



Möte med SSM om kopparkorrosion

2012-06-19

Fråga 1

Inverkan av en representativ grundvattenkemi på den termodynamiska drivkraften för kopparkorrosion i syrgasfritt vatten (som enligt "what-if" fall i SKB TR-10-66 endast representeras av ett jämviktstryck för processen i rent vatten).

a) Korrosion av koppar i syrgasfritt vatten, SKB slutsats att "det vetenskapliga stödet för existensen av den påstådda korrosionsprocessen är svagt". SSM önskar ta del av SKB:s underlag som styrker detta uttalande.

- Det huvudsakliga skälet för denna bedömning är att det inte är förenligt med känd termodynamik att kopparkorrosion skulle kunna pågå fortvarigt i rent, syrgasfritt vatten. Underlaget för bedömningen finns redovisat i SKB:s kompletterande information om kopparkorrosion (SKBdoc 1339716).

Varken

- etablerade termodynamiska data och beräkningar av det slag som redovisas i t ex Macdonald och Sharifi-Asl (2011) eller
- kvantmekaniska beräkningar (Korzhevyy m fl, 2012) i syfte att utreda huruvida en fast, kristallin förening av koppar, syre och väte skulle kunna vara stabil trots att en sådan inte är känd i den vetenskapliga litteraturen

ger resultat som stöder att en fortfarig kopparkorrosionsprocess i rent syrgasfritt vatten kan förekomma.

- Inte heller har någon produkt som visats vara resultatet av en korrosionsprocess i rent syrgasfritt vatten påvisats i de experiment som publicerats inom området.

Fråga 1 (forts)

b) SSM önskar att SKB förtydligar svaret på SSM:s fråga 1 ”*En utredning av termodynamiska drivkrafter kräver att ingående faser är kända och att deras termodynamiska egenskaper har bestämts. Eftersom detta inte är fallet för den påstådda korrosionsprocessen ens för ett system med rent, syrgasfritt vatten är det inte möjligt att i vetenskaplig mening utreda drivkrafterna för ett mer komplext system med representativ grundvattenkemi*”.

Avser SKB göra ytterligare studier för att belysa SSM frågeställning inom detta område som kommer att komplettera tillståndsansökan?

- SKB driver en rad studier där huvudsyftet är att förstå det ”rena” systemet (nästa bild). En sådan förståelse blir rimligen avgörande för att sedan förstå hur ett mer komplext system fungerar.
- I planerna ingår att addera ytterligare komponenter, t ex klorid, i vattnet för att belysa betydelsen av detta.

Fråga 1 (forts)

- Ur vårt tidigare svar, angående pågående försök:
 - ”Ett gasförsök vid Uppsala universitet, liknande de experiment som citeras ovan,
 - provrörsförsök med kopparbleck i rent vatten; förstudier för att finna lämplig försöksutformning rapporteras inom kort, därefter planeras försök med koppar i rent vatten, som sedan kan följas av fortsatta försök för att studera effekter av tillsatser av joner som klorid, karbonat och sulfat samt inverkan av mikrober på eventuell vätgasbildning,
 - försök i palladiumförslutna E-kolvar med kopparbleck i rent vatten utfört i inert atmosfär,
 - elektrokemiska studier av koppar i syrefritt vatten som underlag för en kinetisk modell för reaktioner på kopparytan i vatten,
 - kvantkemiska beräkningar (DFT, density functional theory) av vattenmolekylers interaktion med en teoretisk kopparyta,
 - fortsatta beräkningar av elektronstruktur och stabilitet hos koppar-väte-syre-föreningar, samt
 - syntetisering av CuOH och utveckling av metoder för att karakterisera koppar(I)föreningar med syre och väte.”
- Enligt tidigare avser SKB att senast 2013-06-30 ge en uppdaterad redovisning av kunskapsläget kring kopparkorrosion i rent vatten samt av dess hantering i analysen av långsiktig säkerhet. Detta kommer att utgöra en komplettering av ansökan.
- Om en avgörande utveckling inträffar innan dess kommer vi att rapportera detta utan dröjsmål.
- Om SSM är betjänt av andra redovisningstillfällen tar vi förstås till oss detta.

Fråga 2

Inverkan av mikrobiell aktivitet med avseende på omfattningen av kopparkorrosion i syrgasfritt vatten på deponerade kapslar med använt kärnbränsle både för förhållandet av en intakt buffert (omättade och mättade betingelser) och en delvis eroderad bentonitbuffert.

a) Inverkan av mikrobiell aktivitet, SSM önskar få ytterligare förklaringar till varför det inte går att kvantifiera eller går att ta fram experimentellt underlag för att bedöma omfattning av inverkan av "biofilm" på korrosion av koppar för olika mätnadsgrader för bufferten. SSM önskar även SKB klargör om ytterligare studier planeras utföras inom detta område som kommer att komplettera tillståndsansökan.

- SKB:s svar "...idag inte möjligt att på ett rimligt sätt kvantifiera omfattningen av den mikrobiella aktiviteten"
 - data saknas för många faktorer för närvarande
 - därmed inte sagt att det inte går att ta fram; det är ju också SKB:s avsikt att ta fram sådana data
 - experimenten med koppar i provrör siktar på att även inkludera mikrober (proven med rent vatten beräknas klara efter sommaren, därefter experiment med mer komplexa förhållanden)

Fråga 2 (forts)

- b) SSM önskar ta del av SKB:s underlag som styrker att mikrobiell aktivitet påverkar kopparkorrosion jämnt längs hela kapselns yta och inte genom lokala korrosionsangrepp.
- SKB har inte påstått att det finns ett explicit sådant underlag.
 - Den mikrobiella aktiviteten innebär ju i detta fall borttransport av vätgas och ingår inte direkt i den påstådda korrosionsprocessen.
 - Det finns inget i resultaten från KTH-försöken som antyder att inte hela ytan skulle vara inblandad.
 - För fallet med vätgaskonsumerande mikrober på utsidan av en intakt buffert är det svårt att göra något annat antagande än att hela kopparytan angrips. Belysande beräkningar om betydelsen av ett punktangrepp är också möjliga, men svåra att värdera i brist på förståelsen för mekanismen.
 - För fallet med eroderad buffert kan man tänka sig att biofilmen finns bara på begränsade områden av ytan, men det blir ju i så fall också där som korrosionen kan förväntas vara mest intensiv.
 - Sammanfattningsvis är det primära problemet att förstå den mekanism som ligger bakom vätgasutvecklingen, för att sedan kunna analysera de eventuella konsekvenserna mer i detalj.

Fråga 3

Inverkan av en samtidigt pågående korrosion orsakad av syrgasfritt vatten och sulfidkorrosion.

I SKB:s svar indikerar SKB att de två korrosionsprocesserna inte kan pågå samtidigt. SSM önskar att SKB presenterar underlag som visar att väteupptag i kopparmaterialet inte påverkas av en samtidig korrosion eller av en bildad korrosionsprodukt av kopparsulfid.

- Vid studierna av korrosion i sulfidmiljö (som även har klorid närvarande)
 - har inte väteupptag undersökts explicit
 - finns preliminära resultat som indikerar att katodreaktionen (där vätgasen bildas) sker i gränsskiktet mellan film och lösning.
- Eftersom någon samtidig korrosion (bildning av både kopparsulfid och ”vatteninnehållande” korrosionsprodukt) inte har iakttagits så går det inte att säga hur det skulle påverka ett ev. väteupptag.

Fråga 4

”What-if” beräkningsfallet i [SKB TR-10-66] för en omättad buffert behöver kompletteras med beräkning av masstransport av väte genom en omättad buffert efter att gasvolymen uppnått jämviktstrycket för vätgas.

- a) What if beräkningsfallet i [TR-10-66], SKB redovisar i sitt svar hur mycket kopparkapslarna kommer att korrodera tills att jämviktstryck uppnås i deponeringstunnlarnas porvolym. SSM önskar även att SKB redovisar hur mycket korrosion som sker då även vattnet i bufferten inledningsvis mäts med vätgas från denna korrosionsreaktion.
- I frågan ställs deponeringstunnlarnas öppna porvolym mot buffertens vattenvolym. Avses egentligen vattnet i deponeringstunnlarna? För vattnet i bufferten gäller:
 - Bufferten i ett deponeringshål har en volym av cirka $\pi \cdot (0.875^2 \cdot 8 - 0.525^2 \cdot 5) \text{ m}^3 \approx 15 \text{ m}^3$. Porvolymen utgör cirka 40% av den totala volymen, dvs cirka 6 m^3 .
 - Detta ger, med en jämviktsskoncentration för löst vätgas av $10^{-6} \text{ M} = 10^{-3} \text{ mol/m}^3$ (motsvarande jämviktstrycket 1 mbar), cirka $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2$.
 - Enligt omräkningen i TR-10-66 (ekv 5-17 och 5-18) svarar detta mot ett korrosionsdjup av cirka 5 nanometer, dvs ett försumbart korrosionsdjup.
 - I en 300 m lång tunnel med tvärsnittsarea 25 m^2 och 40% porvolym kan $300 \cdot 25 \cdot 0,4 \text{ m}^3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3 = 3 \text{ mol H}_2$ lösas, vilket svarar mot ett korrosionsdjup av cirka 2,5 mikrometer om mycket pessimistiskt all vätgas tänks härröra från korrosion av en enda kapsel. Detta är ett försumbart korrosionsdjup.

Fråga 4 (forts)

- b) SSM önskar även ta del av SKB:s underlag som styrker att korrosion sker jämt och inte lokalt längs hela kapselns yta innan bufferten blir mättad.
- Det finns inget sådant underlag.
 - Det finns inget i resultaten från KTH-försöken som antyder att inte hela ytan skulle vara inblandad.
 - Båda beräkningsfallen förutsätter jämn korrosion över kopparytan.
 - Ett ytterligare pessimistiskt antagande vore att all vätgas härrör från korrosion av locket i det sista exemplet på föregående sida. Då ökar korrosionsdjupet med en faktor knappt 20, till cirka 50 mikrometer.
 - Slutsats: Det finns enligt exemplen ovan goda marginaler för korrosionsangrepp begränsade till en mindre del av kapselns yta.

Fråga 5

Inverkan av vätgasbildande korrosion orsakad av korrosion i syrgasfritt vatten eller genom sulfidinnehåll i grundvattenmiljön på koppars innehåll av väte behöver kompletteras med avseende på bildning av vätgasbubblor i kopparmaterialet som kan verka försprödande.

SSM önskar ta del av SKB:s underlag som visar att försprödning av OFP koppar under inverkan av vätgasbildande korrosion med eller utan mikrobiell aktivitet inte påverkar kopparmaterialets krypegenskaper eller väteförsprödar materialet.

- Molekylärt väte (vätgas, H_2) binder inte till kopparytor, istället dissocierar H_2 -molekylen och väte adsorberas atomärt. Atomärt väte (inte molekylärt) binder till en kopparyta. Diffusion av väte i koppar sker atomärt.
- För att få in väte i koppar med hjälp av vätgas krävs hög temperatur.
- Två typer av porer i koppar pga väte har konstaterats:
 - inneslutna oxider i kopparn reagerar med väte och ger vattenångfyllda porer, som försprödar materialet (traditionell "vätesjuka")
 - elektrokemiskt laddad koppar ger vätgasfyllda porer i ett ytskikt (ca 50 μm). Vätehalter uppmätta i folier med t.ex. 100 μm tjocklek är därför inte representativa för 5 cm koppar.
- SKB fortsätter studierna med väteladdning av koppar elektrokemiskt, med samtidig krypprovning.

Fråga 5 (forts)

- Krav på vätehalter i kopparmaterialet, och processer för väteupptag kommer att tydliggöras bättre i uppdateringen av konstruktionsförutsättningarna (arbete som pågår nu, inför PSAR)

– Effekter av vätgas bedöms med matris för nödvändiga förutsättningar

- | | Vätgas | Oxid | Hög temp. |
|--------------|--------|----------------|-----------|
| Tillverkning | - | - | x |
| Svetsning | - | x | x |
| I förvaret | x | x (från svets) | - |

- Processen har använts vid undersökning av inneslutna oxider i svetsat material (process line inclusions) med hjälp av vätgas vid 850°C
- Väteinträngning från elektrokemiskt bildat väte har visats (experimentellt och teoretiskt) inte tränga in längre än ca 50 µm.
 - Ab initio-beräkningar pågår för att studera vätes löslighet och diffusivitet i koppar, inkl kärnbildningsprocesser i vakanser i kopparn

Sammanfattning av SKB:s syn på kunskapsläget

- Det är klarlagt att vätgas kan utvecklas i experiment med metallisk koppar i rent, syrgasfritt vatten.
- Antagandet att vätgasutvecklingen är resultatet av en fortfarig korrosionsprocess saknar stöd i grundläggande termodynamiska data.
- Viktiga omständigheter återstår att utreda i de typer av experiment som hittills är genomförda
 - Kopparmetallen ytskikt vid starten av och efter experimenten är ofullständigt kända
 - Vattensammansättningarna efter experimenten är ofullständigt bestämda
- En enkel "what if"-beräkning i SR-Site visade att processen inte har betydelse för långsiktig säkerhet under antagandena att jämviktstrycket är omkring 1 mbar.
- Om "what if"-fallet ska utökas till att täcka in också andra fall, t ex vätgaskonsumtion av mikrober med alla kombinationer av buffertens utveckling, krävs för några delfall mer data.
- SKB bedriver flera forskningsprojekt för att i första hand förstå mekanismen bakom vätgasutvecklingen, men också för att kunna utvidga korrosionsberäkningen i säkerhetsanalysen, om detta visar sig vara relevant.
- SKB avser att lämna en uppdaterad redovisning av kunskapsläget senast 2013-06-30.