



DokumentID
1396568

Sida
1(6)
Datum
2013-05-17

Handläggare
Christina Lilja
Allan Hedin

Ärende

Er referens
SSM2011-2426
Kvalitetssäkrad av
Olle Olsson
Saida Engström
Godkänd av
Anders Ström
Kommentar
Granskning, se SKB doc id 1397259

Ert datum
2012-02-14
Kvalitetssäkrad datum
2013-06-26
2013-06-26
Godkänd datum
2013-06-26

Strålsäkerhetsmyndigheten
Att: Ansi Gerhardsson
171 16 Stockholm

Lägesrapport om kopparkorrosion i syrgasfritt vatten

Den 16 april 2012 lämnade SKB kompletterande information om kopparkorrosion, enligt begäran från SSM inom ramen för prövningen av ansökan om slutförvaring av använt kärnbränsle. Den begärda informationen rörde kopparkorrosion i syrgasfritt vatten.

I kompletteringen angav SKB att man senast 2013-06-30 avsåg att ge en uppdaterad redovisning av kunskapsläget kring kopparkorrosion i syrgasfritt vatten samt av dess hantering i analysen av långsiktig säkerhet. I det följande lämnas denna redovisning.

Experimentella studier

Inledning

SKB bedriver ett flertal studier för att undersöka frågan om huruvida koppar korroderar i rent syrgasfritt vatten, i en omfattning som långt överstiger vad kända kopparföreningars termodynamik förutsäger. En grupp forskare vid KTH har observerat vätgasutveckling från kopparmetall i rent, syrgasfritt vatten och tolkat detta som att koppar korroderar. KTH-forskarna har publicerat flera arbeten i frågan.

Resultat från flera nya SKB-studier har presenterats, men de har ännu inte lett till en entydig tolkning av vad som händer med koppar i rent vatten.

Experiment med vakuumutrustningar

Sedan SKB:s redovisning i april 2012, har KTH-gruppen publicerat en SSM-rapport (Hultquist et al. 2013). Mätningen av trycket har fortsatt, och som tidigare presenterats (Hultquists et al. 2011) når trycket ett steady-state på 0,395 mbar (vid 21°C) till 1,368 mbar (vid 55°C). Det maximala vätgasstrycket som uppnås i ett slutet system ökar med ökande temperatur, och författarna påpekar att det maximala trycket har ett liknande temperaturberoende som koncentrationen av hydroxidjoner i jämvikten för vattnets autoprotolys (Hultquist et al. 2011).

Svensk Kärnbränslehantering AB

Box 250, 101 24 Stockholm
Besöksadress Blekholmstorget 30
Telefon 08-459 84 00 Fax 08-579 386 10
www.skb.se
556175-2014 Säte Stockholm

I den nya studien (Hultquist et al. 2013) presenteras resultat från studier av kopparytor som exponerats för syrgasfritt vatten. Korrosionsprodukter i form av oxidkorn i storlek upp till 0,5 mikrometer konstateras från studier med svepelektronmikroskopi (SEM), studier med fotoelektron-spektroskopi (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) indikerar en yttlig produkt som innehåller både hydroxid och oxid, medan sekundärjonmasspektroskopi (SIMS, secondary ion mass spectroscopy) visar på syre i de yttersta 0,3 mikrometer och väte längre in. Inga analyser av eller diskussioner kring koppars oxidationstal i produkterna presenteras dock. Vidare hade flera av kopparproverna långtidsexponerats för atmosfären före analys, vilket försvårar tolkningen av resultaten.

De studier SSM finansierat i samarbete med Studsvik Nuclear AB, Aalto University i Helsingfors och VTT Technical Research Center i Finland. (Becker och Hermansson 2011) visade på vätgasproduktion, men experimentet avbröts innan något steady-state tryck uppnåts.

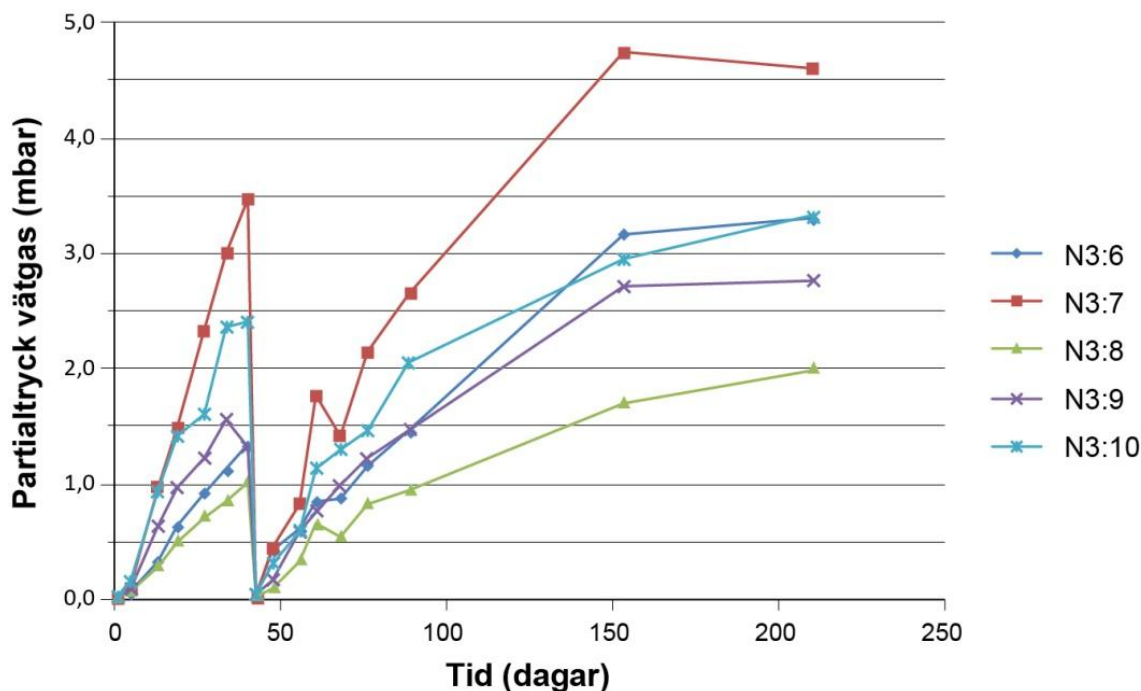
SKB bedriver försök i vakuum vid Ångströmlaboratoriet vid Uppsala universitet. De omfattar både uppställningar med tryckmätningar, liknande de som använts vid KTH och Studsvik, och uppställningar där kopparbleck ligger i syrgasfritt vatten i glasbägare. Bägarna är inneslutna i rostfria kärl som förslutits med palladiummembran för att tillåta fritt utflöde av vätgas. Samtliga uppställningar har stått i handskbox med kvävgasmiljö, och såväl kopparbleck som vatten är av extrema renhetsgrader. Kopparbleck som legat i ultrarent syrgasfritt vatten vid 50 °C i tre respektive sex månader har analyserats med XPS och vattnet med masspektrometri (ICP-MS, ion conductive plasma – mass spectroscopy). Från resultaten av ytanalyserna kan varken envärd eller tvåvärd koppar konstateras. Syret som finns på ytan kan inte konstateras bundet till koppar, utan kan vara bundet till kol eller i vatten. Analyserna av vattnet visar på en kopparhalt på cirka 5–6 ppb, vilket motsvarar en koncentration av cirka 10^{-7} M.

Mätningarna av vätgasstryck vid 50 °C har pågått i över 7 000 timmar, och trycket har nått en konstant nivå på cirka 0,072 mbar. Det har dock visat sig att experimentuppställningen eventuellt inte är helt tät (vätgas kan transporteras ut genom kanten på palladiummembranet), och nya försök i ombyggda utrustningar startas sommaren 2013.

Så här långt kan Uppsalaförsöken sammanfattas så, att mycket små mängder kopparjoner konstaterats i vattnet, på kopparbleckens ytor och på glaskärlens väggar. Mängderna är betydligt mindre än vad som motsvaras av de mängder vätgas som rapporteras av till exempel Hultquist et al. (2011). Det går ännu inte att dra några slutsatser av vätgasmätningarna i Uppsalaförsöken.

Experiment med kopparbleck i vatten i provrör

SKB bedriver också andra försök för att undersöka utveckling av vätgas från koppar i rent syrgasfritt vatten. Försök med kopparbleck i vatten i provrör (Bengtsson et al. 2013) visar på vätgasutveckling. Tryck på upp till 6 mbar vid 70 °C har beräknats från uppmätta mängder (med gaskromatografi). Parallella försök med provrör med vatten, men utan koppar, gav vätgasstryck på strax under 0,2 mbar. I övrigt konstateras bland annat att närvaro av syre förhindrar vätgasutvecklingen, och att gasutvecklingshastigheten tycks vara specifik för varje provrör. Det sistnämnda märks som att det provrör som hade bleck med snabbast vätgasutveckling i första försöket även hade snabbast produktion efter det att gasen tömts ur, se figur 1.



Figur 1. Partialtrycket för vätgas i experiment med koppar i vatten i provrör. Efter 40 dagar tömdes provrören på vätgas och ersattes med kvävgas, varefter mätningarna av vätgas fortsatte. Varje kurva avser ett provrör.

Det är viktigt att konstatera att dessa tryck, uppmätta vid 70 °C, är betydligt högre än de som fås genom extrapolation av de påstådda jämviktstryck Hultquist et al. (2011) rapporterar för temperaturer i intervallet 21–55 °C (cirka 0,4–1,4 mbar, se ovan). En sådan extrapolation ger cirka 2,2 mbar vid 70 °C. Även preliminära resultat från mätningar av vätgashalter vid elektrokemiska experiment vid rumstemperatur (se nedan) påvisar halter som motsvarar tryck som ligger betydligt högre än de som anges av Hultquist et al. (2011). Därmed måste det ifrågasättas om dessa tryck verkligen är en signatur av en jämviktsprocess, så som hävdas av KTH-forskarna.

De elektrokemiska studierna av koppar i vatten fortsätter, och inkluderar nu också mätning av vätgas i vattnet med en amperometrisk mikrosensor. I de kinetiska studierna (Bojinov et al. 2010, Betova et al. 2013) har inte något reducerbart skikt på kopparytan kunnat konstateras i experimenten. Försök som pågått upp till fyra månader visar på elektrokemiskt mer aktiva egenskaper hos det absorberade skiktet, vilket dock sedan stabiliseras efter 2 000–2 500 timmar. Preliminära resultat från mätningarna med vätgassensorn visar på halter som motsvarar cirka 2 mbar redan vid rumstemperatur, att jämföras med de 0,4 mbar som Hultquist et al. (2011) rapporterar.

Beräkningar och experiment för att söka efter hittills oidentifierade kopparföreningar
SKB fortsätter också sökandet efter eventuella okända kopparföreningar med syre och väte, genom både experiment och beräkningar, för att utröna om kopparföreningar kan förekomma i någon hittills oidentifierad form som skulle vara förenlig med korrosionsprocesser.

Kopparhydrid, CuH, har framställts med hjälp av hypofosforsyra från en koppar(II)-lösning, och dess strukturella och optiska egenskaper har studerats med röntgendiffraktion och infrarödspektroskopi (FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy) (Korzhavyi et al. 2012, Soroka et al. 2013). Kopparhydriden kan bevaras i kallt vatten, men är inte stabil i luft eller vakuum vid rumstemperatur. Kvantmekaniska beräkningar (DFT, density functional theory) har genomförts för att undersöka den termodynamiska stabiliteten hos olika konfigurationer av koppar-syre-väteföreningar. Olika tänkbara konfigurationer för koppar(I)hydroxid har undersökts, och en struktur som påminner starkt om både den hos koppar(I)oxid och is har föreslagits (Korzhavyi et al. 2012) liksom också en hydratiserad form (Soroka et al. 2013).

Beräkningar av reaktioner i ytskiktet på koppar

Reaktiviteten hos kopparytor i vatten studeras också. Kvantmekaniska beräkningar (täthetsfunktionalteori) har genomförts för att studera dissociation av vatten och desorption av vätgas på den ideala [100]-ytan (Johansson et al. 2011). Slutsatsen från dessa studier är att ytreaktioner kan leda till bildning av vätgas i begränsade mängder. På en ideal [110] eller [100] kopparyta skulle 2,4 ng/cm² vätgas kunna bildas om man antar att vattenklyvning och vätgasbildande reaktionen fortgår till dess att ett monolager av hydroxylgrupper bildats. Om oxidationen fortskrider till ett monolager oxid, eller om hänsyn tas till en mikroskopiskt skrovligare yta kan detta öka, men knappast ens med en faktor 10. Dessa mängder är inte tillräckliga för att förklara vätgasutvecklingen som observerats från koppar i syrefritt vatten. För att bättre förstå reaktiviteten i gränsskiktet mellan koppar och vatten kommer bland annat också inverkan av lösningsmedelseffekter på reaktiviteten att undersökas.

Slutsatser och vidare arbete

Sammanfattning från experimentella resultat

Vätgasutveckling har nu konstaterats i flera olika experiment, i olika typer av uppställningar, men hittills kan SKB inte se en entydig förklaring till fenomenet.

Försöken vid Uppsala universitet har visat på mycket små mängder korrosionsprodukter, men tillförlitliga data från motsvarande mätningar av vätgasutveckling krävs för att dra slutsatser t ex om de extremt rena förhållandena, vad avser såväl kopparprov, vatten som försökmiljö i detta försök har någon betydelse för förståelsen av vätgasutvecklingen i både detta och andra försök.

De tryck som mätts upp i provrörsförsök visar att inget entydigt steady-state tryck kan hävdas för den vätgasgenererande processen.

Inga hittills oidentifierade kopparföreningar som kan förklara de observerade fenomenen har påvisats. Ytfenomen som kan ge vätgasutveckling kan finnas, men omfattningen tycks för liten för att förklara de experimentella observationerna.

Det har alltså ännu varken kunnat påvisas att vätgasutvecklingen är en experimentell artefakt, eller att den härrör från kopparkorrosion. I det senare fallet behöver korrosionsprodukter och en korrosionsmekanism påvisas.

Betydelse för Kärnbränsleförvarets långsiktiga säkerhet

Om en korrosionsprocess med ett jämviktstryck existerar så sätter borttransporten av vätgas en övre gräns för omfattningen av korrosionen. SKB har tidigare använt detta för att gränssätta den möjliga omfattningen av en hypotetisk korrosionsprocess orsakad av rent syrgasfritt vatten i slutförvarsmiljö, och visat att omfattningen blir försumbar i jämförelse med korrosion av den sulfid som finns i förvarsmiljön. Genom att det nu finns klara indikationer på att ett entydigt jämviktstryck inte existerar försvagas både grunden för en sådan beräkning och den vetenskapliga grunden för att det existerar en korrosionsprocess som driver koppar att korrodera i rent vatten. Genom att vätgasproduktionen inte tycks vara förknippad med en entydig jämviktsprocess är det heller inte uppenbart att t ex mikrobiell konsumtion av vätgas i slutförvarsmiljö skulle påverka omfattningen av en tänkt korrosionsprocess.

Som framgår av denna lägesrapport krävs ytterligare experimentella resultat för att komma vidare med förståelsen för den process som ligger bakom den observerade vätgasproduktionen och dess eventuella betydelse för ett slutförvar för använt kärnbränsle.

Fortsatt arbete

I studierna med experimentuppställningar där man söker analysera utvecklingen av vätgas (vakuumförsök, provrörsstudier, elektrokemiska experiment) har mycket utvecklingsarbete krävts. Metoderna bedöms nu kunna användas för mer undersökande parameterstudier:

- I försöket vid Uppsala universitet är det framför allt angeläget att få tillförlitliga resultat av omfattningen av vätgasproduktionen. Som nämnts ovan påbörjas sådana studier sommaren 2013 och resultat förväntas hösten 2013.
- I provrörsförsöken pågår studier av vätgasproduktionens påverkan av bland annat kloridjonhalter, pH hos vattnet och kopparytans beskaffenhet. Även extremt rena kopparprover kommer att undersökas med avseende på vätgasproduktion. Resultat förväntas under år 2013.
- I de elektrokemiska experimenten förväntas i första hand resultat av direkta mätningar av vätgashalter i vattnet vid korrosionsförsöken.

Arbetet med att syntetisera och karakterisera koppar-syre-väteföreningar fortsätter, liksom kvantkemiska beräkningar både för bulkfaser och för ytor.

Referensgruppen för kopparkorrosion som arbetat under tre år kommer fortsatt att drivas med syftena att både ge SKB synpunkter på fortsatta experiment, framför allt experimenten vid Uppsala universitet, och att ge deltagarna insyn i SKB:s arbete med frågan.

Ytterligare rapporter

SKB avser att i december 2013 lämna en förnyad lägesrapport om kopparkorrosion i rent, syrgasfritt vatten och dess eventuella betydelse för den långsiktiga säkerheten hos slutförvaret för använt kärnbränsle.

Med vänlig hälsning

Svensk Kärnbränslehantering AB
Avdelning Kärnbränsleprogrammet

Helene Åhsberg
Projektledare Tillståndsprövning

Referenser

Övriga referenser

- Becker R, Hermansson H-P, 2011.** Evolution of hydrogen by copper in ultrapure water without dissolved oxygen. Report 2011:34, Strålsäkerhetsmyndigheten.
- Bengtsson A, Chukharkina A, Eriksson L, Hallbeck B, Hallbeck L, Johansson J, Johansson L, Pedersen K, 2013.** Development of a method for the study of H₂ gas emission in sealed compartments containing canister copper immersed in O₂-free water. SKB TR-13-13, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Betova I, Bojinov M, Lilja C, 2013.** Long-term interaction of copper with a deoxygenated neutral aqueous solution. *Journal of Electrochemical Society* 160, C49–C58.
- Bojinov M, Betova I, Lilja C, 2010.** A mechanism of interaction of copper with a deoxygenated neutral aqueous solution. *Corrosion Science* 52, 2917–2927.
- Hultquist G, Graham M J, Szakálos P, Sproule G I, Rosengren A, Gråsjö L, 2011.** Hydrogen gas production during corrosion of copper by water. *Corrosion Science* 53, 310–319.
- Hultquist G, Graham M J, Kodra O, Moisa S, Liu R, Bexell U, Smialek J L, 2013.** Corrosion of copper in distilled water without molecular oxygen and the detection of produced hydrogen. Report 2013:07, Strålsäkerhetsmyndigheten.
- Johansson A J, Lilja C, Brinck T, 2011.** On the formation of hydrogen gas on copper in anoxic water. *Journal of Chemical Physics* 135, 084709. doi:10.1063/1.3624788.
- Korzhavyi P A, Soroka I L, Isaev E I, Lilja C, Johansson B, 2012.** Exploring monovalent copper compounds with oxygen and hydrogen. *Proceedings of National Academy of Sciences* 109, 686–689.
- Soroka I L, Shchukarev A, Jonsson M, Tarakina N V, Korzhavyi P A, 2013.** Cuprous hydroxide in a solid form: does it exist? *Dalton Transactions*. doi:10.1039/c3dt50351h.