



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

KONSTA SIIPIÄ
SULFIDIPITOISEN POHJAVEDEN VAIKUTUS KUPARIN VIRUMI-
SEEN
Diplomityö

Tarkastaja: professori Veli-Tapani
Kuokkala
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
Automaatio-, kone- ja materiaalitek-
niikan tiedekuntaneuvoston kokouk-
sessa 6. kesäkuuta 2012

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Materiaalitekniikan koulutusohjelma

SIPILÄ, KONSTA: Sulfidipitoisen pohjaveden vaikutus kuparin virumiseen

Diplomityö, 101 sivua, 11 liitesivua

Joulukuu 2012

Pääaine: Metallit

Tarkastaja: professori Veli-Tapani Kuokkala

Avainsanat: Viruminen, OFP-kupari, sulfidi, käytetyn ydinpolttoaineen loppusijoitus, Wilshiren yhtälö

Suomessa käytetyn ydinpolttoaineen loppusijoitus aiotaan tehdä ruotsalaisen KBS-3-konseptin mukaan. Konseptissa hapettomasta ja fosforiseostetusta kuparista (OFP-kupari) valmistetun ulkokuoren omaava loppusijoituskapseli sijoitetaan 400-500 metrin syvyydelle peruskallioon. Kapseli eristetään muusta ympäristöstä bentoniittisavella. Loppusijoitustilan lämpötila nousee käytetyn ydinpolttoaineen säteilyn vuoksi, minkä lisäksi kapseliin kohdistuu mekaanisia rasituksia. Nämä seikat altistavat kuparin virumiselle. Loppusijoituskapselin kanssa kontaktiin pääsevä pohjavesi sisältää erilaisia aineksia, joiden tiedetään aiheuttavan kuparin korroosiota. Viime vuosina on saatu viitteitä ennen tuntemattomasta sulfidiperäisestä kuparin korroosiomekanismista, jonka vaikutuksesta kuparin virumiseen ei ole olemassa näyttöä. Tämän työn tavoitteena oli selvittää sulfidialtistuksen vaikutusta OFP-kuparin virumiskäyttäytymiseen. Lisäksi arvioitiin Wilshiren yhtälön toimivuutta murtoaikojen ennustamisessa.

Työn teoriaosuudessa on esitetty taustatietoa käytetyn ydinpolttoaineen loppusijoituksesta, loppusijoitustilan ympäristöolosuhteiden kehittymisestä, kuparin alttiudesta korroosiolle, kuparin in situ-korroosion seurantamenetelmistä sekä virumisesta. Kokeellisessa osassa OFP-kuparista valmistettuja koesauvoja altistettiin viiden viikon ajan tekopohjavedelle, johon oli lisätty 200 mg/l sulfidia. Sulfidialtistuksen vaikutusta koesauvojen pintaan tutkittiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla SEM- ja EDS-analyyysien avulla. Virumis- ja vetokokeita suoritettiin sekä sulfidipitoiselle tekopohjavedelle altistetuilla että altistamattomilla referenssikoessaiuilla. Kirjallisuudessa saatavilla olevan virumisdatan perusteella luotiin Wilshiren kuvaaja OFP-kuparille.

Virumis- ja vetokoetulokset osoittavat, että sulfidialtistus heikentää jonkin verran materiaalin sitkeysominaisuuksia. Sulfidin/rikin kulkeutumista bulkkimateriaaliin ei havaittu samoissa määrin kuin aikaisemmissa tutkimuksissa. Tämä saattaa johtua näytteiden erilaisesta altistustavasta. Sulfidin diffuusiomallin kehittämisen tulisi olla osana tulevia tutkimuksia. Wilshiren yhtälö todettiin potentiaalisesti menetelmäksi murtoaikojen ennustamiseen virumisessa, mutta kyseinen malli tarvitsee enemmän dataa toimiakseen luotettavasti ennustettaessa pitkiä murtoaikoja.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Materials Engineering

SIPIÄ, KONSTA: The Effect of Sulphide-Containing Groundwater on Creep Behaviour of Copper

Master of Science Thesis, 101 pages, 11 Appendix pages

December 2012

Major: Metallic Materials

Examiner: Professor Veli-Tapani Kuokkala

Keywords: Creep, OFP-copper, Sulphide, Spent Nuclear Fuel, Wilshire Equation

Disposal of spent nuclear fuel in Finland is planned to be executed according to the Swedish KBS-3-concept. The concept includes a canister, the outer shell of which is manufactured from oxygen free phosphorous doped copper (CuOFP), which is buried in 400 to 500 meters deep bedrock. Bentonite clay is used to isolate the canister from the surrounding environment. The temperature of the repository is elevated due to the radiation emitted from the nuclear waste, while the canister is exposed to mechanical stresses. These facts cause copper to creep. The groundwater flowing to the surface of the canister contains various elements that can cause corrosion. A new corrosion mechanism for copper has been recently suggested which includes sulphide diffusion into the bulk material. The goal of this thesis was to examine the effect of sulphide exposure on the creep behaviour of copper. Applicability of Wilshire equation on creep prediction of CuOFP was also examined.

This thesis includes a literature survey on topics that are related to this thesis, such as the nuclear waste disposal, the evolution of environment in the repository depth during the disposal, susceptibility of copper to corrosion, in situ corrosion monitoring of copper and creep. The test material (CuOFP specimens) was exposed at room temperature for five weeks to reference ground water with 200 mg/l of sulphide. The effect of the exposure on the specimen surface was examined with optical and scanning electron microscopy (OM, SEM and SEM/EDS). Creep and tensile tests were conducted in order to determine the effect of sulphide exposure on the mechanical properties. Wilshire master curve was constructed from the publicly available creep data.

The creep and tensile tests indicate degradation in ductility properties of OFP-copper due to the exposure. The diffusion of sulphide was not observed in same amounts as in previous studies. This may be caused by the different methods related to the applying of the sulphide exposure. Developing a diffusion model for sulphide should be part of future research. Wilshire equation was found to be a potential model when evaluating the time for rupture in creep examinations. The model needs more long term test data to improve accuracy in the long term creep predictions however.

ALKUSANAT

Tämä opinnäytetyö on ollut osa kansallista ydinjätteen loppusijoittamisprojektia. Tarkoituksena oli tutkia sulfidipitoisen pohjaveden vaikutusta OFP-kuparin virumiskäyttämiseen. Valtion teknillinen tutkimuskeskus on tarjonnut erittäin hyvät ja viihtyisät puitteet työn toteuttamiseen. Työn parissa kulunut puolikas vuosi on ollut mielenkiintoinen ja koen, että viiden vuoden opiskelut yliopistolla on saanut arvoisensa päätöksen.

Työn aikana olen saanut neuvoja ja opastusta VTT:n työntekijöiltä. Olen erityisen kiitollinen työni ohjaajalle Timo Saariolle käymistämme keskusteluista ja palautteesta, jota olen saanut työstäni. Juhani Rantalaa haluaisin kiittää hänen ammattimaisesta opastuksestaan käytännön virumiskokeissa. Stefan Holmströmiä haluaisin kiittää perehdytyksestä Wilshiren mallin toimintaan. Päivi Varista haluaisin kiittää SEM/EDS-analyyseista. Marketta Mattilaa haluaisin kiittää labran latteiden esittelystä. Haluaisin kiittää myös Saija Väisästä, siksi että hän on jaksanut kertoa talon yleisistä asioista aina kun olen jotain kysynyt. Lisäksi kiitokset kaikille muillekin, jotka olette tehneet työympäristöstä viihtyisän. Koen olevani etuoikeutettu saadessani työskennellä kanssanne.

Haluaisin vielä ilmaista kiitollisuuteni Lindalle, vanhemmilleni ja opiskelijatovereilleni saamastani tuesta ja ystävydestä opintojeni aikana.

Espoossa 10.12.2012

Konsta Sipilä

SISÄLLYS

1	Johdanto	1
2	OFP-kuparin rooli käytetyn ydinpolttoaineen loppusijoituksessa	3
2.1	Loppusijoituksen periaate	3
2.2	Loppusijoituskapselin rakenne.....	5
3	Kuparikapselin ympäristöolosuhteet ja niiden kehittyminen.....	8
3.1	Lämpötilan kehittyminen	8
3.2	Kemiallisten olosuhteiden kehittyminen.....	10
3.2.1	Pelkistävät olosuhteet	10
3.2.2	Potentiaaliset korroosiota aiheuttavat ionit.....	12
3.2.3	Mikrobien toiminta	13
3.2.4	Käytetyn ydinpolttoaineen säteily	14
3.3	Kapseliin kohdistuvat mekaaniset rasitukset	14
4	Kuparin alttius korroosiolle.....	16
4.1	Yleinen korroosio.....	16
4.1.1	Hapen vaikutus	17
4.1.2	Kloorin vaikutus	20
4.1.3	Sulfidin vaikutus	23
4.2	Paikallinen korroosio	26
4.2.1	Pistesyöpyminen	26
4.3	Jännityskorroosio	29
4.3.1	Jännityskorroosion syntymekanismit.....	29
4.3.2	Ympäristön vaikutus	30
4.3.3	Materiaaliominaisuuksien vaikutus	31
4.3.4	Jännityksien vaikutus.....	31
4.4	Mikrobeista aiheutuva korroosio.....	32
5	Kuparin korroosion seurantamenetelmät in situ	33
5.1	Sähkövastus.....	33
5.2	Impedanssispektroskopia	35
5.2.1	Impedanssin mittaaminen	36
5.2.2	EIS	37
5.3	EN-analyysi.....	42
6	Kuparin viruminen	45
6.1	Virumisen eri vaiheet	45
6.2	Virumismekanismit.....	46
6.2.1	Dislokaatioviruminen.....	47
6.2.2	Diffuusio viruminen.....	47
6.2.3	Muodonmuutoskartat	49
6.3	Virumisen mallintaminen.....	50
6.3.1	Virumisdata.....	51
6.3.2	Perinteiset virumismallit.....	52

6.3.3	OFP-kuparin virumiskäyttäytymisen mallintaminen.....	53
7	Koejärjestelyt	60
7.1	Sulfidipitoisuuksien määrittäminen	60
7.1.1	Näytteen valmistus sulfidikerroksen paksuuden määrittämistä ja SEM-kuvausta varten	60
7.1.2	Sulfidikerroksen paksuuden määrittäminen.....	62
7.1.3	Sulfidikerroksen koostumuksen määrittäminen.....	63
7.1.4	Sulfidin konsentraatiogradientin määrittäminen.....	63
7.1.5	Murtopinnan sulfidipitoisuuden määrittäminen.....	64
7.2	Vetokokeet	66
7.3	Virumiskokeet	66
8	Koetulokset	74
8.1	Näytteiden pinnan karakterisointi	74
8.2	Sulfidin/rikin kulkeutuminen	77
8.3	Vetokoetulokset.....	81
8.4	Virumiskoetulokset	82
8.5	Wilshiren kuvaaja.....	86
9	Tulosten analysointi	90
10	Johtopäätökset	96
	Lähteet.....	98

TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

A	Dimensioton kerroin (laajennettu Nortonin laki)
A	Poikkileikkauksen pinta-ala (ER)
a_0	Sovitettava vakio (MHG)
a_1	Sovitettava vakio (MHG)
a_2	Sovitettava vakio (MHG)
Ag	Hopea
Al	Alumiini
As	Arseeni
BWR	Kiehutusvesireaktorissa käytettävä polttoainetyyppi
B	Boori
B	Stern-Geary vakio
B	Vakio (Larsson-Miller)
b	Burgersin vektori
b	Tafelin kulmakerroin
Bi	Vismutti
Br	Bromi
C	Hiili
C	Materiaalikohtainen muotoparametri (LCSP)
C	Vakio (MHG)
Ca	Kalsium
CaCO_3	Kalsiumkarbonaatti
Cd	Kadmium
Cl	Kloori
Co	Koboltti
Cr	Kromi
CR	Penetration rate, tunkeumanopeus
Cu	Kupari
$\text{Cu}_{1,8}\text{S}$	Digeniitti
$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	Malakiitti
Cu_2O	Kupari(I)oksidi
Cu_2S	kalkoliitti
CuCl	Kupari(I)kloridi
CuCl_2	Kupari(II)kloridi
$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	Atakamiitti
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Kuparikarbonaatti
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Kupari(II)hydroksidi
CuO	Kupari(II)oksidi
D	Diffuusiovakio
d	Raekoko
E	Kimmokerroin

E_0	Potentiaali
ECCE	European Creep Collaborative Committee
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy, energiadisersiivinen röntgenspektroskopia
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy, sähkökemiallinen impedanssispektroskopia
E_{korr}	Korroosiopotentiaali
EN	Electrochemical Noise, sähkökemiallinen ääni
EPR	Eurooppalaisessa painevesireaktorissa käytettävä polttoainetyyppi
ER	Electrical Resistance, sähkövastus
E_t	Herätessignaali
EW	Ekvivalenttipaino
ε	Myötymä
ε_m	Minimivirumisnopeus
F	Fluori
Fe	Rauta
FFT	Fast Fourier Transform, Nopea Fourierin muunnos
FIC	Film-Induced Cleavage, jännityskorroosion syntymekanismi
FRAD	Film Rupture/Anodic dissolution, jännityskorroosion syntymekanismi
φ	Vaihesiirtymä
H	Vety
HS^-	Sulfidi
I	Jodi
I_0	Amplitudi
I_{korr}	Korroosiovirrantiheys
IS	Impedance Spectroscopy, impedanssispektroskopia
I_t	Vastesignaali
K	Kalium
K	Materiaalivakio (Monkman-Grant)
k	Boltzmannin vakio
k	Vakio (Wilshien yhtälö)
k_1	Myötöajan funktiona saatava muuttuja (LCSP)
k_2	Myötöajan funktiona saatava muuttuja (LCSP)
K_1	Vakio (CR)
K_2	Vakio (MR)
L	Anturin pituus (ER)
LCSP	Logistic Creep Strain Prediction, virumismalli
M	Materiaalikohtainen muuttuja (Larsson-Miller)
MEM	Taajuusalueen laskentaväline

Mg	Magnesium
MHG	Manson-Haferd-Grounes
Mn	Mangaani
MR	Mass Loss Rate, massahäviö
N	Materiaalikohtainen muuttuja (Larsson-Miller)
n	Elektronien lukumäärä (EW)
n	Jännityksen eksponentti (laajennettu Nortonin laki)
Na	Natrium
NaOH	Natriumhydroksidi
Ni	Nikkeli
O	Happi
OFP kupari	Hapeton kupari, johon on lisätty fosforia
OF kupari	Hapeton kupari
ω	Kulmataajuus
P	Fosfori
p	Eksponentti raekoon riippuvuudelle
p	Materiaalikohtainen muotoparametri (LCSP)
Pb	Lyijy
PI	Pitting Index, pistesyöpymäindeksi
p_i	Vakio (määriteltäessä p:tä)
pkk	Pintakeskinen kuutiollinen kiderakenne
PL	Power law
PLB	Power law breakdown
PLM	Larsson-Miller parametri
ppb	Miljardisosa (parts per billion)
Q_c	Virumisen aktivaatioenergia
Q_c^*	Näennäinen aktivaatioenergia
R	Resistanssi
r	Jännityksen eksponentti (Larsson-Miller)
r	Materiaalivakio (Monkman-Grant)
R_p	Polarisaatiovastus
ρ	Ominaisresistanssi
ρ	Tiheys (CR)
S	Rikki
Sb	Antimoni
Se	Seleeni
SEM	Scanning Electron Microscope, pyyhkäisyelektronimikroskooppi
Si	Pii
SKB	Svensk Kärnbränslehantering AB
SM	Surface-Mobility, jännityskorroosion syntymekanismi
Sn	Tina

SO_4^{2-}	Sulfaatti
Sr	Strontium
T	Lämpötila
T_m	Sulamislämpötila
t	Aika
Te	Telluuri
t_e	Myötöaika
TR	Tarnish Rupture, jännityskorroosion syntymekanismi
t_r	Murtoaika
TTP	Time-temperature parameter, aika-lämpötila parametri
u	Vakio (Wilshien yhtälö)
VVER 440	Venäläisessä voimalaitoksessa käytettävä polttoainetyyppi
W	Atomaarinen paino
x	Sovitettava vakio (MHG)
x_i	Vakio (määriteltäessä x_0 :ta)
x_0	Materiaalikohtainen muotoparametri (LCSP)
y	Sovitettava vakio (MHG)
Z	Impedanssi
Zn	Sinkki
Zr	Zirkonium

1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö on osa kansallista ydinjätehuollon tutkimusohjelmaa (KYT2014), jonka puitteissa on tarkoitus tutkia kansallisesti merkittäviä ydinjätehuoltoon liittyviä kysymyksiä. Käytetyn ydinpolttoaineen loppusijoitus Suomessa tullaan tekemään ruotsalaisen KBS-3-konseptin mukaisesti. Konsepti perustuu moniesteperiaatteeseen ja sen mukaan käytetty ydinpolttoaine pakataan loppusijoituskapseleihin, jotka haudataan peruskallioon. Tällä tavoin käytetty ydinpolttoaine saadaan eristettyä ihmisistä ja luonnosta vähintään 100000 vuoden ajaksi. [1]

Loppusijoituskapselin ulkokuori koostuu hapettomasta kuparista, johon on seostettu fosforia (OFP-kupari). Loppusijoitustilan olosuhteet eivät pysy vakioina, vaan ne vaihtelevat ajan kuluessa. Kohonnut lämpötila ja loppusijoituskapseliin kohdistuvat mekaaniset rasitukset aiheuttavat kupariin ajasta riippuvaa plastista muodonmuutosta eli virumista. Loppusijoitussyvyydellä pohjavesi sisältää erilaisia korroosiota aiheuttavia ainesosia, kuten sulfidia. Sulfidialtistuksella huomattiin olevan vaikutusta kuparin mekaanisiin ominaisuuksiin, kun Taniguchin ja Kawasakin tekemässä tutkimuksessa osoitettiin sulfidialtistuksen aiheuttavan jännityskorroosiota kuparille sulfidia sisältävässä merivesiympäristössä. [2, s. 159] Myöhemmin Arilahti et al. saivat tutkimuksissaan viitteitä sulfidin diffuusiosta bulkkimateriaaliin raerajoja pitkin, kun koekappaleita altistettiin vakio kuormitukselle sulfidipitoisessa ympäristössä. [3, s. 136] Raerajoille kertyneen sulfidin vaikutuksesta OFP-kuparin virumiskäyttäytymiseen ei ole olemassa aikaisempaa näyttöä. Tämän työn tarkoituksena oli tutkia sulfidialtistuksen vaikutusta OFP-kuparin virumisominaisuuksiin.

Tämä opinnäytetyö koostuu teoreettisesta ja kokeellisesta osuudesta. Teoreettinen osuus pitää sisällään esittelyn loppusijoituksen käytännön toteutuksesta Suomessa. Loppusijoitustilan ympäristöolosuhteiden kehittymisestä kerrotaan kuparin virumisen kannalta oleelliset tiedot. Kuparin alttiutta korroosiolle selvitetään, minkä lisäksi esitellään kuparille soveltuvia in situ-korroosion seurantamenetelmiä. Teoriaosuuden lopuksi kerrotaan yleisesti virumisesta ilmiönä ja sen mallintamisesta.

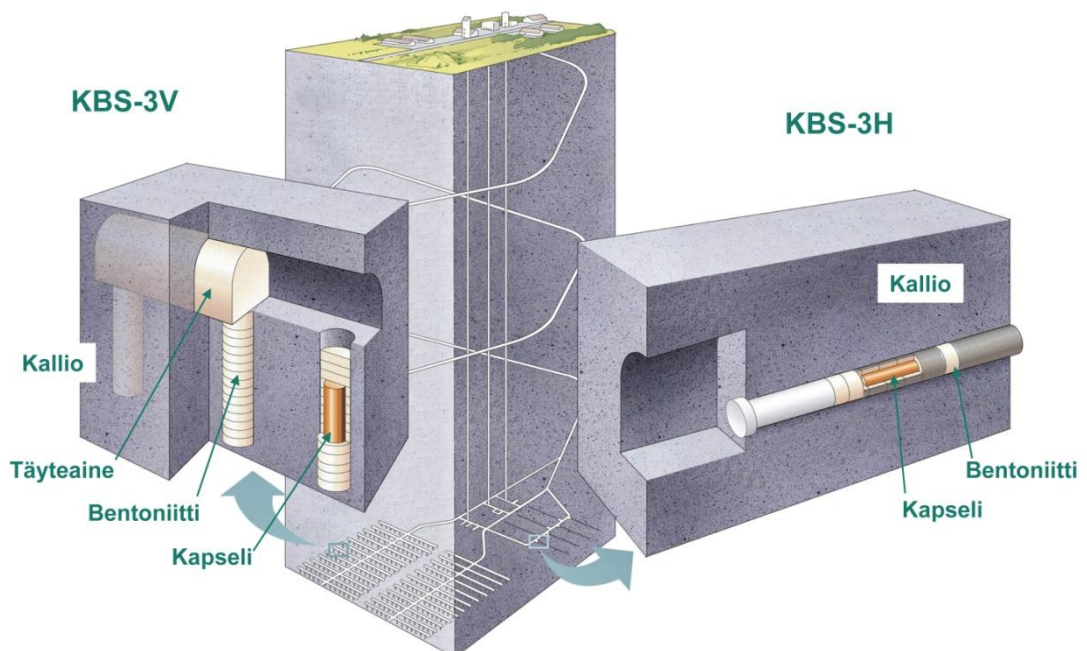
Kokeellinen osuus koostuu erilaisista kokeista ja tarkasteluista, joiden tavoitteena oli selvittää sulfidialtistuksen roolia OFP-kuparin mekaanisessa kestävyudessa, erityisesti virumisessa. Sulfidipitoiselle tekopohjavedelle altistetuille ja altistamattomille referenssikoesauvoille tehtiin virumiskokeita vakio kuormituksella eri jännitystasoilla. Altistettujen ja referenssikoesauvojen koetuloksia, kuten murtoaikaa ja -venymää, verrattiin keskenään. Sulfidin kulkeutumista perusmateriaaliin tutkittiin SEM/EDS-analyysin (Scanning electron microscope/Energy-dispersive X-ray spectroscopy) avulla.

Sulfidikerroksen paksuutta ja rakennetta tutkittiin SEM:n ja optisen mikroskoopin avulla. Vetokokeilla määriteltiin eriasteisesti altistettujen koesauvojen mekaaniset ominaisuudet huoneen lämpötilassa. In situ-vakiokuormitustuloksia eri vahvuuksissa sulfidiliuksissa vertailtiin keskenään. Wilshiren kuvaaja murtoajalle laadittiin julkisesti saatavilla olevan virumisdatan perusteella, mitä käytettiin pitempien virumiskokeiden murtoajan ennustamiseen.

2 OFP-KUPARIN ROOLI KÄYTETYN YDINPOLTTOAINEEN LOPPUSIJOITUKSESSA

2.1 Loppusijoituksen periaate

Käytetyn ydinpolttoaineen loppusijoittamisen tavoitteena on estää käytetyn ydinpolttoaineen joutuminen luontoon tai ihmisen läheisyyteen seuraavan 100000 vuoden aikana. Tätä tarkoitusta varten Ruotsissa kehitettiin SKB:n toimesta KBS-3-konsepti. Kehitetyn konseptin lähtökohtana on moniesteperiaate, joka toimii myös perustana Suomessa ydinpolttoaineen loppusijoituksessa. Moniesteperiaatteen toiminta perustuu vapautumisesteisiin, joiden toiminta ei vaarannu yksittäisen toiminnon vajavaisuuden tai ennustettavissa olevan geologisen tai jonkin muun muutoksen takia. SKB:n mukaan vapautumisesteitä voidaan erottaa yhteensä kolme [1]: peruskallio, bentoniittipuskuri ja loppusijoituskapseli, jonka rakennetta käsitellään tarkemmin luvussa 2.2. Posiva laskee lisäksi polttoaineen olomuodon neljänneksi vapautumisesteeksi [2]. Kuva 2.1 esittää, miten moniesteperiaatetta toteutetaan käytännössä.



Kuva 2.1: Periaatekuva ydinpolttoaineen loppusijoituksesta Suomessa ja Ruotsissa. [4]

Suomen ydinvoimaloissa käytettävä polttoaine on keraamista uraanidioksidia. Käytön jälkeen polttoaineen massaosuudesta 4% on muuttunut halkeamistuotteiksi ja noin 1%

aktinideiksi. Halkeamistuotteet koostuvat strontiumista ja lantanidioksidoista, ja muodostuneet aktinidit koostuvat suurimmaksi osin plutoniumista [5, s. 9; 6]. Aktinidit ja suurin osa halkeamistuotteista ovat liuenneet kiinteässä tilassa uraanidioksidimatriisiin. Keraaminen uraanidioksidi liukenee erittäin huonosti veteen [7] ja hidastaa siten huomattavasti radioaktiivisten ainesosien pääsyä virtaavaan pohjaveteen.

Loppusijoituskapselit asetetaan niitä varten porattuihin reikiin, jotka sijaitsevat yli 400 metrin syvyydellä peruskalliossa. Tämän hetkisten suunnitelmien mukaan reiät porataan pystysuoraan, mutta SKB ja Posiva tutkivat myös vaakasuorien loppusijoitusreikien toimivuutta. Sijoitettaessa kapselit edellä mainitulle syvyydelle vaikeutetaan huomattavasti ihmisen tahatonta ja tahallista pääsyä käsiksi käytettyihin polttoainekapseleihin. Mentäessä syvemmälle peruskalliossa kallion jännitystilat ja pohjaveden suolaisuus aiheuttaisivat lisäongelmia luolaston louhinnassa sekä bentoniittisavessa. Suomessa kapselit eristetään maan pinnan tapahtumista sijoittamalla ne Olkiluodon peruskallioon, missä vallitsevat kemiallisesti ja mekaanisesti vakaat olosuhteet, joita on helpompi ennustaa kuin maanpäällisiä olosuhteita. Peruskallio sisältää tyypillisesti halkeamia, joita pitkin pohjavesi pääsee kulkemaan. Pohjaveden liikkuminen raoissa on kuitenkin yleisesti hidasta, ja peruskallio rajoittaa pohjaveden määrää kapseleiden läheisyydessä. Kalliossa olevat raot absorboivat pohjavedestä itseensä osan mahdollisen onnettomuuden seurauksena pohjaveteen liuenneista radioaktiivisista ainesosista. Lisäksi ne toimivat myös puskureina kallioliikunnoissa. Käytetyn ydinpolttoaineen säteily vaimenee tehokkaasti peruskallioon. Jo kahden metrin paksuinen peruskallio riittää vaimentamaan käytetystä ydinpolttoaineesta johtuvan säteilyn samalle tasolle luonnon taustasäteilyn kanssa. [1, 4]

Ennen kuin loppusijoituskapseli sijoitetaan kallioon porattuun reikään, reikä vuorataan bentoniittisavikiekoilla, kuten kuvasta 2.1 käy ilmi. Bentoniittisavi toimii puskurina kallioseinämän ja kapselin välillä, ja sillä on kolme tehtävää [1]: rajoittaa korroosiota aiheuttavien ainesosien pääsyä kapselin pinnalle, suojella kapselia pieniltä kallion liikkumisilta sekä hidastaa mahdollisen vuodon yhteydessä radioaktiivisten ainesosien liikkumista. Bentoniittisavi johtaa vettä erittäin huonosti, jolloin veden mukana liikkuvien korroosiota aiheuttavien ainesosien kulkeutuminen kapselin pinnalle vaikeutuu huomattavasti. Joutuessaan kosketuksiin veden kanssa bentoniittisavi paisuu ja täyttää loppusijoituskapselin lähiympäristöön asennuksessa jääneet raot. Kallion liikkumisen seurauksena bentoniittisaveen voi muodostua halkeamia, jotka täyttyvät kuitenkin nopeasti saven turpoamisen ansiosta. Bentoniittisaven elastinen käyttäytyminen pehmentää kallion liikkeitä aiheutuvien voimien vaikutuksia loppusijoituskapseliin. [1, 4]

Loppusijoituskapselin ja bentoniittipuskurin asennuksen jälkeen loppusijoitustunnelit täytetään huonosti vettä johtavilla, mekaanisesti ja kemiallisesti stabiileilla savilohkoilla ja -pelleteillä. Loppusijoitustunnelien päihin tulee sementillä seostetut bentoniittisavitulpat. [8, s. 65-66] Myös tekniset tilat, ajotunneli ja kuilut täytetään loppusijoituksen päätteeksi. Maan pinnalle johtavien reittien tukkimiseen käytetään tulppia, jotka koostuvat sementin ja bentoniitin lisäksi kivimurskasta. [8, s. 65-69] Loppusijoitustilojen täyttö pyritään tekemään siten, että kallion tilanne palautuisi mahdollisimman

lähelle lopputilojen louhintaa edeltänyttä luonnontilaa. Käytetyn täyteaineen ansiosta pohjaveden virtaus estyy, tunnelit pysyvät vakaina ja kapseleita ympäröivät bentoniittipuskurit pysyvät paikoillaan. Lisäksi tahaton ja tahallinen tunneleihin tunkeutuminen estyy. Kun maanpäälliset rakennelmat ovat purettu, voidaan loppusijoituspaikka jättää vartioimatta. [4]

Kapselointi, eli käytetyn ydinpolttoaineen pakkaaminen kapselin sisään, tapahtuu loppusijoitustilojen maanpäällisessä rakennuksessa. Käytetty ydinpolttoaine kuljetetaan erikoisvalmisteisissa konteissa ydinvoimalaitokselta kapselien vastaanotto- ja varastointialueelle. Sieltä polttoaine siirretään hyvin eristettyyn polttoaineen käsittelykammioon, jossa polttoaine kuivataan ja kapseloidaan. Ydinpolttoaineena käytetty ke-raaminen uraanidioksidi on valmistuksen yhteydessä puristettu sylinterin muotoiseksi napiksi. Polttoainesauvat koostuvat ilmatiiviistä metallisesta suojakuoresta, johon nappeja on ladottu päällekkäin. Polttoainesauvat ovat edelleen koottu noin 100 sauvan säännöllisiksi neliön tai kuusikulmion muotoisiksi polttoainenipuiksi. Suomen ydinvoimalaitoksissa on käytössä kolmenlaisia polttoainenippuja, joille jokaiselle on olemassa omanlainen kapselityyppi. Polttoainetyypistä riippuen polttoaineniput sijoitetaan tietyn tyyppiseen kapseliin. Eri kapselityypit on esitetty kuvassa 2.2. Kapseli täytetään argon-kaasulla ja tiivistetään 15 millimetriä paksulla teräskannella. Tämän jälkeen kapseli siirretään hitsausasemaan, jossa sen kuparinen kansi hitsataan päätyyn kiinni tyhjiössä elektronisuihku- tai kitkahitsauksen avulla. Hitsausauma tarkistetaan röntgen- ja ultraäänitarkastuksella. Tarkastuksen jälkeen kapselin pinta puhdistetaan ja se on valmis kuljetettavaksi loppusijoitustilaan. [1; 4; 5, s. 9-15; 9, s. 21]

2.2 Loppusijoituskapselin rakenne

Loppusijoituskapseli on olennainen osa käytetyn ydinpolttoaineen loppusijoitussuunnitelmassa. Loppusijoituskapselin kaksi pääkomponenttia ovat pallografiittisesta valuraudasta valmistettu sisäosa ja OFP-kuparinen ulkokuori. Pallografiittinen sisäosa antaa kapselille tarvittavan mekaanisen kestävyuden. OFP-kuparista valmistettu ulkokuori toimii korroosiosuojana. Käytetyn ydinpolttoaineen eristämisen lisäksi loppusijoituskapselin tulee myös säilyttää polttoaine alikriittisenä sekä rajoittaa säteilytasoa kapselin pinnalla. [4]



Kuva 2.2: Eri polttoaine tyypeille tarkoitetut loppusijoituskapselit. Vasemmalla VVER 440-tyyppinen, keskellä BWR-tyyppinen ja oikealla EPR-tyyppinen loppusijoituskapseli. [9, s. 22]

Pallografiittisen sisäosan on tarkoitus taata loppusijoituskapselille riittävä lujuus ja sitkeys. Pallografiittikapselin tulisi kestää 400-500 metriä paksun kallioperän paino ja jääkauden aikaisen jääpeitteen aiheuttama mekaaninen rasitus. Bentoniittisaven turpoaminen aiheuttaa myös mekaanista kuormitusta loppusijoituskapselille. Lisäksi sen on kestävä maanjäristyksistä ja muista luonnonmullistuksista aiheutuvat vauriot. Pallografiittinen sisäosa toimii myös säteilyn vaimentajana, mikä estää polttoainesauvojen liikumisen. [6; 10, s. 4; 11, s. 3]

Loppusijoituskapselin ulkokuori on valmistettu hapettomasta kuparista, johon on seostettu fosforia 30-70ppm. Kyseisestä kuparilaadusta käytetään nimitystä OFP-kupari. Kupari on kemiallisesti stabiilia ainetta, eikä se tarvitse alumiinin tai ruostumattoman teräksen tavoin oksidikerrosta pinnalle, jotta se kestäisi korroosiota. [9, s. 17] Taulukossa 2.1 on esitetty loppusijoituskapselissa käytetyn OFP-kuparin koostumusta.

Taulukko 2.1: Loppusijoituskapseleissa käytetyn OFP-kuparin koostumus. Taulukossa on esitetty vertailun vuoksi myös joitain standardin mukaisia hapettomien kuparilaatujen koostumuksia. [9, s. 19]

Cu-specification / Contents	S (ppm)	O (ppm)	P (ppm)	H (ppm)	Cu (%)
'Cu-OFP' for canisters	< 8	< 5	30 - 70	< 0.6	≥ 99.99
ASTM UNS C10100, Cu-OFE	≤15	≤ 5	≤ 3	-	≥ 99.99
ASTM UNS C10200, Cu-OF	-	≤10	-	-	≥ 99.95

Alhaisen rikkipitoisuuden avulla saadaan aikaiseksi paremmat vetolujuus- ja sitkeysominaisuudet. Elektronisuihkuhitausta varten alhainen happipitoisuus on tärkeää. Fosforin seostaminen kupariin parantaa loppusijoituskapselin virumisominaisuuksia. [9, s. 18]

Loppusijoituskapselin mitoitus vaihtelee hieman kapselin tyyppin mukaan. Kuparisylinterin halkaisija ja seinämän paksuus ovat jokaisella kapselityypeillä samat, 1,050 metriä ja 48 millimetriä. EPR-kapselin pituus on puolestaan 5,25 metriä, kun taas VVER 440-tyypin kapselin pituus on 3,6 metriä. Loppusijoituskapselien massat vaihtelevat myös eri kapselityypeillä. Käytetyllä polttoaineella täytetty VVER 440-kapseli painaa 18643 kilogrammaa, kun taas käytetyllä polttoaineella täytetty EPR-kapseli painaa 29140 kilogrammaa. [9, s. 23-24]

3 KUPARIKAPSELIN YMPÄRISTÖOLOSUHTEET JA NIIDEN KEHITTYMINEN

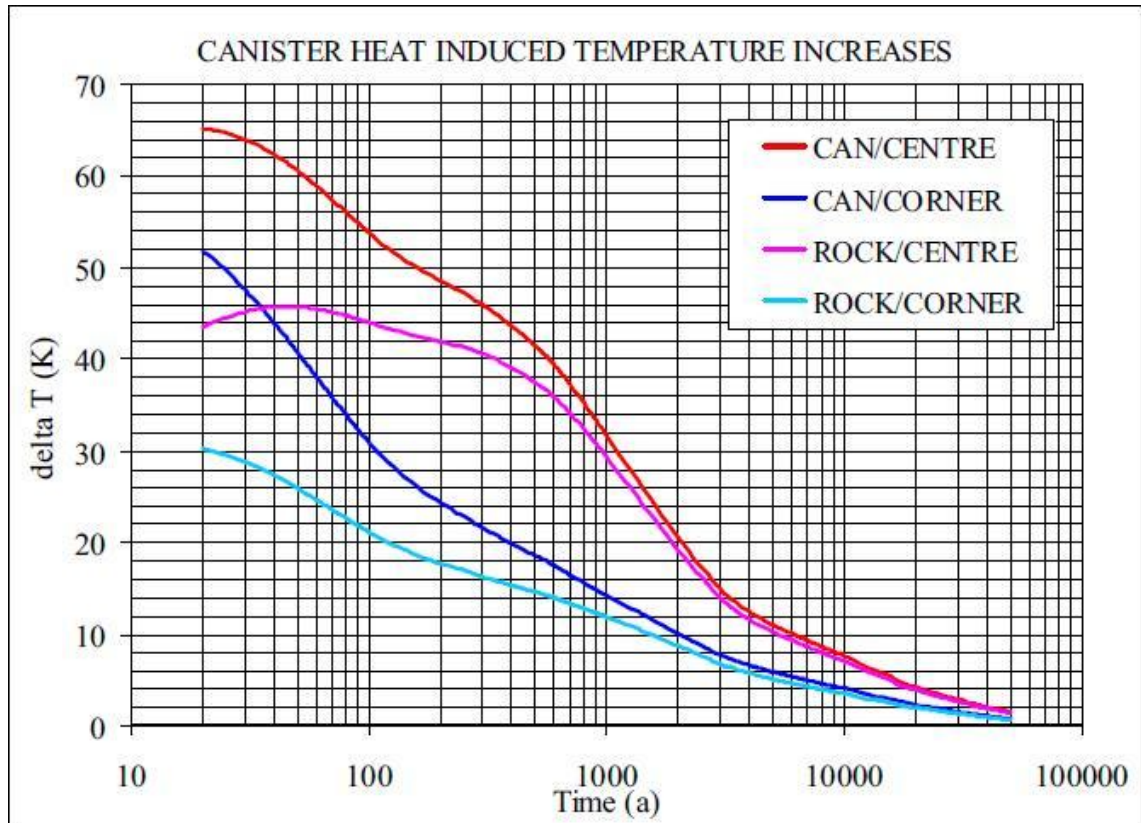
Tämän hetkisen suunnitelman mukaan loppusijoitusvyvyys olisi 420 metriä. Loppusijoituspaikkaa ympäröivän peruskallion iäksi on arvioitu 1,8-1,9 miljardia vuotta. Verrattuna maan päälliseen ympäristöön, loppusijoitustilan olosuhteet ovat suhteellisen stabiilit. Loppusijoitusprosessi on ajallisesti pitkäkestoinen ja olosuhteissa tapahtuu väistämättä muutoksia. Kuparikapselin korroosionkeston kannalta tärkeitä muuttuvia ympäristötekijöitä ovat lämpötila, kemialliset olosuhteet, mikrobien toiminta sekä kapseliin kohdistuvat mekaaniset kuormitukset. Loppusijoitusprosessi voidaan jakaa ajallisesti kolmeen periodiin, jolloin tapahtuvia muutoksia on helpompi seurata. Prosessin ensimmäisen ja lyhytkestoisimman vaiheen muodostavat loppusijoitusluolaston louhinta, kapselien sijoitus ja tunnelien täyttö. Toinen vaihe alkaa loppusijoitustilan sulkemisen jälkeen ja loppuu jääkauden alkamiseen. Toisen vaiheen aikana kuparikapselin ympäristön lämpötila muuttuu ja loppusijoitustilan täyttämässä käytetty aines alkaa kyllästyä vedellä. Käytetyt täyteaineet ovat eri laskelmien mukaan täysin saturoituneet 5-200 vuoden kuluttua loppusijoitustilan sulkemisesta. [12, s. 274-275] Kolmas vaihe puolestaan kestää koko jääkauden ajan ja päättyy, kun ilmasto lämpenee suunnilleen nykyiselle tasolle. Kolmannen vaiheen alkamisajankohtaa on pyritty ennustamaan eri ilmastomalleilla, joiden mukaan kyseisen ajankohdan alku olisi 13000-125000 vuoden kuluttua. [8, s. 251]

3.1 Lämpötilan kehittyminen

Käytetyn ydinpolttoaineen jäljellä olevien radioaktiivisten aineiden hajoamisen yhteydessä syntyy lämpöä, joka aiheuttaa lämpötilan nousua loppusijoitusvyvydellä. Syntyvän lämmön määrä riippuu kuluneen polttoaineen määrästä, [8, s. 76] joka luonnollisesti on verrannollinen loppusijoituskapselin tyyppiin. Lisäksi on huomioitava käytetyn polttoaineen viettämä aika välivarastossa ja kallioon porattujen loppusijoitusreikien ja tunnelien etäisyys toisistaan. [13, s. 1-2, 20-35]

Loppusijoituspaikalla 400 metrin syvyydessä lämpötila on 10,5°C. Käytetyn polttoaineen lämpötilaa on rajoitettu siten, että se ei nouse yli 230°C. Täten kuparikapselin ulkopinnan lämpötila saadaan rajattua alle 100°C:een, jolloin bentoniittipuskurin toiminta ei pääse häiriintymään. [13, s. 1] 100°C:ssa kuparin lämmönjohtokyky on huomattavasti ympäröivää peruskalliota ja bentoniittisavea korkeampi. Täten kuparikapselin pinnan lämpötila on hyvin tasainen, jolloin koko terminen gradientti voi siirtyä bentoniittisaveen ja peruskallioon. [8, s. 140-142]

Polttoaineessa syntyvä lämpö siirtyy kapselin sisäosan kautta kuparikuoreen ja edelleen bentoniittisaveen, ilmarakoihin ja peruskallioon. Peruskallio toimii ikään kuin väliaikaisena jäädyttimenä, kun se absorboi ja varastoi termistä energiaa ensimmäisten muutaman tuhannen vuoden aikana. Maan pinnalta ylimääräinen lämpö siirtyy ilmaan konvektiolla tai säteilemällä. Kuvassa 3.1 on esitetty lämpötilan muutoksen kehittymistä ajan funktiona loppusijoituspaikan ja -kapselin eri osissa. [8, s. 140-142]



Kuva 3.1: Loppusijoitustilan eri kohtien lämpötilan muutoksen kehitys ajan funktiona bentoniittipuskurin ollessa täysin saturoitunut 20 vuoden jälkeen. Absoluuttiset lämpötilat saadaan lisäämällä käyrän osoittamaan lukemaan peruskallion lämpötila loppusijoitus­syvyydellä 10,5°C. Can/centre ja can/corner kuvaavat kapselin lämpötilaa, joka sijaitsee loppusijoitusluolaston keskellä ja reunalla. Rock/centre ja Rock/corner kuvaavat peruskallion lämpötilaa loppusijoitusluolaston keskellä ja reunalla. [8, s. 141]

Kuvan 3.1 mukaan loppusijoituskapselin ja bentoniittipuskurin lämpötila pysyy korkeampana kuin peruskallion tavanomainen lämpötila kyseisellä syvyydellä loppusijoitustilan sulkemisen jälkeen aina seuraavan jääkauden alkamiseen saakka. Nykyisen arvion mukaan lämpötila pysyisi korotettuna 50000 vuoden ajan, mutta kohonnut lämpötila ei vaikuta 15000 vuoden jälkeen loppusijoitustilassa tapahtuviin prosesseihin. Radioaktiivisen hajoamisen seurauksena syntyvän lämpösäteilyn puoliintumisaika on 30 vuotta ja lämmönsiirtymisestä riippuen loppusijoitustilan maksimilämpötila yksittäisen kapselin läheisyydessä saavutetaan 10-15 vuoden kuluttua loppusijoituksesta. [8, s. 140-142] Loppusijoitustilan täyttämisen jälkeen kapselin pinnan lämpötila riippuu bentoniit-

tisaven saturoitumisasteesta. Saturoituneessa bentoniittisavessa kuparikapselin pintalämpötila on alhaisempi, 44-66°C, kun taas saturoitumattomassa savessa kuparikapselin lämpötila on 56-78°C. Loppusijoitusreikien viereisen peruskallion pintalämpötilan on arvioitu olevan 33-35°C. [8, s. 216]

Loppusijoitustilan sulkemisen jälkeen kuparikapselin pinnan lämpötila riippuu edelleen bentoniittisaven saturoitumisasteesta, vaihdellen 34-71°C välillä. Loppusijoitusreikää ympäröivän kallion lämpötila vaihtelee 28-52°C välillä. [8, s. 246]

Ensimmäisen jääkauden aikana loppusijoituskapselin pinnan lämpötila on ehtinyt tasaantua ja sen aikaiseksi lämpötilaksi on arvioitu 12-13°C. Kapselia ympäröivän kallion on arvioitu olevan 11-13°C. [8, s. 280] Tämän jälkeen lämpötila loppusijoitusvyvydellä vaihtelee ilmastollisten muutosten, kuten ikeroudan ja jääpeitteen mukaan. [8, s. 251]

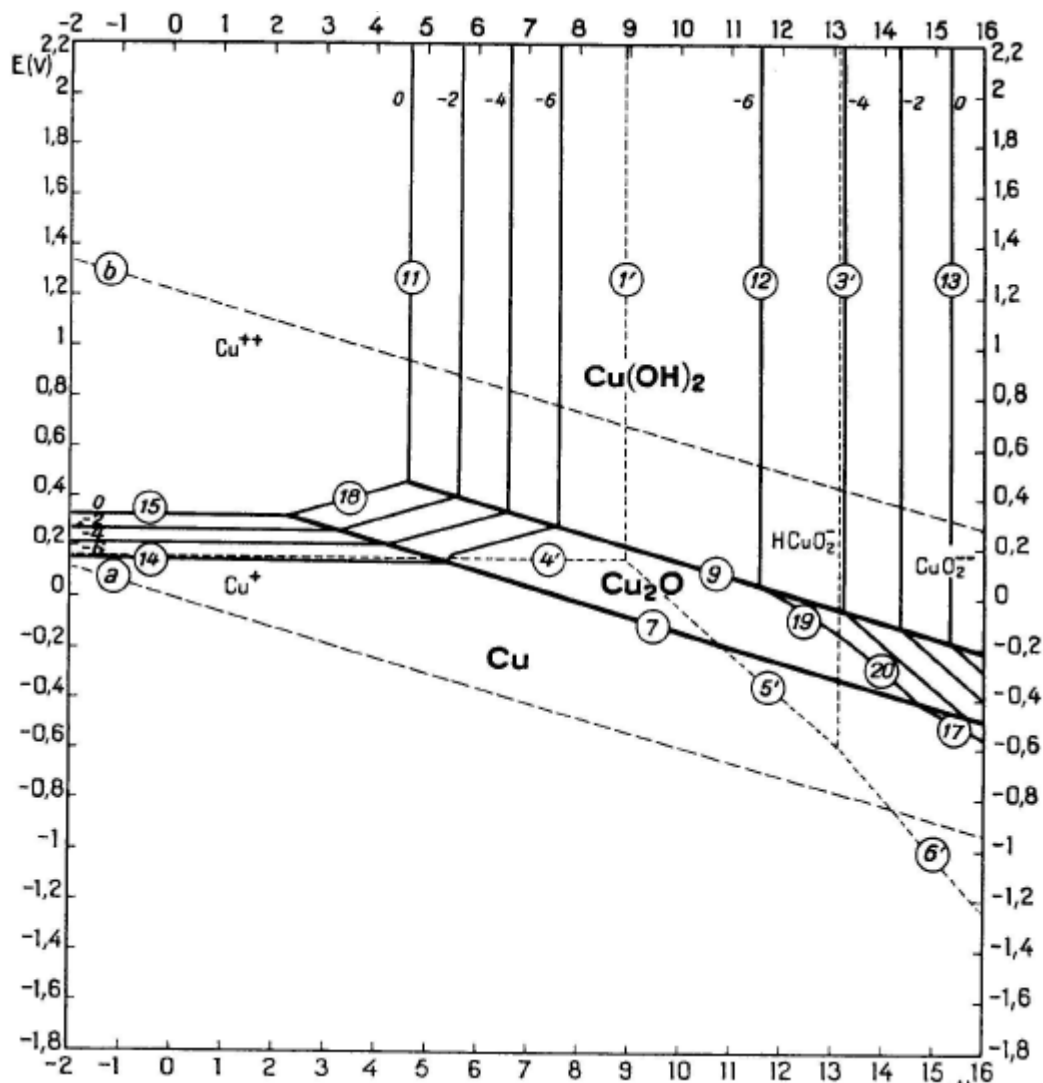
3.2 Kemiallisten olosuhteiden kehittyminen

Loppusijoitustilan kemialliset ominaisuudet vaikuttavat vapautumisesteiden toimintakykyyn. Vapautumisestees petyvät pidempään toimintakunnossa, kun kemialliset olosuhteet ovat sopivat. Kuparikapselin ympäristön kemiallisten olosuhteiden voidaan katsoa vaihtelevan loppusijoitusprosessin eri vaiheiden aikana. Heti valmistuksen jälkeen kapseli altistuu ilmastolliselle korroosiolle. Kapselin loppusijoituksen ja loppusijoituspaikan sulkemisen jälkeen kemialliset olosuhteet alkavat muuttua kohti pelkistävämpää ympäristöä. Virtaaviin pohjavesiin on liuenntu ainesosia, jotka mahdollisesti vaikuttavat pH-arvoon ja pelkistymispotentialiin. Lisäksi pohjaveden virtauksen mukana liikkuu loppusijoituskapselin korroosionkestolle haitallisia ioneja. Mikrobin toiminta voi muodostaa kuparin kestävyydelle haitallisia aineenvaihduntatuotteita.

3.2.1 Pelkistävät olosuhteet

Pelkistävillä olosuhteilla tarkoitetaan tilannetta, jossa kuparin hapettumisreaktiot (so. korroosio) ovat estettyjä tai erittäin epätodennäköisiä/hitaita. Kuparia hapettavia aineita ovat esim. ilmassa oleva happi sekä vedessä liuenneena oleva happi tai sulfidi (rikki). Korroosio-olosuhteiden voimakkuutta kuvataan sähkökemiassa hapetus/pelkistyspotentialilla. Mitä pelkistävämpi potentiali ympäristössä on, sitä vähäisempää on korroosio. Toinen korroosioon voimakkaasti vaikuttava tekijä on ympäristön pH-arvo. Näiden kahden muuttujan vaikutusta korroosioreaktioon voidaan havainnollistaa Pourbaix-diagrammin avulla. [14, s. 43-47, 59-61] Kuvassa 3.2 on esitetty kuparin Pourbaix-diagrammi 25°C:ssa vesiliuoksessa. Kuvan 3.2 diagrammin katkoviivat a ja b kuvaavat veden vetyä kehittävää pelkistysreaktiota ja happea kehittävää hapetusreaktiota. Luonnollisessa ympäristössä, kuten loppusijoitustilassa, reaktiot tapahtuvat näiden kahden viivan välisellä alueella. Äärimmäisen alhaisia ja korkeita pH-arvojaakaan ei esiinny luonnossa, joten on siis relevanttia jättää tarkastelun ulkopuolelle kuvan vasen sekä oikea reuna ja tarkastella vain kuvan 3.2 katkoviivojen a ja b välistä aluetta. Tarkastelemalla tätä aluetta nähdään, kuinka alhaisilla pH-arvoilla ja positiivisilla potentiaa-

leilla kupari liukenee Cu(II)- ja Cu(I)-ioneiksi. Negatiivisella potentiaalilla ja pH:n ollessa lähes neutraali kupari on termodynaamisesti stabiili eikä reaktiota tapahdu. Nostettaessa potentiaalia kupari reagoi ensin muodostaen Cu_2O :a ja pH:n edelleen noustessa $\text{Cu}(\text{OH})_2$:a. Emäksisissä olosuhteissa $\text{Cu}(\text{OH})_2$ liukenee HCuO_2^- tai CuO_2^{2-} -ioneina.



Kuva 3.1: Kuparin Pourbaix-diagrammi vesiliuoksessa. [15, Liite A s. 3]

Ilmaa ja siinä olevaa happea jää loppusijoitusreikien ja tunneleiden täytön jäljiltä loppusijoitustilaan. Loppusijoitustilan täyttävä savi sisältää huokosia, joihin jää pieniä ilmataskuja. [12, s. 220] Suurin osa suljetun loppusijoitustilan hapesta sijaitsee näissä ilmataskuissa. Lisäksi koko loppusijoituspaikan toiminnan ajan maan pinnalta saattaa suodattua loppusijoitustilaan happipitoista vettä. Vaarana on, että loppusijoitustilaan suodattunut tai ilmahuokosiin jäänyt happi kulkeutuu kuparikapselin pinnalle ja aiheuttaa korroosiovaurioita. Pohjaveteen liunneen hapen läsnäolo lisää myös pitkäikäisten radionuklidien liukenevuutta. [12, s. 220-222]

Loppusijoitustilan louhimisen ja toiminnan aikana happea on loppusijoitustilassa läsnä runsaasti. Tämä ajanjakso on kuitenkin suhteellisen lyhyt koko loppusijoitustilan

elinkaaren kannalta, korkeintaan 100 vuotta, [12, s. 224] jolloin hapen aiheuttama yleinen korroosio kuparikapselin pinnalla on lähes merkityksetöntä, korkeintaan kymmeniä mikrometrejä. [12, s. 225]. Sulkemisen jälkeen loppusijoitustilaan jäänyt happi kuluu mikrobiallisissa ja kemiallisissa prosesseissa. [12, s. 220-225; 17, s. 17] Suljettuun loppusijoitustilaan suodattuvan veden sisältämä happi kuluu maan pinnan läheisyydessä happea kuluttavien mikro-organismien toimesta. [16, s. 37] Täyteaineeseen jäänyt happi kuluu erilaisten mineraalien, kuten pyriitin, sideriitin ja rautaa sisältävien silikaattien, sekä orgaanisten ainesosien aikaansaamien hapetusreaktioiden tuloksena. Myös itse kuparin korroosiossa kuluu happea. Joidenkin laskelmien mukaan jopa 30-50% suljettuun loppusijoitustilaan jääneestä hapesta kuluu kuparin korroosioreaktiossa. [17, s. 25] Hapettomat olosuhteet saavutetaan nopeimmillaan yhden kuukauden kuluttua, jos pyriittiä on läsnä riittävästi. Rautaa sisältävät silikaatit reagoivat hapen kanssa hitaammin. Jos läsnä on pelkästään rautaa kuluttavia silikaatteja, kestää hapettomien olosuhteiden saavuttaminen 200 vuotta. [18, s. 33] Kun loppusijoitustilassa oleva happi on kulutettu loppuun ja pelkistävät olosuhteet on saavutettu, säilyvät saavutetut olosuhteet loppusijoitusyvytydellä ikiroudasta ja jääkaudesta huolimatta. [12, s. 343-344]

Heti loppusijoitustilan sulkemisen jälkeen pH arvot voivat olla lievästi happamia. Arvioitu pH-luku ensimmäisen sadan vuoden aikana loppusijoitustilassa vaihtelee välillä 6,8-8. Orgaanisen aineksen ja metaanin aerobinen hapettuminen tuottaa hiilidioksidia, jolla on taipumus laskea pH-arvoa. Loppusijoitustilassa oleva kalsiitti kuitenkin nostaa pH-arvon hyvin pian sulkemisen jälkeen lievästi emäksiseksi. Tämän lisäksi pidemmällä aikavälillä pH-arvoon vaikuttavat loppusijoitusyvytydellä tapahtuvat pohjaveden virtaus sekä suolaisuus. Noin 10000 vuotta loppusijoitustilan sulkemisen jälkeen odotettavissa oleva pH-arvo on välillä 6,9-7,8. Ikiroudan muodostuttua ja jääkauden alettua pH-arvo on oletettavasti neutraali tai hieman emäksinen. [8, s. 328-329; 17 s. 15-17] Merkittävimmät pH-arvon muutokset tapahtunevat vasta jääkauden päättyessä, kun sulamisvedet kulkeutuvat loppusijoitustilaan. Tällöin bentoniittisaven sisältämien karbonaatti mineraalien liukoisuus lisääntyy, minkä seurauksena pH-arvo nousee arviolta tasolle 8,3. [17, s. 25]

3.2.2 Potentiaaliset korroosiota aiheuttavat ionit

Pohjaveden virtaus häiriintyy loppusijoitustilan louhimisen ja täyttämisen seurauksena loppusijoitustunneleissa. Valmiin loppusijoitustilan ympäristössä oleva pohjavesi koostuu ylhäältä valuvasta meriveden kaltaisesta vedestä ja alapuolelta nousevasta suolavedestä, johon on liuennut kaasuja. Arviolta noin 100 vuoden kuluttua loppusijoitustilan sulkemisesta korkeat virtausnopeudet ovat tasaantuneet. [19, s. 17-19] Loppusijoituskapselin korroosionkeston kannalta tärkeimmät pohjavedestä tavattavat ionit ovat sulfidi ja kloridi. Ammonium- ja nitriitti-ionejakin tavataan tyypillisesti pohjavesistä, mutta niiden määrät jäävät niin pieniksi, etteivät ne vaikuta merkittävästi kapselin korroosioon. [17, s. 15-18]

Sulfidikonsentraatiot loppusijoitusyvytydellä ovat tyypillisesti matalia, alle 1mg/l, mutta yksittäisiä suurempia pitoisuuksia on mitattu, korkeimmillaan 12mg/l. [17,

s. 15-17] Sulfidi reagoi raudan kanssa, mutta silikaateista vapautuu loppusijoitustilaan rautaa hyvin hitaasti, joten suhteellisen suuretkin paikalliset sulfidikonsentraatiot tulevat mahdollisiksi. [17, s. 15-17] Sulfidia syntyy loppusijoitussyvyydellä sulfaatin pelkistysessä. Loppusijoitussyvyydellä sulfaatti voi pelkistyä kahdella tavalla, joko hapettamalla anaerobisesti metaania tai orgaanista ainetta. Molempiin reaktioihin liittyy mikrobien toiminta, jota käsitellään kappaleessa 3.2.3. [19, s. 17] Bentoniittihuokosten sisältämän veden sulfidimäärät pysyvät samalla tasolla pohjaveden kanssa, joka tunkeutuu loppusijoitustilaan. Bentoniittisavessa tapahtuu myös sulfidin saostumista, kun se reagoi saven sisältämien rautayhdisteiden kanssa. [17, s. 26]

Kloridin määrä bentoniitin huokosissa määräytyy suoraan pohjaveden kloridikonsentraation mukaan. Loppusijoitussyvyydellä tavattavat kloridikonsentraatiot vaihtelevat Olkiluodossa välillä 6-16g/l. Tämän hetkisen ennusteen mukaan 10000 vuoden kuluttua pohjaveden kloridipitoisuus olisi 0,3-3,5g/l. Tosin ennustuksessa käytettyä hydrogeologista mallia tullaan kehittämään tulevien tutkimustulosten perusteella, joten nykyiseen arvioon tulisi suhtautua varauksella. [17, s. 15-16] Kloridi-ionit vaikuttavat erityisesti kuparin pinnalle muodostuvaan ohueen kerrokseen.

3.2.3 Mikrobien toiminta

Mikrobien toiminta ei rajoitu vain maan pinnan yläpuolelle, vaan niitä tavataan yhtä lailla syvällä maan pinnan alla virtaavista pohjavesistä. Mikrobit vaikuttavat maanalaisiin olosuhteisiin olemalla osana biosfääriä. Kuparikapselin korroosion kannalta kaksi erilaista mikrobiperäistä reaktiota ovat tärkeitä: hapen biologinen pelkistäminen vedeksi ja sulfaatin mikrobiaalinen pelkistäminen sulfidiksi. Mikrobit kuluttavat happea hapettamalla orgaanista hiiltä, metaania ja vetyä. [17, s. 26-28] Sulfidia voi syntyä puolestaan hapetusreaktiossa orgaanisen aineen kanssa tai anaerobisessa hapetusreaktiossa metaanin kanssa.

Molemmat edellä mainitut reaktiot ovat monimutkaisia. Hapettaessaan orgaanista ainetta sulfidia tuottavat bakteerit tarvitsevat sulfaatin lisäksi vetyä, jota esiintyy riittävästi loppusijoitussyvyydellä. [17, s. 28] Mekanismi, jolla metaanin anaerobinen hapettaminen tapahtuu, on vielä epäselvä. Erään tutkimuksen mukaan tietty metaania hapettava bakteeri kykenee tuottamaan asetaattia metaanista ja hiilidioksidista. Tutkimus olettaa edelleen, että sama bakteeri kykenisi tuottamaan asetaattia ja vetyä pelkästään metaanin avulla. Sulfidia tuottavat bakteerit voisivat edelleen käyttää näitä reaktiotuotteita sulfidin tuottamiseen. [20, s. 480-483]

Mikrobien toiminnan oletetaan vähenevän ajan kuluessa. Loppusijoitustunnelien täyttämässä käytetyn materiaalin paisuessa täyttömateriaalissa olevan veden liikkuminen vaikeutuu ja sen tiheys sekä siihen kohdistuva paine kasvavat. Nämä seikat vaikeuttavat bakteerien aineenvaihduntaa ja siten vähentävät sulfidin muodostumista. [17, s. 29-33] Lisäksi kohonnut lämpötila heikentää mikrobien toimintakykyä. [17, s. 42]

3.2.4 Käytetyn ydinpolttoaineen säteily

Käytetyn ydinpolttoaineen säteily saattaa vaikuttaa kemiallisiin olosuhteisiin kapselin läheisyydessä. Ionisoivan säteilyn seurauksena voi syntyä hapettavia ja pelkistäviä molekyyliä tai radikaaleja. Hapettimia ja pelkistimiä syntyy yhtä suuri määrä, mutta niiden väliset erot reaktiivisuudessa saattavat vaikuttaa hapetus-pelkistysolosuhteisiin. Läsä olevan vesiliuoksen koostumus, kapselin materiaali ja seinämäpaksuus sekä säteilyn tyyppi ja määrä vaikuttavat siihen, kuinka reaktiivisia hapettimista ja pelkistimistä muodostuu. Erityisen tärkeä säteilytyyppi kapselin ulkopuolella on gammasäteily, jonka merkittävimänä lähteenä toimii Cesium-137. Cesium-137:n puoliintumisaika on noin 30 vuotta, joten viimeistään muutaman sadan vuoden jälkeen ovat säteilyn vaikutukset pudonneet olemattomalle tasolle. Tänä aikana kapselin pinnan oletetaan pysyvän kuivana, mikä rajoittaa vaarallisten radiolyysin tuloksena syntyvien ainesosien määrää. [17, s. 43]

3.3 Kapseliin kohdistuvat mekaaniset rasitukset

Kuparikapseliin odotetaan kohdistuvan kolmen tyyppisiä rasituksia: termomekaaninen kuormitus, isostaattinen kuormitus ja kapselin sisällä radioaktiivisen hajoamisen seurauksena syntyvän kaasun aiheuttama kuormitus. Viimeksi mainitusta tapauksesta aiheutuva kuormitus on 100000 vuoden jälkeen arviolta 1,3MPa, jota voidaan pitää lähes merkityksettömänä verrattuna kahteen muuhun kuormitustyyppiin. Kaksi ensin mainitua kuormitusta saattavat aiheuttaa kapseliin muodonmuutoksia. Pysyvää eli plastista muodonmuutosta alkaa tapahtua materiaalissa, kun materiaalin kohdistuva kuormitus ylittää sen myötölujuuden. Tällöin materiaaliin syntyneet venymät lisääntyvät nopeasti, mutta jännitykset eivät lisäänty merkittävästi. Kuormitusta nostettaessa edelleen materiaali saavuttaa lopullisen venymän ja mahdollisesti murtuu. [8, s. 142-144]

Termomekaaninen kuormitus aiheutuu loppusijoituskapselin kupari- ja valurautarakenteissa tapahtuvista lämpötilan muutoksista. Koska termomekaaninen kuormitus on lämpötilasta riippuvaa, sen vaikutukset ovat kadonneet lämpötilan tasaannuttua. [8, s. 252] Kuparilla on korkeampi lämpölaajenemiskerroin kuin valuraudalla, joten se laajenee enemmän kuin valurauta lämpötilan noustessa. Kuparikapselin ja valurautaisen sisuksen väliin jätetään valmistuksen yhteydessä yhden millimetrin rako, jonka ansiosta ulkokuoren ja sisuksen välistä termomekaanista kuormitusta saadaan pienennettyä. Laskelmien mukaan lämpötilan vaihteluista johtuva kuparin venymä on 0,054%. Myötörajan ollessa 0,2%, jännitykset pysyvät elastisella alueella. [8, s. 143]

Isostaattinen kuormitus johtuu bentoniitin paisumisen sekä pohjaveden paineen aiheuttamista voimista. Bentoniittiin absorboitunut vesi aiheuttaa bentoniitin turpoamisen ja samanaikaisesti veden paineen nousemista kapselin läheisyydessä. Laskelmien mukaan pohjavedestä aiheutuva paine kuparikapselille olisi välillä 4-7MPa ja bentoniitin turpoamisesta aiheutuva paine korkeintaan 7MPa. Tasaiseksi oletettu isostaattinen kuormitus olisi siis välillä 11-14MPa. Vertailun vuoksi voidaan todeta, että laskelmien

mukaan pienin tarvittava kuormitus kapselin vaurioittamiseksi olisi kapselityypistä riippuen 80-114MPa. Testattaessa kahta todellisen kokoista kuparikapselia valurautasisuksineen molemmissa testeissä tarvittiin 138MPa:n paine kapselien vaurioittamiseksi. [8, s. 87-88, 143] Bentoniitin turpoamisesta aiheutuva rasitus kapselille ei välttämättä ole tasaista. Bentoniitin epätasainen vettyminen ja siitä johtuva turpoaminen saattaa aiheuttaa tilapäisesti kapseliin kohdistuvia leikkausvoimia. Leikkausvoimat kuitenkin jäävät laskelmien mukaan selkeästi pienemmiksi kuin kuparin myötölujuus, joka on noin 45MPa lämpökäsitellylle kuparille. [8, s. 144] Isostaattinen kuormitus on suurimmillaan jääkausien aikana, jolloin paksu jääkerros aiheuttaa loppusijoitustilaan lisäkuormitusta. Kahden kilometrin paksuinen jääkerros merkitsisi laskelmien mukaan 18MPa:n lisäkuormitusta. [8, s. 288]

4 KUPARIN ALTTIUS KORROOSIOLLE

Kupari kestää tyypillisesti hyvin korroosiota niin maassa kuin makeassa tai suolaisessa vedessä. Kuparin hyvä korroosion kesto johtuu sen korkeasta jalousasteesta, minkä vuoksi se ei pyri reagoimaan kovin herkästi ympäristönsä kanssa. Ympäristöt, jotka sisältävät paljon hapettavia aineksia, aiheuttavat kuparissa korroosiota. Tällaisia aineksia ovat hapettavat hapot sekä happipitoiset vedet, joita tavataan myös käytetyn ydinpolttoaineen loppusijoitustilasta. Muita kuparin korroosioon vaikuttavia ympäristön ominaisuuksia ovat lämpötila ja kuormitus. Myös kuparin koostumus, rakenne ja tila vaikuttavat korroosion luonteeseen. Kuparimetallien yleisimmät korroosionmuodot ovat jännityskorroosio, pistesyöpyminen, yleinen korroosio, eroosikorroosio, valikoiva korroosio, galvaaninen korroosio, korroosioväsyminen sekä hiertymiskorroosio. [14, s. 488-509] Kolme ensin mainittua korroosion esiintymismuotoa ovat potentiaalisia korroosioaurioiden aiheuttajia myös käytetyn ydinpolttoaineen loppusijoitustilassa. Loppusijoitustilassa korroosiota voi aiheutua myös mikrobien toimesta. [15, s. 17]

Loppusijoitustilassa tapahtuva kuparin korroosio perustuu sähkökemialliseen korroosioreaktioon, johon liittyy sähkövarauksen siirtymistä rajapinnan läpi. Sähkökemiallinen korroosioreaktio tulee mahdolliseksi silloin, kun kaksi elektrodia on eri potentiaalissa elektrolyyttiin nähden ja näillä kahdella elektrodilla on elektrolyyttisen yhteyden (ionijohde) lisäksi metallinen, eli elektroninen yhteys. [14, s. 25-31] Metallin pinnalla lähellä toisiaan olevat alueet voivat toimia kuten kaksi eri elektrodia, jolloin toinen näistä alueista (anodi) voi hapettua/liueta kun taas toinen alue (katodi) säilyy muuttumattomana. Termodynaamisten tarkastelujen ja laskelmien avulla arvioidaan tietyn korroosioreaktion spontaania tapahtumista tietyissä olosuhteissa. Reaktiokinetiikan avulla määritetään puolestaan tapahtuvan korroosioreaktion nopeus. [14, s. 62] Korroosion kannalta pohjaveteen liuenneita tärkeitä ainesosia, kuten happea, pääsee kulkeutumaan kapselin pinnalle suhteellisen hitaasti, kun bentoniitti on täysin saturoitunut vedellä. Korroosiota aiheuttavien ainesosien hitaasta kulkeutumisesta huolimatta kuparikapselin pinnalle muodostuu oletettavasti kaksikerroksinen korroosiotuotteiden kerrostuma, josta sisempi kerros koostuu kupari(I)oksidista (Cu_2O) ja ulompi kerros joko malakiitista ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) tai atakamiitista ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$). [17, s. 61-62]

4.1 Yleinen korroosio

Yleisessä korroosiossa metallin pinnalle syntyvät paikalliset anodit ja katodit aiheuttavat pinnan syöymistä. Pinta syöpyy vakionopeudella tasaisesti kauttaaltaan, koska anodit ja katodit vaihtavat alituisesti sijaintiaan. Yleinen korroosio on tyypillistä suojaamattomilla metallipinnoilla. [14, s. 102] Yleistä korroosiota oletetaan tapahtuvan

loppusijoitustilassa heti sen sulkemisen jälkeen loukkuun jääneen hapen pelkistyessä. Yleisestä korroosiosta aiheutuva tasainen pinnan syöpyminen kuitenkin hidastuu reaktion kulutettua kaiken hapen loppuun. [17, s. 62] Tämän vaiheen on arvioitu kestävän 10-300 vuotta. Tärkeimmät yleiseen korroosioon vaikuttavat tekijät ovat kuparin pinnalle ja pinnalta poispäin tapahtuva aineiden kulkeutumisenopeus sekä pohjaveteen liuenneiden hapen, kloridin ja sulfidin määrät. [17, s. 96] Kuparin pinnalle muodostuva korrosiotuotekerros vaikuttaa olennaisesti kuparin korroosionkestoon. Edellä mainitut pohjaveteen liuenneet radikaalit vaikuttavat olennaisesti korrosiotuotekerroksen muodostumiseen ja sen ominaisuuksiin.

4.1.1 Hapen vaikutus

Happi vaikuttaa kuparin korroosioon usealla eri tavalla. Termodynamiikan kannalta tarkasteltuna hapen määrä vaikuttaa metallin korroosiopotentiaaliin. Korroosiopotentiaalin ja pH:n avulla voidaan päätellä korroosioreaktion seurauksena syntyvät liuenneet ja kiinteät yhdisteet. Jo hyvin pienet määrät happea aiheuttavat potentiaalin muuttumisen hapettavaksi. [17, s. 62] Reaktiokinetiikan kannalta kuparin korroosioon vaikuttavia tekijöitä ovat hapen pelkistysmekanismi kuparin pinnalla, hapen vaikutus korroosiopotentiaaliin (E_{korr}) ja korrosiovirrantiheyteen (I_{korr}), Cu(I):n homogeeninen hapettuminen Cu(II):ksi sekä tiivistyvän bentoniitin vaikutus. [17, s. 62]

Kuparin pinnan laatu vaikuttaa oleellisesti hapen pelkistymismekanismiin kuparin pinnalla. Happi pelkistyy kuparin pinnalla reaktion



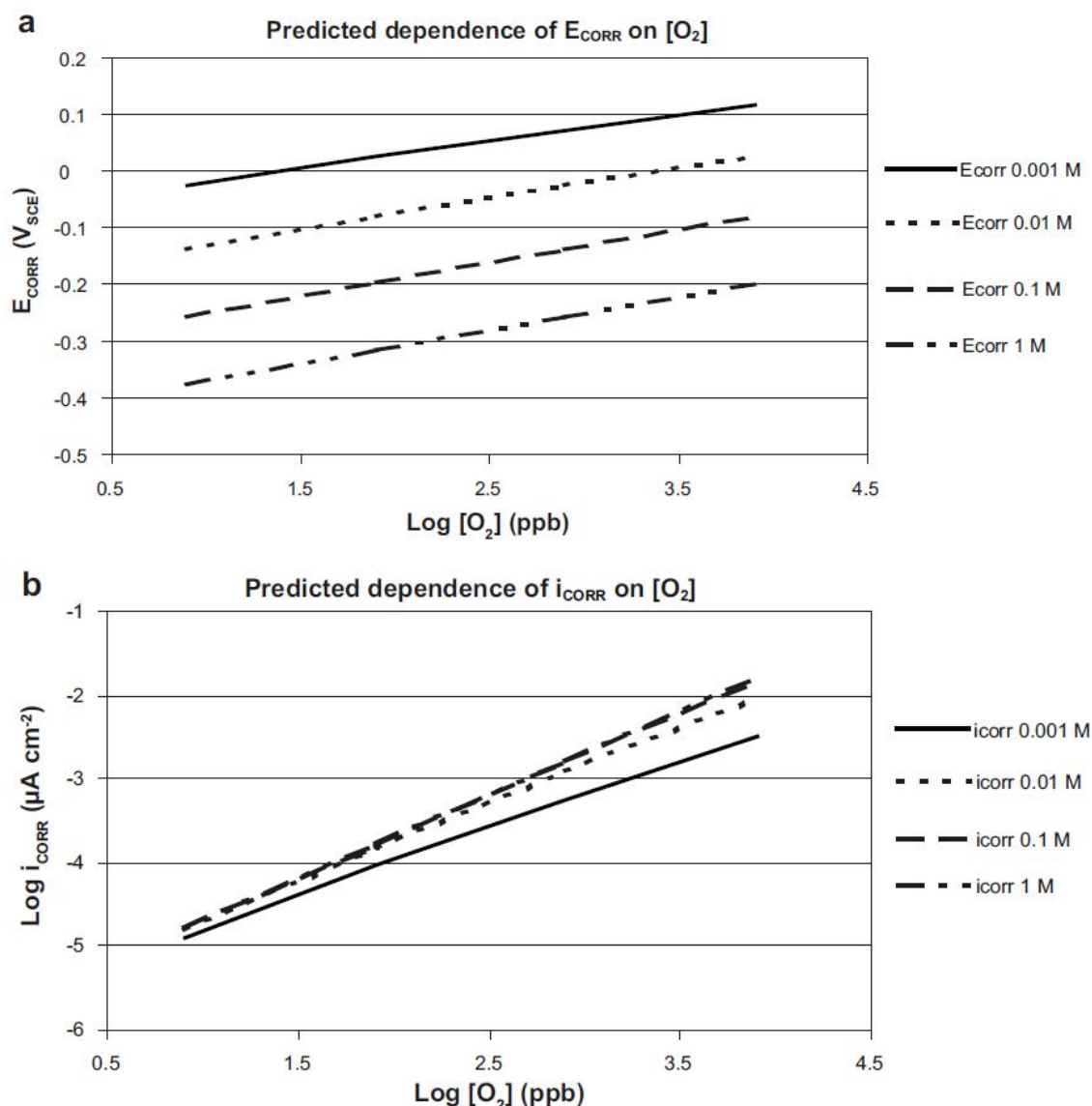
mukaisesti. Kuparin pinnalle muodostuu pohjaveden tyyppisissä liuoksissa ohut oksidikerros, jossa hapen pelkistyminen tapahtuu hitaammin kuin paljaan kuparin pinnalla. [17, s. 64] Kato et al. ovat tutkimuksissaan osoittaneet, että korroosioreaktion seurauksena kuparin pinnalle muodostuva oksidikerros koostuu kahdesta kerroksesta, joista ulompi kerros muodostuu sähköä eristävistä Cu(II)-suoloista. Jos tämä ulompi kerros on riittävän yhtenäinen, se rajoittaa merkittävästi oksidi/vesi-rajapinnassa tapahtuvaa hapen pelkistymistä. [21, s. 1896] Sähköä eristävän kerroksen muodostuessa vain paikallisesti eri kohtiin kuparin pintaa kuparin paikallinen korroosio tulee mahdolliseksi. Useimmiten ulompi kerros on kuitenkin huokoinen ja epäjatkuva, jolloin hapen pelkistyminen pääsee tapahtumaan sisemmällä Cu₂O-kerroksella. Tässä kerroksessa tapahtuva hapen pelkistyminen on kuitenkin huomattavasti hitaampaa kuin paljaan kuparin pinnalla. Hapen pelkistymistä kuparikapselin pinnalla tulee näin ollen todennäköisimmin säätelemään hapen kulkeutuminen pinnalle. [17, s. 64]

Paljaan kuparin pinta sisältää kahden tyyppisiä alueita, joilla happea pelkistyy eri nopeuksilla. Vähemmän katalyyttisen alueen uskotaan koostuvan Cu(0):sta, missä happi pelkistyy välivaiheiden kautta täysin hydroksidi-ioneiksi. Välivaiheiden aikana syntyvät hydroperoksidi-radikaalit ehtivät myös hapettua ennen desorptiota. Katalyytti-

semman alueen oletetaan koostuvan sekä Cu(0):sta että Cu(I):sta. Cu(I) alue stabiloituu adsorpoituneen hydroksidin tai yhden molekyylin paksuisen Cu₂O-kerroksen toimesta. Hapen pelkistys etenee Cu(0) ja Cu(I) alueiden välisellä elektronin vaihdolla ja adsorpoituneiden hapen yhdisteiden avulla. Tällä alueella tapahtuu hydroperoksidin desorptiota. Hapen pelkistymismäärät riippuvat eri katalyyttisten alueiden osuuksista kuparin pinnalla. Korkea rajapinnan pH ja positiiviset potentiaalit näyttävät suosivan katalyyttisempien alueiden muodostumista kuparin pinnalle. [22, s. 45-46, 53-54]

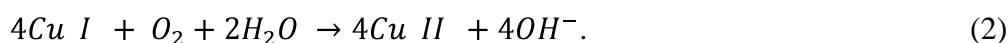
Korroosiopotentiaali kuvaa korroosiosysteemin saavuttamaa potentiaalia, jolloin anodinen ja katodinen reaktio ovat tasapainossa. Korroosiovirrantiheydellä tarkoitetaan anodin pinta-alayksikköä kohden laskettua korroosiovirtaa, joka ilmaisee korroosioreaktion nopeuden. [14, s. 41] Korroosioreaktiota voidaan tarkemmin karakterisoida korroosiopotentiaalin avulla. Korroosiopotentiaalin lisäksi mitattaessa muita ympäristön muuttujia kuten pH:ta, hapen tai kloridi-ionien konsentraatioita voidaan päätellä anodista ja katodista reaktiota rajoittavia tekijöitä. Verrattaessa korroosiopotentiaaliarvoja niihin vähimmäispotentiaaleihin, joissa paikallista tai jännityskorroosiota alkaa esiintyä, voidaan tehdä johtopäätöksiä edellä mainittujen korroosimuotojen esiintymisestä materiaalin pinnalla. [23, s. 833] Kuva 4.1 esittää hapen vaikutusta korroosiopotentiaaliin ja -virrantiheyteen.

Kuvasta 4.1 ilmenee, että korroosiopotentiaalin ja hapen määrän pienenemisen välillä vallitsee potenssiriippuvuus. Korroosiopotentiaali pienenee lineaarisesti hapen konsentraation pienentyessä kymmenkertaisesti. Korroosiovirrantiheys vähenee lineaarisesti hapen konsentraation vähentyessä. Kloridi-ionikonsentraation vähentyessä myös korroosiopotentiaali ja -virrantiheys pienenevät. [17, s.64-65]



Kuva 4.1: Hapen määrän vaikutus korroosiopotentiaaliin (kuvaaja a) ja –virrantiheyteen (kuvaaja b) eri kloridi-ionikonsentraatioilla. [17, s. 65]

Vaikka kupari liukenee kloridiliuokseen Cu(I)-ioneina, kuparin pinnalle saostuu Cu(II)-suoloja sen ollessa kontaktissa bentoniitin kanssa. [24, s.1991] Cu(II):sta syntyy Cu(I):n ja hapen välisessä homogeenisessä irreversiibelissä reaktiossa



Lopulliset eri kuparilajien määrät riippuvat pohjaveden koostumuksesta ja potentiaalista. Merkittävä osa reaktiossa syntyneestä Cu(II):sta adsorboituu kuparikapselia ympäröivään bentoniittisaveen, kun taas osa saostuu kuparikapselin pinnalle kasvattaen hapen kanssa reagoimatonta oksidikerrosta. [25, s. 130-131] Korroosion määrä ei ole pelkästään riippuvainen hapen konsentraatiosta, vaan Cu(II):n adsorpoituminen bentoniittiin

lisää kuparin liukenemistä. Bentoniittisavi myös hidastaa hapen diffuusiota kuparin pinnalle ja hidastaa siten myös hapen pelkistymistä. [17, s. 66]

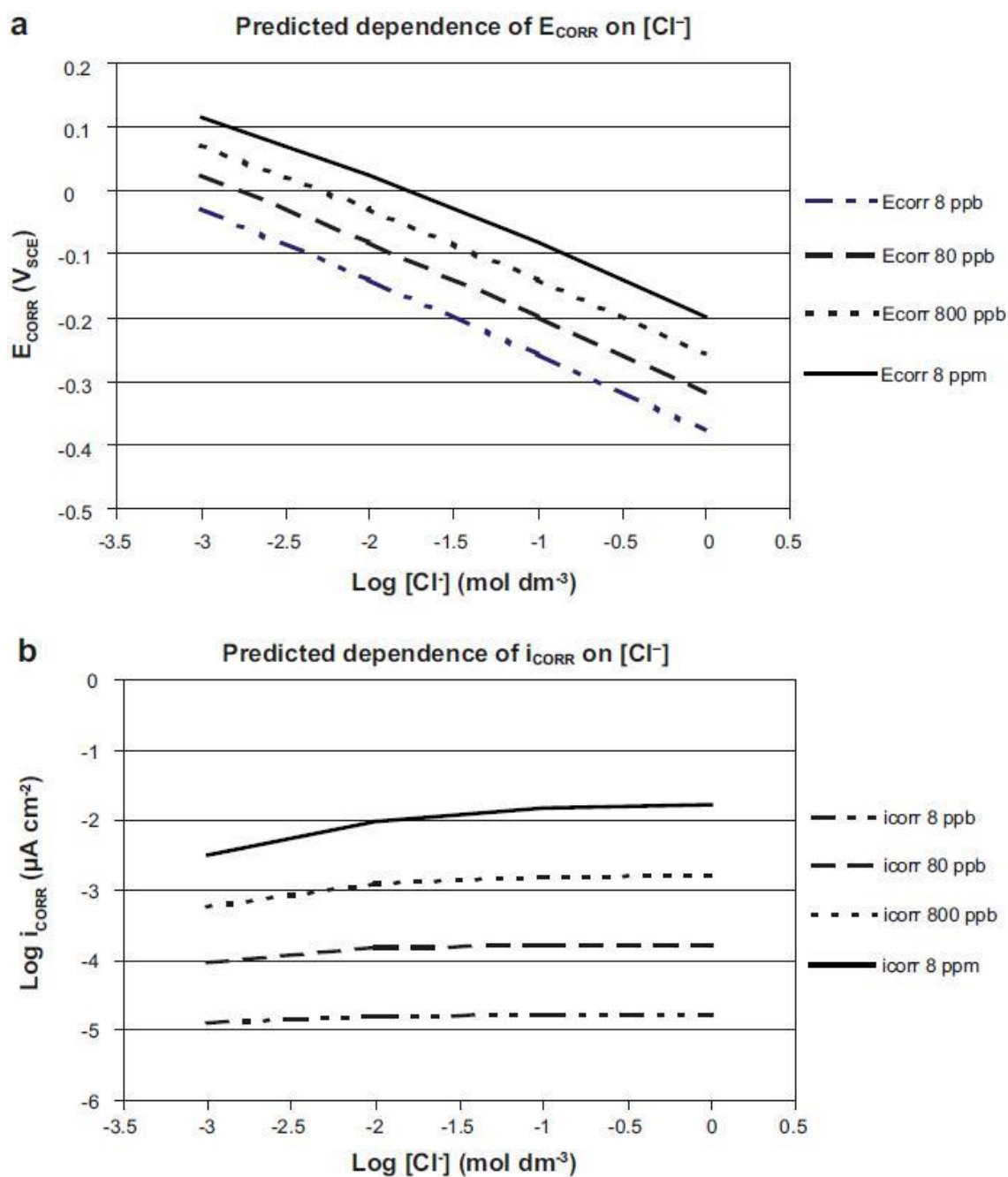
4.1.2 Kloorin vaikutus

Klooria tavataan tyypillisesti syvistä pohjavesistä kloridi-ioneina. Kloridipitoisessa ympäristössä kupari altistuu sähkökemialliselle korroosiolle, koska kloridi-ionilla on taipumus reagoida liuenneen Cu(I):n kanssa muodostaen kompleksisia anioneja, kuten negatiivisesti varautuneita kuparidikloridianioneita (CuCl_2^-). Käytetyn ydinpolttoaineen loppusijoituksessa on myös huomioitava pohjaveden suolapitoisuuden vaikutus kuparin korroosioon turvonneessa bentoniittisavessa. [17, s. 68]

Kuparin liukeneminen kloridiliuoksessa riippuu massansiirtoreaktiosta elektrodien ja elektrolyytin välillä sekä potentiaalista. Massansiirtoreaktiolla tarkoitetaan kuparin pinnalle muodostuvan CuCl_2^- -anionikerroksen diffuusiota liuokseen. Kuparin liukeneminen kiihtyy myös potentiaalın noustessa, mikä johtuu rajapinnan CuCl_2^- -anionikonsentraation kasvamisesta. Kasvanut CuCl_2^- -konsentraatio aiheuttaa liuenneen kuparin kulkeutumisen pois hapettavalta pinnalta. [17, s. 69]

Kuvassa 4.2 on esitetty kloridi-ionikonsentraation sekä korroosipotentiaalın ja -virrantiheyden välistä riippuvuutta. Kuvan 4.2 a-kohdasta nähdään, kuinka kloridi-ionikonsentraation riippuvuus korroosipotentiaalista muuttuu hapen konsentraation pienentyessä. Korroosiovirrantiheyden riippuvuus kloridi-ionikonsentraatiosta ei ole kovin merkittävää, mikä viittaisi siihen, että kokonaiskorroosiota rajoittava tekijä olisi hapen kulkeutuminen kuparin pinnalle. [17, s. 69]

Loppusijoituspaikan pohjavesiolosuhteissa kuparin pinnalle muodostuu aluksi ohut, vain muutaman atomikerroksen paksuinen kalvo, jonka päälle kasvaa edelleen korroosiolta suojaava eristävä kerros. Kloridi-ionit vaikuttavat merkittävästi kuparin pinnalle syntyvään ohueen kerrokseen. Muodostuva ohut pintakerros on merkittävä, koska se vaikuttaa edelleen sen päälle kasvavan passiivisen pintakerroksen ominaisuuksiin. Ohut pintakerros muodostuu joko Cu_2O :sta tai CuCl_2^- -ioneista. Cu_2O :n muodostumiseen vaikuttaa kloridi-ionien konsentraatio hydroksidi-ionien konsentraation ja pH:n ohella. Korkeammat kloridi-ionikonsentraatiot edesauttavat CuCl_2^- -ionipintakerroksen syntymistä kuparin pinnalle, kun taas korkeampi pH-arvo suosii CuO_2 :n muodostumista. Cu_2O :n pinnalle muodostuvat kuparikloridi-alueet saattavat toimia ydintymiskohtina pistekorroosiolle. [17, s. 68-69]



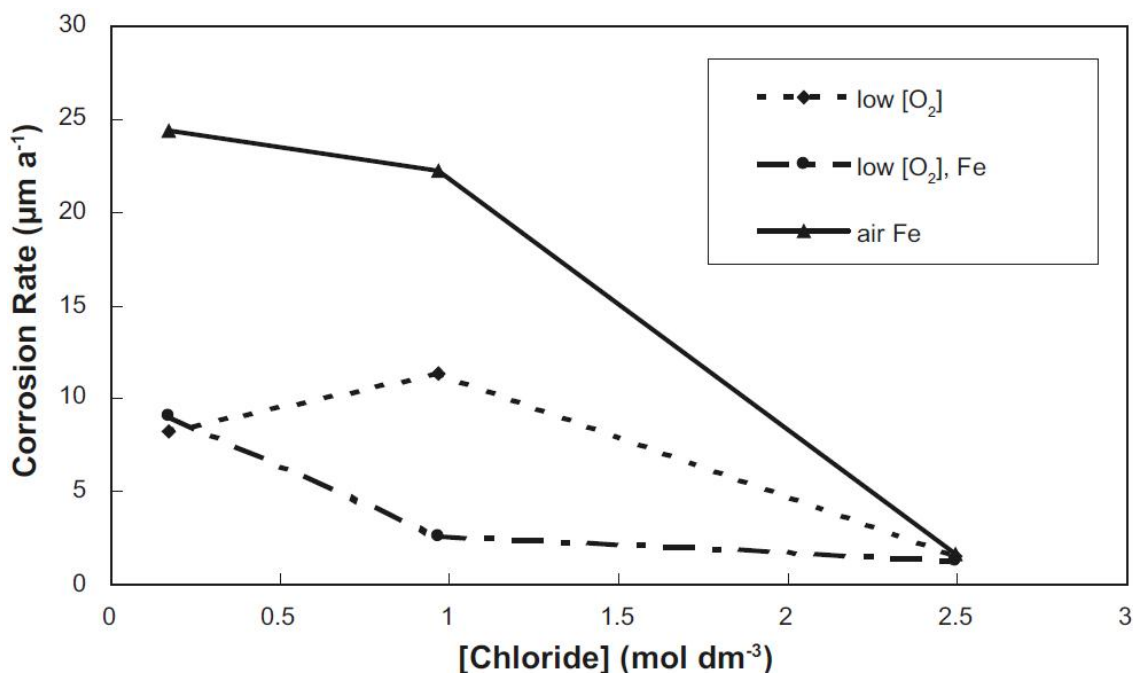
Kuva 4.2: Korroosipotentiaalin ja $-$ virrantiheyden riippuvuus kloridi-ionikonsentraatiosta eri hapen konsentraatioilla. [17, s. 70]

Kuparin pinnalle muodostuu hapen läsnä ollessa myös ulompi kerros korroosiotuotteista, joka passivoi pinnan. [21, s. 1893-1894] Ulomman kerroksen syntymiseksi on ehdotettu kahta erilaista mekanismia. Cu(I):n homogeenisen hapettumisen seurauksena liuokseen muodostuu Cu(II):sta, joka saostuu Cu_2O :n pinnalle. Atakamiittikerros pääsee muodostumaan, kun CuCl_2^- -ionit pääsevät läpi Cu_2O -kerroksen epäjatkuvuuskohdista. Vaihtoehtoisesti on myös esitetty, että atakamiittia pääsisi muodostumaan Cu_2O :n hapettumisen seurauksena. [26, s. 2075-2078] Tässä tapauksessa ulompi kerros kasvaisi sisemmän kerroksen kustannuksella. [17, s. 70]

Kloridi-ionit vaikuttavat myös saostuneiden kerrosten ominaisuuksiin ja stabiiliin suuksiin. Passiivinen ja hyvin suojaava Cu_2O -kerros muodostuu kuparin pinnalle, kun sen ympäristössä ei ole kloridi-ioneja ja/tai pH on korkea. Yksiarvoisen kloridi-ionin korvataessa kaksiarvoisen happi-ionin Cu_2O :n hilarakenteeseen tulee vääristymiä, jotka heikentävät pintakerroksen kykyä vastustaa kuparin liukenemista ympäristöön. Riippuen kloridi-ionikonsentraatiosta Cu_2O -kerros saattaa altistua paikalliselle pinnan hajoamiselle ja syöpymiselle. Riittävän suurilla kloridi-ionikonsentraatioilla pintakerros ei kykene suojaamaan metallia, vaan se liukenee aktiivisesti. [17, s. 70]

Turvonneessa bentoniitissa kuparin korroosiota rajoittaa hapen ja kloridin kulkeutuminen kuparin pinnalle. Kuvasta 4.3 nähdään kloridi-ionikonsentraation vaikutus korroosiomäärään turvonneessa bentoniittisavessa ja ilmassa. Kloridi-ionikonsentraation kasvaessa korroosiomäärät pienenevät. Tämä ilmiö viittaisi siihen, että reaktiota rajoittava tekijä olisi liuenneen kuparin kulkeutuminen pois pinnan läheisyydestä. [24, s. 1994] Faasien välillä tapahtuvan liukenemisen ollessa nopeaa suhteessa massansiirtoon ja reaktion ollessa reversiibeli liuenneen kuparin poistuminen rajapinnalta johtaa korkeampiin korroosiomääriin. Kuparin esiintyessä eri hapetusluvulla niiden poistuminen rajapinnalta tapahtuu myös eri tavoin. Cu(I) voi diffundoitua hitaasti turvonneen bentoniitin läpi tai saostua Cu_2O :ksi. Cu(II) voi puolestaan pelkistyä Cu(I) :ksi, adsorpoitua bentoniittiin, diffundoitua tai saostua. Bentoniitti voi adsorpoida suuria määriä Cu(II) :sta, jopa 12mg/g . [17, s. 74]

Kuparin korroosioreaktion eteneminen turvonneessa bentoniittisavessa riippuu pohjaveden suolaisuudesta ja happipitoisuudesta. Kupari liukenee suolaiseen ja happipitoiseen pohjaveteen reversiibelisti CuCl_2^- -anioneina. Jos tämä anioni on stabiili korkeissa kloridi-ionikonsentraatioissa ja/tai matalissa happikonsentraatioissa, se voi hitaasti diffundoitua pois kuparin pinnalta määräten korroosioreaktion etenemisnopeuden. Matalan suolapitoisuuden ja/tai paljon happea sisältävissä pohjavesissä Cu(I) hapettuu irreversiibelissä reaktiossa Cu(II) :ksi. Kuparia poistuu pohjavedestä saostumalla kuparin pinnalle ja adsorptioreaktiossa bentoniitin kanssa. Saostuminen ja adsorpoituminen lisäävät kuparin liukenemista hidastamalla Cu(II) :n pelkistymistä Cu(I) :ksi. Jos saostumista ja adsorpoitumista ei tapahtuisi, CuCl_2^- -anionikonsentraatio kasvaisi pinnan läheisyydessä ja hidastaisi korroosioreaktiota, koska kuparin liukeneminen Cu(I) :ksi on reversiibeli reaktio. Näin ollen reaktioita, joissa Cu(II) on osallisena, voidaan pitää käytännössä reversiibeleinä, koska Cu(I) :n hapettuminen Cu(II) :ksi hapen toimesta ja Cu(II) pelkistyminen Cu(I) :ksi kuparin pinnalle ovat irreversiibeilejä reaktioita. Molempien edellä mainittujen reaktioiden tulee osallistua kuparin pinnalla tapahtuviin reaktioihin, sillä jos näin ei olisi, Cu(II) :n reaktiot eivät olisi reversiibeileitä ja liuenneen Cu(II) :n poistumien pinnan läheisyydestä ei vaikuttaisi silloin korroosion määrään. [17, s. 75]



Kuva 4.3: Kloridi-ionikonsentraation ja kuparin korroosiomäärän välinen riippuvuus turvonneessa bentoniittisavessa. Rautaa on lisätty sen vuoksi, että hapen kulutus olisi nopeampaa. [17, s. 74]

Kloridi ei näyttäisi aiheuttavan merkittävää korroosiota kuparille hapettomassa ympäristössä. Bojinov ja Mäkelä ovat tutkineet kuparin korroosiota lähes hapettomissa (happea alle 5ppb) kloridia sisältävissä ympäristöissä. [27] Tutkimuksessa ei kuitenkaan pystytty osoittamaan, että korroosiota tapahtuu senkin jälkeen kun alun perin läsnä ollut vähäinen happimäärä oli kulutettu loppuun. [27, s. 16-18] Myös Betova et al. ovat tutkimuksissaan todenneet, että anaerobisissa olosuhteissa kuparin korroosio muuttuu niin vähäiseksi, ettei sitä kyetä nykyisen kaltaisella laitteistolla havaitsemaan. [28, s. 429]

4.1.3 Sulfidin vaikutus

Sulfidia on tyypillisesti läsnä loppusijoitussyvyydellä Fennoskandian pohjavesissä sekä kuparikapselia ympäröivässä bentoniittisavessa. Sulfidi saattaa aiheuttaa korroosiovaurioita kuparille pitkän altistusajan ja pelkistävien olosuhteiden takia. Sulfidin vaikutuksesta kuparin korroosioon on tehty paljon tutkimuksia, erityisesti kupari-nikkeliseosten korroosiokäyttäytymisestä saastuneessa merivedessä. Näiden tutkimustuloksia ei voida suoranaisesti hyödyntää loppusijoituskapselien ja sulfidin väliseen vuorovaikutukseen, sillä meriympäristössä olosuhteet vaihtelevat alituisesti hapettavien ja pelkistävien olosuhteiden välillä. Sulfidin vaikutus kuparin korroosioon loppusijoitustilassa vaihtelee läsnä olevien kloridi- ja happikonsentraatioiden mukaan. [17, s. 78]

4.1.3.1 Sulfidin reaktio kuparin kanssa

Hapettomissa olosuhteissa ja liuenneen sulfidin läsnä ollessa kupari on termodynaamisesti epävakaa ja kuparin pinnalle muodostuu ohut sulfidikerros, jonka kasvun mahdol-

listaa veden katodinen pelkistyminen. Kuparin pinnalle muodostunut ohut kerros koostuu suurimmaksi osaksi kalkoliitista (Cu_2S) ja digeniitistä ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$). Kalkoliittia syntyy sulfidin kanssa reaktion



mukaisesti. Reaktiota 3 ylläpitää veden pelkistyminen



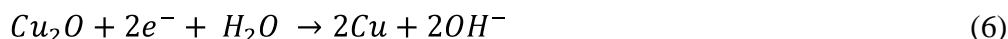
Puhtaan kuparin pinnalla sulfidikerroksen kasvu on nopeaa, jolloin reaktiota kontrolloiva tekijä on sulfidin diffuusio elektrodin pinnalle. Sulfidikonsentraation ollessa 10^{-3} mol/L ohuen sulfidikerroksen kasvu voi jatkua kahdella eri tavalla. Jo muodostunut sulfidikerros kasvaa Cu(I)-ionien diffundoituessa sen läpi (kulkeutuminen voi tapahtua myös pinnan vikojen kautta). Jos alkuperäinen sulfidikerros pysyy yhtenäisenä, sen kasvu rajoittuu ja sen saavuttama paksuus pysyy vakaana. Pintakerrokseen voi syntyä faasien välisiä jännitystiloja, jotka johtuvat sulfidi-anionin suuresta koosta. Syntyneet jännitystilat voivat aiheuttaa pintakerroksen murtumisen. Tämä johtaa pintakerroksen kasvamiseen ja paksuuntumiseen. Ehjän sulfidikerrostuman muodostuttua sulfidin muodostuminen kuparin pinnalle on reaktiota rajoittava tekijä anaerobisissa olosuhteissa. [29, s. 135-144]

4.1.3.2 Sulfidin vaikutus oksidikerrokseen

Loppusijoitustilassa vallitsevat sen sulkemisen jälkeen hapettavat olosuhteet ja kuparin pinnalle muodostuu oksidikerros. Koska kuparin sähkökemiallinen käyttäytyminen alkalisissa liuoksissa tunnetaan hyvin, sille tehtyjen useiden sähkökemiallisten analyysien ja pinnan karakterisointien vuoksi, voidaan koostumukseltaan tunnetun oksidikerroksen muodostumista jäljitellä altistamalla kupari 0,1 mol/l NaOH-liuokselle. [30, s. 432] Syntyvä oksidikerros on kolmikerroksinen hapetusreaktiotuotteiden kerrostuma. Alin kerros koostuu Cu_2O :sta, jonka päälle ydintyy ja kasvaa $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -kerros. Näiden kahden kerroksen väliin muodostuu ohut CuO -kerros. Altistuessaan sulfidille hapettumisen seurauksena syntynyt kolmikerros alkaa muuttua sulfidiksi. Muutos alkaa välittömästi pinnan joutuessa kosketuksiin sulfidin kanssa ja on aluksi erittäin nopea. Korroosiopotentiaalimittausten perusteella alun nopea reaktio olisi kemiallinen ja se tapahtuu oksidin ja liuoksen rajapinnalla. Mittaamalla polarisaation resistanssia sekä kapasitanssia oksidikerroksen eri kohdissa sen muuttuessa sulfidiksi saadaan selville, että sulfidi pääsee myös kosketuksiin paljaan kuparin kanssa. Sulfidi kulkeutuu oksidikerroksen sisältämien auenneiden huokosten läpi kuparin pinnalle. Cu_2S -kerroksen muodostuminen tapahtuu sekä kemiallisen reaktion



mukaan että galvaanisen parin kautta, jossa katodinen Cu_2O :n pelkistyminen tapahtuu reaktion



mukaisesti ja anodinen Cu_2S :n muodostuminen reaktion 5 mukaisesti. Oksidin muuttuminen sulfidiksi tapahtuu pääosin kemiallisen reaktion avulla. [30, s. 434-435] Sähkökemiallisten impedanssispektroskopikokeiden avulla on tutkittu oksidin muuttumista sulfidiksi. Oksidin muuttuminen sulfidiksi on kemiallinen reaktio, jonka aikaiset kerroksen ominaisuudet pysyvät ilmeisesti muuttumattomina, sillä kerroksen mitatut kapasitiiviset ominaisuudet kemiallisen reaktion aikana vastaavat paksun ja suojaavan kerroksen ominaisuuksia. [30, s. 435-436] Lisäksi impedanssimittauksissa saatujen resistanssien arvojen perusteella oksidikerroksen ominaisuudet vastaisivat kemiallisen reaktion seurauksena muodostuneen kerroksen ominaisuuksia. Muodostunut sulfidikerros estää paremmin kuparin korroosiota sulfidipitoisissa liuoksissa, sillä se vastustaa sulfidin (HS^-) diffundoitumista kerroksen lävitse. [30, s. 436]

Pinnan muodostumista tutkittaessa huomattiin, että sulfidialtistuksen alussa sulfidikerroksen pinta oli samankaltaisesti huokoinen kuin oksidikerroksella. Sulfidialtistuksen jatkuessa pinnalle alkaa muodostua dendriittimäisiä sulfidikiteitä. Korroosiopotentiaalin vakiinnuttua lopulliselle tasolle pinta peittää huokoinen sulfidikerros, mikä lisäksi jatkuva korrosio aiheuttaa sulfidikiteiden kasautumista. [30, s. 434-437]

Sulfidipitoisen ympäristön aiheuttama korrosio on suurimmillaan silloin, kun olosuhteet vaihtelevat aerobisten ja anaerobisten välillä. Ympäristön muutoksen johdosta suojaavan korroosiotuotekerroksen rakenne muuttuu, mikä johtaa sen hajoamiseen. Ympäristöolosuhteiden vaihdelta hapettavista pelkistäviksi ja päinvastoin pysyvää suojaavaa korroosiotuotekerrosta ei pääse syntymään. Lisäksi kuparin päälle muodostuvat sulfidikerrostumat reagoivat herkemmin hapen kanssa kuin Cu_2O -kerrostumat, koska sulfidikerrostumat sisältävät enemmän rakennevikoja. Happimolekyylit kykenevät diffundoitumaan tämän vuoksi sulfidikerroksen läpi, aiheuttaen lisääntyneitä korroosioita. Loppusijoitustilassa olosuhteet eivät kuitenkaan vaihtele aerobisten ja anaerobisten välillä, vaan olosuhteet pysyvät anaerobisina kun ne ovat kerran saavutettu. [17, s. 84]

4.1.3.3 Sulfidin ja kloridin yhteisvaikutus

Hapettomissa ja kloridipitoisissa olosuhteissa kuparin pinnalle muodostuva ohut kerros koostuu pelkästään Cu_2S :sta. Cu_2S -kerroksen muodostumista kuitenkin edeltää hidas paljaan kuparin, kuparin pinnalle adsorpoituneen sulfidin ja liuoksessa olevan sulfidin välinen reaktio, jossa lopullinen korroosiotuotekerros muodostuu. [31, s. 340] Alhaisen sulfidi- ja korkean kloridikonentraation seurauksena kuparidikloridin muodostuminen saattaa haitata sulfidikerroksen syntymistä. Lyhyen sulfidialtistuksen jälkeen pintakerros koostuu paikallisista hienojakoisista partikkeleista, jotka eivät muodosta yhtenäistä kerrosta. [31, s. 340-341] Korroosiotuotekerroksen kasvuvaiheen aikana kloridi-ionit voivat reagoida pinnalle adsorpoituneen sulfidin kanssa ja lisätä korroosiota. Altistus-

ajan kasvaessa pintakerros muuttuu kuitenkin yhtenäisemmäksi ja paksummaksi, jolloin kuparin korroosion kesto paranee. Sen koostumus muuttuu myös kiteisemmäksi, tosin kiteet eivät ole yhdenmukaisia, mikä aiheuttaa pintakerroksen paksuuden vaihtelua. Pintakerroksen kasvunopeus muuttuu parabolisesti, mikä viittaa siihen, että sulfidikerroksen kasvua rajoittaa Cu(I):n diffuusio kerroksen läpi. Cu(I):n diffuusiokertoimen $D_{Cu(I)}$ Cu₂S-kerroksessa mitattiin $3,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, joka on suuruusluokaltaan yhtäpitävä muiden julkaistujen tulosten kanssa. [31, s. 338-345]

EIS-mittauksista saatujen havaintojen perusteella on myös esitetty, että kloridi-ionikonsentraation kasvaessa sulfidikerroksen korroosiokestokyky pienenee, koska sulfidi altistuksen seurauksena syntynyt sisempi korroosiotuotekerros muuttuu huokoisemmaksi ja ulompi kerros vähemmän suojaavaksi. Mittauksissa havaittiin myös huokoisuutta sulfidikerroksen ja kuparin rajapinnalla, ja että huokokset avautuvat ajan kuluessa. Huokosten avoimuus johtune kuparidikloridin kulkeutumisesta pois paljaan metallin pinnalta. Lisäksi esteetöntä varauksen siirtoa oli havaittavissa, mikä viittaisi metallin pinnan olevan suojaamaton (so. pintakerros ei ole suojaava). SEM-kuvat vahvistivat sisemmän kerroksen todella olevan huokoinen ja ettei ulompikaan kerrostuma tarjoaisi riittävää korroosiosuojaa. [32, s. 116-117]

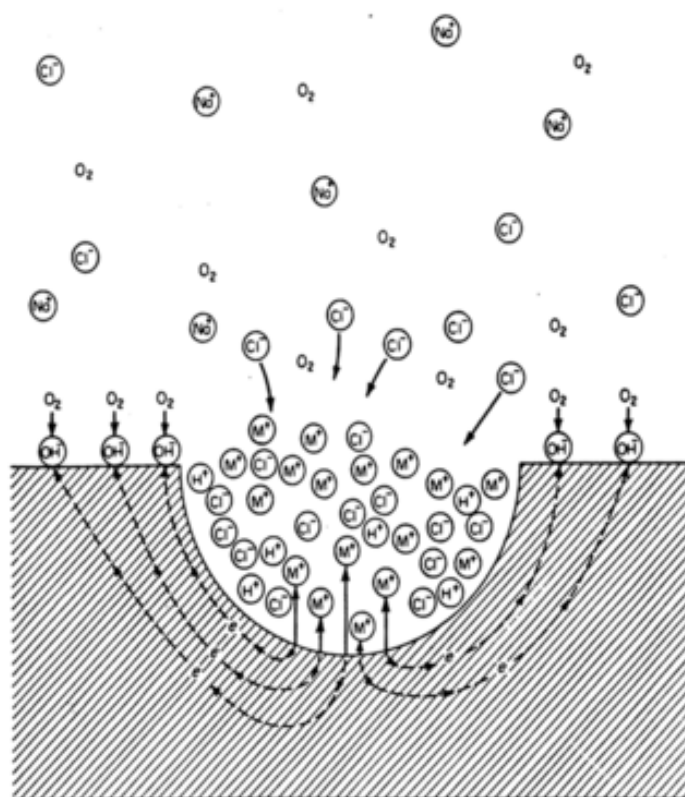
4.2 Paikallinen korrosio

Paikallinen korrosio tapahtuu nimensä mukaisesti paikallisesti, toisin kuin yleinen korrosio. Erityyppisiä paikallisen korroosion muotoja, joille kuparin tiedetään olevan altis, ovat pistesyöpyminen, rakokorroosio ja ”muurahaispesä”-korrosio (ants-nest corrosion). [17, s. 97] Rakokorroosiota tapahtuu ahtaissa raoissa, joihin liuos pääsee tunkeutumaan mutta ei pääse vaihtumaan samalla nopeudella kuin muualla metallin pinnalla. Raossa olevan liuoksen happipitoisuus pienenee, jolloin sitä ympäröivä alue toimii anodina. Raossa tapahtuu myös hydrolyysireaktioita, joiden seurauksena liuoksen happamuus lisääntyy. Metallit, joiden korroosionkesto perustuu passiivikerrokseen, ovat erityisen alttiita rakokorroosiolle. [14, s. 107-108] Muurahaispesä-korroosiossa kupari hapettuu oksideiksi sekä karboksyylihapon suoloiksi, minkä seurauksena muodostuneet syöpyvät ovat niin hienojakoisia, ettei niitä erota paljaalla silmällä. [33, s. 1-6] Kuparikapseli ei suoranaisesti altistu pistekorrosiolle, mutta yleisen korroosion yhteydessä ilmenee yleistä pinnan epätasaisuutta, joka viittaisi paikalliseen korroosioon. [17, s. 97-98]

4.2.1 Pistesyöpyminen

Kun syöpyminen tapahtuu metallin pinnalla pienillä paikallisilla alueilla ja syöpymisen seurauksena muodostuu kuoppamaisia syvänteitä, kutsutaan kyseistä tapahtumaa pistesyöpymiseksi. Pistesyöpymät eivät ole tyypillisesti kovin syviä ja niitä esiintyy usein metalleilla, joiden pintaa peittää passiivikalvo. Pistesyöpymät saavat alkunsa pinnan sisältämistä urista tai muista heterogeenisuuksista, pintakalvojen rakennevirheistä, pinnalla olevista elektrolyyttipisarista, liuoksen voimakkaasta törmäyksestä pintaan tai

liuoksen sisältämien aggressiivisten anionien toimesta. Kuvassa 4.4 on esitetty pistesyöpymisen mekanismi. Syöpymän alueelle syntyy positiivinen varaus, kun positiivisesti varautuneet metalli-ionit liukenevat. Jotta sähköinen neutraalisuus säilyisi, siirtyvät negatiivisesti varautuneet kloridi-ionit tälle alueelle. Kloridi-ionit reagoivat liuennon metallin kanssa muodostaen metallikloridin, MCl , joka reagoi edelleen veden kanssa muodostaen saostuvan metallihydroksidin. Tämän reaktion seurauksena muodostuu vetyioneja ja kloridi-ioneja lisääntyvissä määrin, mikä aiheuttaa reaktionopeuden kasvamisen. Syöpymän väkevöityneeseen elektrolyyttiin liukenee vain vähän happea, jolloin katodinen reaktio, tässä tapauksessa hapen pelkistyminen, tapahtuu syöpymän vierisellä alueella. Periaatteessa voitaisiinkin todeta, että pistesyöpymä suojaa katodisesti ympäristöään. [14, s. 103]



Kuva 4.4: Mekanismi, jolla metallit pistesyöpyvät kloridi-ionien toimesta. [14, s. 105]

Pistekorroosiota on tutkittu hyvin laajasti, jonka perusteella voidaan todeta, että vesiliuossympäristössä on olemassa kolmen tyyppistä pistekorroosiota: I- ja II-tyypin pistekorroosiota [14, s. 495; 17 s. 99] sekä mikrobien aikaansaamaa pistekorroosiota [17, s. 99]. I-tyypin pistekorroosiota esiintyy tyypillisesti kylmissä, kohtalaisen kovissa vesissä, joka eivät sisällä luontaisia inhibiittoreita mutta sisältävät bikarbonaattia, sulfaattia, kloridia ja liuennutta happea. Kuparin pinnalla tulee olla myös hiiliatomeista muodostuva ohut pintakerros, joka on tyypillisesti jäänyt valmistusprosessin seurauksena kuparin pinnalle. Pistesyöpymä saa alkunsa $CuCl$ - ”taskun” muodostumisesta suojaavaan Cu_2O pintaan. Kupari liukenee varaukseltaan yhden arvoisena, $Cu(I)$, $CuCl_2^-$ -ioneina muodos-

tuneen ”taskun” kohdalla. Liennut Cu(I) hapettuu Cu(II):ksi hapen myötävaikutuksesta ja saostuu muodostaen $\text{CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2$:sta ja CaCO_3 :sta muodostuvan kerroksen. Kerros muodostaa absorpoivan alueen, jossa liukeneminen jatkuu. Syntyvät syöpymät muistuttavat syvyysuunnassa muodoltaan pallon puoliskoja. II-tyypin pistekorrosiota esiintyy kuumissa juomakelpoisissa vesissä, joiden pH on alle 7,4 ja bikarbonaatti- ja sulfaattikonsentraatioiden välinen suhde on alle yksi. Syntyvät syöpymät ovat syvempiä ja kapeampia kuin I-tyypin pistesyöpymät. [17, s. 99]

Vaikka pistesyöpymä tutkimukset juomakelpoisissa vesissä eivät suoranaisesti liity kuparikapselien pistesyöpymiseen suolapitoisissa vesissä, voidaan pistesyöpymien syntymekanismin avulla arvioida paikallisen korroosion mahdollisuutta loppusijoitustilassa. Pistesyöpymän elinkaari voidaan jakaa kolmeen vaiheeseen: syntyminen, eteneminen ja pysähtyminen. I-tyypin syöpymät saavat alkunsa, kun CuCl :a muodostuu huo-koisen Cu_2O -kerroksen alla. Korkeampi kloridi-ionikonsentraatio syvissä pohjavesissä saattaa tehdä syöpymien syntymisestä todennäköisempää tai se voi aiheuttaa niin paljon syöpymiä Cu_2O -kerrokseen, että pinta syöpyy tasaisesti. [17, s. 99]

Hapettimen (kuten sulfidi tai happi) läsnäolo on välttämätöntä syöpymän kasvamiselle. I-tyypin syöpymisessä happi voi toimia suoraan hapettimena tai hapettaa Cu(I):ta Cu(II):ksi, jolloin Cu(II) toimii hapettimena. Hapen pelkistyminen hydroksidi-ioneiksi lisää emäksisyyttä pinnan läheisyydessä. Tämä auttaa ylläpitämään syöpymän päällä olevaa kerrosta, mutta samalla kerroksen alla syöpymän happamuus nousee ja näin ollen syöpymä pääsee kasvamaan. Happikonsentraation pieneneminen aiheuttaisi vähentynyttä kuparin liukenemistä ja syöpymän pH:n nousua ja estäisi siten syöpymän kasvamista. Loppusijoitustilassa saavutetaan jossain vaiheessa hapettomat olosuhteet, joten syöpymien kasvu tulee silloin pysähtymään. [17, s. 99] Pistesyöpymän kasvu pysähtyy myös, jos syöpymän pohjalla syntyvien liukenevien ionien kulku ulkopinnan suuntaan hidastuu riittävästi tai estyy kokonaan. Näin käy usein, kun reaktiotuotteet saostuvat syöpymän kohdalle ja muodostavat ikään kuin suojaavan kerroksen.

Pistesyöpymäpotentiaali on se potentiaali, missä pistesyöpymiä alkaa muodostua. Pistesyöpymäpotentiaali voidaan määrittää esimerkiksi polarisaatiokäyristä. [14, s. 103] Pistesyöpymien syntymistä on tutkittu suhteellisen vähän. Pistesyöpymän syntymisen ja kasvun edellytyksenä on hapettimen läsnäolo, kuten ilman happi tai Cu(II). [17, s. 109] Tutkimusten perusteella ja loppusijoitustilassa vaikuttavia muita tekijöitä pistesyöpymien syntymisen ja kasvuun olisivat lämpötila, pH, kloridi-, vetykarbonaatti- ja sulfidi-ionikonsentraatiot. Korkeissa lämpötiloissa pistesyöpymäpotentiaali on alhaisempi ja sen on havaittu laskevan lineaarisesti lämpötilan noustessa. [17, s. 101] Alkali- set olosuhteet aiheuttavat kuparin pinnan passivoitumista ja siten myös vähentävät pistesyöpymisen riskiä. Tosin jos veden suolapitoisuus kohoaa ennen pH:n kohoamista, saattaa kupari altistua pistekorrosiolle. Erityisesti kloridi-ionit vaikuttavat passivoituvan kerroksen syntymiseen kuparin pinnalla. Kloridi/vetykarbonaattiliuoksissa kasvavan kloridi-ionikonsentraation on myös huomattu nostavan pistesyöpymäpotentiaalia, kun puolestaan vetykarbonaattikonsentraation kasvu laskee sitä. [17, s. 100] Riittävän suuret sulfidikonsentraatiot pohjavedessä aiheuttavat kuparin liukenemistä, kun suoja-

va sulfidikerros on vaurioitunut, mutta tähän vaadittavat olosuhteet poikkeavat loppusijoitustilassa vallitsevista olosuhteista. [17, s. 100-102] Saatujen tietojen perusteella pistekorrosio ei olisi mahdollista loppusijoitustilassa, kun pelkistävät ja hapettomat olosuhteet olisi saavutettu. Pistesyöpymistä saattaisi esiintyä vain loppusijoituksen varhaisessa, ns. hapellisessa vaiheessa. [17, s. 102] Tämä hypoteesi saattaa kuitenkin perustua virheelliseen käsitykseen, koska kuparin kannalta myös sulfidi voi toimia hapettimena.

4.3 Jännityskorrosio

Kun metalliin muodostuu korroosion ja pinnassa vaikuttavan vetojännityksen seurauksena murtumia, kutsutaan kyseistä korroosionmuotoa jännityskorroosioksi. Jokaiselle jännityskorroosiolle alttiille materiaalille voidaan määrittää ominainen korroosioympäristö, joka aiheuttaa lopulta materiaalin jännityskorroosiomurtumisen. Materiaaliominaisuuksista jännityskorroosion keston vaikuttaa koostumus, materiaalin mikrorakenne, pinnanlaatu, dislokaatorakenne sekä faasien termodynaaminen stabiilius. Ympäristön ominaisuuksia, jotka tyypillisesti kiihdyttävät jännityskorroosiota ovat pH, voimakkaat hapettajat (kuten happi) sekä toisinaan lämpötilan nostaminen. Materiaaliin kohdistuva vetojännitystila voi johtua ulkoisesta kuormituksesta ja/tai sisäisistä jännityksistä. Sisäisten jännitysten suuruutta on vaikea ennustaa, mutta ne voivat olla tyypillisesti hyvin suuriakin (esim. hitsauksen aiheuttamat jäännösjännitykset), lähes yhtä suuria kuin metallin myötölujuus. [14, s. 118-119; 34, s. 2]

Jännityskorrosio voi olla mahdollista loppusijoitusprosessin aikana. Kuparikapselin pinnalle tulee mahdollisesti kohdistumaan vetojännityksiä loppusijoituksen eri vaiheiden aikana ja materiaalin voi jäädä valmistuksen seurauksena sisäisiä jännitystiloja. Lisäksi loppusijoitustilassa tulee mahdollisesti olemaan jännityskorroosiota edistäviä aineksia, kuten ammoniakkaa, nitriittiä, asetaattia ja sulfidia. [17, s. 111]

4.3.1 Jännityskorroosion syntymekanismit

Jännityskorrosio saa alkunsa murtuman ydintymisestä. Pinnan sisältämät naarmut tai valmistuksen seurauksena muokkauslujittuneet alueet toimivat yleensä murtuman ydintymiskohtina. Myös paikallinen korrosio, kuten pistesyöpymä, voi toimia murtumien ydintymiskohtana. Murtuman on saavutettava tietty koko, ennen kuin se voi alkaa kasvaa kiihtyvällä vauhdilla. [34, s. 3-4] Jännityskorroosiota esiintyy kuparilla todennäköisimmin silloin, kun sen pinnalle muodostuu ohut passiivikerros (kuten Cu_2O). [34, s. 22; 35, s. 14]

Jännityskorrosio voi kuparissa syntyä ja edetä neljällä eri tavalla riippuen ympäristön olosuhteista. Jännityskorroosiomurtuma voi edetä liukenemalla, kun metallin pinnassa oleva suojaava kerros vaurioituu. Tämä vaurioitunut kohta toimii murtuman kärkenä, jossa tapahtuu anodista liukenemista. Katodinen reaktio tapahtuu puolestaan murtuman seinämällä tai murtuman ulkopuolisilla pinnoilla. Tätä jännitysmurtumamekanismia kutsutaan FRAD-mekanismiksi (film-rupture/anodic dissolution), jota esiintyy ammoniakki- ja nitriitti-liuoksissa. [17, s. 114-115; 36, s. 13-15]

TR-mekanismissa (Tarnish-Rupture) murtuman eteneminen tapahtuu metallin pinnalle muodostuvan oksidin murtumisen avulla, toisin kuin FRAD- mekanismissa. Murtuneen oksidipinnan kohdalle muodostuu uusi oksidikerros, joka murtuu ja jonka seurauksena murtuma pääsee etenemään. Murtuman eteneminen on siten epäjatkovaa, minkä vuoksi murtuman kasvua rajoittava tekijä on oksidikerroksen kasvaminen. TR-mekanismia tapahtuu ammoniakkia, asetaattia ja nitriittiä sisältävissä ympäristöissä. [17, s. 115; 36, s. 15-17]

Kun murtuma ydintyy pintakerroksen nanohuokosissa ja työntyy kohti metallia, kutsutaan tällä tavoin syntynyttä murtumaa FIC-mekanismiin (Film-Induced Cleavage) aiheuttamaksi murtumaksi. Pintakerroksen muodostuminen, johon murtuma ydintyy, vaatii pinnan hapettumista. FIC-mekanismilla tapahtuva murtuman eteneminen on nopeaa tai sitä ei tapahdu lainkaan. Tämä johtuu metallien erilaisesta nanohuokoisuuden vakaudesta, johon vaikuttaa pinnan diffuusio. Kuparilla nanohuokoisuus on epävakaata, joten nanohuokoisuudesta johtuva murtuman eteneminen ei ole kovin todennäköistä. FIC-mekanismia tavataan ammoniakkia ja asetaattia sisältävissä ympäristöissä. FIC-, epäjatkovalla FRAD- ja TR-mekanismeilla murtuminen voi pysähtyä, jos murtuman kärjen deformaationopeus muuttuu mitättömän pieneksi. Tämä voi tapahtua esim. kuparikapselin deformoitua sisällä olevaa valurautakapselia vasten. [17, s. 115-116; 36, s. 18-19]

SM-mekanismiin (Surface-Mobility) mukaan murtuman eteneminen johtuu atomien siirtymisestä pois murtuman kärjestä pintadiffuusion välityksellä. Tämän mallin mukaan murtuman etenemisnopeus ei voisi olla koskaan nolla, koska pintadiffuusiota tapahtuu aina. Pinnan hapettumisen seurauksena syntyisi adsorpoituneita atomeita, jotka diffundoituvat helpommin kuin puhtaan metallin atomit, ja siten murtuman etenemisnopeus kasvaisi. Tämän mekanismin toimivuus on kuitenkin kyseenalaistettu. [17, s. 116; 36, s. 22-24]

4.3.2 Ympäristön vaikutus

Ympäristöolosuhteet, jotka aiheuttavat jännityskorroosiota loppusijoitustilassa koostuvat tyypillisesti läsnä olevista jännityskorroosiota aiheuttavista aineksista (kuten ammoniakki), hapetus-pelkistysolosuhteista, kloridi-ionien määrästä sekä lämpötilasta. Jännityskorroosiota ei tämän hetkisen yleisen käsityksen mukaan kuitenkaan voi esiintyä, kun loppusijoitustilassa saavutetaan anaerobiset olosuhteet. Tämä käsitys voi olla virheellinen, koska anaerobisissakin olosuhteissa sulfidi voi toimia kuparin hapettimena. Suurin todennäköisyys kuparikapselin jännityskorroosiolle on loppusijoituksen alkuvaiheessa, kun happea on vielä läsnä. Siten jännityskorroosion esiintymistodennäköisyys pienenee ajan kuluessa. [17, s. 114-116]

Jännityskorroosiota tutkitaan hidasvetokokeiden avulla. Tehdyt tutkimukset viittaavat siihen, että ammoniakille on olemassa tietty kynnyskonsentraatio, joka vaaditaan jännityskorroosion aikaansaamiseksi. Lisäksi tutkimuksissa huomattiin korkeiden kloridi-ionikonsentraatioiden estävän jännityskorroosiota. [37, s. 20-21] Loppusijoitustilassa vallitsevissa olosuhteissa (ammoniakkia 100mg/l, 100°C, 14MPa) ammoniakkin ei kui-

tenkaan havaittu aiheuttavan jännityskorroosiota. [38, s. 16-17] Suuria määriä nitriittiä sisältävissä liuoksissa jännityskorroosio on ilmeistä. Kloridin lisääminen nitriittiliuokseen aiheuttaa jännityskorroosion vähenemistä. [37, s. 20] Nitriittiä esiintyy kuitenkin liian pieninä konsentraatioina loppusijoitusyvytydellä, jotta se voisi aiheuttaa jännityskorroosiota. [35, s. 7] Kupari on altis jännityskorroosiolle asetaattia sisältävissä liuoksissa. [35, s. 12] Loppusijoitustilassa vallitsevissa olosuhteissa (asetaatia 100mg/l, 100°C, 14MPa) asetaatin ei kuitenkaan ole havaittu aiheuttavan jännityskorroosiota. [39, s. 22-23] Sekä ammoniakkia että asetaattia sisältäneet kokeet on kuitenkin tehty hapettomissa olosuhteissa, joten niiden perusteella ei voida sulkea pois ko. ionien aiheuttamaa jännityskorroosioriskiä loppusijoitustilan alkuvaiheen hapellisen vaiheen aikana.

Pohjaveden sisältämät kloridi-ionit edistävät tyypillisesti yleistä korroosiota paikallisen korroosion kustannuksella. Kloridi-ionikonsentraation kasvaessa kuparikapselia ympäröivässä bentoniitissa jännityskorroosion esiintymisen todennäköisyys pienenee. Kloridi-ionit estävät jännityskorroosiota ammoniakkia, nitriittiä ja asetaattia sisältävissä ympäristöissä, koska ne vaikeuttavat jännityskorroosion syntymekanismille välttämättömän Cu_2O -kerroksen muodostumista. [17, s. 122-123]

Lämpötilan nousu vähentää kuparin jännityskorroosioalttiutta. Tämän arvellaan johtuvan useasta tekijästä. Lämpötilan nousun tiedetään lisäävään yleistä korroosiota. Lisäksi lämpötilan nousu vaikuttaa jännityskorroosioreaktion minimipotentiaaliin muuttamalla sitä positiivisemmaksi. [17, s. 124]

4.3.3 Materiaaliominaisuuksien vaikutus

OFP-kuparin materiaaliominaisuuksista jännityskorroosioon vaikuttaa sen sisältämä fosforimäärä sekä raekoko. On esitetty, että OFP-kuparin sitkeys on alimmillaan fosforiseostuksen ollessa välillä 50-80ppm. Raekoko vaikuttaa murtuman ydintymiseen ja etenemiseen. Pieni raekoko edesauttaa murtuman ydintymistä, kun taas suurella raekolla murtuma etenee helpommin. [17, s. 124-126]

4.3.4 Jännityksien vaikutus

Kuparikapselin jännitystilat loppusijoituksen aikana aiheutuvat bentoniitin turpoamisesta, hydrostaattisesta kuormituksesta sekä materiaalin jäännösjännityksistä. [36, s. 11] Jäännösjännitykset ovat jääneet materiaaliin sen valmistuksen seurauksena. Kuparikapseliin kohdistuu suurimmaksi osaksi puristusjännityksiä, mutta vetojännityksiä esiintyy paikallisesti, esim. kapselin pohjassa. [36, s. 11] Jotta jännityskorroosio olisi mahdollista, täytyy jännityksen ylittää tietty ”kynnysarvo”. Ammoniakkia sisältävässä ympäristössä tämä arvo on 40MPa ja nitriittiympäristössä 120MPa. [35, s. 14-15]

Bentoniitin turpoaminen ja hydrostaattinen kuormitus aiheuttavat myötämistä murtuman kärjessä. Myötämisellä voi olla hyödyllisiä tai haitallisia vaikutuksia. Myötymä murtuman kärjessä murtaa suojaavan oksidikerroksen tai estää sen muodostumi-

sen. Se voi myös aiheuttaa murtumien ydintymistä, jotka etenevät pintakerroksen alla olevaan metalliin. [17, s. 126-128]

Myötäminen murtuman kärjessä voi tapahtua virumalla. Viruminen voi aiheuttaa suojaavan kerroksen murtumisen ja ylläpitää murtuman kasvua, mutta se voi myös pyöristää murtumaa pienentämällä jännityksiä murtuman kärjessä. Virumisen aikaan saama jännityksen pieneneminen on todennäköisempää korkeammassa lämpötilassa. Yksityiskohtaisempaa analyysia aiheesta ei ole tehty, mutta viitteitä virumisen hidastavasta vaikutuksesta jännityskorroosioon on olemassa. [17, s. 128]

4.4 Mikrobeista aiheutuva korroosio

Mikrobien aineenvaihdunnan seurauksena loppusijoitustilaan muodostuu kuparin korroosionkeston kannalta haitallisia aineita (kuten edellä mainittuja sulfidia, asetaattia ja ammoniakkaa), mutta sitä ei katsota varsinaisesti mikrobien aiheuttamaksi korroosioksi. Mikrobiperäinen korroosio aiheutuu metallin pintaan tarttuvista mikrobeista ja niiden muodostamasta biofilmistä. Erityisesti rosoiset pinnat ja kohdat, joissa ei ole virtausta toimivat hyvinä tarttumis- ja kasvualustana mikrobeille. Mikrobiperäinen korroosio voi tapahtua erilaisissa ympäristöissä. Perusedellytyksenä on pieni määrä vettä, lämpötila korkeintaan noin 75°C sekä pH välillä 4,8-9. Tosin optimilämpötila mikrobien kasvuille olisi välillä 20-40°C. [14, s. 432]

Mikrobiperäinen korroosio voi aiheutua mikrobien erittämien happamien ja pelkistävien aineenvaihduntatuotteiden synnyttämästä kemiallisesta korroosiosta tai biofilmin alla tapahtuvasta paikallisesta korroosiosta. Biofilmin alla metalli on hapettomassa tilassa ja paikallinen pH-arvo voi laskea 1-3 pH-lukua ympäristön pH-arvoa alemmaksi. Samalla biofilmin hapetus-pelkistyspotentiaali voi olla 200-400mV alempi kuin ympäristössä. Tästä johtuen metallin pinnalle syntyy anodi ja katodi ja metallipinta biofilmin alla muuttuu positiivisesti varautuneeksi ja anodinen korroosio alkaa. [14, s. 432]

Mikrobeista aiheutuva korroosio pienenee veden aktiivisuuden pienentyessä alle tietyn raja-arvon (0,96) tai bentoniitin turpoamisesta aiheutuvan paineen noustessa arvoon 2MPa. Kuparikapselia tiiviisti ympäröivä bentoniitti hidastaa merkittävästi tai pysäyttää kokonaan mikrobien toiminnan kapselin läheisyydessä. Veden aktiivisuuden raja-arvo voidaan saavuttaa käyttämällä riittävän tiheää bentoniittia tai nostamalla huokosveden suolaisuutta. Lisäksi mikrobien toimintaa vaikeuttaa bentoniitin sementtiä sisältävän huokosveden korkea pH (yli 10). [15, s. 17, 30-31]

5 KUPARIN KORROOSION SEURANTAMENETELMÄT IN SITU

In situ korroosioseurantamenetelmillä voidaan seurata sähkökemiallisen korroosion etenemistä todellisissa olosuhteissa tai laboratorioon luoduissa simuloiduissa olosuhteissa. Kuparille soveltuvia menetelmiä ovat sähkövastukseen (electrical resistance, ER), impedanssiin (impedance spectroscopy, IS) ja sähkökemialliseen ääneen (electrochemical noise, EN) perustuvat menetelmät. Sähkövastusmenetelmä on suhteellisen yksinkertainen ja toimiva menetelmä. Impedanssimenetelmällä saadaan tietoa materiaalin ja elektrolyytin rajapinnalla tapahtuvista reaktioista. EN-mittaukset ovat myös suhteellisen yksinkertaisia, mutta mittauksissa käsitellyn datan analysointiin saattaa liittyä hankaluuksia.

5.1 Sähkövastus

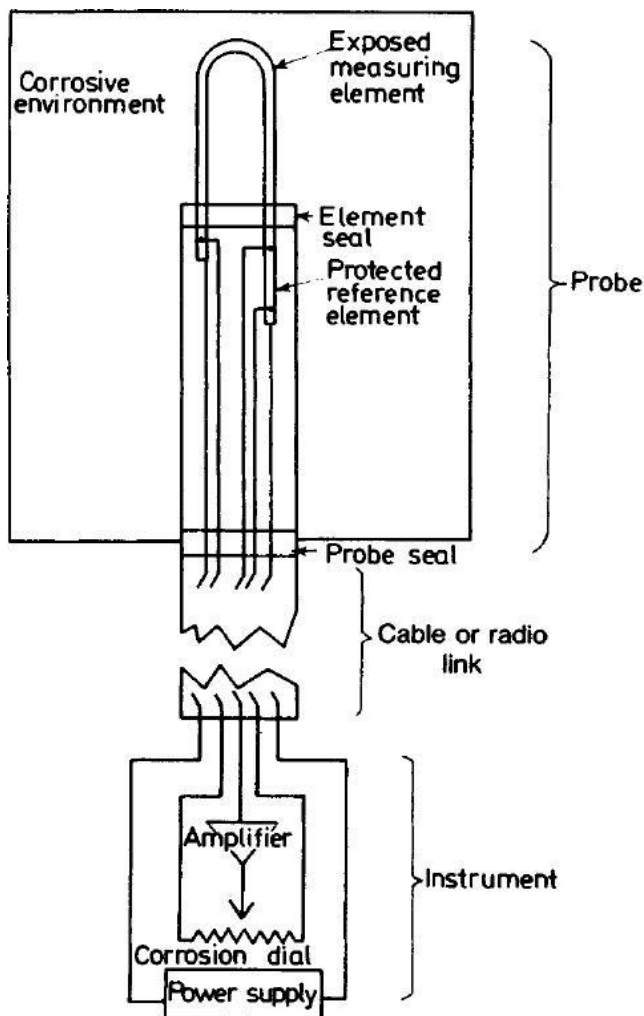
ER-menetelmä on vanhin korroosion seuraamisessa käytetty menetelmä, jota käytetään nykyäänkin laajalti korroosion seurannassa. [40, s. 161] Se soveltuu vain yleisen korroosion mittaamiseen. [41, s. 203] ER-menetelmä perustuu kuvan 5.1 mukaisen anturin sähköisen resistanssin kasvamiseen, kun sen poikkileikkauksen pinta-ala pienenee korroosion vaikutuksesta. Anturiin on saatavissa erilaisia mittaelementtejä, jotka on esitetty kuvassa 5.2. Anturin läpi syötetään tasavirta I ja mitataan syntynyt jännite U , jonka jälkeen voidaan laskea anturin resistanssi R . Mittaelementtien sähköinen resistanssi R on käänteisesti riippuvainen mittaelementin poikkipinta-alasta,

$$R = \rho \frac{L}{A}, \quad (7)$$

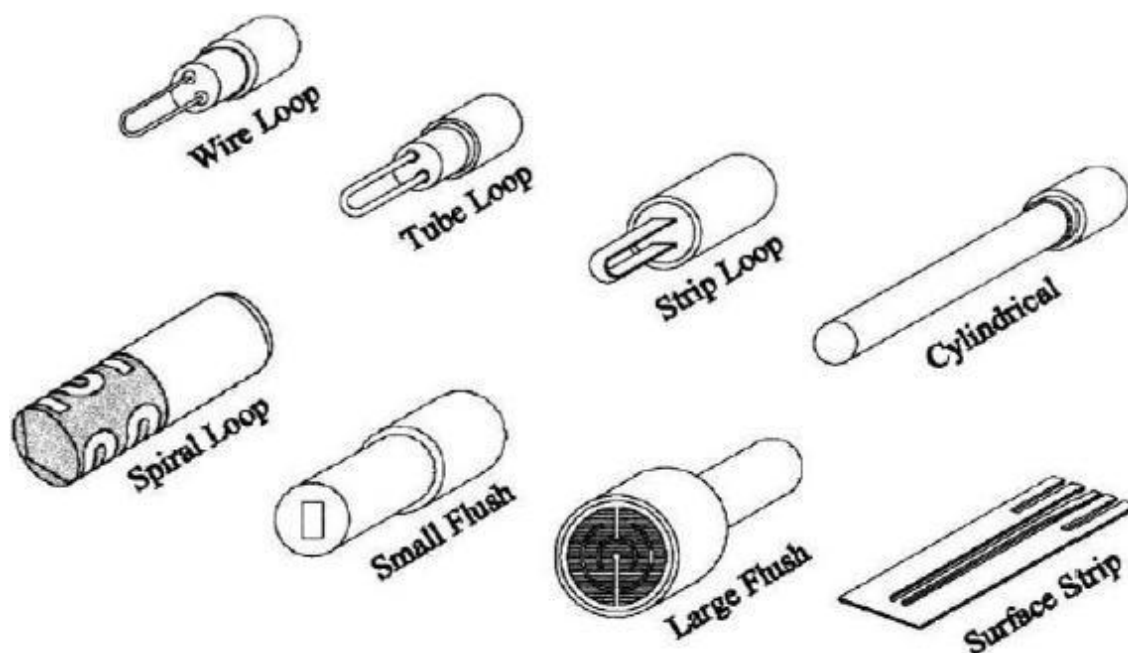
missä L on anturin pituus, A poikkileikkauksen pinta-ala ja ρ ominaisresistanssi. Näin ollen resistanssin muutoksesta voidaan laskea poikkipinnan muutos eli korroosionopeus. Anturin valinta suoritetaan kolmen eri ominaisuuden perusteella, jotka ovat herkkyys, käyttöikä ja vasteaika. Anturin herkkyyttä voidaan parantaa ohentamalla mittaelementin langan poikkileikkausta, mutta samalla sen käyttöikä lyhenee. Vasteajalla tarkoitetaan pienintä ajanjaksoa, joka tarvitaan mitattavan muutoksen aikaansaamiseksi. Vasteaika vaikuttaa siten nopeuteen, jolla saadaan hyödyllisiä mittaustuloksia. [41, s. 201; 42, s. 229-232]

Kun mittauksia on tehty riittävä määrä, niistä saadut tulokset esitetään altistusajan funktiona. Saadun käyrän kulmakertoimen perusteella voidaan määrittää korroosionopeus. Koska resistanssi riippuu voimakkaasti lämpötilasta, tulee ER mittausten

ohessa suorittaa lämpötilan mittaus tai käyttää suoraa lämpötila kompensointia. Lämpötilaa kompensoidaan liittämällä mittaalektrodin yhteyteen referenssielektrodi, johon vaikuttaa sama lämpötila kuin mittaalektrodiin, mutta joka ei altistu hapettavalle ympäristölle. Anturi voi myös antaa virheellisiä tuloksia, esim. jos sen pinnalle muodostuu sähköä johtavia korroosiotuotteita tai anturi syöpyy paikallisesti. [40, s. 161-163; 41, s. 200; 42, s. 229-232; 43]



Kuva 5.1: ER-anturin rakennekuva. [40, s. 161]



Kuva 5.2: Eri tyyppisiä ER-mittaelementtejä. [41, s. 201]

Anturi mittaa korroosionopeutta tietyn ajanjakson keskiarvona. Ajanjaksot voidaan määrittellä muuttamalla mittaustajuuutta, jolloin ajanjaksot, joilla on eri korroosionopeus, voidaan havaita. Tavallisesti anturin ilmoittama data esitetään ajan funktiona, jolloin muodostuvan käyrän kulmakertoimesta voidaan laskea korroosionopeus tietyssä ajan hetkenä. Metallilangan syöpyminen nostaa kulmakertoimen arvoa, sillä laitteisto ei kykene erottamaan paikallista ja yleistä korroosiota toisistaan. Voimalaitosprosesseissa pistesyöpymistä voidaan epäillä, jos kulmakertoimen arvo nousee ja tarkkailtavassa prosessissa ei ole tapahtunut muutoksia, jotka aiheuttaisivat yleistä korroosiota. Lisäksi anturin kunto voidaan tarkastaa, jos epäillä pistesyöpymistä. [40, s. 161-163]

5.2 Impedanssispektroskopia

Impedanssispektroskopia on suhteellisen uusi ja tehokas menetelmä materiaalien sähköisten ominaisuuksien ja rajapintojen karakterisointiin. Sitä voidaan käyttää kiinteiden aineiden ja nesteiden polarisaatio- tai liikkuvien varausten dynamiikan tutkimiseen rajapinnalla tai bulkkimateriaalissa. Impedanssispektroskopia soveltuu siten myös korroosion tutkimiseen korroosioreaktion sähkökemiallisen luonteen vuoksi. Korroosiotutkimuksessa impedanssispektroskopian avulla voidaan määrittää korroosion nopeutta sekä mekanismeja. [44, s. 2, 343]

Impedanssispektroskopia voidaan jakaa kahteen alueeseen: sähkökemialliseen impedanssispektroskopiaan (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) ja muihin menetelmiin, kuten akustiseen impedanssispektroskopiaan. EIS pitää sisällään ionijoh-teisten materiaalien mittauksia ja analyysia. Tällaisia materiaaleja ovat esimerkiksi kiinteät ja nestemäiset elektrolyytit (ml. vesi), sulat suolat, ionijohteiset lasit ja polymeerit. Korroosiotutkimuksen lisäksi EIS-menetelmää käytetään mm. polttokennojen ja uudel-

leen ladattavien akkujen tutkimuksessa. Impedanssispektroskopian muut menetelmät liittyvät dielektristen materiaalien eri sovelluksiin. [45, s. 290]

5.2.1 Impedanssin mittaaminen

Impedanssispektroskopiamittaukset ovat periaatteessa yksinkertaisia, mutta käytännön tasolla niihin liittyy monimutkaisuuksia. Osa käytännön hankaluuksista johtuu siitä, että eri materiaaleilla, elektrodeilla ja lämpötiloilla IS vasteen resistiiviset ja kapasitiiviset komponentit ovat suurusluokiltaan hyvin laajasti jakautuneet. Mittaukset vaativat vertailua komponenttien standardiarvoihin ja ovat siten vain yhtä tarkkoja kuin standardit. Toiseksi IS taajuus alue voi koostua yli 12:sta suurusluokasta 10 μHz ja 10 MHz välillä. [45, s. 292]

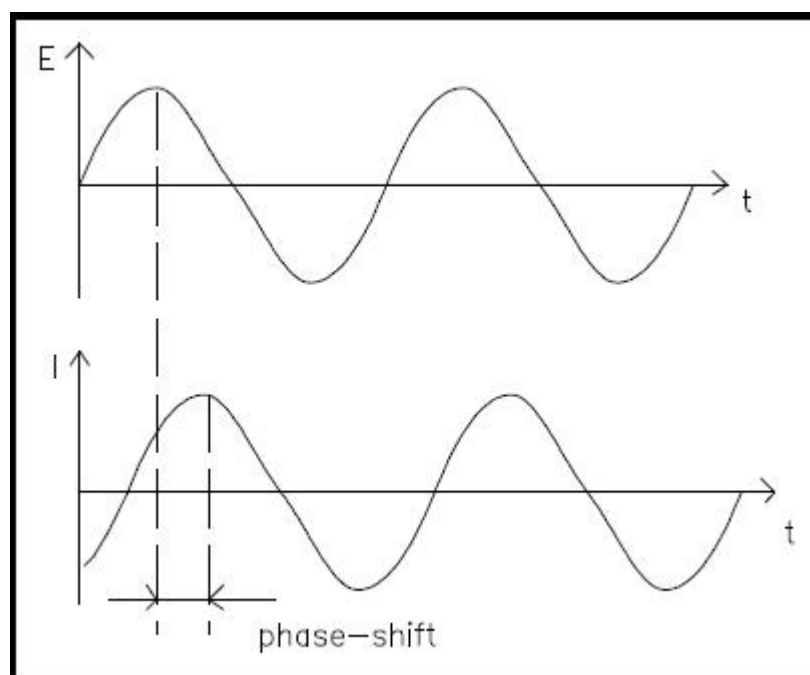
Impedanssispektroskopiassa käytetään sähköistä ärsykettä, kuten tiettyä jännitettä tai virtaa, elektrodeihin ja tarkkaillaan ärsykkeen aikaan saamaa vastetta, eli aikaansaataa virtaa tai jännitystä. [44, s. 3] Kun sähkökemiallista kennoa stimuloidaan sähköisesti, siinä tapahtuu useita perustavanlaatuisia mikroskooppisia prosesseja, mitkä yhdessä johtavat lopulliseen sähköiseen vasteeseen. Näitä prosesseja ovat esimerkiksi ionien tai elektronien siirtyminen tutkittavassa materiaalissa tai sen pinnassa olevassa pintafilmissä ja elektronien siirtyminen elektrodi-elektrolyytti rajapinnoilla (hapetus- tai pelkistysreaktiot). Sähkövirta riippuu elektrodien ja elektrolyytin resistansseista sekä reakti nopeudesta elektrodi-elektrolyytti välipinnalla. [44, s. 3]

Impedanssispektroskopiassa käytetään kolmea erilaista ärsykettä. Hetkellisessä mittauksessa (transient measurement) sovelletaan askelfunktiota (step function) jännitteelle ja tuloksena saadaan ajasta riippuva virta. Tämä ajasta riippuva tulos muunnetaan Fourierin tai Laplacen menetelmien avulla taajuusalueelle, jolloin saadaan taajuusriippuvainen impedanssi. [44, s. 3] Toisessa menetelmässä rajapinnalle johdetaan satunnais-ta signaalia (valkoista kohinaa) ja mitataan sen seurauksena syntyvä virta. Tässäkin menetelmässä käytetään Fourier muunnosta impedanssin laskemiseksi. [44, s. 3] Yleisin tapa impedanssimittauksissa on kuitenkin altistaa rajapinta tietyn taajuuden omaavalle sinimuotoiselle jännitteelle (tai virralle) ja mitata aikaansaadusta virrasta (tai jännitteestä) vaihesiirto ja amplitudi. Mittaus suoritetaan samalla taajuudella, jolloin vasteen analysoimisessa käytetään joko analogista virtapiiriä tai nopeaa Fourierin muunnosta (fast Fourier transformation, FFT). Mittalaitteistoja, jotka mittaavat impedanssia taajuuden funktiona automaattisesti 1mHz ja 1MHz välisellä alueella, on yleisesti saatavilla. Lisäksi näitä kolmea ärsykettä voidaan yhdistellä erilaisten ärsykkeiden aikaansaamiseksi. Vaihtovirtapolarografiassa (ac polarygraphy) on yhdistetty ensimmäisenä ja kolmantena kuvailtuja ärsykkeiden muodostamistapoja yhtä aikaisesti soveltamalla lineaarisesti vaihtelevaa yksipolaarista hetkellistä signaalia ja paljon pienempää yksitaajuista sinimuotoista signaalia. [44, s. 4]

5.2.2 EIS

Ideaalitilanteessa resistanssi saadaan Ohmin laista jännitteen ja virran funktiona. Ohmin laki toimii kuitenkin vain virtapiirissä, joka sisältää yhden elementin eli ideaalisen vastuksen. Ideaalivastukselle on tyypillistä, että Ohmin laki on voimassa kaikilla virran ja jännitteen arvoilla, resistanssin arvo ei riipu taajuudesta ja vaihtovirran sekä jännityksen signaalit ovat samassa vaiheessa. Todellisessa tilanteessa virtapiirin elementit käyttäytyvät monimutkaisemmin. Tämän vuoksi resistanssin sijasta käytetään impedanssia, kun kuvataan jännityksen ja virran välistä suhdetta. Impedanssilla mitataan virtapiirin kykyä vastustaa virran kulkua (kuten resistanssi), mutta sitä eivät rajoita samat tekijät kuin resistanssia ideaalitapauksessa. [46, s. 1]

Sähkökemiallisen impedanssin mittausta suoritetaan poikkeuttamalla sähkökemiallisen kennon potentiaalia (tai virtaa) ja mittaamalla kennon läpi kulkeva virta (tai potentiaali). Käyttämällä sinimuotoista potentiaaliherätettä (tai aaltoa) saadaan vasteena vaihtovirtamuotoinen signaali. Tätä signaalia analysoidaan Fourierin menetelmien avulla. Sähkökemiallista impedanssia mitataan normaalisti pienellä herätesignaaliilla. Tämä tehdään siten, että kennon vaste on pseudolineaarinen. Linearisissa tai pseudolinearisissa systeemeissä virran vaste sinimuotoiseen potentiaaliin on sinimuotoinen ja saman taajuinen mutta eri vaiheessa, kuten kuvassa 5.3 on esitetty. [46, s. 1]



Kuva 5.3: Sinimuotoinen virran vaste lineaarisessa systeemissä. Vaihesiirto on esitetty signaalin huippujen välisenä erotuksena. [46, s. 2]

Ajan funktiona ilmaistu viritetty herätesignaali saa muodon

$$E_t = E_0 \sin(\omega t), \quad (8)$$

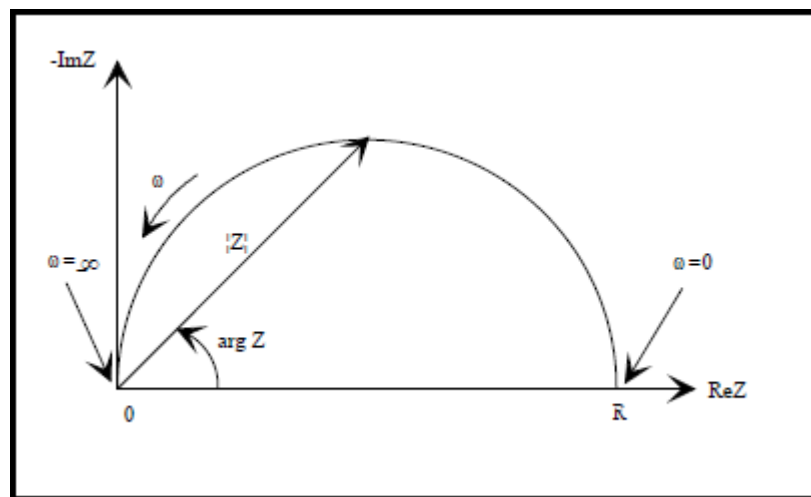
missä E_t on potentiaali ajan t funktiona, E_0 on potentiaalin amplitudi ja ω on kulmataajuus. Linearisissa systeemissä vastesignaali I_t käy läpi vaihesiirtymän (φ) ja omaa eri amplitudin I_0 :

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \varphi). \quad (9)$$

Käyttämällä Ohmin lakia ja muuttamalla potentiaali sekä virran vaste kompleksiseen muotoon saadaan impedanssiksi [46, s. 2]

$$Z \omega = \frac{E}{I} = Z_0 \exp j\varphi = Z_0(\cos \varphi + j \sin \varphi). \quad (10)$$

Esittämällä kompleksiset potentiaalin ja virran arvot kaksiulotteisen koordinaatiston x- ja y-akseleilla saadaan aikaiseksi kuvan 5.4 mukainen ns. Nyquistin kuvaaja. Nyquistin kuvaajassa y-akseli on negatiivinen ja jokainen käyrän piste edustaa impedanssia tietyllä taajuudella. Kuvassa on osoitettu, kuinka sen oikeassa reunassa taajuus on matala ja nousee siirryttäessä vasemmalle päin. Impedanssi voidaan esittää vektorina, jonka pituus ilmaisee impedanssin itseisarvon. Vektorin ja x-akselin välistä kulmaa kutsutaan puolestaan vaihekulmaksi. Nyquistin kuvaajan huono puoli on, että tarkastellessa sen eri pisteitä niitä vastaavaa taajuutta ei voida määrittellä (ellei sitä ole kuvaan erikseen lisätty). [46, s. 2]



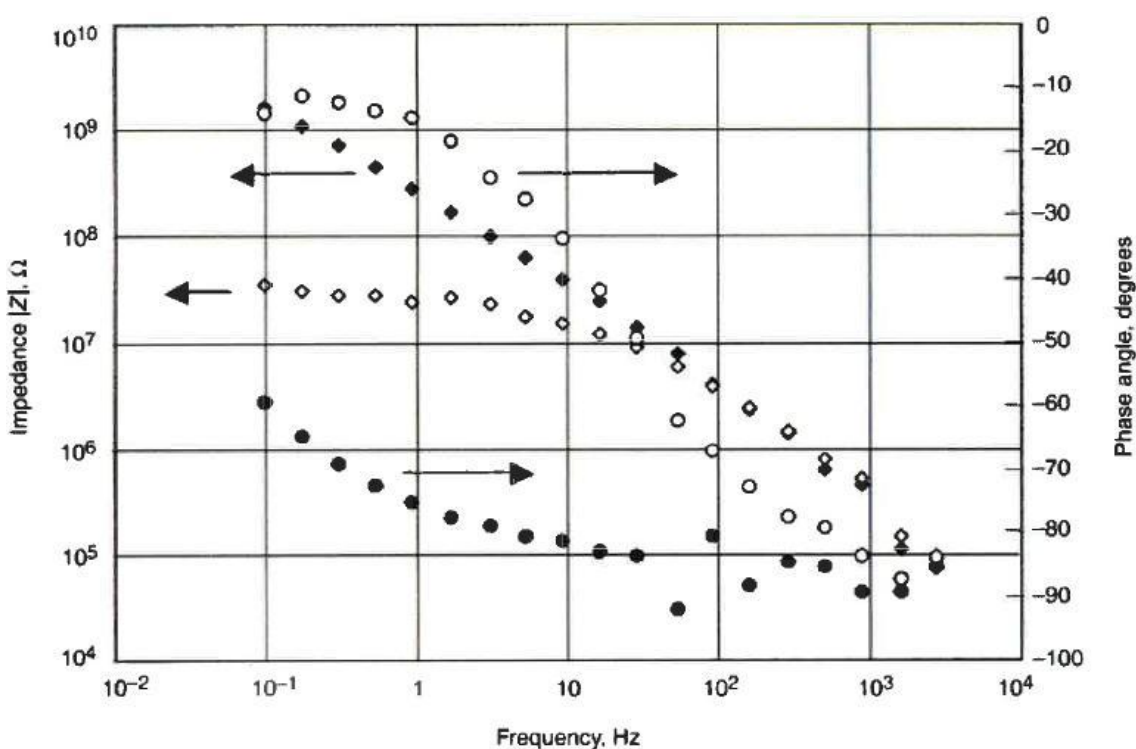
Kuva 5.4: Nyquistin kuvaaja ja impedanssivektori. [46 s. 3]

Toinen tapa esittää impedanssi on kuvan 5.5 mukaisesti ns. Boden kuvaajan avulla. Boden kuvaajassa x-akselina on logaritminen taajuus ja y-akselina sekä impedanssi että vaihesiirto. Boden kuvaajan etuna on, että siitä saadaan tietoa myös taajuudesta. [46, s. 3] Kuvan 5.5 Boden kuvaajassa ympyrämäiset pisteet esittävät vaihesiirtoa ja neliömäiset pisteet impedanssia. Mustat pisteet kuvaavat tiivistä kerrosta. Valkoiset pisteet kuvaavat kerrosta, jonka resistiivisyys on pientynyt. [43]

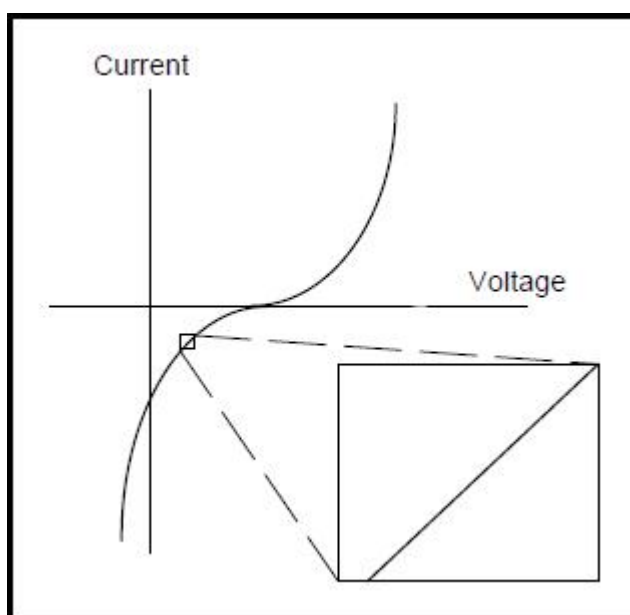
Potentiaalın ja virran välinen kuvaaja voi käyttäytyä lineaarisesti, epälineaarisesti tai pseudolineaarisesti. Lineaarisen systeemin impedanssin analysoiminen on paljon helpompaa kuin epälineaaristen. Linearisessa systeemissä esimerkiksi jännitteen kaksinkertaistaminen tuottaa kaksinkertaisen virran, kun taas epälineaarisessa systeemissä tämä ei puolestaan aina toteudu. Sähkökemialliset systeemit voivat olla myös pseudo-lineaarisia, kuten kuvassa 5.6 on esitetty. Tarkasteltaessa riittävän pientä osaa kennon virta-potentiaalikuvaajasta käyrä näyttää lineaariselta. [46, s. 3-4]

Tyypillisesti EIS-menetelmässä kennoon johdetaan 1-10mV:n vaihtojänniteherätesignaali. Näin pienellä potentiaalisignaalilla systeemi on pseudolineaarinen. Kennon antamaa laajaa epälineaarista vastetta tasavirtapotentiaaliin ei nähdä, sillä vain kennon virta herätetaajuudella mitataan. Jos systeemi on epälineaarinen, virran vaste sisältää herätetaajuuden ylivärähtelyjä. Ylivärähtelyjä voidaan käyttää hyväksi systeemin lineaarisuuden määrittelyssä, sillä lineaariset systeemit eivät tuota ylivärähtelyjä. Sitä voidaan myös käyttää kennon tuottaman virta-jännitekäyrän kulmakertoimen arvioimiseen. [46, s. 4]

EIS spektrin mittaaminen on yleensä aikaa vievää (useita tunteja) ja systeemin on oltava vakaa, jotta mittaus onnistuisi. Käytännössä systeemin tasapainotilaa on hankala saavuttaa. Kennossa tapahtuvia muutoksia ovat epäpuhtauksien adsorptio, oksidikerroksen kasvu, reaktiotuotteiden kasaantuminen, pinnoitteen rapautuminen ja lämpötilan vaihtelu. Nämä kaikki aiheuttavat mittaustuloksiin epävarmuutta. [46, s. 4]



Kuva 5.5: Boden käyrä. [43]



Kuva 5.6: Virta-jännitekuvaaja, jonka tarkempi tarkastelu paljastaa kuvaajan pseudo-lineaarisuuden. [46, s. 4]

EIS-menetelmässä korroosiovirrantiheys, jonka avulla lasketaan edelleen korroosionopeus, saadaan kaavalla

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}, \quad (11)$$

missä B on Stern-Geary vakio ja R_p on polarisaatio vastus. Polarisaatiovastusta voidaan arvioida vaiheittaisen polarisaation avulla käyttäen pieniä potentiaalinen muutoksia, jotka ovat tyypillisesti 10mV tai -10mV. Näytteen virran muutosta, ΔI , mitataan, kun systeemi on saavuttanut tasapainotilan ja potentiaalinen muutos, ΔE , jaetaan mitatulla virranmuutoksella. Polarisaatiovastus saadaan, kun potentiodynaamisten mittausten perusteella saadun virta-jännityskuvaajan kulmakertoimen ($\Delta E/\Delta I$) käänteisluku mitataan korroosipotentiaalissa. Käytännössä polarisaatiovastus saadaan impedanssispektristä taajuutta 1mHz vastaavana impedanssin itseisarvona. Suurimmissa osassa ohjelmoitavia potentiodynaamisia polarisaatiomittalaitteistoja virta muunnetaan automaattisesti virrantiheydeksi ja aikaansaadussa kuvaajassa E ja i ovat vastakkain. [47, s. 432] Korroosionopeus lasketaan joko tunkeuman (penetration rate, CR) tai massahäviön (mass loss rate, MR) suhteen kaavojen

$$CR = K_1 \frac{i_{cor}}{\rho} EW \quad (12)$$

ja

$$MR = K_2 i_{cor} EW \quad (13)$$

mukaisesti, missä K_1 ja K_2 ovat vakioita sekä ρ materiaalin tiheys. EW on ekvivalenttinen paino, jonka voidaan ajatella olevan metallin massa grammoissa, joka hapettuu kun metallin läpi kulkee yhden faradin suuruinen sähköinen varaus. EW lasketaan kaavan

$$EW = \frac{W}{n} \quad (14)$$

mukaisesti, missä W on aineen atomaarinen paino ja n elektronien lukumäärä, joka vaaditaan kyseisen aineen atomin hapettamiseksi korroosioprosessissa. [47, s. 429-431]

Stern-Geary vakio B tarvitaan, jotta polarisaatiovastuksen arvot saadaan muunnettua korroosiovirran tiheyksiksi. Stern-Geary vakio lasketaan Tafelin suorien (selkeät lineaariset alueet korroosipotentialin läheisyydessä potentialin ja logaritmisien virrantiheyden välisessä kuvaajassa) avulla:

$$B = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)}, \quad (15)$$

missä b_a on kulmakerroin anodiselle Tafelin reaktiolle ja b_c kulmakerroin katodiselle Tafelin reaktiolle. Tafelin kulmakertoimien (vakioiden) suuruutta voidaan arvioida niiden korroosipotentialin läheisyydessä osoittaman lineaarisuuden perusteella tai kun tiedetään reaktiota rajoittava tekijä. Lisäksi Tafelin vakion suuruutta voidaan arvioida saatavilla olevan kokeellisen tiedon avulla massahäviöistä ja polarisaatiovastuksista. Kaava 15 toimii niiden reaktioiden tapauksissa, joita rajoittava tekijä on aktivaatio. Kun systeemin jotakin reaktiota rajoittava tekijä on diffuusio, lasketaan Stern-Geary vakio kaavan

$$B = \frac{b}{2,303} \quad (16)$$

avulla, missä b on Tafelin kulmakerroin. Aktivaation ja diffuusion vaikutuksen ollessa saman suuruisia reaktioon, voidaan kullekin reaktiotyypille käyttää niille ominaisia laskutapoja Stern-Geary vakion ylä- ja alarajojen arvioimiseen. [47, s. 432]

EIS dataa analysoidaan tyypillisesti sovittamalla sitä ekvivalenttiin sähköiseen virtapiiriin. Virtapiiri kuvaa kennon eri elementtejä ja siinä tapahtuvia ilmiöitä, kuten elektrolyyttiä, polarisaatiota, varauksen siirtoa ja diffuusiota, joita kuvataan resistorien, kondensaattoreiden, induktorien ja Warburgin diffuusioelementin avulla. Täten virtapiiriin eri elementeille voidaan laskea impedanssi. [46, s. 5-6] Esimerkiksi elektrodin ja sitä ympäröivän elektrolyytin väliin muodostuu liuoksesta adsorpoituvien ionien takia sähköinen kaksoiskerros, jota voidaan kuvata ekvivalentissa virtapiirissä kondensaattorina. Kaksoiskerroksen kapasitanssi riippuu monista muuttujista, kuten elektrodin potentialista, lämpötilasta, ionien konsentraatiosta, ionien tyypistä, oksidikerroksista, elektrodin pinnankarheudesta ja epäpuhtauksista. [46, s. 7] Kytkemällä näitä elementtejä eri tavalla sarjaan tai rinnan mallinnetaan elektrolyytin ja elektrodien välistä toimintaa. [46, s. 5-6]

Ekvivalenttivirtapiiri pyritään muodostamaan sellaiseksi, että sille laskettu impedanssi vastaa mahdollisimman hyvin mitattua impedanssia. Mallin sisältämät sähköiset komponentit ja niiden kytkennät määrittelevät mallin antaman impedanssi spektrin muodon. Mallin sisältämät parametrit määräävät spektrin eri ominaisuuksien kokoluokat. Nämä molemmat tekijät puolestaan vaikuttavat siihen, miten mallin impedanssi-spektri sopii mitattuun EIS-spektriin. Mallinnus voidaan tehdä myös osittain tai kokonaan empiirisesti käyttämällä joko epälineaarista pienimmän neliösumman menetelmää tai Kramers-Kronig analyysiä. Empiiristä mallinnusta tulisi kuitenkin hyvin pitkälti välttää, sillä lisättäessä elementtejä ekvivalenttivirtapiiriin lisätyillä elementeillä ei välttämättä ole mitään fysikaalista perustaa. [46, s. 15-17]

Kun verrataan ER- ja EIS-menetelmiä korroosionopeuden mittaauksessa on selvää, että EIS-menetelmässä on enemmän epävarmuutta tulokseen tuovia tekijöitä. Näitä ovat erityisesti pienten korroosionopeuksien tapauksessa elektrodin pinnalla korroosio-reaktioiden kanssa samanaikaisesti tapahtuvat reaktiot, joiden virtavaste summautuu mitattuun signaaliin, sekä huomattavasti monimutkaisempi korroosionopeuden laskentatapa.

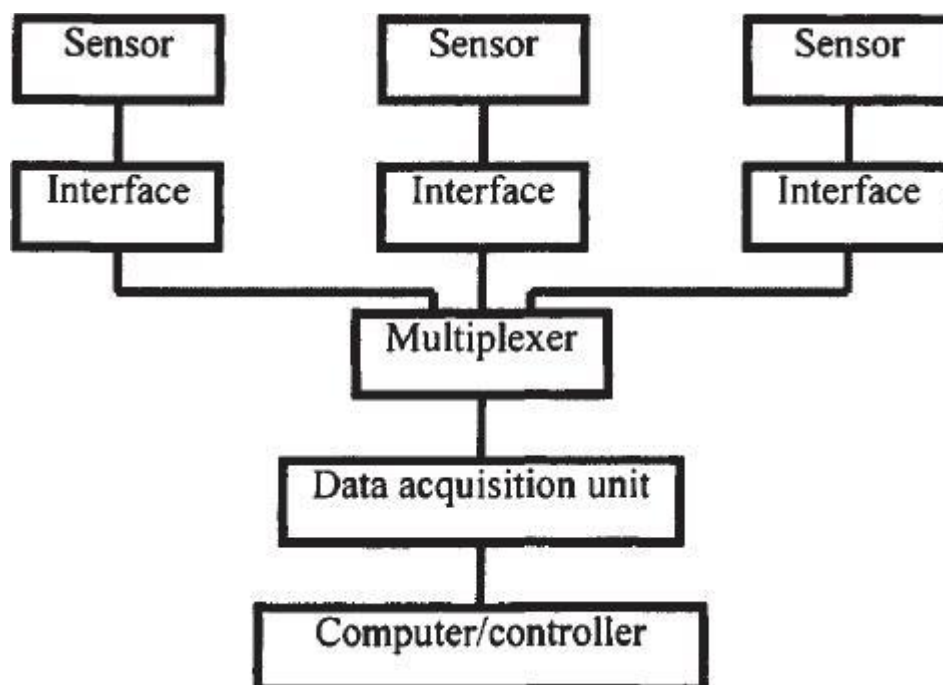
5.3 EN-analyysi

EN-menetelmä perustuu korroosioreaktion aiheuttamiin spontaaneihin vaihteluihin virrassa ja potentiaalissa. Metallin pinnalla paikallisesti tapahtuvien reaktioiden, kuten liukeneminen, adsorptio ja desorptio prosessit, pistesyöpyminen tai murtuman ydintyminen, seurauksena satunnaisia signaaleja. Sähkökemiallisella äänellä tarkoitetaan luonnostaan tapahtuvia vaihteluita korroosipotentiaalissa ja korroosiovirrassa, jotka ilmenevät edellä mainittujen signaalien välityksellä. Korkeat sähkökemiallisen korroosion määrät liittyvät yleensä korkeisiin EN määriin. [41, s. 221] Esimerkiksi pistesyöpymän aiheuttama passiivikalvon rikkoutuminen saa aikaan tietynlaisen sähkökemiallisen äänen, jota voidaan tulkita korroosiota tarkkaillessa. Syöpymän syntymistä sekä kasvua voidaan tarkkailla EN-menetelmällä paljon ennen kuin se tulee näkyväksi. [42, s. 260]

EN-analyysin avulla voidaan havaita ja seurata yleistä-, kavitaatio-, eroosio-, rako- ja pistekorroosiota sekä pinnoitteen hajoamista, mikrobiperäistä korroosiota sekä jännityskorroosiota. [43] Tyypillisesti virran vaihtelun mittausta suoritetaan kahden identtisen elektrodin ja nolla-resistanssisen virtamittarin avulla. Kun systeemiin lisätään referenssielektrodi, voidaan elektrodien potentiaalinen muutosta tarkkailla referenssielektrodin suhteen. Potentiaalinen vaihtelua voidaan tarkastella myös kahden identtisen elektrodiparin avulla, mutta silloin elektrodiparien tulee olla sähköisesti eristettynä toisistaan, jotta toista elektrodiparia voidaan käyttää virran vaihtelujen mittaamiseen. EN-mittauksissa käytetyt menetelmät koostuvat näistä kahden, kolmen tai neljän elektrodin systeemeistä. [43]

EN-mittauslaitteisto koostuu kuvan 5.7 tyypisistä komponenteista. Kuvassa 5.7 on esitetty kolmen elektrodin systeemi. Mittalaitteilla (ZRA, zero resistance ammeter,

volttimittari) tapahtuu signaalin mittaaminen ja tarvittaessa sen muuntaminen haluttuun muotoon. Eri sensoreilta tulevaa dataa kirjataan ylös multiplekserin avulla. Tiedon keräisyksikkö ja tietokonepäätte voivat olla osana integroitua alikokoonpanoa tai toimia erillisinä laitteina. [48, s. 1228]



Kuva 5.7: EN-laitteiston toimintakaavio. [48, s. 1228]

Käytetty mittalaitteisto on hyvin herkkä, sillä potentiaalieron ja virtasignaalin heilahtelut vapaasti hapettuvien elektrodien välillä ovat hyvin pieniä (monesti alle $1\mu\text{V}$ ja 1mA). Yhden hertsin mittataajuus on yleensä sopiva tarkoituksen mukaisendatan aikaan saamiseksi. EN-mittaukset ovat suhteellisen yksinkertaisia, mutta saadun datan analysointiin liittyy hankaluuksia. [42 s. 251] Mittauksista saatu data koostuu potentiaalilin ja virran arvoista tiettyinä ajan hetkinä. Datat analysoiminen koostuu kerätyn datan arvioimisesta, tilastollisesta analyysistä ja taajuusalumuunnoksista (frequency domain transforms). Dataa arvioidessa pyritään kvalitatiivisesti etsimään lyhyen aikavälin poikkeamia mittauksista saadusta datasta. Tällaiset poikkeamat viittaavat tyypillisesti pistesyöpymän tai tietyn tyyppisen jännityskorroosion esiintymiseen. Tilastollisen analyysin avulla pyritään tunnistamaan, miten sähkökemialliset äänisignaalit ovat jakautuneet. Tämän perusteella kyetään arvioimaan, onko kyseessä yleinen vai paikallinen korrosio. Taajuusalumuunnokset lasketaan tyypillisesti FFT:n tai MEM:n avulla, jolloin saadaan amplitudin spektri. Tietyillä taajuuksilla esiintyvien signaalien amplitudeja ja taajuuspektrin kulmakerrointa voidaan käyttää yleisen ja paikallisen korroosion erottamiseen. [48, s. 1232-1234]

Eräs tapa arvioida esiintyvää korroosimuotoa EN-dataa käyttäen on pistesyöpymä indeksi (pitting index, PI). Syöpymäindeksin avulla määritellään korroosion muoto (yleinen vai paikallinen) ja sen laskemisessa käytetään kaavaa

$$PI = \frac{\sigma_I}{I_{corr}}, \quad (16)$$

missä σ_I on sähkökemiallisesta virran äänestä saatu virta ja I_{corr} on lineaarisesta polarisaatioresistanssista (R_p) saatu korroosiovirta. PI:n arvon ollessa alle 0,01 korroosio tapahtuu tasaisesti, ja PI:n ylittäessä arvon 0,1 korroosio on paikallista. PI:n arvon ollessa välillä 0,01-0,1 yleinen korroosio on hallitseva korroosionmuoto, mutta paikallista korroosiota esiintyy sen lisäksi. Kun sähkökemiallisen äänen aiheuttama signaali muutetaan edellä selostettuun parametriseen muotoon, korroosion seuraaminen tulee helpommaksi. [41, s. 222]

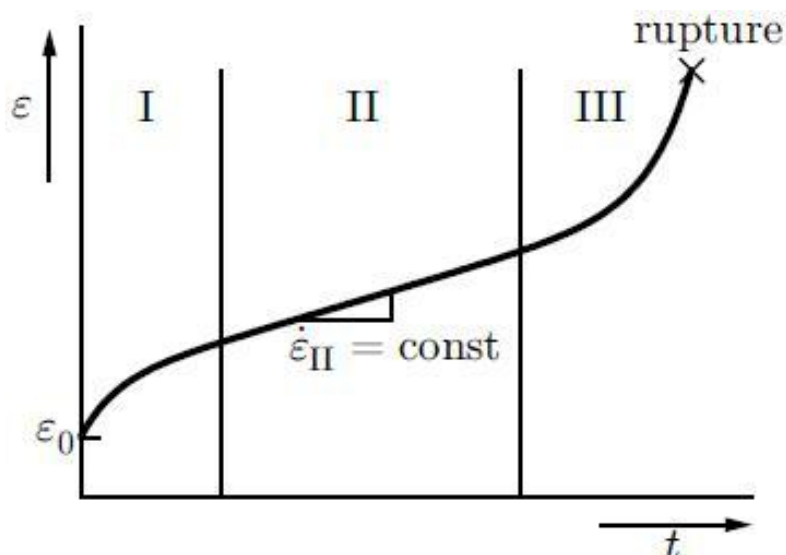
Kun verrataan EN-menetelmää ER- ja EIS-menetelmiin on selvää, että EN-menetelmä on enemmän kvalitatiivinen (so. korroosionopeuden määrittäminen on vaikeaa tai mahdotonta). SKB on suorittanut mittauksia kuparille EN-menetelmää käyttäen olosuhteissa, jotka jäljittelevät loppusijoitustilan olosuhteita. In situ mittauksissa huomattiin, että EN-menetelmän avulla kyettiin havaitsemaan hyvin alhaisia korroosionopeuksia, jopa alle kaksi mikrometriä vuodessa. EN-menetelmällä saatiin kuitenkin liian suuria arvioita korroosionopeudesta. EN-menetelmän tarkoitus onkin lähinnä tutkia enemmän paikallista korroosiota kuin yleistä korroosiota. [49, s. 420-422]

6 KUPARIN VIRUMINEN

Kiinteät kiteiset materiaalit voivat kokea plastista muodonmuutosta eri mekanismeilla. Frost & Ashby ovat esittäneet, että näille materiaaleille on olemassa viisi erilaista plastisen muodonmuutoksen mekanismia, jotka ovat: plastinen muodonmuutos, kun materiaalin ideaali leikkausjännitys ylittyy (collapse at the ideal strength), dislokaatioiden liukuminen, kaksostuminen, dislokaatioviruminen ja diffuusioviruminen. [50] Viruminen on ajasta riippuvaa materiaalin plastista muodonmuutosta. Metalleilla virumista tapahtuu jännityksen alaisena korotetussa lämpötilassa. Lämpötila, missä viruminen tulee mahdolliseksi, määritellään homologisen lämpötilan T/T_m (T_m on materiaalin sulamispiste) avulla. Homologisen lämpötilan ylittäessä arvon 0,3-0,4 materiaali alkaa virua vakiokuormituksen alaisena. [51, s. 383] Virumisen alkamislämpötilaksi esitetään yleensä myös noin $0,5T_m$. [52, s. 3] Viruvassa kappaleessa tapahtuu plastista muodonmuutosta eri myötönopeuksilla ajan funktiona kunnes se murtuu. Mittaamalla myötymää ja aikaa voidaan laatia kuvan 6.1 mukainen virumiskäyrä, josta voidaan erottaa kolme erilaista aluetta, joita käsitellään seuraavaksi. [51, s. 383] Itse viruminen voi tapahtua eri mekanismeilla, diffuusion tai dislokaatioiden välityksellä, riippuen lämpötilasta ja vallitsevasta jännityksestä. Eri materiaaleille laadittujen muodonmuutostietokarttojen avulla voidaan määrittellä tietyssä lämpötilassa ja jännityksellä vallitseva virumismekanismi. Kun tunnetaan virumisen fysikaalinen perusta, voidaan virumiskäyttäytymistä mallintaa. Virumisen mallintamisen avulla pyritään tuottamaan luotettavia arvioita materiaalin tulevasta virumiskäyttäytymisestä, kuten arvioita murtoajasta.

6.1 Virumisen eri vaiheet

Kuvan 6.1 virumiskäyrästä voidaan erottaa kolme erilaista aluetta. Alussa viruva kappale myötää nopeasti, jonka jälkeen sen myötönopeus hidastuu ajan kuluessa saavuttaen vakionopeuden. Alun nopean myötämisen vaihetta virumiskäyrässä kutsutaan primääriksi vaiheeksi ja vaihetta, jossa myötönopeus pysyy vakiona, kutsutaan sekundääriseksi vaiheeksi tai vakiovirumiseksi. Vaihetta, jossa myötönopeus kasvaa kappaleen murtumiseen saakka, kutsutaan tertiääriseksi vaiheeksi. [51, s. 383-384]



Kuva 6.1: Virumisen vaiheet vakiojännityksellä. [51, s. 384]

Dislokaatiot vaikuttavat merkittävästi virumisen eri vaiheisiin. Dislokaatiot ovat metallin kiderakenteen virheitä, jotka vaikuttavat metallin mekaanisiin ominaisuuksiin, kuten lujuuteen. Virumismuodonmuutoksen alkuvaiheessa dislokaatioiden määrä materiaalisissa lisääntyy, mikä aiheuttaa materiaalin lujittumista. Tätä ilmiötä kutsutaan muokkauslujittumiseksi. Lujuuden nousu nähdään virumiskäyrässä myötönopeuden hidastumisena. Dislokaatioiden määrän lisääntyessä alkaa tapahtua myös dislokaatioiden tuhoutumista, eli materiaalin toipumista. Dislokaatioiden tuhoutuminen tulee sitä helpommaksi mitä lähempänä ne ovat toisiaan. Dislokaatioiden lisääntyminen ja tuhoutuminen saavuttavat tasapainon tietyn ajan kuluttua, mikä näkyy virumiskäyrässä vakiovirumisnopeutena. Kuvassa 6.1 alueella I materiaali siis muokkauslujittuu ja alueella II muokkauslujittuminen ja toipuminen ovat tasapainossa. [51, s. 388; 52, s.87]

Tertiäärinen vaihe voidaan erottaa kuvasta 6.1 vaiheen II jälkeen, kun virumisnopeus alkaa jälleen kasvaa. Tertiäärisen virumisen aikana tapahtuva virumisnopeuden kasvu johtuu materiaalin raerajoille syntyvistä mikromurtumista tai huokosista, jotka pienentävät viruvan kappaleen kuormaa kantavaa pinta-alaa. Raerajoille muodostuvat huokokset saavat alkunsa joko diffuusioprosessin tai raeraja-liukumisen tuloksena. Riittävän pitkän ajan kuluttua viruva kappale murtuu. Lopullinen virumismurtuma tapahtuu tyypillisesti raerajoja pitkin (intergranular fracture), mutta korkeilla jännityksillä esiintyy myös rakeiden läpi kulkevia murtumia (transgranular fracture). [51, s. 384, 400-401]

6.2 Virumismekanismit

Virumismekanismia on useampia ja ne voidaan jakaa dislokaatioiden tai diffuusion välityksellä tapahtuviin mekanismeihin. Hallitseva virumismekanismi määräytyy jännitystason ja lämpötilan perusteella. [53, s. 665] Muodonmuutuskartat ovat kullekin mate-

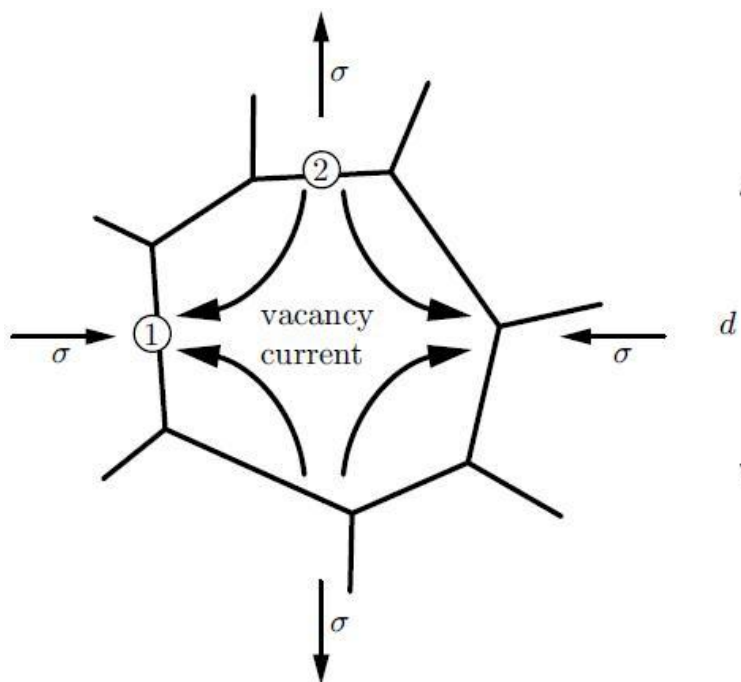
riaalille laadittuja kuvaajia, joiden avulla voidaan määritellä materiaalin virumismekanismi.

6.2.1 Dislokaatioviruminen

Dislokaatioiden liikkumisen ja vakanssien diffuusion välityksellä tapahtuvaa virumista kutsutaan dislokaatiovirumiseksi tai power law-virumiseksi (PL). Kokeellisesti on havaittu, että virumisnopeuden ja jännityksen välillä on potenssiriippuvuus (joka on esitetty nk. Nortonin laissa) ja virumisnopeuden ja lämpötilan välillä eksponentiaalinen riippuvuus (joka perustuu Arrheniuksen lain mukaiseen termiseen aktivaatioon). [51, s. 384-393; 54, s. 40] Matalassa lämpötilassa särmädislokaatiot tarvitsevat niiden liikkumista haittaavien esteiden ylittämiseen tietyn minimijännityksen, jotta ne voisivat jatkaa liikkumista. Korotetuissa lämpötiloissa särmädislokaatio voi kiertää esteen (jos este niin vaatii, muuten dislokaatiot voivat liukua liukutasollaan termisen aktivaation avulla) lisäämällä tai emittoimalla vakansseja ja siten vaihtaa kiipeämällä liukutasoa. [51, s. 196-197, 389] Emittoituvat ja absorpoituvat vakanssit liikkuvat dislokaatioiden välillä ja muodostavat siten vakanssivirtoja. Vakanssivirran tiheys määrittelee materiaalissa tapahtuvan muodonmuutoksen määrän. Virumisnopeuteen vaikuttavat siten vakanssivirran tiheys sekä dislokaatioiden tiheys. [51, s. 389-392] Vakanssivirrat liikkuvat joko kiteen läpi (volume diffusion) tai hilavirheitä kuten dislokaatioviivoja (dislocation pipe diffusion) pitkin. Dislokaatioviivoja sisältävän kiteen kidehila on vääristynyt ja siten tarvittava aktivaatioenergia vakanssien siirtämiseen on pienempi. Tästä syystä alhaisissa lämpötiloissa vakanssien liikkuminen tapahtuu dislokaatioviivoja pitkin, kun taas korkeammassa lämpötiloissa vakanssit liikkuvat kiteen läpi. Korkeat jännitykset suosivat myös dislokaatioviivoja pitkin tapahtuvaa diffuusiota, koska dislokaatiotiheys lisääntyy. Korkeilla myötönopeuksilla ja jännityksillä alkaa tapahtua dislokaatioiden liikkumista. Tällöin myötönopeuden ja jännityksen välinen riippuvuus muuttuu eksponentiaalisiksi. [53, s. 673-674; 51, s. 392] Tämä näkyy muodonmuutostartassa siirtymisenä power law breakdown (PLB) alueelle (kuva 6.5).

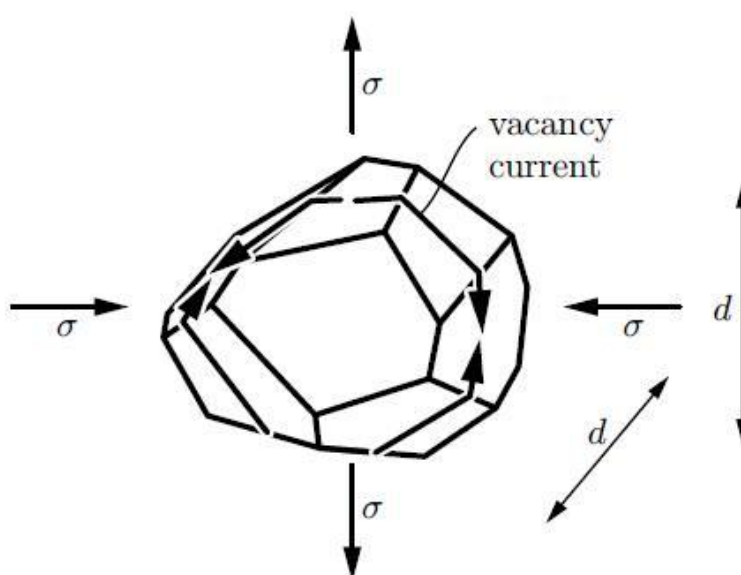
6.2.2 Diffuusio viruminen

Korkeissa lämpötiloissa dislokaatioviruminen ei ole ainoa mekanismi, jolla viruminen voi tapahtua. Diffuusioviruminen tapahtuu vakanssien diffuusion välityksellä ilman dislokaatioita. Diffuusiovirumisessa ulkoisen jännityksen takia monikiteisen materiaalin yksittäiskiteisiin kohdistuu tietyssä suunnassa vetojännitys ja vetojännitykseen nähden kohtisuorassa suunnassa puristusjännitys. Tällöin atomien tilavuus kasvaa vetojännityksen suunnassa ja pienenee puristusjännityksen suunnassa. Tämän seurauksena vakansseja muodostuu kiteen raerajoille puristuksen suunnassa kuvan 6.2 mukaisesti. Tätä virumisprosessia kutsutaan Nabarro-Herring-virumiseksi. Virumisnopeutta rajoittava tekijä on tällöin vakanssivirrantitiheys ja raekoko. Suuri raekoko parantaa virumisenkestoa.



Kuva 6.2: Ulkoisen jännityksen aiheuttama vakanssivirta diffuusiovirumisen aikana monikiteisessä materiaalissa. [51, s. 393]

Vakanssivirrat voivat myös kulkea pitkin raerajoja, kuten kuvassa 6.3 on osoitettu. Tätä diffuusiovirumisen mekanismia kutsutaan Coble-virumiseksi. Raerajoja pitkin tapahtuvan vakanssivirran aikaan saamiseksi tarvittava aktivaatioenergia on pienempi kuin kiteen sisällä, koska raerajoilla hila on vääristynyt. Coble-viruminen on merkittävä virumismekanismi raekoon ollessa pieni. Verrattaessa Coble-virumista Nabarro-Herring-virumiseen voidaan todeta, että Coble-viruminen on hallitsevampi mekanismi matalissa lämpötiloissa.

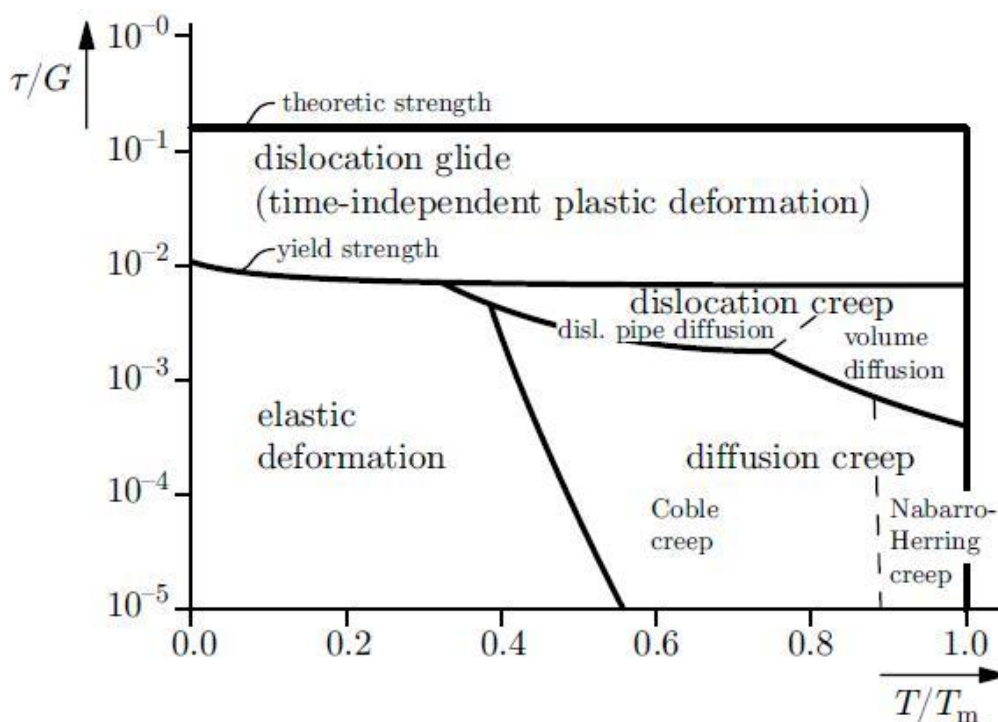


Kuva 6.3: Vakanssien liikkuminen raerajoja pitkin diffuusiovirumisessa. [51, s. 395]

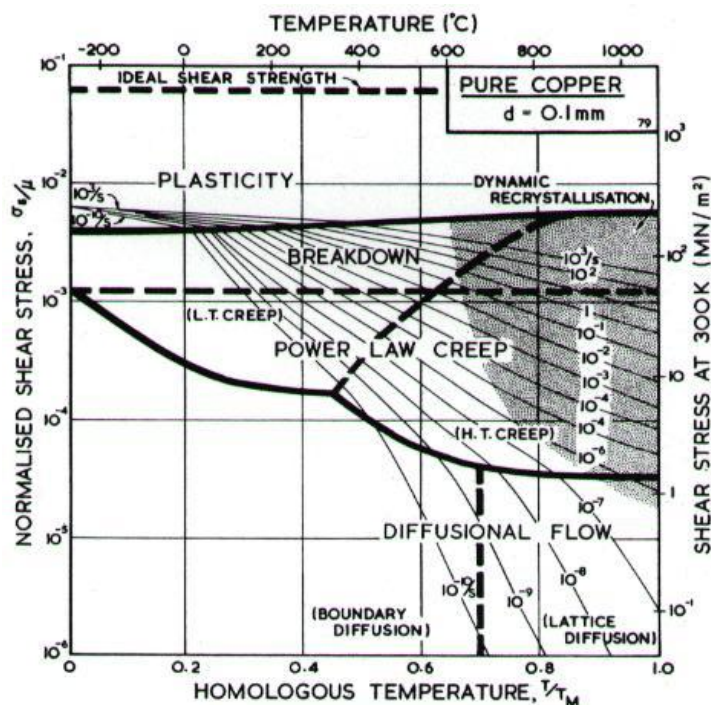
Diffuusiovirumisessa materiaalin sisältämien kiteiden muodot muuttuvat. Viereisten kiteiden tulee kuitenkin deformatua toisiinsa yhteensopivalla tavalla, jotta materiaalin sisälle ei muodostuisi epäjatkuvuuksia. Tätä kiteiden liikettä kutsutaan raerajaliukumiseksi. Raerajaliukuminen ei ole merkittävä ilmiö materiaalin kokonaisuomuodonmuutoksen kannalta, mutta sillä on kuitenkin kaksi ilmeistä vaikutusta. Ensinnäkin se takaa diffuusiovirumisen aiheuttaman muodonmuutoksen aikana materiaalin kiteiden yhteensopivuuden. Toiseksi, kohdissa, joissa kolme raerajaa kohtaa, raerajojen liikkuminen liukumalla voi aiheuttaa jännityskeskittymiä ja siten repeämiä raerajoille. [51, s. 395-396]

6.2.3 Muodonmuutoskartat

Virumismekanismit esiintyvät niille ominaisilla lämpötila-alueilla, jotka riippuvat mekanismin aktivaatioenergiasta. Lisäksi virumismekanismit ovat myös jännityksestä riippuvaisia. Kuvien 6.4 ja 6.5 tyyppisillä muodonmuutoskartoilla voidaan havainnollistaa hallitsevaa virumismekanismia, joka määräytyy näiden ulkoisten tekijöiden perusteella. Muodonmuutoskartan ulkoinen jännitys on normalisoitu materiaalin kimmomodulilla ja lämpötila ilmoitetaan homologisena, jotta hallitseva virumismekanismi voidaan lukea kuvaajasta. [51, s. 396-398]



Kuva 6.4: Esimerkki muodonmuutoskartasta. [51, s.397]



Kuva 6.5: Muodonmuutoskartta puhtaalle kuparille, jonka raekoko on 0,1 mm. [50]

Kuvasta 6.4 nähdään, kuinka alhaisilla jännityksillä ja lämpötiloilla materiaali käyttäytyy elastisesti. Lämpötilan noustessa diffuusioperäiset virumismekanismit ovat hallitsevia materiaalin muodonmuutoksen kannalta. Jännitystasoa nostettaessa korkeissa lämpötiloissa dislokaatioviruminen muodostuu hallitsevaksi virumismekanismiksi. Erittäin korkeilla jännityksillä ei ehdi tapahtua virumista eli ajasta riippuvaa muodonmuutosta, koska dislokaatioiden liukuminen on hallitseva muodonmuutosmekanismi ja materiaalin murtovenymä saavutetaan hyvin lyhyessä ajassa. [51, s. 398-399]

Muodonmuutoskartat laaditaan materiaalikohtaisesti. [51, s. 398-399] Kuvan 6.5 muodonmuutoskartta on laadittu puhtaalle kuparille, jonka raekoko on 0,1mm. Kuvassa 6.5 on myös esitetty myötönnopeuden vaikutus virumiseen. Korkeissa lämpötiloissa myötönnopeuden noustessa virumismekanismi muuttuu diffuusiiovirumisesta dislokaatiovirumisesta. Kuvasta 6.5 voidaan myös seurata, miten virumisnopeuden ja jännityksen kasvaessa PL-alueelta siirrytään PLB-alueelle, jossa jännityksen potenssiriippuvuus ei ole enää voimassa.

6.3 Virumisen mallintaminen

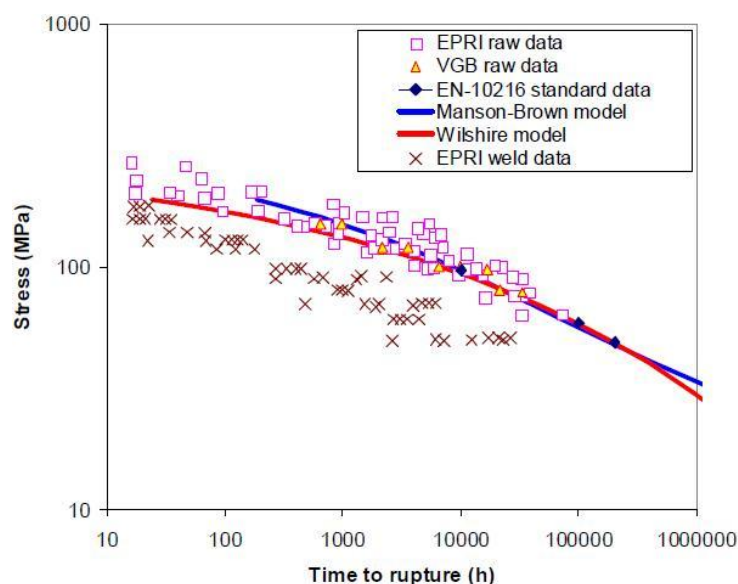
Virumisen mallintamisessa pyritään tuottamaan materiaalille virumiskäyrä tai ennustamaan sen murtoaikaa tietyllä jännityksellä ja tietyssä lämpötilassa olemassa olevan virumismyötymä- ja murtumadatan avulla. Virumismallintamisen ongelmat liittyvät tyyppillisesti virumisdatan saatavuuteen, mallien vakauteen ja niiden fysikaaliseen uskottavuuteen. Erityisesti virumismyötymien ennustaminen on usein hankalaa. Tämä johtuu osittain siitä, että virumismyötymädataa on paljon vähemmän saatavilla kuin virumismurtumadataa. Lisäksi julkisesti saatavilla olevia virumismalleja voidaan soveltaa vain

virumismurtumiin. Verrattaessa eri myötymämalleja voidaan todeta, että muodostamalla aika-lämpötilaparametreja saadaan aikaiseksi hyvin toimivia ennusteita. Haastavinta virumismallien kehittämisessä on saada ne toimimaan data-alueen ulkopuolella. Tämä ongelmaa korostuu erityisesti, koska pitkän aikavälin virumisdataa on saatavilla erittäin vähän. [55 s. 249]

Virumisen mallintamisen yksi suuri ongelma liittyy mallien vakauteen eli siihen, kuinka viriheherkkä malli on, liittyykö sen tuloksiin hajontaa tai miten sen avulla voidaan ekstrapoloida data-alueen ulkopuolelle. Virumismallin vakaus todennäköisesti kärsii, jos se sisältää monia vapaasti sovitettavia vakioita, mutta muutamia vakiota tarvitaan hyvän sovituksen aikaansaamiseksi. Virumismyötymämallien tulisi olla fyysikaalisesti uskottavia, eli luodun matemaattisen mallin tulisi kuvastaa materiaalissa tapahtuvaa fyysistä virumista. On mahdollista mallintaa virumista matemaattisesti siten, että malli ei ole lainkaan fyysisesti uskottava. Tällaista mallin käyttäytymistä voidaan ennalta ehkäistä, jos myötymän kehittymistä voidaan sopivasti suhteuttaa oikeanlaiseen murtumamalliin. [55, s. 249-250]

6.3.1 Virumisdata

Yleisin virumisdata on vakiokuormituksella tehtyjen kokeiden perusteella saatua murtumisdataa. Data koostuu murtumiseen kuluneesta ajasta tietyllä jännityksellä ja tietyssä lämpötilassa. Kokeista saadaan lisäksi myötymä, jos kokeen yhteydessä suoritetaan sen mittaus. Kuvassa 6.8 on esitetty yksittäisistä virumiskokeista saatuja tuloksia X20 teräkselle 600°C:sta sekä Wilshiren ja Manson-Brown murtumisaikamallit.



Kuva 6.8: Eri virumiskokeiden tuloksia X20 teräkselle 600°C:sta. Punainen ja sininen viiva kuvaavat Wilshiren ja Manson-Brown murtumisaikamalleja. [54, s. 29]

Kuvassa 6.8 näkyvä datan hajonta johtuu materiaalienkohtaisista eroista, kuten eräkohtaisista koostumus-, muoto- ja lämpökäsittely eroista. Hajonta vaikuttaa merkittävästi mallintamiseen, sillä se lisää epävarmuutta ekstrapolointiin. [54, s. 28-30]

6.3.2 Perinteiset virumismallit

Koska viruminen on ajasta riippuvaa, virumisominaisuuksien määrittäminen on aikaa vievää ja kallista. On tyypillistä, että korkean lämpötilan sovelluksissa materiaaliin kohdistuvat jännitykset ja lämpötila jäävät suhteellisen pieniksi verrattuna virumiskokeen olosuhteisiin (kuten kuparisen loppusijoituskapselin tapauksessa). Virumiskokeissa jännitys ja lämpötila ovat korkeampia, jotta kokeiden kesto pysyisi kohtuullisena. Tämän vuoksi näiden ominaisuuksien luotettava ekstrapolointi on välttämätöntä käytettävien sovellusten kannalta. Virumistutkimuksen kannalta tärkeintä onkin se, miten määritellään virumisominaisuudet asiaankuuluvissa käyttöympäristössä mahdollisimman tarkasti ja luotettavasti, mahdollisimman pienillä datamäärillä ja kustannuksilla. Euroopassa ECCC (European Creep Collaborative Committee) on kehittänyt yleissäännöt virumisdatan arviointiin. ECCC vastaa myös toimivimpien virumismallien käyttöönotosta. [54, s. 37]

Virumismyötymän perusteella voidaan arvioida jäljellä olevaa kappaleen elinikää. Perinteisesti tämän arvion tekemiseen on käytetty minimivirumisnopeuteen perustuvia Nortonin lakia ja Monkman-Grant suhdetta. [54, s. 63] Minimivirumisnopeus saadaan kuvan 6.1 mukaisesta käyrästä derivoimalla. Minimivirumisnopeudella ja murtoaajalla on läheinen riippuvuus, jonka kuvaamiseen käytetään Monkman-Grant suhdetta:

$$t_r = K * \varepsilon_m^{-r} , \quad (17)$$

missä t_r on murtoaika, ε_m on minimivirumisnopeus ja K sekä r ovat materiaalivakioita. [54, s. 20-21]

Perinteisesti minimivirumisnopeutta dislokaatiovirumisalueella on kuvattu laajennetulla Nortonin lailla:

$$\varepsilon_m = A * \frac{DEb}{kT} * \frac{b}{d}^p * \frac{\sigma}{E}^n \exp\left(-\frac{Q_c}{kT}\right), \quad (18)$$

missä A on dimensioton kerroin, D on diffuusiokerroin, E on kimmokerroin, b on Burgersin vektori, d on raekoko, n on jännityksen eksponentti, p on eksponentti raekoon riippuvuudelle, σ on jännitys, k on Boltzmannin vakio ja Q_c on virumisen aktivaatioenergia. Esitetty malli toimii muodonmuutuskartan power law-alueella, koska malli huomioi sekä dislokaatio- että diffuusiovirumisen. Yhtälöstä 18 nähdään, että minimivirumisnopeus on hyvin riippuvainen jännityksen potenssista. Dislokaatiovirumiselle korkeissa lämpötiloissa n vaihtelee välillä 3-5 ja alhaisemmissa lämpötiloissa välillä 5-7. Diffuusiovirumiselle n on puolestaan 1, ja raekoon eksponenttitekijä p vaihtelee välillä

2-3. Diffuusiokertoimen D suuruus vaihtelee sen mukaan, tapahtuuko diffuusio hilassa, dislokaatioviivoja vai raerajoja pitkin. [54, s. 22-23]

6.3.3 OFP-kuparin virumiskäyttäytymisen mallintaminen

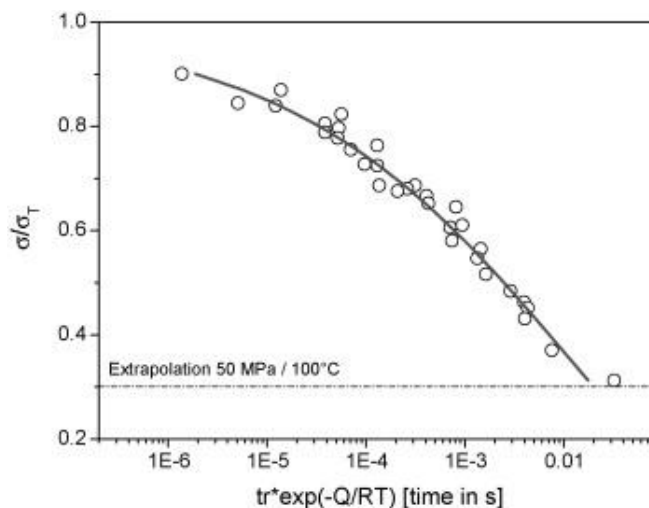
Virumisen mallintamisessa tavoitteena on ennustaa luotettavasti materiaalin murtoaikaa, virumisnopeutta tai virumiskäyrän muotoa. Ennustettaessa OFP-kuparin murtoaikaa Wilshiren yhtälöllä saadaan huomattavan hyviä tuloksia. LCSP-mallin (Logistic Creep Strain Prediction [54, s. 69]) avulla puolestaan saadaan aikaiseksi todenmukaisia virumismyötymäkäyriä, kun tiedetään murtoaika. LCSP-mallia voidaan myös käyttää käänteisesti murtoajan ennustamiseen, kun tiedetään yksi piste virumismyötymäkäyrältä.

6.3.3.1 OFP kuparin virumismurtuman ennustaminen

Pelkästään minimivirumisnopeuteen perustuvat mallit eivät ota huomioon primääri- ja tertiäriivaiheen virumista, joten ne ennustavat huomattavasti pienempiä myötymiä. [54, s. 63] Hiljattain kehitetyt Wilshiren yhtälöt tarjoavat yksinkertaisen vaihtoehdon virumisnopeuden, aika-myötymäkäyttäytymisen ja murtoajan arvioimiselle. Tässä menetelmässä jännitys normalisoidaan myötö- tai murtojännityksellä tietyssä lämpötilassa. Menetelmässä jännityksellä ei ole eksponenttia ja sen aktivaatioenergia on yksinkertainen määrittää. Wilshiren yhtälö murtoajalle sekunneissa tietyllä jännityksellä σ ja lämpötilassa T on

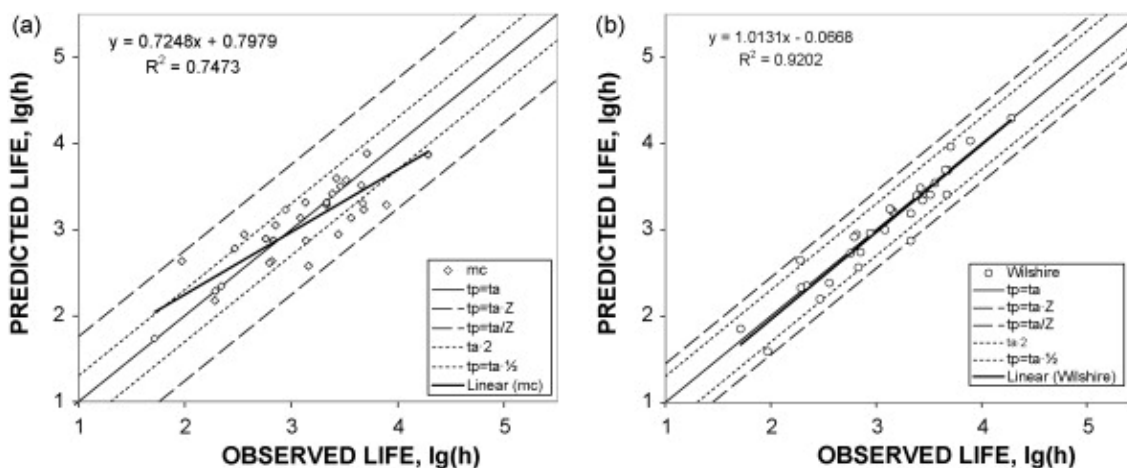
$$\ln \frac{\sigma}{\sigma_{TS}} = -k \left[t_r \exp -\frac{Q_c^*}{RT} \right]^u, \quad (19)$$

missä k ja u ovat vakioita, jotka saadaan sovittamalla koedatasta, Q_c^* on näennäinen aktivaatioenergia (apparent activation energy) ja σ_{TS} murtolujuus tietyssä lämpötilassa. Wilshiren yhtälö myötönopeudelle on identtinen yhtälön 19 kanssa, kun murtoaika korvataan myötönopeudella. Wilshiren yhtälön käyttäminen vaatii dataa virumismurtumatestauksesta ja vetokokeista. [54, s. 24] OFP-kuparille Wilshiren yhtälön mukainen murtumisdatan avulla sovitettu käyrä (master curve) on esitetty kuvassa 6.6.



Kuva 6.6: Wilshiren yhtälön mukainen OFP-kuparin murtumisdatan avulla sovitettu käyrä (master curve). Pystyakselilla on esitetty normalisoitu jännitys ja vaak akselilla aktivaatioenergialla ja lämpötilalla normalisoitu murtoaika. Vaakasuoja viiva kuvaa arviota kuparikapselin kuormituksen ylärajasta. [56, s. 26]

Materiaalin seostuksesta, lämpökäsittelystä sekä valmistuksesta aiheutuva tulosten hajonta on pienempää käytettäessä Wilshiren yhtälöä kuin aiempien murtumamallien tapauksissa. Tämä nähdään kuvasta 6.7, jossa Wilshiren yhtälöstä saatua käyrää verrataan parhaiten toimivan aikaisemman murtumamallin [56, s. 25-26] vastaavaan käyryyn.



Kuva 6.7: Vanhan ja uuden OFP kuparin murtumamallin vertailua, kun uuden Wilshiren yhtälön hajonta on kuvattu oikealla. [56, s. 26]

Kuvan 6.7 b-kohdasta nähdään, kuinka Wilshiren yhtälön avulla sovitettu käyrä vastaa paremmin havaittua murtoaikaa. Wilshiren yhtälön pienempi hajonta johtuu suurimaksi osaksi normalisoidusta jännityksestä, joka kompensoi alkumyötymästä ja muokauslujittumisesta johtuvia eroavaisuuksia. Wilshiren yhtälön matemaattinen muoto on olennaisesti stabiilimpi alhaisilla jännitystasoilla, koska se ei ole polynomisesti riippuvainen jännityksestä. Wilshiren yhtälöllä saadaan myös tuloksia murtoajalle, kun lähestytään materiaalin murtolujuutta tai jännityksen lähestyessä nollaa. [54, s. 24-27]

6.3.3.2 OFP-kuparin virumismyötymän mallintaminen

LCSP-mallilla voidaan ennustaa virumismyötymäkäyriä ja myötönopeuksia suurella jännitys- ja lämpötilaskaalalla. Käytettävää jännitys- ja lämpötila-aluetta rajoittaa saatavilla oleva materiaalien virumismurtumadata. Luotettavien ennustusten tekeminen on mahdollista todellisten tai oletettujen muotofunktioiden ja murtoajan ennustuksen avulla. Ennustettaessa myötymää tietyssä ajan hetkenä tai kulunutta aikaa myötymän syntymiseksi parhaat tulokset saadaan käyttämällä yksittäisen virumiskäyrän todellista murtoaikaa. Ekstrapoloidessa tai datan puuttuessa todellinen murtoaika korvataan olemassa olevan virumisdatan perusteella kootun käyrän (master curve, esitetty kuvassa 6.6) ennustuksella, jonka se on antanut murtumiselle. [54, s. 69-70]

Tämän hetken käytetyimpiä tietokoneohjelmia virumismurtuman tai aika-myötymäkäyttäytymisen mallintamiseen ovat ohjelmat, jotka käyttävät datan sovittamiseen pienimmän neliösumman menetelmää tai suurimman todennäköisyyden arviointimenetelmää. Suurin osa ohjelmien avulla esitetyistä virumismurtumamalleista on perinteisiä aika-lämpötila parametreja (time temperature parameter TTP). TTP:ssa murtoaika (tai myötöaika) ja lämpötila on yhdistetty parametriksi, jossa aikaa on kompensoitu lämpötilalla. Siten saatu data voidaan esittää kaksiulotteisesti (kuten TTP vs jännitys). Sitten data voidaan sovittaa sopivaan polynomiseen jännitysfunktioon. Ongelmana tässä lähestymistavassa on polynomifunktion käyttäytyminen ennustettaessa virumista data-alueen ulkopuolella. Useimmin käytetyt TTP:t ovat Larson-Miller- ja Manson-Haferd-mallit, joiden lämpötilariippuvuus perustuu Arrheniuksen lakiin ja jännitysriippuvuus Nortonin lakiin. [54, s. 39-40] Larson-Miller-parametri esitetään muodossa:

$$P_{LM} \sigma = T \log t_r + C = M - N * \log(\sigma), \quad (20)$$

missä M ja N ovat materiaalikohtaisia muuttujia ja $C = \log(r*B)$, missä r on jännityksen eksponentti ja B on vakio. Sovitettaessa yhtälö 20 polynomiseen jännitysfunktioon saadaan

$$P_{LM} \sigma = T \log t_r + C = a + b * \log \sigma + c * \log \sigma^2 + d * \log \sigma^3 + .. \quad (21)$$

Virumismurtuman näennäisen aktivaatioenergian Q_c :n tiedetään pienenevän siirryttäessä lyhyistä kokeista pitkiin kokeisiin. Tätä Larson-Miller-parametri ei ota huomioon, mikä johtaa murtumisajan yliarvioimiseen. [54, s. 40-41] LCSP- ja MHG-mallit (Manson-Haferd-Grounes) ovat molemmat TTP-pohjaisia virumismalleja.

LCSP-malli on periaatteessa paranneltu versio MHG-mallista. MHG-malli ennustaa tietyn virumismyötymän syntymiseen tarvittavan ajan. MHG-mallissa oletetaan, että parametrinen suhde ja virumismekanismi pysyvät samoina noudattaen Arrheniuksen lain tyyppistä lämpötila käyttäytymistä. Lisäksi oletetaan, että virumisesta aiheutuvat muutokset mikrorakenteessa voidaan suhteuttaa kertyneeseen myötymään. MHG-parametri määritellään:

$$MHG = \frac{\ln t_\varepsilon - C}{T} = F(T, \sigma, \varepsilon), \quad (22)$$

missä C on vakio, t_ε on myötöaika ja $F(T, \sigma, \varepsilon)$ on multilineaarinen lämpötilan T , jännityksen σ ja myötymän ε yhdistelmä. MHG:ta on testattu lähinnä seuraavan muotoisilla lineaarisilla yhdistelmillä:

$$\frac{\ln t_\varepsilon - C}{T} = a_0 + a_1 * \ln \sigma^x + a_2 * \ln(\varepsilon)^y, \quad (23)$$

missä a_0, a_1, a_2, x ja y ovat sovitettavia vakioita, joista x ja y ovat positiivisia kokonaislukuja. Eri teräslaaduilla suoritettavat kokeilut osoittavat, että malli on toimiva, mutta sitä voitaisiin edelleen parantaa ottamalla huomioon virumiskäyrän loppupiste eli murtoaika [54, s. 67-69]

TTP-pohjaiset myötymämallit antavat hyviä tuloksia. Ottamalla murtoaika huomioon malleja voidaan parantaa entisestään. LCSP-mallissa lämpötilakompensoidun aikaparametrin muutos (PLM) esitetään virumismyötymän funktiona tietyssä lämpötilassa ja tietyllä jännityksellä. PLM-parametrin ollessa laskettu myötöajan kanssa murtoajan sijaan muuttuu kyseinen parametri myötymän kertyessä parametrin nolla-arvosta (pieni myötymä, lyhyt aika) maksimiarvoon, joka on rajattu murtoajan ja LCSP-parametri C :n toimesta.

LCSP-funktio ennustettaessa myötöaikaa on

$$\log t_\varepsilon = \frac{\log t_r + C}{1 + \frac{\log \varepsilon}{x_0}} - C, \quad (24)$$

missä t_r on murtoaika, x_0, p ja C ovat sovitettavia tekijöitä. Yhtälön 24 käyrän jyrkkyyden määrittävät x_0 ja p . LCSP-lähestymistavassa ei ole pakko käyttää kaavan 24 mukaisista yhtälöistä, vaan voidaan käyttää mitä tahansa funktiota, joka mukautuu datan mukaisesti. Käytettäessä yhtälöä 24 algebraalinen ratkaisu myötymän esittämiseksi ajan funktiona on mahdollinen. [55, s. 250] Yhtälöä 24 muokkaamalla se saadaan muotoon, jossa myötymä esitetään ajan funktiona

$$\log \varepsilon_t = \left(\frac{\log t_r + C}{\log t_\varepsilon + C} - 1 \right)^{1/p} * x_0. \quad (25)$$

Yhtälöä 25 edelleen derivoimalla se saadaan muotoon, jossa myötönopeus saadaan tietynä ajan hetkenä

$$\varepsilon = -\varepsilon * k_1 * k_2 * x_0, \quad (26)$$

missä k_1 ja k_2 ovat myötöajan funktioita. Kaikissa kolmessa yhtälössä esiintyvät x_0 ja p ovat lämpötilasta ja jännityksestä riippuvaisia funktioita, jotka saavat muodot:

$$x_0 = x_1 + x_2 * \log \sigma + x_3 / (T + 273) \quad (27)$$

ja

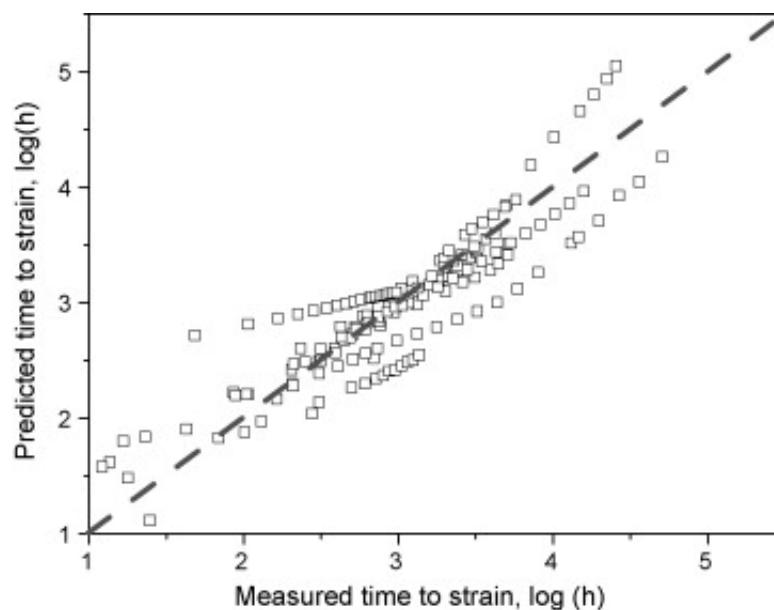
$$p = p_1 + p_2 * \log \sigma + p_3 / (T + 273) \quad (28)$$

missä x_i ja p_i ovat vakioita. Kun tiedetään murtoaika ja materiaalikohtaiset muotoparametrit p , x_0 ja C , voidaan koko virumiskäyrä määrittää missä tahansa lämpötilassa ja jännityksellä (sallitun ekstrapolaation määäämissä rajoissa). Malli toimii myös päinvastaiseen suuntaan, sillä jos tiedetään yksi myötöajan piste käyrältä sekä tarvittavat materiaalikohtaiset parametrit, voidaan ennustaa murtoaika. Taulukossa 6.1 on esitetty muotoparametrien x_0 ja p muotofunktiot OFP kuparille. [54, s. 70-71]

Taulukko 6.1: Muotofunktiot x_0 ja p OFP kuparille C :n ollessa 3,5. [54, s. 72]

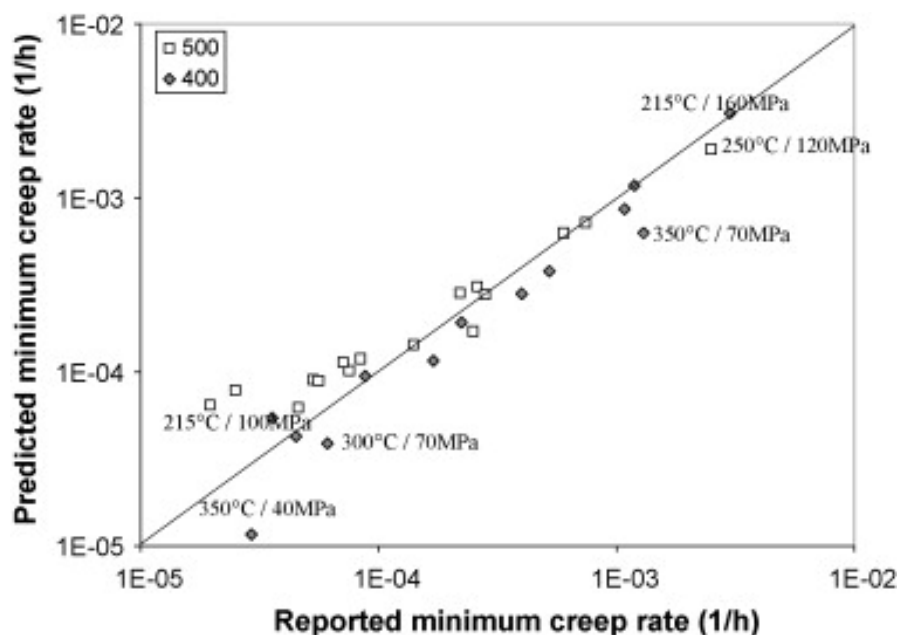
<i>Shape function factors for OFP copper</i>	
$x_0(\sigma/\sigma_{TS}, T) =$	$-2.179 + 4.397 \cdot \ln(\sigma/\sigma_{TS}) - 0.008 \cdot T$
$p(\sigma/\sigma_{TS}, T) =$	$7.235 + 0.460 \cdot (\sigma/\sigma_{TS}) / \ln(\sigma/\sigma_{TS}) - 0.012 \cdot T$

LCSP-mallin toimivuutta on tarkasteltu vertaamalla sen eri yhtälöiden antamia tuloksia mitattuihin tuloksiin. Kuvassa 6.10 on vertailtu LCSP-mallin ennustamia myötöaikoja mitattuihin myötöaikoihin.



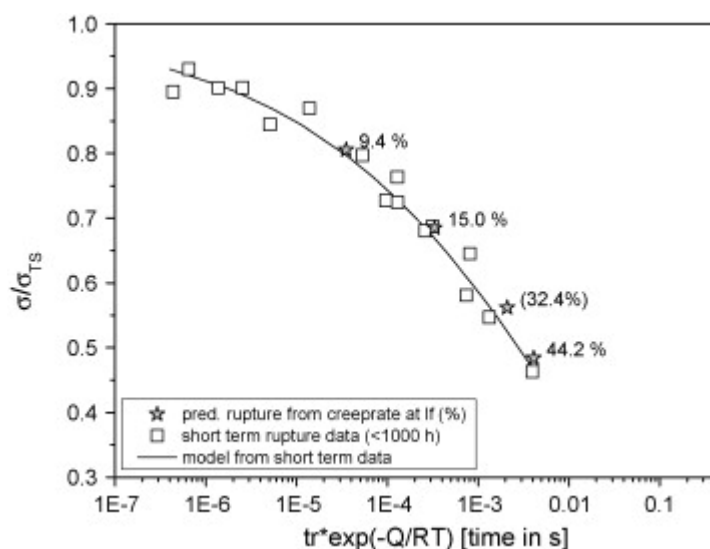
Kuva 6.10: Mitattujen myötöaikojen ja LCSP-mallin ennustamien myötöaikojen vertailua. [56, s. 27]

Minimivirumisnopeuksia voidaan ennustaa, kun kyetään muodostamaan koko virumiskäyrä. Kuvassa 6.11 on esitetty miten ennustetut minimivirumisnopeudet sopivat yhteen OFP-kuparille mitattujen minimivirumisnopeuksien kanssa.



Kuva 6.11: Mitattujen ja ennustettujen minimivirumisnopeuksien vertailua. Merkinnät 400 ja 500 tarkoittavat eri materiaalierii. [56, s. 27]

Koska malli kykenee tekemään tarkkoja ennustuksia materiaalin virumisnopeuksista (kuva 6.11), se voisi myös ennustaa murtoaikoja suhteellisen varhain kertyneestä (murtumattoman kappaleen) virumiskäyrän myötödatasta. Mallin soveltuvuutta tähän tarkoituksen kokeiltiin valitsemalla neljä pistettä eri virumiskäyriltä ja eri ajankohdista. Näistä kohdista määriteltiin virumisnopeudet ja murtoaajat ratkaistiin yhtälöä 26 käyttämällä samalle virumisnopeudelle samana ajanhetkenä. Näissä kokeissa minimivirumisnopeus saavutettiin keskimäärin silloin, kun materiaalin eliniästä oli kulunut 30%. [56, s. 27] Kokeen tulokset on esitetty kuvassa 6.12.



Kuva 6.12: Virumisnopeuden perusteella tehty ennustus murtoajasta, joka on esitetty kuvassa tähdillä ja sen perässä kulunut elinikä. Suluissa oleva elinikä vastaa 25600 tunnin kohdalla keskeytettyä koetta. Neliöt esittävät lyhyen aikavälin murtumadataa ja käyrä vastaavaa mallia. [56, s. 27]

Kuvan 6.12 mukaan ennusteet vastaavat hyvin lyhyen aikavälin dataa. Tämän menetelmän etuna on, ettei siinä tarvitse huomioida sitä, onko minimivirumisnopeus saavutettu. Lisäksi kun käytetään virumisnopeutta tietynä ajan hetkenä murtoajan ennustamisessa, vältetään myös epävarmuustekijöiltä, jotka liittyvät OFP-kuparille tyypillisiin suuriin alkumyötymiin. [51, s. 27]

Ennustettaessa virumiskäyttäytymistä LCSP-malli ja Wilshrien yhtälö toimivat OFP-kuparin tapauksessa paremmin kuin aikaisemmat mallit. LCSP-malli on itsessään yksinkertainen, sillä se sisältää vain kolme parametria, joiden avulla virumismyötymäkäyrä määritellään. Mallin yksinkertaisuuden vuoksi se myös käyttäytyy yksinkertaisesti ekstrapoloimassa data-alueen ulkopuolella. Myötymän ja myötönopeuden määrittäminen on myös LCSP-mallin ainutlaatuinen ominaisuus. [54, s. 27; 55, s. 255]

7 KOEJÄRJESTELYT

Sulfidin vaikutusta OFP-kuparin mekaanisiin ominaisuuksiin tutkittiin altistamalla OFP-kuparista valmistettuja koesauvoja sulfidipitoiselle tekopohjavedelle, ja suorittamalla altistetuille koesauvoille standardin mukaisia veto- ja virumiskokeita. Altistuksen kuluessa seurattiin koemateriaalin venymän muutosta (virumista) huoneenlämpötilassa vakiokuormakokeessa. Materiaalille suoritettiin vetokokeita eri sulfidialtistuksilla. Näytteiden visuaalisessa tarkasteltaessa käytettiin stereo- ja optista mikroskooppia. Pintojen rakennetta ja koostumusta tutkittiin SEM/EDS-analyysillä.

7.1 Sulfidipitoisuuksien määrittäminen

Sulfidialtistettujen kuparinäytteiden osalta mielenkiinnon kohteena oli sulfidin/rikin mahdollinen diffuuntoituminen koesauvan kuparimatriisiin. Sulfidin/rikin diffuusiota tutkittiin EDS-analysaattorin avulla määrittämällä rikille konsentraatiogradientti perusaineessa. Myös virumiskoesauvojen murtopinnan eri kohdista määritettiin sulfidiosuuksia. Lisäksi tarkasteltiin pintakerroksen paksuutta, koostumusta ja rakennetta optisen mikroskoopin, stereomikroskoopin ja SEM:n avulla.

7.1.1 Näytteen valmistus sulfidikerroksen paksuuden määrittämistä ja SEM-kuvausta varten

Tämän työn puitteissa käytettyjen näytteiden ja virumis- ja vetokoesauvojen koostumus on esitetty taulukossa 7.1. Eri näytteiden altistuksessa käytetyn tekopohjaveden koostumus on esitetty taulukossa 7.2. Näytteiden altistusaika oli viisi viikkoa.

Taulukko 7.1: Koesauvojen ja kuparinäytteiden koostumus. Koesauvoista ja näytteistä löytyi myös muita alkuaineita, joiden pitoisuudet olivat selvästi alle 1 ppm. Näitä olivat Al, As, Bi, Cd, Co, Cr, Fe, H, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Zn ja Zr.

Alkuaine	Osuus	Yksikkö
Cu	99,993	%
P	5,5	ppm
Ag	11,2	ppm
O	1,5	ppm
S	3,7	ppm
Si	0,9	ppm

Taulukko 7.2: Sulfidiliuksen koostumus, jolle osa virumiskoesauvoista altistettiin. Taulukon mukainen sulfidiliuos simuloi loppusijoitussyvyydellä olevan pohjaveden koostumusta, johon altistuskokeissa lisättiin 200 mg/l sulfidia.

Ainesosa	Konsentraatio	
	mg/l	mmol/l
Na ⁺	4800	208,8
K ⁺	21	0,54
Ca ²⁺	4000	100
Mg ²⁺	54,6	2,3
Sr ²⁺	35	0,4
B ³⁺	0,92	0,08
SO ₄ ²⁻	4,2	0,044
Cl ⁻	14500	412,7
F ⁻	1,2	0,063
Br ⁻	104,7	1,31
I ⁻	0,9	0,007
pH	8,2	

Näytteitä analysointiin visuaalisesti SEM:n, optisen mikroskoopin sekä stereomikroskoopin avulla. Näytteet valmistettiin kuvan 7.1 mukaisesta kuparipalasta.



Kuva 7.1: Sulfidiliukselle altistettu kuparipala.

Näyte leikattiin piikarbiditerän avulla pienemmäksi, jotta se voitiin valaa muoviin. Ennen näytteen valamista muoviin eli napitusta se päällystettiin ohuesti kullalla eli sputterointiin. Sputterointi tehtiin tyhjiössä, jonka tehtävä on pitää kuparin pinnalla oleva sulfidikerros kiinni kuparissa, kun näyte napitetaan. Näyte napitettiin poikkileikkauspinta ylöspäin. Napitetun näytteen pinta hiottiin hiomakoneella käyttämällä eri kokoluokan timanttitahnoja ja piisuspensiota. Hionnan eri vaiheissa käytettiin eri timanttitahnoja siten, että hionnan edetessä käytetyn tahnan sisältämät timanttipartikkelit muuttuivat hienommiksi. Käytettyjen timanttitahnojen sisältämien timanttirakeiden kokojakaumat on esitetty taulukossa 7.3.

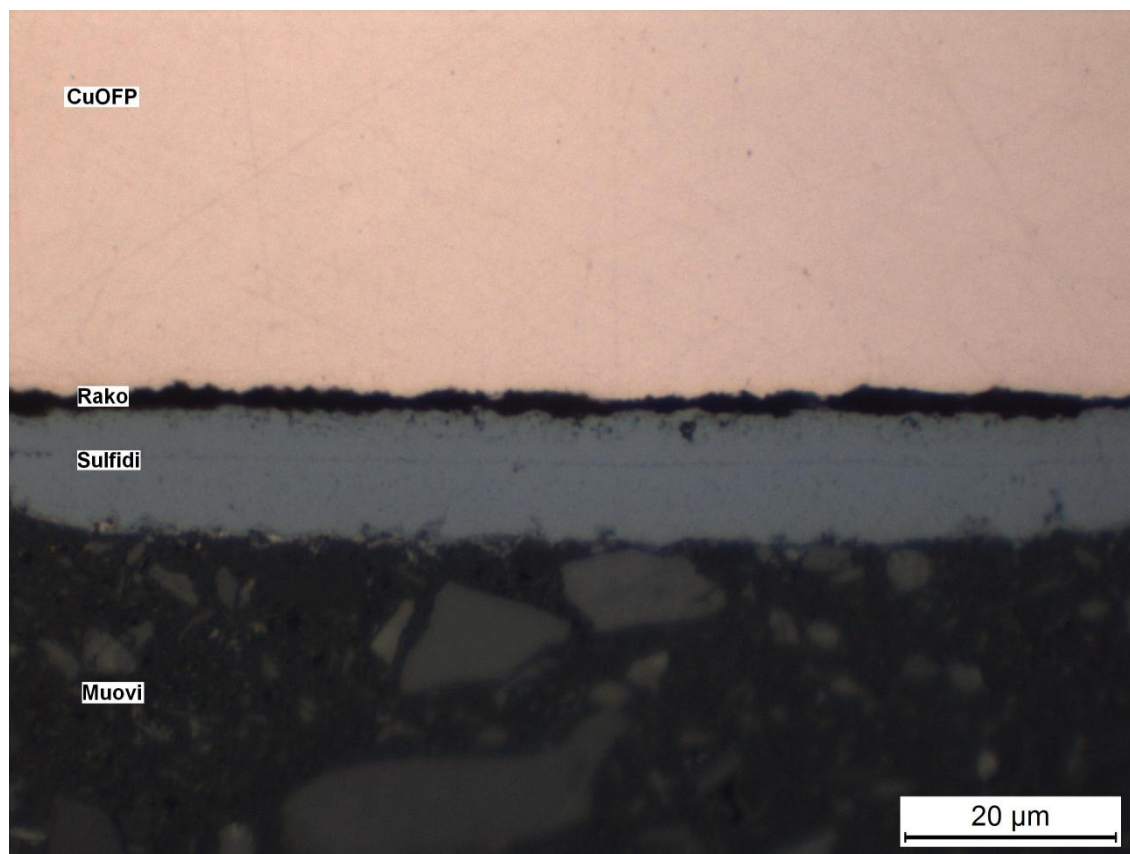
Taulukko 7.3: Kuparinäytteen hionnassa käytettyjen timanttitahnojen partikkelikoot.

Hionta kerta #	Timanttipartikkelin koko [μm]
1	9
2	6
3	3
4	1
5	0,4

Hionnan jälkeen näyte puhdistettiin etanolia ja ultraääntä käyttäen. Tämän jälkeen näyte oli valmis kuvattavaksi optisella mikroskoopilla ja SEM:lla.

7.1.2 Sulfidikerroksen paksuuden määrittäminen

Sulfidikerroksen paksuus määritettiin ottamalla kuvia optisen mikroskoopin avulla kuparin pintakerroksesta eri kohdista näytettä (liite 1) ja mittaamalla kuvissa näkyvien sulfidikerroksien paksuuksia kuvankäsittelyohjelman avulla. Mitatuista paksuuksista laskettiin keskiarvo sulfidikerroksen paksuudelle. Kuvassa 7.2 on esitetty optisella mikroskoopilla otettu kuva kuparin pintakerroksesta.



Kuva 7.2: Kuparin pinnalle muodostunut sulfidikerros. Kuva on otettu optisella mikroskoopilla 100-kertaista suurennosta käyttäen.

Kuvassa 7.2 näkyvän kuparin ja harmaan sulfidikerroksen välissä on musta tyhjä alue, joka on syntynyt näytteen napituksen yhteydessä. Kupari ja napituksessa käytetty muovi laajenevat ja kutistuvat lämpötilan muutoksen ja materiaalien erilaisten lämpölaajenemiskertoimien takia eri tahtiin. Lämpölaajenemisen takia sulfidikerros on irronnut kuparin pinnasta.

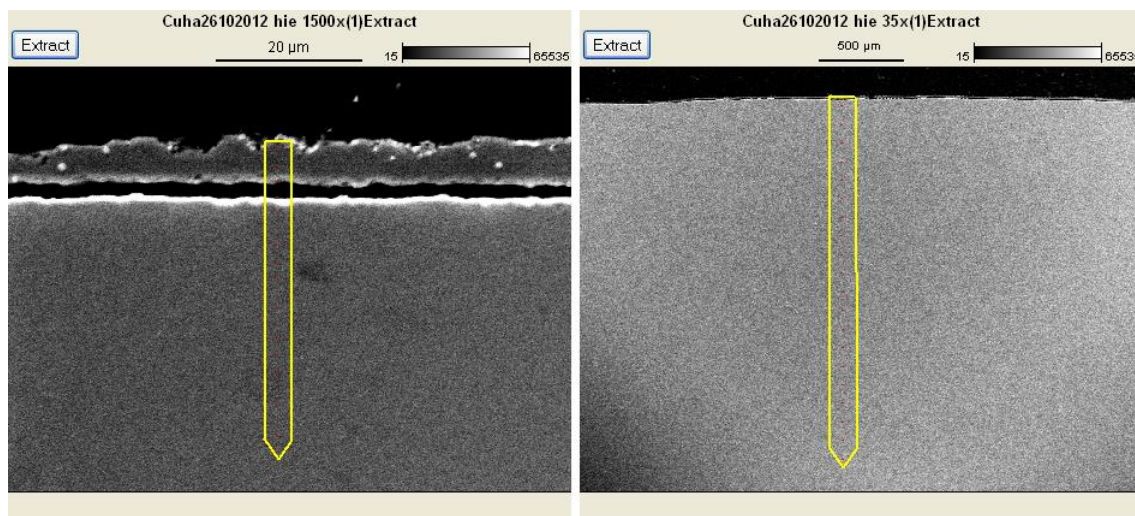
7.1.3 Sulfidikerroksen koostumuksen määrittäminen

Sulfidikerroksen koostumus määritettiin EDS-analyysin avulla. Näytteen pinnalta valittiin kolme erikokoista aluetta, joiden koostumus määritettiin. Näytteenottoalueen koko vaihteli käytetyn suurennoksen mukaan, jotka olivat 50x, 100x ja 500x.

7.1.4 Sulfidin konsentraatiogradientin määrittäminen

Sulfidin ja muiden tekopohjavedestä tavattavien ainesosien konsentraatiogradientit määritettiin pinnan välittömästä läheisyydestä ja näytteen poikkipinta-alalta aina noin kahden millimetriin saakka ns. viiva-analyysin avulla. Viiva-analyysissä EDS-laitteisto mittaa suoralla viivalla tasaisin välimatkoin sijaitsevien pistemäisten alueiden koostumuksia. Kuvassa 7.3 on esitetty alueet, joiden perusteella eri ainesosien konsentraatio-

gradientit määriteltiin pinnan välittömästä läheisyydestä ja kahden millimetrin syvyydeltä näytteen pinnasta.



Kuva 7.3: Vasemmalla kuparinäytteen pinnan läheisyydessä oleva alue ja oikealla noin kahden mikrometrin syvyydelle asti rajattu alue, joiden pohjalta määritettiin eri aineiden konsentraatiogradientit.

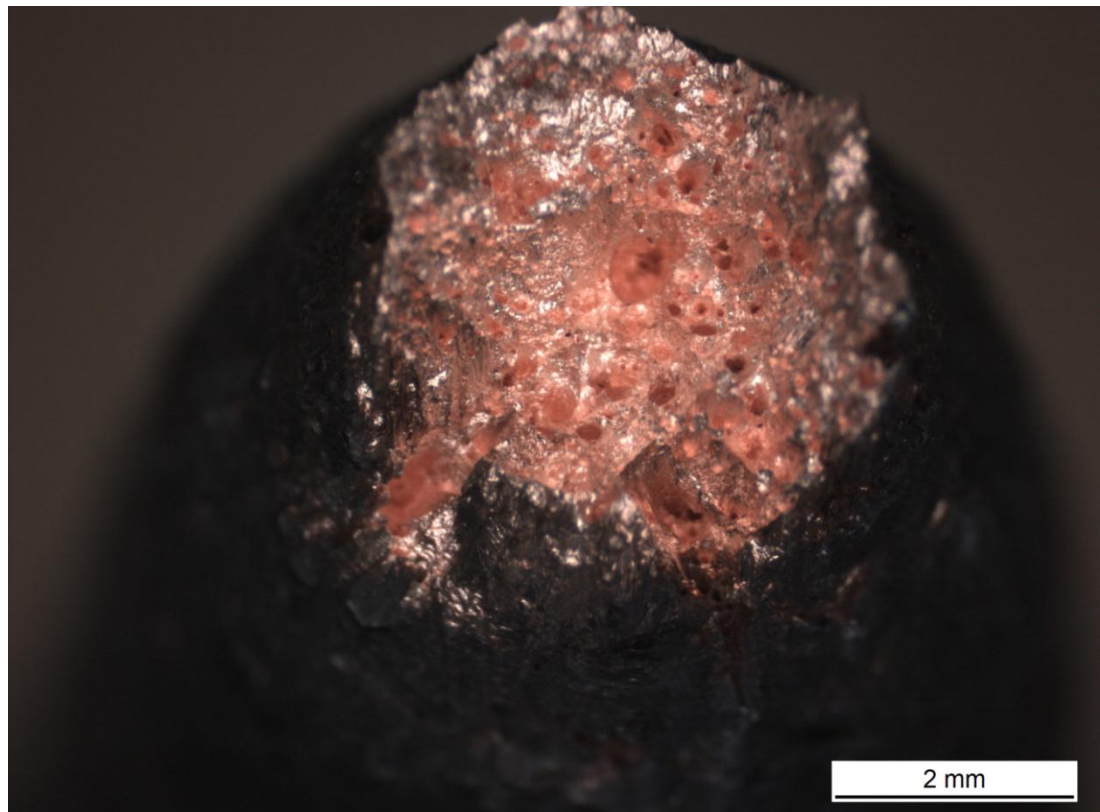
Kuvan 7.3 vasemman puoleisen viiva-analyysin pisteiden välinen etäisyys on noin kaksi mikrometriä. Viimeinen piste on 43,5 mikrometrin etäisyydellä näytteen pinnasta. Kuvan 7.3 oikean puoleisen kuvan pisteiden välinen etäisyys on noin 100 mikrometriä. Viimeinen piste sijaitsee 1922 mikrometrin päässä näytteen pinnasta.

7.1.5 Murtopinnan sulfidipitoisuuden määrittäminen

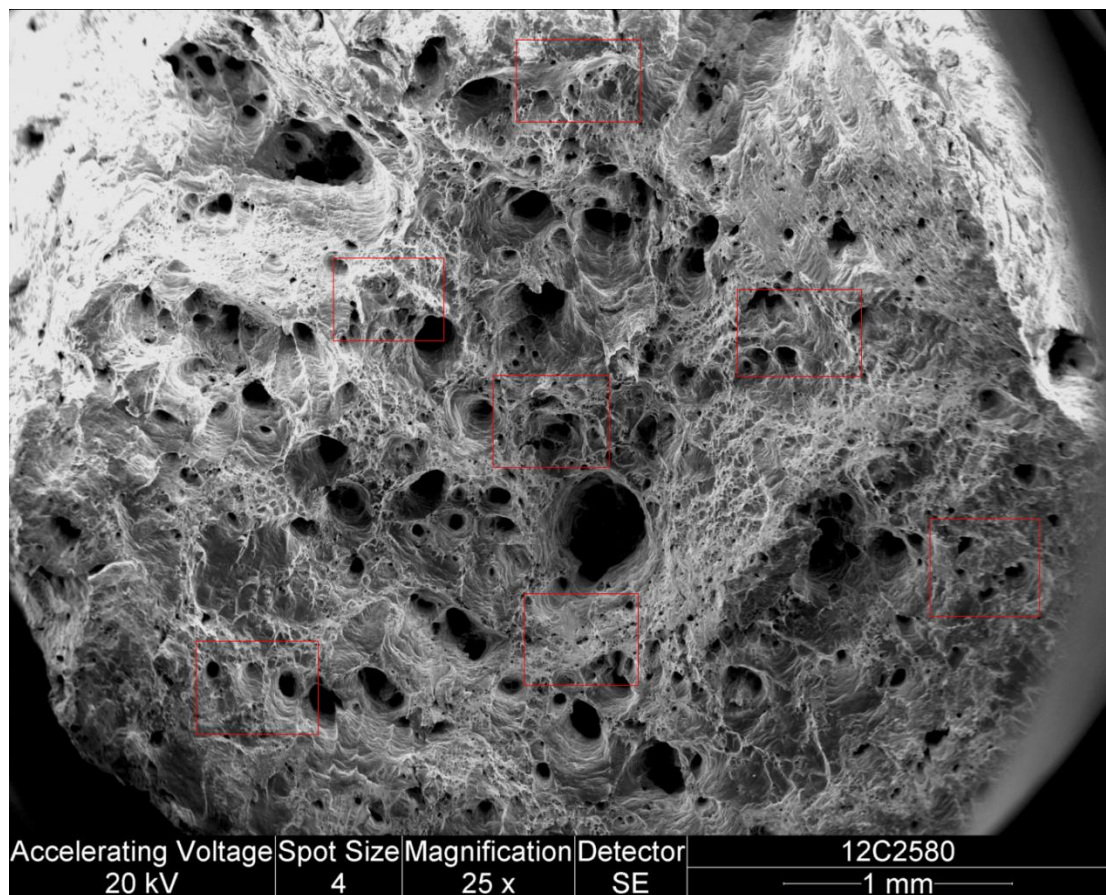
EDS-analyysia käytettiin myös sulfidialtistetun virumiskoesauvan murtopinnan analysoimiseen. Tarkoituksena oli kartoittaa murtopinnan sulfidipitoisuus. Kuvassa 7.4 on esitetty murtunut koesauva ja kuvassa 7.5 saman koesauvan murtopinta, jota käytettiin EDS-analyysissa. Muut murtuneet koesauvat ja niiden murtopinnat ovat esitetty liitteessä 2. Kuvassa 7.6 on esitetty ne murtopinnan alueet, joilta sulfidipitoisuudet määritettiin.



Kuva 7.4: Virumiskokeen seurauksena murtunut koesauva.



Kuva 7.5: Kuvan 7.4 sulfidaltistetun virumiskoesauvan murtopinta.



Kuva 7.6: Murtopinnan alueet, joilta sulfidipitoisuuksia määriteltiin.

EDS-analyysissa murtopintaa analysoitiin kolmesta eri kohtaa murtopinnan reunasta, kolmesta eri kohtaa murtopinnan reunan ja keskikohdan puolivälistä sekä murtopinnan keskeltä. Analysoidut alueet olivat kooltaan noin 0,5*0,5mm suuruisia neliöitä.

7.2 Vetokokeet

Vetokokeet suoritettiin OFP-kuparille standardin SFS EN ISO 6892-1 mukaisesti. Kuvassa 7.7 on esitetty vetokokeessa käytetty murtunut koesauva. Osa vetokokeissa käytetyistä sauvoista altistettiin eri vahvuisille sulfidiliuoksille ennen vetokoetta. Saatuja tuloksia verrattiin altistamattomien koesauvojen vetokoetuloksiin.



Kuva 7.7: Vetokokeessa murtunut koesauva.

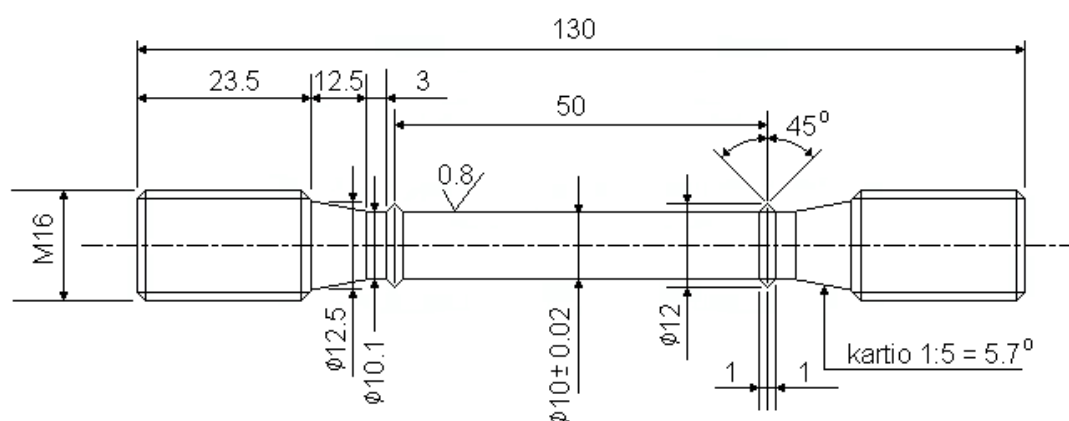
Lisäksi suoritettiin pyörökoesauvoilla in situ-vakiokuormituskokeita, joissa koesauvat altistettiin viiden viikon jaksoissa sulfidipitoiselle pohjavedelle. Tehdyt in situ-vakiokuormakokeet ovat periaatteessa huoneenlämpötilassa tehtyjä virumiskokeita. Altistuksen aikaisessa kuormituksessa käytettiin standardinmukaisen kuormitustavan sijaan servohydraulista aineenkoetuskonetta, jonka tuottamassa kuormassa esiintyi vaihtelua maksimissaan n. $\pm 5\%$ kuormitustason ollessa 20MPa eli n. 40% myötölujuudesta.

7.3 Virumiskokeet

Virumiskokeiden tavoitteena oli vertailla sulfidille altistettujen sauvojen virumiskestävyttä altistamattomiin sauvoihin. Virumiskokeet toteutettiin pareittain eri jännitystasoilla siten, että voitiin vertailla altistamattomien ja altistettujen sauvojen välisiä eroavaisuuksia virumiskäyttäytymisessä. Altistettujen koesauvojen pinnasta ei poistettu altistuksen aikana syntyneitä sulfidikerrosta.

Virumiskoe koostuu koesauvan lämmittämisestä tiettyyn lämpötilaan ja koesauvan altistamisesta sen pituussunnassa vakiokuormitukselle tai vakiojännitykselle tietyksi ajaksi. Virumiskokeen avulla voidaan mitata tarkkaa venymää (keskeytymätön koe), venymää tietyn väliajoin (keskeytetty koe) tai murtoaikaa (keskeytymätön ja keskeytetty koe). [57, s. 7] Tämän työn puitteissa suoritettavat kokeet suoritettiin vakiokuormituksella. Kokeiden aikana mitattiin koesauvan venymää sekä koesauvan murtoaika. Koejärjestelyissä noudatettiin SFS-EN ISO 204-standardia [57] ja ECCC:n suosituksia [58].

Standardin mukaisen koesauvan piirustus on esitetty kuvassa 7.8. Koesauvat koneistettiin siten, että jäännösmuodonmuutokset (residual deformation) ja pintaviat jäivät mahdollisimman pieniksi. Koesauvat täyttivät niille asetetut standardin mukaiset vaatimukset muodon, poikkileikkauksen, mittapituuden ja referenssipituuden osalta. [57, s. 10-13] Virumiskokeissa käytetyt koesauvat koostuivat taulukon 7.2 mukaiselle sulfidiliuokselle altistetuista koesauvoista ja altistamattomista koesauvoista. Altistusaika oli viisi viikkoa. Virumiskokeita tehtiin yhteensä seitsemän, joista yksi osoittautui kestoltaan erittäin lyhyeksi. Loput kuusi koetta suoritettiin pareittain siten, että sulfidille altistettua ja altistamatonta koesauvaa testattiin samalla jännitystasolla. Koelämpötila oli 215 °C ja jännitystasot vaihtelivat 100-140MPa:n välillä.



Kuva 7.8: Virumiskokeissa käytetyn koesauvan mitoitus.

Koelaitteen tehtävä on altistaa koesauva sauvan pituusakselin suuntaiselle rasitukselle siten, että koesauvaan kohdistuu mahdollisimman vähän taivutusta tai vääntöä eikä koesauvaan kohdistuva kuormitus ole impulssimaista. Koelaitteen osien kunto tarkastettiin ennen kokeiden aloittamista ja samalla todettiin, että koelaitteisto on eristetty ulkoisilta tärinöiltä. Käytetty laitteisto oli varusteltu mekanismilla, joka ennalta ehkäisee koesauvan murtumisesta seuraavaa impulssimaista rasitusta. [57, s. 7] Kuvassa 7.9 on esitetty virumiskone ja sen tärkeimmät osat. Virumiskoneeseen lastataan painoja halutun jännitystason mukaisesti. Kuormitus välittyy uunissa olevalle koesauvalle vipuvarren kautta. Sauvan pituuden muuttuessa koneessa oleva liikkuva kierretanko tasapainottaa vipuvarren.



Kuva 7.9: Vakiokuormituksellinen virumiskone. Virumiskoneen oleellimmat elementit ovat 1) painot, 2) lämmitysyksikkö, 3) pystysuunnassa liikkuva kierretanko, 4) uuni ja 5) vipuvarsi. Kuvasta puuttuu tietokone, johon antureilta saatu data tallentuu.

Virumiskokeessa käytettävien painojen laskeminen on suhteellisen yksinkertaista. Vipuvarren ollessa tasapainossa sen molempiin päihin vaikuttavat päinvastaiset voimat F_1 ja F_2 . Vipuvarren pään momentti M saadaan kaavalla

$$M = Fd, \quad (29)$$

missä d on vipuvarren pituus. Voimat F_1 ja F_2 aiheuttavat vipuvarren päihin yhtä suuret ja vastakkaisuuntaiset momentit, jolloin

$$F_1 d_1 = F_2 d_2. \quad (30)$$

Koska kokeessa käytetyillä painoilla on punnittu massa m , voidaan vipuvarren toisen pään momenttiyhtälö kirjoittaa muotoon

$$M_1 = mg, \quad (31)$$

missä g on putoamiskiihtyvyys. Koesauvaan vaikuttava voima F_2 saadaan siten ratkais-tua yhtälöstä 30 seuraavanlaisesti:

$$F_2 = \frac{mgd_1}{d_2}. \quad (32)$$

Kun tiedetään koesauvan poikkileikkauksen pinta-ala A , koesauvan jännitystaso σ saa-daan laskettua kaavalla

$$\sigma = \frac{F}{A}. \quad (33)$$

Yhdistämällä kaavat 32 ja 33 saadaan virumiskokeen jännitystaso laskettua kaavalla

$$\sigma = \frac{mgd_1}{d_2 A}. \quad (34)$$

Venymän mittauksessa käytettyjen anturien tarkkuus oli standardin mukaisesti riittävä ja niiden mittapituus oli 10 tai 12mm. Standardi edellyttää antureilta vähintään 10mm mittapituutta. [57, s.7] Käytetyt anturit oli asianmukaisesti kalibroitu (standardi edellyt-tää kalibroitua kolmen vuoden välein [57, s. 7]), ja niiden avulla kyettiin mittaamaan venymää koesauvan yhdeltä tai molemmilta (päinvastaisilta) puolilta. Mittauksen ta-pahduttua päinvastaisilta puolilta ilmoitetaan venymä kahden mittauksen keskiarvona. Mittauksessa voidaan käyttää apuna koesauvoihin kiinnitettyjä lisäosia, jotka helpotta-vat mittaamista. Lisäosien tulee olla sen muotoisia, että venymän mittaus tapahtuu lisä-osista huolimatta koesauvan referenssipituuden suhteen. [57, s. 7-8] Kuvassa 7.10 on esitetty koesauvan kiinnittäminen virumiskoneeseen, venymäanturien jatkovarret ja ve-nymäanturien kytkentä. Kuvassa 7.11 on puolestaan esitetty keraamiset jatkovarret, joita käytettiin osassa kokeita.



Kuva 7.10: Koesauvan ja venymäanturien kiinnitys virumiskoneeseen. Kuvaan on merkitty 1) venymäanturit, 2) tukipala, jota pitkin anturien jatkovarret pääsevät liikkumaan, 3) jatkovarret, 4) vetotanko, 5) koesauva ja 6) uuni.

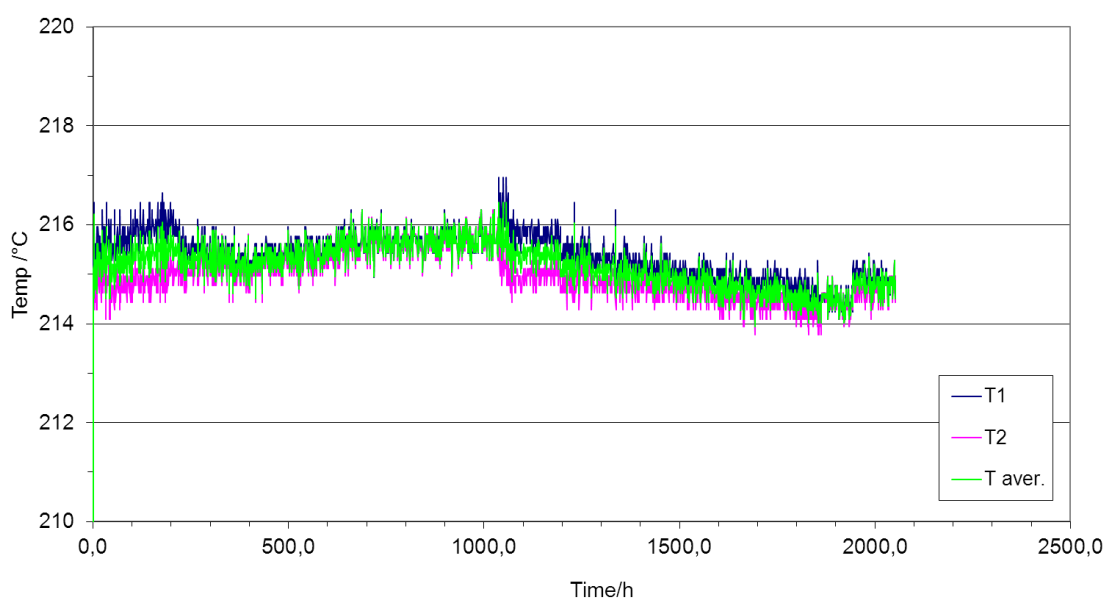


Kuva 7.11: Virumiskokeissa käytetyt keraamiset jatkovarret (1) venymäantureille. Muut numeroidut osat ovat koesauvan olakkeisiin kiinnitettävät lisäosat, joita vasten anturien jatkovarret liikkuvat (2), jatkovarsien tukilevy (3) ja venymäanturit (4).

Käytetty lämmityslaitteisto tai uuni lämmittää koesauvan haluttuun lämpötilaan ja pitää ko. lämpötilaa yllä kokeen ajan. Tämän työn puitteissa suoritettujen kokeiden lämpötila oli 215°C ja siten standardin ja ECCC:n suositusten mukainen sallittu lämpötilan vaihteluväli kokeen aikana oli $\pm 3^\circ\text{C}$. Laboratoriotilat oli ilmastoitu siten, että uunia ympäröivän ilman lämpötila ei vaihtele kokeen aikana enempää kuin standardin salliman määrän $\pm 3^\circ\text{C}$. [57, s. 8-9; 58, s. 9]

Koesauvan lämpötilaa mitattiin siihen kiinnitettyjen termoelementtien avulla. Termoelementit kalibroitiin koelämpötilassa. Lämpötilan mittauksessa käytettiin kolmea termoelementtiä, jotka kiinnitettiin koesauvan referenssipituusosan ylä-, ala- ja

keskikohtiin siten, että koesauvan ja termoelementtien välille muodostui hyvä terminen kontakti. Riittävän hyvä termoelementtien kiinnitys saadaan päällystetyn rautalangan avulla. Keskikohdassa oleva termoelementti mittasi lämpötilaa lämmitysyksikölle, jonka perusteella se määrittä tarvittavan lämmitystehon. Kahta muuta termoelementtiä käytettiin lämpötilan mittaamiseen kokeen aikana. Niiden keskiarvona saatiin kokeen aikainen lämpötila. Kokeen y361 aikana mitattu lämpötilakuvaaja on esitetty kuvassa 7.12. Muiden kokeiden lämpötilakuvaajat ovat esitetty liitteessä 3.



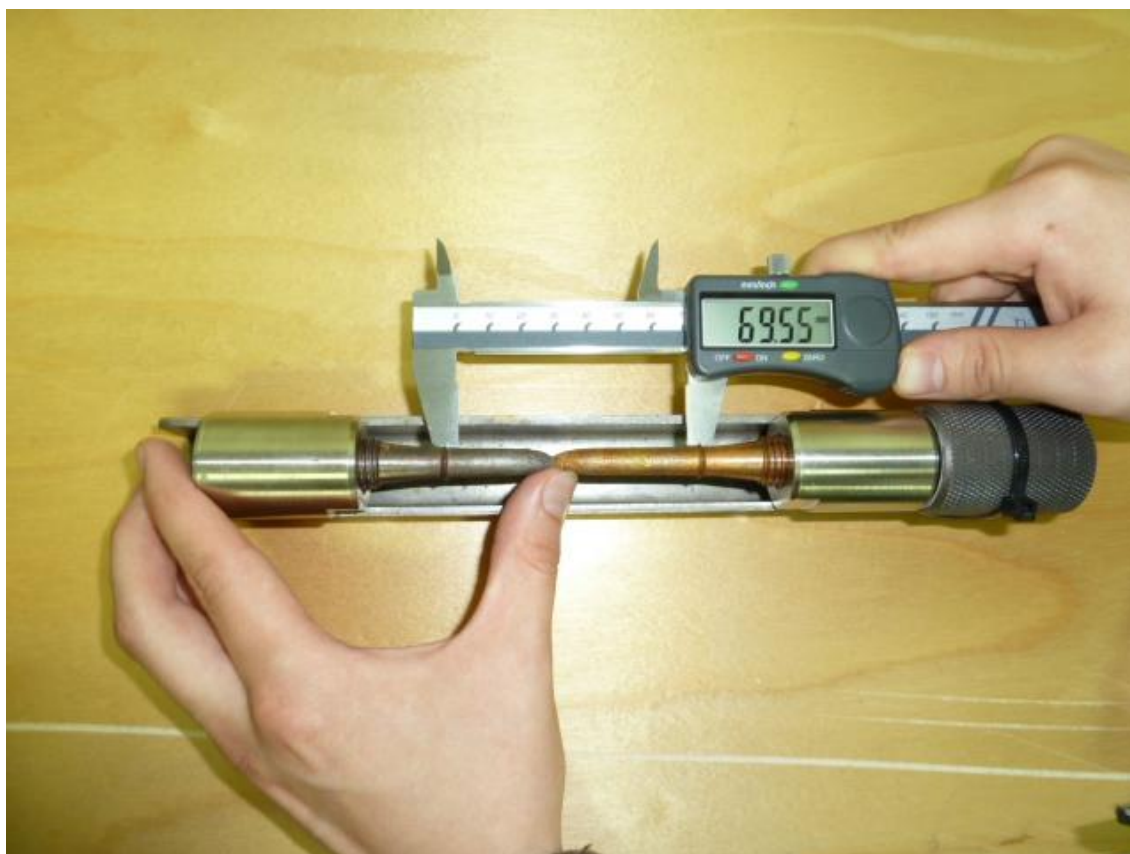
Kuva 7.12: Kokeen y361 aikainen lämpötilakuvaaja. T_1 ja T_2 ovat koesauvaan kiinnitetyn ylemmän ja alemman termoelementin ilmoittama lämpötila ja $T_{aver.}$ on näiden kahden keskiarvo.

Koesauvan saavutettua koelämpötilan odotettiin, kunnes koesauva kiinnityslaitteisto ja anturit olivat saavuttaneet termisen tasapainon. Lämmityksen aikana käytettiin esipainoa, joka oli alle 10% kokonaiskuormituksen painosta. Lämmityksen aikana lämpötilan ei tulisi ylittää asetustemperatuuria aikaisemmin mainittua kolmea lämpöastetta enempää. [57, s. 13]

Kuorman asettaminen tapahtui termisen tasapainotilan saavuttamisen jälkeen. Käytetyn kuorman aiheuttama rasitus koesauvaan tulee tietää yhden prosentin tarkkuudella. Kuorman asettaminen tapahtui mahdollisimman nopeasti ja välttämättä aiheuttamasta koesauvalle ylimääräistä rasitusta. ECCC ohjeistaa, että kuorman asettamisen tulisi kestää alle 10 minuuttia. [58, s. 10] Lyhyen asetusajan tärkeys korostuu erityisesti pintakeskisen kuutiollisen (pkk) kiderakenteen omaavilla metalleilla, kuten kuparin tapauksessa, sillä pkk-metallit saattavat virua jo alhaisilla kuormitus- ja lämpötilatasoilla. Virumiskokeen alkamisajankohdaksi katsotaan se hetki, kun laskettu kuormitus on asetettu virumiskoneeseen ja koesauva altistuu siten ennalta lasketulle jännitykselle. Alku-

venymän aikana kappaleen poikkipinta-ala pienenee ja termoelementtien kiinnitys löysyy. Tämän vuoksi alun kuormituksen jälkeen koe keskeytettiin ja lämpötilan laskettua termoelementit kiinnitettiin uudelleen. Samalla mitattiin koesauvasta alkuvienä.

Virumiskokeen uudelleen käynnistämisen jälkeen koe päättyi koesauvan murtumiseen. Koesauvan murtumisen jälkeen uunin lämpötila ajettiin alas. Uunin jäähtyttyä koesauvan referenssipituus mitattiin kuvan 7.13 mukaisesti.



Kuva 7.13: Murtuneen koesauvan referenssipituuden mittaaminen. Sama mittaus suoritettiin sauvan neljästä eri kohdasta luotettavamman tuloksen saamiseksi.

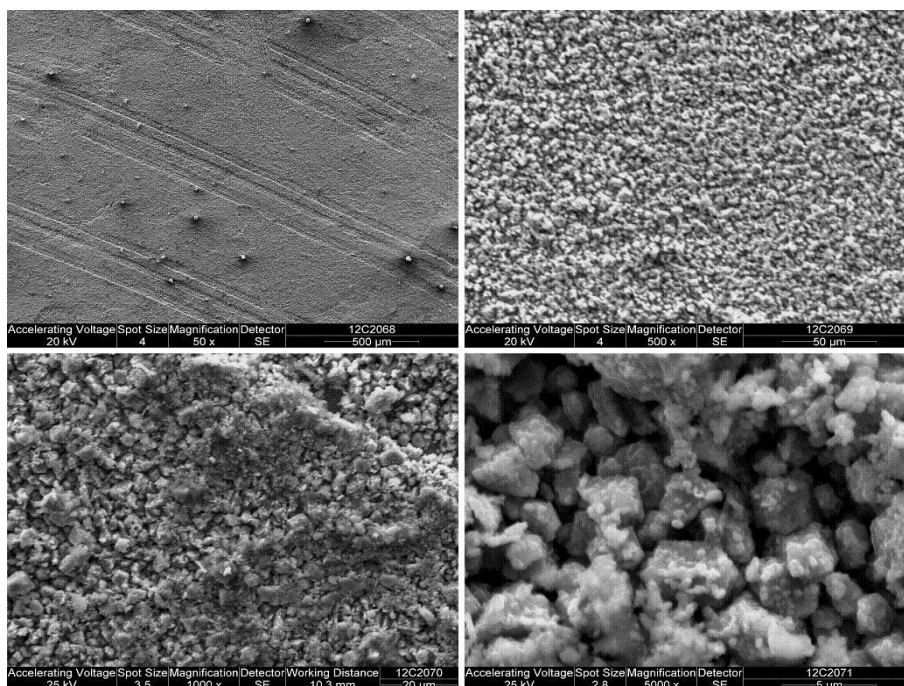
Referenssipituuden lisäksi sauvasta mitattiin koesauvan poikkileikkaus murtokohdan kapeimmasta ja leveimmästä kohtaa. Poikkileikkaus oletettiin ellipsin muotoiseksi. Mitatut tulokset kirjattiin ylös. Referenssipituuksien sekä tietokoneelle virumiskokeen aikana kirjatun datan perusteella eri koesauvoille laadittiin virumiskuvaajat. Virumiskuvaajien avulla laskettiin edelleen koekohtaiset minimivirumisnopeudet. Lisäksi murtuneet koesauvat ja niiden murtopinnat kuvattiin.

8 KOETULOKSET

Tässä kappaleessa esitetään tämän työn puitteissa saadut pinnan analysointiin, veto- sekä virumiskokeisiin liittyvät tulokset. Lisäksi esitetään tämän työn puitteissa laadittu Wilshiren kuvaaja. Saatuja tuloksia on analysoitu kappaleessa 9.

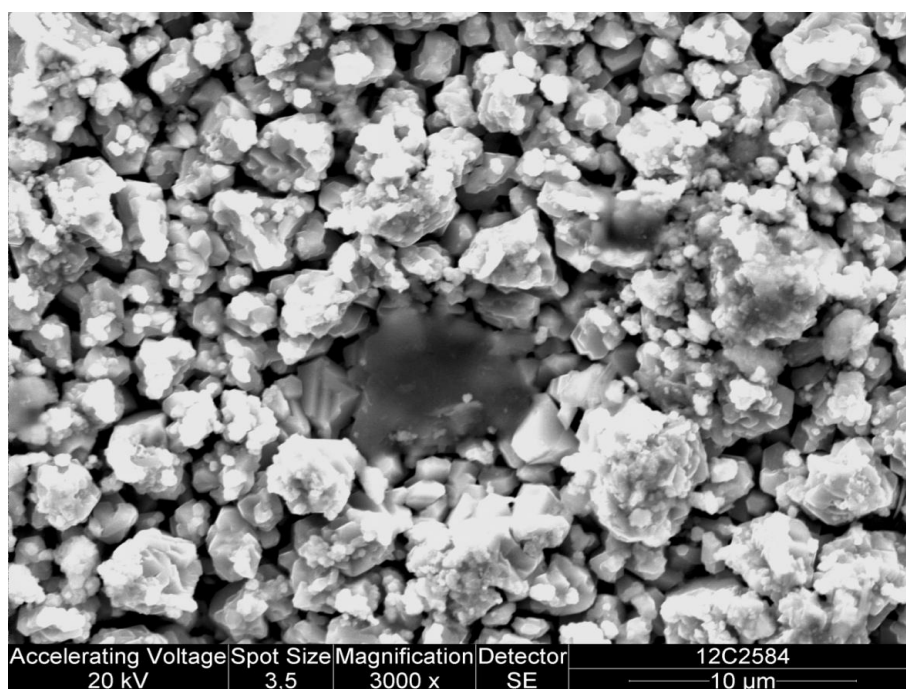
8.1 Näytteiden pinnan karakterisointi

Sulfidifilmin rakennetta tutkittiin kuvaamalla sitä SEM:lla. SEM-kuvat eri suurennoksilla näytteen pinnasta on esitetty kuvassa 8.1.



Kuva 8,1: Sulfidialtistetun kuparinäytteen pintafilmi kuvattuna eri suurennoksilla. Vasemmalla ylhäällä 50-kertainen suurennos, oikealla ylhäällä 500-kertainen suurennos, vasemmalla alhaalla 1000-kertainen suurennos ja oikealla alhaalla 5000-kertainen suurennos.

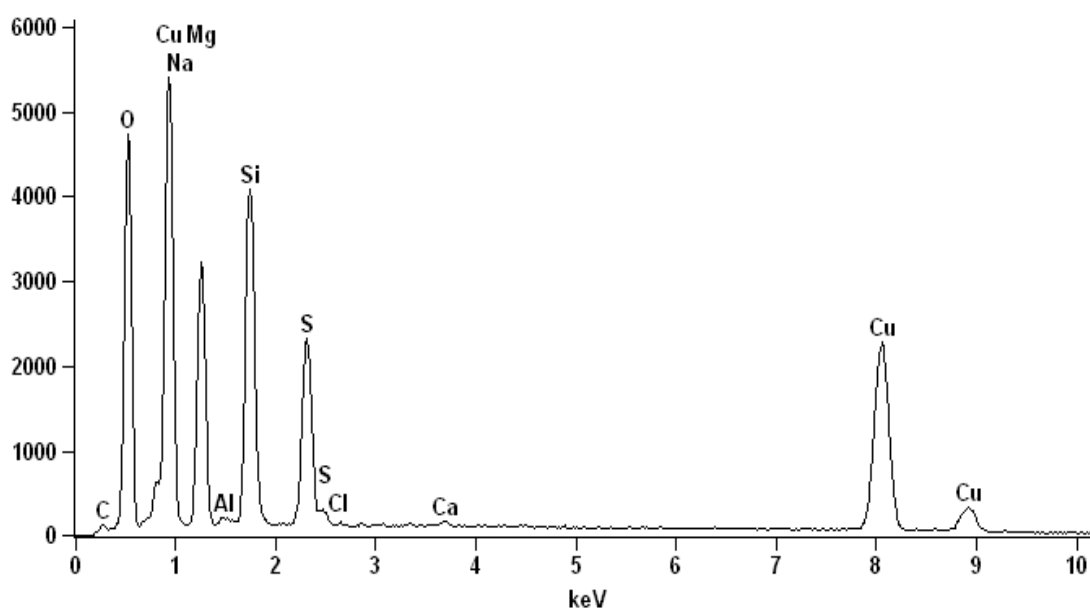
50-kertaisella suurennoksella otetussa kuvassa näytteen pinnassa näkyy juovia noin 500μm välein. Juovat ovat todennäköisesti syntyneet kuparipalan valmistuksen aikana. Kuvan 8.1 vasemman yläkulmassa näkyvistä pisteistä valittiin yksi, joka kuvattiin (esitetty kuvassa 8.2) sekä siitä otettiin EDS-analyysi (esitetty kuvassa 8.3). EDS-analyysin tulokset on esitetty myös taulukossa 8.1. Taulukossa 8.2 on puolestaan esitetty sulfidikerroksen paksuuden mittaustulokset.



*Kuva 8.2: Suurennos altistetun näytteen pinnalla näkyvästä pisteestä. Käytetty suuren-
nos on 3000-kertainen.*

Full scale counts: 5403

Cu-pala, musta tapla(3)



Kuva 8.3: Kuvan 8.2 pisteen EDS-analyysi.

Taulukko 8.1: Kuvan 8.2 kolon EDS-analyysin tulokset.

Element	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
O	20,31	+/- 0,14	39,19	+/- 0,28
Na	0,25	+/- 0,17	0,34	+/- 0,22
Mg	13,18	+/- 0,12	16,73	+/- 0,15
Al	0,25	+/- 0,04	0,28	+/- 0,04
Si	13,04	+/- 0,09	14,33	+/- 0,09
S	6,98	+/- 0,07	6,72	+/- 0,07
Cl	0,07	+/- 0,02	0,06	+/- 0,02
Ca	0,16	+/- 0,02	0,12	+/- 0,02
Cu	45,78	+/- 0,46	22,24	+/- 0,22

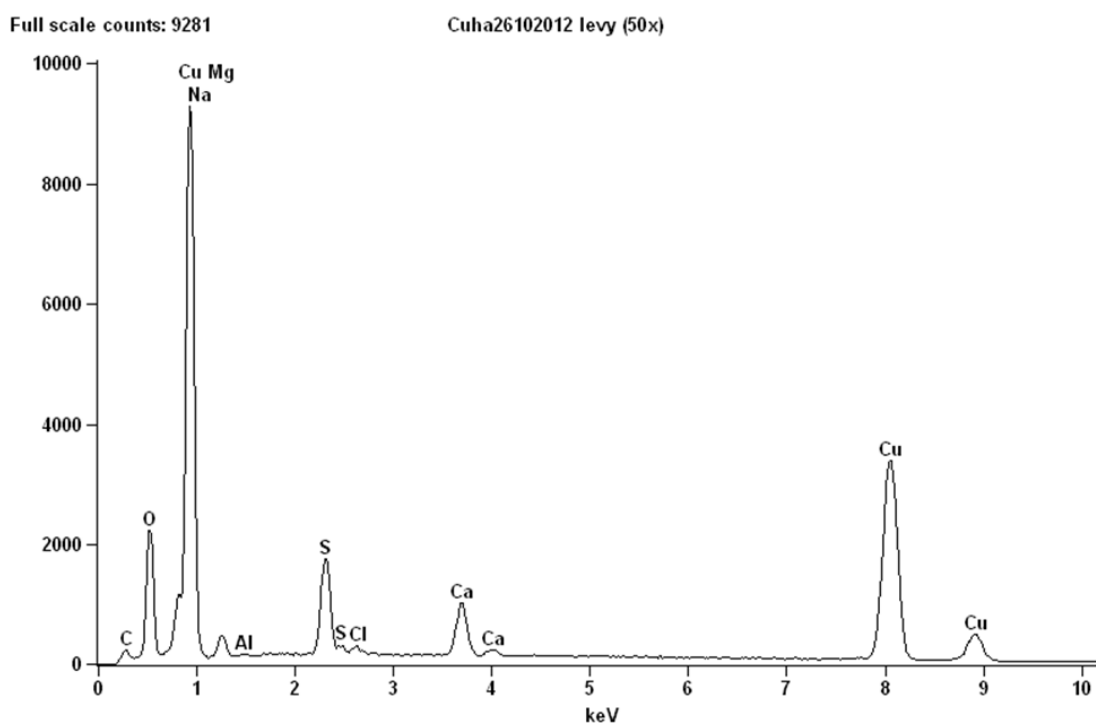
Taulukko 8.2: Sulfidikerroksen paksuuden mittaustulokset.

Mittaus nro	Mitattu paksuus (µm)	Mittaus nro	Mitattu paksuus (µm)	Mittaus nro	Mitattu paksuus (µm)	Mittaus nro	Mitattu paksuus (µm)	Mittaus nro	Mitattu paksuus (µm)
1	13,63	15	10,6	29	8,3	43	5,66	57	13,68
2	13,89	16	7,57	30	6,9	44	8,18	58	14,02
3	13,96	17	8,52	31	11,81	45	7,46	59	11,27
4	14,82	18	6,51	32	11,07	46	7,34	60	11,61
5	15,33	19	5,16	33	10,86	47	7,01	61	7,81
6	13,12	20	6,62	34	11,29	48	7,74	62	8,23
7	11,1	21	5,8	35	11,18	49	7,58	63	5,7
8	12,17	22	6,96	36	11,6	50	6,39	64	6,43
9	11,55	23	7,7	37	11,39	51	6,11	65	5,17
10	11,05	24	8,12	38	11,71	52	6,17	66	8,36
11	12,84	25	7,81	39	11,6	53	8,02	67	9,7
12	12,11	26	5,89	40	11,6	54	5,38	68	7,34
13	11,33	27	6,95	41	5,33	55	3,98	69	8,36
14	11,44	28	7,35	42	6,06	56	13,85	70	5

Taulukon 8.2 arvojen perusteella sulfidikerroksen keskimääräiseksi paksuudeksi saatiin 9,20 µm. Taulukossa 8.3 on puolestaan esitetty näytteen pinnalta suoritetun EDS-analyysin tulokset. Kuvassa 8.4 on esitetty kuparinäytteen EDS-spektri (alkuainekartat laadittu 50-kertaisella suurennoksella).

Taulukko 8.3: Sulfidialtistetun kuparinäytteen pinnan EDS-analyysin tulokset 50-kertaista suurennosta käyttäen.

Element	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
O	10,98	+/- 0.12	29,75	+/- 0.32
Na	0,85	+/- 0.15	1,6	+/- 0.29
Mg	2,58	+/- 0.09	4,6	+/- 0.17
Al	0,17	+/- 0.04	0,28	+/- 0.06
S	5,61	+/- 0.07	7,58	+/- 0.10
Cl	0,44	+/- 0.03	0,54	+/- 0.04
Ca	3,71	+/- 0.08	4,01	+/- 0.08
Cu	75,67	+/- 0.60	51,63	+/- 0.41
Total	100		100	

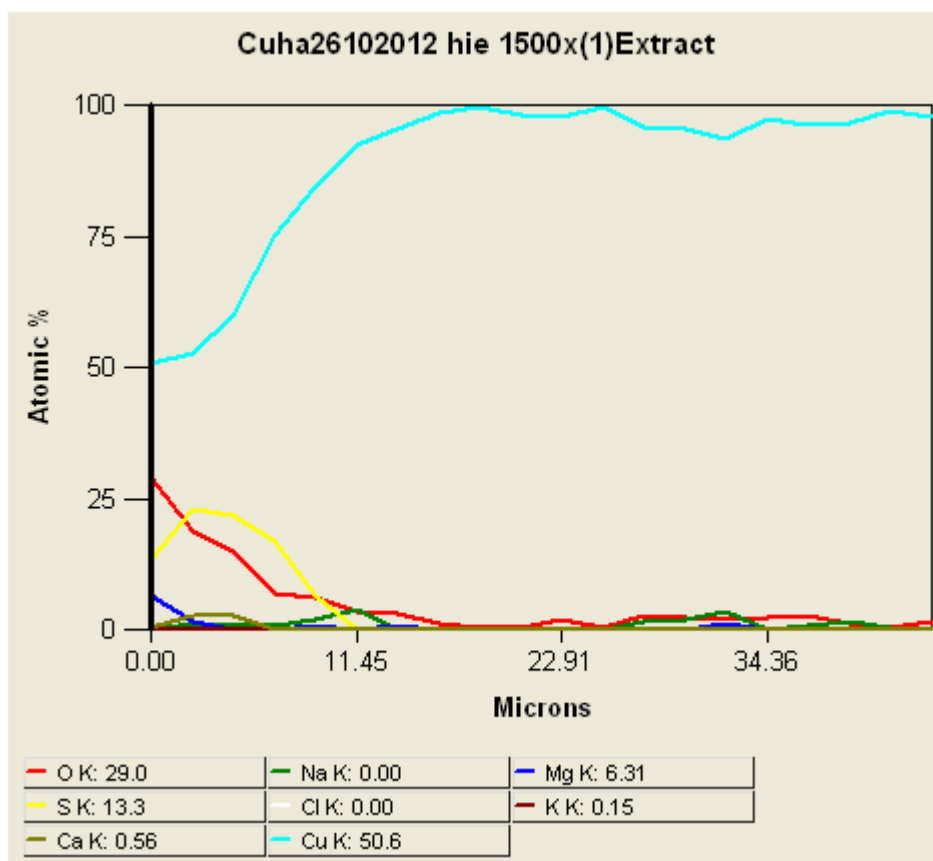


Kuva 8.4: Sulfidialtistetun kuparinäytteen pinnan EDS-spektri 50-kertaista suurennosta käyttäen.

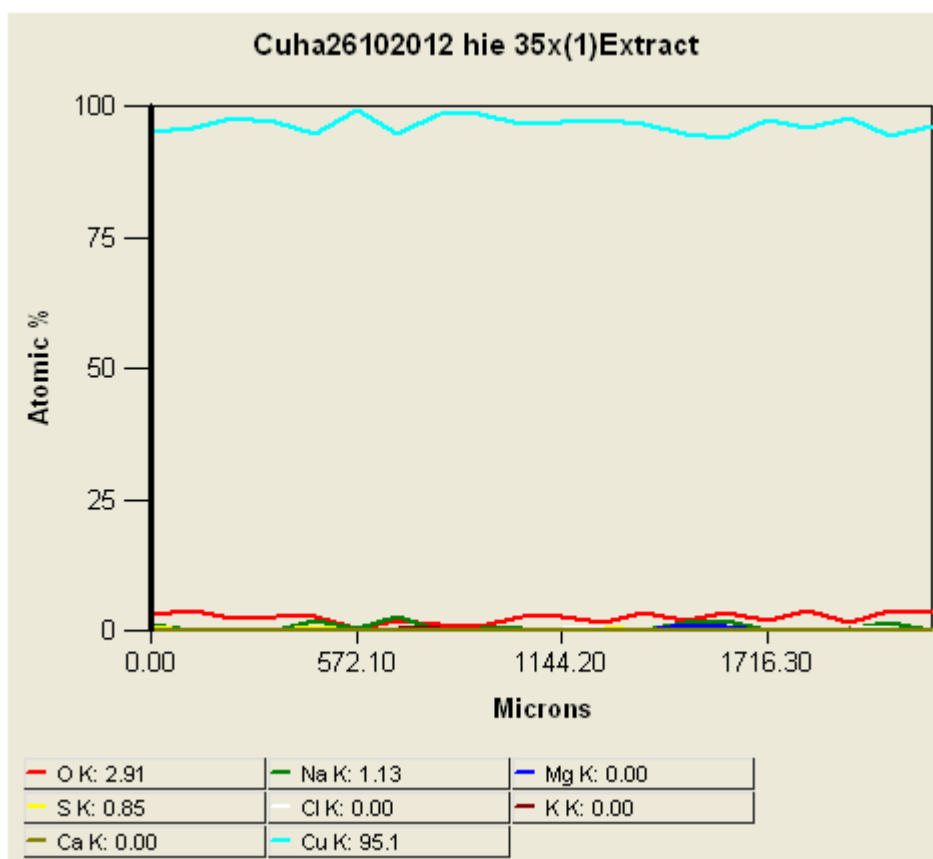
Kuvan 8.4 EDS-spektristä voidaan erottaa ne alkuaineet, joita näytteen pinnalla on. Kahden muun tehdyn EDS-analyysin tulokset on esitetty liitteessä 4.

8.2 Sulfidin/rikin kulkeutuminen

Sulfidin/rikin kulkeutumista bulkkimateriaaliin tutkittiin poikkileikatun näytteen pinnan EDS-analyysin avulla. Kuvassa 8.5 on esitetty viiva-analyysi pinnan välittömästä läheisyydestä. Kuvassa 8.6 esitetty viiva-analyysi ulottuu noin kahden millimetrin päähän näytteen reunasta. Taulukkoon 8.4 on yhdistetty kahden eri viiva-analyysin (kuvien 8.3 ja 8.4) tulokset.



Kuva 8.5: Eri alkuaineiden konsentraatiogradientit pinnan läheisyydessä.



Kuva 8.6: Eri alkuaineiden konsentraatiogradientit noin kahden millimetrin syvyydeltä.

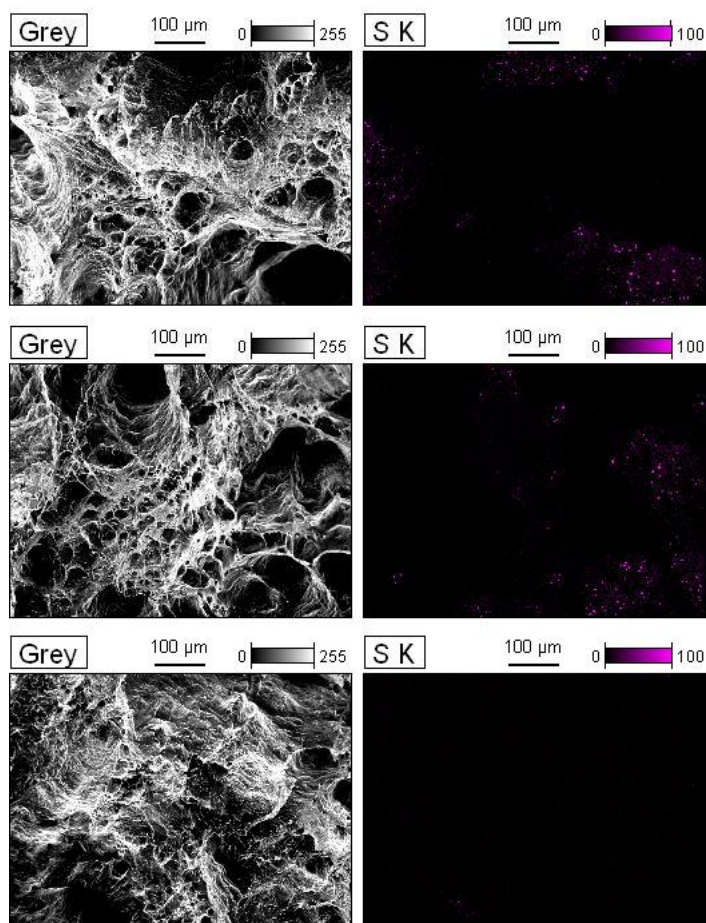
Taulukko 8.4: Eri alkuaineiden atomiprosentit eri etäisyyksillä näytteen pinnasta. Etäisyydellä 0-43,5 μm mitatut lukemat ovat pinnan läheisyydestä tehdyn viiva-analyysin tuloksia ja etäisyydellä 101-1922 μm mitatut lukemat noin kahden millimetrin syvyydeltä tehdyn viiva-analyysin tuloksia.

Etäisyys/ μm	O	Na	Mg	S	Cl	K	Ca	Cu
0,0	29,04	0	6,31	13,30	0	0,15	0,56	50,65
2,2	18,76	1,20	1,70	22,98	0,14	0	2,56	52,65
4,2	14,99	0,58	0	21,83	0	0	2,78	59,82
6,2	6,90	0,82	0	16,78	0	0,12	0,17	75,21
9,2	6,02	2,02	0,72	6,67	0	0,18	0,15	84,23
11,5	3,58	3,85	0	0	0	0	0,05	92,52
13,7	3,00	0	0,92	0,07	0,18	0,11	0,23	95,49
16,0	1,09	0	0	0	0	0,32	0	98,59
18,3	0,33	0	0	0,17	0	0,07	0	99,43
20,6	0,57	0,55	0,24	0	0,47	0	0	98,17
22,9	1,97	0	0	0	0	0,26	0	97,77
25,2	0,26	0	0,04	0,12	0	0	0	99,58
27,5	2,82	1,36	0	0,09	0	0	0,03	95,70
29,8	2,37	1,92	0	0	0,23	0	0,03	95,45
32,1	1,85	3,28	1,19	0,28	0	0	0	93,41
34,4	2,11	0	0	0	0	0,21	0,19	97,50
36,7	2,51	0,61	0	0,19	0,18	0,13	0	96,37
38,9	1,28	1,62	0	0,02	0,51	0	0,18	96,39
41,2	0,49	0,51	0	0	0	0,05	0	98,95
43,5	1,66	0	0,56	0	0	0	0	97,78
101	0,23	3,32	0	0,32	0	0	0	96,12
202	0,29	0	0	0	0	0	0,16	99,54
303	0	0	0	0	0,13	0	0,15	99,72
405	1,45	0	0	0	0	0,2	0,11	98,24
506	1,04	0,55	0,72	0,06	0,24	0	0	97,38
607	0	0	0,26	0	0	0,23	0,28	99,23
708	1,81	0	0	0,29	0,29	0,11	0	97,5
809	1,4	2,11	0,05	0,34	0	0,03	0,17	95,9
910	2,1	0	0	0	0,24	0	0	97,66
1011	1,98	1,56	0	0	0,14	0,14	0	96,19
1112	0,76	2,87	1,14	0,38	0	0	0	94,84
1214	0	2,52	0	0	0,33	0	0	97,15
1315	0,72	0	0	0	0,03	0,16	0,4	98,69
1416	2,46	0	0,34	0	0,24	0,19	0	96,77
1517	0,7	0,97	0,48	0	0	0	0,28	97,57
1618	0	2,04	0,03	0	0,09	0	0	97,84
1719	1,83	0,87	0,1	0,21	0	0	0,1	96,88
1820	0,76	0,05	0	0,34	0,22	0,13	0,18	98,33
1922	3,3	0	0,2	0,05	0,2	0,1	0,08	96,07

Taulukon 8.4 tuloksissa näkyy happea, koska näyte on reagoinut ilmassa olevan hapen kanssa sen säilytyksen aikana. Taulukossa 8.5 on esitetty murtopinnan eri kohtien koostumukset. Kuvassa 8.7 on esitetty murtopinnan reunakohtista otetut alkuainekartat.

Taulukko 8.5: EDS-analyysin tulokset murtopinnan eri kohtien koostumuksista.

Näytteenotto kohta	Alkuaine	Paino %	Paino % virhe (+/-)	Atomi %	Atomi % virhe (+/-)
Reuna	Cu	84,75	0,86	60,84	0,62
Reuna	N	0,90	0,13	2,96	0,43
Reuna	O	11,56	0,18	32,43	0,52
Reuna	Al	0,34	0,05	0,57	0,09
Reuna	Si	0,42	0,04	0,65	0,06
Reuna	S	0,49	0,05	0,67	0,07
Reuna	Cl	1,20	0,06	1,52	0,08
Reuna	Ca	0,33	0,03	0,36	0,03
Puoliväli	Cu	99,34	0,93	97,89	0,91
Puoliväli	O	0,37	0,07	1,45	0,28
Puoliväli	Al	0,29	0,06	0,67	0,13
Keskikohta	Cu	99,36	0,97	98,05	0,96
Keskikohta	O	0,29	0,07	1,15	0,28
Keskikohta	Al	0,34	0,06	0,80	0,14



Kuva 8.7: Murtopinnan reunakohtien alkuainekartat. Vasemman puoleiset kuvat esittävät murtopinnan aluetta, jolta alkuainekartat tehtiin. Oikealla näkyvissä alkuainekartoissa rikkiä on löytynyt vaaleanpunaisella merkityiltä alueilta.

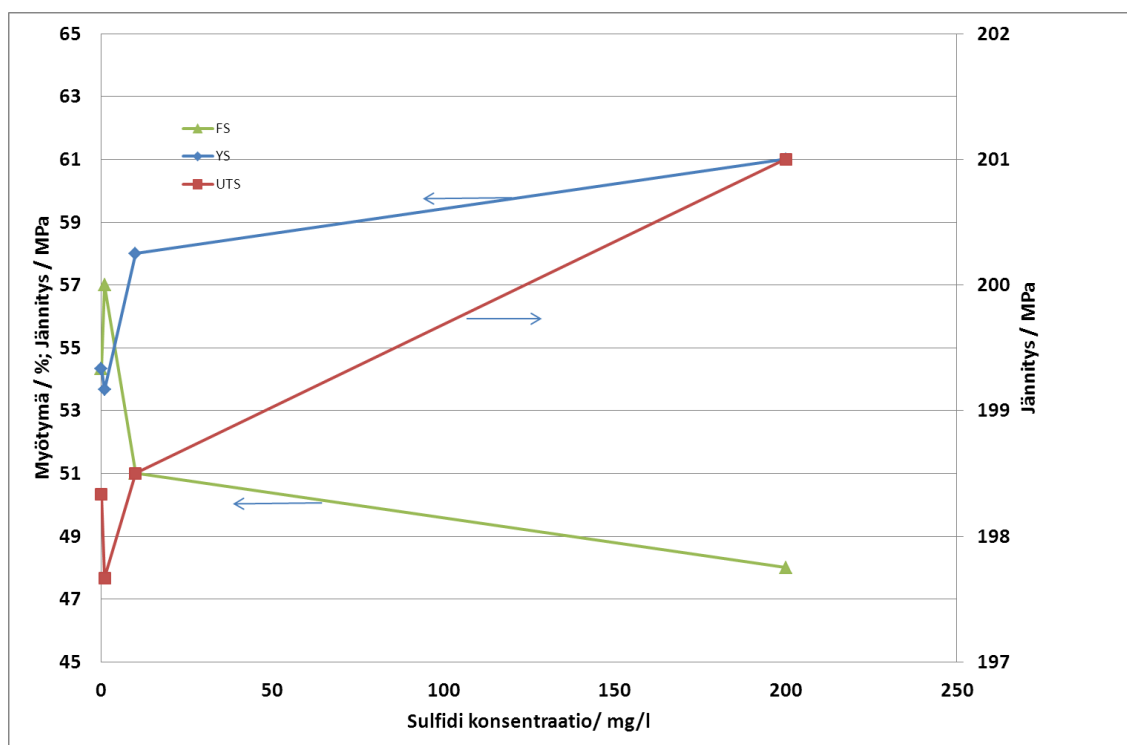
Taulukossa 7.5 näkyvät reunojen ja puolivälin arvot ovat kolmen mittauksen keskiarvoja. Sauvan keskikohdasta tehtiin vain yksi mittaus.

8.3 Vetokoetulokset

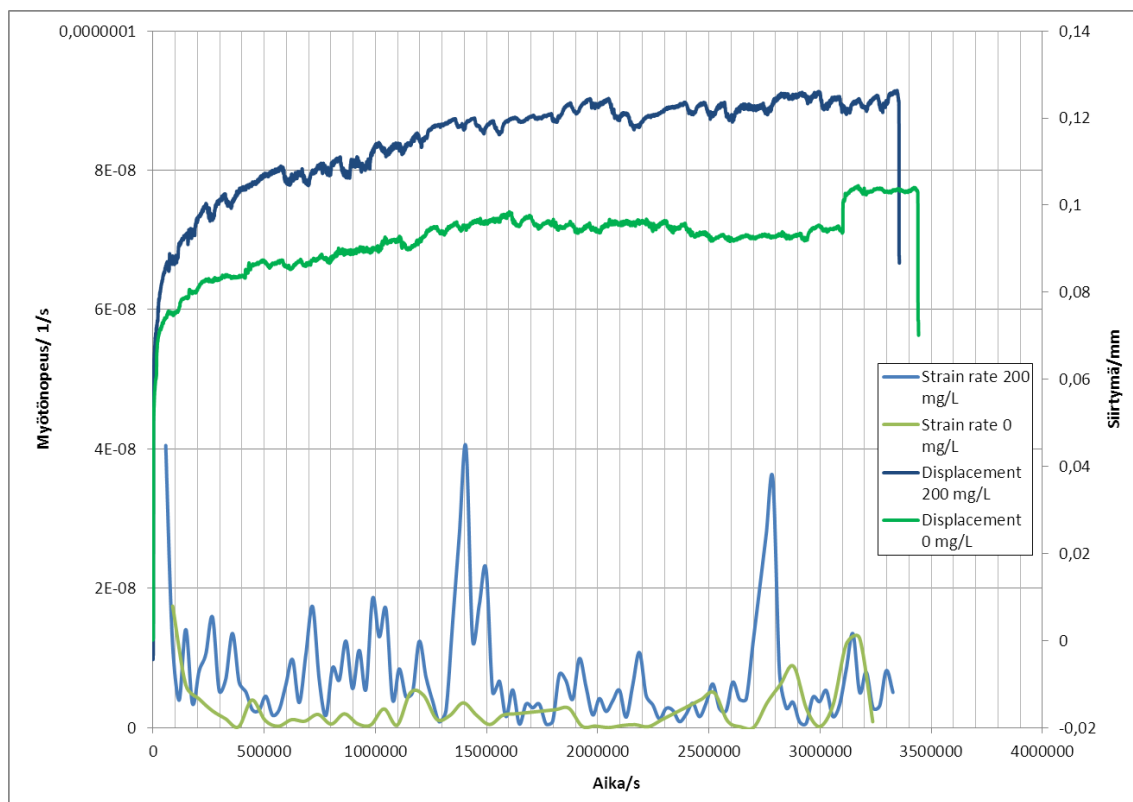
Vetokoetulokset eri sulfidialtistuksilla on esitetty taulukossa 8.6. Vetokoetulosten graafinen esitys on esitetty kuvassa 8.8. Kuvassa 8.9 on vertailtu altistamattoman ja 200 mg/l sulfidia sisältävälle tekopohjavedelle altistetun näytteen in situ-vakiokuormituskokeiden tuloksia.

Taulukko 8.6: Vetokoetulokset eri ympäristöissä. Taulukossa näkyvät arvot oikealta vasemmalle päin ovat ympäristön sulfidipitoisuus, materiaalin myötölujuus, murtolujuus ja murtovenymä.

Sulfidimäärä [mg/l]	σ_y [MPa]	σ_{UTS} [MPa]	ϵ_f [%]
0	54,33	198,33	54,33
1	53,67	197,67	57,00
10	58,00	198,50	51,00
200	61,00	201,00	48,00



Kuva 8.8: Vetokoetulosten graafinen esitys.



Kuva 8.9: Altistamattoman näytteen ja 200 mg/l sisältävälle sulfidiliuokselle altistetun näytteen in situ-vakiokuormituskokeiden tulokset.

Kuvassa 8.9 on esitetty siirtymän lisäksi koedatan perusteella lasketut virumisnopeudet. Kuvasta 8.9 nähdään, että altistetun koesainavan venymä kasvaa nopeammin kuin vertailukoesainavan. Kahden muun in situ-vakiokuormituskokeen, 1mg/l ja 10mg/l sulfidialtistuksilla, on esitetty liitteessä 5.

8.4 Virumiskoetulokset

Virumiskokeiden tuloksena mitatut murtoaajat ja murtovenymät ovat esitetty taulukossa 8.7. Kaksi suoritetuista kokeista oli kestoltaan niin pitkiä, ettei niiden murtoaikoja ja -venymiä ehditty saamaan tämän työn puitteissa. Näiden kokeiden osalta taulukkoon on merkitty niiden kesto ja venymä kyseisellä ajanhetkellä.

Taulukko 8.7: Virumiskokeiden murtoaajat ja -venymät. Tähdellä merkityt lukemat ovat keskeneräisten kokeiden tuloksia.

Koe nro	Sulfidi altistus	T/°C	σ /MPa	t_r /h	ϵ /%
y357	ei	215	140	1,68	47,14
y362	kyllä	215	125	218	63,68
y359	ei	215	125	226	66,85
y361	kyllä	215	115	2053	69,31
y358	ei	215	115	2508	76,74
y363	kyllä	215	100	2357*	18,38*
y360	ei	215	100	3269*	23,75*

Kokeen y362 koesauva ei murtunut virumiskokeen päätteeksi. Tämä johtuu virumiskokeen lopun suuresta virumisnopeudesta. Suuren virumisnopeuden seurauksena vipuvarsi poikkese tasapainotilasta niin paljon, että vipuvartta tasapainottava sähkömoottori kytkeytyi pois päältä. Kuvissa 8.10 ja 8.11 on esitetty kokeen y362 murtumaton koesauva.



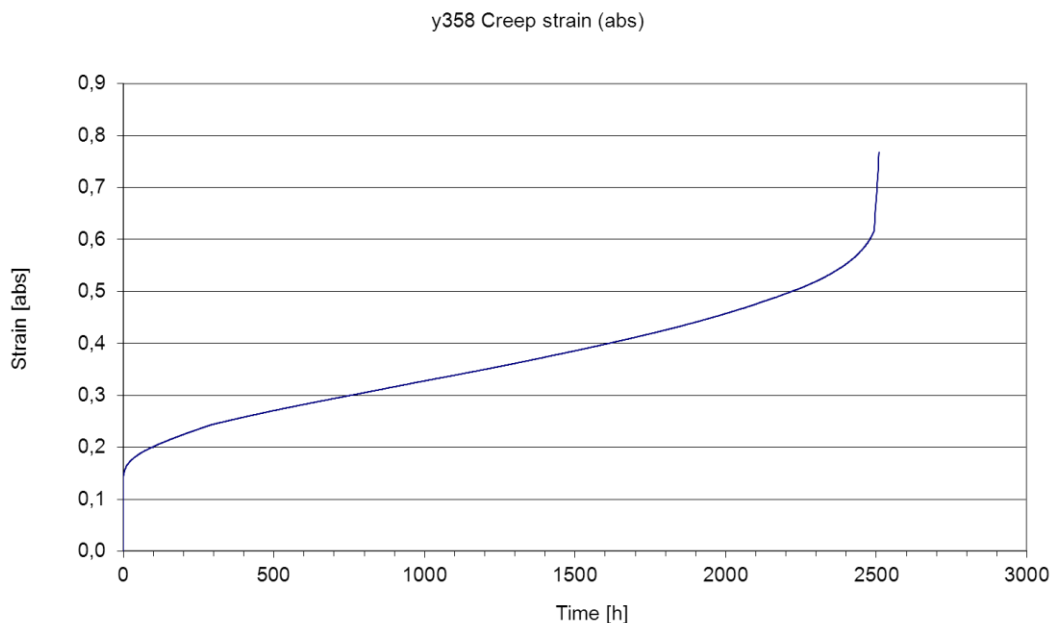
Kuva 8.10: Kokeen y362 murtumaton koesauva.



Kuva 8.11: Kokeen y362 murtumaton koesauvan kuroutunut kohta. Alhaalla näkyvän mittajan yksikkö on yksi millimetri.

Virumiskokeen aikana kerätyn datan perusteella koemateriaaleille piirrettiin kuvan 8.12 mukaiset virumiskäyrät (myötymä prosentteina ajan funktiona). Koska tämän työn puitteissa tehtyjen kokeiden venymät olivat suurempia kuin mitta-anturien mittapituudet, piti mitta-antureita nollata kokeiden aikana. Nollaus aiheutti mittadataan ”hyppäyksiä”, jotka myöhemmin korjattiin manuaalisesti. Virumiskokeen loppuvaiheessa mitta-anturien jatkovarret osoittautuivat liian lyhyiksi, minkä johdosta venymädataa piti ekstrapoloida murtopisteeseen saakka. Lisäksi virumiskäyriin lisättiin alkuvienymät. Virumiskäyristä määriteltiin kullekin kokeelle minimivirumisnopeus. Minimivirumisnopeus saadaan määrittämällä virumiskäyrän derivaatan minimikohta. Eri kokeiden minimivirumisnopeudet on esitetty taulukossa 8.8. Käynnissä oleville kokeille ei kuitenkaan

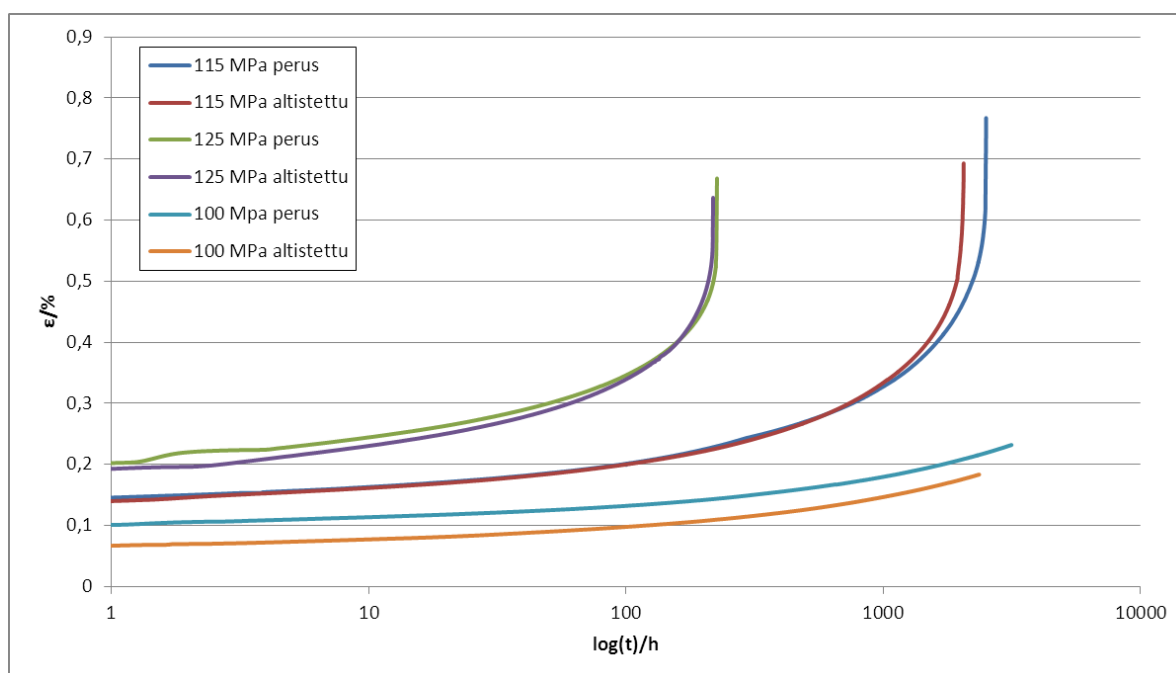
kyetty riittävällä varmuudella määrittämään minimivirumisnopeutta, vaan niille määritettiin virumisnopeus 2357 tunnin kohdalla. Lisäksi virumiskäyriä vertailtiin keskenään. Tämä onnistui asettamalla virumiskäyrät samaan kuvaan logaritmisista aika-akselia käyttämällä, kuten kuvassa 8.13 on esitetty. Kokeen y357 virumiskuvaajaa ei ole esitetty kuvassa 8.13, koska kokeen murtoaika oli huomattavan lyhyt. Kunkin päättyneen virumiskokeen yksittäiset virumiskäyrät ovat esitetty liitteessä 6.



Kuva 8.12: Kokeen y358 virumiskäyrä.

Taulukko 8.8: Virumiskäyrien perusteella lasketut minimivirumisnopeudet. Tähdellä merkityt arvot eivät ole minimivirumisnopeuksia vaan virumisnopeuksia 2357 tunnin kohdalla.

Koe nro #	Sulfidialtistus	Jännitys [Mpa]	Minimivirumisnopeus [mm/h]
y357	ei	140	5,0E-04
y362	kyllä	125	2,6E-07
y359	ei	125	2,4E-07
y361	kyllä	115	3,4E-08
y358	ei	115	2,3E-08
y363	kyllä	100	6,4E-09*
y360	ei	100	5,6E-09*



Kuva 8.13: Virumiskuvaajat logaritmisella aika-akselilla.

Virumiskokeiden koesauvojen poikkipinta-ala kuroutumisen ja murtumisen jälkeen voidaan olettaa olevan ellipsin muotoinen. Poikkipinta-alan kapein ja levein kohta mitattiin kokeen jälkeen, ja niiden perusteella laskettiin koesauvojen ohuimpien kohtien poikkipinta-alat. Koesauvojen poikkipinta-alojen muutoksia vertailtiin keskenään, ja tulokset on esitetty taulukossa 8.9.

Taulukko 8.9: Virumiskokeiden koesauvojen poikkipinta-alan muutos.

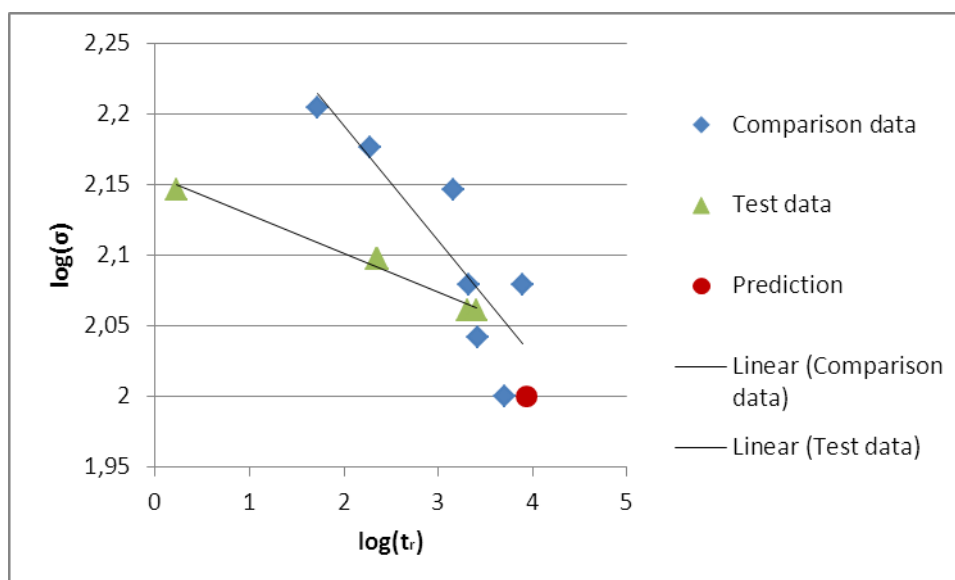
Koe nro #	Sulfidialtistus	Jännitys [Mpa]	Poikkipinta-alan muutos [%]
y357	ei	140	87
y362	kyllä	125	67
y359	ei	125	82
y361	kyllä	115	75
y358	ei	115	78

Taulukossa 8.10 on esitetty julkisesti saatavilla olevia virumiskoetuloksia OFP-kuparille. Taulukon 8.10 kokeet 1-30 ovat SKB:n tekemiä [59, S. 86-87] ja kokeet 31 ja 32 VTT:n omia kokeita.

Virumiskoetuloksia vertailtiin niihin taulukon 8.10 sisältämien virumiskokeiden tuloksiin, jotka oli tehty samassa lämpötilassa, eli 215°C:ssa. Virumiskokeiden tulosten vertailua on esitetty graafisesti kuvassa 8.14.

Taulukko 8.10: Julkisesti saatavilla olevia virumiskoetuloksia OFP-kuparille.

Koe nro	T/°C	σ /MPa	t/h	ϵ /%	Koe nro	T/°C	σ /MPa	t/h	ϵ /%
1	215	120	7848	35,5	17	250	100	883	38,9
2	215	140	1451	38,5	18	250	90	2895	36,7
3	215	160	52	32,1	19	275	100	295	41,2
4	215	150	192	40,7	20	275	90	714	34,3
5	300	100	220	39	21	275	80	2142	32,9
6	250	100	4796	41,6	22	215	110	2646	38,6
7	250	120	656	57,6	23	215	100	5125	28,5
8	250	110	2768	50,6	24	300	70	1218	31,9
9	300	90	622	46,6	25	300	60	2426	19,8
10	300	80	1374	48,8	26	200	120	3272	44,3
11	300	70	3635	31	27	350	50	577	22
12	350	70	194	80	28	350	40	1105	13,9
13	350	40	4704	24,1	29	300	80	683	36,7
14	215	120	2133	41,6	30	325	50	1357	13,9
15	250	120	94	45,3	31	175	126	19265	-
16	250	110	361	46,2	32	175	136	4546	-



Kuva 8.14: OFP-kuparin virumiskokeiden tulosten vertailua julkisesti saatavilla olevaan dataan 215°C:ssa.

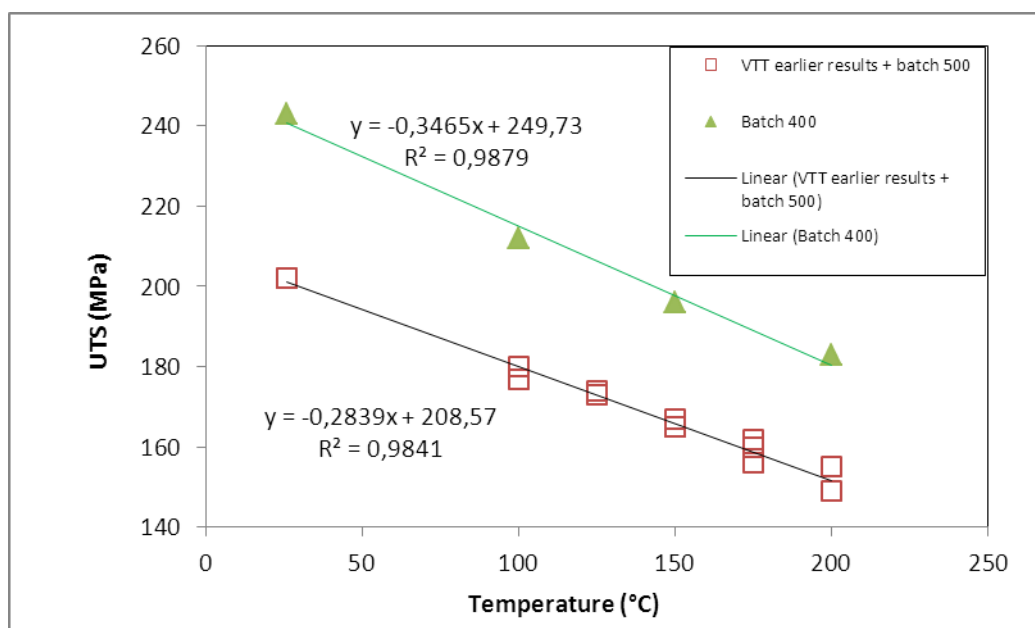
Kuvaan 8.14 on lisätty myös Wilshiren kuvaajan antama ennustus keskeneräisille koekkeille. Kuvaan on lisäksi hahmoteltu datojen lineaarista käyttäytymistä.

8.5 Wilshiren kuvaaja

OFP-kuparille laadittiin ns. Wilshiren kuvaaja kirjallisuudessa esiintyvän datan ja tässä työssä saatujen koetulosten perusteella, jotta voitaisiin arvioida OFP-kuparin virumiskäyttäytymistä pitkällä aikavälillä. Wilshiren kuvaajan laatimista varten tarvittiin lisäksi Wilshiren yhtälössä esiintyvien vakioiden k ja u arvot, näennäinen aktivaatioenergia Q_c^* sekä murtolujuus koelämpötilassa σ_{UTS} .

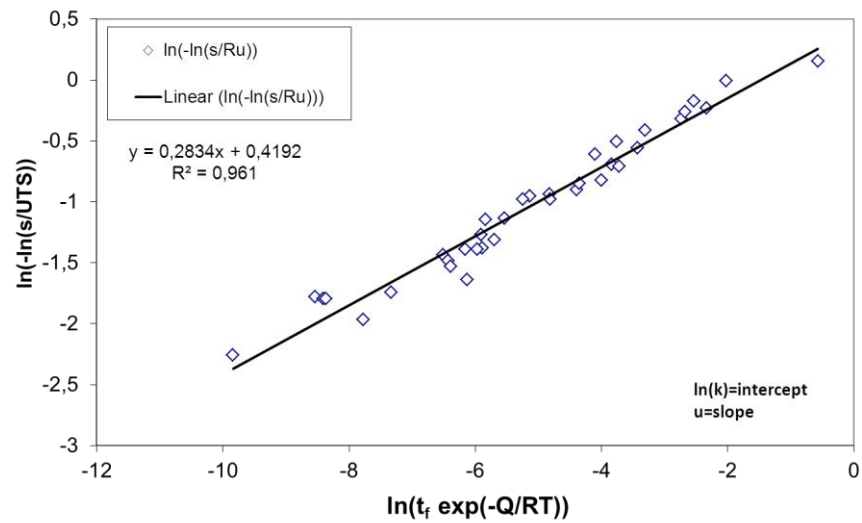
Tämän työn puitteissa käytetyn materiaalien murtolujuus koelämpötilassa määriteltiin julkisesti saatavilla olevien eri lämpötiloissa tehtyjen vetokoetulosten perus-

teella. Kuvassa 8.15 on esitetty kahdelle materiaalierälle suoritettujen vetokokeiden tuloksia eri lämpötiloissa. Kuvan perusteella materiaalin murtolujuudeksi 215°C:ssa saatiin 147,5MPa. Murtolujuuden määrittämiseen käytettiin kuvan 8.12 alemmaa suoraa.



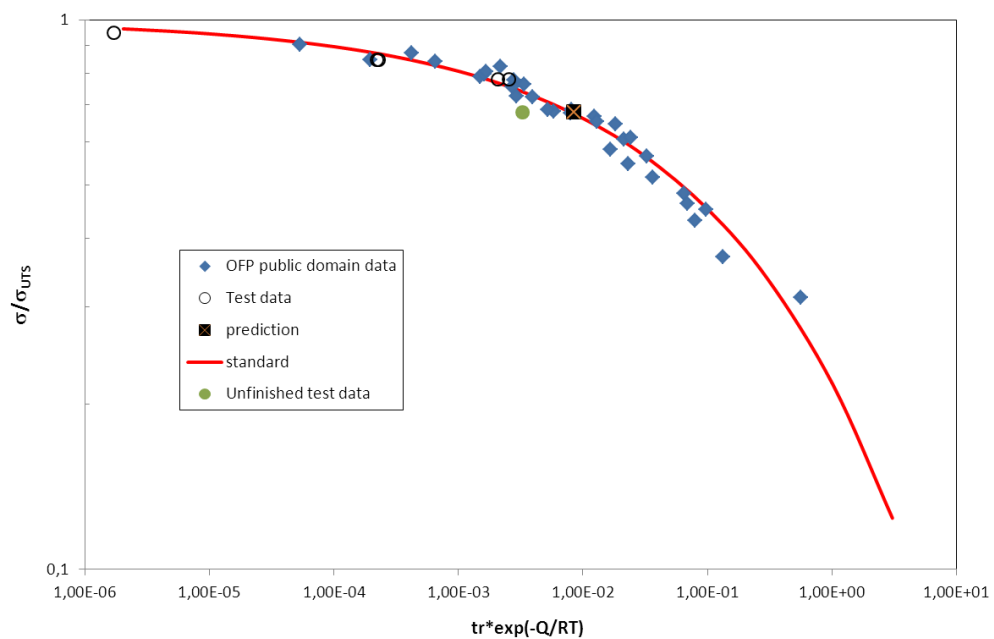
Kuva 8.15: Kahdelle eri materiaalierälle suoritettujen vetokokeiden tuloksia eri lämpötiloissa. Murtolujuuden laskua on mallinnettu lineaarisesti. Kuvaan on merkitty myös keskihajonta R .

Vakiot k ja u määritettiin normalisoimalla saatavilla olevan datan jännitys ja murtoaika. Normalisoinnin ansiosta materiaalieräkohtainen hajonta pienenee. [54, s. 26] Jännitys normalisoitiin materiaalin koelämpötilan murtolujuudella ja murtoaika aktivaatioenergian, kaasuvakion sekä lämpötilan avulla. Näennäisen aktivaatioenergian Q_c^* arvo on määritetty valmiiksi muualla kirjallisuudessa [54, s. 52]. Normalisoitujen arvojen avulla saadaan aikaiseksi kuvan 8.16 mukainen suora. Vakio k saadaan määritettyä suoran ja y-akselin leikkauskohdan avulla ja vakio u suoran kulmakertoimesta. Vakion k arvoksi saatiin 1,521 ja u :n arvoksi 0,283.



Kuva 8.16: Wilshiren yhtälön vakioiden k ja u määrittäminen. Kuvaan on merkitty myös keskihajonta R .

Saatujen vakioiden avulla voitiin luoda kuvan 8.17 mukainen Wilshiren kuvaaja. Kuvaan 8.17 lisättiin julkisesti saatavilla oleva virumisdata, tämän työn puitteissa suoritettut koetulokset sekä käynnissä oleva koe ja mallin sille antama ennuste murtoajasta.



Kuva 8.17: Koetulosten ja julkisesti saatavilla olevan datan perusteella luotu Wilshiren mallin graafinen esitys. Siniset kärjelliset neliöt kuvaavat julkisesti saatavilla olevia koetuloksia, valkoiset ympyrät tämän työn puitteissa tehtyjä kokeita. Musta neliö, jossa on risti keskellä kuvaa ennustetta käynnissä olevalle kokeelle, vihreä ympyrä käynnissä olevaa koetta, ja punainen viiva on Wilshiren yhtälön antama ennuste.

Wilshiren mallia käytettiin käynnissä olevan kokeen murtoajan arvioimiseen. Kuvassa 8.17 näkyvän ennusteen perusteella käynnissä olevan kokeen (jännityksen ollessa 100MPa) murtoajaksi arvioitiin noin 8300 tuntia.

9 TULOSTEN ANALYSOINTI

Pienen suurennoksen SEM-kuvat sulfidikerroksen pinnasta osoittavat, että muuten tasainen pintakerros sisältää pisteitä, jotka tarkemman analyysin perusteella näyttävät koloilta muuten tasaisessa pinnoitteessa. EDS-analyysin mukaan pisteessä on kuparia noin 30 painoprosenttiyksikköä vähemmän kuin muualla pinnassa. Suuremmat suurennot paljastavat sulfidikerroksen kiteisen rakenteen. Kiteiden koot vaihtelevat alle yhdestä mikrometrinä noin kolmeen mikrometriin.

Sulfidikerroksen paksuuden optisessa mittauksessa huomattiin, että pinnan paksuus vaihteli 4-15 μm välillä näytteen eri kohdissa, keskiarvon ollessa 9,2 μm . Sulfidin konsentraatiogradientin SEM/EDS-määritys pinnan välittömästä läheisyydestä antoi lähes saman tuloksen (9,2 μm kohdalta löytyi sulfidia, mutta 11,5 μm kohdalta ei) sulfidipinnan paksuudelle kuin optinen määrittäminen. Optisesti määritettyä sulfidikerroksen paksuutta voidaan pitää siis luotettavana.

Pintakerroksen EDS-analyysin spektrissä (kuva 8.4) näkyvät piikit hiilen ja hapen kohdalla. Näitä alkuaineita ei kuitenkaan ollut tekopohjavedessä, jolle näytteet oli altistettu. Hiiltä on ilmeisesti joutunut kontaminaationa näytteen pinnalle sen käsittelyn aikana. Happea löytyy pinnalta, koska se on reagoinut pinnan kanssa näytteen säilytyksen aikana. Kuvan 8.4 suurin piikki kuuluu kuparille, sillä magnesiumin ja natriumin osuudet ovat huomattavasti pienempiä ja niiden pienet piikit sattuvat sijaitsemaan samassa kohdassa kuin kuparin suurin piikki. Kuparin muutkin piikit erottuvat kuvan spektristä selkeästi, kuten myös rikin piikki. Muut spektrissä näkyvät aineet alumiinia lukuun ottamatta ovat läsnä myös tekopohjavedessä, jolle näytteet altistettiin.

Kuten pinnan EDS-analyysissä myös konsentraatiogradienttia määriteltäessä pinnalta löytyi epäpuhtautena happea. Muut mitatut elementit ovat mukana tekopohjavedessä. Pinnan läheisyydestä määritellyn konsentraatiogradientin perusteella näyte ei sisältäisi merkittävästi rikkiä, kun etäisyys pinnasta kasvaa suuremmaksi kuin 9,2 μm . Tehdyt viiva-analyysit sulfidialtistetun näytteen poikkileikkauksesta osoittavat, että rikkimäärät bulkkimateriaalin sisällä vaihtelevat välillä 0-0,38 atomiprosentin välillä. Pinnan välittömästä läheisyydestä löytyi myös magnesiumia ja kalsiumia. Myös niiden pitoisuudet vähenivät selvästi mentäessä kauemmas näytteen pinnasta. Natriumia, klooria ja kaliumia löytyi tasaisesti pitkin analyysialueen poikkipinta-alaa. Tuloksista ei voida varmuudella päätellä, ovatko hiotulta pinnalta löytyneet pienet määrät rikkiä ja muita pohjavedessä olleita alkuaineita kulkeutuneet bulkkimateriaalin sisään altistuksen vai hiontaprosessin aikana.

Virumiskoesauvojen murtopinnat sisältävät virumismurtumalle tyypillistä huokoisuutta (kuva 7.5). Murtopinnalta löytyi EDS-analyysin yhteydessä rikkiä vain aivan

murtopinnan reunoilta. Murtopinnan alkuainekarttojen (kuva 8.7) perusteella rikkiä löytyi erityisesti murtopinnan reunan läheisyydessä sijaitsevista huokosista. Murtopinnan reunalta löytyi lisäksi muita pohjavedestä tavattavia ainesosia (Cl ja Ca). EDS-analyysissä löytyi myös tekopohjavedeen kuulumattomia aineksia, kuten typpeä, happea, alumiinia sekä piitä. Hapen ja alumiinin löytyminen analyysistä johtuu samoista syistä kuin pintakerroksen analyysin tapauksessa. Murtopinnalta löytynyt typpi lienee peräisin kuparin valmistusprosessista. Kauempana reunasta mitattiin kuparin lisäksi vain happea ja alumiinia.

Lattasauvoilla (kuva 7.7) tehtyjen vetokoetulosten perusteella viiden viikon altistus 200mg/l sisältävässä tekopohjavedessä pienentää OFP-kuparin murtovenymää 11,7% ja kasvattaa myötölujuutta 12,3% verrattuna altistamattoman materiaalin vetokoetuloksiin. Sulfidialtistuksen seurauksena OFP-kuparin murtolujuus kasvaa 1,3%. Pienemmillä sulfidipitoisuuksilla, 1 ja 10mg/l, myötölujuuden, murtolujuuden ja murtovenymän väliset erot altistamattomiin näytteisiin ovat pienemmät. 10mg/l sulfidia sisältävälle tekopohjavedelle altistettujen koesauvojen myötölujuus oli 6,8% suurempi ja murtovenymä 6,1% pienempi kuin altistamattomien koesauvojen vastaavat ominaisuudet. Vetolujuudessa ei ollut merkittävää eroa. 1mg/l sulfidia sisältävälle tekopohjavedelle altistettujen koesauvojen myötölujuus (1,2% pienempi), murtolujuus (0,3% pienempi) ja murtovenymä (4,9% suurempi) olivat lähes samat kuin referenssikoetsauvoilla.

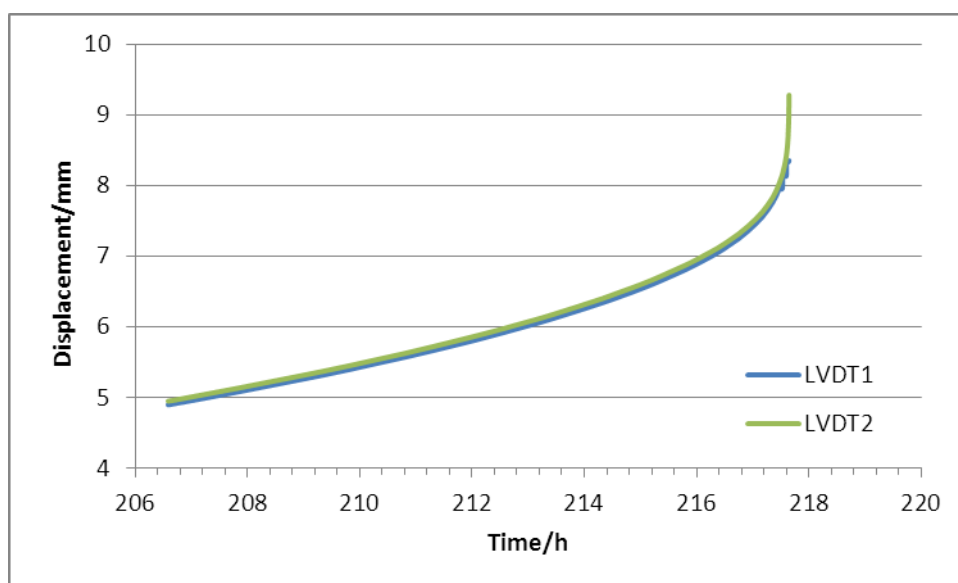
Lovetuilla pyörökoetsauvoilla tehtyjen in situ-vakiokuormituskokeiden tuloksia vertailtiin toisiinsa venymien ja venymänopeuksien avulla. Alkuvenymä vähennettiin lopullisesta venymästä, koska vetokokeen alussa tuloksiin sisältyy epävarmuustekijöitä, jotka saattavat aiheuttaa tuloksiin pseudovenymiä. Kun kokeen alkuun liittyvät epävarmuustekijät poistettiin, saatiin koesauvoille taulukon 9.1 mukaiset venymät. Kokeen tuloksena saadut venymät ovat hyvin alhaisia, koska kokeissa käytetyt jännitykset olivat verraten pieniä ja kokeet suoritettiin huoneen lämpötilassa. Lisäksi koe, jonka sulfidialtistus oli 1mg/l, keskeytyi noin viikon altistuksen jälkeen sähkökatkoksen takia ja se jouduttiin käynnistämään uudelleen. Venymälle mitatut tulokset kokeen uudelleen käynnistyksen jälkeen eivät kuitenkaan olleet luotettavia. Täten taulukossa 9.1 esitetty tulos sulfidialtistuksella 1mg/l on vain viikon altistusajan jälkeen. Vertailtaessa altistamattoman koesauvan ja 200mg/l sisältävälle sulfidiliuokselle altistetun koesauvan eroavaisuuksia venymässä huomataan, että altistamattoman koesauvan venymä on 32% pienempi. Koesauvojen vähäisen lukumäärän vuoksi tulosta voidaan pitää korkeintaan suuntaa antavana.

Taulukko 9.1: In situ-vakiokuormituskokeiden aikana (altistusaika viisi viikkoa) koesauvoihin syntyneet venymät.

Sulfidialtistus [mg/l]	Venymä [mm]
0	0,034
1	0,020
10	0,056
200	0,050

Tarkasteltaessa in situ-vakiokuormituskokeiden virumisnopeuksia nähdään, kuinka altistetun koesauvan virumisnopeudessa on enemmän vaihtelua kuin altistamattomalla koesauvalla. Kuvassa 8.9 näkyvät ”hyppäykset” altistetulla koesauvalla saattavat johtua nykäyksittäin etenevästä murtuman kasvusta, joka on tyypillistä esimerkiksi jännityskorroosiolle. Lisäksi samasta kuvasta nähdään, kuinka altistetun koesauvan virumisnopeus on suurempi kuin altistamattoman.

Päättäneiden virumiskokeiden koesauvat murtuivat yhtä lukuun ottamatta. Murtumattomalle koesauvalle voidaan kuitenkin määrittää luotettava murtoaika, koska koesauva on selvästi kuroutunut (kuvat 8.10 ja 8.11) ja sen ohuimman kohdan poikkileikkaukset ovat vain hieman suurempia kuin murtuneiden sauvojen. Lisäksi kokeen loppupuolella anturien mittaamat pituuden muutokset ovat suuria, mikä viittaisi siihen, että koesauvan murtuminen olisi ajallisesti ollut hyvin lähellä. Kuvassa 9.1 on esitetty kokeen y362 anturien näyttämä siirtymä ajan funktiona viimeisten tuntien aikana. Kuvasta voidaan arvioida anturien siirtymää eli koesauvan pituuden muutosta, joka kokeen lopussa on hyvin nopeaa (viimeisen tunnin aikana 2,22mm ja viimeisen viiden minuutin aikana 0,98mm). Varmuudella voidaan todeta, että virumiskone on kytkeytynyt pois päältä 217,65 tunnin jälkeen, jonka jälkeen koesauvassa ei ole tapahtunut virumista. Näiden seikkojen perusteella arvio murtoajasta (218 tuntia) on perusteltu.



Kuva 9.1: Kokeen y362 LVDT-anturien näyttämät myötymät kokeen lopussa.

Kokeiden y361 ja y362 lämpötilakuvaajat vastaavat standardin ja ECCC:n vaatimuksia. Näiden kahden kokeen aikana lämpötila ei vaihdellut kolmea celsiusastetta enempää kumpaankaan suuntaan. Kokeen y359 alkulämmityksen aikana lämpötila oli hetkellisesti 225°C, mutta näin pienen ja lyhyen lämpötilapiikin merkitys koetuloksiin on hyvin pieni. Kokeen y358 lämpötilakuvaaja on hyvin vaihteleva. Kokeen aikainen lämpötila näyttää poikkeavan standardin ja ECCC:n mukaisista suosituksista. Tämä johtunee termoelementtien liikkumisesta kokeiden aikana, ja siten koelämpötila on pysynyt tasai-

sempana kuin mitä lämpötilakuvaaja näyttää. Kokeen y357 lämpötilakuvaaja osoittaa, että kokeen aikainen keskilämpötila on lähes koko kokeen ajan pari astetta liian korkea. Tämä johtunee koesauvassa lyhyen ajan sisällä tapahtuneesta plastisesta muodonmuutoksesta, jonka seurauksena syntyy lämpöä.

Vertailtaessa samalla jännitystasolla tehtyjä virumiskokeita nähdään, kuinka sulfidille altistamattomien koesauvojen kokeet ovat kestäneet kauemmin. Jännityksen ollessa 125MPa sulfidille altistetun koesauvan kokeen kesto oli 3,5% (kahdeksan tuntia) lyhyempi kuin altistamattoman koesauvan kokeen kesto. Jännityksen ollessa puolestaan 115MPa sulfidille altistetun koesauvan kokeen kesto oli 18% (455 h) lyhyempi kuin altistamattoman koesauvan kokeen kesto. 140MPa:n jännityksellä tehdyn kokeen kesto oli erittäin lyhyt.

Murtovenymää voidaan pitää materiaalin eräänlaisena sitkeyden mittana. Koesauvojen murtovenymät kasvoivat jännitystason laskiessa. 140MPa:n jännityksellä koesauvan murtovenymä oli 19,7% pienempi kuin altistamattomalla sauvalla 125MPa:n jännityksellä. Altistamattomien sauvojen murtovenymät olivat suurempia kuin sulfidille altistettujen sauvojen. Tosin jännityksellä 125MPa eroa sauvojen välillä ei ollut kuin 3,17%, ja tämä ero olisi todennäköisesti pienempi, jos altistamaton sauva olisi ehtinyt murtua. Merkittävämpi ero murtovenymässä on 115MPa:n jännityksellä, jossa altistamattoman sauvan murtovenymä on 7,34% suurempi. Vertailtaessa keskeneräisten kokeiden murtovenymiä noin 2355 tunnin kohdalla on altistamattoman sauvan venymä 3,22% suurempi. Tämä ero johtuu altistamattoman sauvan suuremmasta alkuvenymästä.

Vertailtaessa minimivirumisnopeuksia voidaan todeta, että ne ovat yhtäpitäviä kokeiden keston kanssa, koska pisimmällä kokeella on pienin minimivirumisnopeus ja minimivirumisnopeudet kasvavat kokeen keston pienentyessä. Jännityksen ollessa 140 MPa minimivirumisnopeus oli 1000-kertainen 125MPa:n kokeisiin ja 10000-kertainen 115MPa:n kokeisiin verrattuna. 140MPa:n jännityksellä suoritettujen kokeiden tuloksiin tulee suhtautua kriittisesti, sillä virumismekanismi kyseisessä kokeessa saattaa olla erilainen korkean virumisnopeuden takia. Altistamattomien koesauvojen minimivirumisnopeudet olivat pienempiä kuin altistettujen koesauvojen. Jännityksen ollessa 125MPa ero minimivirumisnopeuksien välillä oli 32% ja jännityksellä 115MPa 8%. Keskeneräisille kokeille ei varsinaisesti kyetty määrittämään minimivirumisnopeuksia, mutta niiden virumisnopeuksia vertailtiin 2357 tunnin jälkeen. Myös niiden tapauksessa altistamattoman koesauvan virumisnopeus oli pienempi (sauvojen välinen ero 13%). Käynnissä olevista kokeista voidaan todeta, että kahden koesauvan välisissä alkuvenymissä on selkeämpi ero kuin muiden kokeiden alkuvenymissä. Altistetun koesauvan alkuvenymäksi mitattiin 2,73mm ja altistamattoman 4,19mm. Tämä ero on syntynyt koetta käynnistäessä, kun virumiskoneeseen on lastattu painoja. Ottaen huomioon koesauvojen referenssipituudet (y360 42,51mm ja y363 42,57mm), alkuvenymän jälkeiseksi sauvojen pituuden erotukseksi saadaan 1,40mm. Kun verrataan koesauvojen absoluuttisia venymiä 2165 tunnin kohdalla huomataan, että altistamattoman koesauvan absoluuttinen pituuden muutos on ollut 0,08mm pienempi kuin altistetun koesauvan. Tämän perusteella havainto altistetun koesauvan korkeammasta virumisnopeudesta on oikea.

Kuten murtovenymä myös koesauvan poikkipinta-alan muutos on eräänlainen sitkeyden mitta. Koesauvojen poikkipinta-alan muutoksista nähdään, kuinka lyhytkestoisimman kokeen poikkipinta-alan muutos on ollut suurin. Jännitystason laskiessa poikkipinta-alan muutos pienenee hieman. Jännityksen ollessa 115MPa altistamattoman koesauvan poikkipinta-alan muutos oli kolme prosenttiyksikköä suurempi kuin altistetun koesauvan, eli altistamaton koesauva käyttäytyi jonkin verran sitkeämmin. Koenumeron y362 koesauva ei murtunut kokeen päätteeksi ja sen poikkipinta-alan muutos on liian pieni, jotta sitä voitaisiin vertailla muihin tuloksiin.

Tämän työn puitteissa saatuja virumiskoetuloksia vertailtiin kirjallisuudessa esiintyviin samassa lämpötilassa tehtyihin koetuloksiin [59, s. 86-87]. Kuvasta 8.14 nähdään, kuinka kokeen y357 (jännitys 140MPa) tulos poikkeaa selkeästi muusta datasta. Tämä tulos on kyseenalainen mahdollisesti eri virumismekanismien takia, kuten aikaisemmin todettiin. Kun verrataan 125MPa:n jännityksen kokeita kirjallisuudessa esiintyviin arvoihin, nähdään kuinka kirjallisuudessa suuremmalla jännityksellä on saatu saman suuruisia murtoaikoja. Esimerkiksi 25MPa suuremmalla jännityksellä on saatu vain noin 30 tuntia lyhyempi murtoaika. 115MPa:n jännityksellä saadut murtoajat sopivat hyvin yhteen kirjallisuuden datan kanssa. Altistamattoman koesauvan murtoaika on suurempi kuin kirjallisuudesta löytyvän 110MPa:n kokeen murtoaika ja pienempi kuin 120MPa:n kokeen murtoaika. Wilshiren mallin avulla laskettu ennuste murtoajalle jännityksen ollessa 100MPa näyttäisi myös sopivan hyvin yhteen kirjallisuudesta löytyvän datan kanssa.

Tapa, jolla murtolujuuden arvo 215°C:ssa määritettiin, on perusteltu. Kuvan 8.15 mukaan alemman suoran viivan muodostavan materiaalierän vetokoetulokset huoneen lämpötilassa antoivat materiaalille huoneen lämpötilan murtolujuudeksi 202MPa. Tämän työn puitteissa huoneen lämpötilassa tehtyjen vetokokeiden tuloksena materiaalille saatiin murtolujuudeksi 198,33-201MPa riippuen sulfidialtistuksesta. Koska murtolujuudet ovat lähes yhtä suuria ja murtolujuuden tiedetään pienenevän lineaarisesti lämpötilan noustessa, voidaan kuvan 8.15 alemmaa suoraa käyttää tässä työssä käytetyn materiaalin murtolujuuden määrittämiseen 215°C:ssa ilman, että tulokseen syntyy suurta virhettä.

Wilshiren yhtälön vakioiden k ja u määrittämisessä käytettiin kirjallisuudesta löytyvä data lisäksi 125MPa:n ja 115MPa:n kokeiden tuloksia. 140MPa:n kokeesta saatua dataa ei käytetty vakioiden määrittämisessä, sillä kyseinen data poikkesi selvästi muusta koedatasta. Lisättäessä edellä mainittujen neljän kokeen datat kuvan 8.16 kuvaajaan muuttuivat vakioiden k ja u arvot vain hieman (molemmat laskivat noin kolme prosenttia). Vakioiden tarkkuus paranee mitä enemmän dataa on saatavilla niiden määrittämiseen.

Wilshiren mallin antaman ennusteen tarkkuutta murtoajalle voidaan arvioida hajontakertoimen Z (scatter factor) avulla. Hajontakerroin Z määritellään kaavalla

$$Z = 10^{2,5*PARAM}, \quad (35)$$

missä *PARAM* on neliöllinen keskiarvo eli *RMS* tai keskivirhe eli *SEE*. Tämän työn puitteissa hajontakertoimen määrittämiseen käytettiin neliöllistä keskiarvoa. *RMS* määritellään kaavan

$$RMS = \frac{(\log t_r - \log t_r^*)^2}{n-1} \quad (36)$$

mukaisesti, missä t_r on kokeen perusteella saatu murtoaika, t_r^* on vastaava murtoaika, jonka malli ennustaa, ja n on datapisteiden lukumäärä. [60, s. 104] Mallin arvioimisessa käytettiin yhteensä 36:tta datapistettä, joista 32 löytyi kirjallisuudesta (taulukko 7.12) ja neljä datapistettä saatiin tämän työn puitteissa tehdyistä virumiskokeista. Tuloksena hajontakertoimen Z arvoksi saatiin 2,95. Saatu tulos on selvästi pienempi kuin 4, mikä on ECCC:n asettama eräänlainen raja-arvo, kun tarkastellaan tulosten luotettavuutta. Yleisesti ottaen Z :n arvon ollessa lähellä kahta malli antaa hyviä ennusteita. [54 s. 42, 44] Kuvan 8.17 Wilshiren mallin antama ennuste murtoajasta vielä murtumattomille koesauvoille (8300h) on siis luotettava.

10 JOHTOPÄÄTÖKSET

Sulfidialtistuksen vaikutusta OFP-kuparin mekaanisiin ominaisuuksiin tutkittiin virumis- ja vetokokeiden avulla sekä käyttämällä optista mikroskooppia, SEM- ja EDS-laitteistoja. SEM-kuvien ja sulfidikerroksen paksuusmittauksien perusteella koesauvat olivat suhteellisen tasaisesti altistuneet sulfidille, tosin myös pistemäisiä alueita näkyi SEM:llä otetuissa yleiskuvissa. Pistemäisten alueiden tarkemman analyysin perusteella ne saattaisivat olla pistesyöpyymiä. Pinta-analyysissä bulkkimateriaalin sisältä löydettiin sulfidia/riikkiä vain pieniä määriä verrattuna aikaisempiin tutkimuksiin. Tämä johtunee erilaisesta näytteiden altistustavasta, sillä aikaisemmissa tutkimuksissa altistus on tapahtunut samanaikaisesti mekaanisen kuormituksen kanssa. Tämä ei kuitenkaan sulje pois ilmiön olemassaoloa, vaan se kertoo enemmänkin sulfidin/riikin kulkeutumismekanismista, johon mekaaninen rasitus ja lämpötila näyttävät vaikuttavan. Osana tulevia tutkimuksia tulisikin selvittää sulfidin diffuusiokäyttäytymistä ja mahdollisuuksien mukaan kehittää malli sulfidin kulkeutumiselle bulkkimateriaaliin.

Vetokoetulokset osoittavat, että sulfidialtistus heikentää lievästi materiaalin mekaanisia ominaisuuksia kuten sitkeyttä. In situ-vakiokuormituskokeessa 200mg/l sulfidille altistetun koesauvan virumisnopeuskuvaajan sisältämät ”hyppäykset” saattavat johtua altistuksen aiheuttamasta hetkellisestä koesauvan pituuden kasvusta (esimerkiksi raerajan aukeaminen, jännityskorroosiosärön eteneminen). Tämä viittäisi silloin mahdolliseen sulfidin/riikin kulkeutumiseen bulkkimateriaaliin.

Saadut virumiskoetulokset ovat vertailukelpoisia kirjallisuudessa esiintyviin tuloksiin yhtä lukuun ottamatta. Niiden perusteella voidaan tehdä olettamuksia sulfidialtistuksen vaikutuksesta OFP-kuparin virumisenkestoon ja sitkeysominaisuuksiin. Virumiskokeiden perusteella voidaan todeta, että sulfidialtistuksella on pieni alentava vaikutus murtoaikaan. Virumiskoe- ja vetokoetuloksista laskettujen murtovenymien perusteella sulfidialtistus näyttäisi laskevan materiaalin sitkeyttä. Jos näin todella on, keskeneräisten kokeiden valmistuttua niiden väliset eroavaisuudet virumisominaisuuksissa tulevat olemaan suuremmat kuin alhaisemmilla jännitystasoilla toteutettujen kokeiden. Sulfidialtistuksen vaikutuksen tarkempi arviointi OFP-kuparin virumisominaisuuksiin vaatii kuitenkin lisää vertailudataa altistettujen ja referenssikoiesauvojen välillä sekä ajallisesti pidempiä kokeita.

Wilshiren malli vaikuttaa antavan luotettavia ennusteita OFP-kuparin murtoajoista kun normalisoitu jännitys on suhteellisen suuri. Tosin murtoajan kasvaessa ennusteen epävarmuus näyttäisi kasvavan, mikä johtuu pidempiaikaisen virumisdatan vähäisestä saatavuudesta. Mallia tulisi edelleenkin kehittää, jotta sitä voitaisiin käyttää

luotettavasti kuparikapselin virumiskestävyuden arvioimisessa riittävän pitkällä aikavälillä.

LÄHTEET

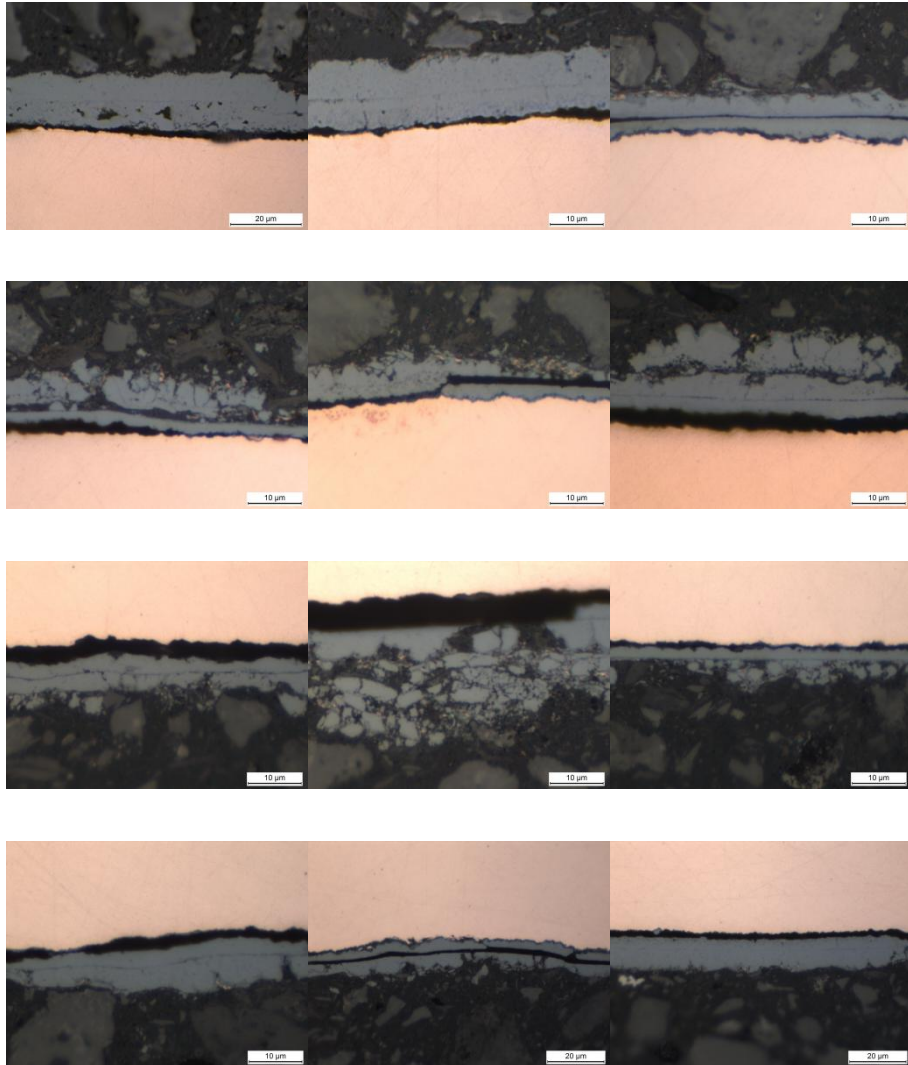
- [1] SKB [WWW]. [viitattu 12.6.2012]. Saatavissa: <http://skb.se>
- [2] Taniguchi, N, Kawasaki, M. Influence of sulfide concentration on the corrosion behavior of pure copper in synthetic seawater. *Journal of Nuclear Materials* 379 (2008) s. 154-161.
- [3] Arilahti, E., Lehtikuusi, T., Olin, M., Saario, T., Varis, P. Evidence for internal diffusion of sulphide from groundwater into grain boundaries ahead of crack tip in Cu OFP copper. *Corrosion Engineering, Science and Technology* 46 (2011) 2 s. 134-137.
- [4] Posiva [WWW]. [viitattu 12.6.2012]. Saatavissa: <http://www.posiva.fi>
- [5] Rasilainen, K., Vuori, S. Käytetyn ydinpolttoaineen huolto. Suomalaisen suunnitelman pääpiirteet. Espoo 1999, VTT Tiedotteita 1953. 50 s. + liit. 7 s.
- [6] Daqing Cui, Jeanett Lowa, Kastriot Spahiu. Environmental behaviors of spent nuclear fuel and canister materials. *Energy & Environmental Science* 4 (2011) s 2537-2545
- [7] O.N. Batuk St.N. Kalmykov, E.V. Zakharova, Yu.A. Teterin, B.F. Myasoedov. Uranium dioxide interaction with groundwater – Leaching behavior and sorption tests. *Journal of Nuclear Materials* 352 (2006)1-3, s. 241-245
- [8] Pastina, B., Hellä, P. Expected Evolution of a Spent Nuclear Fuel Repository at Olkiluoto (revised). 2006. Posiva. Posiva-raportti 2006-5. 405 s.
- [9] Raiko, H. Disposal Canister for Spent Nuclear Fuel – Desing Report. 2005, Posiva, Posiva-raportti 2005-2. 61 s.
- [10] Ikonen, K. Mechanical Analysis of Cylindrical Part of Canisters for Spent Nuclear Fuel. 2005. Posiva. Posiva-raportti 2005-12. 43s.
- [11] Ikonen, K. Fuel temperature in disposal canisters. 2006, Posiva, Olkiluoto, Posiva Working Report 2006-19. 47 s.
- [12] SKB. Long-term safety for KBS-3 repositories at Forsmark and Laxemar – a first evaluation. 2006, SKB, Technical Report TR-06-09. 620 s.
- [13] Raiko, H. Käytetyn ydinpolttoaineen loppusijoituksen lämpötekninen optimointi
- [14] Kunnossapitohdistys ry. Korroosiokäsikirja. 2. painos. Hamina 2004, KP-Media Oy. 930 s.
- [15] King, F., Watson S. Review of the Corrosion Performance of Selected Metals as Canister Materials for UK Spent Fuel and/or HLW. 2010, Nuclear Decommissioning Authority, QRS-1384J-1. 78 s.
- [16] Pedersen, K. Microbiology of Transitional Groundwater of the Porous Overburden and Underlying Fractured Bedrock Aquifers in Olkiluoto 2004, Finland. 2006, Posiva, Posiva Working Report 2006-09. 40 s.
- [17] King, F., Lilja, C., Pedersen, K., Pitkänen, P., Vähänen, M. An update of the state-of-the-art report on the corrosion of copper under expected conditions in a deep geologic repository. Updated 2011-10. 2006, SKB. Technical Report TR-10-67. 180 s.

- [18] Grandia, F., Domènech, C., Arcos, D., Duro, L. Assessment of the oxygen consumption in the backfill. Geochemical modelling in a saturated backfill. 2006, SKB, Technical Report TR-06-106. 37 s.
- [19] Luukkonen, A., Nordman H. Reactive Transport Predictions for an Olkiluoto Final Repository Tunnel Unit. 2007, Posiva, Posiva Working Report 2007-81. 45 s..
- [20] Valentine, D., Reeburgh, W. New perspectives on anaerobic methane oxidation. *Environmental Microbiology* 2 (2000) 5, s. 477-484.
- [21] Kato C., Ateya, B. G., Castle, J. E., Pickering, H. W. On the Mechanism of Corrosion of Cu-9.4Ni-1.7Fe Alloy in Air Saturated Aqueous NaCl Solution : I. Kinetic Investigations. *Journal of The Electrochemical Society* 127 (1980) 9 s. 1890-1896.
- [22] King, F., Quinn, M.J., Litke, C.D. Oxygen reduction on copper in neutral NaCl solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 385 (1995) 1 s. 45-55.
- [23] King, F., Litke, C.D., Quinn, M. J., LeNeveu, D. M. The Measurement and Prediction of The Corrosion Potential of Copper in Chloride Solutions as a Function of Oxygen Concentration and Mass-Transfer Coefficient. *Corrosion Science* 37 (1995) 5 s. 833-851.
- [24] King, F., Litke, C. D., Ryan, R. A Mechanistic Study of The Uniform Corrosion of Copper in Compacted Na-Montmorillonite/Sand Mixtures. *Corrosion Science* 33 (1992) 12. s. 1979-1995
- [25] Karnland, O., Sandén, T., Johannesson, L. E., Eriksen, T. E., Jansson, M., Wold, S., Pedersen, K., Motamedi, M., Rosborg, B. Long term test of buffer material. 2000. SKB. Technical Report TR-00-22. 131 s.
- [26] Mansfeld, F., Liu, G., Xiao, H., Tsai, C. H., Little, B. J. The Corrosion Behavior of Copper Alloys, Stainless Steels And Titanium in Seawater. *Corrosion Science* 36 (1994) 12 s. 2063-2095
- [27] Bojinov, M., Mäkelä, K. Corrosion of Copper in Anoxic 1M NaCl Solution. 2003, Posiva, Posiva Working Report 2003-45. 23 s.
- [28] Betova, I., Heinonen, J., Kinnunen, P., Lilja C., Ruokola, E., Saario, T. Application of an on-line corrosion probe and a reference electrode for copper corrosion studies in repository conditions. Scientific basis for nuclear waste management XXVII, Kalmar, Ruotsi 15-19.6.2003. Warrendale, Pennsylvania, USA 2004, Materials Research Society. s. 429-434.
- [29] Smith J., Qin, Z., King, F., Werme, L., Shoeshmith, D. W. Sulfide Film Formation on Copper Under Electrochemical and Natural Corrosion Conditions. *Corrosion* 63 (2007) 2 s. 135-144.
- [30] Smith, J. M., Wren, J. C., Odziemkowski, M., Shoeshmith, D. W. The Electrochemical Response of Preoxidized Copper in Aqueous Sulfide Solutions. *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007) 8 s. 431-438.

- [31] Chen, J., Qin, Z., Shoesmith, D. W. Kinetics of Corrosion Film Growth on Copper in Neutral Chloride Solutions Containing Small Concentrations of Sulfide. *Journal of The electrochemical Society* 157 (2010) 10, s. 338-345.
- [32] Smith, J. M., Qin, Z., King, F., Shoesmith, D. W. The influence of chloride on the corrosion of copper in aqueous sulfide solutions. *Proceedings of the SAC-NUC (Sulphur-Assisted Corrosion in Nuclear Waste Disposal Systems) Workshop, Bryssel, Belgia 21-23.10.2008. SCK•CEN.* s. 109-123.
- [33] Corbett, R., Elliot, P. Ant-Nest Corrosion – Digging The Tunnels. *Corrosion/2000, NACE International, Houston.* Paper 00626.
- [34] Hänninen, H., Ganhloff, R., Coleman C., Turnbull, A., Petit, J., Hénaff, G., Sarrazin-Baudoux, C., Arnold, J., Glass, G., English, C., Hyde, J. *Comprehensive Structural Integrity Volume 6. Environmentally Assisted Failure.* 2003, Elsevier. 412 s.
- [35] Saario, T., Laitinen, T., Mäkelä, K., Bojinov, M. Literature survey on stress corrosion cracking of Cu in presence of nitrites, ammonia, carbonates and acetates. 2000, Posiva, Posiva Working Report 99-57. 23 s.
- [36] King, F., Newman, R. Stress corrosion cracking of copper canisters. 2010, SKB, Technical Report TR-10-04. 60 s.
- [37] Litke, C. D., Ikeda, B. M. Status Report on the Stress Corrosion Cracking Behaviour of OFP Copper in Nitrite and Ammonia Solutions. 2011, NWMO, NWMO TR-2011-06. 77 s.
- [38] Arilahti, E., Bojinov, M., Mäkelä, K., Laitinen, T., Saario, T. Stress corrosion cracking investigation of copper in groundwater with ammonium ions. 2000, Posiva, Posiva Working Report 2000-46. 37 s.
- [39] Kinnunen, P. Stress Corrosion Cracking Investigation of Copper in Groundwater with Acetate Ions. 2006, Posiva, Posiva Working Report 2006-18. 37 s.
- [40] Shreir, L.L., Jarman, R.A., Burstein, G.T. *Corrosion (3rd Edition) Volume 2.* Oxford, 1994 Elsevier. 3184 s.
- [41] Groysman, A: *Corrosion for Everybody.* 2010, Springer. 368 s.
- [42] Roberge, P., R. *Corrosion Inspection and Monitoring.* New Jersey, 2007, John Wiley & Sons, Inc. 399 s.
- [43] ASM International. *ASM Handbooks Online Volume 13A, Corrosion Testing and Evaluation [WWW].* [viitattu 1.10.2012]. Saatavissa: <http://products.asminternational.org/hbk/index.jsp>
- [44] Macdonald J., R., Johnson, W., B. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications.* 2. painos. New Jersey, 2005, John Wiley & Sons, Inc. 595 s.
- [45] Macdonald, J. R. Impedance Spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering* 20 (1992) 3. s. 289-305.
- [46] Application Note Rev. 1.0 9/3/2010. *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy.* Warminster 2010, Gamry Instruments. 17 s.

- [47] ASTM G 102 – 89 (1999). Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. West Conshohocken 1989, ASTM. 7 s.
- [48] Revie, R., W. Uhlig's Corrosion Handbook. 2. painos. USA, 2000, John Wiley & Sons Inc. 1344 s.
- [49] Rosborg, B., Karnland, O., Quirk, G., Werme, L. Measurements of Copper Corrosion in the LOT Project at the Äspö Hard Rock Laboratory. Prediction of Long Term Corrosion Behaviour in Nuclear Waste Systems: (EFC 36), Cadarache 2001. Lontoo 2003, Maney Publishing. s. 412-423.
- [50] Frost, H., Ashby, M. Deformation-Mechanism Maps, The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics [WWW]. [viitattu 18.9.2012]. Saatavissa: <http://engineering.dartmouth.edu/defmech/>
- [51] Joachim Rösler, Martin. Bäker and Harald. Harders. Mechanical Behaviour of Engineering Materials Metals, Ceramics, Polymers, and Composites. 1. painos. Berliini 2006. Teubner Verlag Wiesbaden. 534 s
- [52] Kassner, M. Fundamentals of Creep in Metals and Alloys. 2. painos. 2009. Elsevier. 312 s.
- [53] Meyers, M., A., Chawla, K., K. Mechanical Behavior of Materials. 2. painos. Cambridge 2009, Cambridge University Press. 880 s.
- [54] Holmström, S. Engineering Tools for Robust Creep Modelling. Helsinki 2010, Edita Prima Oy. 94 s.
- [55] Holmström, S., Auerkari, P. Robust prediction of full creep curves from minimal data and time to rupture model. Energy, Materials, Materials Science & Engineering for Energy Systems. 1 (2006) 4, s. 249-255.
- [56] Holmström, S., Auerkari, P. Predicting creep rupture from early strain data. Materials Science and Engineering: A. 510-511, 2009, s. 25-28.
- [57] SFS-EN ISO 204. Metallic Materials. Uniaxial Testing in Tension. Methods of Test. Bryssel 2009, European Committee for Standardization. 42 s.
- [58] ECCC Recommendations. Volume 3 Acceptability Criteria for Creep, Creep Rupture, Stress Rupture and Stress Relaxation Data. Surrey 1996, ECCC. 23 s.
- [59] Andersson-Östling, H., Sandström, R. Survey of creep properties of copper intended for nuclear waste disposal. 2009, SKB. Technical Report TR-09-32. 96 s.
- [60] Holmström, S., Auerkari, P. Effect of short-term data on predicted creep rupture life – pivoting effect and optimized censoring. Materials at High Temperatures. 25 (2008) 3, s. 103-109.

LIITE 1



Sulfidikerroksen paksuuden määrittelemisessä käytetyt kuparinäytteen poikkileikkauksen kuvat.

LIITE 2



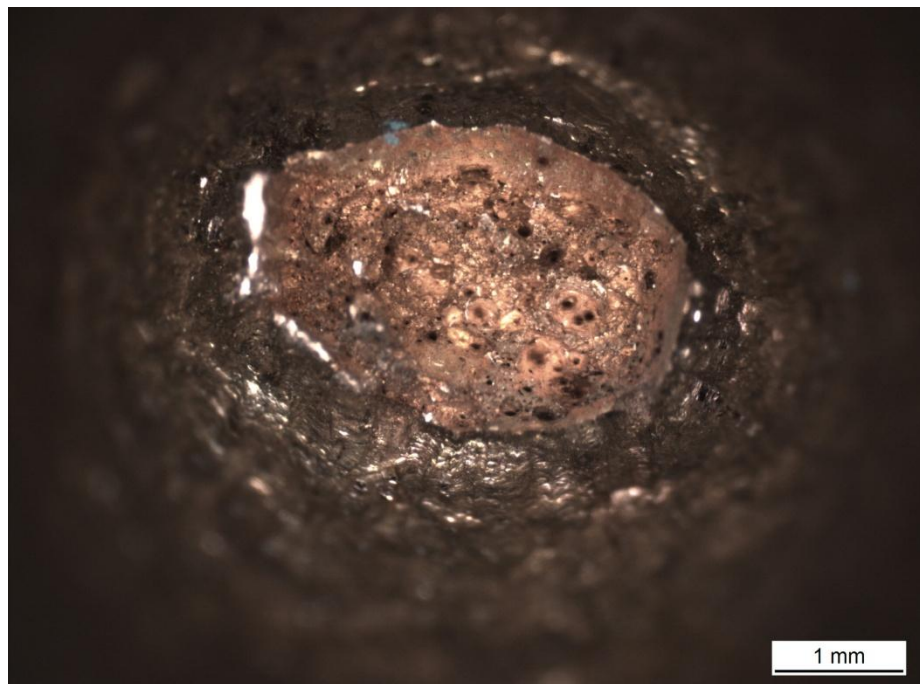
Kokeessa y357 murtunut koesauva.



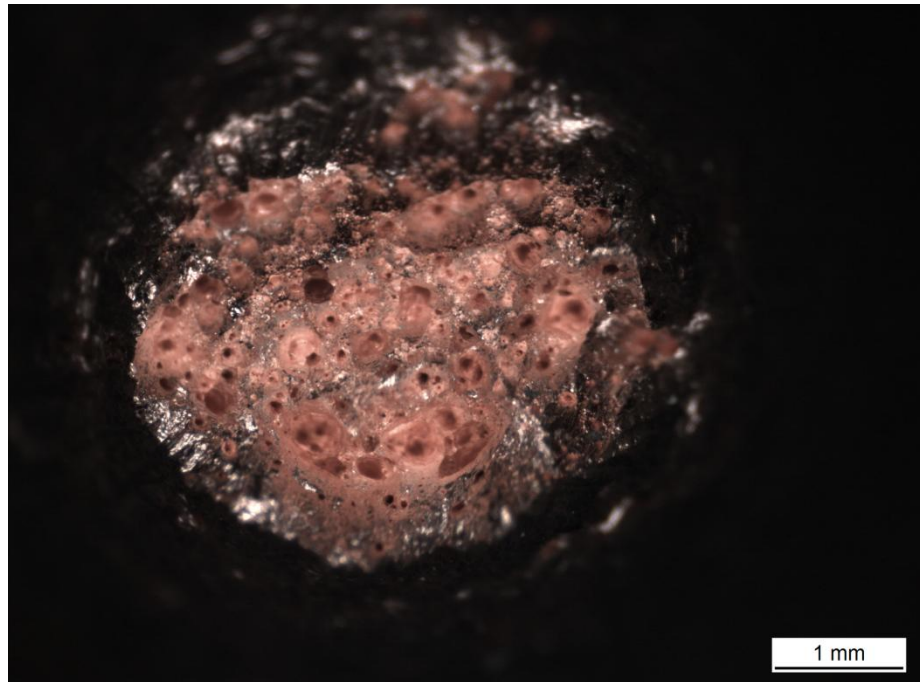
Kokeessa y359 murtunut koesauva.



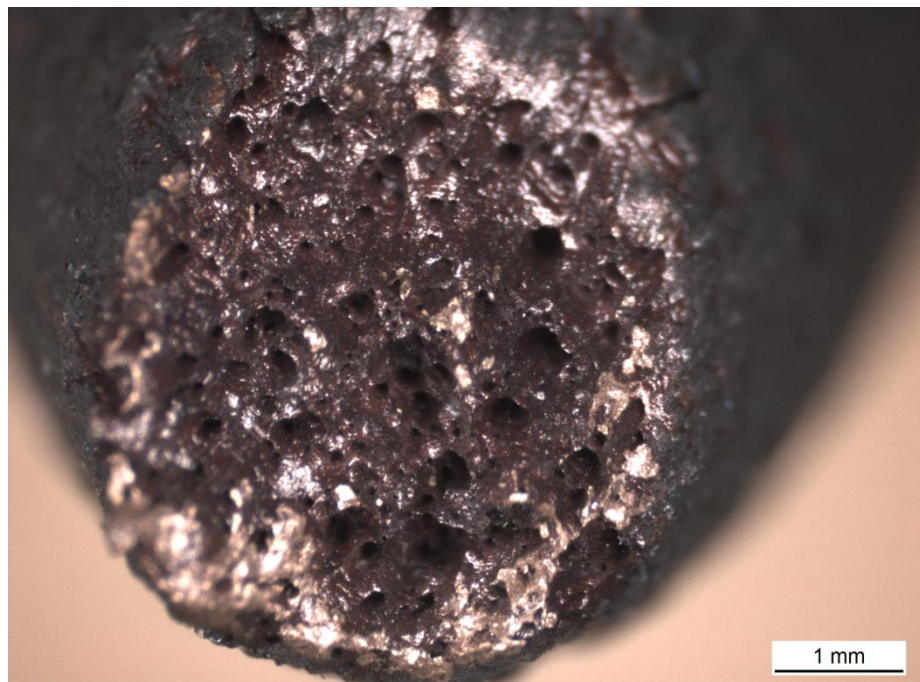
Kokeessa y358 murtunut koesauva.



Kokeen y357 koesauvan murtopinta.

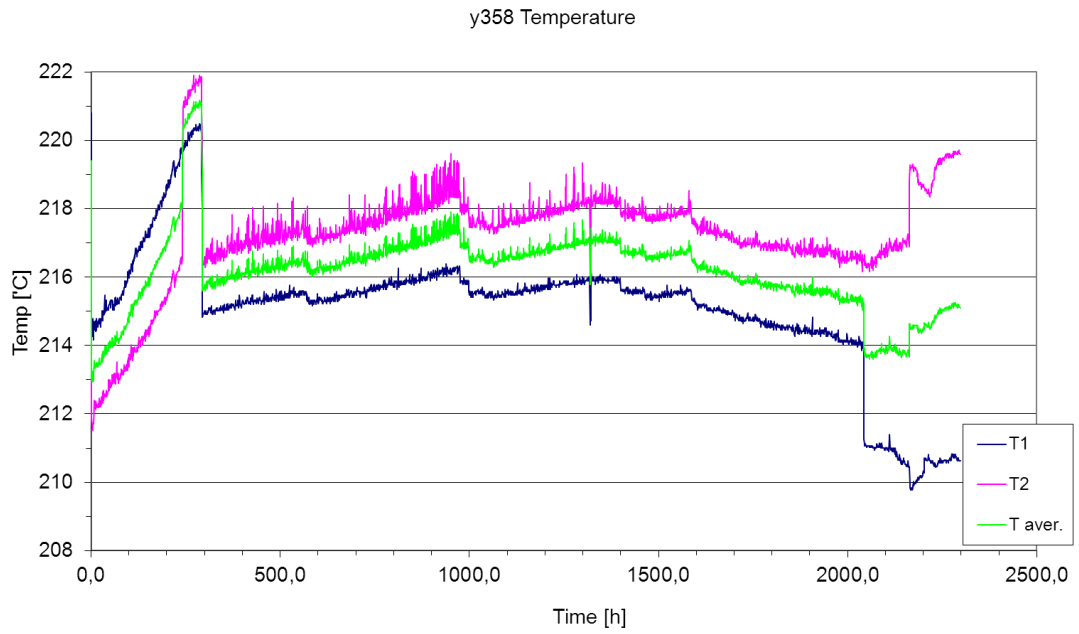


Kokeen y359 koesauvan murtopinta.

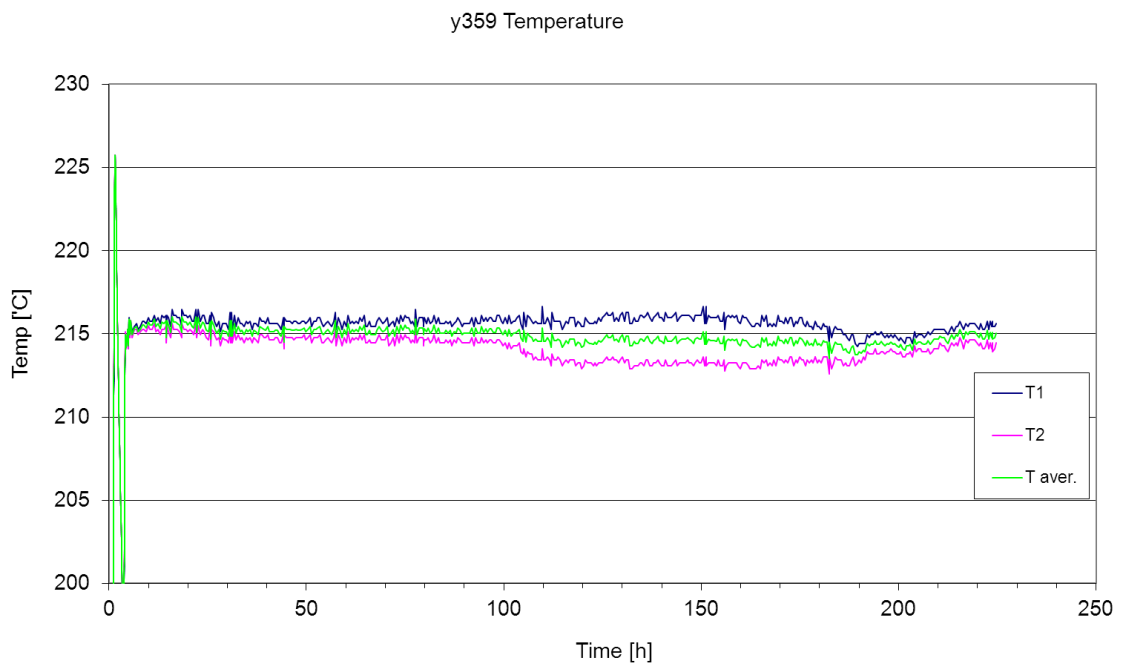


Kokeen y358 koesauvan murtopinta.

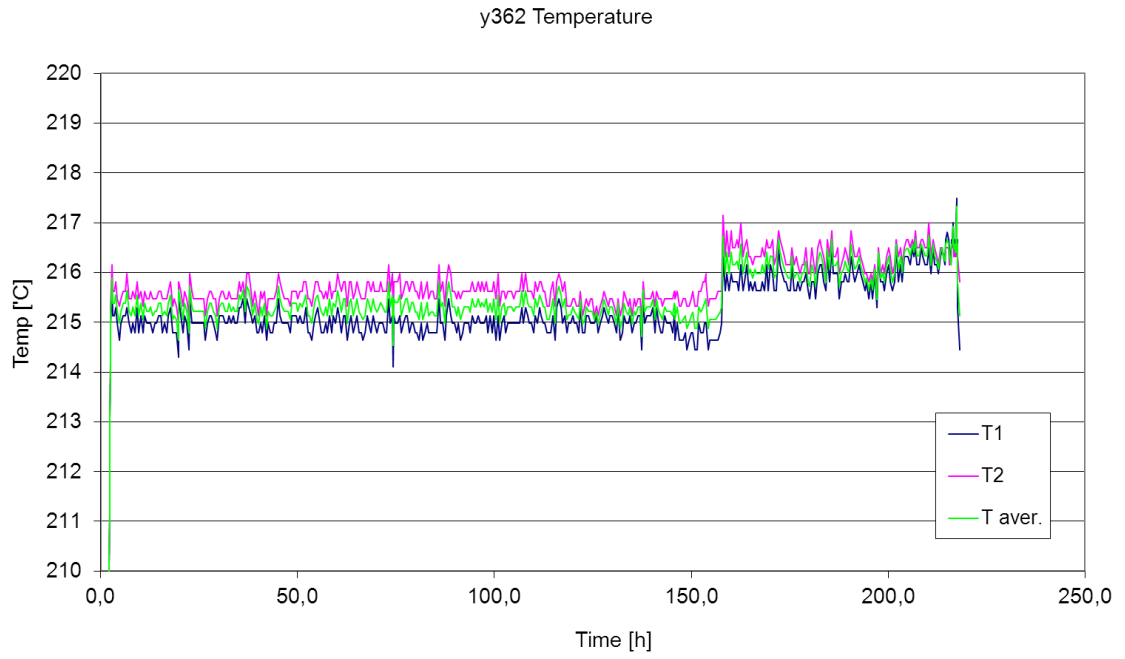
LIITE 3



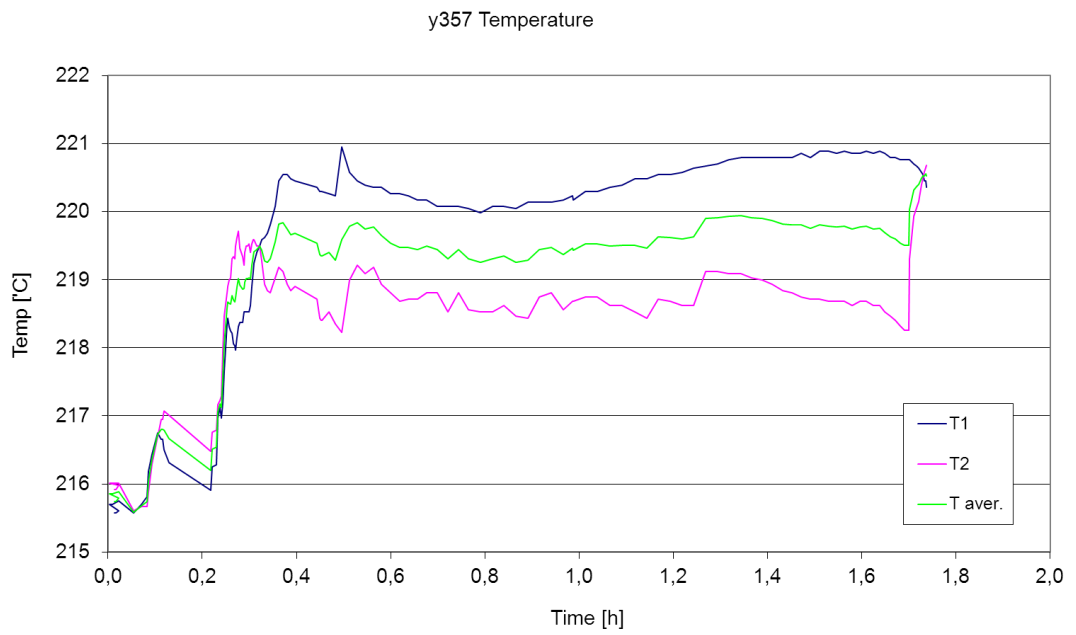
Kokeen y358 lämpötilakuvaaja.



Kokeen y359 lämpötilakuvaaja.

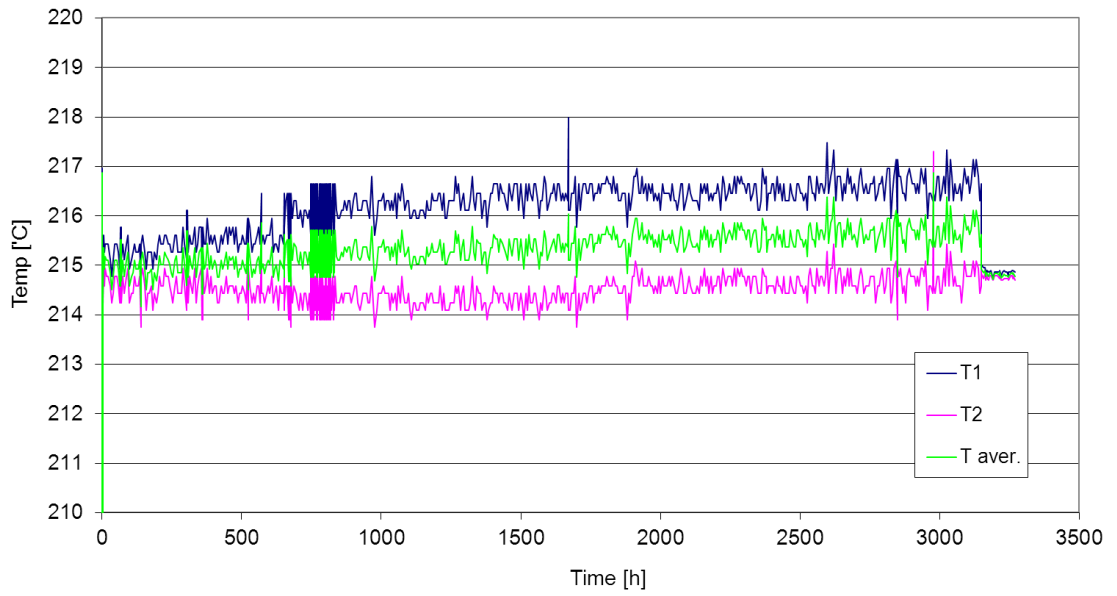


Kokeen y362 lämpötilakuvaaja.



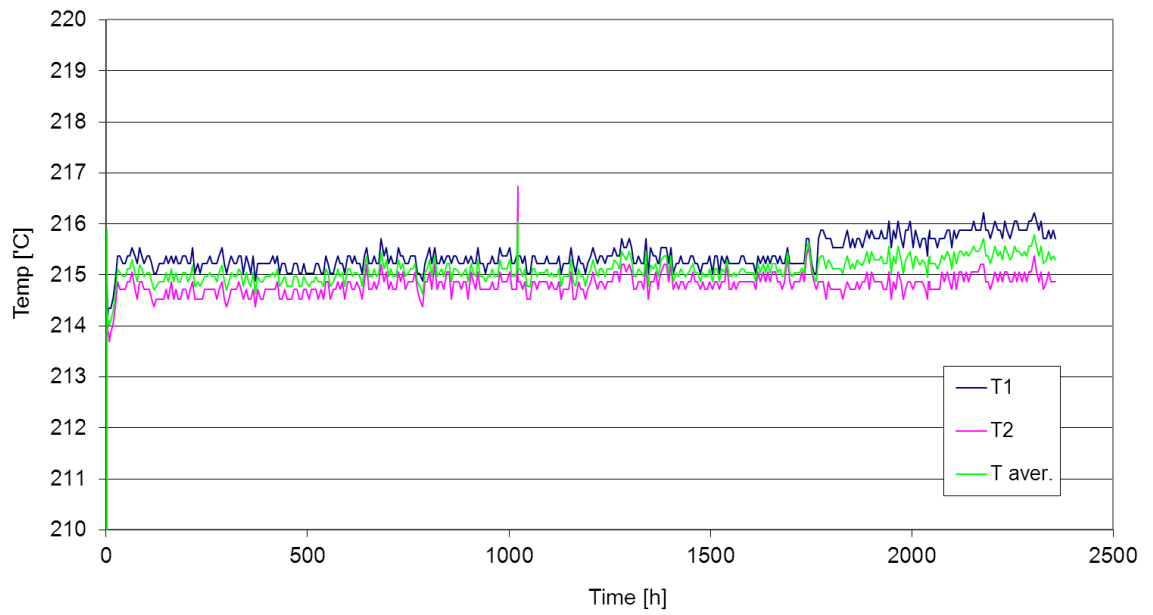
Kokeen y357 lämpötilakuvaaja.

y360 Temperature



Kokeen y360 lämpötilakuvaaja.

y363 Temperature



Kokeen y363 lämpötilakuvaaja.

LIITE 4

Sulfidialtistetun kuparinäytteen pinnan EDS-analyysin tulokset 100-kertaista suurennosta käyttäen.

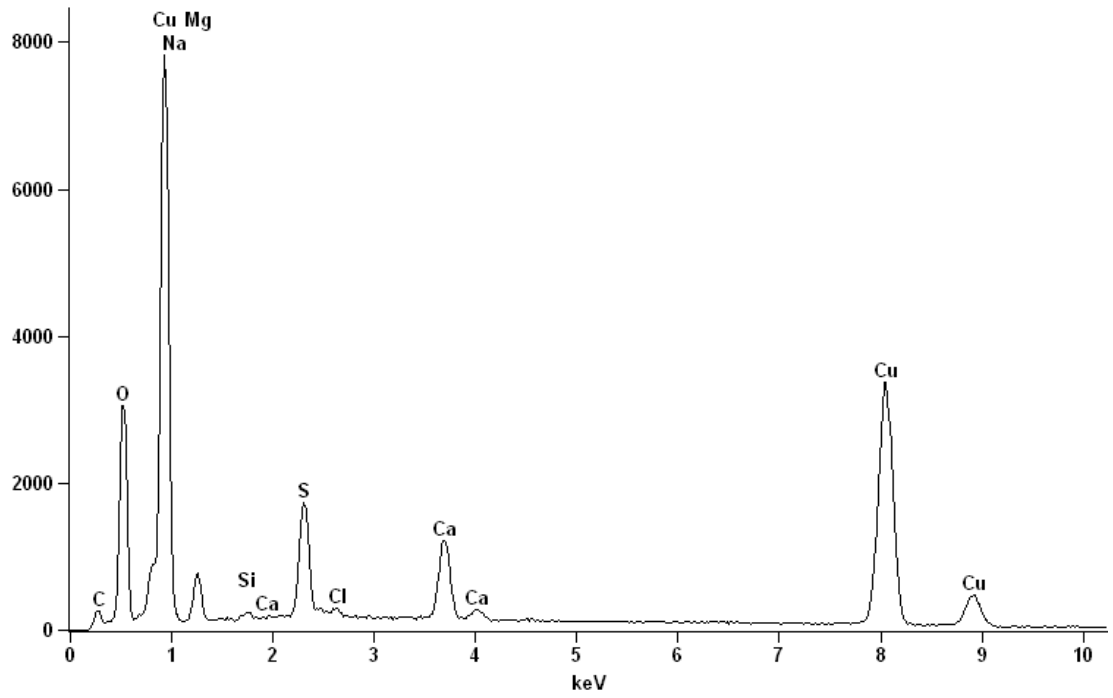
Element	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
O	15,07	+/- 0.13	37,19	+/- 0.33
Na	0,77	+/- 0.15	1,33	+/- 0.25
Mg	3,85	+/- 0.06	6,26	+/- 0.10
Si	0,3	+/- 0.03	0,42	+/- 0.04
S	5,22	+/- 0.07	6,43	+/- 0.08
Cl	0,45	+/- 0.03	0,5	+/- 0.03
Ca	4,67	+/- 0.05	4,59	+/- 0.05
Cu	69,67	+/- 0.57	43,28	+/- 0.35
Total	100		100	

Sulfidialtistetun kuparinäytteen pinnan EDS-analyysin tulokset 500-kertaista suurennosta käyttäen.

Element	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
O	15,17	+/- 0.13	37,57	+/- 0.33
Na	0,59	+/- 0.17	1,02	+/- 0.29
Mg	3,49	+/- 0.06	5,69	+/- 0.09
Si	0,25	+/- 0.03	0,36	+/- 0.04
S	5,21	+/- 0.07	6,44	+/- 0.08
Cl	0,37	+/- 0.03	0,42	+/- 0.03
Ca	4,91	+/- 0.05	4,86	+/- 0.05
Cu	70	+/- 0.57	43,65	+/- 0.35
Total	100		100	

Full scale counts: 7819

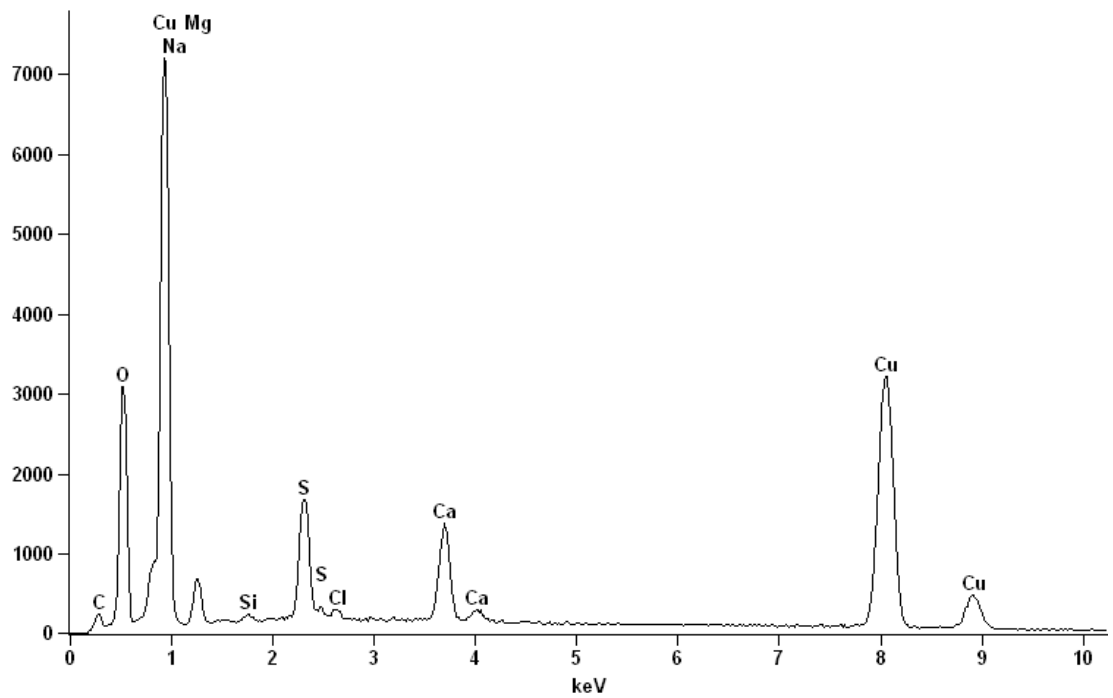
Cuha26102012 levy (100x)



Sulfidialtistetun kuparinäytteen pinnan EDS-spektri 100-kertaista suurennosta käyttäen.

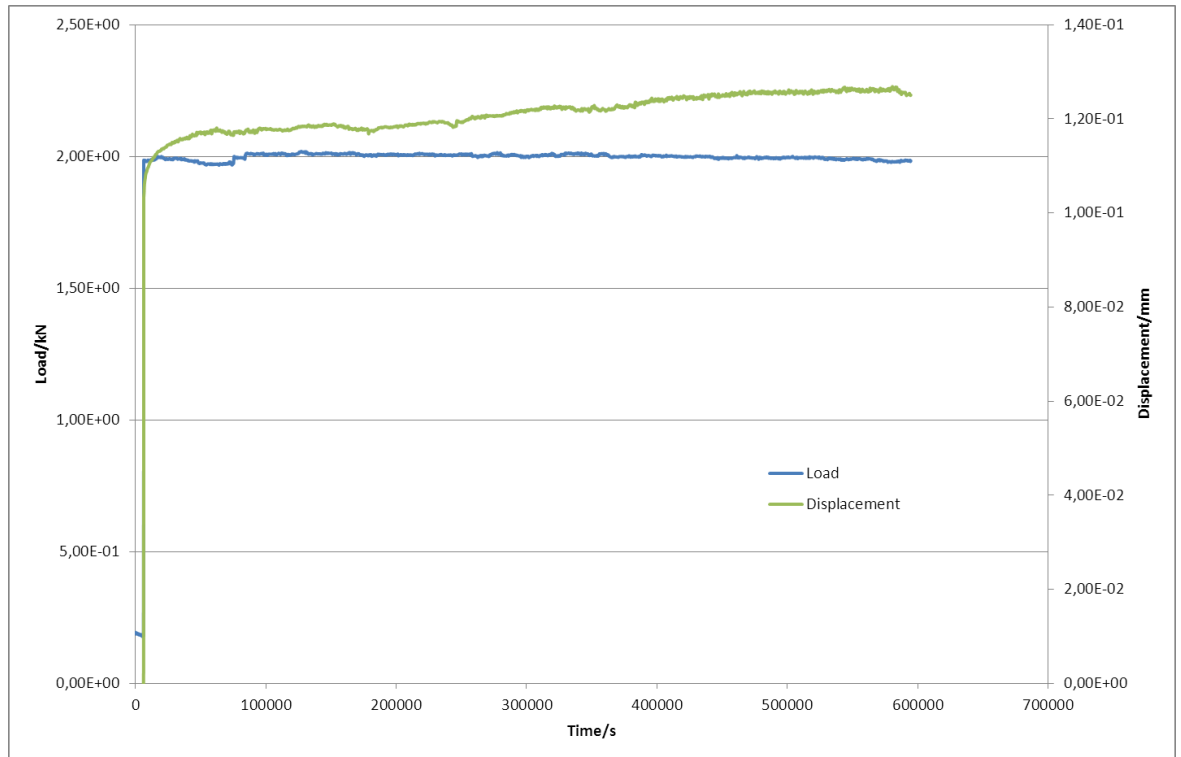
Full scale counts: 7194

Cuha26102012 levy (500x)

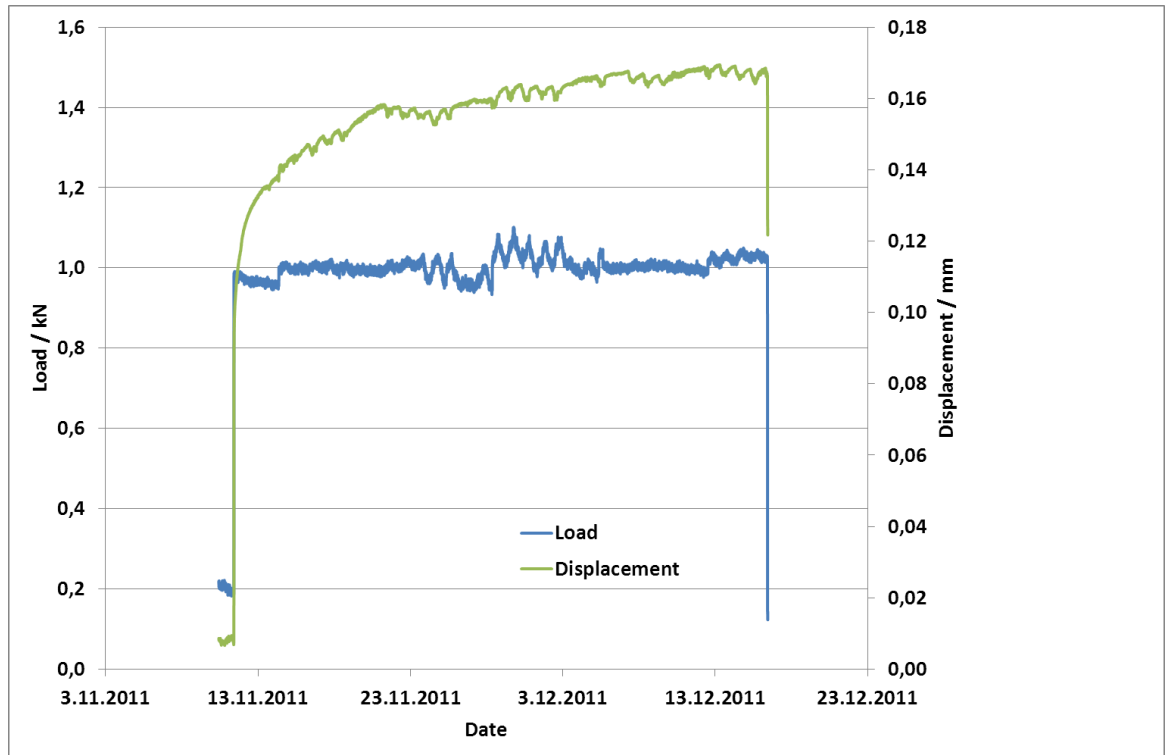


Sulfidialtistetun kuparinäytteen pinnan EDS-spektri 500-kertaista suurennosta käyttäen.

LIITE 5

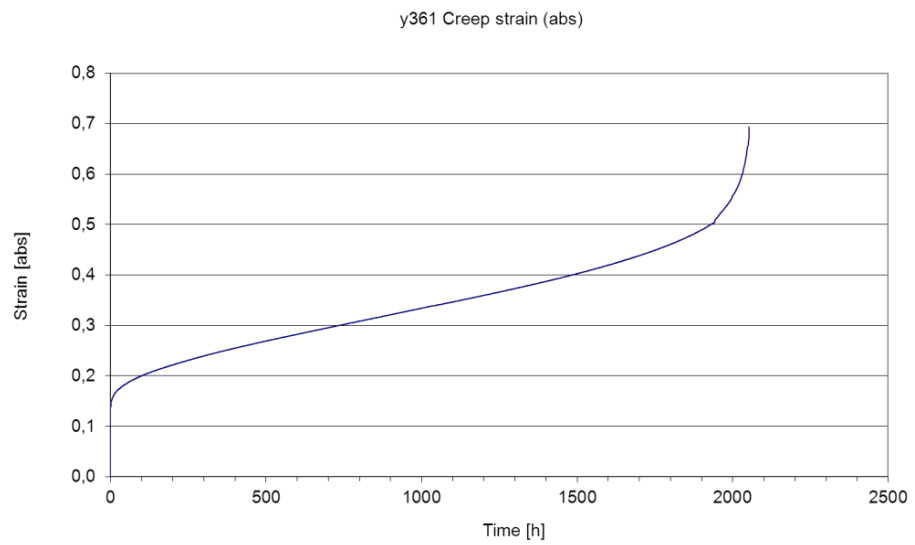
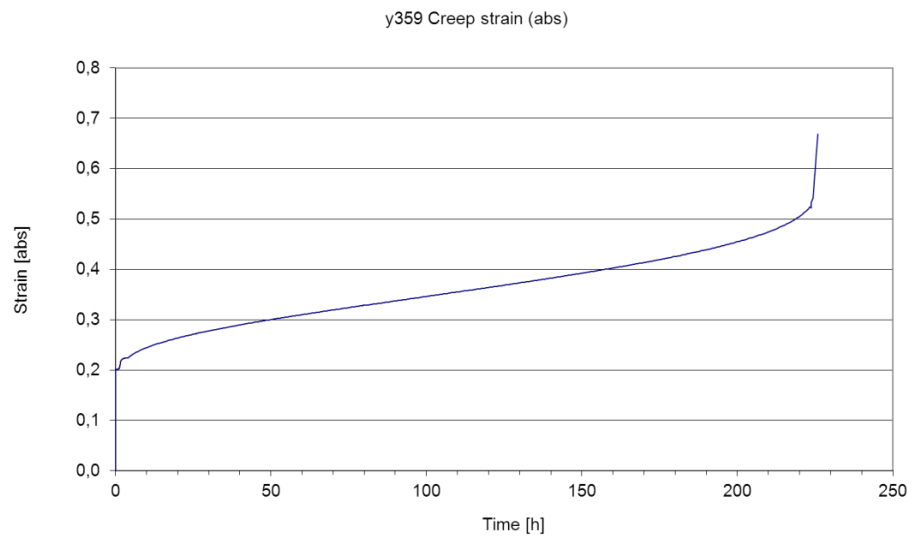
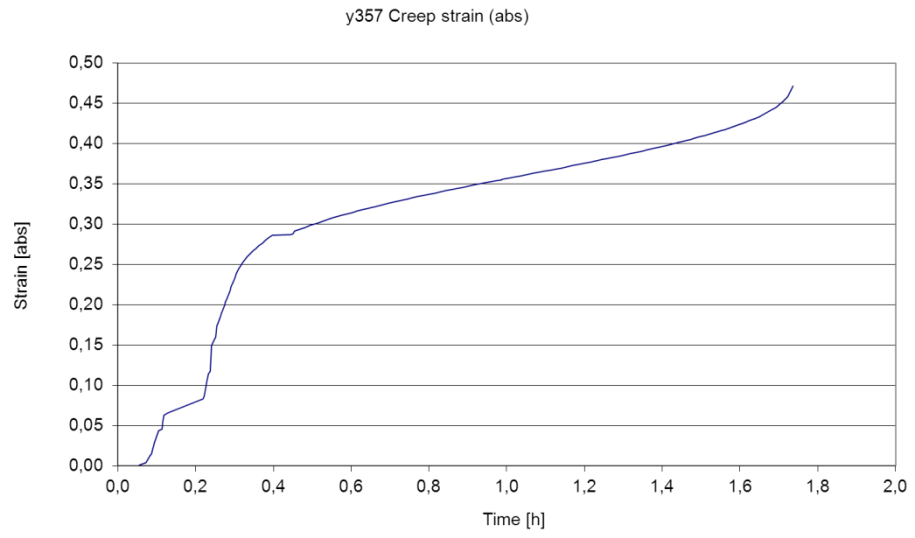


In situ-vetokokeen vetokäyrä 1 mg/l sisältävässä sulfidiliuoksessa.

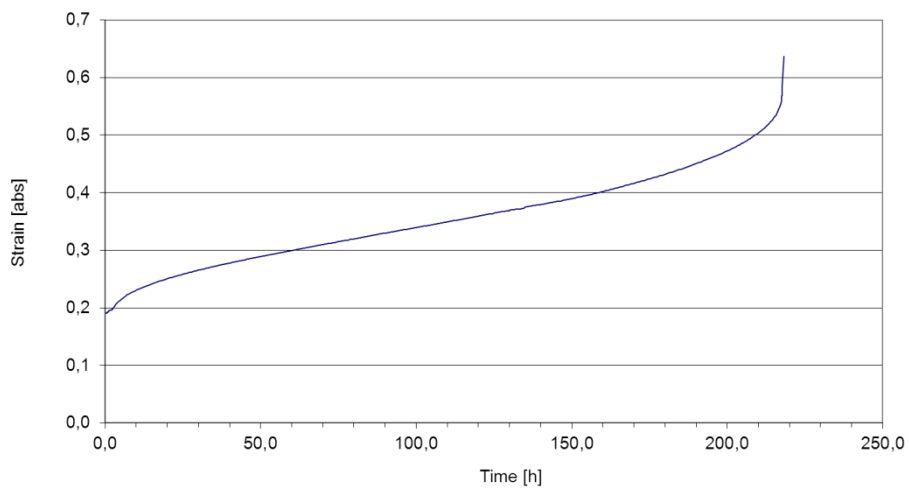


In situ-vetokokeen vetokäyrä 10 mg/l sisältävässä sulfidiliuoksessa.

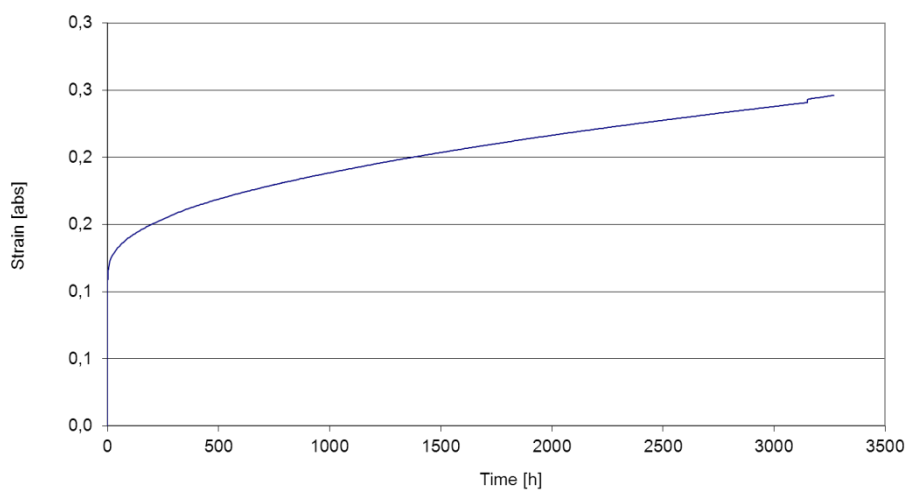
LIITE 6



y362 Creep strain (abs)



y360 Creep strain (abs)



y363 Creep strain (abs)

