



DokumentID
1398013

Sida
1(7)
Datum
2013-05-27
Ert datum
2012-09-11
Kvalitetssäkrad datum
2013-06-26
2013-06-26
2013-06-26
Godkänd datum
2013-06-26
Kommentar
Granskning, se SKBdoc id 1387259

Handläggare
Christina Lilja
Er referens
ssm2011-2426
Kvalitetssäkrad av
Saida Engström
Olle Olsson
Allan Hedin
Godkänd av
Anders Ström
Kommentar
Granskning, se SKBdoc id 1387259

Ärende

Strålsäkerhetsmyndigheten
Att: Ansi Gerhardsson
171 16 Stockholm

Svar till SSM på begäran om komplettering avseende degraderingsprocesser för kapseln

Strålsäkerhetsmyndigheten, SSM, har i skrivelse till Svensk Kärnbränslehantering AB, SKB, begärt komplettering av ansökan om slutförvaring av använt kärnbränsle angående degraderingsprocesser för kapseln på följande tio punkter:

1. Redovisning av kopparkorrosion innan återmättnad av buffert då kapseln är i kontakt med en gasfas.
2. Utökad analys och redovisning av risk för lokal kopparkorrosion i såväl syrgasinnehållande som syrgasfritt grundvatten. Redovisningen bör även belysa eventuell risk för saltanrikning i närheten av kapselytan innan bufferten är återmättad och hur sådana avlagringar kan påverka gropfrätningspotentialen.
3. Utökad redovisning med argument för att kloridassisterad kopparkorrosion kan uteslutas för klorikoncentrationer $< 2M$ (säkerhetsfunktionsindikator RI_f).
4. Utökad underlag som stöd för antagandet att korrosion orsakad av HS är masstransportbegränsad i slutförvarsmiljö.
5. Inverkan av läckströmmar från högspänningskablar på kopparkorrosion.
6. Kopparkorrosion på kopparkapselns insida orsakad av kvarvarande vatten i bränsleelementen och lättflyktiga fissionsämnen.
7. Redovisning av hur kalldeformationsgraden påverkar kopparkorrosion.
8. Spänningskorrosion av koppar orsakat av radiolysprodukter eller sulfidinnehållande syrgasfria vattenmiljöer.
9. Redovisande underlag som visar att försprödning av koppar orsakat av reduktion av kopparoxid inte sker vid exempelvis upptag av atomärt väte i koppar från korrosionsreaktioner.
10. Inverkan av bestrålning på den gjutna segjärnsinsatsen materialegenskaper.

I det följande lämnas SKB:s svar på punkterna 1 och 3 samt en statusrapport för SKB:s hantering av övriga frågor. De senare kommer att besvaras i december 2013, i enlighet med SKB:s brev till SSM daterat 2012-12-21 (SKBdoc id 1373301).

1. Redovisning av kopparkorrosion innan återmättnad av buffert då kapseln är i kontakt med en gasfas

SKB:s svar

I SKB:s korrosionsanalys för den omättade fasen i förvaret görs beräkningar för kvarvarande syre i porer i buffert och tunnelåterfyllning. Sammansättningen hos gasfasen i dessa porer kommer att utvecklas från en luftatmosfär som härrör från tillverkningen av bentonitblocken till att så småningom stå i jämvikt med porvattnet i bentoniten. Porvattnet kommer i sin tur att via blandning och diffusion påverkas av sammansättningen hos omgivande grundvatten (SKB 2011, avsnitt 10.3.10).

I denna korrosionsanalys från kvarvarande syre i porer i buffert och tunnelåterfyllning har i första hand en massbalans använts, men även begränsningar via masstransport diskuteras (SKB 2010, avsnitt 5.2.2). Andra gaser, i jämvikt med i porvattnet, som t ex H_2S kan påverka korrosionen, så som t ex påpekas i Szakálos och Seetharaman (2012). I analyserna i SR-Site avser angivna sulfidhalter totalkoncentrationer medan fördelningen mellan de olika formerna i allmänhet inte specificeras. I första hand avses svavel med oxidationstal – II, i dess olika lösta pH-beroende former (H_2S , HS^- , S^{2-}), men det utesluter inte existensen av vare sig polysulfider i lösning eller gaser i gasfas. Vid användning av massbalanser eller masstransport som begränsning vid korrosionsanalyser är dock den detaljerade specieringen av sekundär betydelse, eftersom själva reaktionsmekanismen eller reaktionshastigheten inte beaktas.

Under den omättade perioden finns ingen ytterligare källa till sulfid (oavsett om den förekommer i vatten- eller gasfas) än de som analyseras för den mättade fasen, d v s ursprungligen tillfört med bentoniten, tillfört via grundvattnet eller producerat av sulfatreducerande mikrober. I SKB 2010 (avsnitt 10.3.13) finns ett underavsnitt ”Corrosion during not fully saturated conditions” som behandlar korrosion under omättade förhållanden i relation till de tidigare analyserna för mättade förhållanden. En lång återmättnadstid skulle kunna göra tiden för möjlig mikrobaktivitet längre, men en sådan aktivitet är ändå beroende av tillförd mängd organiskt material till mikroberna. Löst organiskt kol i grundvattnet kan vara upp till 10^{-3} M, även om merparten troligen inte är i en form tillgänglig för mikrober (SKB 2011, avsnitt 10.3.7). För att mätta bentoniten krävs en tillförd vattenvolym på 1700 liter, vilket ger en övre gräns för tillförd mängd kol på 1,7 mol. En sådan extra mängd organiskt material är helt försumbar jämfört med de mängder organiskt material som ursprungligen finns i bentoniten. Det bör i detta sammanhang påpekas att lång återmättnadstid nödvändigtvis är kopplat till lågt vattenflöde och alltså lågt tillflöde av specier som på något sätt kan bidra till korrosion. I sammanfattning är de massbalansresonemang som används för vattenlösta specier under den omättade perioden i SR-Site begränsande även om specierna skulle förekomma i gasfas.

När det gäller inverkan av gammalradiolys har SKB analyserat både korrosion från radiolys på fuktig luft och radiolys i vattenfas (SKB 2010, avsnitt 5.1). Ett utvidgat underlag presenteras i King et al. (2010, kapitel 7). I båda fallen är ansatsen att göra en pessimistisk uppskattning av omfattningen av korrosionen, och båda beräkningarna görs för en tid på minst 300 år (varefter gammastrålningen sjunkit till ca en tusendel eftersom ^{137}Cs med en halveringstid på ca 30 år är den dominerande gammastrålaren). Korrosionen från radiolys av kväve i luft, vilket ger kväveoxider som i kontakt med vatten ger salpetersyra som kan korrodera kopparn, gav ett korrosionsdjup på 7 nanometer. Korrosionen från

radiolysprodukter i vattnet närmast kapseln gav ett korrosionsdjup 14 mikrometer. En längre omäntad tid, med radiolys i gasfas snarare än radiolys i vatten, kommer att minska korrosionen, om man utgår från dessa analyser. I Szakálos och Seetharaman (2012) påtalas att det använda G-värdet (utbytet av radiolysprodukter uttryckt i molekyler per eV) för radiolys på kvävgas inte är pessimistiskt valt eftersom den använda referensen (Jones 1959) använt elektroder av guld istället för koppar. Det är riktigt att en fördjupad analys av utbytet vid radiolys av kvävgas kunde gjorts, men även t ex ett 10 gånger större G-värde skulle ge försumbara effekter jämfört med radiolys av vatten.

SSM efterfrågar vidare en bedömning av hur syrgasutbytet mellan tillfartstunnlarna och deponeringstunnlarna inverkar på korrosionen, för tiden innan tillfartstunnlarna har förslutits. Som framgår av SKB:s svar (SKBdoc id 1395038) på SSM:s begäran (SSM2011-2426-102) om komplettering rörande konstruktionsförutsättningar kommer SKB att uppdatera konstruktionsförutsättningarna för pluggen som försluter deponeringstunnlarna med krav på gastäthet. Detta ska förhindra både att syre tränger in i tunnlar och att vattenånga tränger ut. Transport av syre blir därmed bara möjligt med diffusion av löst syre genom bentonittätningen. Denna blir ytterst begränsad pga den låga lösligheten och diffusiviteten för syre i bentonittätningens porvatten, den geometriska begränsningen av ytan och den relativt sett korta drifttiden för förvaret (tiden fram till det transporttunneln vattenfylles).

SKB vill därför sammanfatta svaret som att:

- syre från transporttunnlarna inte kommer att påverka korrosionen genom att krav på gastäthet ställs på pluggarna till deponeringstunnlarna,
- bidraget till korrosionen från radiolys på gasfasen är litet, även om osäkerheter i dataunderlaget finns,
- den presenterade analysen som bygger på massbalans och masstransport totalt sett är pessimistisk även för den omäntade fasen och ger ett litet bidrag till den totala korrosionen för förvarets hela analysperiod.

2. Utökad analys och redovisning av risk för lokal kopparkorrosion i såväl syrgasinnehållande som syrgasfritt grundvatten. Redovisningen bör även belysa eventuell risk för saltanrikning i närheten av kapselytan innan bufferten är återmättad och hur sådana avlagringar kan påverka gropfrätningspotentialen

SKB:s svar

Statusrapport juni 2013, svar lämnas i december 2013.

En probabilistisk analys av lokal korrosion pågår och beräknas vara klar hösten 2013. I analysen tas fördelningar fram för korrosionspotential, gropfrätningspotential och återpassiveringspotential för tre olika vattensammansättningar, vilka ska spegla olika faser av förvarets utveckling. Sannolikheten för initiering av gropar kommer att analyseras och om initieringen är möjlig, kommer en uppskattning av omfattningen av groptillväxten att göras. Effekter av radiolys och saltutfällning på dessa potentialer kommer också att beaktas.

3. Utökad redovisning med argument för att kloridassisterad kopparkorrosion kan uteslutas för kloridkoncentrationer < 2M (säkerhetsfunktionsindikator R1f)

SKB:s svar

En förtydligad beskrivning av hur kloridens inverkan på kopparkorrosion hanterades i SR-Site finns i bilaga 1. Slutsatserna däri kan sammanfattas som:

- Klorid ökar korrosionen av koppar genom att stabila koppar(I)kloridkomplex bildas.
- Säkerhetsanalysindikatorkriteriet $\text{pH} > 4$ och kloridjonkoncentrationen $< 2 \text{ M}$ som användes i SR-Site är ett kriterium som ska jämföras med beskrivningen av den geokemiska situationen i Forsmark, och ett redskap för att identifiera när mer utförliga analyser av kloridassisterad kopparkorrosion är nödvändiga. Kriteriet ska inte tolkas som en mekanistisk gräns för korrosionen.
- I utvärderingen används publicerade termodynamiska data för kopparföreningar. Eftersom ingen korrosionsprodukt med tillhörande termodynamiska data identifierats från försök som visar på vätgasproduktion från koppar i rent vatten, se "Lägesrapport om kopparkorrosion i syrgasfritt vatten" SKBdoc id 1396568, går det ännu inte att inkludera dessa experimentella resultat i denna typ av termodynamiska ansats.

För SSM:s delfråga (under denna punkt) om kopparkorrosion i syrgasfritt rent vatten hänvisas till "Lägesrapport om kopparkorrosion i syrgasfritt vatten" SKBdoc id 1396568, där kunskapsläget och SKB:s hantering av frågan redovisas som en fortsatt rapportering av SSM:s kompletteringsfråga om den korrosionsmekanismen (SSM2011-2426-16).

4. Utökad underlag som stöd för antagandet att korrosion orsakad av HS^- är masstransportbegränsad i slutförvarsmiljö

SKB:s svar

Statusrapport juni 2013, svar lämnas i december 2013.

Mekanismerna för bildning av sulfidfilmer i närvaro av klorid studeras vid University of Western Ontario i Kanada, och frågan om eventuella katalytiska effekter ges extra uppmärksamhet, för att ge en bättre beskrivning av masstransportbegränsningarna hos korrosionen. En sammanställning av kunskapsläget görs hösten 2013.

5. Inverkan av läckströmmar från högspänningskablar på kopparkorrosion

SKB:s svar

Statusrapport juni 2013, svar lämnas i december 2013.

SKB planerar en teoretisk studie av potentialfallet över en kapsel vid olika mättnadsförhållanden hos bentonit, under förvarsförhållandena i Forsmark. Framtida tänkbara utformningar av högspänningskablar och andra installationer som kan fungera som elektroder kommer att belysas, liksom inverkan av förvarsdjup. Därefter analyseras korrosion hos kapseln utgående från dessa potentialfall. Analysen kommer att ha samma

ansats som i SR-Site, med tillägg från den probabilistiska analysen av lokal korrosion (se punkt 2 ovan).

6. *Kopparkorrosion på kopparkapselns insida orsakad av kvarvarande vatten i bränsleelementen och lättflyktiga fissionsämnen*

SKB:s svar

Statusrapport juni 2013, svar lämnas i december 2013.

En översyn av konstruktionsförutsättningarna och det resulterande initialtillståndet med avseende på kvarvarande vatten i kapseln pågår inom SKB. Eventuell uttransport av vatten(ånga) till spalten mellan gjutjärn och koppars, med efterföljande kondensation, utreds.

Inverkan av lättflyktiga fissionsämnen på gjutjärn (och koppars om transport ut i spalten kan ske) kommer att utredas hösten 2013.

7. *Redovisning av hur kalldeformationsgraden påverkar kopparkorrosion*

SKB:s svar

Statusrapport juni 2013, svar lämnas i december 2013.

I vilken utsträckning koppars kommer att vara kallbearbetad kommer att beskrivas i det uppdaterade initialtillståndet som kommer att redovisas i PSAR. I SSM:s begäran om komplettering angående tillverkningsaspekter för ingående delar i kapseln (SSM2011-2426-60) efterfrågas i punkt 7 hur graden av kallbearbetning planeras styras och kontrolleras. SKB har angett att frågan utreds inom pågående projekt som blir klart mot slutet av 2013 (en lägesredovisning ges i SKBdoc id 1371851). Resultat från detta arbete behövs som underlag för att ta fram ett relevant svar om korrosion på kallbearbetat material i förvaret. Utvecklingsarbete pågår för metoder för att undersöka hur kopparsmaterialiet (sammansättning, kallbearbetning etc) påverkar korrosionsbenägenheten, vilket beräknas kunna rapporteras i slutet av 2013.

8. *Spänningskorrosion av koppars orsakad av radiolysprodukter eller sulfidinnehållande syrgasfria vattenmiljöer*

SKB:s svar

Statusrapport juni 2013, svar lämnas i december 2013.

SKB planerar ytterligare studier av mekaniskt belastad koppars i sulfidlösning, och erhållna resultat kommer att summeras i slutet av 2013.

9. Redovisande underlag som visar att försprödning av koppar orsakat av reduktion av kopparoxid inte sker vid exempelvis upptag av atomärt väte i koppar från korrosionsreaktioner

SKB:s svar

Statusrapport juni 2013, svar lämnas i december 2013.

SKB bedriver flera studier som ska belysa väteupptag i koppar och dess inverkan på materialegenskaperna:

- En termodynamisk studie av kopparmaterialet kommer att presenteras under sommaren.
- Denna studie utvidgas sedan under hösten (2013) med beräkningar av diffusion och fasomvandlingar.
- Kvantmekaniska studier pågår för att undersöka vätes interaktion med koppar.
- Elektrokemisk väteladdning av koppar och samtidig krypprovning kommer att genomföras under sommar och höst 2013.

Resultaten från dessa studier kommer att sammanfattas i slutet av 2013. Då redovisas också det uppdaterade kunskapsläget för korrosion i rent vatten (se punkt 3 ovan) och erfarenheter från arbetet med svetsning av kopparn (förekomst av oxidinneslutningar), som båda kan ha bäring på svaret på SSM:s fråga 9. En lägesredovisning av arbetet med svetsning av kopparn ges i SKBdoc id 1371851.

10. Inverkan av bestrålning på den gjutna segjärnsinsatsen materialegenskaper

SKB:s svar

Statusrapport juni 2013, svar lämnas i december 2013.

Förstudier har genomförts, och experimentella program har tagits fram för bestrålningsförsök. Alternativ finns för både bestrålning med gamma och med elektroner. Start av experiment beräknas under sommaren eller tidigt hösten 2013. Tillgängliga resultat sammanställs i slutet av 2013.

Med vänlig hälsning

Svensk Kärnbränslehantering AB
Avdelning Kärnbränsleprogrammet

Helene Åhsberg
Projektledare Tillståndsprövning

Bilaga

Influence of high chloride concentration on copper corrosion. SKBdoc id 1398014 ver 1.0, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Referenser

Dokument och referenser i ansökan

Jones A R, 1959. Radiation-induced reactions in the N₂-O₂-H₂O system. Radiation Research 10, 655–663.

King F, Lilja C, Pedersen K, Pikänen P, Vähänen M, 2010. An update of the state-of-the-art report on the corrosion of copper under expected conditions in a deep geologic repository. SKB TR-10-67, Svensk Kärnbränslehantering AB.

SKB, 2010. Corrosion calculations report for the safety assessment SR-Site. SKB TR-10-66, Svensk Kärnbränslehantering AB.

SKB, 2011. Long-term safety for the final repository for spent nuclear fuel at Forsmark. Main report of the SR-Site project. SKB TR-11-01, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Övriga dokument

SKBdoc id 1371851 ver 1.0. Svar till SSM på begäran om komplettering rörande tillverkningsaspekter för ingående delar i kapseln.

SKBdoc id 1373301 ver 1.0. Svar på SSM:s begäranden om kompletteringar rörande slutförvaret och KBS-3 systemet.

SKBdoc id 1395038 ver 1.0. Svar till SSM på begäran om komplettering rörande konstruktionsförutsättningar.

SKBdoc id 1396568 ver 1.0. Lägesrapport om kopparkorrosion i syrgasfritt vatten.

Szakálos P, Seetharaman S, 2012. Corrosion of copper canister. Technical Note 2012:17, Strålsäkerhetsmyndigheten.