

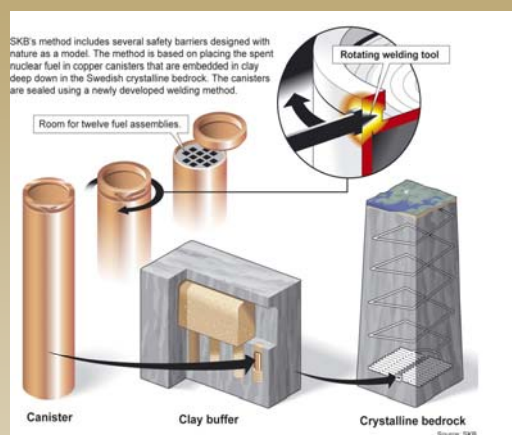


Kopparkorrosion i *in situ* experimentet *Minican*

Johannes Johansson
2013-03-25

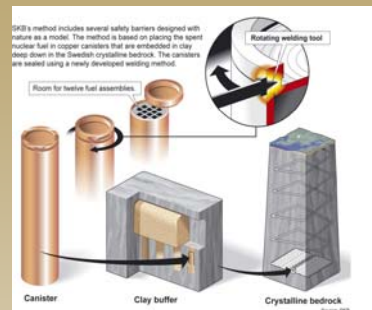
Kopparkapsel i KBS-3

- Referensdesign
 - Tätslutande
 - 5 cm kopparkapsel
 - Segjärnsinsats



Olika svetsmetoder

- Locket svetsas fast
 - Tidigare användes elektronstrålesvets » porbildning i svetsfogen » teoretisk risk för mikroskopiska kanaler genom svetsfogen
 - Idag används friktionsomrörningssvets » ingen/mindre porbildning » risken för kanaler anses vara obefintlig



Minican – då och idag

- *Elektronstrålesvets* » porer i fogen » mikroskopisk kanal
- Vad händer om det långsamt läcker in vatten genom mikroskopiska kanaler? Leder korrosion av järninsatsen till ett inre tryck på kopparkölet och hur allvarligt är detta? » *Minican*
- Sedan starten av *Minican* har SKB bytt teknik till friktionsomrörningssvets och risken för mikroskopiska kanaler anses vara obefintlig
- Idag använder SKB projektet *Minican* för att studera vissa aspekter av korrosion i slutförvaret, t ex inverkan av mikroorganismer



Miniatyrkapslar



- Kopparhölje 30 x 14,5 cm
- Defekt 1mm diameter
- Insats av segjärn

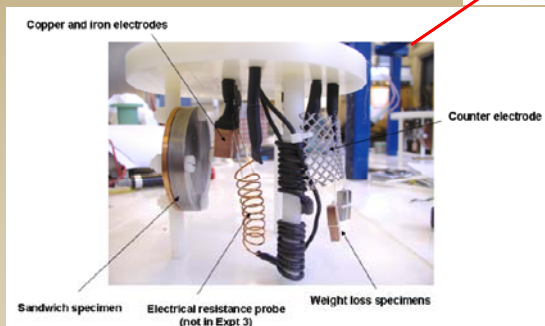
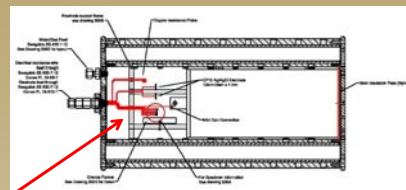


- Bentoniten hålls på plats av en stålbur



Minican, May 2009 5

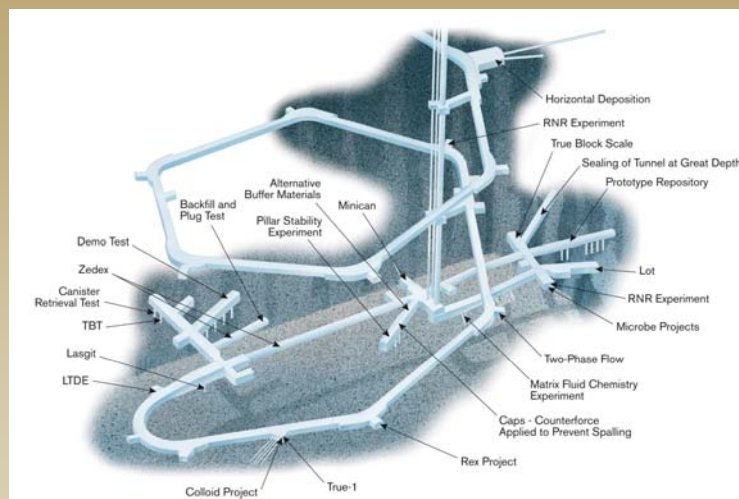
Insats med mätinstrument







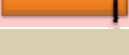
Installation på Äspölaboratoriet 2006



Äspölaboratoriet 450 meter under havsytan





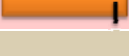


Fem experiment

Experiment	Environment	Defect(s)
1	Thin bentonite (1300 kg/m ³)	
2	Thin bentonite (1300 kg/m ³)	
3	Thin bentonite (1300 kg/m ³)	
4	KBS-3 bentonite (1600 kg/m ³)	
5	No bentonite	



Fem experiment, kapsel 3 återtagen

Experiment	Environment	Defect(s)
1	Thin bentonite (1300 kg/m ³)	
2	Thin bentonite (1300 kg/m ³)	
3	Thin bentonite (1300 kg/m ³)	
4	KBS-3 bentonite (1600 kg/m ³)	
5	No bentonite	

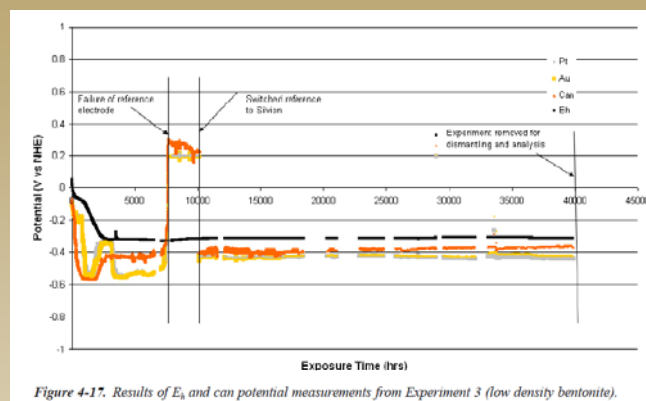


Mätningar 2006-2013

- Grundvattenkemi
 - Innanför bentonitbufferten och i borrhålet
 - Lösta gaser, pH, joner, mikroorganismer
- Elektrokemiska mätmetoder
 - Redoxpotential, potential hos kapseln och separata elektroder (Cu, Fe, Au, Pt)
 - Ger möjlighet att följa korrosionsförloppet i realtid (ACI växelströmsimpedans, LPR linjärt polarisationsmotstånd, ECN elektrokemiskt brus, elektriskt motstånd i en koppartråd)
- Tryck, dragspänning, kopparhöljets yttre dimensioner, korrosion som massförlust (gravimetri)



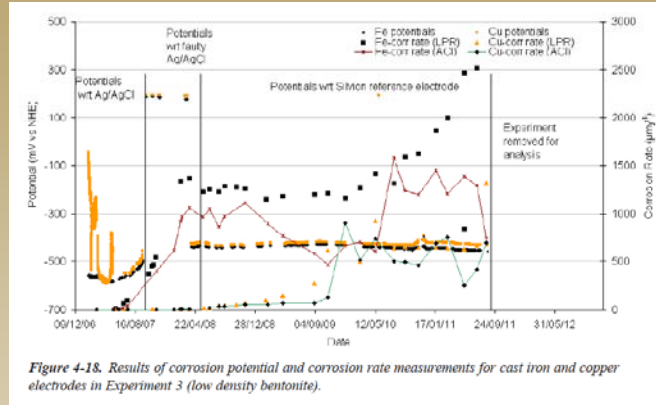
Elektrokemisk miljö i experiment 3



- Initialt mildt oxiderande miljö (lite syre löst i porvatten i bentoniten)
- Efter ca 3-4 månader nås reducerande förhållanden



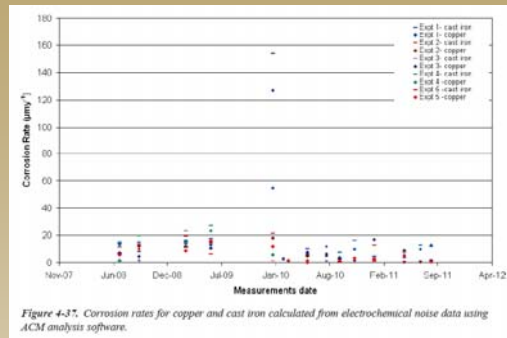
Korrosionsmätningar i experiment 3: LPR och ACI



- Två metoder indikerar mycket hög korrosion av koppar
- From juni 2009 ca 0.7 mm/år » ~3 mm totalt (5 mm elektrod)
- **Exp 4:** > 1cm/år » elektroden skulle vara borta om detta varit korrekt!



Korrosionsmätningar i experiment 3: ECN



- ECN indikerar avsevärt lägre korrosion än LPR och ACI men fortfarande hög korrosionshastighet
- Storleksordningen 10 µm/år
- **Exp 2 & 5:** resistensmätningar » 0.2-0.4 µm/år



Återtag av kapsel 3 under 2011



- Experiment 3: tunn bentonit
- Återtag i tank med grundvatten, transportbehållare till Storbritannien för särtagning och analys
- Återtag samt resultat av analys beskrivs i TR-12-09



Särtagning av kapsel



- Svarta flagor: amorf sammansättning av FeS , CuFeS_2 , Fe_2O_3 och grafit
- Svart beläggning: Fe/S/Si /grafit
- Kopparytan: S/O (RAMAN och XRD)



FeS överallt trots låg $[HS^-]$ i borrhålet

- Hypotes I: sulfatreducerande bakterier har varit närvarande och producerat sulfid lokalt i experimentet, denna sulfid har reagerat med järnkomponenter i instrumentinsatsen

- ✓ SRB har detekterats (Karsten Pedersen)



FeS överallt, även på Cu-elektroden



- Hypotes II: beläggningen av järnkorrosionsprodukter (FeS) har stört översättningen av elektrokemiska mätsignaler till korrosionshastigheter

- ✓ Bekräftat av gravimetrisk analys



Var kommer järnet ifrån?

Insatsen



- <3mm diameter
- <3mm deep
- Half circle
- 2 positions

 => <20 mm³

Mätinstrument




- before washing
- after washing
- Fe weight loss specimen corroded completely
- only FeS, C(s) remains
- Vol: 1 cm³=1000³




- Other Fe components heavily corroded but difficult to quantify
- At least 60 cm² Fe surface

=> At least 98% of the black material originates from cast iron components outside the canister!



Gravimetrisk analys av kopparkorrosion



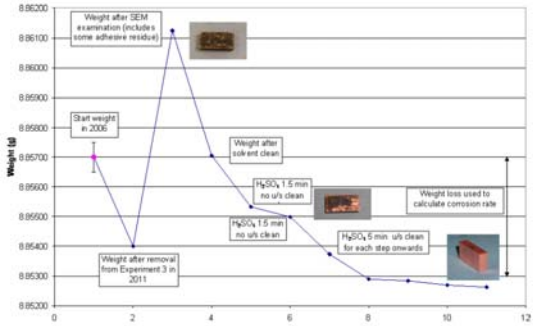
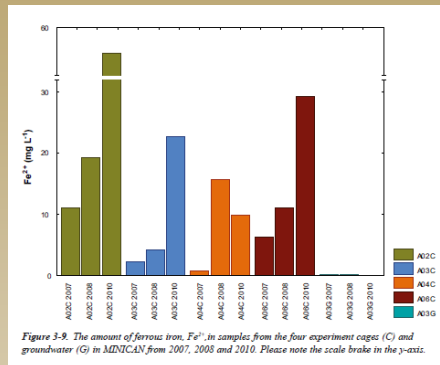


Figure 7-8. Results of successive weight loss measurements on copper weight loss specimen.

- Kopparytan belagd med Fe/S, tvättades i flera steg
- Massförlust » korrosionshastighet: 0.15 µm/år
- Bekräftar att de korrosionshastigheter som predicerats med LPR, ACI och ECN varit felaktiga



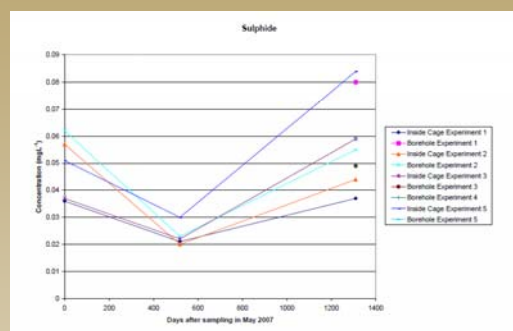
Järn i vattnet



- [Fe²⁺] ökar generellt i experimentburen men ej ute i borrhålet



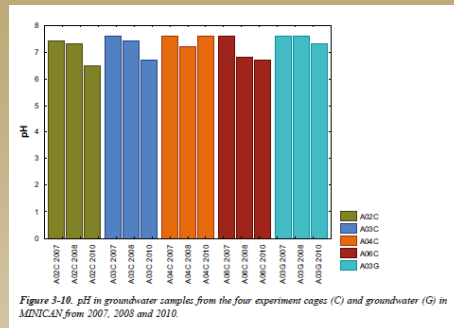
Sulfid i vattnet



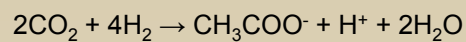
- [HS⁻] < 0.084 mg/L
- Knapp ökning eller bara variation?
- En stor (?) del av den sulfid som producerats lokalt av SRB finns i den fasta korrosionsprodukten



pH



- Ganska generell minskning
- Acetogena bakterier (Karsten Pedersen)



Minican: Vad händer nu?

- SKB planerar att återta och analysera kapsel 5 (utan bentonit) med start 2013, samt kapsel 4 (KBS-3 bentonit) med start 2014
 - Kapsel 3 (återtagen): Visuell inspektion och optisk mikroskopi visar inga tecken på pitting/gropfrätning. Mer noggrann analys pågår (Nick Smart, Amec) med SEM....., skall vara klar
 - Kapsel 5 (ingen bentonitbuffert): Hur snabbt sker korrosionen av kopparkoppar vid direkt exponering för grundvattenflödet?
 - Kapsel 4 (KBS-3 kompakterad bentonit, 1.6 ton/m³): Hur beror mikrobaktiviteten (SRB) på bentonitens kompakteringsgrad?

