



DokumentID
1363236

Handläggare
Christina Lilja
Er referens
ssm2011-2426

Ärende

Sida
1(6)
Datum
2012-10-25
Ert datum
2012-07-03

Svar om tidplan med anledning av avstämningsmöte 3/2012 om kopparkorrosion (2012-06-19)

Vid avstämningsmöte mellan SKB och SSM 2012-06-19 om kopparkorrosion överenskoms att SKB skulle sammanställa en tidplan där SKB konkretiserar vilka experiment/processer man arbetar med och när man beräknar att man kan redogöra för resultat från dessa. I tillägg utlovade SKB att förtydliga ett gränssättande beräkningsfall för inverkan av sulfatreducerande mikrober (från SKBdoc 1339716). SSM vill också ha en beskrivning av hur SKB bedömer inverkan av upptag av väte under vätgasproducerande korrosion i ett säkerhetsanalytiskt perspektiv.

En tidssatt och mer konkretiserad beskrivning av de studier som SKB driver inom frågeställningen om koppars interaktion med vatten finns beskriven under punkt 1 nedan. Hur SKB bedömer inverkan av upptag av väte under vätgasproducerande korrosion med avseende inte bara på koppars krypegenskaper utan också mot bakgrund av spänningskorrosion och väteförspridning, i ett säkerhetsanalytiskt perspektiv redovisas under punkt 2 nedan. Förtydligande om det gränssättande beräkningsfallet för inverkan av sulfatreducerande mikrober görs under punkt 3 nedan.

1 Tidplan för pågående studier av koppars interaktion med vatten

I tabellen nedan finns en plan för de experiment som pågår och de som till dags dato planerats för att förstå processerna kring koppars interaktion med vatten, och för att tolka de experimentresultat som publicerats.

Studie och utförare	Typ av resulterande data	Planerad tidpunkt för presentation
Gasförsök i ultrahögvakuum (Ångströmlaboratoriet, Uppsala Universitet)	Tryckmätningar, samt analys av gasfas, kopparytor, glas, vatten, palladiumbleck. Experimentuppställningen består av flera experimentkammare både med och utan tryckmätning.	Publiceras som SKB-rapport (på svenska) senast under kvartal 2, 2013. Avsikten är sedan att publicera resultaten i vetenskaplig tidskrift, troligen hösten 2013.

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

Studie och utförare	Typ av resulterande data	Planerad tidpunkt för presentation
När de pågående försöken i rent vatten enligt raden ovan avslutats, troligen under kvartal 1 2013, kan studier göras där andra ämnen tillsätts, troligen i första hand klorid, för att studera en miljö som mer liknar slutförvarsmiljön. (Ångströmlaboratoriet, Uppsala Universitet)	Tryckmätningar, och analyser på samma sätt som i raden ovan.	Om försöket genomförs kan resultat väntas tidigast i slutet av 2013.
Provrörsförsök med kopparbleck i rent vatten (Microbial Analytics)	Koncentration och sammansättning hos gasfasen, samt analyser av kopparhalten i vattnet.	Publiceras som SKB-rapport (på engelska) senast under kvartal 2, 2013.
Eventuell utökning av experimentet ovan med t ex klorid eller mikrober i vattnet. Kräver dock först dels utvärdering av experimentet ovan, dels värdering av kunskapsläget efter bl a gasförsöket vid Uppsala universitet för att bedöma relevansen av ett utökat försök. (Microbial Analytics)	Behöver fastställas i förstudie.	Om försöket genomförs kan resultat väntas tidigast i slutet av 2013.
Försök med palladium-förslutna E-kolvar med kopparbleck i rent vatten i inert atmosfär (VTT)	<p>Analys av gasfas, vattenlösningen, koppar- och palladiumbleck.</p> <p>Resultaten är svårtolkade, framförallt på grund av befarade störningar i experimentuppställningarna och mätningarna.</p>	Arbete med en rapport som sammanställer de mätresultat som erhållits pågår, och beräknas publiceras som en SKB-rapport under kvartal 1, 2013.
<p>Elektrokemiska studier som underlag för kinetisk modell av koppars interaktion med vatten. Vidareutveckling av befintlig modell för att täcka den längre tid (cirka 4 månader) som behövs för att systemet ska nå steady state, samt för att inkludera klorid.</p> <p>(University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia)</p>	Kinetisk beskrivning av koppars interaktion med dels rent, dels kloridhaltigt vatten.	Manus till vetenskaplig artikel om de långsiktiga försöken har skickats till Journal of Electrochemical Society. Utkast till manus om klorid finns, och beräknas skickas in senast i januari 2013.

Studie och utförare	Typ av resulterande data	Planerad tidpunkt för presentation
Litteraturstudie över reaktiviteten hos kopparytor i vatten Kvantkemiska beräkningar av vattenmolekyler interaktion med kopparytor finns publicerat sen tidigare i Journal of Chemical Physics (Johansson et al, 2011) (Tillämpad fysikalisk kemi, KTH)	Litteraturdata, mekanismbeskrivningar	Publiceras som SKB TR-12-07 under oktober 2012.
Beräkningar av elektronstruktur och stabilitet hos koppar-väte-syre föreningar (Materialteknologi, KTH)	Beräkningsresultat för Cu ₂ O, CuOH och CuH samt nu även hydratiserade varianter av föreningarna.	Publicerat i Proceedings of National Academy of Sciences (Korzhavyi et al, 2012). Beräkningarna för de hydratiserade föreningarna presenteras i manuset om framställning och karakterisering (se nästa rad), men kommer troligen också att publiceras separat senare.
Syntetisering av CuOH och utveckling av metoder för att karakterisera Cu(I)-föreningar med syre och väte (Tillämpad fysikalisk kemi, KTH)	Beskrivning av tre framställningsmetoder för koppar(I)hydroxid, samt karakterisering av produkten med olika spektroskopiska metoder (XPS, XRD, FTIR, optisk absorption), SEM och kalorimetri (DSC). Karakterisering av Cu(I)-föreningar med röntgenmetoderna XES, XAS och RIXS. Beskrivning av stabilitet hos CuH och kopparnanopartiklar.	Manus till vetenskaplig artikel om framställningsmetoder och karakterisering inskickat i september 2012 till Journal of Inorganic Chemistry. Artiklar om XES, XAS och RIKS publicerade i Journal of Analytical Atomic Spectrometry (Vegelius et al, 2012a) och i Journal of Physical Chemistry (Vegelius et al. 2012b). Manus om stabilitet hos CuH och kopparnanopartiklar planeras skickas för publicering i slutet av 2012.

2 SKB:s bedömning av upptag av väte under vätgasproducerande korrosion och dess inverkan i ett säkerhetsanalytiskt perspektiv

Väteförspredning av koppar finns omnämnt i underlaget till ansökan om slutförvaret i form av de 0,6 ppm väte som satts som gräns för koppargöten. Resonemanget om inträngning av väte handlade då om vätgas och varmförningsprocessen. Att kopparröret och senare kapseln inte kommer att utsättas för samtidig vätgas och hög temperatur beskrevs vid mötet med SSM 2012-06-19.

Även inverkan av vätgas från korrosionsprocesser kan studeras med en felträdsansats, där ett ”nej” i något led får effekten att processen inte har någon inverkan på slutförvaret. De seriekopplade led som kan identifieras är:

1. att en vätgasgenererande korrosionsprocess finns
2. att vätet kan ta sig in i kopparn och fördela sig så att materialegenskaperna ändras
3. att lasten på kapseln är sådan att de ändrade materialegenskaperna har någon betydelse.

I de studier SKB har genomfört behandlas i första hand punkt 2. Försök har gjorts att väteladda koppar, och resultaten finns nu publicerade (Martinsson och Sandström 2012). De experimentella resultaten visade att vätet bara tar sig in till ett djup på 50-100 μm , och där bildar porer, och en diffusionsmodell har tagits fram som beskriver processen. Utvidgade beräkningar med modellen har redovisats i SKB:s svar till SSM (SKBdoc 1337317). Detta arbete fortsätter nu med väteladdning och krypprovning samtidigt, samt teoretiska beräkningar (ab initio) för vätes löslighet, diffusion och samverkan med vakanser i kopparn, se nedanstående tabell.

Studie och utförare	Typ av resulterande data	Planerad tidpunkt för presentation
Väteladdning av folier, samt modellering av väteinträngning (Swerea Kimab)	Väteinnehåll samt modelleringsresultat.	Materialet finns tidigare tillgängliggjort som en Kimab-rapport och ett SKB-memo (SKBdoc 1337317), och kommer även att sammanställas i en SKB-rapport för att komplettera publikationen. Planerad tryckning kvartal 1, 2013.
Krypprovning under samtidig elektrokemisk laddning (Swerea Kimab)	Krypkurvor, metallografiska analyser	Försenat på grund av problem med installation i nytt laboratorium. Beräknas rapporteras sommaren 2013.
Ab initio-beräkningar för vätes löslighet och diffusivitet i koppar samt kärnbildningsprocesser för vakanser i koppar. (Materialteknologi, KTH)	Resultat av teoretiska beräkningar	Arbete med manus pågår, skickas troligen för publicering under kvartal 1, 2013.

När det gäller punkt 1 pågår arbete dels med den grundläggande frågan om koppar korroderar i rent vatten, dels studeras exakt var katodreaktionen (reduktion av vatten) sker vid korrosion på grund av sulfid.

Spänningskorrosion är en känd process på koppar i närvaro av nitrit-, ammonium- eller acetatjoner, vilket beskrivs i SR-Site och dess underlag (se särskilt TR-10-04 och TR-10-67). Spänningskorrosion är en komplicerad process (kräver samtidigt drag-spänningar, en aggressiv miljö och ett känsligt material), varför det är svårt att dra generella slutsatser om hur ett ändrat material (vätepåverkad koppar) inverkar på korrosionsprocessen. Det är heller inte meningsfullt att ta resultat från enskilda experiment, där mekanismerna inte är klarlagda, för att spekulera i vad kombinationer av processer kan betyda.

SKB summerar därför läget som att så länge man varken kan få in väte i kopparmaterialet genom elektrolytisk laddning (under extrema förhållanden långt ifrån dem i förvaret) eller har identifierat någon korrosionsprocess som kan introducera väte är det svårt att utvärdera någon inverkan på materialegenskaper. Eftersom förutsättningarna för en eventuell materialpåverkan av väteladdning inte kan ses vara för handen i en slutförvarsmiljö är SKB:s aktuella bedömning att detta inte har någon negativ inverkan på den långsiktiga säkerheten.

3 Förtydligande om gränssättande beräkningsfall i SKBdoc 1339716 för inverkan av sulfatreducerande mikrober

Två fall omnämns i SKBdoc 1339716, dels ett utfört med 10 realiseringar av den semi-korrelerade hydrogeologiska modellen, dels ett med fem realiseringar av den fullt korrelerade modellen. Beräkningarna är gjorda med samma transportmodell och med samma hydrorealiseringar som i fallen A respektive G i Figure 5-8 i TR-10-66, med skillnaden att en sulfidhalt av 8 mM använts (i stället för fördelningen från Forsmark av sulfidhalter) för att representera sulfatet i grundvattnet.

Enligt Table A4-1 i TR-10-58, Appendix 4 är 2 mM en representativ sulfathalt för grundvattnet på förvarsdjup i Forsmark. Varje mol sulfat som konsumeras av sulfatreducerande mikrober leder också till konsumtion av 4 mol H₂ enligt



Dessa 4 mol H₂ antas hypotetiskt komma från korrosion av 8 mol Cu (från reduktion av vatten) i beräkningen. Om motsvarande korrosion i stället orsakats av sulfid hade 8 mol Cu korroderats av 4 mol sulfid. Därför svarar hypotetisk korrosion underhållen av ett inflöde av sulfat mot en 4 gånger större korrosion orsakad av ett inflöde av sulfid. Koncentration 8 mM (4×2 mM) användes därför för att med hjälp av sulfidkorrosionsmodellen gränssätta inverkan av sulfatreducerande mikrober. (Den ytterligare mängd HS⁻ som bildas vid reaktionen är inte medräknad men ger bara ett litet bidrag i sammanhanget.) Detta ger resultat enligt SKBdoc 1339716, dvs medelantalet skadade kapslar efter 100 000 år blir 0,6 med den semikorrelerade modellen och 1,2 med den fullt korrelerade modellen.

Med vänlig hälsning

Svensk Kärnbränslehantering AB
Kärnbränsleprogrammet

Helene Åhsberg
Projektledare Tillståndsprövning

Referenser

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

Korzhavii P A, Soroka I L, Isaev E I, Lilja C, Johansson B, 2012. Exploring monovalent copper compounds with oxygen and hydrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109, 686–689.

Martinsson Å, Sandström R, 2012. Hydrogen depth profile in phosphorus-doped, oxygen-free copper after cathodic charging. *Journal of Materials Science* 47, 6768–6776.

Vegelius J R, Kvashnina K O, Klintenberg M, Soroka I L, Butorin S M, 2012a. Cu $K\beta_{2,5}$ X-ray emission spectroscopy as a tool for characterization of monovalent copper compounds. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27, 1882–1888.

Vegelius J R, Kvashnina K O, Hollmark H, Klintenberg M, Kvashnin Y O, Soroka I L, Werme L, Butorin S M, 2012b. X-ray spectroscopic study of Cu_2S , CuS , and copper films exposed to Na_2S solutions. *Journal of Physical Chemistry C*. doi:10.1021/jp302390c