



Kopparkorrosion, fortsatt replik



Regalskeppet Kronan sjönk 1676  
Bronskanon (96% Cu)

## Översikt av repliken

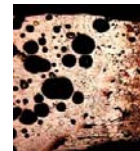
- Hypotesen om korrosion av koppar i rent syrgasfritt vatten
- Tolkningar av SKB:s fältförsök och betydelsen av uppmätta korrosionshastigheter
- Korrosion av kopparkapseln orsakad av strålning från kärnbränslet
- Korrosion i gasfas under omättade förhållanden
- Korrosion orsakad av jordströmmar
- Risken för lokal korrosion
- Risken för spänningskorrosion
- **Risken för väteförspredning**
- **Fortsatt forskning och utredning**
- **Systematisk analys – en nödvändighet**

## Översikt av repliken

- Hypotesen om korrosion av koppar i rent syrgasfritt vatten
- Tolkningar av SKB:s fältförsök och betydelsen av uppmätta korrosionshastigheter
- Korrosion av kopparkapseln orsakad av strålning från kärnbränslet
- Korrosion i gasfas under omättade förhållanden
- Korrosion orsakad av jordströmmar
- Risken för lokal korrosion
- Risken för spänningskorrosion
- **Risken för väteförspredning**
- Fortsatt forskning och utredning
- Systematisk analys – en nödvändighet

## Väteförspredning – bakgrund

Klassisk väteförspredning orsakas av att väte tränger in i metallen och reagerar med oxider (syre) som finns inne i materialet, det bildas då vatten (ångbubblor), vilket kan göra materialet sprött beroende på hur mycket syre som finns i materialet



- SKB har därför valt koppar med mycket låg syrehalt, sk OF-koppar och kravställt syrehalten till högst 5 ppm

Tillverkaren Luvata framställer med särskilda metallurgiska tillverkningsmetoder koppar med mindre än 5 ppm syre. Materialet benämns syrefri (oxygen free) OF-koppar och marknadsförs som motståndskraftig mot just väteförspredning:

*” The purity of OF-OK® (Cu min 99.99%) gives it high electrical conductivity, but its main advantages are its immunity to hydrogen embrittlement and [...] it passes the hydrogen embrittlement test (ASTM B577, ISO2626)...”*

Utöver detta har SKB:s Kapsellaboratorium även kunnat visa att om man använder skyddsgas (t ex argon) går det att svetsa fast locket på kapseln utan att introducera oxider (syre) i svetsfogen (Posiva SKB, 2017).

## Väteförspredning – finns det andra mekanismer?

Utgångspunkt: Kravställning på högst 0.6 ppm väte i kapselkoppar, har provats mekaniskt och påverkar inte mekaniska egenskaper

Frågeställning: Kan man på något sätt ändå driva in mer väte i materialet och kan det i så fall leda till förspredning?

## Väteförspredning – försök att provocera fram processen

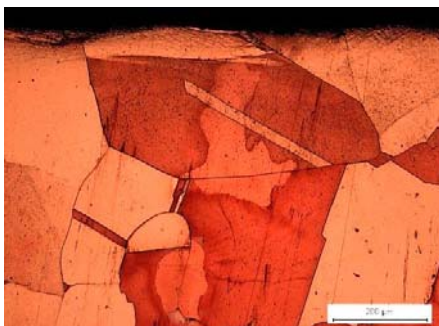
Man kan försöka provocera fram väteförspredning genom att ladda koppar med väte elektrokemiskt, dvs genom att leda ström genom koppar i vattenlösning:

- SKB har låtit genomföra flera sådana försök (t ex Martinsson 2012)
- Analyser visar på endast mycket yttlig inträngning, ca 100  $\mu\text{m}$ , även under mycket hög ström

De mekaniska egenskaperna kan sedan undersökas med traditionella metoder:

- Påverkan på de mekaniska egenskaperna är inte entydig och tycks vara beroende av bl a förbehandling av provmaterialet
- En grupp vid Aalto University i Finland presenterade 2012 en studie där de såg en påverkan på materialets mekaniska egenskaper efter kraftig väteladdning
- SKB har låtit upprepa dessa experiment så noggrant som möjligt, men får inte samma resultat

## Väteförspredning – erfarenhet från fältförsök



Koppar som exponerats under sju år i Äspölaboratoriet och korroderat i medeltal ca 3-4  $\mu\text{m}$  har jämförts med koppar som förvarats på SKB:s Kapsellaboratorium och visar följande:

- På 1  $\mu\text{m}$  djup: en viss yttlig anrikning av väte, men samtidigt högre anrikning av t ex syre, vilket betyder att vätet finns i ytliga korrosionsprodukter, sannolikt i form av vatten ( $\text{H}_2\text{O}$ ) och hydroxider
- På 10  $\mu\text{m}$  djup: ingen anrikning av väte i kopparmaterialet

## Väteförsprödning – slutsats

SKB konstaterar att:

- förutsättningar för försprödning genom reduktion av oxider i materialet inte finns eftersom kopparmaterialet har så låg syrehalt
- det är svårt att ens under extrema experimentella betingelser driva in väte i kopparmaterialet

SKB gör därför fortsatt bedömningen att försprödning av koppar genom inträngning av väte inte utgör någon risk för kopparkapselns långsiktiga integritet.

## Översikt av repliken

- Hypotesen om korrosion av koppar i rent syrgasfritt vatten
- Tolkningar av SKB:s fältförsök och betydelsen av uppmätta korrosionshastigheter
- Korrosion av kopparkapseln orsakad av strålning från kärnbränslet
- Korrosion i gasfas under omättade förhållanden
- Korrosion orsakad av jordströmmar
- Risken för lokal korrosion
- Risken för spänningskorrosion
- Risken för väteförsprödning
- **Fortsatt forskning och utredning**
- Systematisk analys – en nödvändighet

## Fortsatt forskning och utredning

- En av förutsättningarna för att SKB skulle kunna lämna in ansökan om att få bygga Kärnbränsleförvaret och implementera KBS-3 systemet var att vi kommit tillräckligt långt med forskningen för att kunna tillgodose kraven på långsiktig säkerhet.
- Forskning är en verksamhet, som av sin natur aldrig blir helt färdig eller fullständig. Detta betyder att det finns frågor som behöver utredas vidare även om det inte påverkar den grundläggande bedömningen att kunskapen är tillräcklig för att tillgodose säkerhetskraven.
- I det senaste forsknings- och utvecklingsprogrammet, Fud-2016, tar SKB upp ett antal frågor, bland annat angående kopparkorrosion, där SKB bedriver eller planerar fortsatta studier. Det gäller frågor kopplade till t ex lokal korrosion, spänningskorrosion, och korrosionsprocesser under omättade förhållanden.
- SKB noterar att de frågor där SKB söker ytterligare kunskap i stort överensstämmer med de frågor där SSM i sin granskning av långsiktig säkerhet, som var en bilaga till SSM:s yttrande inlämnat 2016 till MMD, ville se ett utökad underlag inför nästa steg i den stegvisa prövningen enligt Kärntekniklagen.

## Översikt av repliken

- Hypotesen om korrosion av koppar i rent syrgasfritt vatten
- Tolkningar av SKB:s fältförsök och betydelsen av uppmätta korrosionshastigheter
- Korrosion av kopparkapseln orsakad av strålning från kärnbränslet
- Korrosion i gasfas under omättade förhållanden
- Korrosion orsakad av jordströmmar
- Risken för lokal korrosion
- Risken för spänningskorrosion
- Risken för väteförspridning
- Fortsatt forskning och utredning
- **Systematisk analys – en nödvändighet**

## Systematisk analys – en nödvändighet

- Koppar kan korrodera med väldigt olika hastighet och på olika sätt beroende på den kemiska miljön
- Just därför måste man göra en systematisk analys av vilka faktorer som inverkar på korrosionen och omfattningen av dessa, detta kan göras genom att analysera:
  - begränsade mängder av korrosiva ämnen
  - begränsad transport av korrosiva ämnen
  - kemiska jämvikter i slutförvarsmiljön
- SKB har genomfört en sådan systematisk analys för KBS-3 konceptet i slutförvarsmiljön
  - Finska Posiva och kanadensiska NWMO har gjort liknande analyser för korrosion av kopparkapslar i sina slutförvarsmiljöer

**Utan en systematisk analys blir den vetenskapliga trovärdigheten av en förutsägelse låg**

## Referenser

<http://www.mmluvata.com/en/Products1/Special-Alloys/Oxygen-Free-Copper/>

Posiva SKB Report 02, Evaluation of a gas shield for friction stir welding of copper canisters. Björk, M; Tigerström, M; Cederqvist, L, 2017.

Hydrogen-enhanced creep and cracking of oxygen-free phosphorus-doped copper. Y. Yagodzinsky, E. Malitckii, T. Saukkonen, H. Hänninen. Scripta Materialia 67 (2012) 931–934

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