Stockholm – Östhammar 2012-12-05

Vad händer i kopparkorrosionsfrågan?

Docent Olle Grinder, PM Technology AB

Introduktion

Förhållandena i Forsmark - kunskapsläget

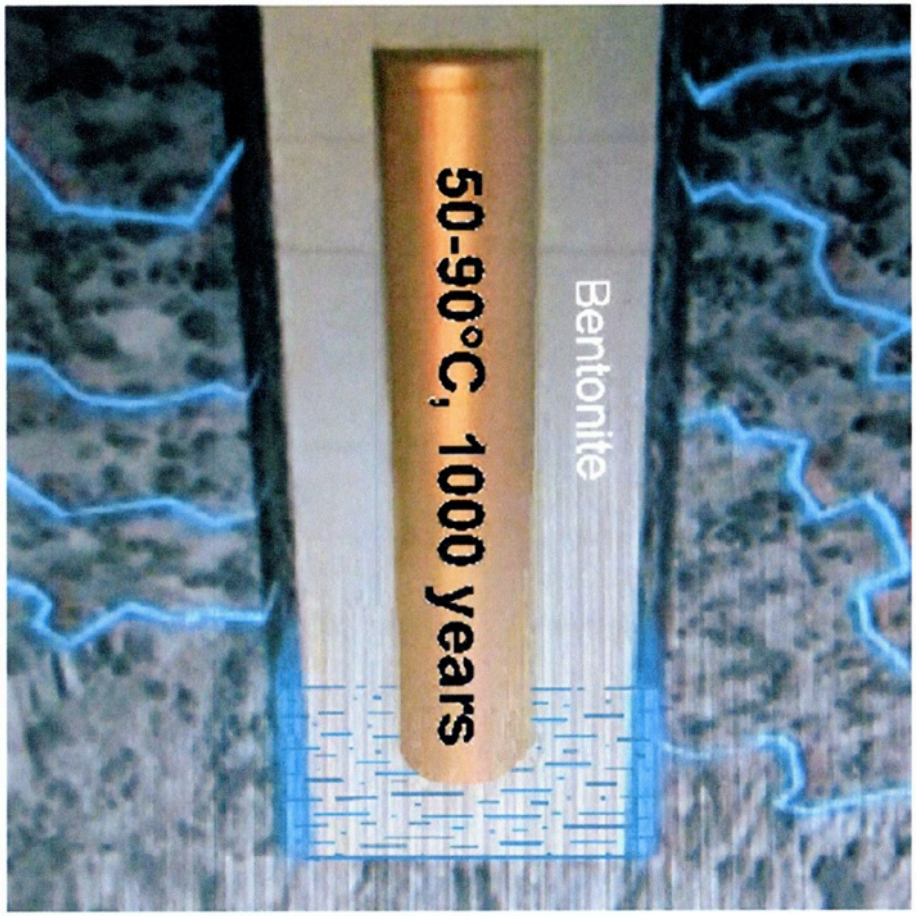
Korrosion av kopparkapslarna

Försprödning av kopparkapslarna

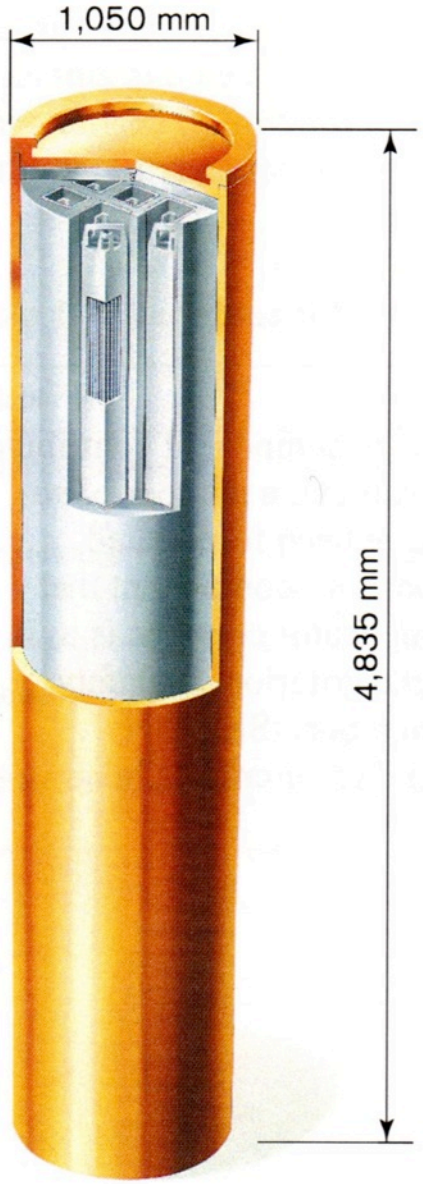
Hur länge håller kopparkapslarna?

Introduktion

KBS-3 metoden



I KBS-3 metoden förvaras utbränt kärnavfall i koppar kapslar med 5 cm väggtjocklek på ca 500 m djup och omgivet av ett 35 cm tjockt skikt av bentonit.



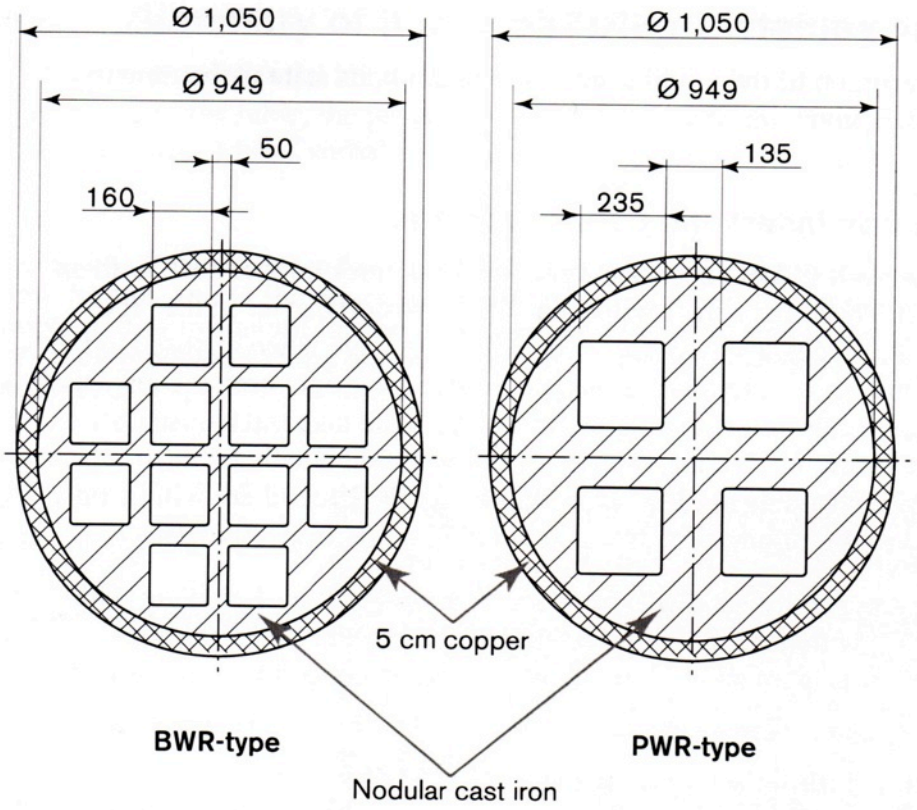
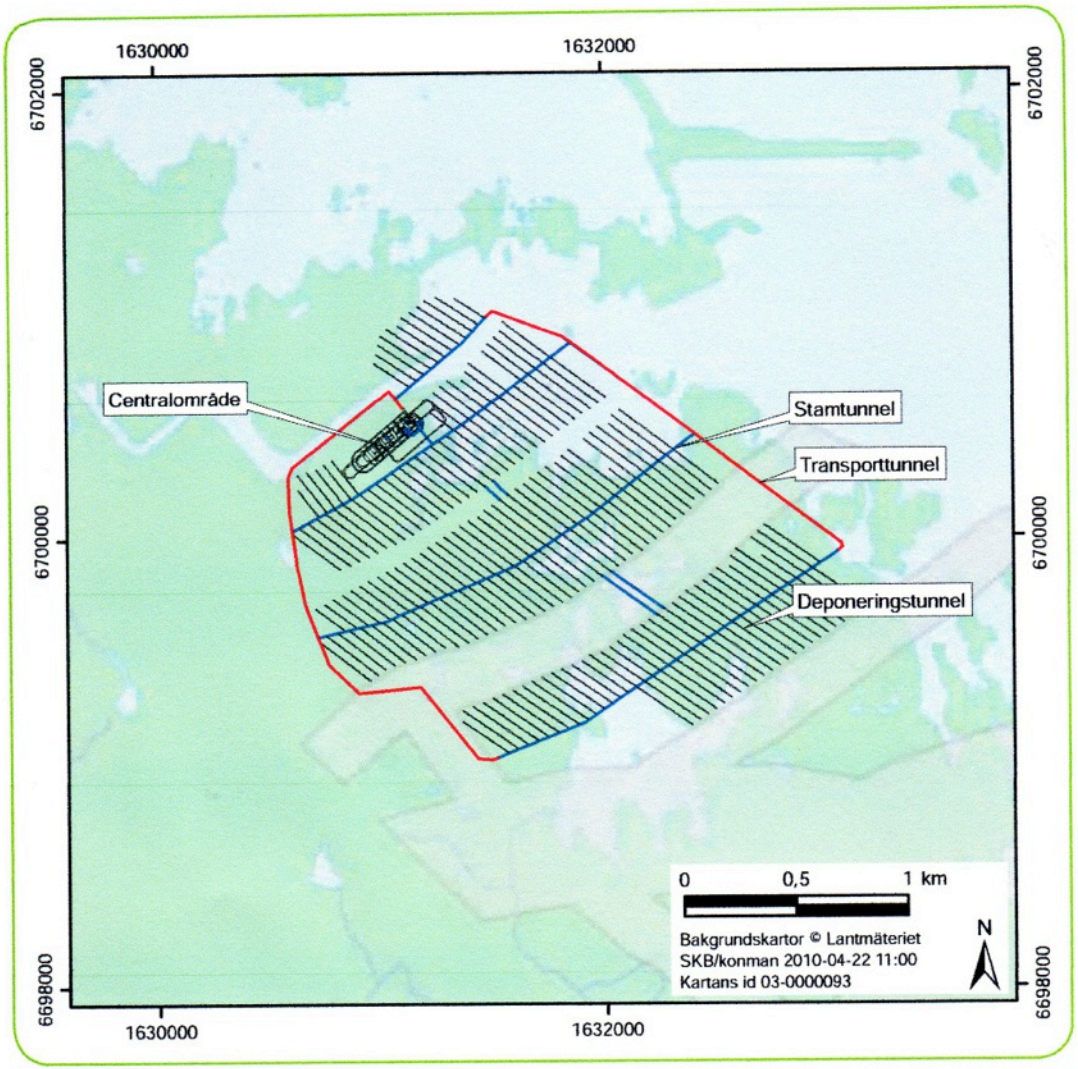


Figure 1-6. *Dimensions (in mm) of the cross section of the BWR and PWR inserts.*

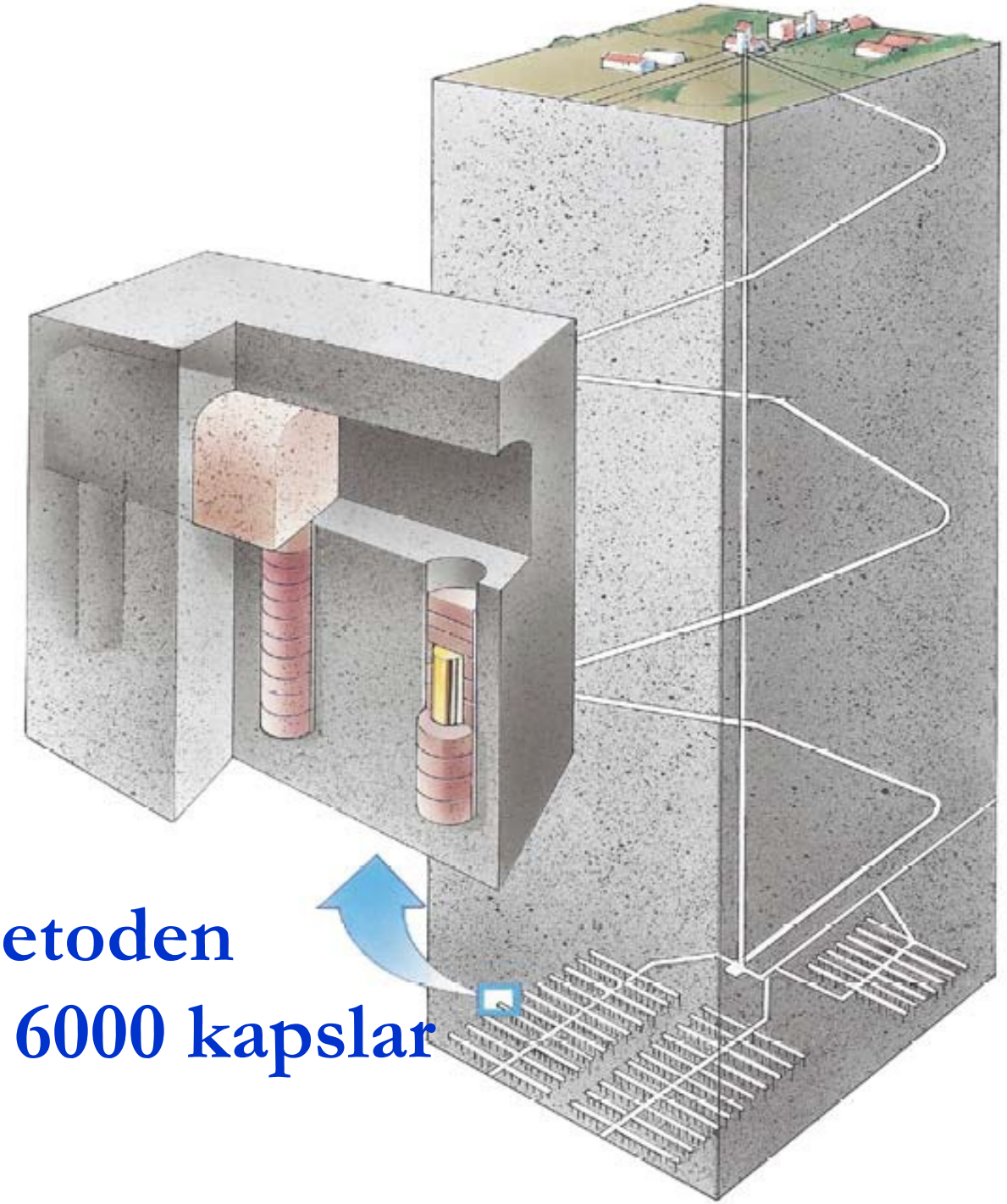
Table 1-5. Weight of canisters.

	Weight (kg)	
	BWR-canister	**PWR-canister**
Insert with lid	13,700	16,400
Copper shell	7,500	7,500
Canister without fuel	21,200	23,900
Canister with fuel	24,600 – 24,700	26,500 – 26,800



Figur 10-7. Förvarsområdets utbredning.

Deponering av kärnkraftsavfall i Forsmark



KBS-3 metoden

Totalt ca 6000 kapslar

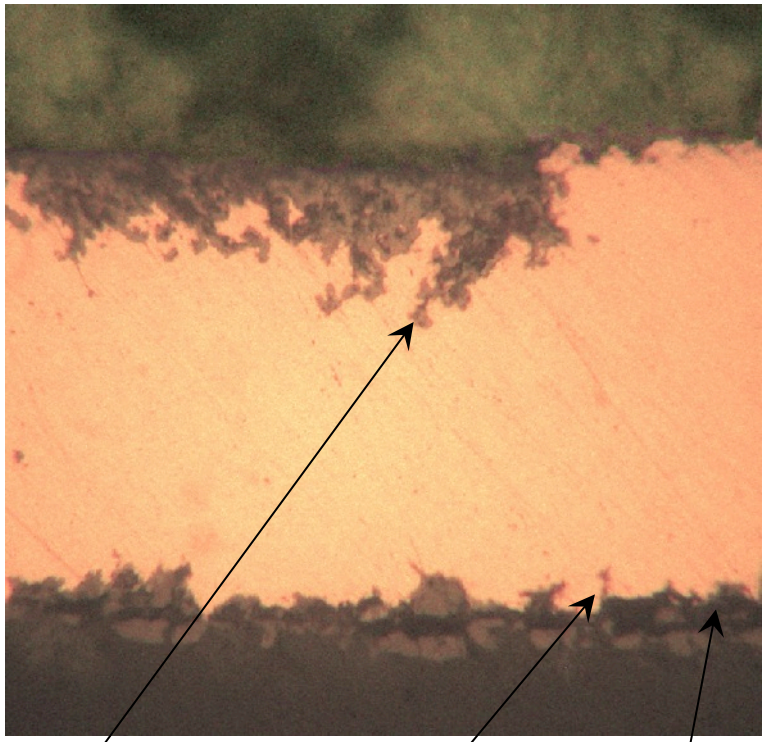
15 års exponering av koppar i O_2-fritt vatten

Gunnar Hultquist

Öppet system för bildad vätgas

Slutet system för alla gaser

Tvärsektion av 0.1 mm koppar foile (öppet system)



STATOR COOLING WATER

Corrosion in the stator cooling system of power generators is a primary source of maintenance costs and plant downtime.

Koppar korrosion in O_2-fritt vatten är ett välkänt industriellt problem.

Alla koppar kylsystem för kraft generatorer and acceleratorer (CERN etc.) korroderar med 0.5-10µm/år i Avjoniserat och avgasat vatten med en temperatur av ca. 70°C.

Förhållandena i Forsmark - kunskapsläget

Vattensituationen i Forsmark

Berget i Forsmark är mycket kompakt, med få sprickor och därigenom mycket begränsad tillförsel av grundvatten till deponeringshål och tunnlar.

Detta medför att det kommer att ta mycket lång tid, för många deponeringshål upp till 1 000 år eller mer innan alla deponeringshålen är vattenfyllda och bentoniten mättad med vatten. I Laxemar hade detta ägt rum på några år, vilket ur korrosionssynpunkt är mer fördelaktigt.

Kopparkapslarna i Forsmark kommer därför först att utsättas för atmosfärisk/geogas korrosion i en saltrik miljö med mycket hög fuktighet. Dessa förhållanden är mycket gynnsamma för kraftig kopparkorrosion.

Vilken gassammansättning kommer kopparkapslarna att exponeras för i deponeringshålen på 500 meters djup i Forsmark innan vattenmättnad?

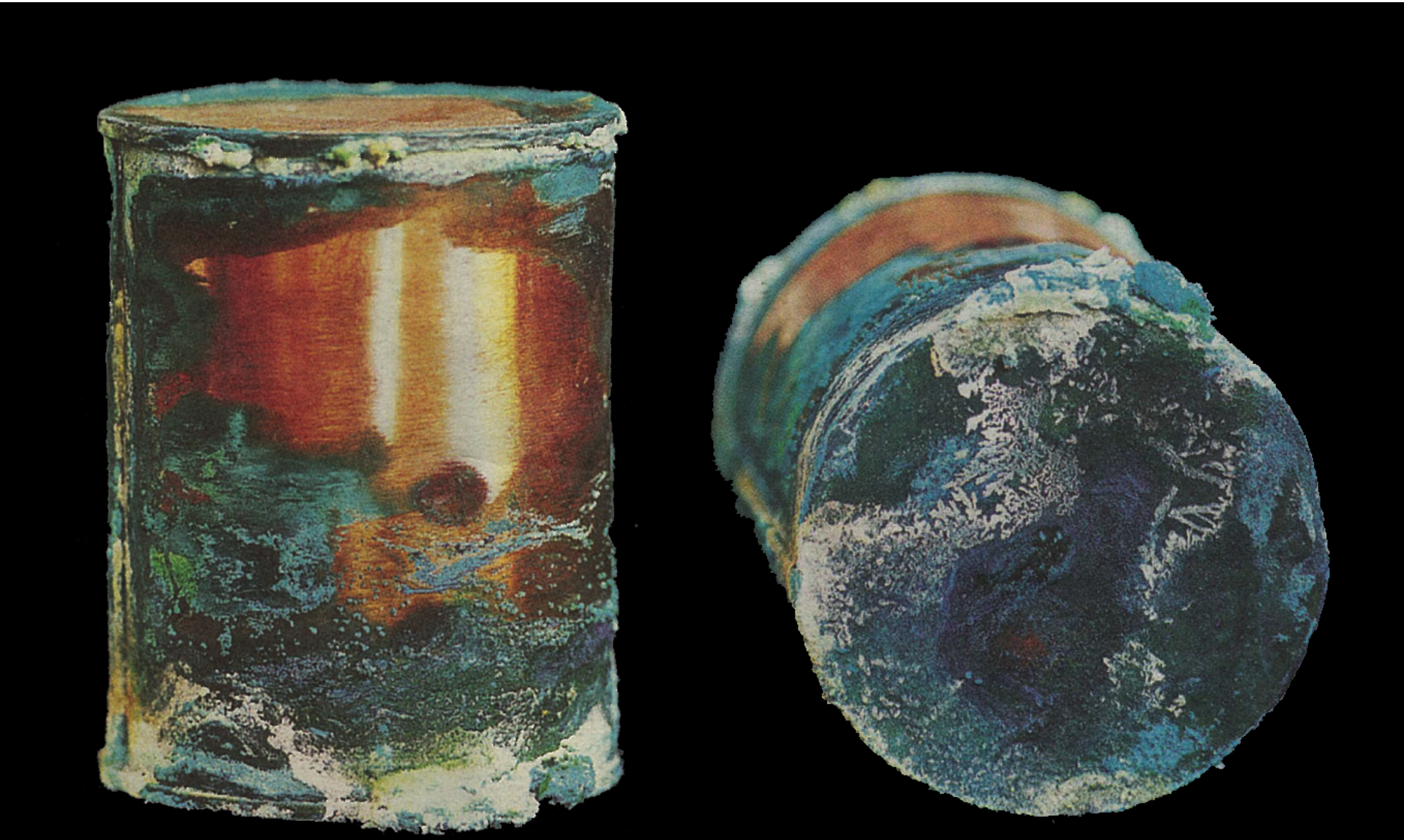
- Mycket hög relativ fuktighet

- Syrefri miljö om det inte sker något luftläckage genom sprickor i berg, betong eller bentonit. SKB anger att det inte kan uppstå luftläckage till deponeringshålen, vilket är mycket tveksamt.

- Omgivande grundvatten i berget innehåller små halter av löst koldioxid, vätgas, metan och svavelväte. Dessa gaser kommer att övergå till atmosfären i deponeringshålen. Det är välkänt att speciellt svavelväte, även vid låga halter – några ppm, mycket kraftigt ökar korrosionen av koppar.

SKB har försummat att ta upp korrosion förorsakat av geogaser i sin säkerhetsanalys!

Kopparkapslar förvarade under 18 år i en fuktig källare



Prize awarded photographs by David Masel (Sv.D. 2009)

SALTUTSKILJNING

Forsmark: ”vattenflödet är i 99.9% av alla deponeringshål <0.01 l/min.”*

Antag: 0.005 l/min per deponeringshål = 2.6 m^3 /år och deponeringshål.

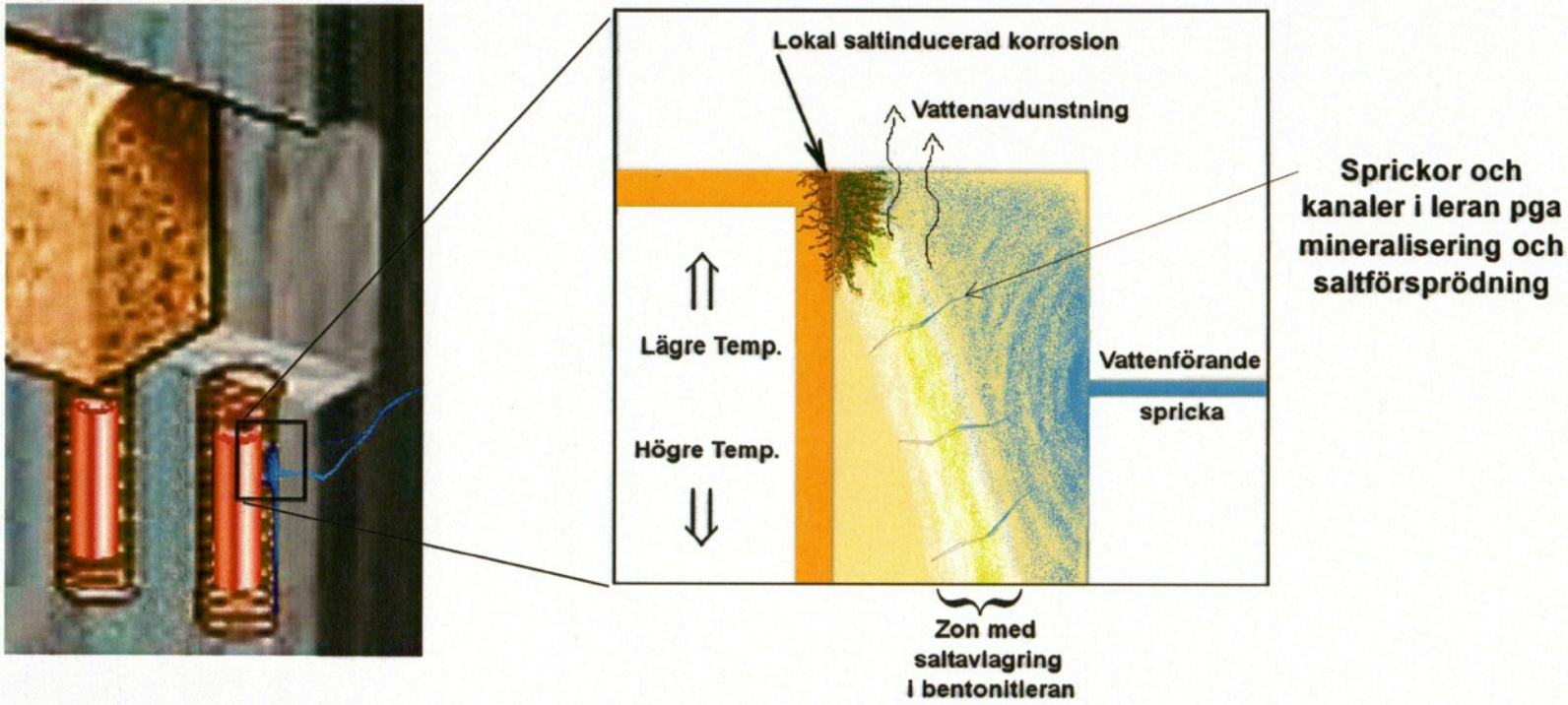
Varje kapsel utvecklar 1700 W vilket innebär att vattnet avdunstar och saltet stannar kvar i deponeringshålet, i bentoniten och på kopparkapslarnas ytor.

Vid en salthalt av 0.6% i grundvattnet erhålles 16 kilo salt/deponeringshål och år.

Efter 100 år har maximalt 1 600 kilo salt utskiljts per deponeringshål.

***SKB TR-06-102**

Saltindunstning- ”Saunaeffekten”



-Detta är synnerligen allvarligt ur korrosionssynpunkt då de varma kapslarna kommer att förånga grundvattnet med saltindunstning som följd.

-Det är få metaller som motstår klor- och svavelbaserad saltindunstning på ett tillfredställande sätt oavsett närvaron av syrgas eller inte.

-Inom industrin används palladiumlegerad titan eller tantal för denna typ av miljö, koppar är helt uteslutet.

Szakalos P and Seetharaman S. 2012

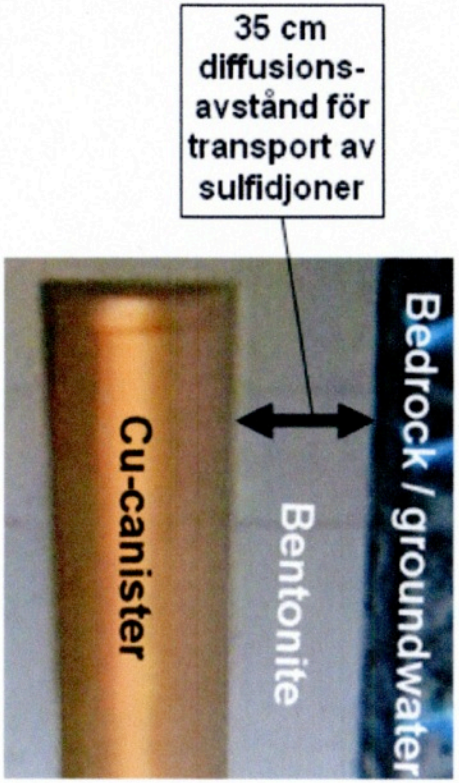
Predicted groundwater composition for a repository at Forsmark (contents in mg/dm^3)

	At emplacement	After saturation (<100 years after emplacement)	10000 years into the future
pH	6–8	7.0–7.9	7–9
E_{redox}*	0 to –400	–200/–250	–200 to –300
Na^+	300–2000	1700	100–1000
K^+	2–13	13	2–10
Ca^{2+}	150–1650	1650	20–1000
Mg^{2+}	17–110	110	4–100
HCO_3^-	50–300	47	20–40
Cl^-	500–5000	5500	200–5000
SO_4^{2-}	40–400	370	1–400
HS^-	0–10	<0.01	0–1

* mV SHE.

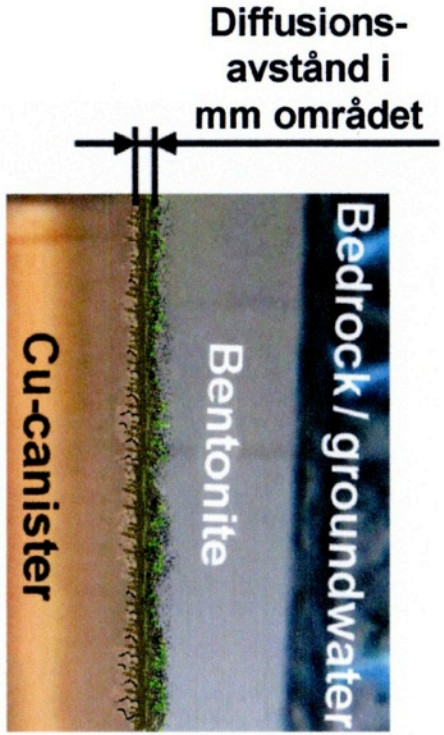
Rosborg B. & Werme L.: J. Nuclear Materials 379 (2008) pp. 142-153

KBS-3 modellen:



I säkerhetsanalysen tas ingen hänsyn till att koppar korroderar i syrgasfritt saltvatten.

Verkligheten:

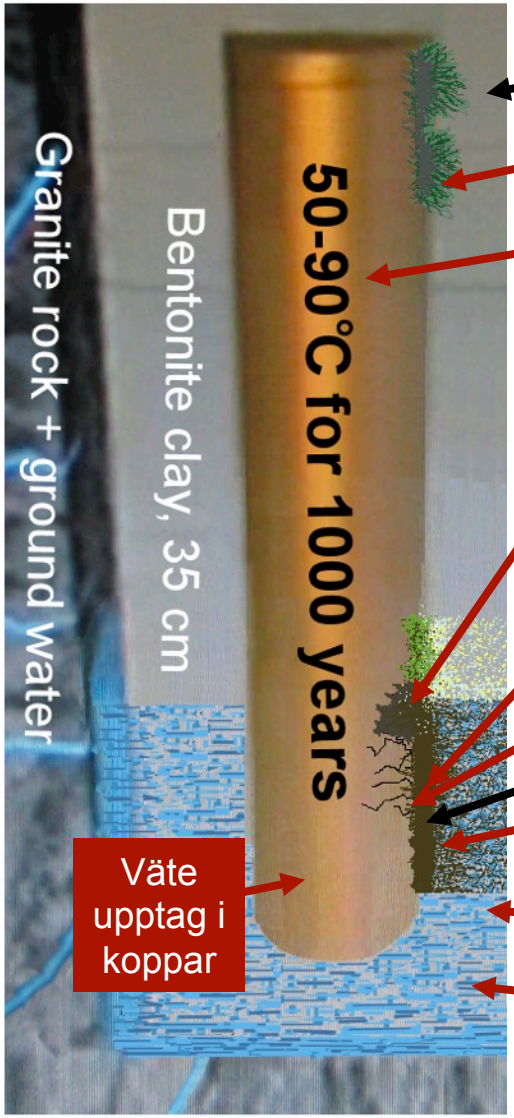


- **Saltvattnet löser upp kopparn som Cu^{2+} och $CuCl_2^-$**
- **Bentonitleran fångar in dessa joner och korrosionsprodukter fälls ut på lerpartiklarna**
- **Klorjonerna frigörs då och korrosions-processen fortsätter**
- **Leran och kopparn bryter ner varandra och det sker med korta transportvägar**

Korrosion av kopparkapslarna

Kopparkorrosionsprocesser i slutförvarsmiljön

Korrosionsmekanismer som är inkluderade i slutförvarsmodellen (KBS-3) i svart text



Initial atmosfärskorrosion med tillgång på syre

Gasfaskorrosion i närvaro av vattenånga och salter

Radiolysinducerad kopparkorrosion
Korrosion förorsakad av läckströmmar

Gränsskiktskorrosion

Sulfidinducerad spänningskorrosion,SCC

Korrosion på grund av saltindunstning

Allmänkorrosion pga lösta sulfider

Allmänkorrosion pga sulfater som omvandlas till sulfider av mikrober, SRB.

Upplösning av koppar + utfällning i bentonit

Allmänkorrosion i syrgasfritt saltvatten (upplösning samt komplexjonbildning)

Kopparkorrosion i saltvatten

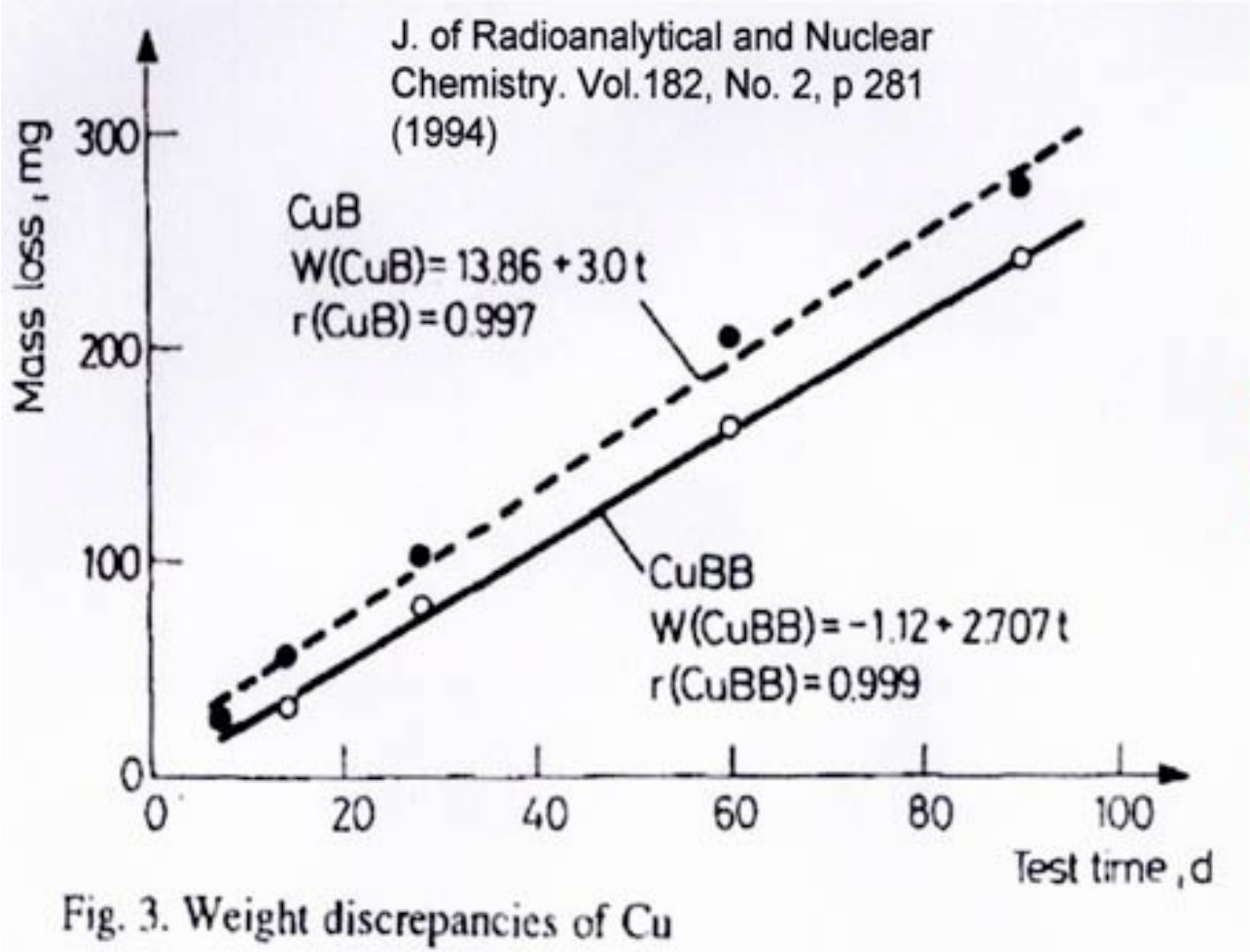


Fig. 3. Weight discrepancies of Cu

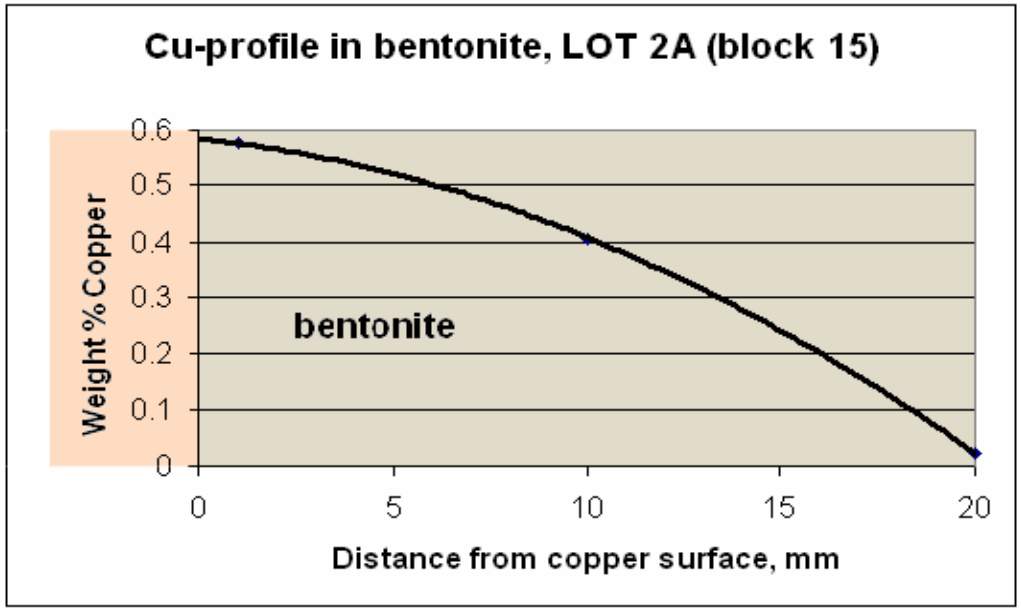
Syrgasfri autoklav-exponering upp till 90 dagar av Cu (>99.99%) i ”brine” med 14% [Cl-] vid 90°C.

OBS! Linjär korrosionshastighet på 80-120 µm/år!

Liknande resultat har även erhållits inom 5th Euratom Framework Programme (FIKW-CT-2000-00004)

King och Litke (1987) har mätt upp lika höga korrosionshastigheter, 110 µm/år i syrgasfritt saltvatten med 3.4% [Cl-] vid 150°C.

Korrosion förorsakad av inlösning av koppar i grundvattnet följt av utskiljning i bentoniten.



SKB har genomfört fullskaleprov under 6 år i Äspö-laboratoriet.
Vid analys av kopparn och bentoniten framkom allvarlig kopparkorrosion förorsakad av att koppar hade lösts in i grundvattnet och sedan skiljts ut i omgivande bentonit.
Höga kopparhalter har uppmätts några cm in i bentonitskiktet motsvarande en korrosionshastighet av 10-20 µm/år.

Kopparkorrosion på grund av radiolys

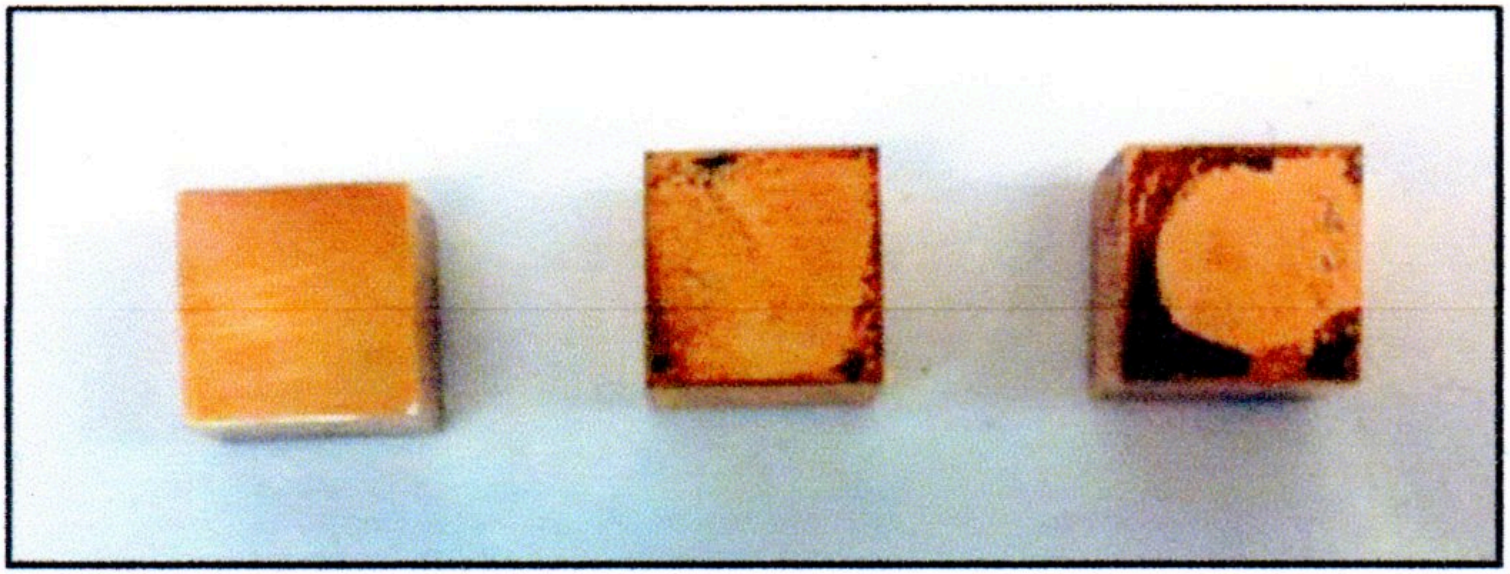
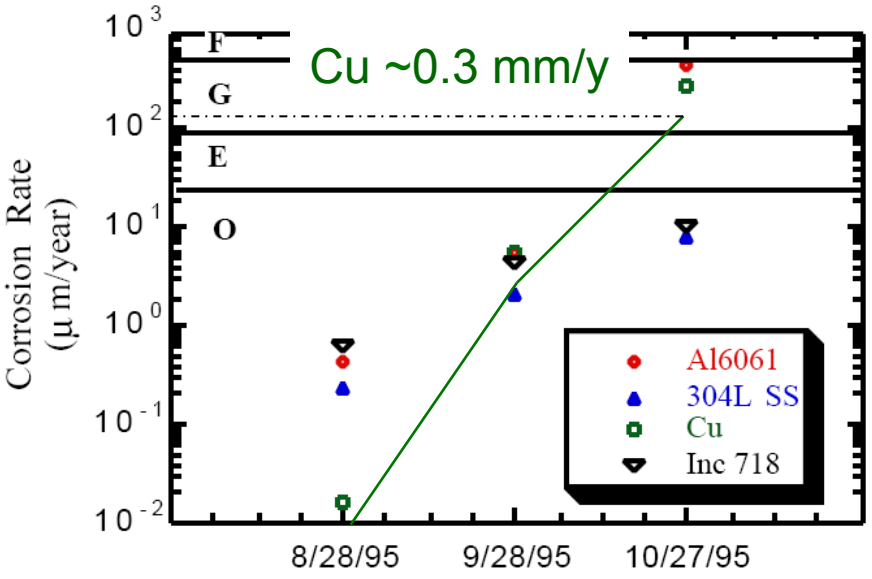


Figure 1. Photography of an experimental set of copper cubes. The cube to the left in the photography is the non-irradiated reference sample. The cube in the middle has received a total dose of 62 kGy while the cube to the right has received a total dose of 129 kGy. The irradiated copper cubes are more corroded than their reference sample.

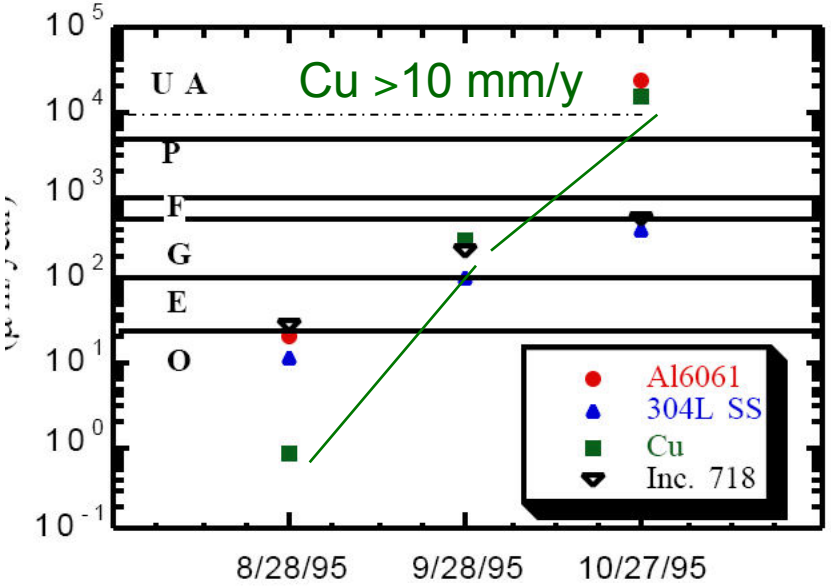
Pågående experiment vid KTH, Stockholm

Korrosion förorsakad radiolysis av vatten

Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, USA



Allmän korrosion



Punktfrätning

Tre månaders exponering av olika metaller för radiolys av vatten. Koppar är mycket känsligt för radiolys och korroderar kraftigt.

R. S. Lillard and D. P. Butt, *Preliminary Spallation Neutron Source Corrosion Experiments.* Los Alamos National Laboratory Report, LAUR 96-1011, 1996.

Vad säger SKB om korrosion förorsakad av radiolys?

"Available information shows that there is no evidence for enhanced corrosion rates caused by gamma radiation. On the contrary, at least for dose rates in the range of 10–100 Gy/h, the experimental data seem to indicate a lower corrosion rate in the presence of radiation / King et al. 2010/."

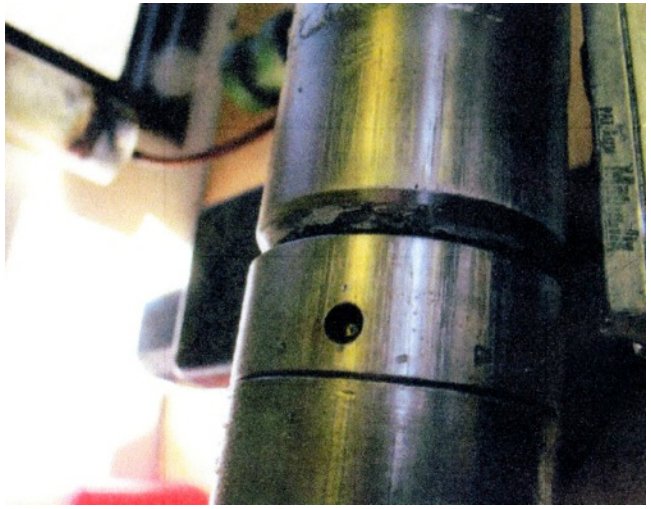
SKB TR-10-46. Fuel and canister process report for the safety assessment SR-Site. Dec. 2010, sida 110.

Korrosion förorsakad av läckströmmar

I Forsmark finns två system för övering av elektrisk energi till Finland, Fenno–Skan 1 är ett monopolärt system med en kapacitet av 550MW vid en spänning av 400 kV. Fenno-Scan 2 installerades 2011 med en kapacitet 800 MW.
På grund av obalans mellan de två systemen uppkommer läckströmmar i omgivningen och i berget. Dessa läckströmmar ger upphov till korrosion hos metallföremål placerade i berget.

Korrosionsangrepp på mätutrustning av syrafast rostfritt stål (316L) efter exponering under 10 dagar i grundvattnet i Forsmark och på 360 meters djup.

Punktfrätning



Spaltkorrosion

Vad säger SKB om korrosion förorsakad av läckströmmar?

"Indications of such corrosion (i.e. caused by earth currents) has been seen on stainless steel logging equipment used in the Forsmark site investigation"

"It is only HVDC cables operated in monopolar mode that can cause currents through the earth"

Korrosion förorsakad av läckströmmar kan inte uppstå i anoxisk miljö

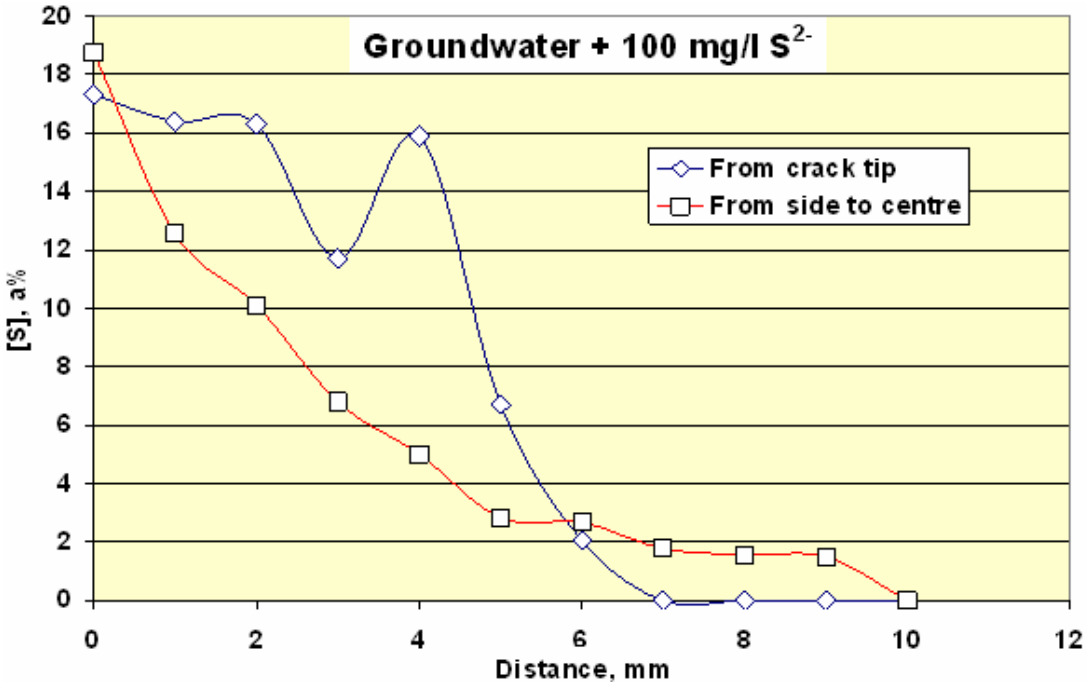
SKB TR-10-46. Fuel and canister process report for the safety assessment SR-Site. Dec. 2010 sida 121-126.

"Bipolar operation reduces corrosion to about one fifth of the present level." www.fingrid.fi

"This type of corrosion was unexpected in the oxygen-free environment at 970 m"
SKB P-05-265 sida 43. Beträffande konstaterad läckströmskorrosion i Äspö.

Försprödning av kopparkapslarna

Svavel försprödning av koppar



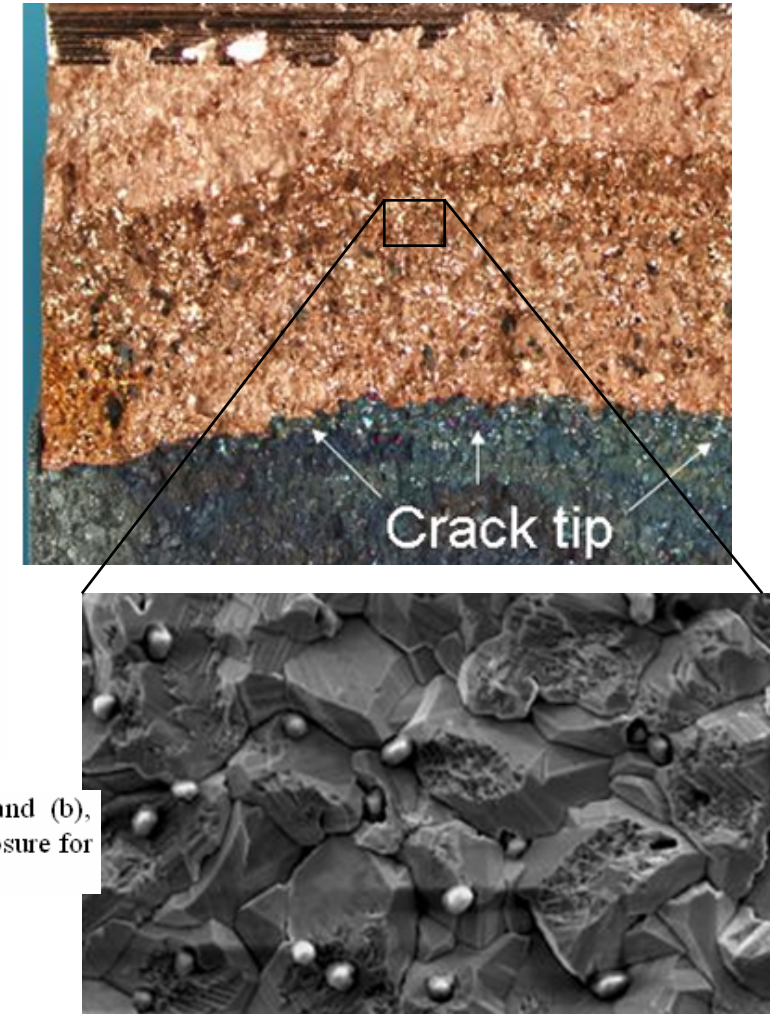


Figure 7. Atomic percentage of sulphur as a function of distance (a), ahead of the crack tip and (b), from side towards the centre of the specimen at a distance of 2 mm from the crack tip. Exposure for three weeks to groundwater with 100 mg/l sulphide.

Arilahti E., Lehtikuusi T., Olin M., Saario T. & Varis P.; Evidence for internal diffusion of sulphide from groundwater into grain boundaries ahead of a crack tip in a CuOFP copper. 4th international workshop on long-term prediction of corrosion damage in nuclear waste systems. Brugges, Belgium, June 28 – July 2, 2010.

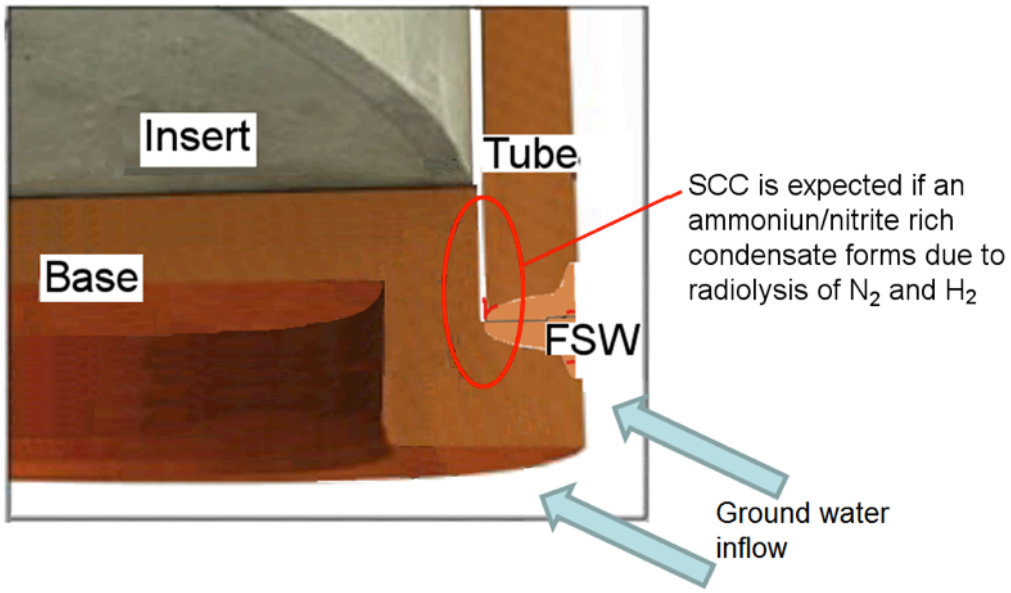
Stress Corrosion Cracking

TR-11-01 p.226: ”Stress corrosion cracking of the copper canister is neglected due to the combined effect of very low (if any) concentrations of SCC promoting agents and the insufficient availability of oxidants.”

Two scenarions where the basic prerequisite for SCC may occur:

-Ammonium and nitrite induced SSC inside the canister due to radiolysis. The formation of those species is expected in an N_2-H_2-H_2O atmosphere[1].

-Sulphide induced SCC du to accumulation of salts (inc. sulphides) due to ”the sauna effect” in the deposition hole. At higher concentrations of sulfide, *also during anoxic conditions*, SSC is indeed expected in OFHC-copper with 45ppm phosporus[2].



The statement above regarding SCC in TR-11-01 is obviously wrong and more experimental data is needed.

1) H. Karasawa et al. Int. J. of Radiation, Applications and Instrumentation. Part C. Radiat. Phys. Chem. Vol. 37, No. 2, pp. 193-197(1991)
2) N. Taniguchi and M. Kawasaki, Journal of Nuclear Materials 379, p. 154 (2008)

Hur länge håller kopparkapslarna?

Copper corrosion in repository environment

Ref. SKB report TR-01-23

Table 9-1. Comparison of predictions of long-term corrosion behaviour and canister lifetimes.

Country	General Corrosion	Localized Corrosion
Sweden/ Finland[1)]	0.33 mm in 10^6 yrs	0.33 mm in 10^6 yrs (realistic) 1.3 mm in 10^6 yrs (conservative)
Japan	9–13 mm in 10^3 yrs, depending on repository design	18–26 mm in 10^3 yrs based on pitting factor of 3, 2 mm in 10^3 yrs based on extreme-value analysis

Enligt SKB är ingående data (sulfidjonhalt i grundvattnet) i japanska analysen så extremt hög att man inte behöver ta hänsyn till resultaten i den japanska utvärderingen!

Copper corrosion in repository environment

SKB report TR-01-23

Table 9-1. Comparison of predictions of long-term corrosion behaviour and canister lifetimes.

Country	General Corrosion	Localized Corrosion
Sweden/ Finland[1)]	0.33 mm in 10^6 yrs	0.33 mm in 10^6 yrs (realistic) 1.3 mm in 10^6 yrs (conservative)
Japan	9–13 mm in 10^3 yrs, depending on repository design	18–26 mm in 10^3 yrs based on pitting factor of 3, 2 mm in 10^3 yrs based on extreme-value analysis

SKB har beräknat korrosions-hastigheten till 0.00033 µm/år. Motsvarande japanska beräkning ger en korrosionshastighet som är 40 000 gånger högre.

Japan

14 mm after 1000 years under normal conditions!*

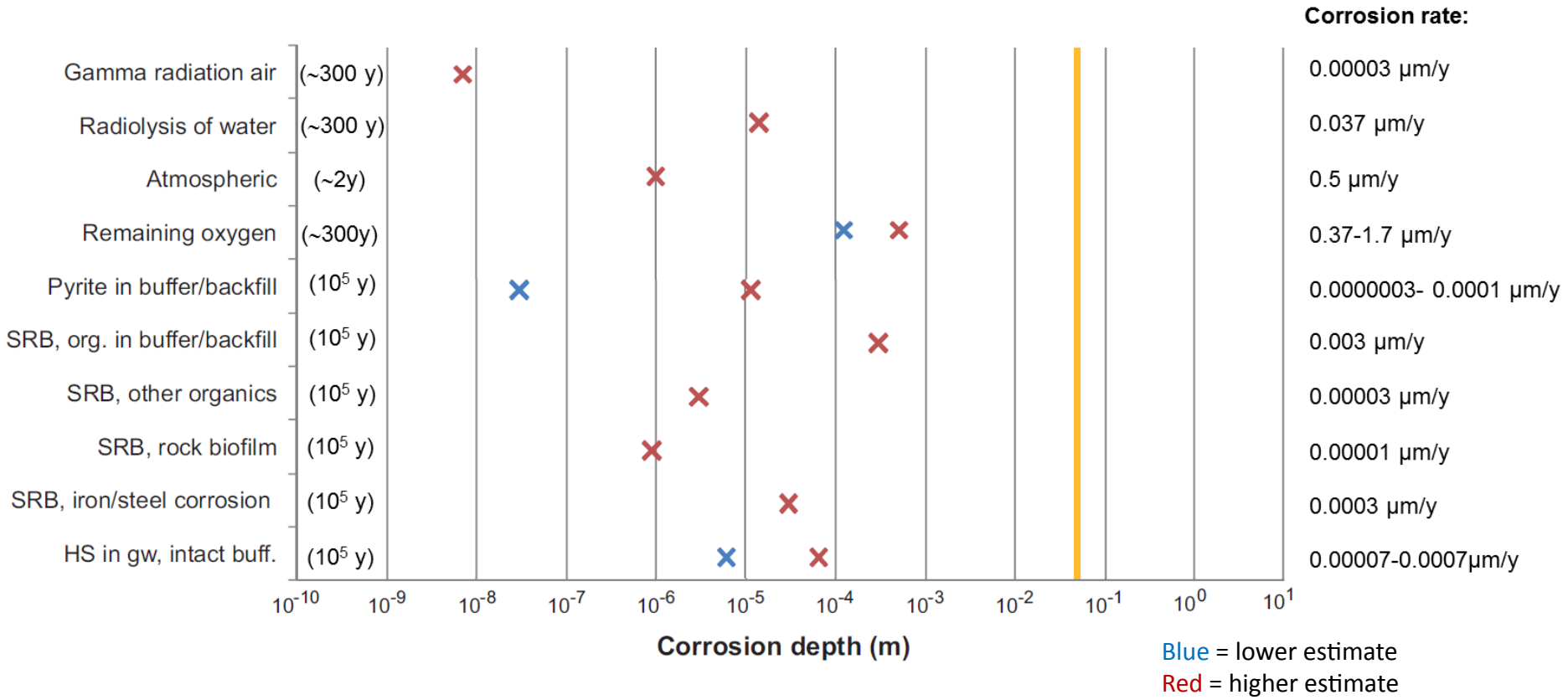
*JNC, Japan Nuclear Cycle Development Institute, TN1410 2000-03

Exempel på uppmätta korrosionshastigheter för koppar i vattenmättad bentonit och i rent vatten.

- SKB, LOT-proj., (ca. 100°C) : 10-20 µm/år (bentonit)
- SKB, LOT Rosborg, (30°C) : 0.5-3 µm/år (bentonit)
- SKB, MiniCan-proj., 2008: 4.5 µm/år (bentonit och anoxisk miljö)
- Hultqvist i rent vatten 25°C: 0.5-5 µm/år
- Canada, F. King (50-100°C) : 15-20 µm/år (bentonit)
- Finland, Posiva (80°C): 7 µm/år
- Sverige, grundvatten + lera och jord: 4-20 µm/år

Enligt KBS-3:s säkerhetsanalys är korrosionshastigheten för koppar i bentonit: 0.0003 µm/år, vilket är 10 000-100000 ggr lägre än uppmätta korrosionshastigheter

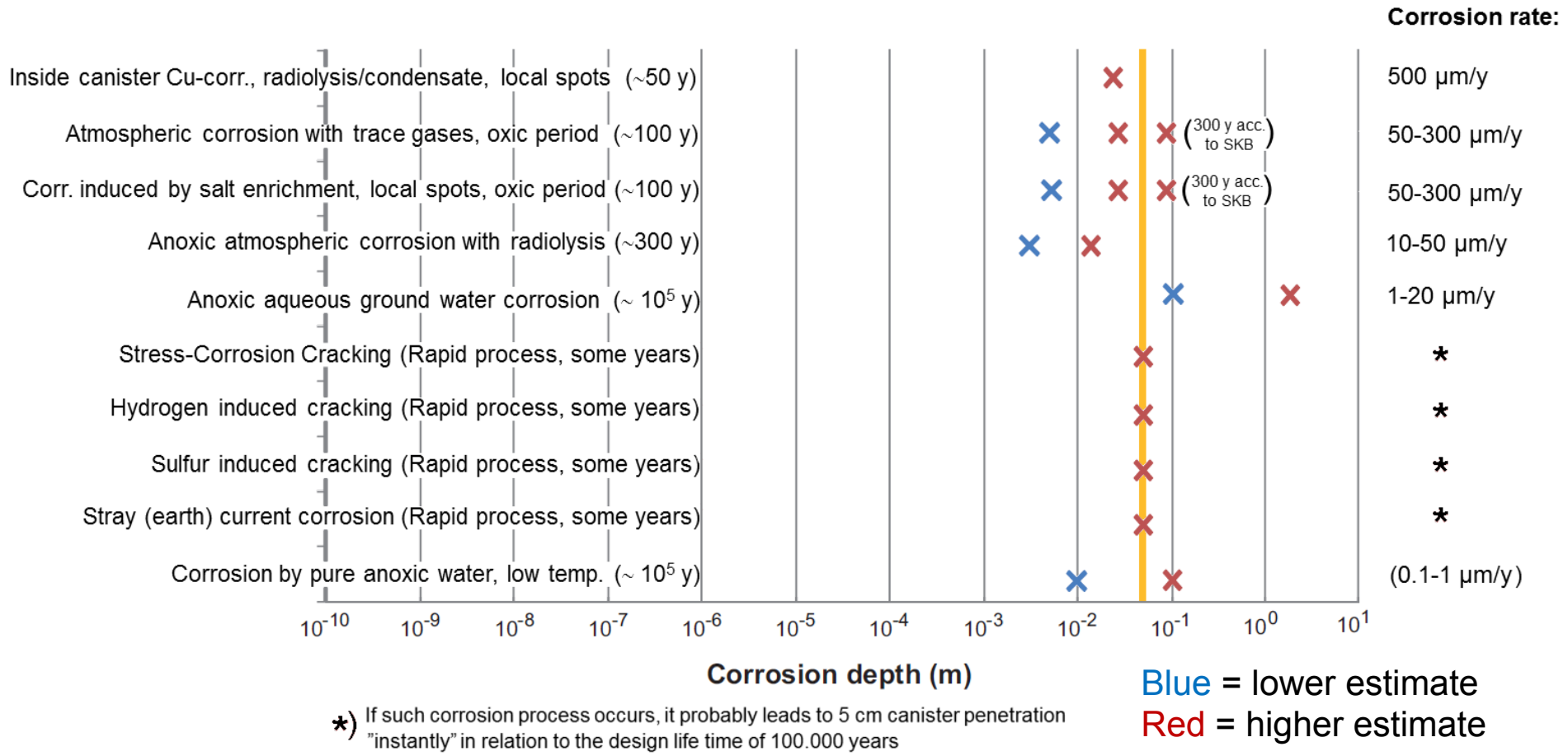
Corrosion during 10^5 years based on data from SKB´s safety analysis (TR-10-67)



Total corrosion less than 1 mm during 100.000 years ?

P. Szakálos and S. Seetharaman, 2012 SSM 2012:17, Corrosion of copper canister.

Corrosion in a proposed Forsmark repository during 10^5 years according to KTH estimations



*) If such corrosion process occurs, it probably leads to 5 cm canister penetration "instantly" in relation to the design life time of 100.000 years

Blue = lower estimate
Red = higher estimate

P. Szakálos and S. Seetharaman, 2012 SSM 2012:17, Corrosion of copper canister.

Kommer koppar att korrodera i Forsmark?

Finns det tidigare erfarenhet av att koppar motstår korrosion under tusentals år i aktuell miljö? NEJ!

Finns det något experimentellt resultat utfört i Forsmark och i aktuell miljö? NEJ!

Är korrosionsförhållandena t.ex. gas- och vatten-sammansättning kända över tiden? NEJ!

Har några laboratorieförsök gjorts som simulerar korrosionsförhållandena i Forsmark? NEJ!

6 korrosionsmekanismer som var för sig skulle innebära haveri i förtid och som inte tillräckligt beaktats eller helt försummats av SKB.

Gasfaskorrosion i närvaro av svavelväte

Kopparkorrosion i saltvatten, upplösning-utfällningskorrosion

Korrosion p.g.a. saltindunstning

Gränsskiktskorrosion

Radiolys inducerad kopparkorrosion

Korrosion förorsakad av läckströmmar

OBS. Samverkan mellan olika korrosionsmekanismer kan förstärka korrosionsangreppen. Detta har aldrig beaktats av SKB.

4 enskilda försprödningsmekanismer som var för sig skulle innebära haveri i förtid och som inte tillräckligt beaktats eller helt försummats av SKB.

Spänningskorrosion

Försprödning av kopparn p.g.a. inträngande svavel

Väteförsprödning och vätesjuka

Bristande krypduktilitet t.ex. i svetsfogar