



DokumentID  
1462125

Sida  
1(6)  
Datum  
2014-11-27

Handläggare  
Christina Lilja,  
Johannes Johansson,  
Allan Hedin

Ärende

Er referens  
SSM2011-2426-208

Ert datum  
2014-10-29

Strålsäkerhetsmyndigheten  
Att: Ansi Gerhardsson  
171 16 Stockholm

Kvalitetssäkrad av  
Helene Åhsberg

Kvalitetssäkrad datum  
2014-11-28

Godkänd av  
Martin Sjölund

Godkänd datum  
2014-11-28

Kommentar  
Granskning, se SKBdoc 1387259

## Svar till SSM på begäran om komplettering med samlad redovisning av kopparkorrosion i syrgasfritt vatten

Strålsäkerhetsmyndigheten, SSM, har i skrivelse till Svensk Kärnbränslehantering AB, SKB, begärt en komplettering med en samlad redovisning av kopparkorrosion i syrgasfritt vatten i fem punkter återgivna nedan. För frågorna 3 till 5 lämnas SKB:s svar efter respektive fråga nedan. För fråga 1 ges SKB:s svar senast den 30 januari 2015. Fråga 2 besvaras delvis nedan, och ett uppdaterat svar lämnas senast den 30 januari 2015.

### **1. Samlad redovisning av all information avseende kopparkorrosion i syrgasfritt rent vatten**

*För att möjliggöra en heltäckande granskning önskar SSM att SKB gör en samlad redovisning inklusive slutsatser av all information avseende kopparkorrosion i syrgasfritt rent vatten med en utförlig redovisning av kunskapsläget och vilken betydelse korrosionsmekanismen kan ha för slutförvarets långsiktiga säkerhet.*

*I redovisningen bör ingå vilka osäkerheter som finns i såväl den mekanistiska förståelsen som i ingående data och hur dessa osäkerheter tas om hand i säkerhetsanalysen för slutförvaret.*

### **SKB:s svar**

SKB:s svar med en samlad redovisning lämnas senast den 30 januari 2015.

### **2. Materialfrågor**

*I den senaste lägesrapporten (SKBdoc 1448824, version 1.0) drar SKB slutsatsen att följande faktorer kan ha betydelse för utveckling av vätgas från ett kopparprov i rent, syrgasfritt vatten:*

- *Kopparytans beskaffenhet; såväl renhet som struktur*
- *Väte i kopparmaterialet*
- *Andra föroreningar i kopparmaterialet.*

### **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

*Slutligen drar SKB slutsatsen att vätehalterna som har uppmätts i tidigare exponeringar av kapselkoppor härrör nästan enbart från utsläpp från metallen själv och inte som följd av någon korrosionsprocess. För att styrka denna slutsats önskar SSM att SKB ska redogöra vilka halter av väte och andra föroreningar som uppmätts i de olika provmaterialen vid olika steg i Micans försök, inklusive vid mottagandet, efter att olika behandlingsmetoder har tillämpats, innan själva exponeringen samt efter exponeringen.*

### **SKB:s svar**

Vad gäller de vätemätningar SSM efterfrågar noterar SKB först att alla kopparkvaliteter som undersökts innehåller typiskt 1 vikts-ppm H. I Micans experiment svarar 1 vikts-ppm mot  $10^{-6} \times 2 \times (10 \times 1 \times 0,2) \text{ cm}^3 \times 8,9 \text{ g/cm}^3 \approx 35,6 \mu\text{g H} \approx 18 \mu\text{mol H}_2$ . Stora delar av detta väte kan förväntas finnas i kopporn under hela experimentet och det blir alltså bara mindre andelar av den totala mängden som kan förväntas omsättas i försöket. Många av proverna i Micans tidigare mätserier ger omkring 1 mbar H<sub>2</sub>/månad efter ett år, se t ex Figur 1 i SKB:s lägesrapport från december 2013 (SKBdoc 1418966). Trycket 1 mbar H<sub>2</sub> i Micans gasfas svarar mot cirka 0,2  $\mu\text{mol}$  och produktionstakten svarar således mot cirka 2  $\mu\text{mol H}_2$ /år. Denna takt avtar med tiden, och den totala mängden frigjord H<sub>2</sub> i de experiment som gått längst kan uppskattas till 4  $\mu\text{mol H}_2$ .

Bestämningen av totalmängd väte i koppor görs med förstörande smältanalys, och här är mätosäkerheten större än t ex den mängd väte som kan uppskattas ha frigjorts i Micans experiment. Vid de urgasningar av kapselkoppor som gjordes i Uppsala innan exponeringen hos Micans kan den frigjorda vätemängden bara bestämmas relativt mellan olika prover, inte i absoluta tal. Av bland annat dessa två skäl ser SKB det därför som tveksamt om vår slutsats, att det väte som observerats i Micans tidigare experiment kommer från kopparmaterialet, skulle kunna underbyggas ytterligare med de data från vätemätningar som SSM efterlyser. En samlad redovisning av de mätningar som gjorts kommer ändå att lämnas senast den 30 januari 2015.

Vad gäller andra föroreningar än väte i kopporprover finns data från leverantören för 99,9999 % Cu-OF i Bilaga A i Boman et al. (2013). Data för 99,9 % Cu-OF, som innehåller typiskt 1000 gånger högre föroreningshalter, finns i bilaga 1 till detta brev. Av resultaten från Micans försök under våren 2014, som redovisades i SKB:s lägesrapport i september 2014 (SKBdoc 1448824), framgår att ingen av dessa kopparkvaliteter ger vätagasutveckling, se figur 1 i den lägesrapporten. Härav har SKB dragit slutsatsen att andra föroreningar än väte inne i kopparmaterialet inte orsakar vätagasutveckling. (Typiska föroreningshalter i koppargöt för tillverkning av kapsellock, dvs den typ av koppor som användes till proverna i Bengtsson et al. (2013), och till proverna med 99,95 % kapselkoppor i lägesrapporten i september finns i Tabell 5-7 i SKB (2010).)

### **3. Underlagsrapport från Microbial Analytics AB**

*SKB:s forskningsrapport (TR-13-13) som förberetts av Micans anges som referens i den senaste lägesrapporten men den redovisar inte alla Micans data som återges av SKB i lägesrapporten.*

*För att möjliggöra en heltäckande granskning önskar SSM att SKB ska tillhandahålla en underlagsrapport från Micans som innefattar en fullständig redovisning av de resultat,*

*bakgrundsdata och experimentella förutsättningar som sammanfattas i den senaste lägesrapporten. Dessutom önskar SSM att SKB presenterar resultat från vattenanalyser (framförallt förekomst av koppar) före och efter exponering av kopparproverna i Micans korrosionsförsök.*

#### **SKB:s svar**

Arbete pågår med en rapport som redovisar alla försök som utförts hos Micans efter de som redovisas i Bengtsson et al. (2013). Rapporten beräknas bli klar i februari 2015, och kommer att tryckas som en SKB-rapport.

Analys av vattenprover (framförallt kopparhalter) har utförts vid en del av experimenten. Också detta kommer att redovisas i den kommande rapporten. I experimenten vid Micans finns dock en osäkerhet i om hur dessa resultat ska tolkas eftersom t ex initiala kopparoxidskikt kan bidra till koppar i lösningen.

#### **4. Resultat från Studsvik Nuclear AB**

*SSM önskar en förklaring till varför utfallet från kompletterande försök som nyligen genomförts av Studsvik Nuclear (SKBdoc 1448658) skiljer sig från Studsviks tidigare forskningsresultat (SSM forskningsrapport 2011-34).*

#### **SKB:s svar**

Som framgår av SKB:s lägesrapport i september 2014 har SKB ingen förklaring till detta.

Syftet med mätningen som SKB beställde var att utröna huruvida den låga bakgrundshalten av vätgas som observerades i den studie som SSM beställde kunde bero på att kvarvarande syrgas reagerar med vätgas från utrustningen och på så sätt under en tid döljer bakgrunden. För att säkerställa att Studsviks utrustning fungerade som avsett planerades först en upprepning av bakgrundsmätningen från det tidigare försöket. Då denna upprepning gav en betydligt högre vätgasutveckling än i det tidigare försöket efterfrågade SKB en förklaring till varför det tidigare resultatet inte kunde upprepas. Någon sådan kunde dock utföraren inte ge, och omfattningen av uppdraget SKB gav till Studsvik medgav inte någon vidare analys av orsaken. En tänkbar orsak kan vara att utrustning varit delvis nedmonterad under de cirka två år som förflöt mellan experimenten och att delar av utrustningen då förorenats. Detta förklarar dock inte varför bakgrunden ökade så markant då temperaturen höjdes i det försök SKB beställde.

SKB:s syfte var inte att specifikt driva Studsviks försök vidare, utan att generellt försöka förstå orsaken till att vätgasutveckling tycks kunna observeras i system som evakueras på så sätt som görs i Studsviks och KTH-forskarnas försök.

SKB kan inte se att en förklaring kan lämnas utan att ett omfattande uppdrag ges åt Studsvik. SKB:s erfarenhet av experiment i vakuumsystem både vid Uppsala och vid Studsvik är att sådana försök är svårkontrollerade och att data är svårtolkade. SKB har redan ett omfattande program med experiment i vakuumentrustning vid Uppsala universitet och ett större uppdrag till Studsvik kring ett liknande försök är därför inte planerat.

### **5. Andra teoretiska och experimentella studier**

*I den senaste lägesrapporten (SKBdoc 1448824, version 1.0) och i SKB:s lägesrapport från juni 2013 (DocID 1396568), har SKB nämnt andra teoretiska och experimentella studier (se nedan) som planeras eller pågår, men de diskuteras inte i detalj. Detta gäller:*

- *teoretiska och experimentella studier för att identifiera hittills okända Cu-O-H-föreningar,*
- *beräkningar av ytreaktioner hos koppar,*
- *elektrokemiska studier av koppar i syrgasfritt vatten,*

*SKB uppger att undersökningar pågår men ingen redovisning görs angående när resultaten uppskattas vara tillgängliga. SSM önskar en tidplan som visar när undersökningarna beräknas vara klara samt motsvarande planer för eventuell publicering.*

### **SKB:s svar**

Material från de andra teoretiska och experimentella studierna finns publicerat, även om SKB inte tagit upp det i lägesrapporten i september. För material från 2011-2013 har resultaten i de flesta fall även beskrivits i Fud-program 2013 (SKB 2013). Nedan beskrivs kort det material som publicerats efter ansökan 2011, samt den planerade fortsättningen.

### ***Teoretiska och experimentella studier för att identifiera hittills okända Cu-O-H-föreningar***

Arbetet med teoretiska och experimentella studier för att identifiera hittills okända Cu-O-H-föreningar, har pågått under flera år, men efter den rapportering som aviseras nedan planeras inga ytterligare större insatser inom detta område.

Följande fem artiklar har publicerats:

**Korzhavyi P A, Soroka I L, Boman M, Johansson B, 2011.** Thermodynamics of stable and metastable Cu-O-H compounds. *Solid State Phenomena* 172–174, 973–978.

**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* 42, 9585–9594.

**Soroka I L, Tarakina N V, Korzhavyi P A, Stepanenko V, Jonsson M, 2013.** Effect of synthesis temperature on the morphology and stability of copper(I) hydride nanoparticles, *CrystEngComm* 15, 8450-8460.

**Li Y, Lousada C M, Korzhavyi P A, 2014.** Electronic structures and optical properties of cuprous oxide and hydroxide. In Craciun V, Guilloux-Viry M, Jain M, Jia Q X, Kozuka H, Kumar D, Mathur S, Obradors X, Singh K (eds). 2014 MRS Spring Meeting – Symposium K/RR – Synthesis, characterization and applications of functional materials – Thin films

and nanostructures. Warrendale, PA: Materials Research Society. (Materials Research Society Symposium Proceedings 1675). doi:10.1557/opl.2014.862

Ytterligare en artikel, har skickats till Physical Review Letters (2014-11-18), med följande preliminära författare och titel:

Li Y, Lousada C M, Soroka I L, Korzhavyi P A, Bonding Topology and Antiferroelectric Order in Cuprite, Cu<sub>2</sub>O.

### ***Ytreaktioner hos koppar***

När det gäller beräkningar av ytreaktioner hos koppar har arbetet på KTH fortsatt av en doktorand (Joakim Halldin Stenlid), samt under 2014 i ett postdoc-projekt, båda på KTH. Doktorandprojektet kommer att fortsätta, medan eventuella insatser i post-docprojektet inte specificerats.

Följande tre artiklar har publicerats:

**Johansson A J, Brinck T, 2012.** Mechanisms and energetics of surface reactions at the copper–water interface. A critical literature review with implications for the debate on corrosion of copper in anoxic water. SKB TR-12-07, Svensk Kärnbränslehantering AB.

**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

**Halldin Stenlid J, Johansson A J, Brinck T, 2014.** Searching for the thermodynamic limit – a DFT study of the step-wise water oxidation of the bipyramidal Cu<sub>7</sub> cluster. Physical Chemistry Chemical Physics 16, 2452–2464.

Ytterligare en artikel planeras skickas till Journal of American Chemical Society (senast före årsskiftet), med följande preliminära titel och författare:

Lousada C M, Johansson A J, Korzhavyi P A. Thermodynamics of water splitting and hydrogen gas formation on the Cu(110) surface.

### ***Elektrokemiska studier av koppar i syrgasfritt vatten***

De elektrokemiska studierna har fortsatt, och arbete med fortsatt utveckling av modeller och ytterligare experiment planeras för åtminstone våren 2015. En mer fullständig tolkning behövs innan en rapport eller vetenskaplig publikation kan skrivas. SKB kommer att se över om det finns delar av resultaten som kan tas med i den samlade redovisningen som senare kommer att ges under punkt 1 ovan.

En artikel har publicerats:

**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.

Med vänlig hälsning

**Svensk Kärnbränslehantering AB**  
Avdelning Kärnbränsle

Helene Åhsberg  
Projektledare Tillståndsprovning

## **Bilaga**

Certificate of Analysis Copper 99.9 % lot-H13U014, Alfa Aesar. SKBdoc 1462347 ver 1.0, Svensk Kärnbränslehantering AB.

## **Referenser**

**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 H<sub>2</sub> gas emission in sealed compartments containing canister copper immersed in O<sub>2</sub>-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.

**SKB, 2010.** Design, production and initial state of the canister. SKB TR-10-14, Svensk Kärnbränslehantering AB.

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

## ***Opublicerade dokument***

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

**SKBdoc 1448824 ver 1.0.** Lägesrapport om kopparkorrosion i syrgasfritt vatten, september 2014. Svensk Kärnbränslehantering AB.