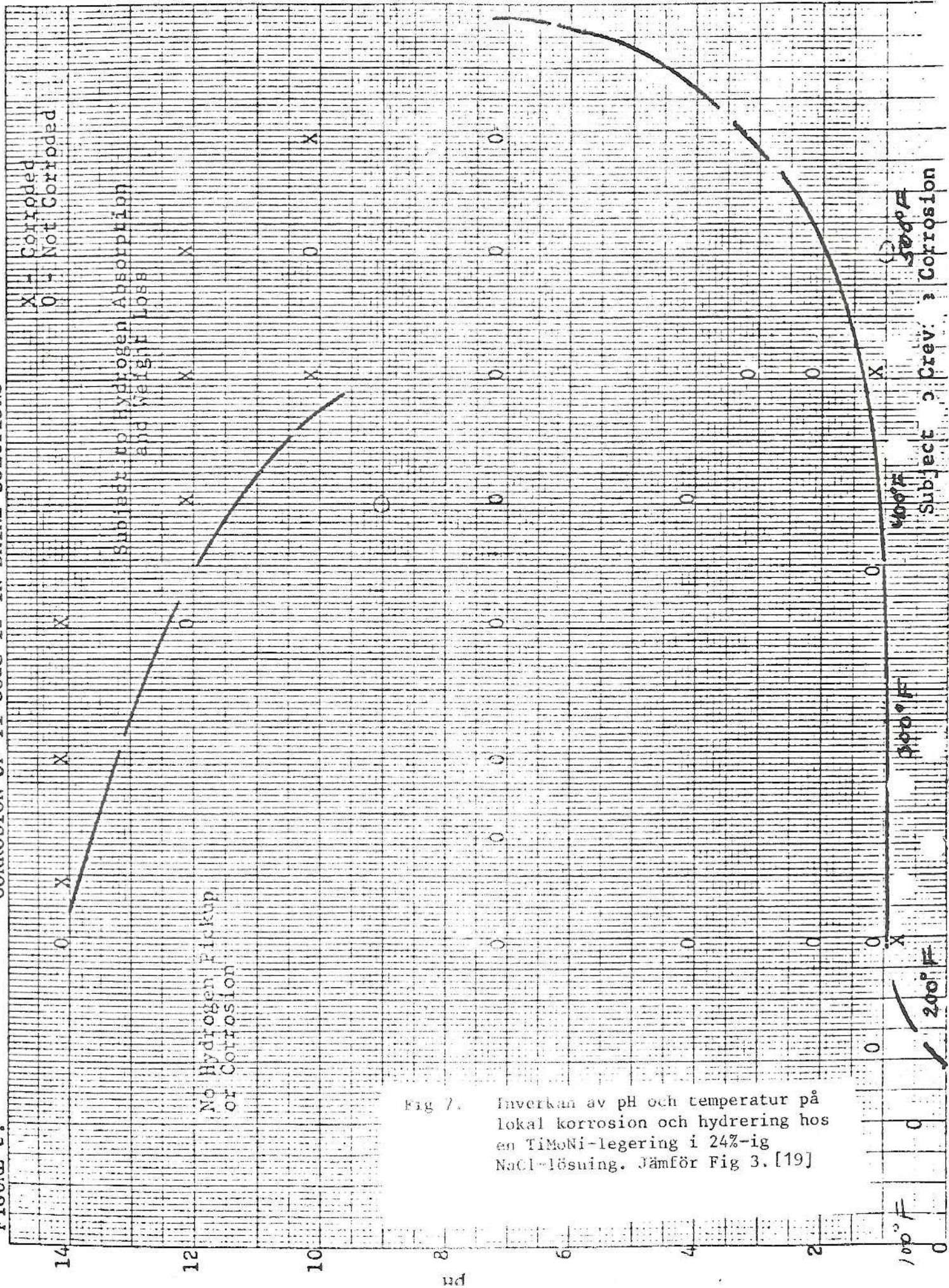


Fig 7. Inverkan av pH och temperatur på lokal korrosion och hydrering hos en TiMoNi-legering i 24%-ig NaCl-lösning. Jämför Fig 3. [19]

1977- 08-24

Fig 8. Potential-pH-diagram för titan enligt Wranglen [32]

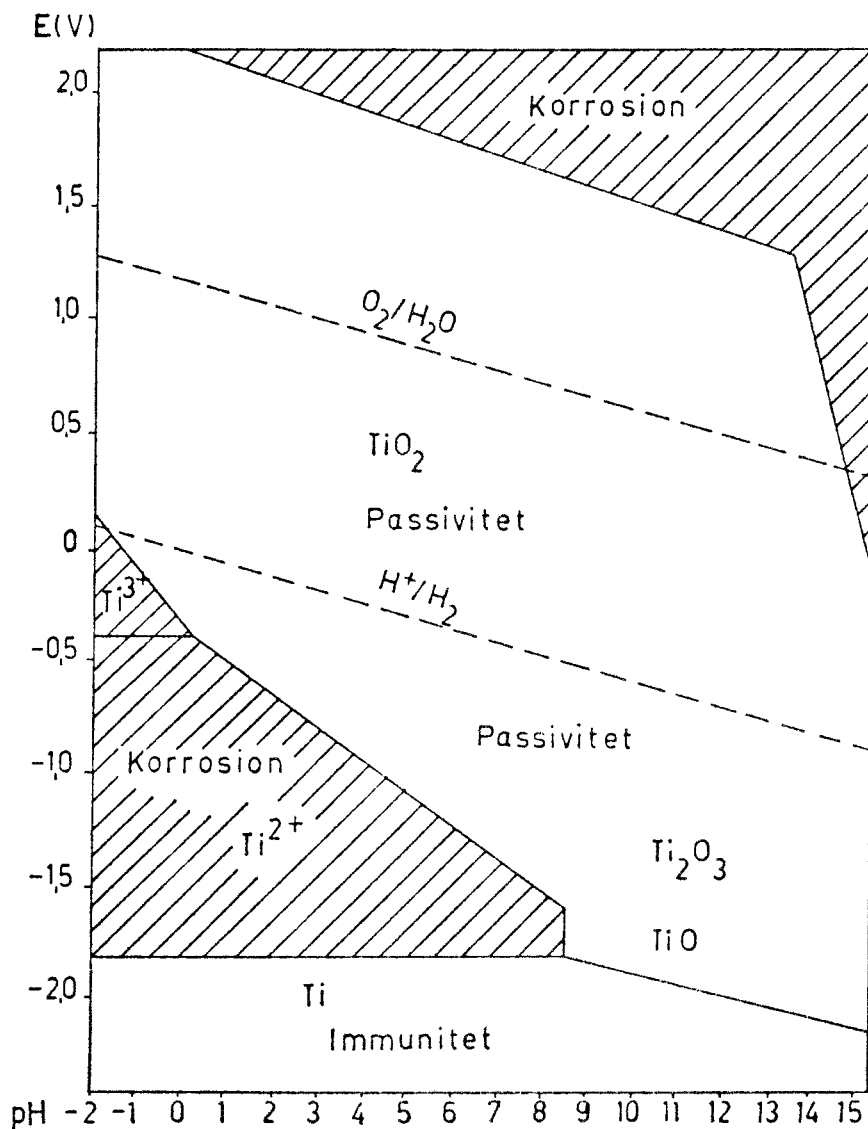


Fig. Q4. Titan.



1976-12-21

Likalydande brev har sänts till:

Avesta Jernverks AB

Sandvik AB, Sandviken  
K O Rydqvist, Danderyd  
Marathon Scandinavia AB, Göteborg  
Imperial Metals Industries (Kynoch) Ltd,  
Birmingham, England

774 01 AVESTA

Att: Tekn lic Bengt Wallén

Deutsche Sumitomo Export  
und Import, Düssel- Dear Sirs,  
dorf, Västtyskland

Deutsche Nissho-IWAI, Final Disposal of Nuclear Waste in Swedish Rock  
Düsseldorf, V-tyskl.

Unalloyed titanium and zircaloy are strong material candidates for one of the corrosion resistant containment barriers for the above named waste.

Kopia

CM

CMS

The estimated nominal parameters of the water in drilled holes in the rock are within the following limits:

pH	4 - 10
Cl <sup>-</sup>	50 - 5000
O <sub>2</sub>	0 - 10 ppm
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	formed by radiolysis to an unknown concentration expected to cause oxidizing conditions
Tempera- ture	≤ 100°C
Pressure	≤ 50 bars

We intend to study the literature regarding the localized and general corrosion behaviour of titanium and zircaloy in the above environments and we also intend to start a series of long term laboratory experiments in order to obtain additional information.

We would now like to hear your opinion regarding such a project as experts of these materials. In particular we wonder if you could supply us with information regarding the following questions:

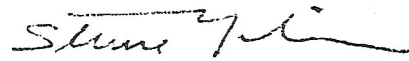
- 1 The pH-dependence of the localized corrosion (pitting, crevice corrosion)
- 2 The oxidation rates evaluated from long term exposure to water

Avesta Jernverks AB  
Att: Tekn lic Bengt Wallén

3 The risk for hydrogen absorption due to corrosion  
or radiolysis of the water.

We would be very grateful if we could receive your reply  
before February the 15th, 1977.

Yours sincerely,



Sture Henrikson  
Section for Structural Materials



# Arbetsrapport

Org enh  
och nr

AE -

Titel och författare

Bedömning av risken för fördröjt brott i titan

Kjell Pettersson

Org enh och nr

AE - MZ-82

Antal ex/Antal sid

Datum

1977-08-25

Godkänd av

*Kjell Pettersson*

Utsändes till

CF 1 ex  
FB 2 ex

## Sammanfattning

Med utgångspunkt från en kanadensisk analys av fördröjt brott i zirkoniumlegeringar har risken för fördröjt brott i en avfallsbehållare av titan analyserats. Genomförda beräkningar för några olika vätehalter visar att man för att utesluta risken för fördröjt brott måste hålla vätehalten under ca 20 ppm. Detta innebär att vätehalten hela tiden ligger under löslighetsgränsen.

1977-08-25

Innehållsförteckning

1.	Vad är "fördröjt brott"?	3
	1.1 Materialbeteende	3
	1.2 Mekanismer för fördröjt brott	4
2.	Tillämpning på avfallsbehållare av titan	7
3.	Inverkan av spänningen	11
4.	Osäkerheter i beräkningarna	11
5.	Rekommendation	12
	Referenser	13

1977-08-25

1. Vad är "fördröjt brott"?1.1 Materialbeteende

Med fördröjt brott avses, att ett material, som belastats med en viss spänning under lång tid, spricker. Man brukar dock vid denna definition utesluta brott på grund av krypning, och det är i allmänhet lätt att skilja fördröjda brott från krypbrott genom att krypbrott vid de temperaturer då de fördröjda brotten uppträder karakteriseras av relativt duktilt beteende hos materialet (1). Engelska termer är "delayed failure" och "sustained load cracking". Den senare termen används ofta också för sprickutbredning vid underkritiska spänningsintensiteter i miljöer där man inte får spänningskorrosionsbrott. Ett närbesläktat fenomen är försprödning vid låga töjningshastigheter.

Fördröjt brott i titan- och zirkoniumlegeringar anses bero på förekomsten av väte i dessa material. I titanlegeringar har flera undersökningar visat att vätehalten påverkar fenomenet (1-3). Fenomenet förekommer vid temperaturer i ett relativt snävt intervall omkring rumstemperatur. De titanlegeringar som framförallt är känsliga för fördröjt brott anses vara de tvåfasiga  $\alpha$ - $\beta$ -legeringarna. Sprickorna utbreder sig i  $\alpha$ -fasen, det vill säga den fas som för olegerat titan är stabil vid låga temperaturer. Olegerat titan anses vara mindre känslig för fördröjt brott. Multer (4) refererar ett samtal med Covington vid Timet där denne sagt att vätehalten i olegerat titan måste överstiga 1000 ppm för att fördröjt brott ska inträffa. I andra enfasiga legeringar (Ti + 4Al) har emellertid fördröjt brott, eller åtminstone sprickutbredning på grund av väte, observerats vid så låga halter som 100 ppm (5). Ett haverifall, som möjligen kan hänföras till kategorin fördröjt brott, har rapporterats av Waisman et al (6). Det rörde sig om ett tryckkärl tillverkat av den tvåfasiga legeringen 6Al-4V-Ti, som svetsats med olegerat titan. Under lagring 1.5 år utskildes hydrid i svetsen och vid trycksättning havererade kärlet. Vätehalterna i materialen rapporterades inte men man kan anta att de var ca 50 ppm.

1977-08-25

De mest kända haverierna på grund av fördröjt brott har emellertid inträffat i tryckrör tillverkade av Zr-2.5Nb i de kanadensiska CANDU-reaktorerna. Tryckrören sprack vid infästningarna och måste bytas ut. Den stora ekonomiska betydelsen av dessa brott ledde till en omfattande teoretisk och experimentell insats (7-15), vilken gett en god förståelse av mekanismen för fördröjt brott i Zr-2.5Nb. Intressant att notera i sammanhanget är att vätet inverkar ner till så små halter som 10 ppm. Det är fortfarande diskussion om fördröjt brott förekommer i Zircaloy-2, som är mer lik olegerad titan än Zr-2.5Nb. I en tidig rapport av Östberg (16) angavs att Zircaloy-2 med så låg halt som 10 ppm kunde vara känslig för fördröjt brott. Emellertid har viss tveksamhet om Östbergs tolkning av sitt fraktografiska underlag framförts (17). I Kanada anses att spänningsnivån i Zircaloy är för låg för att ge fördröjt brott (9).

## 1.2 Mekanismer för fördröjt brott

Gemensamt för de två teorier, som finns för fördröjt brott i titanlegeringar, är, att väte anses diffundera till områden med hög dragspänning i synnerhet vid anvisningar såsom sprickspetsar.

I den första av teorierna anses att när en viss vätehalt nås, försprödas materialet och spricker. I den andra teorin anses att spröda hydridutskiljningar orsakade av vätediffusion till anvisningen spricker.

Det som talar för den första teorin, vilken behandlats kvantitativt av framförallt ryska forskare (18, 19), är frånvaron av hydridutskiljningar i de tvåfasiga titanlegeringar, som är särskilt känsliga för fördröjt brott (1, 3). Svagheten med teorin är att själva sprickningskriteriet är odefinierat och att den fysikaliska mekanismen bakom sprickningen är oklar. Det är för övrigt tveksamt om det är nödvändigt att ta hänsyn till denna teori eftersom Paton (5) påpekat att det i tvåfasiga legeringar är mycket svårt att se hydrider. Utseendet av fasgränserna mellan  $\alpha$  och  $\beta$  döljer närvaro av hydriderna.

1977-08-25

Den andra teorin är efter de kanadensiska insatserna på fördröjt brott i Zr-2.5Nb mycket väl utvecklad. En nödvändig förutsättning för att få brott enligt denna mekanism är att lösligheten av väte överskrids så att hydridutskiljning erhålls. Teorin förutsätter också att det från början finns en spricka. Den vätehalt i grundmassan som står i jämvikt med hydrider påverkas av spänningen. I ett område med höga dragspänningar blir den vätehalt i grundmassan som står i jämvikt med hydriden lägre än i ett spänningsfritt område. Väte kommer således att diffundera från hydrider i områden med låga spänningar till hydrider i områden med höga spänningar. Den högsta spänningen föreligger strax innanför sprickspetsen och när en hydrid belägen där spricker fås ett sprickutbredningsinkrement.

Den mest lättillgängliga kvantitativa beräkningen av sprickutbredningshastigheten har givits av Dutton och Puls (10). Det som driver vätediffusionen är gradienten av vätetets kemiska potential i grundmassan. Denna beskrivs som en funktion av spänningen av

$$\mu_H = \mu_H^0 + RT \ln C_H + p \cdot \bar{V}_H \quad (1)$$

där  $C_H$  är koncentrationen av väte,  $p$  det av spänningen orsakade hydrostatiska trycket ( $= -\sigma_{ii}/3$ )\* och  $\bar{V}_H$  partiella molvolymen av väte i Ti. Står vätet i jämvikt med en hydrid bestäms potentialen av vätetets potential i hydriden. För en spänningsfri hydrid är potentialen

$$\mu_H = \mu_H^0 + RT \ln C_S \quad (2)$$

där  $C_S$  är lösligheten av väte i grundmassan vid temperaturen  $T$ . Står hydriden under spänning modifieras potentialen med beloppet  $p\bar{V}_H^h$  där  $\bar{V}_H^h$  är vätetets partiella molvolym i hydriden, dvs

---

\*  $\sigma_{ii}$  = summan av huvudspänningarna

1977-08-25

$$\mu_H = \mu_H^0 + RT \ln C_S + p \bar{V}_H^h \quad (3)$$

Kombination av ekv (1) och (3) ger direkt hur väteets löslighet påverkas av ett hydrostatiskt tryck  $p$ .

$$C_S^p = C_S \exp (\bar{V}_H^h - \bar{V}_H) \cdot p/RT \quad (4)$$

Med hjälp av ekv (1)-(4) samt Ficks andra lag för diffusion och en förenklad bild av spänningstillståndet vid en sprickspets härleder Dutton och Puls en sprickutbredningshastighet som i förenklad form har följande utseende:

$$v = \frac{\pi D \cdot C_S}{1.66 \ell \ln(L/\ell)} [1 - \exp(\Delta p \bar{V}_H^h/RT)] \quad (5)$$

där  $D$  är diffusionshastigheten av väte i grundmassan,  $\ell$  tjockleken på en hydridskiva,  $L$  medelavståndet mellan hydriderna och  $\Delta p$  skillanden i spänning mellan sprickspetsen och spänningen i materialet på avståndet  $L$  från sprickspetsen. Dutton och Puls' analys förutsätter att hydrider har utskilts, det vill säga att lösligheten av hydrid överskridits i hela materialet.

Det är nu möjligt att formulera några kriterier för när fördröjt brott inte kan uppstå.

- a) Lösligheten av väte överskrids över huvudtaget inte under komponentens livstid.
- b) Övermättnaden är så låg att tillräcklig mängd väte för att få en tillräckligt stor hydrid ej finns tillgänglig.
- c) Även om mängden väte är tillräcklig blir sprickutbredningshastigheten enligt (5) för låg.

Kriterium a) är tämligen väldefinierat medan b) och c) rymmer en osäkerhet om vad som är en tillräckligt stor hydrid för att spricka. En rimlig gissning kan dock vara



1977-08-25

att en tjocklek på 1  $\mu$  behövs för att en hydrid ska spricka. Gissningen är baserad på erfarenheter från Zr där submikroskopiska ( $\approx 1 \mu$ ) hydrider inte brukar inverka på duktiliteten.

## 2. Tillämpning på avfallsbehållare av titan

De inre spänningar som kan uppstå vid svetsning kan på sin höjd uppgå till sträckgränsen. För den tänkta titanvarianten (IMI-beteckning Titanium 115) anger Metals Reference Book ett riktvärde av 270 MPa för sträckgränsen.

Beräkningarna utföres för tre vätehalter, 100 ppm, 50 ppm och 30 ppm. Temperaturförloppet approximeras till 100 år vid 100°C och därefter 900 år vid 45°C (20).

Lösligheten av väte i titan har bestämts av Paton et al (21) till

$$C_S = 26300 \exp - 4300/RT \text{ ppm} \quad (6)$$

vilket vid 100°C ger en löslighet av 80 ppm och vid 45°C 30 ppm.

Partiella molvolymen av väte löst i titan har av Waisman et al (6) bestämts till 2.0 cm<sup>3</sup>/mol. Några litteraturvärden för partiella molvolymen av väte i titanhydrid finns inte men i zirkonium anges Ells och Simpson (7) att den för zirkoniumhydrid är dubbelt så stor som partiella molvolymen av väte löst i zirkonium. Tar man fasta på analogin mellan titan och zirkonium bör man således använda 4.0 cm<sup>3</sup>/mol för  $\bar{V}_H^h$ . Som jämförelse kan ges att Boyd (22) för titanhydrid med sammansättningen TiH<sub>1.5</sub> anger en molvolym av 13 cm<sup>3</sup>/mol.

För diffusion av väte i Ti har Waisman et al (23) anpassat diffusionsdata ur olika källor till ekvationen

1977-08-25

$$D = 1.72 \cdot 10^{-2} \exp(-11380/RT) \text{ cm}^2/\text{s} \quad (7)$$

En enaxlig dragspänning på 270 MPa motsvarar  $p = -\frac{270}{30} = -90$  MPa. För att få beräkningen konservativ antas att ett tvåaxligt spänningstillstånd råder så att  $\sigma_1 = \sigma_2 = 270$  MPa. Detta ger  $p = -180$  MPa. I nedanstående tabell anges hur denna spänning påverkar lösligheten av väte i Ti och fördelningen av väte innan hydridutskiljning sker enligt ekv (4) respektive (1). I tabellen anges också medeldiffusionsavstånd vid de olika temperaturer och tider som är aktuella.

Tabell 1

Temperatur °C	Ändrad löslighet %	Ändrad fördelning %	D cm <sup>2</sup> /s	Tid år	Medeldiffu- sionsavstånd $\sqrt{2Dt}$ cm
100	-12	+12	$3.7 \cdot 10^{-9}$	100	4.8
45	-15	+15	$2.6 \cdot 10^{-10}$	900	3.8

Av tabellen framgår att de ändringar i löslighet och fördelning som kan bli aktuella är måttliga. Att vätet har tid att omfördela sig framgår av beräknade medeldiffusionsavstånd. Den fysikaliska innebörden i medeldiffusionsavstånden kan sägas vara att de anger storleksordningen på de avstånd över vilka potentialutjämnning kan ske genom diffusion under tillgänglig tid.

Följande beräkningar för de olika begynnelsehalterna av väte är mycket schematiska men nyttan av eventuella förfiningar är tveksam på grund av osäkerheten i en del ingående storheter.

För 100 ppm väte är lösligheten överskriden och bortser man från problemet med sprickinitieringen, som inte finns behandlat i litteraturen, får risken för fördröjt brott bedömas med utgångspunkt från sprickutbredningshastigheten, ekv (5). Av ingående storheter är L okänd. Om man antar att en typisk hydridskiva är 1  $\mu$  tjock och 20  $\mu$  bred ( $\approx$  kornstorleken) kan medelavståndet L beräknas. Vätehalten i

1977-08-25

hydriden är 30000 ppm. Vid 100°C finns en övermättnad av ca 20 ppm vilket ger

$$L^2 \cdot 20 = 30 \cdot 1 \cdot 30000 \mu^2$$

$$L = 212 \mu$$

Vid uppskattningen av  $\Delta p$  i (5) måste man tänka på spänningskoncentrationseffekten av sprickspetsen. Denna relaxeras av plasticering men når ändå betydande nivåer. Dutton och Puls (10) anger  $\Delta p = -2.4 \sigma_y$ , dvs för titan  $\Delta p = -650$  MPa. Ur (5) erhålles då

$$v = \frac{\pi \cdot 3.7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot 80 \cdot 10^{-6}}{1.66 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \ln 212/1} \cdot \left(1 - \exp \frac{-650 \cdot 10^6 \cdot 4 \cdot 10^{-6}}{8.314 \cdot 373}\right) = 5.9 \cdot 10^{-10} \text{ cm/s}$$

vilket på 100 år blir ca 1.9 cm. För 900-årsperioden vid 45°C blir  $L = 113 \mu$  och

$$v = \frac{\pi \cdot 2.6 \cdot 10^{-10} \cdot 30 \cdot 10^{-6}}{1.66 \cdot 10^{-4} \ln 113} \left(1 - \exp \frac{-650 \cdot 10^6 \cdot 4 \cdot 10^{-6}}{8.314 \cdot 314}\right) =$$

$$= 2.0 \cdot 10^{-11} \text{ cm/s}$$

På 900 år fås en spricklängd av 0.6 cm. Om man inte kan utsluta att en hydridskiva spricker så att Duttons och Puls' analys gäller kan man således konstatera att vid en begynnelsehalt av 100 ppm kan fördröjt brott inte uteslutas.

Om begynnelsehalten är 50 ppm fås till att börja med ingen hydridutskiljning. Under 100-årsperioden vid 100°C kommer emellertid vätet att omfördela sig så att man får en halt av 56 ppm i det högst belastade stället (Tabell 1). Efter avkylning till 45°C kan vätet skiljas ut. Lösligheten är enligt Tabell 1  $30(1-0.15) = 25$  ppm i högst belastade stället vilket ger en övermättnad av 31 ppm. Väteutskiljning sker

1977-08-25

även i resten av materialet. Dutton och Puls' formel är återigen tillämplig,  $L = 170 \mu$ . För övrigt gäller samma data som i 100 ppm-fallet. Sprickutbredningshastigheten blir således

$$2.0 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{\ln 113}{\ln 170} = 1.8 \cdot 10^{-11} \text{ cm/s}$$

Detta värde är ca 2 tiopotenser för högt för att man skulle vilja påstå att fördröjt brott är uteslutet. En orsak är bland annat att Dutton och Puls' analys gett ca en tiopotens lägre sprickutbredningshastigheter än vad som observerats i Zr-2.5Nb.

Vid en begynnelsehalt av 30 ppm fås efter 100 års förvaring vid  $100^{\circ}\text{C}$  en halt av ca 34 ppm där spänningen är hög, vilket vid  $45^{\circ}\text{C}$  ger en övermättnad av högst 10 ppm på det högst belastade stället. Medelavståndet mellan hydriderna blir då  $300 \mu$ . Här börjar också en effekt av spänningsgradienten inverka. Frågan blir över hur stora avstånd de inre spänningarna varierar. Om variationen sker över ett relativt snävt intervall,  $\sim 1 \text{ mm}$ , kommer medelavståndet mellan hydriderna att öka eftersom övermättnaden minskar vid minskande spänning. För en konservativ uppskattning måste man dock utgå från siffran  $300 \mu$  vilket återigen ger en för hög sprickutbredningshastighet för att man skulle vilja utesluta fördröjt brott.

För att utesluta fördröjt brott bör man således utesluta hydridutskiljning överhuvud taget. 20 ppm torde då ge en relativt säker gräns under förutsättning att Patons löslighetsdata är korrekta. Anrikningen vid  $100^{\circ}\text{C}$  kommer då att uppgå till högst 23 ppm medan lösligheten vid  $45^{\circ}\text{C}$  ej understiger 25 ppm.

Slutligen kan man fråga vad som händer vid lägre temperaturer än  $45^{\circ}\text{C}$ , eftersom denna temperatur är ett genomsnitt

1977-08-25

av temperaturen vid långtidsförvaringen. Av ekv (5) framgår att sprickutbredningshastigheten är proportionell mot  $D \cdot C_S$ . Denna produkt har en kombinerad aktiveringsenergi av  $11380+4300 \text{ cal/mol} = 15700 \text{ cal/mol}$ .

$$\frac{d \ln v}{dT} = + \frac{Q_{\text{tot}}}{RT^2} = \frac{15700}{1.987 \cdot 300^2} \sim 0.09^\circ\text{K}^{-1}$$

En temperatursänkning med  $5^\circ\text{C}$  vid  $27^\circ\text{C}$  sänker således hastigheten med en faktor 1.6. Vid låga temperaturer kan man således räkna med att minskningen i sprickutbredningshastighet börjar ge en säkerhet även om lösligheten då skulle överskridas.

### 3. Inverkan av spänningen

För ett helt spänningsfritt material skulle man kunna sätta en gräns vid 30 ppm. En reduktion av restspänningarna till halva sträckgränsen reducerar visserligen den övermättnad som fås vid  $45^\circ\text{C}$ , vilket leder till större medelavstånd mellan hydriderna. Detta ingår emellertid logaritmiskt i sprickutbredningshastigheten och inverkan av en minskning av restspänningen blir således måttlig. När väl en spricka etablerats bestäms spänningstillståndet vid denna av flytegenskaperna hos materialet. Till skillnad från vad som sagts av Ellis (24) är faktiskt spänningsintensiteten inte särskilt betydelsefull. I själva verket visar Duttons och Puls' analys (10) att sprickutbredningshastigheten höjs med minskande spänningsintensitet.

### 4. Osäkerheter i beräkningarna

Som framgått av beräkningarna finns en hel del osäkra faktorer - för vissa storheter har till och med rena gissningar använts. Partiella molvolymerna av väte i grundmassa respektive hydrid är högst osäkra storheter. Inverkan av deras absoluta storlek är emellertid ganska liten så länge de är positiva, vilket är högst troligt.

1977-08-25

Storheten  $\ell$  i ekv (5) har av Dutton och Puls angetts vara plastiska zonens storlek, vilken är större än det värde på  $1 \mu$ , som använts i beräkningarna här. Gissningen  $1 \mu$  förefaller dock väl så rimlig som plastiska zonens storlek eftersom  $\ell$  fysikaliskt är ett mått på den tillväxande hydridskivans tjocklek. Möjligen kan man hävda att  $\ell$  i den logaritmiska termen är plastiska zonens storlek men där har en förändring i  $\ell$  liten inverkan på resultatet.

#### 5. Rekommendation

Av avsnitt 2 framgår, att den rekommendation författaren till denna rapport vill ge mot bakgrunden av det vetande som finns dokumenterat i litteraturen om fördröjt brott, är att vätehalten från början inte bör vara högre än 20 ppm. Detta står i så stark kontrast till den uppfattning Covington refererar av Multer (4) gett uttryck för att det för balansens skull finns anledning att referera ytterligare en expert på området. På en förfrågan om väteproblemet i en avfallsbehållare av titan var hypotetiskt snarare än reellt, svarade J L Waisman att en kvantitativ beräkning definitivt var befogad. Waismans brev återfinns som Bilaga 1.

Givetvis står det läsaren fritt att anta att materialet från början inte innehåller sådana defekter att Duttons och Puls' analys gäller. För ett sådant fall kan man troligen tillåta högre vätehalter, men det är förmodligen omöjligt att med dagens kunskap om brottinitiering i hydrider ge några kvantitativa besked.

/Eli

1977-08-25

Referenser

1. R D Daniels, R J Quigg och A R Troiano,  
Hydrogen embrittlement and delayed failure in  
titanium alloys.  
Trans ASM 51 (1959) pp 843-861.
2. D N Williams,  
The hydrogen embrittlement of titanium alloys.  
J Inst Metals 91 (1962-63) pp 147-52.
3. D A Meyn,  
Effect of hydrogen on fracture and inert-envirom-  
ment sustained load cracking resistance of  $\alpha$ - $\beta$   
titanium alloys.  
Met Trans 5 (1974) pp 2405-2414.
4. I Multer,  
Diskussioner med L C Covington hos Timet beträffande  
användning av titan för avfallsförvaring.  
Meddelande till KBS 1977-06-20.
5. N E Paton och J C Williams,  
Effect of hydrogen on titanium and its alloys.  
Hydrogen in Metals, ed I M Bernstein och A W  
Thompson, American Society for Metals 1974.
6. J L Waisman, G Sines och L B Robinson,  
Diffusion of hydrogen in titanium alloys due to  
composition, temperature and stress gradients.  
Met Trans 4 (1973) pp 291-302.
7. C E Ells och C J Simpson,  
Stress induced movement of hydrogen in zirconium  
alloys.  
Hydrogen in Metals, ed I M Bernstein och A W  
Thompson, ASM 1974, pp 345-60.
8. C J Simpson och J Moerman,  
Hydrogen embrittlement of Zr-2.5 wt-% niobium.  
Effect of hydrogen on behavior of materials,  
ed A W Thompson och I M Bernstein, TMS-AIME 1976,  
pp 428-40.
9. K Nuttall,  
Some aspects of slow crack growth in hdyrided  
Zr-2.5 wt-% Nb.  
Effect of hydrogen on behavior of materials,  
ed A W Thompson och I M Bernstein, TMS-AIME 1976,  
pp 441-52.
10. R Dutton och M P Puls,  
A theoretical model for hydrogen induced sub-  
critical crack growth.  
Effect of hydrogen on behavior of materials,  
ed A W Thompson och I M Bernstein, TMS-ATIME 1976,  
pp 516-28.

1977-08-25

11. C E Coleman,  
Susceptibility of cold-worked zirconium-2.5 wt-%  
niobium alloy to delayed hydrogen cracking.  
AECL-5260, januari 1976.
12. P A Ross-Ross, J T Dunn, A B Mitchell, G R Towgood  
och T A Hunter,  
Some engineering aspects of the investigation  
into the cracking of pressure tubes in the Pickering  
reactors.  
AECL-5261, januari 1976.
13. A H Jackman och J T Dunn,  
Delayed hydrogen cracking of zirconium alloy  
pressure tubes.  
AECL-5691, oktober 1976.
14. G E Lee-Whiting,  
Calculation of hydrogen diffusion toward a crack  
in a stressed solid.  
AECL-5612, oktober 1976.
15. C E Ells,  
Delayed hydrogen cracking of zirconium alloys.  
Third symposium on engineering applications of  
solid mechanics, juni 1976.
16. G Östberg,  
Some observations on the ductility of zirconium  
alloys with special reference to the effect of  
hydrogen.  
J Institute of Metals 93 (1964-65) pp 223-28.
17. K Videm,  
What does the fracture surface of cladding defects  
tell?  
Enlarged Halden programme group meeting on water  
reactor fuel performance, Sanderstölen, Norge,  
mars 1977.
18. M Kh Shorshorov, V N Mescheryakov och V A Matyushkin,  
The effect of gas impurities on the mechanism and  
kinetics of delayed failure of titanium alloys.  
Titanium science and technology, ed R I Jaffee  
och H M Burte, Plenum Press, New York - London  
1973, pp 2679-92.
19. V A Livanov, B A Kolachev, R M Gabidullin och  
A A Buchanov,  
Reversible hydrogen embrittlement of titanium  
alloys.  
Titanium science and technology, ed R I Jaffee  
och H M Burte, Plenum Press, New York - London  
1973, pp 2703-18.



1977-08-25

20. R Blomqvist,  
Förvar i en våning för förglasat avfall. Temperaturförlopp vid titanytan för förvarets varmaste behållare.  
Meddelande till KBS 1977-08-02.
21. N E Paton, B S Hickman och D H Leslie,  
Behavior of hydrogen in  $\alpha$ -phase Ti-Al alloys.  
Met Transactions 2 (1971) pp 2791-96.
22. J D Boyd,  
Precipitation of hydrides in titanium alloys.  
Trans ASM 62 (1969) pp 977-88.
23. J L Waisman, G Sines och R F Toosky,  
Measurement of the diffusivity of hydrogen in titanium at room temperature.  
Second international congress on hydrogen in metals, Paris 1977.
24. W Hübner,  
The second international congress on hydrogen in metals. Anteckningar från Paris 6-10 juni 1977.  
AE-M-338, 1977-06-15.

**MCDONNELL DOUGLAS AERONAUTICS COMPANY**

CRYOGENIC INSULATION PROGRAM

5301 Bolsa Avenue, Huntington Beach, California 92647 (714) 896-3311

A3-CIP-L-1643  
10 August 1977

Mr. Kjell Pettersson  
Section for Core Materials  
Studsvik  
AB Atomenergi, Sweden

Dear Mr. Pettersson:

Sorry for the delay in reply; your letter reached me during my vacation.

There is definite reason to review quantitatively the effects of hydrides on the mechanical properties of your product. If the hydrogen content of commercially pure material in general gets in the range of 50 to 200 weight ppm, there begins to be a significant effect on mechanical properties due to the presence of scattered hydrides. This is covered by many publications and literature; such typical literature is included in the attached list.

Secondly, considering the very long time of your exposure, a thousand years, any significant gradient of composition, temperature and stress might have a very significant effect. (For example, a composition gradient might occur if a weld were made having a different composition than the base material.) My paper that you referred to, while it gives the scientific background, does not make practical calculations to determine just what gradients are important. This will be covered in a new paper, to be published shortly, which contains computer calculations of a number of practical cases.

It is important to realize that diffusion caused by such gradients can concentrate the hydrogen so that even if the base material has hydrogen in the range of 10 to 50 weight ppm, you can definitely get into extremely severe problems over a period of time. The thousand year exposure is sufficient time for even mild gradients to be important. The calculations are quite time consuming to do by hand. Our St. Louis plant has a computer program for making such calculations, and perhaps some arrangement could be worked out with them. The contact at St. Louis is Mr. B. V. Whiteson, Branch Chief - Design, McDonnell Douglas Astronautics Company-East, Department E457, Bldg. 106, Level 3, Room 353/E8, P. O. Box 516, St. Louis, Missouri, 63166, U.S.A.

PRODUCER OF 3-D FOAM

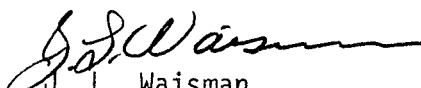
**MCDONNELL DOUGLAS**  
  
**CORPORATION**

Mr. Kjell Pettersson

A3-CIP-L-1643  
10 August 1977  
Page 2

Since the project you mentioned is an important and serious one, this reply covers the ground very superficially, but were I in your place, I would not ignore the above comments and explore the hydrogen problem in depth and quantitatively.

Sincerely,

  
J. L. Waisman  
Director  
Cryogenic Insulation Program

JLW:pk

Attachment: List of References

cc: B. V. Whiteson, McDonnell Douglas, St. Louis, Missouri  
Dr. George Sines, Materials Dept., School of Engineering & Applied  
Science, 6532 Boelter Hall, University of California,  
Los Angeles, CA 90024

## Förteckning över tekniska rapporter

01. Källstyrkor i utbränt bränsle och högaktivt avfall från en PWR beräknade med ORIGEN  
Nils Kjellbert  
AB Atomenergi 77-04-05
02. PM angående värmeledningstal hos jordmaterial  
Sven Knutsson och Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 77-04-15
03. Deponering av högaktivt avfall i borrhål med buffertsubstans  
A Jacobsson och R Pusch  
Högskolan i Luleå 77-05-27
04. Deponering av högaktivt avfall i tunnlar med buffertsubstans  
A Jacobsson, R Pusch  
Högskolan i Luleå 77-06-01
05. Orienterande temperaturberäkningar för slutförvaring i berg av radioaktivt avfall  
Roland Blomqvist  
AB Atomenergi 77-03-17
06. Groundwater movements around a repository,  
Phase 1, State of the art and detailed study plan  
Ulf Lindblom  
Hagconsult AB 77-02-28
07. Resteffekt för KBS del 1  
Litteraturgenomgång Del 2 Beräkningar  
K Ekberg, N Kjellbert, G Olsson  
AB Atomenergi 77-04-19

08. Utlakning av franskt, engelskt och kanadensiskt glas med högaktivt avfall  
Göran Blomqvist  
AB Atomenergi 77-05-20
09. Diffusion of soluble materials in a fluid filling a porous medium  
Hans Häggblom  
AB Atomenergi 77-03-24
10. Translation and development of the BNWL-Geosphere Model  
Bertil Grundfelt  
Kemakta Konsult AB 77-02-05
11. Utredning rörande titans lämplighet som korrosionshärdig kapsling för kärnbränsleavfall  
Sture Henriksson  
AB Atomenergi 77-04-18
12. Bedömning av egenskaper och funktion hos betong i samband med slutlig förvaring av kärnbränsleavfall i berg  
Sven G. Bergström  
Göran Fagerlund  
Lars Rombén  
Cement och Betonginstitutet 77-06-22
13. Utlakning av använt kärnbränsle (bestrålad uranoxid) vid direktdeponering  
Ragnar Gelin  
AB Atomenergi 77-06-08
14. Influence of cementation on the deformation properties of bentonite/quartz buffer substance  
R. Pusch  
Högskolan i Luleå 77-06-20