



DokumentID
1418966

Handläggare
Christina Lilja
Johannes Johansson
Allan Hedin

Sida
1(7)
Datum
2013-12-11

Er referens

Ert datum

Strålsäkerhetsmyndigheten
Att: Ansi Gerhardsson
171 16 Stockholm

Kvalitetssäkrad av
Helene Åhsberg
Godkänd av
Martin Sjölund
Kommentar
Granskning, se SKBdoc 1387259

Kvalitetssäkrad datum
2013-12-20
Godkänd datum
2013-12-20

Lägesrapport om kopparkorrosion i syrgasfritt vatten december 2013

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.

En uppdaterad redovisning gavs den 26 juni 2013 och i den angav SKB att man i december 2013 avsåg att ge ytterligare en uppdaterad redovisning av kunskapsläget, vilket görs i det följande.

Experimentella studier

Inledning

I det följande ges en redovisning av de experimentella studier där väsentliga nya resultat tillkommit sedan föregående lägesredovisning.

Inom arbetena med *i*) teoretiska och experimentella studier för att identifiera hittills okända Cu-O-H-föreningar, *ii*) beräkningar av ytreaktioner hos koppar samt *iii*) elektrokemiska studier av koppar i syrgasfritt vatten, som diskuterades i den föregående lägesredovisningen, har endast mindre eller inga ytterligare resultat av betydelse för frågans lösning tillkommit.

Experiment med vakuumtrustningar

Inom detta område har nya resultat tillkommit från det SKB-stödda försöket vid Uppsala universitet. Följande finns att rapportera.

Ytterligare en av försöksuppställningarna utan tryckmätning har brutits och analyserats. I dessa ligger kopparbleck i ultrarent syrgasfritt vatten i glasbägare, som in sin tur är inneslutna i kärl av rostfritt stål som förslutits med palladiummembran. Membranet tillåter fritt utflöde av vätgas till en omgivande handskbox med kvävgasmiljö.

Detta kopparbleck har legat i ultrarent syrgasfritt vatten vid 50 °C i 15 månader. Översiktsspektra med XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) vid 15 månader har tagits upp, och ingen skillnad mot spektra från 6-månadersprovet kunde iaktas. Det har alltså

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

fortfarande inte gått att hitta någon envärd eller tvåvärd koppar på ytan, och inte heller något syre bundet till koppar.

Vattnet har analyserats med masspektrometri (ICP-MS, inductively coupled plasma – mass spectroscopy). Kopparhalten i vattnet var 4,1 ppb efter 15 månader, vilket är ungefär samma halt som i 6-månadersprovet. Där uppmättes 5,5 ppb. (Kopparhalter på 4-6 ppb motsvarar knappt 10^{-7} mol/dm³.)

En tidigare konstaterad väteläcka i Uppsalagruppens försöksuppställning har tätats. Mätningar med den tätade uppställningen under hösten 2013 gav starka indikationer på att den vätgas som observeras i tryckförsöken vid Uppsala universitet härrör från andra källor än kopparn. Ansträngningar pågår för att minimera denna bakgrundsnivå av vätgasutveckling för att sedan kunna använda uppställningen för att mäta eventuell vätgasutveckling hos i första hand de ultrarena prover (där också ytan renats omsorgsfullt) som Uppsalagruppen arbetar med. (Mätning av utveckling av vätgastryck var ju en av de ursprungliga huvuduppgifterna för projektet.)

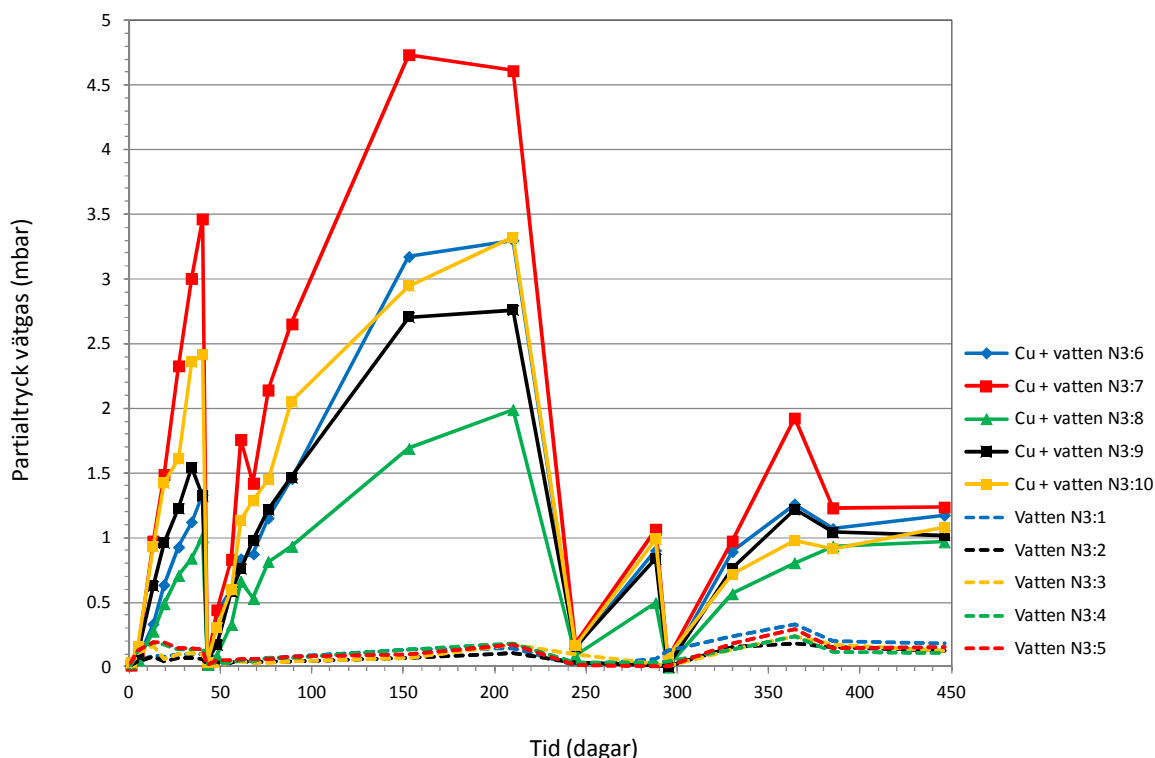
Tidiga mätningar av väteinnehåll i Uppsalas kopparprover gav oväntat höga halter, typiskt 4-5 vikts-ppm där <1 vikts-ppm förväntades. Nyligen (november 2013) upprepades dessa mätningar med mer tillförlitlig utrustning och med en större provmängd, varvid resultaten visar på halter i intervallet 0,3 – 1 vikts-ppm.

Uppsalagruppens arbete till och med halvårsskiftet 2013 finns nu rapporterat (Boman et al. 2013). Publikationen är en interimrapport som kommer att följas av förnyad rapportering av det fortsatta arbetet. De flesta av resultaten ovan har tillkommit efter att rapporten skrevs.

Experiment med kopparbleck i vatten i provrör

De SKB-stödda provrörsförsöken vid Microbial Analytics AB (Micans) (Bengtsson et al. 2013) har drivits vidare och följande finns att rapportera.

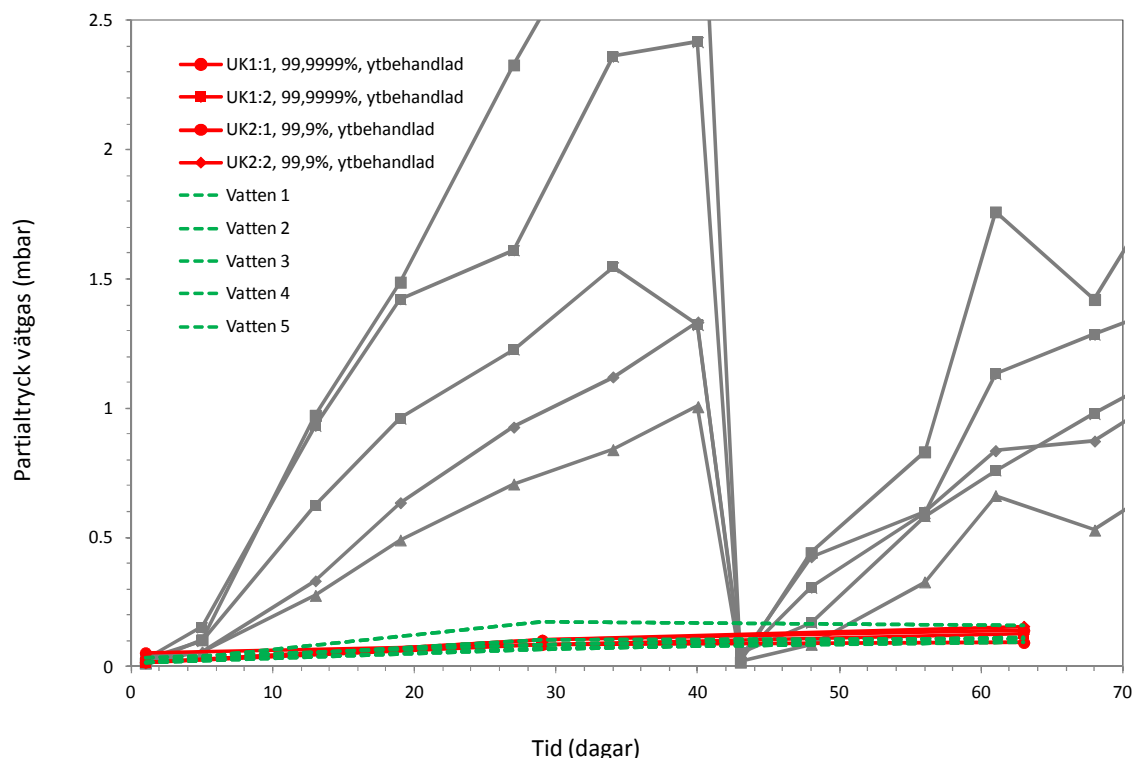
Figur 1 visar resultat från ett av provrörsförsöken. Det faktum att olika rör och kopparbleck utvecklar vätgas med olika hastighet och till olika tryck, samt att denna egenskap verkar vara individuell, kan tolkas som att vätgasutvecklingen skulle kunna vara resultatet av reaktivitet hos kopparbleckens yta. Den stora variationen mellan olika kopparbleck skulle då kunna bero på variationer i slipning och preparation av kopparblecken. Det har tidigare konstaterats att de maximala trycken i Figur 1 är betydligt högre än de som kan extrapoleras till 70 °C ur data i Hultquist et al. (2013) och att detta talar emot att detta skulle vara jämviktstryck för en korrosionsprocess; om så vore fallet skulle korrosionsprodukten termodynamiskt svara mot ett unikt och väldefinierat partialtryck av vätgas vid jämvikt.



Figur 1. Partialtrycket för vätgas i experiment med koppar i vatten i provrör. Efter 40, 244 och 295 dagar tömdes provrören på vätgas och ersattes med kvävgas, varefter mätningarna av vätgas fortsatte. Varje kurva avser ett provrör. De streckade kurvorna visar provrör med endast vatten.

En ytterligare observation i Figur 1 är att hastigheten hos vätgasutvecklingen avtar med tiden; lutningarna hos kurvorna efter evakueringen vid 295 dagar är ungefär hälften så branta som de initiala lutningarna. Detta tyder på att intensiteten hos den process som genererar vätgas avtar med tiden, och att det skulle kunna röra sig om ett övergående fenomen.

Det enskilt viktigaste resultatet från provrörsexperimenten kommer från försök som gjorts med ultraren koppar (99,9999 %) där ytan renats hos Uppsalagruppen enligt den procedur som beskrivs i Boman et al. (2013). Denna koppar gav ingen vätgasutveckling utöver bakgrunden i provrörsförsöket (0,2 mbar), se Figur 2. Samma resultat, dvs ingen vätgasutveckling utöver bakgrundsnivån, erhöles med en koppar med 99,9 % renhet, ytrenad enligt samma procedur (också redovisat i Figur 2). Denna koppar innehåller enligt leverantörens specifikation bl a omkring 200 vikts-ppm kalium och bly, samt omkring 50 vikts-ppm kalcium.



Figur 2. Fyra provrör med vatten + koppar rengjord med den procedur som utvecklats vid Uppsala universitet; två rör med 99,9999 % koppar och två med 99,9 % (röda kurvor). Fem rör med endast vatten (gröna, streckade kurvor). De grå kurvorna är hämtade från Figur 1 som jämförelse.

Den koppar som genererat upp till 7 mbar vätgas i provrörsförsöken är SKB:s kapselkoppar, som har en kopparhalt av 99,95 %. En möjlig hypotes vore därför att någon förorening i materialet är inblandad i bildningen av vätgas. Mot detta talar dock det faktum att också en koppar med en renhet av endast 99,9 % inte genererar vätgas efter att dess yta renats enligt Uppsalagruppens procedur.

Bengtsson et al. (2013) diskuterar i avsnitten A1.3.1 - A1.3.3 diffusion av gaser genom gummikorkarna som försluter provrören. SKB noterar att, med de data och resultat som presenteras i de nämnda avsnitten, skulle de mer eller mindre konstanta tryck som tycks utbildas efter en tid i Micans försök mycket väl kunna uppkomma till följd av en balans mellan en fortgående produktion av vätgas och ett lika stort utläckage av vätgas. Om så är fallet ska alltså de uppmätta, nästan konstanta trycken i Micans experiment inte tolkas som jämviktstryck i en kemisk reaktion.

SKB noterar också att även om partialtrycket av vätgas i Micans experiment är högre än de tryck som rapporterats av Hultquist et al. (2013) så är mängden vätgas betydligt mindre eftersom gasfasens volym i provrören är mycket mindre än gasfasen i Hultquists experimentuppställning (5 respektive 120 mL).

Slutsatser och vidare arbete

Slutsatser från nyillkomna experimentella resultat

SKB bedömer att det vetenskapliga stödet för att det skulle finnas en korrosionsprocess för koppar i syrgasfritt vatten, som fortgår i en omfattning som överskrider den som förutsägs av termodynamiska data, ytterligare försvagats. Det huvudsakliga tillkommande skälet för detta är att försöket med ultraren koppar, med en omsorgsfullt rengjord yta, inte ger någon vätgasutveckling i de provrörsförsök som redovisats ovan. Detta i kombination med avsaknaden av korrosionsprodukter i Uppsalaförsöket styrker enligt SKB:s mening uppfattningen att koppar i syrgasfritt vatten inte korroderar mer än vad som förutsägs av termodynamiken för kända kopparföreningar. Detta stöds också av det faktum att teoretiska och experimentella ansträngningar att hitta hittills okända, stabila fasta faser i Cu-O-H-systemet inte lett till att några sådana kunnat identifieras.

SKB konstaterar också att det nu finns indikationer på att den process som genererar vätgas i mindre rena system är av en övergående natur, och att en omsorgsfullt rengjord kopparyta tycks leda till att mekanismen för vätgasbildning elimineras, oavsett renhetsgrad hos kopparmetallen.

Betydelse för Kärnbränsleförvarets långsiktiga säkerhet

Vad gäller frågan om vilken betydelse en antagen korrosionsprocess skulle ha för den långsiktiga säkerheten konstaterade SKB i lägesrapporten i juni 2013 till SSM att det inte finns stöd för att använda ett jämviktstryck för att bygga ett sådant ”what if”-scenario i säkerhetsanalysen. Hanteringen SKB redovisade i säkerhetsanalysen SR-Site (SKB 2010, avsnitt 5.4) blir därmed inte relevant. Därför bedömer SKB också att de kvantifieringar av sänkor för vätgas som flera av frågorna i SSM:s ursprungliga kompletteringsbegäran, daterad 2012-02-14, rörde blir av mindre intresse.

Om man ändå vill ge en form av ”what if”-redovisning för en korrosionsprocess som antas fortgå, skulle man kunna använda de vätgasutvecklingar som observerats i olika experiment. Som framgår av Appendix 1 ger detta korrosionshastigheter av några nanometer per år, eller mindre än en centimeter på en miljon år.

Vidare arbete

SKB:s vidare arbete kring frågan om kopparkorrosion i syrgasfritt vatten syftar framför allt till att klarlägga orsaken till vätgasutveckling hos ”mindre rena” prover/system än hos de som nyligen konstaterats inte ge någon vätgasutveckling. I detta arbete kommer bland annat betydelsen *i)* av ytbehandlingar och ytegenskaper hos kopparmetallen, *ii)* av föroreningar i kopparmaterialet samt *iii)* av vattensammansättningen (t ex pH och klorid) att studeras. Arbetet kommer att genomföras genom att kombinera Uppsalagruppens kompetens vad gäller provberedning och analytisk kapacitet med Micans förmåga att detektera eventuell vätgasutveckling med en förhållandevis snabb och enkel metod.

Fortsatta ansträngningar kommer att göras att reducera vätgasutvecklingen från själva experimentuppställningen i Uppsala, även om framgång med detta inte är avgörande för att klarlägga orsaken till vätgasutveckling hos kopparprover.

Arbetena med *i)* teoretiska och experimentella studier för att identifiera hittills okända Cu-O-H-föreningar, *ii)* beräkningar av ytreaktioner hos koppar samt *iii)* elektrokemiska studier av koppar i syrgasfritt vatten, som alla beskrevs i SKB:s lägesrapport i juni 2013, kommer också att drivas vidare.

Ytterligare rapportering

SKB har tidigare meddelat SSM att föreliggande lägesrapport avsågs bli den slutgiltiga inom ramen för tillståndsprövningen. Med hänsyn till att en rad studier på relativt kort tid nu bör kunna genomföras för att vidare undersöka orsaken till vätgasutvecklingen i olika experiment, avser SKB att komma med ytterligare en lägesrapport om koppars korrosion i syrgasfritt vatten till sommaren 2014.

Med vänlig hälsning

Svensk Kärnbränslehantering AB
Avdelning Kärnbränsle

Helene Åhsberg
Projektledare Tillståndsprövning

Referenser***Referenser och dokument i ansökan***

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

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.

Boman M, Ottosson M, Berger R, Andersson Y, Hahlin M, Björefors F, Gustafsson T, 2013. Koppars korrosion i ultrarent vatten. SKB R-13-31, Svensk Kärnbränslehantering AB (under utgivning).

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.

Appendix 1

Korrosionshastigheter baserade på vätgasproduktionens hastighet

Följande produktionstakter av vätgas har observerats i olika försök:

- Vid KTH observeras en tryckökningstakt för vätgas av 0,03 mbar på 400 timmar vid temperaturen 28 °C (Hultquist et al. 2013, Figur 2b). Gasvolymen var cirka 120 cm³ och kopparytan 140 cm².
- Vid Studsvik observeras en tryckökningstakt av omkring 0,07 mbar på 200 timmar vid temperaturen 60 °C (Becker och Hermansson 2011, Figur 6). Gasvolymen var cirka 108 cm³ och kopparytan 140 cm².
- Vid Micans observeras typiskt en tryckökningstakt på cirka 1 mbar på 20 dagar (480 timmar) vid en temperatur av 70 °C (Bengtsson et al. 2013). Här är gasvolymen endast omkring 5 cm³ och kopparytan omkring 50 cm².

Om vätgasproduktionen enligt ovan räknas om till en korrosionstakt, under antagandet att en mol vätgas motsvarar två mol korroderad koppar, fås korrosionshastigheter av omkring 3, 12 och 9 nanometer/år för försöken som rapporteras av KTH, Studsvik respektive Micans.

SKB noterar här att Becker och Hermansson (2011) redovisar siffror omkring 2 nanometer/år, men räknar då bara på vätgas i den övre kammaren som hade volymen 18 cm³. Också den nedre kammaren har tagits med i beräkningen ovan, och den har då antagits ha en volym av 90 cm³ sedan volymen hos 90 cm³ vatten och uppskattningsvis 10 cm³ glasbägare räknats bort från de 190 cm³ som anges som den nedre kammarens volym i Becker och Hermansson (2011).

Hultquist et al. (2013) hävdar att om bildat väte som inlagrats i kopparmetallen, i palladiumfolien och i korrosionsprodukterna inkluderas, blir den verkliga korrosionshastigheten åtminstone en faktor 3 högre. SKB noterar att med denna faktor blir den omräknade korrosionshastigheten för KTH:s försök cirka 9 nanometer/år¹ eller omkring 1 cm på en miljon år vid temperaturen 28 °C. Temperaturen på förvarsdjup förväntas understiga 28 °C efter cirka 2000 år och ligger efter cirka 10,000 år under 18 °C. Detta betyder rimligen att vätgasutvecklingen skulle gå långsammare än i KTH:s försök under den överväldigande delen av den en miljon år långa perioden för säkerhetsanalysen. Försöken vid Micans och Studsvik genomfördes vid högre temperaturer och är därför mindre representativa för förvarsförhållanden på lång sikt. Dessa båda försök begränsar däremot korrosionsdjupet under de inledande 2000 åren till att vara mindre än 0,1 millimeter.

I Uppsalaförsöken härrör observerad vätgas sannolikt från apparaturen och inte från kopparn, varför den studien inte tagits med i genomgången ovan.

¹ Hultquist et al. (2013) redovisar intervallet 0,01 – 0,1 mikrometer/år, dvs 10 – 100 nanometer/år. Det är oklart för SKB hur man kommer fram till detta intervall, eftersom man tycks ha använt samma antaganden som i beräkningen ovan.