
KBS TEKNISK RAPPORT

67

Mätning av galvanisk korrosion mellan titan och bly samt mätning av titans korrosionspotential under γ -bestrålning. 3 tekniska PM

Sture Henrikson
Stefan Poturaj
Maths Åsberg
Derek Lewis

AB Atomenergi januari–februari 1978

MÄTNING AV GALVANISK KORROSION MELLAN TITAN
OCH BLY SAMT MÄTNING AV TITANS KORROSIONS-
POTENTIAL UNDER γ -BESTRÄLNING.
3 ST TEKNISKA PM

Sture Henrikson
Stefan Poturaj
Maths Åsberg
Derek Lewis

AB Atomenergi januari-februari 1978

Denna rapport utgör redovisning av ett arbete som utförts på uppdrag av 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 KBS hittills publicerade tekniska rapporter i denna serie.

Denna tekniska rapport består av följande delar:

HENRIKSSON, Sture och POTURAJ, Stefan:

Bestämning av redoxpotentialen och titans korrosionspotential under γ -strålning. KBS-uppdrag nr 223, reg nr 12.94.

LEWIS, Derek:

Termodynamisk uppskattning av redoxpotentialen för väteperoxidlösningar som skulle kunna bildas genom radiolys i grundvatten vid slutlig förvaring av högaktivt avfall.

HENRIKSSON, S och ÅSBERG, M:

Försök rörande galvanisk korrosion mellan titan och bly. KBS-uppdrag nr 209.

Summary

Measurements of the redox potential on electrodes of platinum and the corrosion potential on titanium in a simulated γ -irradiated environment for disposal have verified that titanium remains passive in the pH interval established in a mixture of bentonite, quartz sand and water. The potential of titanium is not influenced by γ -rays, whereas the platinum potential is lowered 100 mV at radiation.

Redox potentials have been calculated for water containing low concentrations of hydrogen peroxide, which can be formed by radiolysis.

The galvanic corrosion of lead in contact with titanium has been measured in water saturated with air at 80° C, with and without buffer material. The objective is to study the galvanic corrosion of the lead canister if lead is uncovered by local corrosion of the titanium canister.

The investigation shows several factors of practical interest to reduce corrosion of lead:

- the establishment of a protective surface layer in ground water containing carbonates;
- a certain corrosion reduction effect of buffer materials;
- effective cathodic polarisation of titanium in the direction to lead;
- reducing corrosion as a larger surface area of lead is uncovered.

The oxygen content during the experiments was 8 ppm O₂ which is about 1 000 times higher than the oxygen content in the final storage. An extrapolation to this low oxygen content shows that the rate for local corrosion of lead corresponds to 5 μ m/year in the final storage. The thickness of lead is 10 cm.



Arbetsrapport

Org enh
och nr
AE -
-214

Titel och författare

Termodynamisk uppskattning av redoxpotentialen för väteperoxidlösningar som skulle kunna bildas genom radiolys i grundvatten vid slutlig förvaring av hög-aktivt avfall.

Derek Lewis

COMMERCIAL

Org enh och nr

AE - E-214

Antal ex/Antal sid

Datum

1978-01-10

Godkänd av

P. Allén

Utsändes till

CF 1 ex
FB 2 ex

SAMMANFATTNING

En beräkning av värden på redoxpotentialen vid olika temperaturer i utspädda lösningar av väteperoxid har efterfrågats i samband med en KBS-utredning. Föreliggande rapport återger värden erhållna ur termodynamiska beräkningar med den metod som beskrivits i tidigare publikationer i detta sammanhang.

Beräkningarna har baserats på givna data beträffande halten av väteperoxid och syre som bildas radiolytiskt under de aktuella betingelserna och på antagandet att redoxförloppet styrs av dessa halter enligt massverkans lag. Eventuella felkällor har tidigare diskuterats i utförligare rapporter om radiolys i vatten och om syrgaselektroden i vatten vid förhöjda temperaturer.

1. INLEDNING

Vid slutlig förvaring av högaktivt avfall kan radiolys ge upphov till syre och väteperoxid i omgivande grundvatten. Således har jämviktspotentialen för redoxparet syre/väteperoxid under de aktuella betingelserna efterfrågats som ett led i bedömningen av korrosionsbenägenheten hos avfallsbehållarna.

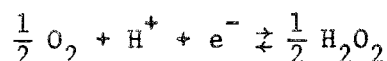
Jämviktshalterna av syre och väteperoxid i grundvatten under 500 rad/s γ -bestrålning har beräknats av Christensen [1]. Ur dessa data kan värden på jämviktspotentialen enligt en (förenklad) modell för väteperoxidens redoxbeteende [2] framräknas med en väletablerad metod [3, 4, 5].

2. REDOXBETEENDET AV VÄTEPEROXID

Det är välkänt att väteperoxid i vattenlösning vid rumstemperatur är metastabil och under sönderfallet kan fungera antingen som oxidations- eller som reduktionsmedel.

Reduktion av väteperoxid (fungerande som oxidationsmedel) motsvarar dess framställning genom oxidation av vatten och detta väntas icke ske i rent vatten innehållande upplöst syrgas.

Oxidation av väteperoxid (fungerande som reduktionsmedel) motsvarar dess framställning genom reduktionen av upplöst syrgas genom elektrodforloppet:



$$pe = \log_T K_{O_2} + \frac{1}{2} \log \{O_2\} \{H_2O_2\}^{-1} - pH \quad \log_{298} K_{O_2} = 11.53$$

I syresatta utspädda neutrala lösningar av väteperoxid väntas jämvikten (O_2) bli pe - (potential-)bestämmande, dvs värdet på pe vid varje given temperatur och värde på pH beror huvudsakligen på värdet på $\log_T K_{O_2}$ (i en första approximation

1978-01-10

sättes $\{O_2\}/\{H_2O_2\} = 1$). Givetvis uppstår mera komplicerade förhållanden om andra redoxpar med stor buffertkapacitet också finns i lösningen.

Troligen är denna enkla modell för väteperoxidens redoxbeteende tillfredsställande för ändamålet även om det är känt att modellen är ofullständig.

3. RESULTAT

Beräkningar av värdet på $\log_T K_{O_2}$ vid olika temperaturer har i föreliggande studie utförts med TEMCON-programmet [3] och data ur Tabell 1. Dessa beräkningar, där termodynamiska data för O_2 (g) och H_2O_2 (l) har tagits som approximation för motsvarande data för O_2 (aq) och H_2O_2 (aq), leder till följande värden:

$t^{\circ}C$	25	50	75	100	125
$\log_T K_{O_2}$	11.53	10.57	9.71	8.93	8.23

På samma sätt får man för vätgaselektroden

$\log_T K_{H_1}$	0	0.33	0.58	0.77	0.90
------------------	---	------	------	------	------

Redoxpotentialen, E_R , dvs emk för den isothermiska cellen uppbyggd ur syre/väteperoxidelektroden och vätgasreferenselektroden ($P(H_2) = 1$), erhålles ur

$$E_R = \frac{RT}{F} \ln 10 \cdot \Delta p_e = \frac{RT}{F} \ln 10 [(\log_T K_{O_2} - \log_T K_{H_1}) + \frac{1}{2} \log \{O_2\}\{H_2O_2\}^{-1}]$$

med

$\frac{RT}{F} \ln 10$	59.16	64.12	69.08	74.04	79.00
-----------------------	-------	-------	-------	-------	-------

1978-01-10

Christensens beräkningar leder till värden på aktivitetskvoten, $\frac{1}{2} \log \{O_2\}\{H_2O_2\}^{-1}$, vid radiolys av grundvatten med tre olika initialhalter av syre, $C^0(O_2)$, nämligen 10^{-4} , 10^{-5} och 10^{-6} M. Ur dessa värden, som är 0.14, -0.37 resp 0.81, och ovanstående värden för jämviktskonstanterna och omvandlingsfaktorn, $\frac{RT}{F} \ln 10$, får man resultaten som sammanställts i Tabell 2.

1978-01-10

4. REFERENSER

1. CHRISTENSEN H

Beräkning av radiolys i vattenlösningar vid slutlig förvaring av högaktivt avfall.

AB Atomenergi, AE-MC-174, 1977-07-21.

2. AHRNBOM L and LEWIS D

The addition of oxygen or hydrogen peroxide to feed water in steam power plant. - Thermodynamics and morphology of oxide-films on iron in neutral aqueous solution at elevated temperatures.

AB Atomenergi, AE-514 (1977).

3. LEWIS D

Studies of redox equilibria at elevated temperatures.

I. the estimation of equilibrium constants and standard potentials for aqueous systems up to 374°C.

Ark Kemi 32 (1971) p 385.

4. LEWIS D

Theoretical studies of aqueous systems above 25°C.

1. The illustration of data on aqueous equilibria and equilibrium data for the system O₂ (g) -

H₂O (l) - H₂ (g).

Chem Scripta 6 (1974) p 49.

5. LEWIS D

Termodynamiken för systemet Cu - H₂O - Cl⁻ - CO₃²⁻ vid förhöjda temperaturer - En förundersökning.

AB Atomenergi, AE-MS-142, 1977-05-11.

1978-01-10

Tabell 1. Termodynamiska grunddata för systemet $O_2 - H_2O - H_2$.

Species	$-\Delta_{298} G_f^\circ$	$-\Delta_{298} H_f^\circ$	$_{298}S^\circ$			
	$cal.mol^{-1} \times 10^{-3}$		a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-4}$	
			$cal.mol^{-1} deg^{-1}$			
$H_2 (g)$	0	0	31.2	6.52	0.8	1.2
H^+	0	0	-5.0	0	92.25	0
OH^-	37.6	55.0	2.5	0	-172.7	0
$H_2O (l)$	56.7	68.3	16.7	18.03	-	-
$H_2O_2 (l)$	27.2	44.8	(22)	12.50	2.84	-28.4
$H_2O_2 (aq)$	31.5	45.7	32.5	-	-	-
$O_2 (aq)$	0	3.8	-	-	-	-
$O_2 (g)$	0	0	49.0	7.16	1.0	-4.0

Tabell 2. Uppskattade värden på redoxpotentialen för väteperoxidlösningar bildad genom radiolys i syrehaltigt vatten.

$t^\circ C$	25	50	75	100	125
$C^\circ (O_2) M$	E_R mV				
10^{-4}	690	670	640	620	590
10^{-5}	660	630	610	580	550
10^{-6}	630	610	580	540	520

Felgränserna uppskattas vara ± 50 mV.



Arbetsrapport

Org enh
och nr
AE -

Titel och författare

Bestämning av redoxpotentialen och titans korrosionspotential under γ -bestrålning. KBS-uppdrag nr 223, reg nr 12.94

Sture Henrikson, Stefan Poturaj

Org enh och nr

AE - MC-250

Antal ex/Antal sid

30/

Datum

1978-02-13

Godkänd av

COMMERCIAL

COMMERCIAL

Sture Henrikson

Utsändes till

CF 1 ex
FB 2 ex
K Hannerz, AA
I Lindholm, KBS
L Ekbohm, KI

SAMMANFATTNING

Mätningar av redoxpotentialen på elektroder av blank platina och korrosionspotentialen på elektroder av betat och luftpassiverat titan i simulerad, γ -bestrålad deponeringsmiljö har verifierat att titanet förblir passivt inom det pH-intervall som råder i en blandning av bentonit, kvarts och vatten. Titanets potential påverkas över huvudtaget inte av γ -bestrålningen.

Platinats potential sjunker vid bestrålning med ca 100 mV och återgår då strålningen avbryts till sitt ursprungliga värde. Liknande resultat har tidigare rapporterats från försök i utspädd svavelsyra med dosrater av samma storleksordning. Denna effekt har emellertid tolkats som en specifik egenskap hos platinaelektroden och inte som ett tecken på en generell sänkning av miljöns redoxpotential motsvarande mer reducerande korrosionsförhållanden.

1978-02-13

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1.	Inledning	3
2.	Experimentellt utförande	3
3.	Resultat	5
	Litteratur	6
	Tabeller	
	Figurer	
	Bilaga	

1978-02-13

1. INLEDNING

Kännedom om redoxpotentialen och pH-värdet hos den korrosionsmiljö som omger ett metalliskt material gör det möjligt att med hjälp av teoretiska potential-pH-diagram (Pourbaix' diagram) tämligen väl avgöra om ifrågavarande metall är termodynamiskt stabil, korroderar eller passiveras i den aktuella miljön.

De teoretiska potential-pH-diagrammen, som är upprättade på basis av jämviktsdata för olika grundämnen i närvaro av vatten, kan emellertid, som påpekats av Wranglén [1], ge en något missvisande bild av korrosionsegenskaperna. Detta gäller speciellt passiverbara metaller av typen titan, krom osv. Wranglén har därför konstruerat empiriska potential-pH-diagram (Fig 1) utgående från praktiska erfarenheter av respektive material. Han bedömer det vara möjligt att avgöra om korrosion uppstår eller ej på basis av dessa diagram, förutsatt att lösningens redoxpotential, pH och metallens korrosionspotential uppmätts [2].

Några värden på de ovan beskrivna potentialerna uppmätta i relevant deponeringsmiljö för förglasat upparbetat avfall under γ -bestrålning finns givetvis inte i litteraturen. Valet av titan som primär korrosionsbarriär har därför grundats på praktiska erfarenheter från närbesläktade miljöer, företrädesvis havsvatten och olika jordar, samt antagandet att den aktuella deponeringsmiljön även omfattas av det mycket stora passivitetsfältet i titanets potential-pH-diagram (Fig 1).

Föreliggande undersökning har beställts av KBS i syfte att genom experiment utförda under så verklighetstroga förhållanden som möjligt verifiera att titanet verkligen förblir passivt under γ -bestrålning med relevant dosrat, 0.4 rad/s [3].

2. EXPERIMENTELLT UTFÖRANDE

Potentialerna uppmättes vid 25°C på elektroder av blank platina (redoxpotentialer) och HNO₃+HF-betad och spontant luftpassiverat titan av grade 1 (korrosionspotentialer) nedsänkta i en

1978-02-13

blandning av 67% av en buffertmassa bestående av 10% bentonit och 90% kvarts samt 33% av följande vattenkvaliteter:

1. Naturligt Östersjö-vatten, pH 7.8, 8 ppm O_2
2. Naturligt Östersjö-vatten, pH 7.8, 15 ppb O_2
3. Syntetiskt grundvatten [4], pH 8.5, 8 ppm O_2
4. Syntetiskt grundvatten [4], pH 8.5, 15 ppb O_2

I blandningarna av buffertmassa och vatten uppmättes pH 8.1-8.5. Orsaken till att mätningarna inte utfördes vid relevant temperatur (60-80°C) och tryck (50 bar) var att ifrågasättande skillnader i temperatur och tryck inte nämnvärt bedömdes påverka radiolysprodukternas jämviktskoncentrationer. Avgasningen av leran skedde i mätcellerna genom upprepade vakuumering till 0.04 bar omväxlande med inledning av högrenad kvävgas. Upprepade analyser av syre (medelst en Hersch Oxygen Meter) efter avdrivning med kväve visade att lägre halter än 15 ppb O_2 inte kunde garanteras.

Fig 2 visar en skiss av mätcellen, vars utseende även framgår av fotot över bestrålningsarrangemanget (Fig 3). Dosraten uppgick till 0.4 rad/s under 168 h. Potentialerna uppmättes förutom under denna tid även under 144 h före och under 120 h efter bestrålningen.

Potentialerna hos fyra elektroder av platina respektive titan uppmättes turvis under 100 s mot mättad kalomelektrod (+244 mV/SHE) med en elektrometer av märket Keithley 602 Solid State Electrometer. Detta skedde helt automatiskt med hjälp av en Scanner 702 av samma fabrikat och under kontinuerlig registrering på en tvåkanalskrivare av märket Servogor från firman Goertz. Skrivaren hade kompletterats med en polaritetsomkopplare som fungerade så att de positiva potentialerna registrerades på den ena och de negativa på den andra kanalen.

Under projektet bistod Hilbert Christensen med strålningskemisk kunskap, Uno Andersson med kemiska analyser och preparering av mätcellerna samt Åke Andersson med tillverkning av de sistnämnda. Själva bestrålningen skedde under överinseende av Stefan Westerberg.

1978-02-13

3. RESULTAT

Erhållna primärvärden för potentialmätningarna mot mättad kalomelektrod före, under och efter γ -bestrålningen har sammanställts i Tabell 1-3. Motsvarande värden, omräknade till vätgasskalan (SCE = +244 mV/SHE), redovisas i diagramform i Fig 4-7.

Titanets potential, som genomgående är något ädlare i luftmättad än i kvävemättad miljö, förändras inte påtagligt av γ -bestrålningen. Om denna potential (+25 - +200 mV/SHE) och lerblandningens pH (8.1-8.5) införs i titans potential/pH-diagram i Fig 1 finner man som väntat att den erhållna punkten ligger inom passivitetsområdet, där TiO_2 är den stabila formen av titan.

Platinas potential är före bestrålningen stabil och ca 100 mV ädlare i luftmättad än i kvävemättad miljö. Någon större potentialskillnad föreligger däremot inte mellan värden uppmätta i de två typerna av vatten. Så snart cellerna bestrålas sjunker platinats potential med ca 100 mV för att då strålningen avbryts åter närma sig sitt ursprungliga värde.

En potentialsänkning på platina under γ -bestrålning med dosrater av samma storleksordning som den aktuella har tidigare iakttagits av Airey i utspädd svavelsyra [5]. En kopia av ifrågavarande sidor i Aireys artikel bifogas i Bilaga 1.

Det är tydligt att potentialsänkningen på platina inte behöver tolkas som en sänkning av lösningens redoxpotential utan snarare som ett specifikt uppträdande hos en platinaelektrod i kontakt med väte. Enligt Wranglén skulle det röra sig om reduktion av platinaoxid på elektrodens yta [6].

Undersökningen har således verifierat att titan förblir passivt även under γ -bestrålning. Med tanke på direktdeponeringskonceptet vore ett liknande experiment med kopparelektroder att rekommendera.

1978-02-13

LITTERATUR

1. WRANGLÉN, G
Metallens korrosion och ytskydd.
Almqvist & Wiksell, Stockholm, 1967, p 254-255.
2. WRANGLÉN, G
An introduction to corrosion and protection of
metals.
Butler & Tanner Ltd, Frome and London, 1972, p 245.
3. CHRISTENSEN, H
Beräkning av radiolys i vattenlösningar vid slutlig
förvaring av högaktivt avfall.
AE-MC-174, 1977-07-21.
4. HENRIKSON, S, ÅSBERG, M
Försök rörande galvanisk korrosion mellan titan
och bly. KBS-uppdrag 209.
AE-MC-244, 1978-01-27.
5. AIREY, P L
The effect of radiation of electrode processes.
Radiation Research Reviews 5 (1973), pp 341-371.
6. WRANGLÉN, G
Uttalande vid sammanträde med referensgruppen för
Korrosion i kapslingsmaterial den 31 januari 1978.

/Eli

Tabell 1. Potentialer i mV/SCE erhållna före bestrålningen

		Kanal	77-12-02	77-12-03	77-12-04	77-12-05	77-12-06	77-12-07	77-12-08
Östersjövatten	Pt	1	-	+123	+73	+70	+75	+80	+90
			+145	+100	+70	+73	+80	+85	
8 ppm O ₂	Ti	2	-	-130	-150	-148	-145	-150	-152
			-125	-140	-150	-148	-150	-152	
Östersjövatten	Pt	3	-	+110	-5	0	0	+12	+20
			+143	0	-3	0	+3	+15	
N ₂ atm ca 15 ppb O ₂	Ti	4	-	-30	-95	-140	-160	-170	-178
			-108	-55	-125	-150	-163	-170	
Grundvatten	Pt	5	-	+145	+85	+80	+82	+83	+88
			+160	+123	+80	+80	+83	+85	
8 ppm O ₂	Ti	6	-	-160	-185	-180	-167	-160	-157
			-165	-170	-185	-172	-162	-160	
Grundvatten	Pt	7	-	+132	-20	-30	-22	-20	-12
			+160	+75	-30	-28	-22	-17	
N ₂ atm ca 15 ppb O ₂	Ti	8	-	0	-75	-120	-138	-150	-162
			-100	-40	-100	-125	-140	-152	

De två redovisade mätvärdena har avlästs på skrivardiagrammet kl 0800 resp 2000 varje dag

Tabell 2. Potentialer i mV/SCE erhållna under γ -bestrålning med 0.4 rad/s

		Kanal	77-12-08	77-12-09	77-12-10	77-12-11	77-12-12	77-12-13	77-12-14	77-12-15
Östersjövatten 8 ppm O ₂	Pt	1	+30	+10 +3	+3 0	0 0	0 -2	-2 -3	-13 -25	-30 -30
	Ti	2	-142	-145 -145	-147 -145	-145 -142	-143 -143	-144 -145	-145 -148	-144 -143
Östersjövatten N ₂ atm ca 15 ppb O ₂	Pt	3	-35	-50 -45	-43 -42	-41 -40	-41 -50	-67 -78	-87 -102	-100 -101
	Ti	4	+192	-196 -200	-200 -203	-210 -212	-212 -212	-212 -215	-212 -217	-215 -215
Grundvatten 8 ppm O ₂	Pt	5	+40	+12 0	-12 -20	-23 -28	-28 -30	-32 -35	-33 -39	-40 -40
	Ti	6	-150	-150 -150	-150 -149	-146 -142	-142 -142	-141 -140	-140 -140	-138 -149
Grundvatten N ₂ atm ca 15 ppb O ₂	Pt	7	-48	-80 -89	-98 -103	-107 -110	-110 -115	-119 -120	-120 -122	-122 -123
	Ti	8	+170	-179 -180	-183 -188	-190 -190	-190 -190	-190 -190	-190 -190	-190 -191

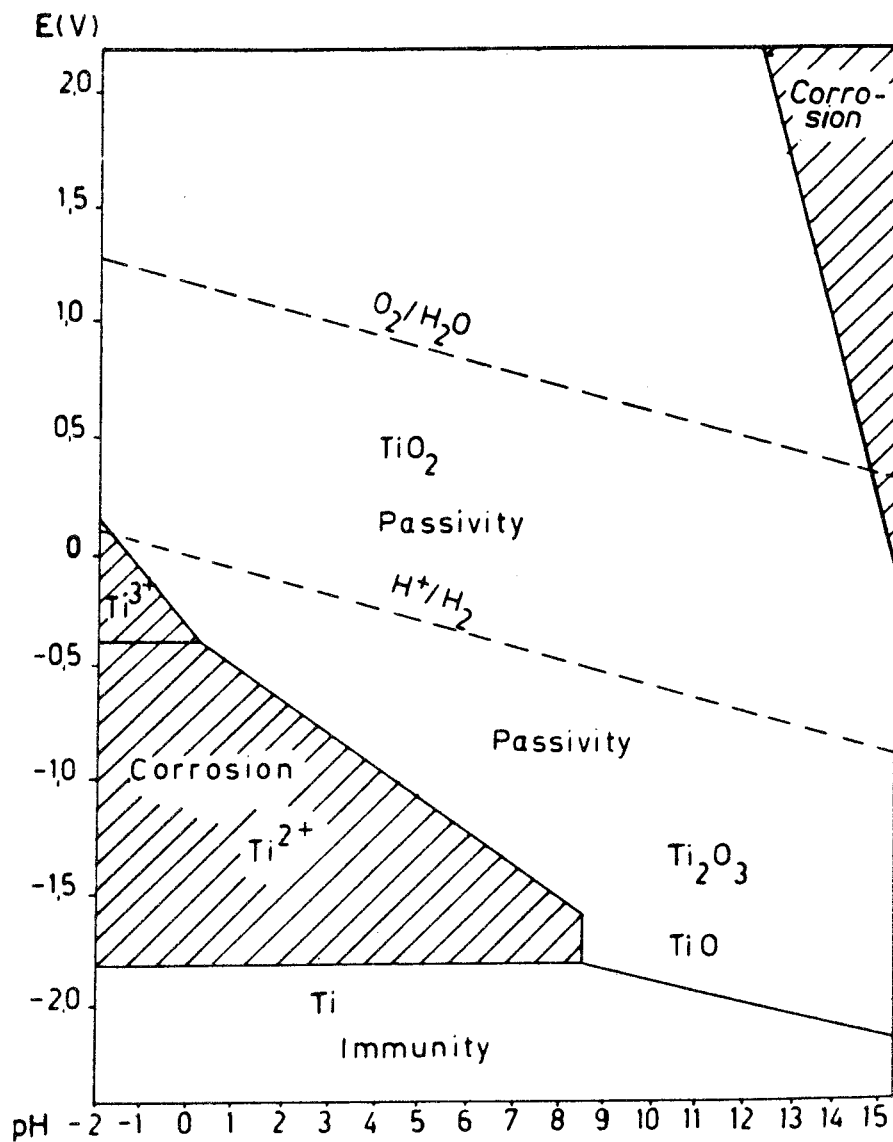
De två redovisade mätvärdena har avlästs på skrivardiagrammet kl 0800 resp 2000 varje dag

Tabell 3. Potentialer i mV/SCE erhållna efter bestrålningen

		Kanal	77-12-15	77-12-16	77-12-17	77-12-18	77-12-19	77-12-20
Östersjövatten	Pb	1	0	+23 +68	+90 +91	+95 +100	+102 +106	+105
	8 ppm O ₂		Ti	2	-150	-155 -153	-152 -152	-155 -154
Östersjövatten	Pt	3	-92	-72 -41	0 +3	+12 +18	+19 +20	+22
	N ₂ atm ca 15 ppb O ₂		Ti	4	+222	+227 +217	+218 +217	+220 +220
Grundvatten	Pt	5	-32	-24 -18	-5 0	+2 +10	+18 +25	+32
	8 ppm O ₂		Ti	6	-140	-140 -140	-140 -138	-137 -133
Grundvatten	Pt	7	-120	-115 -112	-110 -105	-100 -98	-92 -90	-85
	N ₂ atm ca 15 ppb O ₂		Ti	8	+193	+195 +191	+192 +190	+195 +195

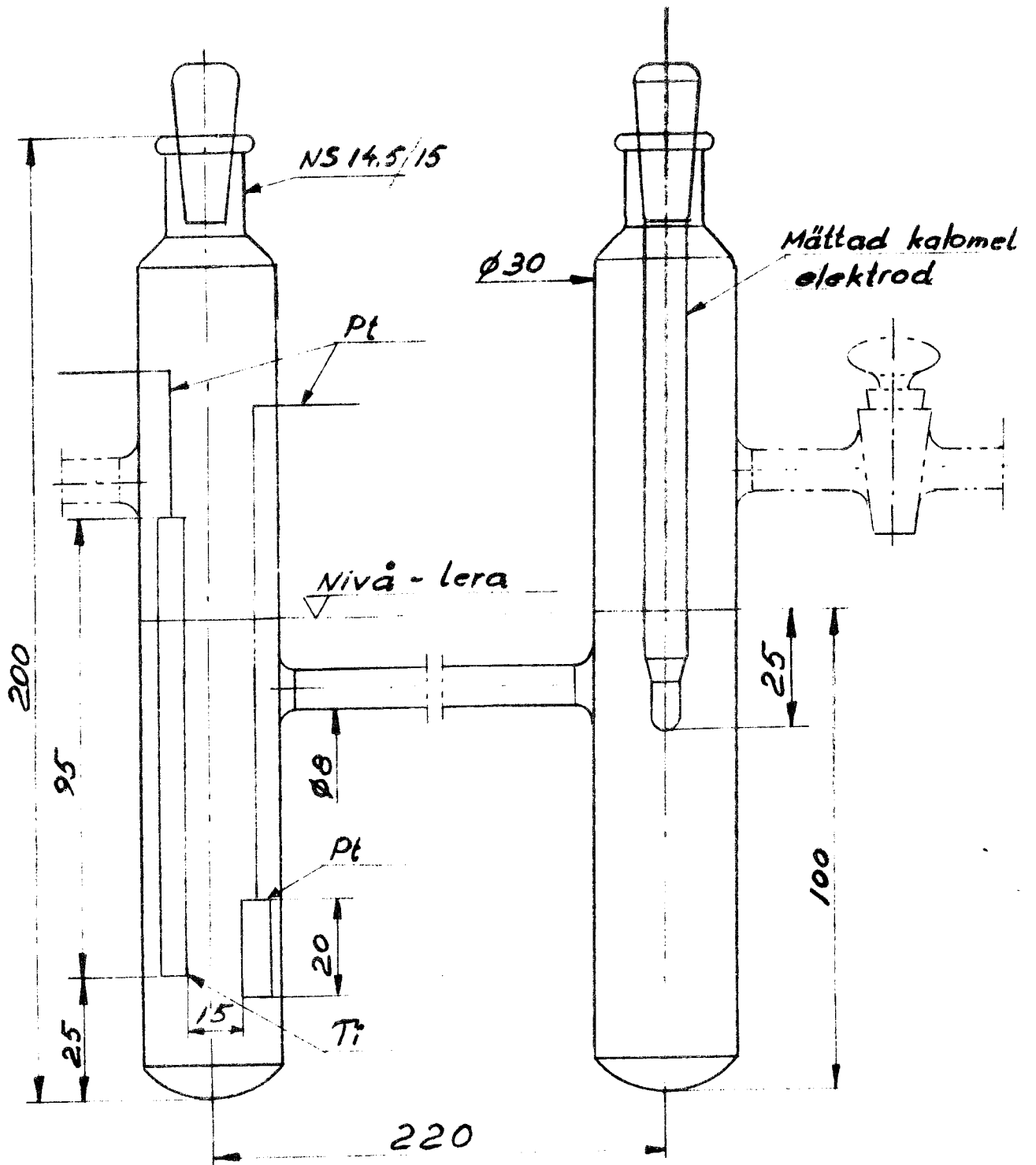
De två redovisade mätvärdena har avlästs på skrivardiagrammet kl 0800 resp 2000 varje dag

1978-02-13



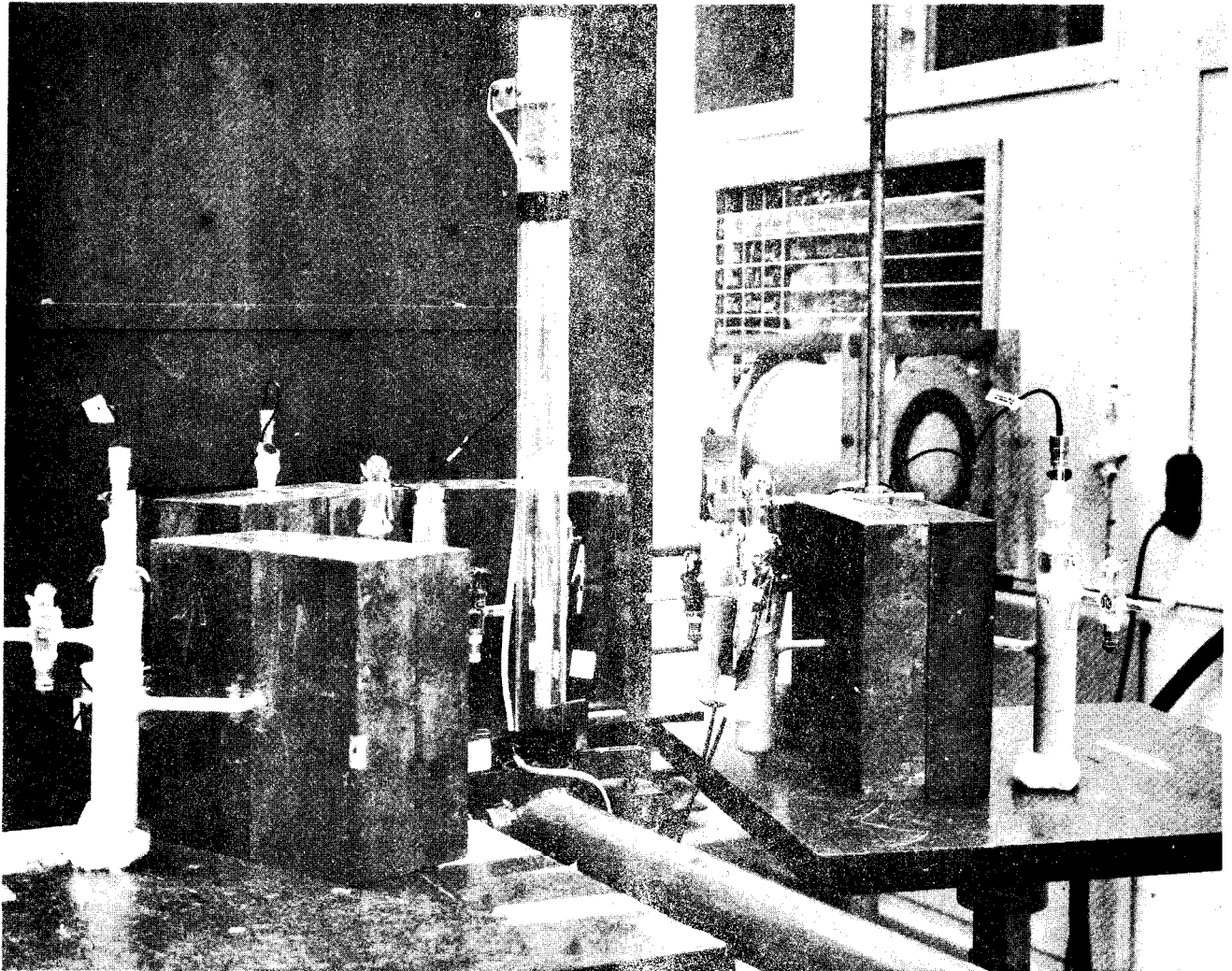
Figur 1. Empiriskt pH-potentialdiagram för titan enligt Wranglén [2]

1978-02-13



Figur 2. Mättskiss av cell för potentialmätning i lera under γ -bestrålning

1978-02-13



Figur 3. Foto visande uppställningen av mätceller radiallyt kring den i centrum placerade γ -strålkällan. Kalomelelektrodena är placerade i cellernas yttre del bakom strålskyddande blyblock. Jfr Fig 2.

Fig 4

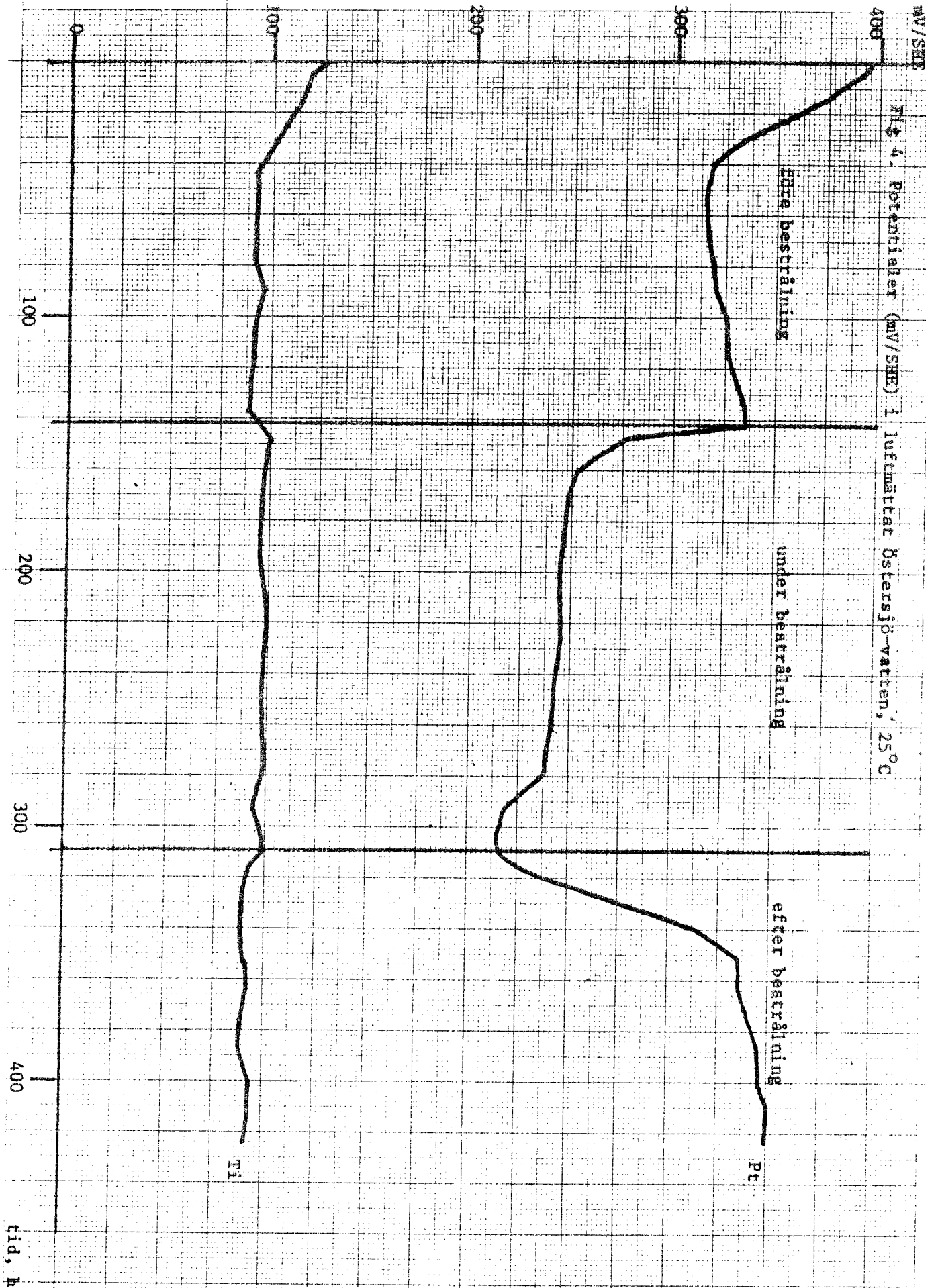


Fig 4. Potentialer (mV/SHE) i luftmättat Östersjö-vatten, 25°C

före bestrålning

under bestrålning

efter bestrålning

Pt

Ti

tid, h

Fig 5. Potentialer (mV/SHE) i kvävemättat Östersjö-vatten, 25°C

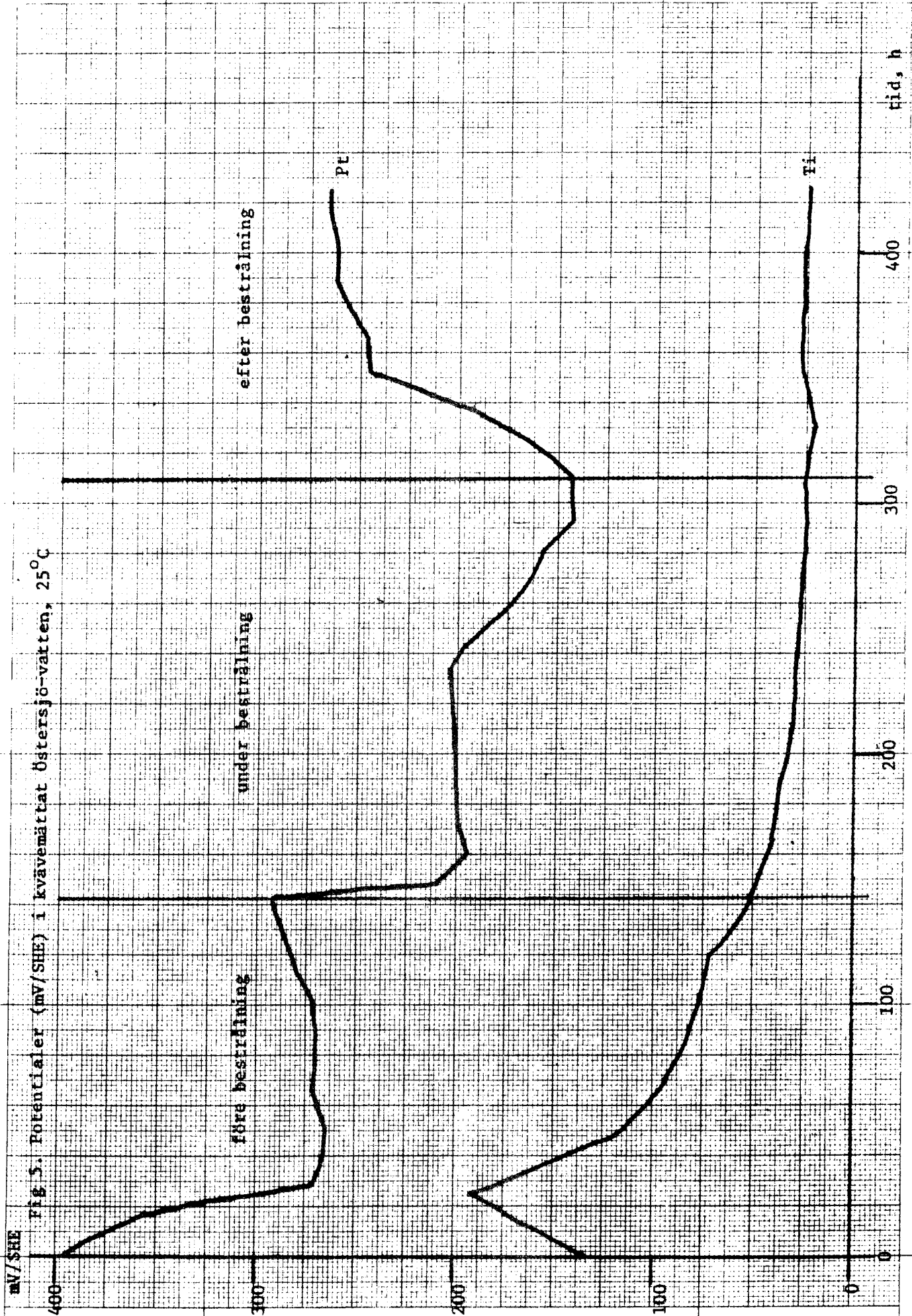


Fig 6

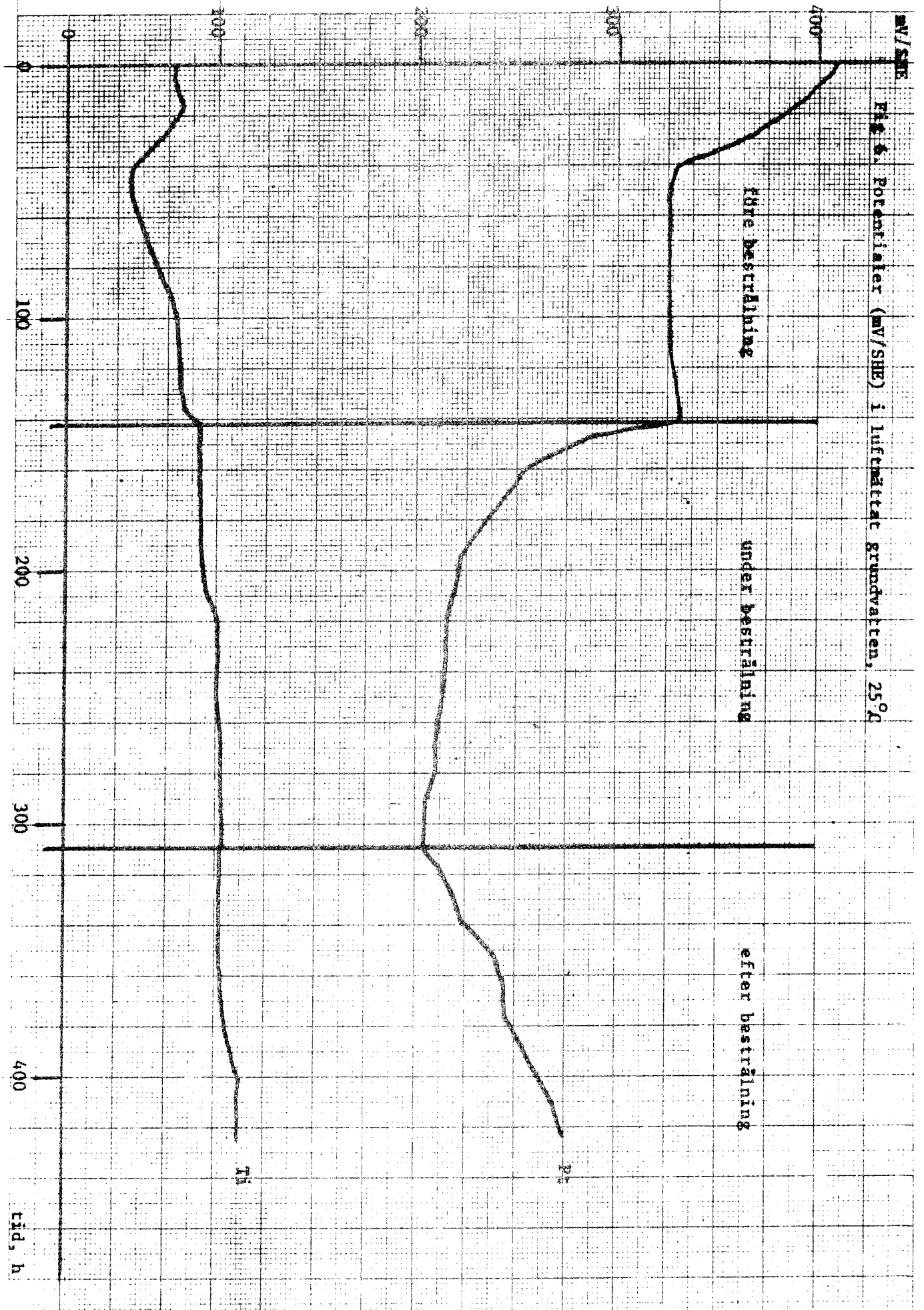


Fig 7

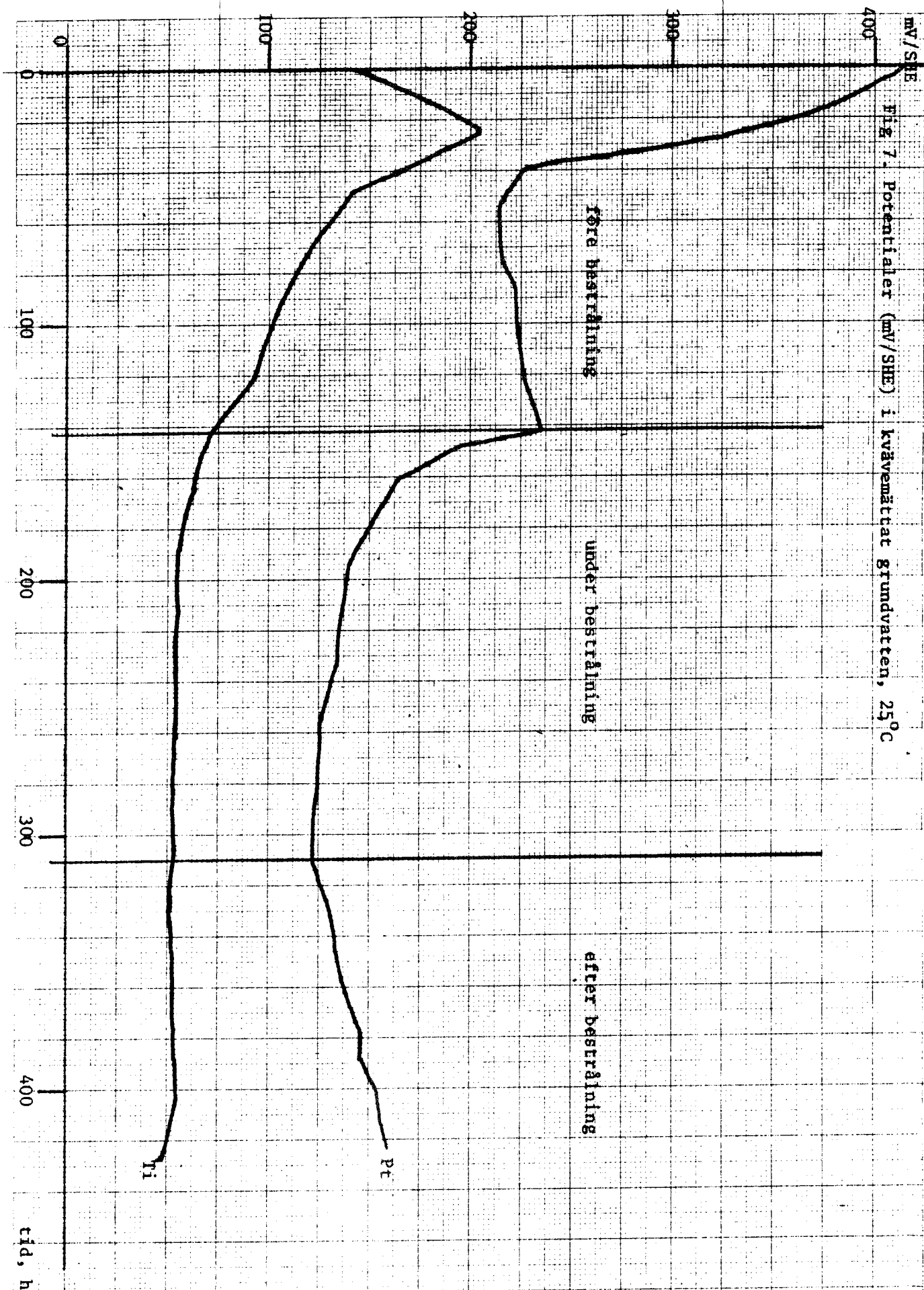


Fig. 7. Potentialer (mV/SHE) i kvävmättat grundvatten, 25°C

THE EFFECT OF RADIATION ON ELECTRODE PROCESSES

P. L. AIREY

Isotope Division, Australian Atomic Energy Commission, Lucas Heights, N.S.W. 2232 (Australia)

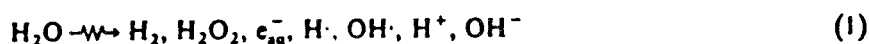
CONTENTS

I. Introduction	342
II. Radiation electrochemical effects due to the absorption of radiation in the bulk electrolyte	343
A. The effect of stable products	343
B. The irradiation of platinum and gold electrodes in acid solutions	343
C. The irradiation of iron, steel and nickel electrodes in acid solutions	344
D. Irradiation of platinum electrodes in acidified solutions of hydrogen or hydrogen peroxide	346
E. The irradiation of platinum electrodes in oxygenated solutions	347
F. The irradiation of platinum electrodes in dilute aqueous solutions of redox couples	348
G. Prolonged irradiation of dilute aqueous solutions of redox couples. The equivalent redox potential	348
III. Electrochemical consequences of the absorption of radiation in the electrode-electrolyte interfacial region	350
A. The rate of energy absorption at interfaces	350
B. Equilibrium distribution of solutes at the interface	353
C. Distribution of radiation products around the electrode	353
D. The electrochemical behaviour of unstable intermediates	355
E. The effect of adsorption of radiation at the interface on electrode processes	358
1. The hydrogen electrode	358
2. The silver electrode	360
IV. Electrochemical effects of the absorption of radiation in the electrode material	360
A. The absorption of radiation in metal electrodes - physical processes	360
B. Electrochemical effects resulting principally from the absorption of radiation in metal electrodes	364
1. The effect of radiation on the hydrogen electrode	364
2. Irradiation of the hydrogen peroxide electrode	364
3. Oxidised platinum electrodes	364
C. Metal electrodes with a semiconducting oxide film	366
1. The absorption of low LET radiation in semiconducting materials	366
2. Aspects of the radiation electrochemistry of oxide-coated metal electrodes	366
References	368

II. RADIATION ELECTROCHEMICAL EFFECTS DUE TO THE ABSORPTION OF RADIATION IN THE BULK ELECTROLYTE

A. The effect of stable products

The absorption of radiation in a dilute aqueous solution can be described by the reaction²²



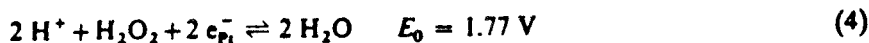
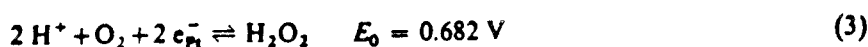
The unstable intermediates react amongst themselves, with the molecular products or with the added solutes to form a range of stable products, many of which are electrochemically active. Unless care is taken in the choice of the system, the potential of the irradiated electrode will be determined by a large number of competing electrochemical reactions. The variation with dose will depend on the relative efficiencies of the processes, which are determined not only by the activities of the reacting species but also by the potential of the electrode and, in some cases, by the competition for reaction sites on the electrode surface.

B. The irradiation of platinum and gold electrodes in acid solutions

The irradiation of platinum electrodes in deaerated acid solutions has been the most extensively studied of all radiation electrochemical systems. Pioneering work was done by Veselovskii and co-workers¹⁻⁴, and extended by Clark⁵, Dolin, Kokoulina and co-workers⁶, and by Feates⁸. The results of Feates are shown in Fig. 1, where it is seen (curve 1) that on irradiation the potential decreases with dose to the reversible hydrogen electrode value even though both hydrogen and hydrogen peroxide are generated radiolytically (eqn. (1)). The hydrogen potential is established since the efficiency of the exchange



is initially much greater than that of the competing hydrogen peroxide reactions²³



As the dose is increased, the concentration ratio $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2]$ increases since $G(\text{H}_2\text{O}_2) > G(\text{H}_2)$. Eventually hydrogen peroxide becomes potential-determining, and the potential increases to $E(\text{H}_2\text{O}_2)$, the value of which is²⁴

$$E(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.835 - 0.059 \text{ pH} \quad (\text{V}) \quad (5)$$

Purging the solution with an inert gas reduces the concentration of hydrogen and facilitates the establishment of the hydrogen peroxide potential (curve 3, Fig. 1).

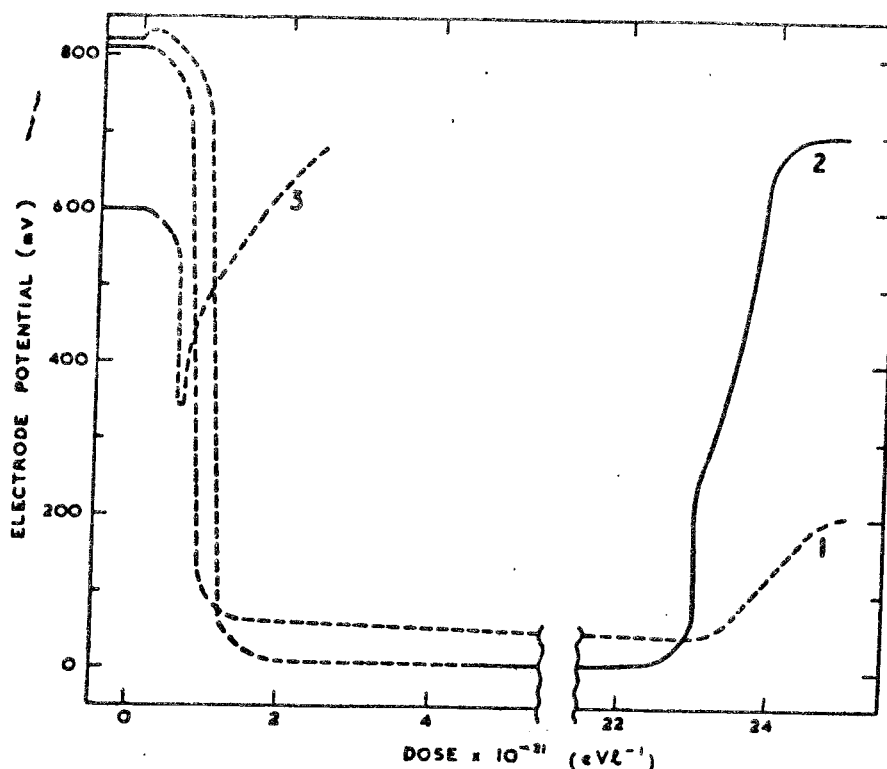


Fig. 1. The variation with dose of the potential of a ^{60}Co γ -irradiated Pt electrode immersed in Ar-saturated $0.1\text{ N H}_2\text{SO}_4$. Curve 1, dose rate = $5 \times 10^{16}\text{ eV.l}^{-1}\text{.sec}^{-1}$; curve 2, dose rate = $5 \cdot 10^{16}\text{ eV.l}^{-1}\text{.sec}^{-1}$; curve 3, dose rate $3 \times 10^{17}\text{ eV.l}^{-1}\text{.sec}^{-1}$; curves 1, 2 static argon, curve 3 Ar bubbling⁸.

The irradiated gold electrode behaves more simply³. The hydrogen potential is not established because the exchange current density (10^{-6} – $10^{-5}\text{ A. cm}^{-2}$)²⁵, which is at least two orders of magnitude less than that at platinum ($\sim 10^{-3}\text{ A. cm}^{-2}$), is too low to establish the hydrogen exchange as a kinetically significant process. On irradiation the potential increases with dose to the hydrogen peroxide value.

C. The irradiation of iron, steel and nickel electrodes in acid solution

Many other irradiated electrodes show some similarities in behaviour to that of bright platinum. The irradiation of both stainless steel and nickel electrodes leads to an initial decrease in potential followed by a net increase. Clark⁵ studied the ^{60}Co γ -irradiation of a type 347 stainless steel electrode in 0.5 M sulphuric acid at 85°C . Two types of behaviour were observed, depending on whether or not there was rapid corrosion at the potential minimum (curves 1, 2, Fig. 2).

X) $1\text{ eV/l.s} = 1.6 \cdot 10^{-17}\text{ rad}$
 Fig. 1. kurva 2 : $0,8\text{ rad/s}$

Arbetsrapport

Org enh
och nr
AE -

Titel och författare
Försök rörande galvanisk korrosion mellan titan och
bly. KBS-uppdrag nr 209.

Org enh och nr

AE - MC-244

Antal ex/Antal sid

Datum

1978-01-27

S Henrikson, M Åsberg

Commercial

Godkänd av

Ornodd Ullén

Utsändes till

CF 1 ex
FB 2 ex

KBS I Lindholm

Sammanfattning

På uppdrag av KBS har den galvaniska korrosion som uppstår vid sammankoppling av titan med bly i luftmättat vatten med och utan tillsats av buffertmassa studerats vid 80°C. Även om de erhållna höga absolutvärdena på korrosionen hos bly inte direkt kan tillämpas på den syrefattiga deponeringsmiljön i svenskt urberg, visar resultaten av undersökningen dock på en rad korrosionshämmande faktorer av praktiskt intresse:

- uppkomsten av skyddande ytskikt i karbonathaltigt grundvatten
- viss korrosionsnedsättande effekt hos buffertmassorna
- effektiv katodisk polarisation av titanet i riktning mot blyets potential
- avtagande korrosion vartefter som en större blyyta friläggs.

Handläggare - Matter handled by

Datum - Date

1978-02-08

Ert datum - Your date

Vår referens - Our reference

SH/blj MS 77/7

Er referens - Your reference

Tekn lic Ingemar Lindholm
Kärnbränslesäkerhet
Fack
102 40 STOCKHOLM

Galvanisk korrosion Ti/Pb i syrehaltig miljö. Uppdrag nr 209.

Härmed översändes slutrapport över rubricerade uppdrag. Då uppdraget erhöles förelåg som bekant inte några tillförlitliga vattenanalyser från djupa borrhål. Dessa visade sedermera att syrehalten i den aktuella deponeringsmiljön var mycket låg, < 10 ppb O₂. Utredningen rörande radiolys visade också att högre syrehalter än så knappast kunde uppkomma genom γ -strålning p g a det effektiva strålskydd som Pb-manteln ger. Detta innebär att den syrehalt vid vilken försöken utförts är ca 1000 gånger högre än i verkligheten. En grov extrapolation visar alltså att de i denna undersökning uppmätta maximala korrosionshastigheterna på Pb (ca 5 mm/år) i själva verket skulle motsvara ca 5 μ m/år i deponeringsmiljön.

Om den av Göran Eklund utgående från tillgängliga oxidanter beräknade maximala upplösningen av 7 mg Pb/år antas ske lokalt på en yta av storleken 1 cm² erhålles på denna korrosionshastighet 6,2 μ m/år. Överensstämmelsen med ovanstående extrapolation är således oväntat god.

För övrigt hänvisas till de relativa effekter på korrosionen som framkommit vid undersökningen och som givetvis är tillämpliga även vid låga syrehalter.

Med vänlig hälsning



Sture Henrikson
Sektionen för Kemi

1978-01-27

1. Inledning

För slutlig förvaring av upparbetat förglasat kärnbränsleavfall har KBS föreslagit en 100 mm tjock blykapsel innesluten i ett tätsvetsat hölje av 6 mm titan, Grade 1.

I syfte att åskådliggöra vilken maximal galvanisk korrosion som kan uppstå på blyet, om detta frilägges lokalt genom mekanisk åverkan eller lokal korrosion på titanet, har de i det följande beskrivna försöken rörande galvanisk korrosion utförts i luftmättade ca (8 ppm O₂) blandningar av vatten och buffertmassa. Ek-lund har tidigare utrett vilken maximal korrosion blyet kan utsättas för vid de ytterst låga syrehalter (ca 10 ppb O₂) som bedömts föreligga i deponeringsmiljön (1).

2. Material

2.1 Metalliska material

1. Olegerat titan, Grade 1 (Avesta ATi-24), i form av 1.5 mm plåt i leveranstillstånd dvs i kallvalsat, glödgat och Hooker-betat utförande.
2. Raffinadbly (Boliden) i form av 3 mm plåt i leveranstillstånd.

Tabell 1. Kemisk sammansättning

Material	C %	N %	O %	M ppm	Fe ppm	Cu ppm	Ag ppm	Bi ppm	Zn, Cd, Sn, Sb, As Ni, vardera ppm
Titan	0.003	0.06	0.07	14	400				
Bly					<10	<1	8	85	<10

1978-01-27

2.2 ----- Buffertmassa

1. 10 % bentonit + 90 % kvartssand. Bentoniten är av kvalitet SPV 200 mesh (Ahlzell & Ågren) och kvartssanden av kvalitet Fylekvartsmjöl 240 mesh M/nr 9M (Fyleverken AB, Sjöbo).
2. Zeolit 13X i form av 4 - 5 mm långa stavar med 1.6 \emptyset (fabrikat Fluka AB, erhållet från KTH, Institutionen för oorganisk kemi).

3. ----- Miljö

Korrosionsprovningen har utförts i följande miljöer

3.1 ----- Stillastående luftmättat Östersjövatten

Tabell 2. Kemisk sammansättning, Östersjövatten

Cl	mg/l	3 970
SO ₄ ²⁻	"-	550
Ca ²⁺	"-	72
Na ⁺	"-	2450
Mg ²⁺	"-	79
O ₂	"-	8 - 10
H ₂ S	"-	<0.1
NH ₄	"-	<0.2
KMnO ₄ - förbruk."	"-	25
pH		7.8

3.2 ----- Östersjövatten + buffertmassa 1

Buffertmaterialet hopbakades med ca 30 % vatten till en kompakt massa. Vattnet innehöll ursprungligen ca 8 ppm O₂ men massans konsistens medgav ingen luftmättnings under själva provningen.

3.3 ----- Östersjövatten + buffertmassa 2

Samma konsistens som hos miljö 2.

1978-01-27

3.4 Stillastående, syntetiskt grundvatten, luftmättatTabell 3. Kemisk sammansättning, grundvatten

HCO ₃ ⁻	mg/l	300
Cl ⁻	"-	27
SO ₄ ²⁻	"-	9
F ⁻	"-	1.5
Na ⁺	"-	125
Ca ²⁺	"-	6
K ⁺	"-	2
Mg ²⁺	"-	3
SiO ₂	"-	8
pH		8.5

3.5 Grundvatten + buffertmassa 1

Samma konsistens som hos miljö 2.

3.6 Grundvatten + buffertmassa 2

Samma konsistens som hos miljö 2.

Temperaturen var vid samtliga försök $80 \pm 1^{\circ}\text{C}$ och exponeringstiden 60 dygn i miljö 1 och 4 samt 30 dygn i övriga miljöer.

4. Utförande

Försöken utfördes i bägare av plast rymmande 3 l med proverna helt nedsänkta i de sex provmiljöerna. Tre olika areaförhållanden Ti:Pb, 100:10:1 och 1:1, undersöktes samt dessutom fristående prover av bly. Samtliga blyprover vägdes före provningen. Mellan de ihopkopplade proverna av titan och bly uppmättes de galvaniska korrosionsströmmarna liksom särpotentialerna för Pb och Ti samt blandpotentialen för cellen Ti:Pb.

Mätningarna utfördes med en precisionspotentialmeter typ Amel 668/RM,

1978-01-27

omställbar för mätning av strömstyrka respektive potential. Detta skedde under den första veckan dagligen och därefter en gång per vecka. Mellan varje mätning av strömstyrka och särpotentialer var proverna kortslutna. Blandpotentialen Ti:Pb uppmättes omedelbart efter det att proverna kortslutits på nytt.

Efter avslutad provning vägdes samtliga blyprover och korrosionshastigheten beräknades på basis härav. Blyproverna underkastades även en okulärgranskning för att fastställa eventuella angrepp av lokal korrosion. Titanproverna analyserades på H_2 efter exponeringen.

På grund av avdunstning tillsattes små mängder avjoniserat vatten vid några tillfällen.

5. Resultat

5.1 Korrosionsströmmar och potentialer

Samtliga primärvärden för de uppmätta korrosionsströmmarna och potentialerna redovisas i tabell 4 - 5 på det åskådliga sätt som lanserats av Kuron (2). Korrosionsströmmensvariationer med tiden presenteras dessutom i grafisk form i fig 1 - 6.

De uppmätta korrosionsströmmarna varierar inom vida gränser som funktion av katod/anodförhållandet, miljön och tiden. De högsta korrosionsströmmarna, $> 200 \mu A/cm^2$, har givetvis erhållits vid det största areaförhållandet Ti:Pb, dvs 100:1. Vid areaförhållandet 1:1 har strömtätheten i allmänhet inte överstigit $10 \mu A/cm^2$. Enligt Faradays lag motsvarar strömtätheten $100 \mu A/cm^2$ en jämn avfrätning av 2.9 mm Pb/år.

Om man jämför fig 1 (Östersjövatten utan buffertmassa) med fig 4 (grundvatten utan buffertmassa) finner man att korrosionsströmmen i början är högre i Östersjövattnet, sannolikt beroende på den höga ledningsförmågan hos detta, och att den även sjunker snabbare i grundvattnet, vilket kan tänkas bero på uppkomst av skyddande blykarbonatfilmer på ytan. Även i närvaro av bentonit och kvarts (fig 2

1978-01-27

resp 5) samt zeolit (fig 3 resp 6) kan en liknande sänkning av strömtätheten med tiden iakttagas. De lägsta korrosionsströmmarna har genomgående erhållits i vatten tillsatt med zeolit.

Korrosionspotentialen för bly varierar omkring - 500 mV/SCE och för titan inom oväntat vida gränser, i allmänhet - 100 till - 500 mV/SCE. Om man även betraktar blandpotentialen Pb:Ti finner man emellertid, speciellt vid låga areaförhållanden mellan Ti och Pb, att de låga potentialvärdena härrör av påverkan från blyet. Titanet utsätts alltså för en kraftig katodisk polarisation i kontakt med blyet och därmed reduceras även korrosionen.

Trots enstaka mycket låga Ti-potentialer, ca - 650 mV/SCE, som i och för sig förefaller osannolika, tangeras aldrig det för hydrering kritiska gränsvärdet - 700 mV/SCE. Någon signifikant ökning av titanets vätehalt har inte heller påvisats som framgår av tabell 6.

5.2 Gravimetriska korrosionsvärden

Av nedanstående tabell framgår vilka korrosionshastigheter som erhöles på basis av en vägning av Pb-proverna före och efter exponeringen. På grund av svårigheterna att rengöra proverna från korrosionsprodukter får emellertid dessa värden endast betraktas som en mycket grov indikation på blyets korrosion.

Tabell 7. Korrosionshastigheter i mm/år för Pb erhållna genom vägning av proverna.

Areaförhållande Ti:Pb	Östersjövatten			Syntetisk grundvatten		
	rent	bentonit	zeolit	rent	bentonit	zeolit
100:1	2.73	0.58	0.70	1.07	0.55	0.75
10:1	0.53	0.11	0.26	0.21	0.74	0.14
1:1	0.04	0.13	0.13	0.46	0.069	0.12
Separata blyprover exponerade i samma bägare som ovanstående kopplade prover	0.007 0.075 0.011	0.032 0.063 0.064	0.190 0.137 0.077	0.057 0.092 0.23	0.022 0.023 0.024	0.051 0.041 0.025

Trots den osäkerhet som vidlåder de gravimetriska korrosionsvärdena visar de dock inverkan av katod/anodförhållandet samt att korrosionshastigheten är lägre i närvaro av buffertmassa än utan. De visar också som väntat en tendens till lägre korrosionshastighet i grundvatten än i Östersjövatten.

Ökningen av blyets korrosion i dessa luftmättade miljöer är som väntat stor, minst 20 gånger relativt blyets egenkorrosion vid provning i rent vatten och minst 10 gånger i våt buffertmassa.

Det är svårt att göra en direkt jämförelse mellan de gravimetriska korrosionshastigheterna och motsvarande värden beräknade på basis av uppmätta strömtätheter. De sistnämnda varierar nämligen kraftigt under provningsperioden under det att de gravimetriska värdena utgör en genomsnittlig korrosionshastighet beräknad på hela exponeringen. Det förefaller dock som om strömtätheterna skulle ge avsevärt högre korrosionshastigheter än de vägda proverna, troligtvis beroende på att alla korrosionsprodukter inte avlägsnats från blyproverna.

Den visuella granskningen av proverna efter avslutad provning visade klart att angreppen i huvudsak var av typen allmän korrosion, även om denna vid det högsta katod/anodförhållandet kunde vara oregelbunden, t ex med kraftigare avverkning av kanterna.

6. Slutsatser

Försök avseende galvanisk korrosion, som utförts vid 80°C i luftmättat Östersjövatten resp syntetiskt grundvatten med och utan tillsats av buffertmassa, visar entydigt att korrosionen på bly accelereras kraftigt av en galvanisk kontakt med titan.

De uppmätta korrosionsströmmarna i Östersjövatten tyder på korrosionshastigheter överskridande 5 mm/år i initialskedet vid det högsta Ti:Pb-förhållandet 100:1. Motsvarande gravimetriskt erhållna korrosionshastigheter, som avser hela provningsperioden på 60 dygn, är dock endast hälften härav, ca 2.5 mm/år.

1978-01-27

I syntetiskt grundvatten sjunker initialkorrosionen inom loppet av en vecka till lägre än 1.5 mm/år vid areaförhållande 100:1. I närvaro av buffertmassa, speciellt zeolit, reduceras korrosionen, såväl på basis av strömtätheter som gravimetriska bestämningar, till storleksordningen 0.5 mm/år vid samma areaförhållande.

De ovan angivna korrosionshastigheterna är att betrakta som mycket höga, vilket även var väntat med hänsyn till den närmast obegränsade tillgången på syre i provningsmiljöerna. Inga absoluta slutsatser, möjliga att tillämpa på deponering av kärnbränsleavfall i syrefattig buffertmassa, kan därför dragas av resultaten. Av undersökningen kan emellertid följande korrosionshämmande effekter utläsas:

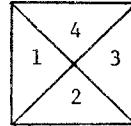
1. Korrosionshastigheten reduceras i karbonathaltigt grundvatten, sannolikt genom att skyddande filmer av Pb-karbonat bildas.
2. Buffertmassorna reducerar korrosionen jämfört med rent Östersjö- eller grundvatten.
3. Titanet polariseras katodiskt mot blyets potential vilket reducerar korrosionen.
4. Korrosionen avtar snabbt då areaförhållandet Ti:Pb minskar, dvs då en större yta av blyet friläggs.
5. Titanets potential tangerar aldrig de kritiska värden vid vilka risk för väteupptagning inträder. Ingen signifikant väteupptagning har heller påvisats efter försöket.

7. Referenser

1. Eklund G
Katodiskt skydd av kromnickelstål med bly. Institutet för Metallforskning. KI Reg nr 51065, 1977-11-26, pp 1 - 7.
2. Kuron D, Morn E M, Gräfen M
Metalloberfläche 26 (1972) 11, pp 413 - 420.

/ul

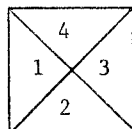
Tabell 4. Korrosionsströmmar och potentialer för miljö 1-3



1. Potential Ti, mV /SCE
2. Blandpot, mV/SCE
3. Potential Pb, mV/SCE
4. Korrosionsström, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Areaförhållande Ti:Pb	Miljö nr	Dygn													
		1	2	3	6	9	10	14	15	23	30	40	50	60	
100:1	1	435.0	15.2	79.7	131.9	105.1	164.5	87.0	68.8	38.4	22.5	15.2	47.1	69.6	
		-175 -450 -190 -455 -200 -460 -170 -390 -280 -385 -210 -375 -275 -435 -225 -435 -240 -440 -135 -485 -220 -460 -280 -455 -310 -440													
10:1	1	38.5	10.2	19.2	6.9	7.2	5.8	6.9	6.7	3.8	3.1	6.3	7.3	7.3	
		-420 -450 -380 -495 -250 -460 -105 -405 -175 -530 -265 -480 -290 -440 -280 -450 -230 -470 -210 -490 -280 -490 -280 -420 -210 -440													
1:1	1	1.4	1.8	3.6	1.0	2.0	2.0	1.4	0.9	1.3	1.9	1.4	1.6	1.1	
		-470 -500 -380 -435 -400 -510 -235 -435 -300 -450 -340 -485 -250 -450 -290 -450 -240 -450 -320 -440 -165 -460 -185 -490 -375 -490													
100:1	2	138.2	217.6	70.6	222.4	311.8	85.3	223.5	252.0	241.2	138.2	97.6			
		-270 -490 -375 -580 -270 -500 -192 -460 -160 -450 -245 -490 -155 -440 -362 -490 -160 -450 -215 -480 -110 -415													
10:1	2	29.1	1.5	33.9	3.9	3.9	41.7	42.6	34.4	44.6	26.2	14.5			
		-220 -530 -310 -570 -230 -510 -145 -470 -85 -465 -225 -495 -35 -490 -185 -490 -140 -480 -200 -505 -45 -425													
1:1	2	3.0	6.3	2.7	3.9	3.9	1.9	1.9	4.5	3.9	7.4	1.8			
		-220 -530 -340 -560 -280 -530 -240 -515 -210 -500 -280 -505 -260 -505 -270 -515 -280 -520 -120 -490 -120 -355													
100:1	3	251.4	97.2		55.2	37.0		31.5	34.3	23.2	31.5				
		-290 -555 -385 -610 -340 -545 -245 -435 -230 -425 -245 -420 -250 -375 -260 -415													
10:1	3	101.8	28.0		24.1	22.2		18.3	16.9	15.4	15.4				
		-420 -660 -340 -635 -390 -500 -270 -530 -315 -485 -280 -500 -220 -490 -275 -445													
1:1	3	3.2	2.4		2.2	0.7		1.8	0.5	0.6	0.8				
		-435 -565 -370 -575 -420 -600 -500 -595 -365 -520 -410 -590 -330 -580 -440 -610													

Tabell 5. Korrosionsströmmar och potentialer för miljö 4-6



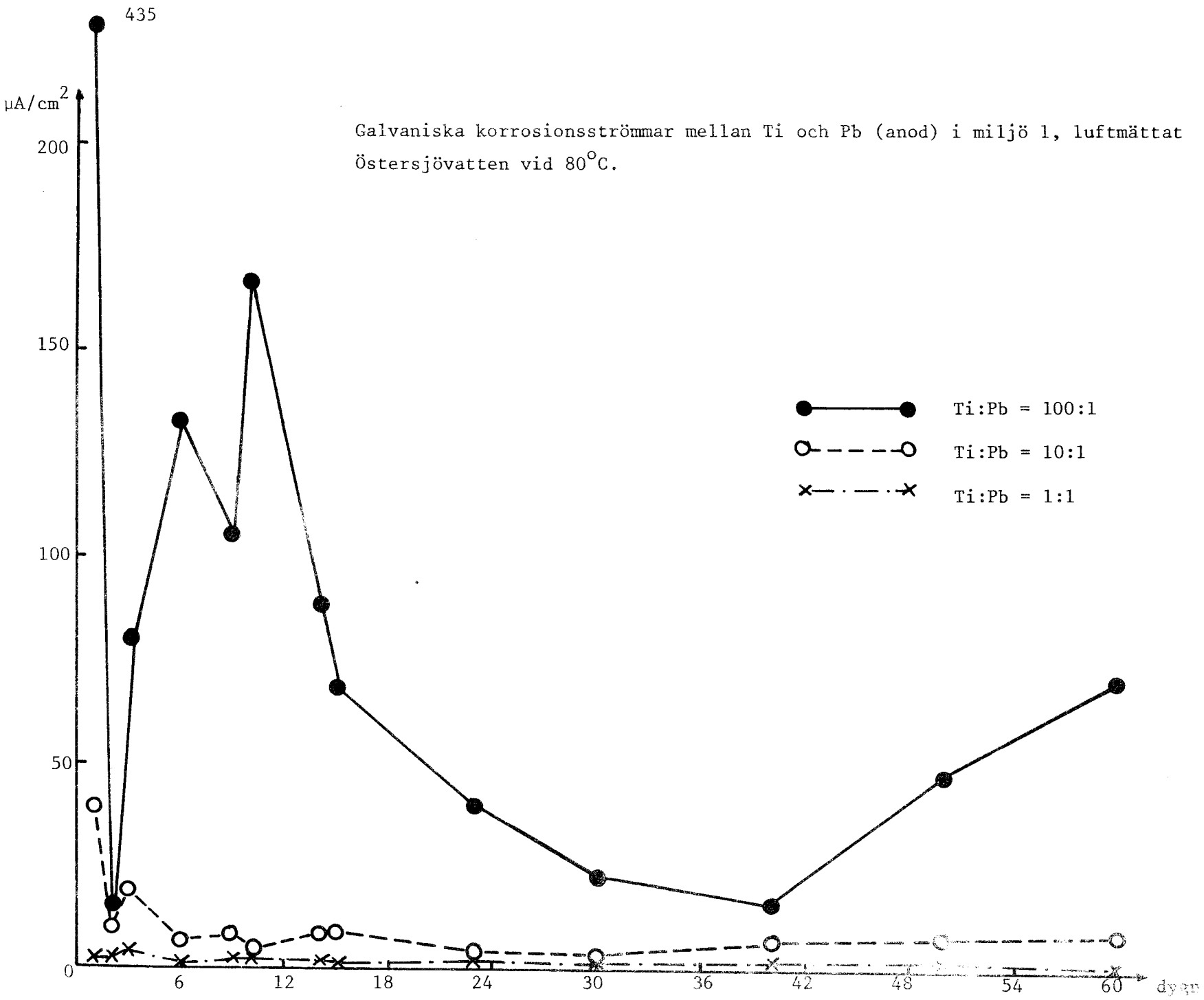
1. Potential Ti, mV/SCE
2. Blandpot, mV/SCE
3. Potential Pb, mV/SCE
4. Korrosionsström, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Areaför- hållande Ti:Pb	Miljö nr	Dygn																									
		1	2	3	6	9	10	14	15	23	30	40	50	60													
100:1	4	50	228.5	28.6	21.4	32.1	18.6	20.0	17.9	14.3	46.4	14.3	42.9	65.7													
		-120	-570	-250	-555	80	-530	-100	-550	-75	-550	-220	-540	-95	-525	-95	-505	-45	-430	-330	-465	-110	-465	-198	-410	-320	-440
		-500	-390	-400	-205	-460	-300	-220	-270	-180	-350	-165	-150	-330													
10:1	4	20.2	19.7	21.2	22.1	7.9	6.3	3.4	5.9	5.3	3.1	6.9	6.7	7.5													
		-100	-580	-250	-530	-165	-580	-150	-510	-170	-460	-270	-430	-365	-420	-315	-495	-330	-390	-365	-545	-195	-450	-210	-445	-295	-435
		-440	-450	-350	-155	-260	-420	-380	-350	-320	-420	-300	-305	-325													
1:1	4	6.4	14.3	3.4	4.2	4.6	2.4	1.0	1.4	0.8	1.6	0.6	0.8	0.6													
		-210	-500	-230	-525	-142	-480	-140	-465	-270	-620	-185	-490	-185	-540	-210	-560	-270	-580	-210	-445	-220	-465	-290	-455	-370	-430
		-430	-400	-350	-145	-470	-430	-430	-460	-480	-400	-430	-420	-380													
100:1	5	97.9	115.4	24.5	9.8	15.4	36.4	21.0	33.6	15.4	18.9	31.5															
		-230	-510	-395	-510	-380	-540	-110	-670	-125	-400	-270	-445	-160	-485	-90	-470	-48	-420	-80	-385	-65	-380				
		-220	-465	-110	-380	-185	-325	-235	-265	-185	-170	-140															
10:1	5	15.4	33.2	25.0	17.6	33.0	22.1	17.3	16.8	11.5	13.0	10.9															
		-250	-430	-325	-550	-200	-470	-141	-415	-78	-430	-140	-440	-70	-415	-120	-445	-132	-400	-60	-390	-160	-420				
		-210	-515	-220	-340	-360	-400	-265	-380	-235	-265	-260															
1:1	5	0.4	2.8	0.5	1.6	0.5	0.5	0.5	0.4	2.8	0.4	0.5															
		-560	-570	-370	-590	-395	-570	-420	-550	-415	-540	-420	-550	-420	-530	-470	-540	-380	-530	-403	-520	-245	-495				
		-10	-540	-540	-540	-470	-550	-510	-540	-480	-500	-280															
100:1	6	83.3	38.3		46.1	13.9		13.9	20.0	14.4	15																
		-240	-475	-165	-410	-110	-385	-120	-400	-125	-415	-120	-395	-190	-365	-145	-380										
		-385	-295	-220	-205	-240	-285	-240	-150																		
10:1	6	42.7	17.9		9.8	5.0		9.8	3.8	3.5	1.3																
		-230	-525	-175	-485	-145	-480	-180	-455	-215	-490	-210	-480	-120	-510	-225	-540										
		-470	-385	-325	-330	-355	-320	-188	-225																		
1:1	6	15.3	9.7		6.4	2.6		1.7	1.5	1.5	1.4																
		-350	-530	-280	-560	-300	-530	-225	-495	-230	-505	-120	-455	-240	-450	-240	-495										
		-350	-290	-380	-230	-260	-195	-220	-260																		

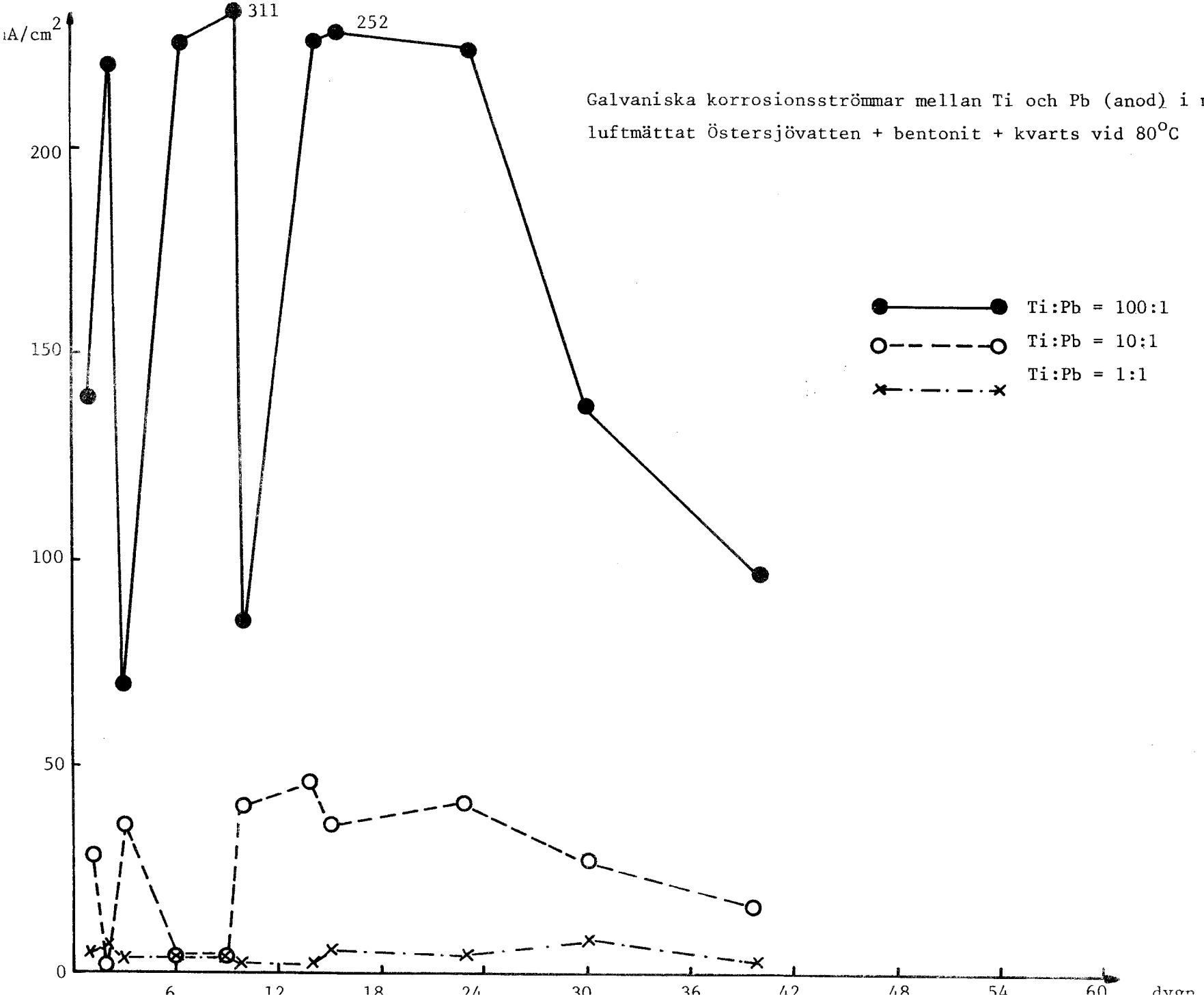
Tabell 6. Resultat av väteanalys på titanprov.

<u>Prov nr</u>	<u>Miljö</u>	<u>Areaförhållande</u> Ti:Pb	<u>H₂</u>
1	Syntetiskt grundvatten	100:1	14, 12
2	"-	10:1	11
3	"-	1:1	11
4	Östersjövatten	100:1	12
5	"-	10:1	11
6	"-	1:1	13
7	Syn. grundvatten + bentonit +kvarts	100:1	12
8	"-	10:1	11
9	"-	1:1	10, 12
10	Östersjövatten + bentonit +kvarts	100:1	12
11	"-	10:1	12, 11
12	"-	1:1	13
13	Östersjövatten + zeolit	100:1	11
14	"-	10:1	10
15	"-	1:1	12
16	Syn. grundvatten + zeolit	100:1	11
17	"-	10:1	14, 13
18	"-	1:1	11, 11
19	Oexponerat	-	11, 10, 11

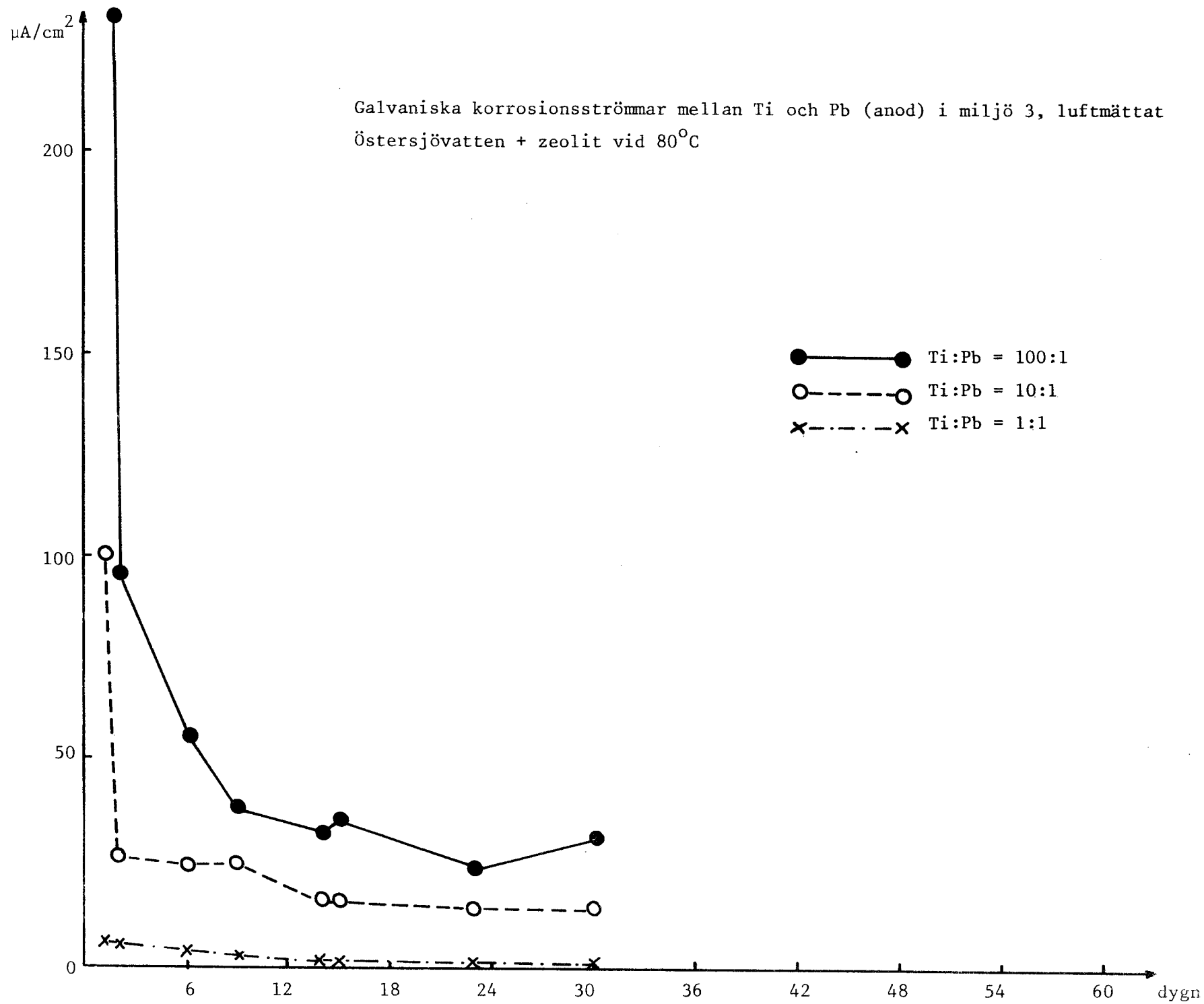
Galvaniska korrosionsströmmar mellan Ti och Pb (anod) i miljö 1, luftmättat Östersjövatten vid 80°C.



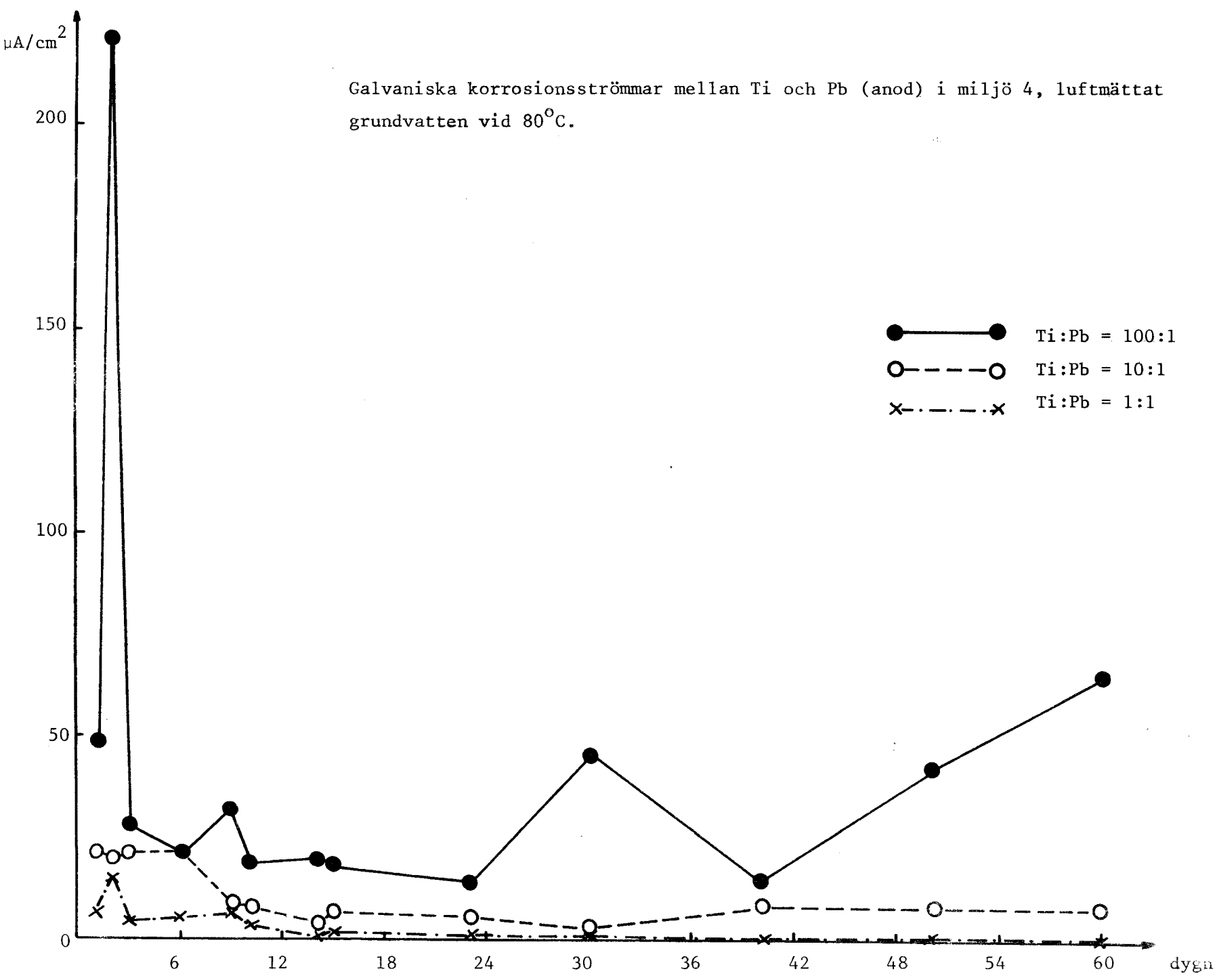
Galvaniska korrosionsströmmar mellan Ti och Pb (anod) i miljö 2, luftmättat Östersjövatten + bentonit + kvarts vid 80°C



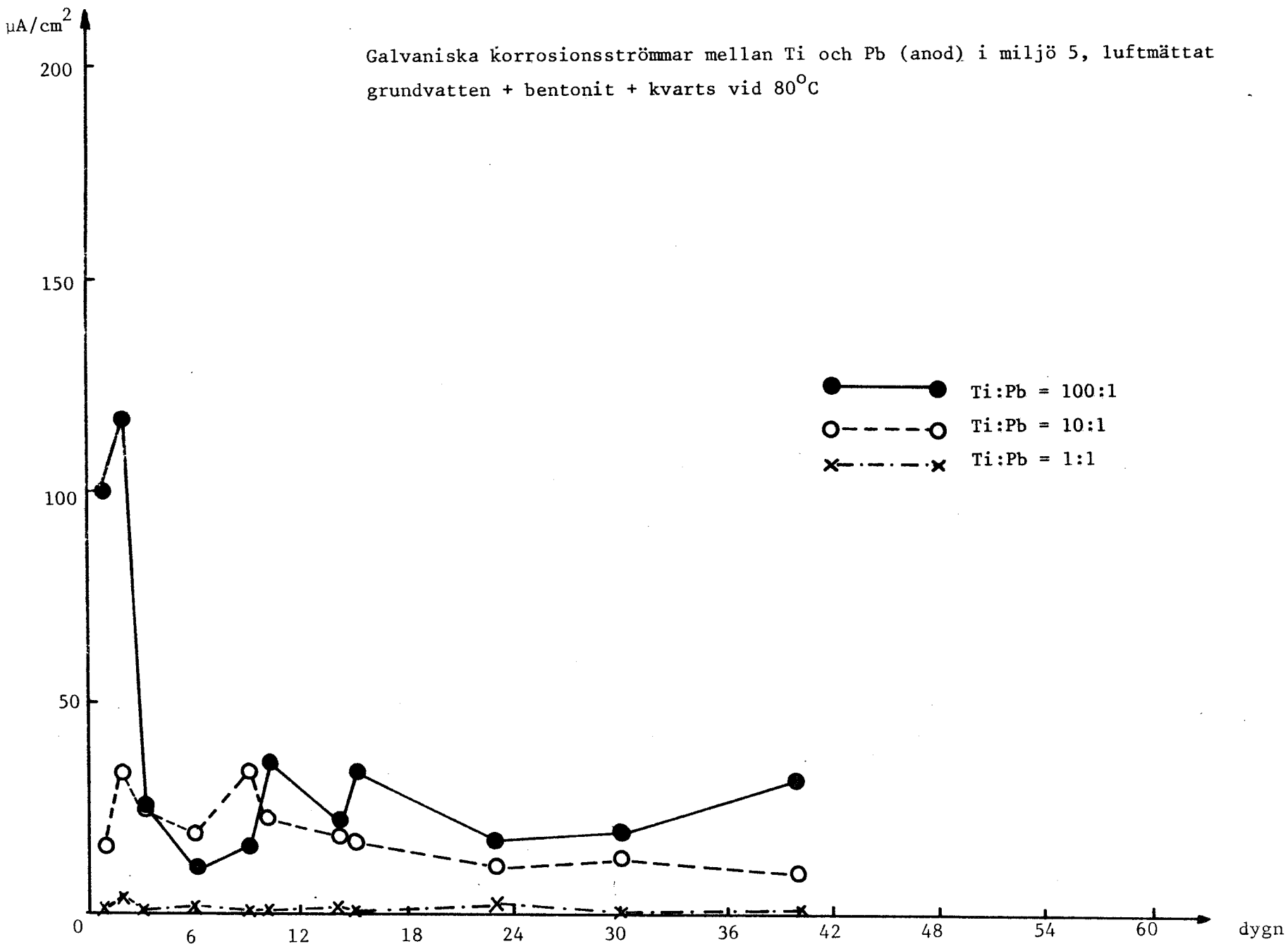
Galvaniska korrosionsströmmar mellan Ti och Pb (anod) i miljö 3, luftmättat Östersjövatten + zeolit vid 80°C



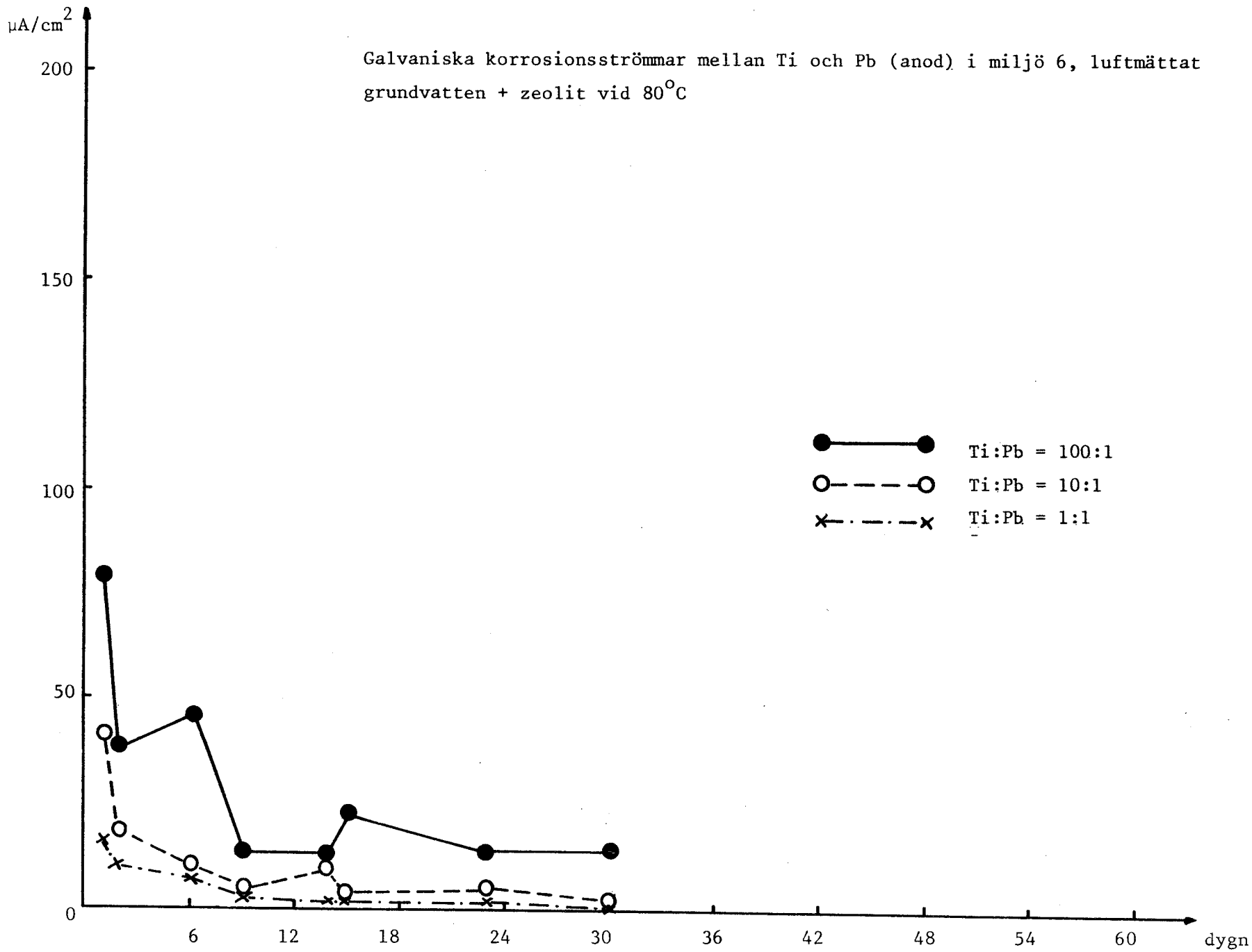
Galvaniska korrosionsströmmar mellan Ti och Pb (anod) i miljö 4, luftmättat grundvatten vid 80°C.



Galvaniska korrosionsströmmar mellan Ti och Pb (anod) i miljö 5, luftmättat grundvatten + bentonit + kvarts vid 80°C



Galvaniska korrosionsströmmar mellan Ti och Pb (anod) i miljö 6, luftmättat grundvatten + zeolit vid 80°C



FÖRTECKNING ÖVER KBS 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
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 77-04-15
- 03 Deponering av högaktivt avfall i borrhål med buffertsubstans
Arvid Jacobsson
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 77-05-27
- 04 Deponering av högaktivt avfall i tunnlar med buffertsubstans
Arvid Jacobsson
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 77-06-01
- 05 Orienterande temperaturberäkningar för slutförvaring i berg av radioaktivt avfall, Rapport 1
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 studier för KBS
Del 1 Litteraturgenomgång
Del 2 Beräkningar
Kim Ekberg
Nils Kjellbert
Göran 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 Urlakning 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
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 77-06-20
- 15 Orienterande temperaturberäkningar för slutförvaring i berg av radioaktivt avfall
Rapport 2
Roland Blomquist
AB Atomenergi 77-05-17
- 16 Översikt av utländska riskanalyser samt planer och projekt rörande slutförvaring
Åke Hultgren
AB Atomenergi augusti 1977
- 17 The gravity field in Fennoscandia and postglacial crustal movements
Arne Bjerhammar
Stockholm augusti 1977
- 18 Rörelser och instabilitet i den svenska berggrunden
Nils-Axel Mörner
Stockholms Universitet augusti 1977
- 19 Studier av neotektonisk aktivitet i mellersta och norra Sverige, flygbildsgenomgång och geofysisk tolkning av recenta förkastningar
Robert Lagerbäck
Herbert Henkel
Sveriges Geologiska Undersökning september 1977

- 20 Tektonisk analys av södra Sverige, Vättern - Norra Skåne
Kennert Röshoff
Erik Lagerlund
Lunds Universitet och Högskolan Luleå september 1977
- 21 Earthquakes of Sweden 1891 - 1957, 1963 - 1972
Ota Kulhánek
Rutger Wahlström
Uppsala Universitet september 1977
- 22 The influence of rock movement on the stress/strain situation in tunnels or bore holes with radioactive constituents embedded in a bentonite/quartz buffer mass
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 1977-08-22
- 23 Water uptake in a bentonite buffer mass
A model study
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 1977-08-22
- 24 Beräkning av utlakning av vissa fissionsprodukter och aktinider från en cylinder av franskt glas
Göran Blomqvist
AB Atomenergi 1977-07-27
- 25 Blekinge kustgnejs, Geologi och hydrogeologi
Ingemar Larsson KTH
Tom Lundgren SGI
Ulf Wiklander SGU
Stockholm, augusti 1977
- 26 Bedömning av risken för fördröjt brott i titan
Kjell Pettersson
AB Atomenergi 1977-08-25
- 27 A short review of the formation, stability and cementing properties of natural zeolites
Arvid Jacobsson
Högskolan i Luleå 1977-10-03
- 28 Värmeledningsförsök på buffertsubstans av bentonit/pitesilt
Sven Knutsson
Högskolan i Luleå 1977-09-20
- 29 Deformationer i sprickigt berg
Ove Stephansson
Högskolan i Luleå 1977-09-28
- 30 Retardation of escaping nuclides from a final depository
Ivars Neretnieks
Kungliga Tekniska Högskolan Stockholm 1977-09-14
- 31 Bedömning av korrosionsbeständigheten hos material avsedda för kapsling av kärnbränsleavfall. Lägesrapport 1977-09-27 samt kompletterande yttranden.
Korrosionsinstitutet och dess referensgrupp

- 32 Long term mineralogical properties of bentonite/quartz
buffer substance
Preliminär rapport november 1977
Slutrapport februari 1978
Roland Pusch
Arvid Jacobsson
Högskolan i Luleå
- 33 Required physical and mechanical properties of buffer masses
Roland Pusch
Högskolan Luleå 1977-10-19
- 34 Tillverkning av bly-titan-kapsel
Folke Sandelin AB
VBB
ASEA-Kabel
Institutet för metallforskning
Stockholm november 1977
- 35 Project for the handling and storage of vitrified high-level
waste
Saint Gobain Techniques Nouvelles October, 1977
- 36 Sammansättning av grundvatten på större djup i granitisk
berggrund
Jan Rennerfelt
Orrje & Co, Stockholm 1977-11-07
- 37 Hantering av buffertmaterial av bentonit och kvarts
Hans Fagerström, VBB
Björn Lundahl, Stabilator
Stockholm oktober 1977
- 38 Utformning av bergrumsanläggningar
Arne Finné, KBS
Alf Engelbrektson, VBB
Stockholm december 1977
- 39 Konstruktionsstudier, direktdeponering
ASEA-ATOM
VBB
Västerås
- 40 Ekologisk transport och stråldoser från grundvattenburna
radioaktiva ämnen
Ronny Bergman
Ulla Bergström
Sverker Evans
AB Atomenergi
- 41 Säkerhet och strålskydd inom kärnkraftområdet.
Lagar, normer och bedömningsgrunder
Christina Gyllander
Siegfried F Johnson
Stig Rolandson
AB Atomenergi och ASEA-ATOM

- 42 Säkerhet vid hantering, lagring och transport av använt kärnbränsle och förglasat högaktivt avfall
Ann Margret Ericsson
Kemakta november 1977
- 43 Transport av radioaktiva ämnen med grundvatten från ett bergförvar
Bertil Grundfelt
Kemakta november 1977
- 44 Beständighet hos borsilikatglas
Tibor Lakatos
Glasteknisk Utveckling AB
- 45 Beräkning av temperaturer i ett envånings slutförvar i berg för förglasat radioaktivt avfall Rapport 3
Roland Blomquist
AB Atomenergi 1977-10-19
- 46 Temperaturberäkningar för använt bränsle
Taivo Tarandi
VBB
- 47 Teoretiska studier av grundvattenrörelser
Preliminär rapport oktober 1977
Slutrapport februari 1978
Lars Y Nilsson
John Stokes
Roger Thunvik
Inst för kulturteknik KTH
- 48 The mechanical properties of the rocks in Stripa, Kråkemåla, Finnsjön and Blekinge
Graham Swan
Högskolan i Luleå 1977-09-14
- 49 Bergspänningsmätningar i Stripa gruva
Hans Carlsson
Högskolan i Luleå 1977-08-29
- 50 Läckningsförsök med högaktivt franskt glas i Studsvik
Göran Blomqvist
AB Atomenergi november 1977
- 51 Seismotectonic risk modelling for nuclear waste disposal in the Swedish bedrock
F Ringdal
H Gjöystdal
E S Hysebye
Royal Norwegian Council for scientific and industrial research
- 52 Calculations of nuclide migration in rock and porous media, penetrated by water
H Häggblom
AB Atomenergi 1977-09-14

- 53 Mätning av diffusionshastighet för silver i lera-sand-blandning
Bert Allard
Heino Kipatsi
Chalmers tekniska högskola 1977-10-15
- 54 Groundwater movements around a repository
- 54:01 Geological and geotechnical conditions
Håkan Stille
Anthony Burgess
Ulf E Lindblom
Hagconsult AB september 1977
- 54:02 Thermal analyses
Part 1 Conduction heat transfer
Part 2 Advective heat transfer
Joe L Ratigan
Hagconsult AB september 1977
- 54:03 Regional groundwater flow analyses
Part 1 Initial conditions
Part 2 Long term residual conditions
Anthony Burgess
Hagconsult AB oktober 1977
- 54:04 Rock mechanics analyses
Joe L Ratigan
Hagconsult AB september 1977
- 54:05 Repository domain groundwater flow analyses
Part 1 Permeability perturbations
Part 2 Inflow to repository
Part 3 Thermally induced flow
Joe L Ratigan
Anthony S Burgess
Edward L Skiba
Robin Charlwood
- 54:06 Final report
Ulf Lindblom et al
Hagconsult AB oktober 1977
- 55 Sorption av långlivade radionuklider i lera och berg
Del 1 Bestämning av fördelningskoefficienter
Del 2 Litteraturgenomgång
Bert Allard
Heino Kipatsi
Jan Rydberg
Chalmers tekniska högskola 1977-10-10
- 56 Radiolys av utfyllnadsmaterial
Bert Allard
Heino Kipatsi
Jan Rydberg
Chalmers tekniska högskola 1977-10-15

- 57 Stråldoser vid haveri under sjötransport av kärnbränsle
Anders Appelgren
Ulla Bergström
Lennart Devell
AB Atomenergi 1978-01-09
- 58 Strålrisker och högsta tillåtliga stråldoser för människan
Gunnar Walinder
FOA 4 november 1977
- 59 Tectonic lineaments in the Baltic from Gävle to Simrishamn
Tom Flodén
Stockholms Universitet 1977-12-15
- 60 Förarbeten för platsval, berggrundsundersökningar
Sören Scherman
- Berggrundvattenförhållande i Finnsjöområdet nordöstra del
Carl-Erik Klockars
Ove Persson
Sveriges Geologiska Undersökning januari 1978
- 61 Permeabilitetsbestämningar
Anders Hult
Gunnar Gidlund
Ulf Thoregren
- Geofysisk borrhålmätning
Kurt-Åke Magnusson
Oscar Duran
Sveriges Geologiska Undersökning januari 1978
- 62 Analyser och åldersbestämningar av grundvatten på stora djup
Gunnar Gidlund
Sveriges Geologiska Undersökning 1978-02-14
- 63 Geologisk och hydrogeologisk grunddokumentation av
Stripa försöksstation
Andrei Olkiewicz
Kenth Hansson
Karl-Erik Almén
Gunnar Gidlund
Sveriges Geologiska Undersökning februari 1978
- 64 Spänningsmätningar i Skandinavisk berggrund - förutsättningar,
resultat och tolkning
Sten G A Bergman
Stockholm november 1977
- 65 Säkerhetsanalys av inkapslingsprocesser
Göran Carleson
AB Atomenergi 1978-01-27
- 66 Några synpunkter på mekanisk säkerhet hos kapsel för
kärnbränsleavfall
Fred Nilsson
Kungl Tekniska Högskolan Stockholm februari 1978

- 67 Mätning av galvanisk korrosion mellan titan och bly samt mätning av titans korrosionspotential under γ -bestrålning.
3 st tekniska PM.
Sture Henrikson
Stefan Poturaj
Maths Åsberg
Derek Lewis
AB Atomenergi januari-februari 1978
- 68 Degraderingsmekanismer vid bassänlagring och hantering av utbränt kraftreaktorbränsle
Gunnar Vesterlund
Torsten Olsson
ASEA-ATOM 1978-01-18
- 69 A three-dimensional method for calculating the hydraulic gradient in porous and cracked media
Hans Häggblom
AB Atomenergi 1978-01-26
- 70 Lakning av bestrålat UO_2 -bränsle
Ulla-Britt Eklund
Ronald Forsyth
AB Atomenergi 1978-02-24
- 71 Bergspricktätning med bentonit
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 1977-11-16
- 72 Värmeledningsförsök på buffertsubstans av kompakterad bentonit
Sven Knutsson
Högskolan i Luleå 1977-11-18
- 73 Self-injection of highly compacted bentonite into rock joints
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 1978-02-25
- 74 Highly compacted Na bentonite as buffer substance
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 1978-02-25
- 75 Small-scale bentonite injection test on rock
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 1978-03-02
- 76 Experimental determination of the stress/strain situation in a sheared tunnel model with canister
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 1978-03-02
- 77 Nuklidvandring från ett bergförvar för utbränt bränsle
Bertil Grundfelt
Kemakta konsult AB, Stockholm
- 78 Bedömning av radiolys i grundvatten
Hilbert Christenssen
AB Atomenergi 1978-02-17