



DokumentID
1398013

Sida
1(17)
Datum
2014-02-27

Handläggare
Christina Lilja,
Johannes Johansson

Ärende

Er referens
ssm2011-2426

Ert datum
2012-09-11

Kvalitetssäkrad av
Allan Hedin

Kvalitetssäkrad datum
2014-02-27

Godkänd av
Helene Åhsberg

Godkänd datum
2014-02-27

Martin Sjölund

Godkänd datum
2014-02-27

Kommentar

Granskning, se SKBdoc id 1387259

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 kopparkapseln 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.

SKB:s svar på punkterna 1 och 3 samt en statusrapport för SKB:s hantering av övriga frågor lämnades i juni 2013. Frågorna 2, 4, 6-7 och 9-10 besvarades 5 februari 2014. I nedanstående besvaras nu fråga 8. Fråga 5 besvaras senast 31 juli 2014 (statusrapport lämnad 5 februari 2014).

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

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

SKB:s svar (svar lämnat i juni 2013)

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 2010a, 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, dvs ursprungligen tillfört med bentoniten, tillfört via grundvattnet eller producerat av sulfatreducerande mikrober. I SKB (2010a, 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 2010a, 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 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 vattenfylls).

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 (svar lämnat 5 februari 2014)

SKB:s redovisning i SR-Site angående lokal korrosion finns såväl i underlaget (King et al. 2010, SKB 2010b), som i huvudrapporten (SKB 2011, avsnitt 10.2.5). SKB:s bedömning av lokal korrosion baseras i första hand på experimentella data som visar på en ”surface roughening” dvs ojämn allmänkorrosion (SKB 2010b). Resonemanget om tillräckligt stor skillnad mellan gropfrätningspotential (breakdown potential) och korrosionspotential används som ett stödjande argument. SSM efterfrågar en probabilistisk bedömning av lokal korrosion, med utgångspunkt i utvecklingen hos gropfrätning- och korrosionspotential.

SKB har nu genomfört en fördjupad studie av förutsättningarna för lokal korrosion, se bilaga 2, i syfte att ta fram fördelningar för potentialer för att genomföra en probabilistisk analys. Första steget i analysen var att beskriva sammansättning av vattnet i kontakt med

kapseln (bentonitporvatten) och dess utveckling över tiden. I nästa steg studerades experimentella resultat för att identifiera miljöer som visats ge lokal korrosion. Slutsatsen när dessa miljöer jämfördes var att kapseln inte kommer att vara utsatt för lokal korrosion under de förhållanden som förväntas råda i slutförvaret, utan den korrosion som äger rum sker genom allmänkorrosion. För den första perioden med syre närvarande visar resultaten att låg karbonathalt, lågt pH och relativt hög klorid- och sulfatkoncentration kommer att gynna allmänkorrosion framför lokal korrosion. För den senare och längre perioden utan löst syrgas men med sulfid närvarande, visar studien att en porös kopparsulfidfilm bildas, vilken inte heller främjar lokal korrosion (ingen passiv film bildas). I båda fallen stöds detta av experimentella resultat. Inverkan av gammarradiolys, temperatur och anrikning och utfällning av olika typer av salter har belysts, och ingen av dessa faktorer ändrar slutsatsen att korrosionen sker allmänt över ytan.

Sammanfattningsvis kan därför konstateras att de aktuella porvattensammansättningarna gynnar allmänkorrosion. Frånvaron av passiv film gör att kapseln inte kommer att vara utsatt för lokal korrosion. Eftersom gropfrätningspotentialer inte gått att beskriva har SKB inte genomfört den föreslagna ansatsen med probabilistisk analys, vilket förespeglades i lägesrapporten till SSM i juni 2013.

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

SKB:s svar (svar lämnat i juni 2013)

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 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 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. *Utökat underlag som stöd för antagandet att korrosion orsakad av HS⁻ är masstransportbegränsad i slutförvarsmiljö*

SKB:s svar (svar lämnat 5 februari 2014)

Experimentella studier av korrosion av koppar i sulfidhaltiga lösningar har bedrivits vid University of Western Ontario i Kanada under ett flertal år. Framförallt har EIS (electrochemical impedance spectroscopy) och olika typer av mikroskopi (SEM, FIB-SEM) använts för att studera mekanismerna för tillväxt av kopparsulfidfilmer i olika lösningar innehållande sulfid och klorid. Studierna har gjorts med både stationära och roterande elektroder för att kunna variera tillförseln av sulfid. Resultaten från dessa studier har nu sammanställts och utvärderats särskilt med avseende på hur masstransport av sulfid begränsar korrosionen, se bilaga 3. Nedan ges en kort sammanfattning av resultaten.

I experimenten har kunnat konstateras att olika typer av filmer kan bildas. Kortfattat kan sägas att mer kompakta filmer bildas vid högt flöde av sulfid och mer porösa vid lågt flöde. De mer porösa filmerna växer till med konstant hastighet, och korrosionshastigheten kan uppskattas från tillförseln av sulfid. Kompakta filmer växer till med en avtagande hastighet, och korrosionshastigheter baserade på masstransport av sulfid blir för dessa pessimistiska.

Från två olika typer av experiment har kritiska flöden av sulfid uppskattats, upp till vilka korrosionen kan anses vara begränsad av masstransporten av sulfid. Dessa flöden har sedan jämförts med de beräknade flödena i slutförvaret, baserade på data från SR-Site. I den första typen av experiment studeras konsumtionen och masstransporten av sulfid i lösning, och det kritiska flödet har beräknats till i storleksordningen 2×10^{-12} mol cm⁻² s⁻¹. Den andra typen av experiment är studier av filmtillväxten, där både filmens morfologi och tillväxthastighet undersökts. Från detta har ett kritiskt flöde på $3 \pm 2 \times 10^{-14}$ mol cm⁻² s⁻¹ beräknats från de förhållanden där tillväxten av Cu₂S-filmen antas vara masstransportbegränsad. Experimenten är gjorda på olika sätt och ger ett spann i resultat, men indikerar vilka sulfidflöden som krävs för att korrosionshastigheten ska vara annat än styrd av tillförseln av sulfid. Som jämförelse till dessa experimentella resultat kan man beräkna att det behövs ett sulfidflöde på $1,1 \times 10^{-14}$ mol cm⁻² s⁻¹ för att korrodera 5 cm koppar på 10⁶ år. De beräknade korrosionsdjupen var dock betydligt mindre för alla studerade fall med intakt buffert i SR-Site vilket alltså betyder att flödena låg betydligt under det lägre av de kritiska flödena. Endast med de mest pessimistiska kombinationerna av grundvattenflöden och sulfidhalter för fallet eroderad buffert i SR-Site, erhålls sulfidflöden på upp till 2×10^{-13} mol cm⁻² s⁻¹, vilket alltså överstiger det lägre av de två experimentella kritiska flödena. De beräknade sulfidflödena i förvaret är dock generellt sett flera storleksordningar lägre än det kritiska flödet. Beskrivningen av korrosionshastigheten hos kapseln som begränsad av masstransport av sulfid kommer därför att vara en rimlig eller under vissa förhållanden, pessimistiska uppskattning.

Om masstransportbegränsningen gäller kommer också sulfidhalten vid ytan att vara noll, vilket utesluter eventuell spänningskorrosion. Spänningskorrosion i närvaro av sulfid har dock bara konstaterats i enstaka experiment och vid sulfidhalter 1-2 storleksordningar över de högsta sulfidhalterna i grundvattnet i Forsmark. Den mer kompakta sulfidfilmen som bildas vid höga flöden kan ha passiverande egenskaper, vilket skulle kunna medföra

gropfrätning, men även detta har bara observerats vid sulfidhalter omkring 10 gånger högre än de högsta värdena för grundvattnet i Forsmark.

Om sulfiden inte konsumeras i korrosionsreaktionen, utan fungerar som en katalysator, skulle en korrosionshastighet baserad på masstransport inte heller nödvändigtvis vara pessimistisk. Alla tillgängliga resultat visar på att sulfiden förbrukas, och ingen mekanism har hittats där sulfiden fungerar som katalysator, varken med avseende på bildningen av vätgas (om katodreaktionen sker på en växande sulfilm), eller om mekanismen involverar kloridjoner (vid höga kloridhalter).

SKB menar därför att det finns omfattande stöd för att anta att sulfidkorrosionen av koppar i slutförvaret är begränsad av omfattningen av masstransport av sulfid.

5. Inverkan av läckströmmar från högspänningskablar på kopparkorrosion

SKB:s svar (statusrapport lämnad 5 februari 2014)

SKB har tidigare meddelat att svar på denna fråga skulle lämnas i februari 2014, men studier till stöd för svaret är ännu inte avslutade. Resultatet av studien behöver också stämmas av med pågående analyser som ska ligga till grund för SKB:s svar på SSM:s föreläggande kring läckströmmar i slutförvaret för låg- och medelaktivt avfall, SFR. Vidare kommer resultat från spänningsmätningar i Forsmarksområdet under hösten 2013 för olika driftfall för FennoSkan kablarna att redovisas. SKB avser att besvara fråga 5 senast 31 juli 2014. Nedan följer en uppdaterad statusrapport av det pågående arbetet för Kärnbränsleförvaret.

SKB genomför en teoretisk studie av potentialfallet över en kapsel vid olika mätnadsförhållanden hos bentonit, under förvarförhållandena 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, men grundligare utvärdera olika placeringar av högspänningskablar i förhållande till kärnbränsleförvaret.

SSM efterfrågar även att korrosion med reduktion av vatten som katodreaktion ska ingå i analysen. SKB har i en lägesrapport till SSM i december 2013 (SKBdoc 1418966) redovisat sin syn på kunskapsläget för korrosion i rent syrgasfritt vatten. SKB framför där bedömningen 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 förutsågs av termodynamiska data, ytterligare försvagats. De huvudsakliga skälen för detta är att försöket med ultraren koppar, med en omsorgsfullt rengjord yta, inte ger någon vätgasutveckling i provrörsförsök, avsaknaden av korrosionsprodukter i försök vid Uppsala universitet samt 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 avser därför att inte inkludera en sådan reaktion i analyserna av inverkan av läckströmmar.

Som redovisas i svar till delfråga 2 ovan har SKB genomfört en fördjupad studie av förutsättningarna för lokal korrosion (bilaga 2) i syfte att ta fram fördelningar för

potentialer för att genomföra en probabilistisk analys av risken för lokala korrosionsangrepp. Slutsatsen från den studien var dock att kapseln inte kommer att vara utsatt för lokal korrosion under de förhållanden som förväntas råda i slutförvaret, utan den korrosion som äger rum sker genom allmänkorrosion. Gropfrättnings- och repassiveringspotentialer har inte gått att beskriva för de aktuella porvattensammansättningarna, varför inte den föreslagna ansatsen med probabilistisk analys kunnat genomföras. Därför avser SKB inte heller att inkludera en sådan ansats i analysen av effekter av jordströmmar, såsom SSM efterfrågat.

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

SKB:s svar (svar lämnat 5 februari 2014)

Enligt gällande konstruktionsförutsättning får det finnas högst 600 g kvarvarande vatten per kapsel (SKB 2009). SKB har därför analyserat ett korrosionsscenario under antagandet att det finns 600 g vatten i en kapsel, se bilaga 4. För att analysera korrosionen från eventuellt kvarvarande vatten på kopparkapseln görs då också antagandet att stållocket inte sluter tätt mot insatsen.

Först görs en massbalans där hela mängden vatten (600 g) kondenserat och bildat en vätskekolumn i nedre delen av spalten mellan kopparkapseln och gjutjärnsinsatsen. Detta ger ett korrosionsdjup på 1,1 mm i kopparkapselns nedre del (ca 0-130 mm höjd från botten). Detta scenario bygger på bland annat följande pessimistiska antaganden:

- Gjutjärnsinsatsen är inte inert och kommer således att förbruka åtminstone en del av vattnet via korrosion.
- Korrosion av kopparkapseln kommer inte att lokaliseras till bara den del som står i kontakt med vätskefasen, utan kommer även att ske i det kondenslager som bildas på en större del av kopparytan.

Scenariot ger en övre gräns för korrosionen från vatten, oavsett om en del av vattnet absorberat gammastrålning, genomgått radiolys och gett radiolysprodukter som korroderar kopparn.

Även en mer realistisk beräkning av gammaradiolys av vatten redovisas i bilaga 4. Denna analys visar att radiolysprodukter av vatten skulle kunna korrodera kopparkapseln lokalt i storleksordningen 0,07 mm.

Mängden andra korrosiva ämnen, t ex Cl_2 och I_2 har beräknats, och väntas ge ett mycket begränsat bidrag till korrosionen, se vidare bilaga 4.

SKB vill dessutom understryka det osannolika i att en enskild kapsel kommer att innehålla 600 g vatten. Antalet kända skadade bränslestavar är litet, vilket redovisats i SKBdoc 1339613. Det kan finnas skadade bränslestavar som SKB inte har kännedom om, men de kommer då att fördelas slumpmässigt mellan kapslarna, vilket gör det osannolikt att det

skulle hamna tolv stycken skadade bränslestavar i en enskild kapsel. (För att den totala mängden vatten ska uppgå till 600 g krävs 12 bränslestavar; tomvolymen per bränslestav är 50 ml, vilket ger 50 g vatten per skadad bränslestav.) Slutligen vill SKB informera om att det pågår en översyn av konstruktionsförutsättningarna och det resulterande initialtillståndet med avseende på kvarvarande vatten i kapseln.

7. Redovisning av hur kalldeformationsgraden påverkar kopparkorrosion

SKB:s svar (svar lämnat 5 februari 2014)

Som SSM konstaterar har SKB i SKB (2010c) uppgett att det inte kan uteslutas en viss kallbearbetningseffekt vid varmsmidesprocessen för locktillverkningen. Som beskrivs i svaret på delfråga 7 i SKB:s svar på SSM:s begäran om komplettering rörande tillverkningsaspekter för ingående delar i kapseln (SKBdoc 1371851) har SKB därför valt att utveckla en särskild värmebehandlingscykel för de smidda kopparlocken. Resultaten från undersökningar av kopparlock som delats i bitar och värmebehandlats på olika sätt, var att kopparen i lockets olika delar erhållit god jämnhet med avseende på sträckgräns, brottgräns, brottförlängning, hårdhet och kornstorlek.

Även om orsakerna till förekomsten av kallbearbetat material i kopparlock och bottnar därmed i stor utsträckning eliminerats, undersöker SKB om sådant material har en annorlunda känslighet för korrosion. En metod för att undersöka detta med hjälp av potentialmätningar har utvecklats (Taxén och Sparr 2014). Arbete pågår med att prova material som kallbearbetats i drag och tryck, i olika grad, och beräknas rapporteras under våren 2014.

8. Spänningskorrosion av koppar orsakat av radiolysprodukter eller sulfidinhållande syrgasfria vattenmiljöer

SKB:s svar

Spänningskorrosion orsakad av radiolysprodukter

I avsnitt 3.5.5 i processrapporten för bränsle och kapsel (SKB 2010b) finns en genomgång av om och hur nödvändiga förutsättningar för spänningskorrosionen skulle kunna uppstå. För att få spänningskorrosion krävs oxiderande förhållanden, dragspänningar i materialet, samt aggressiva joner (nitrit, ammonium eller acetat).

Radiolys av vatten ger både oxiderande och reducerande specier. Kvarvarande syre ger oxiderande förhållanden, men bara under en kort del av förvarets hela livstid. På insidan av kopparhöljet kan radiolys av vatten enbart ske om eventuellt kvarvarande vatten tar sig ut i gapet mellan insats och kopparhöljet, via otätheter mellan stållock och gjutjärnsinsats (se svar på delfråga 6 i detta brev).

För spänningskorrosionen behövs någon av jonerna nitrit, ammonium eller acetat. De två förstnämnda kan bildas vid radiolys av vatten då vattnets radiolysprodukter reagerar med löst kvävgas i grundvattnet.

Halterna av nitrit och ammonium i grundvattnet är förhållandevis låga, mindre än 10^{-6} M för nitrit och upp till 10^{-4} M för ammonium (Salas et al. 2010). Detta kan jämföras med laborietester som visar att ammoniumhalter kring 0,1 M (Kinnunen och Varis 2011) respektive nitrithalter på 0,001 M (Benjamin et al. 1988) krävs för att inducera spänningskorrosion i koppar. Det skulle alltså behövas en anrikning av nitrit eller ammonium med 3 storleksordningar, vilket bedöms vara orimligt, med tanke på att den kvävekälla (löst kvävgas, N_2) som skulle kunna utgöra reaktant för detta föreligger med halter av 1-4 mM i grundvattnet (Salas et al. 2010, Lydmark och Hallbeck 2011).

Eftersom mängden vatten i kapseln begränsas av ställda krav på max 600 g per kapsel (SKB 2009) och eftersom atmosfärsbyte till inert gas kommer att ske vid inkapsling bedöms spänningskorrosion inuti kapseln vara mycket osannolikt, eftersom mängden av såväl kvävgas som vatten i en kopparkapsel är mycket liten i förhållande till kapselns inneryta.

Dragspänningar i ytan på kopparhöljet kan inte uteslutas, men förekommer bara i begränsade områden, se t ex figur A1-14 och A1-16 i SKBdoc 1399768.

SKB drar därför slutsatsen att radiolys inte på något nämnvärt sätt inverkar på risken för spänningskorrosion.

Spänningskorrosion i sulfidmiljö

Spänningskorrosion beskrivs i SR-Site i King et al. (2010) med King och Newman (2010) som viktig referens. I processrapporten för bränsle och kapsel (SKB 2010b) dras slutsatsen för hanteringen i SR-Site att det inte finns några tecken på att spänningskorrosion skulle uppträda i slutförvarsmiljön, men att processen inte helt kan uteslutas baserat på nuvarande kunskap. Frågan om spänningskorrosion i sulfidmiljö har dock rönt fortsatt intresse, framförallt på grund av resultaten från en japansk forskargrupp (Taniguchi och Kawasaki 2008), som rapporterade spänningskorrosion i form av angrepp i korngränserna vid en sulfidhalt på 0,01 M.

Som framgår av beskrivningen i Fud 2013 (SKB 2013) av nyvunnen kunskap inom området spänningskorrosion på koppar, har experimentella studier genomförts i Finland (Ari-Lahti et al. 2010, 2011a, 2011b, 2012, Pakarinen 2011) och Kanada (Bhaskaran et al. 2013), men utan att någon spänningskorrosion i sulfid kunnat påvisas. I korthet kan sägas att de kanadensiska studierna inte kunde identifiera någon spänningskorrosion, trots att många parametrar i experimenten varierades. De finska experimenten kunde inte heller påvisa spänningskorrosion, men visade på inträngning av sulfid i materialet.

Den finska forskargruppen har fortsatt sina studier, och resultat har presenterats under 2013 vid två konferenser: BALTICA IX - International Conference on Life Management and Maintenance for Power Plants, Helsingfors - Stockholm – Helsingfors, 11-13 juni, 2013 (Sipilä et al. 2013), och 5th International Workshop on Long-Term Prediction of Corrosion Damage in Nuclear Waste Systems, Asahikawa, 6-10 oktober 2013. I sammanfattning presenterades följande resultat:

- Ett av syftena med de fortsatta studierna var att undersöka inträngningen av sulfid i kopparmaterialet. I dessa försök kunde dock liten eller ingen inträngning av svavel

konstateras på sprickytorna. Forskargruppen anger att de tidigare uppmätta höga koncentrationerna kan bero på den metod (utmattning i luft) som användes för att ”öppna upp” sprickytorna, och att sulfidinträngningen är en artefakt.

- Krypprovningen visade på en försämring av egenskaperna efter exponering i sulfidlösning, men när dessa data jämförs med andra krypdata är effekten fortfarande inom den spridning som finns för andra krypprover.
- Dragprovning av provstavar som först exponerats för sulfid visade på en försämring av de mekaniska egenskaperna.

Ytterligare experimentella resultat finns från brytningen av *in situ*-experimentet Minican på Äspölaboratoriet, där två aspekter av spänningsskorrosion provats; 1) risk för uppkomsten av sprickor till följd av spänningsskorrosion i böjda kopparstavar, 2) spricktillväxten i prover med artificiella sprickor (Smart et al. 2012a, 2013). Dessa prover monterades i borrhålet utanför experimentkapseln och har således direktexponerats för grundvattenflödet (dvs de har inte skyddats av någon bentonitbuffert) under fem års tid. Elektrod-mätningar av redoxpotentialer visade att miljön i det borrhål där den återtagna kapseln suttit blivit reducerande inom loppet av några månader (Smart et al. 2012b). Under försökets gång har sulfidhalten i borrhålet varierat, med värden upp till $1,8 \times 10^{-6}$ M. Metallografisk efteranalys, med optisk mikroskopi samt SEM-EDX, av böjda kopparstavar, ”U-bend specimens” (Smart et al. 2013), och som suttit i borrhålet uppvisar ingen sprickbildning, eller någon annan form av lokal korrosion. Inte heller kunde någon spricktillväxt påvisas hos kopparproverna med artificiella sprickor, ”WOL specimens” (Smart et al. 2013). För de sistnämnda resultaten måste dock påpekas att dessa gäller för tester som inte utförts korrekt, eftersom ingen extern belastning pålagts proverna efter introduktionen av sprickan. Detta har inneburit att de enda laster som funnits i materialet var restspänningar från kallbearbetning (t ex introduktionen av den artificiella sprickan).

Vidare har förutsättningarna för uppkomsten av passiverande skikt analyserats, se svar på delfråga 2 i detta brev. I underlaget (SKBdoc 1422182) beskrivs hur analys av sulfidflödet till kopparytan avgör morfologin hos den bildade kopparsulfidfilmen. Vid de sulfidflöden som är aktuella i slutförvarsmiljön bildas en porös kopparsulfidfilm, som inte är passiverande. För att få en kompakt, passiverande film krävs högre sulfidflöden, och endast vid höga sulfidhalter, > 1 mM (Gennero De Chialvo och Arvia 1985), har lokala angrepp rapporterats.

När det gäller ”Aaltonen mekanismen” dvs introduktion av vakanser (Gelman et al. 1998), vilken SSM nämner i sin specifikation av frågan, noterade redan King och Newman (2010) att det är svårt att dra några slutsatser om en sådan mekanism i reducerande, sulfidhaltig miljö. Som framgår av avsnitt 3.5 i King och Newman (2010) gjordes försöken i nitritlösning under oxiderande förhållanden, och det finns oklarheter i hur de experimentella resultaten ska tolkas, när ett nanometer-tjockt lager av oxid sägs bestämma den interna friktionen i materialet.

SKB har dock inte funnit det tillfredsställande med dessa oförklarade skillnader i resultat, och har fortsatt arbetet med att utröna om skillnader i experimentuppställningar orsakar skillnader i resultat vid mekanisk provning. Förstudier har identifierat skillnader med avseende på tvärsnittsarea och form hos provstavarna (rektangulära i de japanska, runda i de kanadensiska), men också skillnader i ytbehandling och tid i sulfidmiljön. SKB

fortsätter att undersöka om och i så fall hur exponering i sulfidlösning kan påverka koppars mekaniska egenskaper.

SKB konstaterar att en enstaka studie påvisat vad som tolkats som spänningskorrosion i sulfidhaltig, syrgasfri miljö, och då vid en sulfidhalt av 10^{-2} M. I två uppföljande studier har resultaten inte kunnat verifieras. Vidare är den högsta uppmätta sulfidhalten i Forsmark $1,2 \times 10^{-4}$ M, dvs nästan två storleksordningar lägre än i det experiment där den ursprungliga observationen gjordes. SKB gör därför fortsatt bedömningen att spänningskorrosion inte hotar kapslarnas integritet i ett KBS-3 förvar i Forsmark.

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 (svar lämnat 5 februari 2014)

Som SSM konstaterar redovisas inget om vätesjuka, dvs reduktion av oxider i kopparmaterialet med väte, i SKB (2010b). Processen har dock tagits upp i konstruktionsförutsättningarna för kapseln, senast i SKB (2009).

Som nämns i svaret till delfråga 4 i Svar till SSM på begäran om förtydligande rörande krypdeformation för kapseln (SKBdoc 1399615) i juni 2013 krävs oxider och väte för att vätesjuka ska uppträda. När det gäller väte kan det vara i form av vätgas (från någon extern källa), eller atomärt väte från en korrosionsprocess på kopparen.

Förekomsten av syre och oxider i kopparkapseln behandlas i SKB:s svar på SSM:s begäran om komplettering rörande tillverkningsaspekter för ingående delar i kapseln (SKBdoc 1371851), främst i delfråga 4, men också delfråga 1 och 3. I svaret till delfråga 4 anges att förhöjd syrehalt i svetsar kan förekomma, i form av stråk av oxidpartiklar, men att ytterligare arbete pågår för att begränsa dessa.

SKB har genomfört flera studier av väteladdning av koppar och vätes inverkan på koppars materialegenskaper. En sammanställning av detta finns i bilaga 5. En av slutsatserna är att det går att få väte att tränga in i kopparn med elektrokemisk laddning, men enbart ytligt till ett djup på ca 50 μm . SKB fortsätter ändå arbetet med samtidig krypprovning och väteladdning av koppar, bl a för att förstå de finska resultaten presenterade i (Yagodzinskyy et al. 2012). Sprickbildningen i den studien har dock inte kunnat verifieras i hittills genomförda experiment, vars syfte varit att direkt upprepa de finska experimenten.

När det gäller korrosion i rent vatten har SKB lämnat en lägesrapport till SSM i december 2013 (SKBdoc 1418966), och där framfört bedömningen 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 förutsågs av termodynamiska data, ytterligare försvagats. SKB ser därför inte att korrosion i rent vatten kan vara en källa till väteinträngning i koppar.

Inträngning av vätgas i koppar kräver sådana temperaturer och tryck att det inte blir aktuellt i slutförvarsmiljö, oavsett på vilket sätt vätgasen genererats (radiolys av vatten, korrosion av gjutjärnsinsatsen etc).

Slutsatsen blir därför att SKB inte funnit någon process som genererar tillräckligt med väte för att tränga in i kopparmaterialet i sådan omfattning att det påverkar materialegenskaperna.

10. Inverkan av bestrålning på den gjutna segjärnsinsatsen materialegenskaper

SKB:s svar (svar lämnat 5 februari 2014)

SKB har genomfört en studie med bestrålning av gjutjärn för att få experimentella data för bestrålningens effekter på gjutjärnet, se bilaga 6. I studien användes elektronbestralning under ca en vecka för att accelerera åldringsprocessen. Målet med studien var att avgöra om koppar kan fällas ut i gjutjärnet på grund av bestrålningen i förvaret. I experimentet användes gjutjärnsprover (från insats I53) och prover från en modellegering FeCu, med högre halt koppar i järnet. För FeCu-proven bestämdes accelerationsfaktorn genom modellering, vilket innebär att en veckas bestrålning motsvarar minst 40 år i slutförvaret. För gjutjärnsproven krävs vidare studier för att bestämma en accelerationsfaktor med hög tillförlitlighet.

Under bestrålningen mättes provens resistivitet vid rumstemperatur *in situ*, men inga slutsatser kunde dras på grund av den stora spridningen av data, utöver det att resistiviteten som förväntat var högre för gjutjärnet än modellegeringen.

Efter bestrålningen analyserades proven med en tomografisk atomsond. Där syntes det klart och tydligt att koppar börjar fällas ut i det bestrålade FeCu-legeringsprovet. Klustren är dock små jämfört med de som beräknats (Sandberg och Korzhavyi 2009), och hårdnandet skulle därför, med en modell enligt Russel och Brown (1972), vara närmast försumbart efter denna bestrålning. Ingen klusterbildning kunde noteras för gjutjärnsproven i undersökningen med atomsonden.

Rapporten visar därmed mindre inverkan av bestrålningen på gjutjärnet än på modellegeringen med högre halt koppar (vid samma bestrålning), och indikerar att materialegenskaperna inte påverkas i gjutjärnet.

SKB har inte specifikt undersökt segringar av fosfor i gjutjärnet, men för bulkanalys av smältan är uppmätta halter fosfor lägre än vad som krävs för bildning av en spröd fas av Fe₃P. Modelleringen av segring av fosfor till korngränser under bestrålning i Sandberg och Korzhavyi (2009) bygger på antaganden att fosfor fälls ut på samma sätt som koppar, och de experimentella resultaten i bilaga 6 indikerar att effekterna av bestrålning är små.

SKB avser att fortsätta de experimentella studierna för att verifiera att strålningen inte inverkar på gjutjärnets egenskaper. Eventuell segring av fosfor till korngränserna och dess effekter kommer att vara en del av frågeställningen.

Med vänlig hälsning

Svensk Kärnbränslehantering AB
Avdelning Kärnbränsleprogrammet

Helene Åhsberg
Projektledare Tillståndsprövning

Bilagor

1. Influence of high chloride concentration on copper corrosion. SKBdoc 1398014 ver 1.0, Svensk Kärnbränslehantering AB.
2. **King F, Lilja C, 2013.** Localised corrosion of copper canisters in bentonite pore water. SKB TR-13-27, Svensk Kärnbränslehantering AB (under utgivning).
3. Sulphide mass-transport limited corrosion. SKBdoc 1422182 ver 2.0, Svensk Kärnbränslehantering AB.
4. Corrosion of the copper canister inside due to radiolysis of remaining water in the insert. SKBdoc 1419961 ver 1.0, Svensk Kärnbränslehantering AB.
5. The role of hydrogen in copper. SKBdoc 1420051 ver 1.0, Svensk Kärnbränslehantering AB.
6. **Olsson P, Chang Z, Yousfi A, Thuvander M, Boizot B, Brysbaert G, Metayer V, Gorse-Pomonti D, 2013.** Electron irradiation accelerated Cu-precipitation experiment. SKB R-13-50, Svensk Kärnbränslehantering AB (under utgivning).

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, Newman R, 2010. Stress corrosion cracking of copper canisters. SKB TR-10-04, Svensk Kärnbränslehantering, AB.

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.

Salas J, Gimeno M J, Auqué L, Molinero J, Gómez J, Juárez I, 2010. SR-Site – hydrogeochemical evolution of the Forsmark site. SKB TR-10-58, Svensk Kärnbränslehantering AB.

SKB, 2009. Design premises for a KBS-3V repository based on results from the safety assessment SR-Can and some subsequent analyses. SKB TR-09-22, Svensk Kärnbränslehantering AB.

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

SKB, 2010b. Fuel and canister process report for the safety assessment SR-Site. SKB TR-10-46, Svensk Kärnbränslehantering AB.

SKB, 2010c. Design, production and initial state of the canister. SKB TR-10-14, 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.

Taniguchi N, Kawasaki M, 2008. Influence of sulphide concentration on the corrosion behavior of pure copper in synthetic seawater. *Journal of Nuclear Materials* 379, 154–161.

Övriga dokument

Ariilahti E, Lehtikuusi T, Saario T, Varis P, 2010. Sulphide induced stress corrosion cracking of copper – Intermediate Report 3. Research Report VTT-R-10541-10, VTT, Finland.

Ariilahti E, Carpén L, Lehtikuusi T, Olin M, Saario T, Varis P, 2011a. Sulphide induced stress corrosion cracking of copper – Final report. Research Report VTT-R-00467-11, VTT, Finland.

Ariilahti E, Lehtikuusi T, Olin M, Saario T, Varis P, 2011b. Evidence for internal diffusion of sulphide from groundwater into grain boundaries ahead of crack tip in Cu OFP copper. *Corrosion Engineering, Science and Technology* 46, 134–137.

Ariilahti E, Mattila M, Lehtikuusi T, Saario T, Varis P, 2012. Sulphide-induced embrittlement of Cu OFP – Intermediate report 2. Research Report VTT-R-00291-12, VTT, Finland.

Benjamin L A, Hardie D, Parkins R N, 1988. Stress corrosion resistance of pure coppers in ground waters and sodium nitrite solutions. *British Corrosion Journal*, 23, 89–95.

Bhaskaran G, Carcea A, Ulaganathan J, Wang S, Huang Y, Newman R C, 2013. Fundamental aspects of stress corrosion cracking of copper relevant to the Swedish deep geologic repository concept. SKB TR-12-06, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Gelman S A, Tardif T, Zrimec T, de Vries C S, van der Berg P B, de Jong-van der Berg L T W, Aaltonen P, Jagodzinski Y, Tarasenko A, Smouk S, Hänninen H, 1998. Low-frequency internal friction of pure copper after anodic polarisation in sodium nitrite solution. *Corrosion Science* 40, 903–908.

Gennero De Chialvo M R, Arvia A J, 1985. The electrochemical behaviour of copper in alkaline solutions containing sodium sulphide. *Journal of Applied Electrochemistry* 15, 685–696.

Kinnunen P, Varis P, 2011. Stress corrosion cracking investigation of copper in groundwater with ammonium under potential polarisation. Posiva Working Report 2011-05, Posiva Oy, Finland.

Lydmark S, Hallbeck L, 2011. Results report Sampling and analyses of gases and microorganisms in the water from MINICAN in 2007, 2008 and 2010. SKB P-11-32, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Pakarinen J, 2011. (S)TEM analysis of OFP copper CT-tested in S containing groundwater. Research Report VTT-R-04957-11, VTT, Finland.

Russel K C, Brown L M, 1972. A dispersion strengthening model based on differing elastic moduli applied to the iron–copper system. *Acta Metallurgica* 20, 969–974.

Sandberg N, Korzhavyi P, 2009. Theoretical study of irradiation induced hardening and embrittlement in spent nuclear fuel holders, relevant for the Swedish long-term storage. SKB R-09-15, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Sipilä K, Ariilahti E, Lehtikuusi T, Saario T, Varis P, 2013. The effect of sulphide exposure on the mechanical behaviour of OFP copper. In Auerkari P, Veivo J (eds).

Baltica IX. International Conference on Life Management and Maintenance for Power Plants. VTT Technology 106, VTT, Finland, 395–410.

SKB, 2013. Fud-program 2013. Program för forskning, utveckling och demonstration av metoder för hantering och slutförvaring av kärnavfall. Svensk Kärnbränslehantering AB.

Smart N, Rance A, Reddy B, Fennell P, Winsley R, 2012a. Analysis of SKB MiniCan. Experiment 3. SKB TR-12-09, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Smart N, Reddy B, Rance A, 2012b. Miniature Canister (MiniCan) Corrosion experiment progress report 4 for 2008–2011. SKB P-12-13, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Smart N, Rose S, Nixon D, Rance A, 2013. Metallographic analysis of SKB Minican Experiment 3. SKB R-13-35, Svensk Kärnbränslehantering AB.

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

Taxén C, Sparr M, 2014. Corrosion properties of copper materials. SKB R-14-15, Svensk Kärnbränslehantering AB (under utgivning).

Yagodzinskyy Y, Malitckii E, Saukkonen T, Hänninen H, 2012. Hydrogen-enhanced creep and cracking of oxygen-free phosphorus-doped copper. Scripta Materialia 67, 931–934.

Oppublicerade dokument

SKBdoc 1339613 ver 1.0. Svar till SSM angående förtydligande om information i ansökan om slutförvaring av använt kärnbränsle och kärnavfall – bränslets initialtillstånd. Svensk Kärnbränslehantering AB.

SKBdoc 1371851 ver 2.0. Svar till SSM på begäran om komplettering rörande tillverkningsaspekter för ingående delar i kapseln. Svensk Kärnbränslehantering AB.

SKBdoc 1395038 ver 1.0. Svar till SSM på begäran om komplettering rörande konstruktionsförutsättningar. Svensk Kärnbränslehantering AB.

SKBdoc 1396568 ver 1.0. Lägesrapport om kopparkorrosion i syrgasfritt vatten. Svensk Kärnbränslehantering AB.

SKBdoc 1399615 ver 1.0. Svar till SSM på begäran om förtydligande rörande krypdeformation för kapseln. Svensk Kärnbränslehantering AB.

SKBdoc 1399768 ver 1.0. Analysis of creep in the KBS-3 copper canister due to internal and external loads. Svensk Kärnbränslehantering AB.

SKBdoc 1418966 ver 1.0 Lägesrapport om kopparkorrosion i syrgasfritt vatten december 2013. Svensk Kärnbränslehantering AB.

Revisionsförteckning

| Version | Datum | Revideringen omfattar | Utförd av | Kvalitetssäkrad | Godkänd |
|----------------|--------------|--|---|---|----------------|
| 3.0 | Se sidhuvud | Svar på fråga 8. | Christina Lilja, Johannes Johansson | Se sidhuvud | Se sidhuvud |
| 2.0 | 2014-02-05 | Svar på fråga 2, 4, 6-7 och 9-10 samt bilaga 2-6. | Christina Lilja, Johannes Johansson | Allan Hedin, Helene Åhsberg | Martin Sjölund |
| 1.0 | 2013-06-26 | Svar på fråga 1 och 3 samt bilaga 1. | Christina Lilja | Saida Engström, Olle Olsson, Allan Hedin | Anders Ström |