



DokumentID
1479231

Sida
1(7)
Datum
2015-04-09

Handläggare
Christina Lilja,
Johannes Johansson
Peter Wikberg

Ärende

Er referens
SSM2015-1309
Kvalitetssäkrad av
Allan Hedin
Saida Engström
Godkänd av
Helene Åhsberg
Kommentar

Ert datum
2015-03-05
Kvalitetssäkrad datum
2015-05-07
2015-05-08
Godkänd datum
2015-05-08

Strålsäkerhetsmyndigheten
Att: Ansi Gerhardsson
171 16 Stockholm

SKB:s respons på MKG:s brev till SSM daterat 2015-02-26 angående den av SSM genomförda kvalitetsgranskningen av SKB:s kopparkorrosionsexperiment

Med anledning av SSM:s kvalitetsgranskning av SKB:s experiment kring kopparkorrosion (se protokollet från granskningsmötet mellan SSM och SKB den 29 augusti 2014 (SSM2011-2306-22)) har Miljöorganisationernas kärnavfallsgranskning (MKG) den 26 februari 2015 i brev till Strålsäkerhetsmyndigheten (SSM) redovisat sina synpunkter på olika experiment och resultat som kommit ur dessa.

Då SSM anser att synpunkterna till stor del avser en tolkning av SKB:s syfte med företagets hantering av olika försök och forskningsresultat har myndigheten berett SKB möjlighet att ge respons på frågor och funderingar som lyfts i kommentarerna.

MKG tar i sitt brev upp ett flertal frågor som i vissa fall är kopplade till varandra och i andra fall tycks vara rena missförstånd. SKB har bedömt vilka de viktigaste punkterna i MKG:s brev är och kommenterar dessa i det följande.

Syrgasfri korrosion

I sitt brev till SSM tar MKG upp flera olika frågor gällande hur SKB hanterar kopparkorrosion i säkerhetsanalysen för Kärnbränsleförvaret. En fråga som återkommer gäller den diskussion som under flera års tid förts mellan SKB och några forskare på KTH gällande huruvida koppar kan korroderas av rent syrgasfritt vatten. Vad gäller den frågan hänvisar SKB till den samlade redovisning som nyligen inlämnades till SSM (SKBdoc 1473304) med följande slutsatser:

”I sammanfattning ser SKB inget vetenskapligt stöd för att det skulle finnas en korrosionsprocess för koppar i syrgasfritt vatten, som fortgår i en omfattning som överskrider den som förutsägs av termodynamiska data. Denna ringa omfattning är utan betydelse för den långsiktiga funktionen hos kopparkapslar i ett KBS-3-förvar för använt kärnbränsle. Slutsatsen grundas på följande:

- 1. Ingen tidigare okänd kopparförening som skulle kunna kullkasta slutsatsen i det termodynamiska resonemanget har identifierats trots omfattande både teoretiska och experimentella undersökningar.*

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

- 2. Flera korrosionsexperiment med koppar i rent, syrgasfritt vatten ger som förväntat ingen mätbar korrosion. I andra experiment har observerade effekter kunnat förklaras som artefakter eller som processer som inte är relaterade till korrosion.*

Några experimentella resultat är inte helt förklarade och i flera fall saknas där full kännedom om de experimentella betingelserna. Även om dessa pessimistiskt tolkas som korrosion är omfattningen så liten att slutförvarets säkerhet efter förslutning inte hotas.”

Reducerande förhållanden i Äspöförsök

Vid deponering av kopparkapslar i KBS-3 förvaret kommer en viss begränsad mängd syrgas att stängas in tillsammans med kapslarna. Detta syre kommer dels att finnas löst i porvatten i den bentonitlera som omgärdar kapslarna, dels som luft i den spalt som finns mellan kopparkapseln och bentonitblocken före vattenmättnad och svällning av leran. Detta syre förbrukas genom korrosion av kopparkapselns yta men även av processer som aerob mikrobiell metabolism och abiotiska kemiska reaktioner. MKG tar upp frågan om hur snabbt kvarvarande syrgas i bentonitlerans porvatten förbrukas och hänvisar bland annat till en SKB-rapport av Rosborg som redovisar potentialmätningar på tre mätelektroder precis före återtaget av en kopparkapsel från det så kallade Prototypförsöket (Rosborg 2013). Dessa visade värden mellan -30 och -60 mV (relativt standard hydrogen electrode, SHE), vilket visar att den miljö som elektroderna exponerats för, dvs bentonitleran i Prototypförvaret, inte blivit lika reducerande som grundvattnet (ca -300 mV SHE) trots att försöket pågått under mer än åtta års tid. Det är dock oklart hur förloppet sett ut när potentialen sjunkit i bentonitleran och hur snabbt det gått.

Korrosionshastigheter som beräknas utifrån gravimetrisk analys ger ingen insikt i hur korrosionshastigheten förändras över tiden utan endast ett medelvärde av korrosionen över hela exponeringsperioden. Den initialt oxiderande perioden kan ge relativt stort utslag på den totala korrosionen och på de korrosionshastigheter som kan räknas ut. Ett räkneexempel kan göras från elektrokemiska potentialmätningar och gravimetrisk analys av kopparprover från Minican. Potentialmätningar visar att det tagit mer än tre månader för försöket att bli reducerande (Smart et al. 2012a, figur 4-17). Om man antar att korrosion under dessa tre månader skett med ungefär den hastighet som uppmättes i t ex Prototyp eller LOT, dvs ca 2 µm per år (gravimetrisk analys) blir det ca 0,5 µm korrosion under en 3-månaders period. Det gravimetriskt uppmätta korrosionsdjupet för ett kopparprov i Minican var 0,6 µm efter nästan fyra års exponering. Det skulle betyda att korrosionshastigheten efter det att reducerande förhållanden uppnåtts efter tre månader varit i medeltal $(0,6-0,5)/4=0,025$ µm per år. Den integrerade korrosionshastigheten för hela perioden (4,5 år) uppmättes genom massförlust till $0,15(\pm 0,02)$ µm per år (Smart et al. 2012b). Med detta räkneexempel vill SKB endast belysa att en inledande kort period av något snabbare korrosion under oxiderande förhållanden kan få relativt stor inverkan på korrosionshastigheter som bestäms i medeltal för hela exponeringsperioden.

Vid jämförelse av Minican med t ex Prototyp måste man beakta att bentonitleran i Minican endast var några cm tjock och dessutom av lägre densitet än de 35 cm tjocka bentonitblock som omgärdat kopparkapseln i Prototyp (1300 respektive 1600 kg/m³ torr densitet). Dessa skillnader mellan bentonitleran i Minican och Prototyp kan ha haft stor betydelse för hur snabbt miljön i försöken blivit reducerande; i mer kompakterad bentonit blir diffusionen av

syrgas och andra lösta ämnen långsam och den mikrobiella aktiviteten blir mycket låg eller rent av obefintlig.

De korrosionsprodukter som observerats på elektroder i Prototypförsöket är i första hand syrenehållande och för vetenskapen välkända kopparföreningar som kuprit (Cu_2O), malakit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) och paratakamit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) (Rosborg et al. 2012, Rosborg 2013). Kuprit är av termodynamiska skäl inte en tänkbar korrosionsprodukt i syrgasfritt vatten, vilket inte heller påstås av t ex Gunnar Hultquist vid KTH. Hultquist har istället postulerat existensen av en tidigare okänd förening av koppar, syre och väte (Szakalos et al. 2007). Någon sådan förening har dock inte kunnat påvisas trots upprepade försök. Någon okänd kopparförening har inte heller påvisats av de spektroskopiska analyser som gjorts av kopparytor i försök på Äspö. Dessa analyser har istället påvisat förekomsten av välkända föreningar som t ex kuprit, vilket styrker SKB:s tolkning av försöken som initialt syrgasinnehållande.

Som beskrivits i den senaste rapporteringen till SSM menar SKB att det vetenskapliga stödet för en tidigare okänd korrosionsprocess för koppar i rent syrgasfritt vatten saknas (SKBdoc 1473304). Den vätgas som observerats i några av försöken tycks komma från den experimentella utrustningen eller från själva kopparmaterialet. Trots detta har SKB gjort en samlad uppskattning av vilken korrosionshastighet vätgasutvecklingen skulle motsvara om man ändå antar att det rör sig om en reaktion mellan koppar och vatten. I samtliga försök, Hultquists inkluderade, motsvaras den observerade vätgasutvecklingen av en korrosionshastighet på i storleksordningen några nm per år. Detta står i skarp kontrast till den korrosionskinetik som uppmätts såväl elektrokemiskt som gravimetriskt under olika försök i Äspölaboratoriet, vilken är i storleksordningen 0,1 till några μm per år. Denna diskrepans styrker ytterligare SKB:s tolkning att Äspöförsöken Prototyp och LOT varit initialt syrgasinnehållande och korroderat i enlighet med den etablerade kemiska och termodynamiska kunskapen om koppar.

Korrosionshastigheter

MKG tar upp korrosionshastigheter som uppmätts i LOT- och Prototypförsöken på Äspö och kopplar dessa till specifika ämnen som t ex sulfid och syrgas. Det är viktigt att förstå att korrosionshastigheten i komplexa försök som dessa bestäms av flera parametrar än den initiala koncentrationen av en viss korrodant. Allmänt kan sägas att korrosionshastigheten beror på reaktionens kemiska natur (aktiveringsenergin för det hastighetsbestämmande steget) och koncentrationen av korrosiva ämnen, som i sin tur bestäms av bland annat transportförhållanden i mikroskopisk och makroskopisk skala och innehållet av korrosiva ämnen i det system som studeras. Om det korrosiva ämnet finns i grundvattnet och flödet av grundvatten är lågt, antingen för att flödet lokalt i berget är lågt eller för att bentonitleran begränsar flödet, kan inte den initiala koncentrationen av korrosiva ämnen vid kapselytan upprätthållas, vilket betyder att grundvattenflödet och/eller transportmotståndet i bufferten blir avgörande faktorer. I vissa fall, t ex för syrgas, är också det tillgängliga förrådet av det korrosiva ämnet begränsat och korrosionen upphör när förrådet är förbrukat. Av dessa skäl kan man inte på ett enkelt sätt jämföra korrosionshastigheter mellan olika försök och inte heller prognostisera korrosion i Kärnbränsleförvaret genom att extrapolera uppmätta korrosionshastigheter. KBS-3 metodens funktion och säkerhet kan inte härledas enskilt till koppars korrosionsbeständighet, utan förutsätter även låga grundvattenflöden vid kapselytan, vilket

säkerställs av 1) ett berg med få sprickor och 2) en kompakt bentonitlera som omgärdar kapseln (SKB 2011).

De korrosionshastigheter som uppmätts i försöken LOT och Prototyp varierar mellan 0,1 och 3,1 μm per år. Dessa är bestämda genom elektrokemiska mätningar, gravimetrisk analys, samt analys av kopparhalter i bentonit. Resultaten visar ingen tydlig korrelation med faktorer som exponeringstid och temperatur, vilket sannolikt beror på att mättnad av bentoniten skett heterogent inom försöken och olika mellan de olika försöken, vilket i sin tur gett olika flöden av syrehaltigt porvatten och senare grundvatten. De försök som MKG hänvisar till med kopparkuponger i Äspölaboratoriet (dels den publicerade Taxén (2004), dels den tidigare opublicerade Taxén (2009)) visar i linje med tidigare försök gravimetriska korrosionshastigheter om 0,1 till 0,6 μm per år. De högsta värden som uppmätts i dessa försöksserier var för kuponger installerade i en spricka med grundvatten med relativt hög sulfidhalt (0,1-0,4 mg/L). Detta kan jämföras med den gravimetriskt uppmätta korrosionshastigheten 0,15 μm per år för en kopparkupong i det återtagna Minicanförsöket där sulfidhalten i vattnet var betydligt lägre, 0,02-0,06 $\mu\text{g/L}$ (Smart et al. 2012b). Det går alltså inte att säga att de korrosionshastigheter som uppmätts i det tidigare delvis opublicerade försöket med kopparkuponger är höga. De är snarare i god överensstämmelse med andra försök som gjorts och såväl osäkerhet i flöde samt eventuellt inläckage av syrgas kan ha påverkat resultaten då trycket i flödescellerna varit svårt att upprätthålla (Taxén 2009).

Korrosionsmorfologi

Korrosion sker sällan helt jämnt över en metallyta. Det kan t ex bero på heterogeniteter i metallens kemiska sammansättning. Lokal korrosion, så kallad gropfrätning (eng. pitting corrosion), kan uppkomma till följd av heterogeniteter i metallens yta orsakade av t ex defekter i ett passivskikt (t ex en oxidfilm). Sprickytan blir då anod där oxiderande metallupplösning sker och filmen blir katod där reduktion av syrgas sker. Om denna polarisering av ytan är stationär, dvs förblir över längre tid, kan de frätgropar som uppkommer vid anoden bli påtagligt djupa. Om polariseringen tvärtom är temporär (dvs anod- och katodpositionerna flyttar sig) blir resultatet oftast en ojämn yta men utan distinkta frätgropar. På koppar som exponerats i försök som LOT och Prototyp skulle lokal korrosion möjligen kunna inträffa då kopparytan initialt har en oxidfilm och dessutom oxideras vidare av den syrgas som finns i bentonitens porvatten initialt. Flera studier har dock visat att koppar i den grundvattenmiljö som råder i slutförvaret inte drabbas av gropfrätning utan snarare korroderar på ett sätt som på engelska getts namnet "surface roughening" (King et al. 2010, King och Lilja 2013).

De ojämnheter som observeras med SEM (svepelektronmikroskopi) på koppar från Prototypförvaret (Taxén et al. 2012, Taxén 2013) kan ha flera möjliga orsaker som t ex avlägsnade slagpartiklar på metallens yta, mekaniska skador, atmosfäriska korrosionsangrepp före exponering i Äspölaboratoriet, korrosionsangrepp under den inledande oxiderande fasen av försöket, samt korrosionsangrepp efter exponering i Äspölaboratoriet. Att den atmosfäriska exponeringen efter återtaget spelat roll indikeras av att det genomsnittliga gropdjupet på kapsel 6 var 20 procent större än för kapsel 5. Kapsel 6 förvarades i Äspölaboratoriets tunnel under fyra månader efter återtaget från borrhålet innan dess yta analyserades med SEM. Under denna tid har kapseln exponerats för såväl fukt som luft, vilket kan ha haft betydelse för korrosionsmorfologin. Det är rimligt att tro

att den ojämnhet som observeras på dessa kapslar till största delen uppkommit under den oxiderande fasen av exponeringen i Äspölaboratoriet, för att sedan fortsätta under några månaders tid för kapsel 6 innan den provtogs för analys.

Undersökning av elektroder från Prototypförvaret med SEM visar en mycket ojämnt korroderad yta, helt i linje med den "surface roughening" mekanism som föreslagits och refererats till ovan. Figur 3-6 i rapporten Rosborg (2013) som återopas av MKG visar just detta; områden med många små gropar och större områden med hög grad av ojämnhet. Även i denna analys är det viktigt att notera att potentialmätningar redovisade i samma rapport visade att förhållandena i försöket fortfarande efter åtta års exponering inte blivit lika reducerande som grundvattnet (se andra stycket i detta svarsbrev).

Avslutningsvis är det viktigt att notera att försöken LOT och Prototyp inte på något fullständigt sätt kan sägas representera de förhållanden som kommer att råda i Kärnbränsleförvaret under den dominerande reducerande perioden. Som diskuterats ovan visar såväl uppmätta korrosionspotentialer som detekterade korrosionsprodukter att den korrosion som skett i försöken LOT och Prototyp påverkats starkt av de initialt syrgashaltiga förhållanden som rått. Det är även viktigt att förstå att det eventuella passivskikt av oxid som finns på kapselytan initialt kommer att ersättas av en sulfidfilm i takt med att reducerande sulfidhaltigt grundvatten når kapseln efter transport genom bentonitleran. Detta kommer att avgöra korrosionsmorfologin i ett långt perspektiv då en fortsatt korrosion av sulfid inte ger distinkta lokala korrosionsangrepp utan snarare en ojämn allmän korrosion.

LOT-försökets status och framtid

En otydlig skrivning i protokollet från SSM:s kvalitetsgranskning av SKB:s forskning kring kopparkorrosion (SSM2011-2306-22) har uppfattats som om LOT-projektet har lagts ner. Så är inte fallet utan dessa experiment pågår och förvaltas av Äspölaboratoriet. Under förvaltningen av LOT-experimenten mäts tryck och temperatur kontinuerligt. Dessutom kontrolleras status på värmarna och temperaturkurvan vid tillsyn av experimentet en gång i veckan.

Förvaltningen av experimenten fortgår fram till att LOT-projektet aktiveras i samband med att nytt återtag är aktuellt, vilket planeras till 2018.

IPR-rapporter från Äspölaboratoriet

Under en period efter avslutad konstruktion utförde SKB omfattande experimentellt arbete i Äspölaboratoriet i syfte att öka kunskapen om bergets egenskaper med betydelse för dess barriärfunktioner. Arbetet bedrevs i samarbete med utländska systerorganisationer som också bidrog ekonomiskt till verksamheten. Resultatet av dessa projekt rapporterades i en egen rapportserie som endast delgavs de organisationer som deltagit (både kunskapsmässigt och ekonomiskt). Då SKB beslutade att offentliggöra rapporterna i serien var det med godkännande från de tidigare samarbetsorganisationerna. I och med detta fanns inte längre behov av att publicera resultat i denna rapportserie. Idag presenteras alla resultat i TR-, R- eller P-serierna. I och med att rapporteringen då blir offentlig förekommer inga "halvtidsrapporteringar" som tidigare ofta gjordes. Därför kan det också

2015-04-09

verka som om rapporteringen minskat då ett färre antal rapporter produceras. Alla rapporter är tillgängliga via SKB:s webb.

Med vänlig hälsning

Svensk Kärnbränslehantering AB
Avdelning Kärnbränsle

Helene Åhsberg
Projektledare Tillståndsprövning

Referenser

King F, Lilja C, 2013. Localised corrosion of copper canisters in bentonite pore water. SKB TR-13-27, Svensk Kärnbränslehantering AB.

King F, Lilja C, Pedersen K, Pitkänen P, Vähänen M, 2010. An update of the state-of-the-art report on the corrosion of copper under expected conditions in a deep geological repository. SKB TR-10-67, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Rosborg B, 2013. Post-test examination of a copper electrode from deposition hole 5 in the Prototype Repository. SKB R-13-14, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Rosborg B, Kosce T, Kranjc A, Kuhar V, Legat A, 2012. The corrosion rate of copper in a bentonite test package measured with electric resistance sensors. SKB R-13-15, Svensk Kärnbränslehantering AB.

SKB, 2011. Long-term safety for the final repository for spent nuclear fuel at Forsmark. Main report for the SR-Site project. SKB TR-11-01, Svensk Kärnbränslehantering AB.

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

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

SSM2011-2306-22. Minutes from the meeting with SKB regarding QA in SKB's copper corrosion experiments. Strålsäkerhetsmyndigheten.

Szakálos P, Hultquist G, Wikmark G, 2007. Corrosion of copper by water. Electrochemical and Solid-State Letters 10, C63–C67.

Taxén C, 2004. Atmospheric corrosion of copper 450 metres underground. Results from three years exposure in the Äspö HRL. I Oversby V M, Werme L O (red). Scientific basis for nuclear waste management XXVII: symposium held in Kalmar, Sweden, 15–19 June 2003. Warrendale, PA: Materials Research Society. (Materials Research Society Symposium Proceedings 807)

Taxén C, 2009. Exposure of Copper in Äspö Groundwaters. Tidigare opublicerad rapport daterad 2009-04-16. Överlämnad till SSM i samband med kvalitetsgranskningsmötet 2014-08-29.

Taxén C, 2013. Ytprofiler på kopparkapslar från deponeringshål 5 och 6 i försöksserien Prototyp. SKB P-13-50, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Taxén C, Lundholm M, Persson D, Jakobsson D, Sedlakova M, Randelius M, Karlsson O, Rydgren P, 2012. Analyser av koppar från prototypkapsel 5 och 6. SKB P-12-22, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Opublicerade dokument

SKBdoc 1473304 ver 1.0. Samlad redovisning om kopparkorrosion i syrgasfritt vatten. Svensk Kärnbränslehantering AB.