



REKTOR

Statens Kärnkraftsinspektion  
106 58 Stockholm

STATENS KÄRNKRAFTINSPEKTION
2008-03-07
DNR SKI 2007/1218
OBJ. —

Dnr: V-2007-0765  
Dossnr: 22  
Datum: 6 mars 2008

## Granskning av SKB:s Fud-program 2007. Program för forskning, utveckling och demonstration av metoder för hantering och slutförvaring av kärnavfall

SKI 2007/1218

Kungl Tekniska högskolan (KTH) har av Statens Kärnkraftsinspektion beretts tillfälle att yttra sig över föreliggande program och vill framföra följande.

### Sammanfattning

Ny experimentell forskning har bekräftat de forskningsrön som publicerades redan för 20 sedan, nämligen att koppar korroderar i syrgasfritt vatten. Det vill säga att koppar inte tål rent vatten, vilket har flera konsekvenser för KBS-3 konceptet. Dessa experimentella forskningsrön är fortfarande kontroversiella och en komplettering med teoretiska studier bör ingå i Fud 2007. Förutom att korrosionsbarriären, själva kopparkapseln, riskerar att förbrukas i förtid så kan även bentonitleran påverkas negativt av ökad kopparkorrosion. Sådan syrgasfri korrosionsprocess kan kontinuerligt ladda kopparmetallen med väte vilket försämrar koppars mekaniska hållfasthet. Beroende på utfallet av det här föreslagna utökade forskningsprogrammet i Fud 2007 kan det visa sig att en vidareutveckling eller komplettering krävs av den nuvarande modellen KBS-3. Den beskrivna korrosionsprocessen gör sig främst gällande under den initialt varma perioden som styrs av radioaktiv strålning. Att koppar inte tål vatten vid förhöjd temperatur i slutförvaringsmiljö är ett problem som bör vara tekniskt/ingenjörsmässigt lösbart.

### Allmänt

Det övergripande målet för SKB är att utveckla och analysera en förvaringsmetod för utbränt kärnbränsle som uppfyller krav på långsiktig säkerhet. Arbetet i FUD 2007 är fokuserat mer på teknikutveckling än grundläggande forskning rörande KBS-3 konceptet.

### Grundläggande forskning som bör inkluderas i Fud-program 2007

#### *-Kopparkorrosion vid förhöjd temperatur i syrgasfritt vatten*

I en nyligen publicerad vetenskaplig artikel i *Electrochemical and Solid-State Letters* [1] framhålls att koppar korroderar i syrgasfritt vatten under svag vätegasutveckling. Fenomenet har varit känt i 21 år och har nu experimentellt upprepats på ett vetenskapligt betryggande sätt. Om slutsatserna i ref. [1] stämmer, innebär det att KBS-3 modellen som är baserad på SKB's grundtes, att koppar är immun mot korrosion i rent syrgasfritt vatten, måste förbättras.

Kungliga Tekniska högskolan

Enligt SKB's rapporter är vätgasttrycket i grundvattnet för närvarande 0.1-3 mbar i de potentiella slutförvarsplatserna. Vid de förhöjda temperaturer, 60-90°C, som antas råda under de första tusen åren i slutförvaret krävs dock ett betydligt högre vätgasttryck för att kunna nå immunitet mot kopparkorrosion i vattennärvaro. Eftersom de nya korrosionsrönen inte ännu är accepterade av SKB, är det viktigt att inkludera forskning beträffande syrgasfri kopparkorrosion vid förhöjda temperaturer i kapitel 23.2.12 "Korrosion av kopparkapsel".

#### *-Teoretiska studier m.a.p. vattens växelverkan med koppar*

De experimentella observationerna bör kompletteras med teoretiska beräkningar och förutsägelser angående korrosionsprodukterna. Molekyldynamikberäkningar baserade på täthetsfunktionalmetoden kan med fördel användas för att studera vattens växelverkan med en kopparyta. Då denna beräkningsmetod inte bygger på några antaganden utöver de som ligger till grund för täthetsfunktionalmetoden, kommer sådana beräkningar att vara mycket tillförlitliga. Huruvida vattenmolekyler förblir intakta eller dissocierar vid kopparytan är en fråga som inte är tillfredsställande besvarad. Nyligen har t. ex. "sanningen" att vatten adsorberas molekylärt på ädelmetallytor och bildar intakta dubbellager som liknar is, ifrågasatts i studier med lågenergetisk elektrondiffraktion (LEED) [2], med röntgenfotoelektron-spektroskopi [3] och i teoretiska studier [4]. Det diffraktionsmönster som observerats med hjälp av LEED för en kopparyta täckt med mer än 0,15 monolager har förklarats med bildandet av ett nätverk av vätebindningar [5] och/eller som ett resultat av elektronbestrålningen [6]. Teoretiska beräkningar av vatten på släta och stegade kopparytor med eller utan tidigare adsorberat syre tyder på att vattnets dissociation kan underlättas av förekomsten av närliggande syreatomer [7]. Vattens växelverkan med en kopparyta ändrar karaktär beroende på vattnets (vattenångans) täthet och på temperaturen. Spektroskopiska studier av processen vid kontaktytan och dess produkter är möjliga och kommer att göras, men det är högst osannolikt att sådana studier kommer att kunna beskriva denna process på en atomär nivå. Molekyldynamik är däremot ett utmärkt verktyg för att beskriva denna typ av processer [8,9,10].

#### *-Vätehalter i grundvattnet och dess inverkan på korrosion av kopparkapseln*

Den beskrivna syrgasfria kopparkorrosionen är starkt beroende av vätgashalt i grundvattnet samt omgivningens temperatur. Enligt SKB's rapporter är vätgasttrycket i grundvattnet för närvarande 0.1-3 mbar i de potentiella slutförvarsplatserna. Speciellt vid de förhöjda temperaturer som antas råda under de första tusen åren i slutförvaret krävs dock ett betydligt högre vätgasttryck för att kunna nå immunitet mot kopparkorrosion i vattennärvaro. För att kunna göra förutsägelser om kapselns livslängd/säkerhetsanalys med avseende på kopparkorrosion måste både variationer i vätehalt och temperaturberoende tas i beaktande. Naturligtvis måste man i detalj känna till vätets olika källor och sänkor för att kunna göra förutsägelser om framtida vätehalter [11] och därmed kapselns livslängd. I kapitlet 26.2.22 "Gasbildning/gaslösning" bör således analyser och förutsägelser om framtida vätehalter i geosfären beröras.

#### *-Försämring av mekaniska egenskaper i koppar pga väteupptag/väteförsprödning*

Väteupptag i material leder ofta till oförutsägbara negativa konsekvenser [13,14]. SKB har hittills antagit att ett eventuellt väteupptag i koppar endast kan ske från kapselns insida p.g.a. radiolys av vatten samt korrosion av järninsatsen. Experiment har indikerat att ett kontinuerligt väteupptag kan ske från kapselns utsida p.g.a. kopparkorrosion i syrgasfritt vatten [1,12]. Detta väteupptag kan leda till en försämring av de mekaniska egenskaperna i koppar samt eventuellt väteförsprödning och vätesjuka. Mekanisk provning av koppar under mer relevanta förhållanden bör således ingå i Fud-programmet. För att erhålla en mer relevant miljö måste en kontinuerlig elektrokemisk väteladdning av koppar ske under den mekaniska provningen. Dessa forskningsinsatser bör inkluderas under kapitel 23 "Kapseln som barriär" och där förslagsvis under 23.2.5 "Deformation av kopparkapsel vid yttre tryck".

#### *-Inverkan på bentonitbufferten*

En viktig uppgift för bentonitleran som omgärdar kopparkapseln är att fånga upp positivt laddade radioaktiva metalljoner om/när de läcker ut. Positivt laddade kopparjoner har visat sig kunna bindas hårt till bentonitleran och påverka flera av dess vitala egenskaper negativt [SKB TR-07-10]. Den beskrivna syrgasfria kopparkorrosionen producerar positivt laddade kopparjoner vilka således kan degradera lerans buffrande förmåga redan i ett tidigt skede. Ett annat problem med leran är att de bildade kopparjonerna p.g.a. syrgasfri korrosion kontinuerligt kommer att fångas upp och bindas till leran vilket då ökar korrosionskinetiken samtidigt som lerans egenskapet förstörs. Detta innebär att två av de tre s.k. barriärerna, kopparmetallen och bentonitleran, kan slås ut samtidigt under den initialt varma perioden då koppars korroderar i syrgasfritt vatten. I kapitlet 24.2.15 "Jonbyte/sorption" berörs kopparjonproblematiken i leran men den antas bara existera i och med de initialt aeroba korrosionsprocesserna och inte p.g.a. en syrgasfri korrosionsprocess.

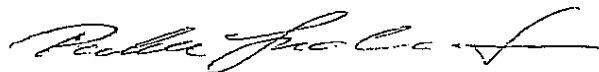
#### *-Interkristallinkorrosion, gropfrätning samt spänningskorrosion*

I en nyligen publicerad artikel i "Electrochemical and Solid-State Letters" med titeln "Rapid Intergranular Corrosion of Copper in Sulfide-Polluted Salt Water" [15], beskrivs en snabb interkristallin korrosion av koppar i sulfidinnehållande saltvatten med kopplingar till spänningskorrosion. Författarna skriver "The present results are immediately relevant to the discussion of the proposed use of copper canisters for the disposal of Swedish, Finnish, and Canadian high-level nuclear waste deep in granite environment". Påståendet i kapitlet 23.2.12 "Korrosion av kopparkapsel" att "Ytterligare undersökningar av korngränskorrosion på koppar bedöms inte nödvändiga" kan därför ifrågasättas. Angående kopparkorrosion i allmänhet och lokalkorrosion i synnerhet kan sägas att uppfattningen om koppars korrosionsbenägenhet har stärkts med åren, se även SKI's rapporter, i första hand SKI 99-52, SKI 99-27 samt SKI 2004-56.

#### **Slutord**

Den nuvarande modellen KBS-3 kan behöva vidareutvecklas och kompletteras med hänvisning till det här föreslagna utökade forskningsprogrammet i Fud 2007. De tekniska problem som uppstår genom att koppar påverkas av vatten och väte vid förhöjd temperatur i slutförvarsmiljö bedöms vara tekniskt/ingenjörsmässigt lösbara.

KTHs svar har utarbetats av docent Gunnar Hultquist, korrosionslära, Ph. D. Peter Szakálos, korrosionslära, professor Anders Rosengren, kondenserade materiens teori, professor em. Jan-Christer Eriksson, ytkemi, professor Ulf Henriksson, fysikalisk kemi samt professor Seshadri Seetharaman, materialens processvetenskap.



Peter Gudmundson

## Referenser

- [1] P. Szakálos, G. Hultquist and G. Wikmark,  
*Electrochem Solid-State Letters* **10** (11) C63-C67(2007).
- [2] G. Held and D. Menzel, *Surf. Sci.* **316**, 92 (1994).
- [3] J. Weissenrieder, A. Mikkelsen, J. N. Andersen, P. J. Feibelman, and G. Held,  
*Phys. Rev. Lett.* **93**, 196102 (2004).
- [4] P. J. Feibelman, *Science* **295**, 99 (2002).
- [5] C. Ammon, A. Bayer, H.-P. Steinrück, and G. Held,  
*Chem. Phys. Lett.* **377**, 163 (2003).
- [6] T. Yamada, S. Tamamori, H. Okuyama, and T. Aruga,  
*Phys. Rev. Lett.* **96**, 036105 (2006).
- [7] Q. L. Tang and Z. X. Chen, *Surf. Sci.* **601**, 954 (2007);  
*J. Chem. Phys.* **127**, 104707 (2007); G. C. Wang, S. X. Tao, and X. H. Bu,  
*J. Catal.* **244**, 10 (2006).
- [8] A. B. Belonoshko, R. Ahuja, and B. Johansson, *Nature* **424**, 1032 (2003).
- [9] A. B. Belonoshko, N. V. Skorodumova, S. Davis, A. N. Osipov, A. Rosengren,  
and B. Johansson, *Science* **316**, 1603 (2007).
- [10] A. B. Belonoshko, N. V. Skorodumova, A. Rosengren, and B. Johansson,  
*Science* **319**, 797 (2008).
- [11] G. Hultquist and P. Szakálos, *J. of Atmos. Chem.* **55**, 131 (2006).
- [12] P. Szakálos, G. Hultquist and G. Wikmark,  
*Electrochem Solid-State Letters* **11** (4) S2-S2 (2008).
- [13] J. Rundgren, Q. Dong and G. Hultquist  
*J. of Appl. Phys.* **100**, 104902 (2006).
- [14] G. Hultquist C. Anghel and P. Szakálos, *Mat. Sci. For.* **522-523**, 139 (2006).
- [15] Al Kharafi et al., *Electrochem Solid-State Letters* **11** (4) G15-G18 2008).