



DokumentID
1339716

Handläggare
Christina Lilja,
Allan Hedin

Sida
1(11)
Datum
2012-04-16

Ärende

Er referens
ssm2011-2426

Ert datum
2012-02-14

Strålsäkerhetsmyndigheten
Att: Ansi Gerhardsson
171 16 Stockholm

Kompletterande information om kopparkorrosion

Strålsäkerhetsmyndigheten, SSM, har i sin skrivelse till Svensk Kärnbränslehantering AB, SKB, daterad 2012-02-14 (referens ssm2011-2426) begärt kompletterande information om kopparkorrosion i rent vatten på fem punkter:

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

I det följande ges först kortfattat SKB:s bedömning av kunskapsläget kring kopparkorrosion i rent vatten, följt av den av SSM efterfrågade kompletterande informationen och sammanfattande slutsatser.

SKB:s bedömning av kunskapsläget kring kopparkorrosion i rent vatten

En forskargrupp vid KTH har i flera studier (t ex Szakálos m fl 2007, Hultquist m fl 2009, Hultquist m fl 2011) observerat vätgasutveckling i experiment med kopparfolier i rent vatten och tolkat detta som att koppar korroderas av rent, syrgasfritt vatten i en omfattning som med flera storleksordningar överstiger den som förutsågs av beräkningar baserade på etablerade termodynamiska data.

Det faktum att vätgas verkligen observerats i de citerade experimenten har inte varit något huvudsakligt ämne för diskussion. Så konstaterar t ex Apted m fl (2009): "The main, undisputed result from the Szakálos et al. (2007) experiments is that hydrogen is generated

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

in both the test arrangements.” I stället har den huvudsakliga frågan gällt orsaken till den observerade vätgasen.

Nyligen har en omfattande utredning av de termodynamiska förutsättningarna för kopparkorrosion i bland annat rent vatten på SSM:s initiativ genomförts av Macdonald och Sharifi-Asl (2011). Den enda möjlighet författarna ser till korrosion med åtföljande vätgasutveckling i rent, syrgasfritt vatten är att kopparjonhalten och halten löst vätgas i vattnet i de citerade experimenten initialt skulle ha vara extremt låg. Ett eventuellt sådant startförhållande skulle emellertid snabbt ändras av korrosionsprocessen och korrosionen skulle sedan avstanna, långt innan vätgas bildats i den omfattning som observerats av Hultquist m fl. SKB konstaterar därför att Macdonald och Sharifi-Asl (2011) varken ger teoretiskt stöd för den av Hultquist m fl påstådda korrosionsmekanismen eller någon förklaring till vätgasutvecklingen i experimenten. Tvärtom visar studien att omfattningen av kopparkorrosion i rent, syrgasfritt vatten är så låg att motsvarande vätgashalt skulle bli omkring 100,000 gånger lägre än i de experiment som citeras ovan (se vidare bilaga 1, avsnitt 2.3). Studiens resultat är i överensstämmelse med tidigare utredningar som bland andra SKB gjort i denna fråga.

Termodynamiska beräkningar av det slag som redovisas i t ex Macdonald och Sharifi-Asl (2011) kan bara genomföras för system med kända ingående komponenter med kända termodynamiska egenskaper. Därför har SKB låtit genomföra en kvantmekanisk, teoretisk studie med 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. En sådan förening skulle, om den hade lämpliga termodynamiska egenskaper, i princip kunna orsaka den observerade vätgasutvecklingen då föreningen i fråga bildas. Resultatet av studien (Korzhavyi m fl, 2012) var att någon sådan stabil, kristallin förening inte kunde identifieras. Resultatet stöder den gängse vetenskapliga bilden av att de stabila kopparföreningarna med syre och väte är kända, och att koppar därför i rent vatten bara korroderar i den mycket begränsade omfattning som förutsägs av etablerad termodynamik.

Nyligen har också Becker och Hermansson (2011) observerat vätgas i ett experiment med kopparfolier i vatten, liknande de som citeras ovan. Becker och Hermansson (2011) observerade ingen vätgasutveckling då kopparfolierna ersattes med platinafolier. Experimentet är en bekräftelse av vätgasutvecklingen och utgör ett bidrag till klarläggandet av observationerna av Hultquist m fl. Som konstaterats ovan är dock huvudfrågan vilken orsaken till vätgasen är och inte huruvida vätgas verkligen kan observeras. I SSM:s förord till Becker och Hermansson (2011) sägs att kopparkorrosion i rent, syrgasfritt vatten är den mest uppenbara förklaringen till resultaten. Någon sådan slutsats kan dock SKB inte finna att författarna till rapporten drar. Becker och Hermansson framhåller bland annat att det är viktigt att utreda ursprunget till och betydelsen av de föroreningar som uppmättes i vattnet efter experimentet innan några definitiva slutsatser dras.

SKB konstaterar att vätgasutveckling observerats i de citerade experimenten men att någon nöjaktig förklaring till vätgasutvecklingen inte finns. SKB anser att det är önskvärt att finna en förklaring till de observerade resultaten och driver ett forskningsprogram i detta syfte som omfattar följande:

- 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.

Syftet med studierna är att utröna under vilka förhållanden vätgas kan observeras, och att fastställa orsaken till vätgasbildningen. Ett ytterligare syfte är att utröna om orsaken till vätgasbildningen har någon betydelse för den gängse förståelsen av kopparkorrosion.

SKB bedömde i säkerhetsanalysen SR-Site att det vetenskapliga underlaget är svagt för att koppar korroderar i rent, syrgasfritt vatten i högre omfattning än vad som ges av etablerad termodynamik. SKB finner ingen anledning att ändra denna syn i ljuset av de teoretiska och experimentella resultat som tillkommit.

I SR-Site hanterades processen med en hypotetisk ”what-if”-beräkning. Denna visade att den påstådda korrosionsprocessen, om den existerade i en sådan omfattning som förutsägs av de citerade experimenten, skulle ha en mycket begränsad påverkan på kopparkapselns livslängd i ett slutförvar. SSM har begärt kompletterande information kring dessa analyser, vilket lämnas i det följande.

Kompletterande information enligt SSM:s begäran

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).

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.

Ett förenklat resonemang har ändå genomförts för ett system innehållande också kloridjoner, se bilaga 1 för detaljer. Slutsatsen är att så länge den antagna korrosionsprodukten är en fast fas, vilket antas i de resonemang som Hultquist m fl gör, kan det argumenteras att klorid- eller andra joner i vattenlösningen har en begränsad inverkan på omfattningen av korrosionsprocessen.

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.

Det är känt att mikrober i grundvattnet kan använda löst vätgas som energikälla. Det är därför i princip möjligt att utöka "what-if"-fallet till att omfatta även denna sänka för den vätgas som skulle produceras under antagandet att koppar korroderar under vätgasutveckling till ett bestämt jämviktstryck. Då analyserna i SR-Site genomfördes fanns endast ett jämviktstryck av 1 mbar vid 73 °C angivet (Szakálos m fl 2007). Senare har Hultquist m fl (2011) angivit jämviktstryck vid flera temperaturer, av vilka 0,395 mbar vid 21 °C är det mest relevanta för långsiktiga förvarsförhållanden. I Forsmark förväntas temperaturen på förvarsdjup på lång sikt vara omkring 11 °C.

a) Mättad, intakt buffert

Fallet kan gränssättas genom att anta att all vätgas som diffunderar genom bufferten konsumeras av mikrober vid buffertens yttre begränsningsyta. Ett sådant fall är utrett i TR-10-66 med resultatet att omfattningen av korrosionen blir maximalt 120 µm på en miljon år för ett jämviktstryck av 1 mbar, se avsnitt 5.4 i TR-10-66. För ett jämviktstryck av 0,4 mbar skulle omfattningen reduceras med faktorn 0,4.

b) Delvis mättad, intakt buffert

För en delvis mättad buffert kan den maximala vätgaskonsumtionen gränssättas av den tillgång till näring mikrober kan få genom tillförsel via det vatten som åtgår för att mätta bufferten. För sulfatreducerande mikrober kan produktionen gränssättas av tillgången till sulfat. Med en maximal sulfathalt av cirka $6 \cdot 10^{-3}$ M (R-08-47, figur 4-5) och en vattenmängd av 1,7 m³ för att mätta bufferten (TR-10-15, tabell 6-2) ger detta en total mängd sulfat av 10 mol, vilket svarar mot en vätgasmängd av 40 mol och en motsvarande kopparmängd av 80 mol. Detta motsvarar ett korrosionsdjup av cirka 0,035 mm. I buffertringarna finns initialt omkring 200 kg kalciumsulfat (i form av anhydrit i IBECO-RWC), vilket motsvarar 1500 mol svavel (TR-10-15, tabellerna 6-2 och 3-2). Om allt detta skulle omvandlas till sulfid skulle detta ge ett korrosionsdjup av drygt 5 mm. Detta är emellertid en grov överskattning, eftersom ingen hänsyn tagits till andra faktorer som begränsar mikrobernas förmåga att konsumera vätgas, se vidare svaret på delfråga c) nedan.

Vidare noteras att om det fanns anledning att anta att all sulfat i bufferten vore tillgänglig för reduktion skulle SKB ställa strängare krav på den maximalt tillåtna sulfathalten i buffertmaterialet. Idag är kravet att svavelhalten inte får överstiga 1 viktsprocent.

c) Mättad, delvis eroderad buffert

För en delvis eroderad buffert kan en del av kopparkapselns yta ligga exponerad för grundvatten. Om vätgas skulle produceras vid kapselytan kan mikrober tänkas röra sig mot denna, varvid en biofilm skulle kunna bildas på kapselns yta. Det är emellertid idag inte möjligt att på ett rimligt sätt kvantifiera omfattningen av den mikrobiella aktiviteten i en sådan situation. Omfattningen av den mikrobiella vätgaskonsumtionen skulle styras av en rad faktorer för vilka tillförlitliga data saknas, såsom biofilmens tjocklek, täthet,

sammansättning och transportegenskaper. Andra okända styrande faktorer är kinetiken i den postulerade, vätgasgenererande korrosionsprocessen och frågan om huruvida denna över huvud taget skulle kunna pågå med en biofilm på kopparytan. Det är också oklart hur till exempel tillgången till kolföreningar i grundvattnet begränsar egenskaperna hos en biofilm som skulle behöva förnyas kontinuerligt under hundratusentals år i en takt som bestäms av egenskaperna hos mikrobernas livscyklar. En annan faktor som kan vara starkt begränsande är transportegenskaperna hos det skikt av produkter som bildas genom korrosionen. I ett av experimenten för att förstå den vätgasutvecklingen som observerats i studierna av bl a Hultquist m fl planerar SKB att inkludera mikrober.

För sulfatreducerande mikrober skulle tillförseln av sulfat kunna användas för att gränssätta korrosionshastigheten utan hänsyn till begränsningar i någon av de övriga uppräknade faktorerna. Detta skulle till exempel, för modellerna för buffererosion och kopparkorrosion som användes i SR-Site och den semi-korrelerade hydrogeologiska modellen, ge i medeltal 0,6 genomkorroderade kapslar efter 100 000 år för ett slutförvar i Forsmark. För den fullt korrelerade hydromodellen skulle motsvarande resultat bli 1,2 kapslar efter samma tid. Fallet ses dock alltså som orealistiskt eftersom det finns en rad andra potentiellt begränsande faktorer för vilka tillförlitliga data saknas.

Som framgår av inledningen planerar SKB att studera denna fråga experimentellt, för ett specifikt fall med en kopparyta i vatten innehållande mikrober och sulfat. Dessutom driver SKB ett forskningsprogram för att mer allmänt öka kunskapen om mikrobiella processer i slutförvarsmiljön.

I detta sammanhang noteras också att omfattningen av buffererosion hanterades pessimistiskt i SR-Site och att den pågående forskning som SKB bedriver skulle kunna leda till att fallet med en buffert som efter lång tid eroderats så att kapseln är direkt exponerad för grundvatten kan bedömas som orealistiskt.

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

Korrosion av koppar orsakad av sulfid är en av de viktigaste korrosionsprocesserna att analysera för ett slutförvar med en kopparkapsel. Sulfid uppträder endast under reducerande förhållanden (syrefri miljö). På SKB:s uppdrag har studier av korrosion av koppar i sulfidhaltig miljö bedrivits vid University of Western Ontario under ett flertal år. I studierna har i första hand elektrokemiska metoder använts, med sulfidhalter på $5 \cdot 10^{-5}$ till 10^{-3} M. I flertalet studier har samtidigt en kloridkoncentration på 0,1 M använts, men även högre halter har studerats. Studierna har gjorts i anaerob miljö (argonfylld experimentkammare). Som framgår av t ex Smith (2007) och Chen m fl (2010) och vidare i TR-10-67, avsnitt 5.2.3 finns detaljerad kunskap om reaktionsstegen vid sulfidering av koppar.

Experiment med sulfidering som pågått under lång tid visar att tillväxten av en Cu_2S -film sker med konstant hastighet (för låga halter sulfid) eller med en tillväxt som följer en nära parabolisk funktion (vid högre sulfidhalter) (Chen m fl 2011a,b). Även sulfidering av oxiderad koppar har studerats. I (Smith m fl 2007) visas hur en Cu_2O -film omvandlas till Cu_2S via en kemisk utbytesreaktion. Där visas också att reaktionen initialt är snabb och sedan fortsätter med konstant hastighet tills filmen har omvandlats helt. Studier med

röntgenspektroskopi (XAS) indikerar dock att det under ombildningen kan finnas en blandad film av Cu_2S och Cu_2O (Hollmark m fl 2011), oavsett om sulfideringen startade från en Cu_2O -film eller en mer oxiderad film bestående av $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Resultaten publicerade i (Szakálos m fl 2007) och (Hultquist m fl 2011) tolkades av författarna som att en fast korrosionsprodukt bildas, bestående av koppar, syre och väte.

I de elektrokemiska studierna i sulfidhaltigt vatten finns inget som pekar på att en syreinhållande korrosionsprodukt skulle bildas samtidigt som sulfiden bildar kopparsulfid. Tvärtom dominerar sulfiden och dess korrosionsprodukt systemet, och det även om en syreinhållande film finns från början. Katodreaktionen (reduktion av vatten till vätgas) är densamma för båda korrosionsprocesserna.

Resultaten indikerar att processerna inte kan fortgå samtidigt, men i säkerhetsanalysen skulle man i alla fall pessimistiskt kunna addera effekten av dem. I SR-Site har effekten av processerna studerats var för sig. Korrosion på grund av sulfid för fallet med delvis eroderad buffert har modellerats för ett antal olika fall, där t ex känsligheten för antaganden om erosionsmodell visas i figur 5-8 i TR-10-66 och för koppartjocklek i figur 5-10.

Vätgasproducerande korrosion i fallet med eroderad buffert visas i avsnitt 5.4 i TR-10-66 ge ett korrosionsdjup på 3,1 mm för deponeringspositionen med det högsta flödet och det pessimistiskt valda vätgastrycket vid 73°C . Här bestämmer borttransporten av vätgas med det sipprande grundvattnet omfattningen av korrosionen. Med de senast publicerade (Hultquist m fl 2011) data där vätgastryck vid 21°C anges till 0,395 mbar, fås 1,2 mm korrosionsdjup med samma flödesdata. Konsekvensen av att summera korrosion av sulfid och korrosion av vatten kan ändå utvärderas genom att sätta koppartjockleken till $47 - 1,2 = 45,8$ mm i stället för de 47 mm som använts i SR-Site. Inverkan av koppartjockleken finns belyst i figur 5-10 i TR-10-66, där till och med den nästan halverade tjockleken 25 mm ger en ökning med endast en faktor två av medelantalet genomkorroderade kapslar efter en miljon år. En reduktion med 1,2 mm skulle ge en helt försumbar effekt, men har inte kvantifierats i detalj för till exempel olika antaganden om omfattning av buffererosion, etc. Det noteras dock att reduktionen om 1,2 mm inte inkluderar effekter av mikrobiell vätgaskonsumtion, som behandlats i fråga 2, delsva c.

I sammanfattning finns således goda experimentella indikationer på att kopparkorrosion med bildning av kopparsulfid och en syreinhållande kopparförening inte sker additivt (och inte heller ger några synergieffekter) utan att omfattningen av den totala korrosionen bestäms av den dominerande korrodanten.

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.

Utvecklingen fram till att jämviktstrycket uppnåtts analyseras i TR-10-66, avsnitt 5.4, med slutsatsen att korrosionsdjupet vid jämviktstryck kan uppskattas till $1,7 \mu\text{m}$. Här antas vätgas från varje kapsel ha fyllt en porvolym av cirka 50 m^3 till vätgastrycket 1 mbar. Skulle man argumentera att all porvolym i en 300 m lång tunnel fylldes med vätgas från en

enda kapsel skulle korrosionsdjupet öka med en faktor 50 till omkring 100 µm, vilket fortfarande är försumbart.

För analysen av den fortsatta utvecklingen noteras att så länge vattenmättnadsförloppet pågår är grundvattenflödet riktat in mot tunnlar och deponeringshål så att någon advektiv uttransport av löst vätgas (eller andra lösta specier) i princip inte förekommer.

Man kan ändå tänka sig situationer där det flödande grundvattnet står i diffusiv förbindelse med det omättade lersystemet. Transportkapaciteten genom det omättade systemet är i sådana situationer svår att kvantifiera. För analys av ett sådant fall tillämpas istället det angreppssätt som antyds i TR-10-66, nämligen att uppskatta kapaciteten hos det flödande grundvattnet att transportera bort löst vätgas: Antag att mättnadsförloppet tar 1000 år, att en hel tunnel är omättad under hela denna tid, medan spricksystemet i berget strax utanför tunneln är vattenmättat. Betrakta det längsgående tvärsnittet av en 300 m lång och 5 m hög deponeringstunnel, dvs tvärsnittsytan 1500 m^2 och antag pessimistiskt att flödesriktningen hos grundvattnet är vinkelrät detta tvärsnitt. Ett rimligt värde på Darcyflödet är cirka 10^{-5} m/år (medianvärde i figur 6-8 i R-09-20). Detta ger, med en jämviktskoncentration för löst vätgas av $10^{-6} \text{ M} = 10^{-3} \text{ mol/m}^3$ (motsvarande jämviktrycket 1 mbar), en transportkapacitet av $10^{-3} \text{ mol/m}^3 \cdot 1500 \text{ m}^2 \cdot 10^{-5} \text{ m/år} \cdot 1000 \text{ år} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol H}_2$, vilket motsvarar ett korrosionsdjup mindre än 1 mikrometer även om, som i detta fall, all vätgas i hela tunneln mycket pessimistiskt tänks komma från en enda kapsel.

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.

Försprödning hos metaller på grund av inträngande väte är välkänt, och arbetet med den mer specifika frågan om väte i koppar med låg syrehalt har tagits upp i SKB:s Fud-program 2010. Arbetet har utförts vid Swerea Kimab för att studera hur väte kan tränga in i koppar. Experiment med elektrokemisk väteladdning av koppar har gjorts, och väteinträngning som funktion av djupet har analyserats. En modell för väteinträngningen har satts upp. Modellen beskriver väteinträngning och bildning av vätgasbubblor. Detta finns beskrivet i (Martinsson och Sandström 2012) som skickats in till tidskriften Journal of Material Science. Modellen har därefter använts för att studera vilka faktorer som påverkar väteinträngningen, och sedan satts i ett slutförvarsperspektiv, vilket dokumenterats i en rapport (se bilaga 2).

Det experimentella arbetet i korthet:

- Runda och platta provstavar av koppar (från SKB-lock TX104) har väteladdats i 10% H_2SO_4 , med 30 mg/L As_2O_3 för att förhindra vätgasbildning. Laddningen gjordes med 10 mA/cm^2 i 8 h respektive tre veckor.
- Vätehalten och väteprofilen in i materialet analyserades med två metoder. För de platta provstavarna användes GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy). De runda provstavarna analyserades med smältextraktion, efter att provstavarna delats och svarvats till olika djup.

- Resultaten visar en ökad vätehalt till ett djup på ca 50 μm . Analys med SEM visar på bildning av bubblor (porer) upp till en storlek på några μm . Porerna finns i huvudsak på ett mindre djup än 50 μm , och företrädesvis i korngränser, tvillingar och kornhörn.

Modellen bygger på diffusion av väteatomer i kopparmatrisen, kombinerat med beskrivningen av bildning av bubblor i Wampler m fl (1976). Modellen kan beskriva de experimentellt uppmätta fördelningarna av bubblor (storlek och antal), bubblornas radie och väteinnehåll.

I den bifogade rapporten (bilaga 2) har modellen utvärderats vidare. Den enda parameter som inte erhållits ur fundamentala data är väteinflödet över ytterytan (parametern har passats till det totala väteinnehållet i den experimentella studien), men porbildningen och inträngningen av väte påverkas endast i liten utsträckning av det exakta värdet på denna parameter, vilket framgår av bilaga 2.

Känsligheten har undersökts vidare med modellen, och med ökad kornstorlek och ökad kritisk kärnbildningsradie ökar väteinträngningen. Halter på mer än 0,6 viktsppm på ett djup större än 100 μm erhålls endast vid hög kornstorlek (vid korn på 300 och 1000 μm nås 0,6 viktsppm på djupet 200 respektive 400 μm). Den flacka profilen kan dock motverkas av om kärnbildning sker på andra ställen än bara i korngränser. Som jämförelse har SKB som designkrav att kornstorleken skall vara <360 μm . Inverkan av laddningstid har också modellerats och visar att vätehalten initialt ökar i matrisen, men så snart bubblorna börjar bildas minskar halten i matrisen eftersom bubblorna tar upp vätet. Ytterligare inflöde av väte från ytterytan stannar i de ytliga bubblorna. Med tiden nås ett stationärt tillstånd där inflödet balanseras av utläckage från bubblor vid ytan och utdiffusion.

Slutsatsen från dessa studier är att väte endast tränger in i ett tunt ytskikt i kopparn, och redan på ett djup av 300 μm är vätehalten under eller långt under det krav på <0,6 viktsppm som SKB har som designkrav. De mekaniska egenskaperna hos koppar som håller sig inom detta krav har provats i den omfattande kryp- och dragprovningen av SKB:s koppar (se t ex krypöversikten TR-09-32 och kapsellinjerapporten TR-10-14). Höga vätehalter uppmätta i folier av t ex Martinsson och Wu (2008) är inte representativa för den planerade designen av kopparhöljet till kapseln.

Slutsatser

SKB anser fortsatt att det vetenskapliga stödet för existensen av den påstådda korrosionsprocessen är svagt. De teoretiska studier som tillkommit (Macdonald och Sharifi-Asl, 2011 samt Korzhavyi m fl, 2012) ger ingen anledning att ompröva denna slutsats. Den experimentella studien av Becker och Hermansson (2011) bekräftar observationerna av vätgasutveckling i experimenten av Hultquist m fl, men ger inget nytt stöd för att anta att vätgasen orsakas av kopparkorrosion på det sätt som anges av Hultquist m fl.

SKB anser vidare att det är önskvärt att finna en förklaring till vätgasutvecklingen i de citerade experimenten och driver ett forskningsprogram i detta syfte.

I säkerhetsanalysen SR-Site visades att om processen skulle finnas på så sätt som påstås i t ex Szakálos m fl 2007 har den liten betydelse för kopparkapseln livslängd i ett slutförvar i Forsmark. De kompletteringar till redovisningen i SR-Site, som på SSM:s begäran lämnats ovan, visar fortsatt att om processen skulle finnas har den liten betydelse för den långsiktiga säkerheten för samtliga fall där kvantitativt underlag finns för beräkningar. För ett fall med mikrobiell konsumtion av vätgas och där bufferten tänks eroderad så att kopparkapseln är direkt exponerad för grundvatten kombinerad med ett antagande om den föreslagna processen krävs ytterligare underlag för att göra en rimlig uppskattning av omfattningen. Ett av experimenten inom SKB:s forskningsprogram kring kopparkorrosion i rent vatten syftar till att studera eventuell inverkan av mikrober, medan huvudinriktningen i programmet är att klarlägga orsaken till de observerade vätgasutvecklingarna.

SKB avser att senast 2013-06-30 till SSM ge en uppdaterad redovisning av kunskapsläget kring den av Hultquist m fl påstådda korrosionsprocessen samt av dess hantering i analysen av långsiktig säkerhet.

Med vänlig hälsning

Svensk Kärnbränslehantering AB
Kärnbränsleprogrammet

Helene Åhsberg
Projektledare Tillståndsprövning

Bilagor

- 1 Effects of chloride on "what if" calculation of copper corrosion, SKBdoc id 1339678
- 2 Analysis of a model for hydrogen bubble nucleation and growth in copper, SKBdoc id 1337317

Referenser

Citerade rapporter i SKB:s R- och TR-serier finns inte medtagna i denna lista.

Apted, M. J., Bennett, D. G., Saario, T., 2009, A Review of Evidence for Corrosion of Copper by water, Swedish Radiation Safety Authority, SSM 2009:30.

Becker, R., Hermansson, H-P., 2011, Evolution of hydrogen by copper in ultrapure water without dissolved oxygen, Swedish Radiation Safety Authority, SSM 2011:34.

Chen J., Qin Z., Shoesmith D.W., 2010, Kinetics of Corrosion Film Growth on Copper in Neutral Chloride Solutions Containing Small Concentrations of Sulfide, Journal of Electrochemical Society, 157 (10) C338-C345.

Chen J., Qin Z., Shoesmith D.W., 2011a, Long-term corrosion of copper in a dilute anearobic sulfide solution, Electrochimica Acta, 56, 7854-7861.

Chen J., Qin Z., Shoesmith D.W., 2011b, Corrosion Engineering, Science and Technology, 46 (2) 138-147.

Hollmark H.M., Keech P.G., Vegelius J.R. Werme L., Duda L.-C. 2012, X-ray absorption spectroscopy on electrochemically oxidized Cu exposed to Na₂S, Corrosion Science, 54, 85-89.

Hultquist, G., Szakálos, P., Graham, M., J., Belonoshko, A., B., Sproule, G., I., L. Gråsjö, L., Dorogokupets, P., Danilov, B., Aastrup, T., Wikmark, G., 2009, Water Corrodes Copper, *Cat. Lett.* 132, 311-316.

Hultquist, G., Graham, M., J., Szakálos, P., Sproule, G., I., Rosengren, A., Gråsjö, L., 2011, Hydrogen gas production during corrosion of copper by water, *Corrosion Science*, 53, (1), 310-319.

Korzhayvi P.A., Soroka, I.L. Isaev, E.I., Lilja, C, Johansson B., 2012, Exploring monovalent copper compounds with oxygen and hydrogen, PNAS, 109 (3), 686-689.

Martinsson Å. och Wu R., Hydrogen charging of oxygen free copper, SKBdoc 1188915

Martinsson Å., Sandström R. 2012, Hydrogen depth profile in phosphorous-doped, oxygen-free copper after cathodic charging, submitted to Journal of Material Science.

Macdonald, D. D., Sharifi-Asl, S., 2011, Is Copper Immune to Corrosion When in Contact With Water and Aqueous Solutions?, Swedish Radiation Safety Authority, SSM 2011:09.

Smith J. M. 2007, The corrosion and electrochemistry of copper in aqueous, anoxic sulphide solutions, PhD Thesis, The University of Western Ontario, Canada.

Smith J, Wren J.C., Odziemkowski M., Shoesmith D.W., 2007, The Electrochemical Response of Preoxidized Copper in Aqueous Solutions, Journal of Electrochemical Society, 154 (8) C431-C438.

Szakálos, P., Hultquist, G., and Wikmark, G., 2007, Corrosion of copper by water, Electrochem. and Solid State Letters, 10 (11) C63-C67.

Wampler W.R, Schoeber T, Lengeler B, 1976, Precipitation and trapping of hydrogen in copper, Philosophical Magazine, 34 (1) 129-141.