

Korrosionsvetenskap och risker med kopparkapslar

Christofer Leygraf, Professor emeritus i Korrosionslära

Avd. Yt- och Korrosionsvetenskap, Inst. Kemi.

Kungl Tekniska Högskolan (KTH), Stockholm

**Till stora delar baserat på
P. Szakálos och C. Leygrafs
slutanförande i Nacka Mark
och Miljödomstol,
26 okt. 2017.**

*Slutsats: Den sammanlagda effekten
i kopparen leder till ökad känslighet för
spänningskorrosion och
väteförsprödning, två viktiga processer
som på långa vägar inte är tillräckligt
utforskade och på allvar kan hota
kopparens mekaniska integritet.*

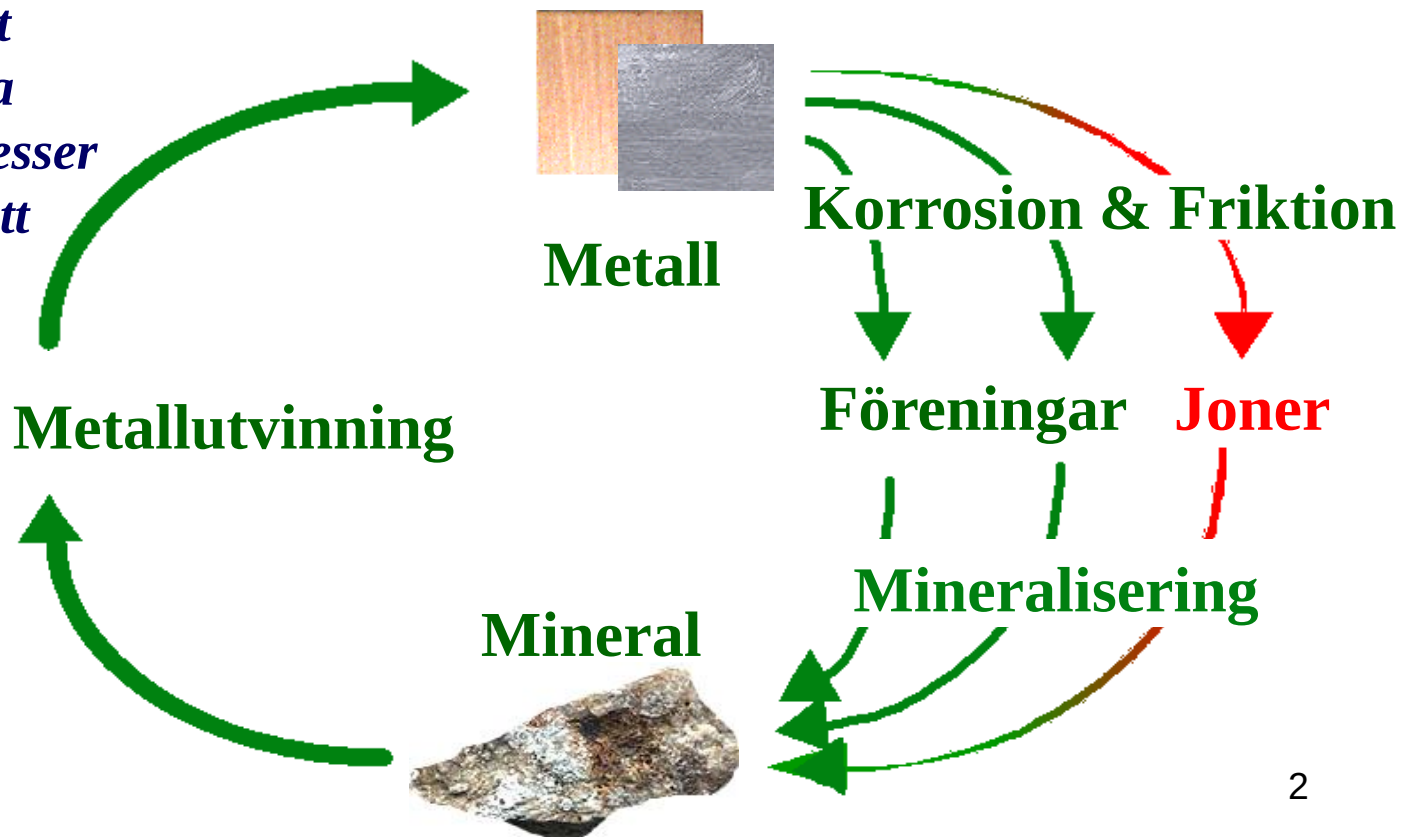
Koppar

Min egen bakgrund

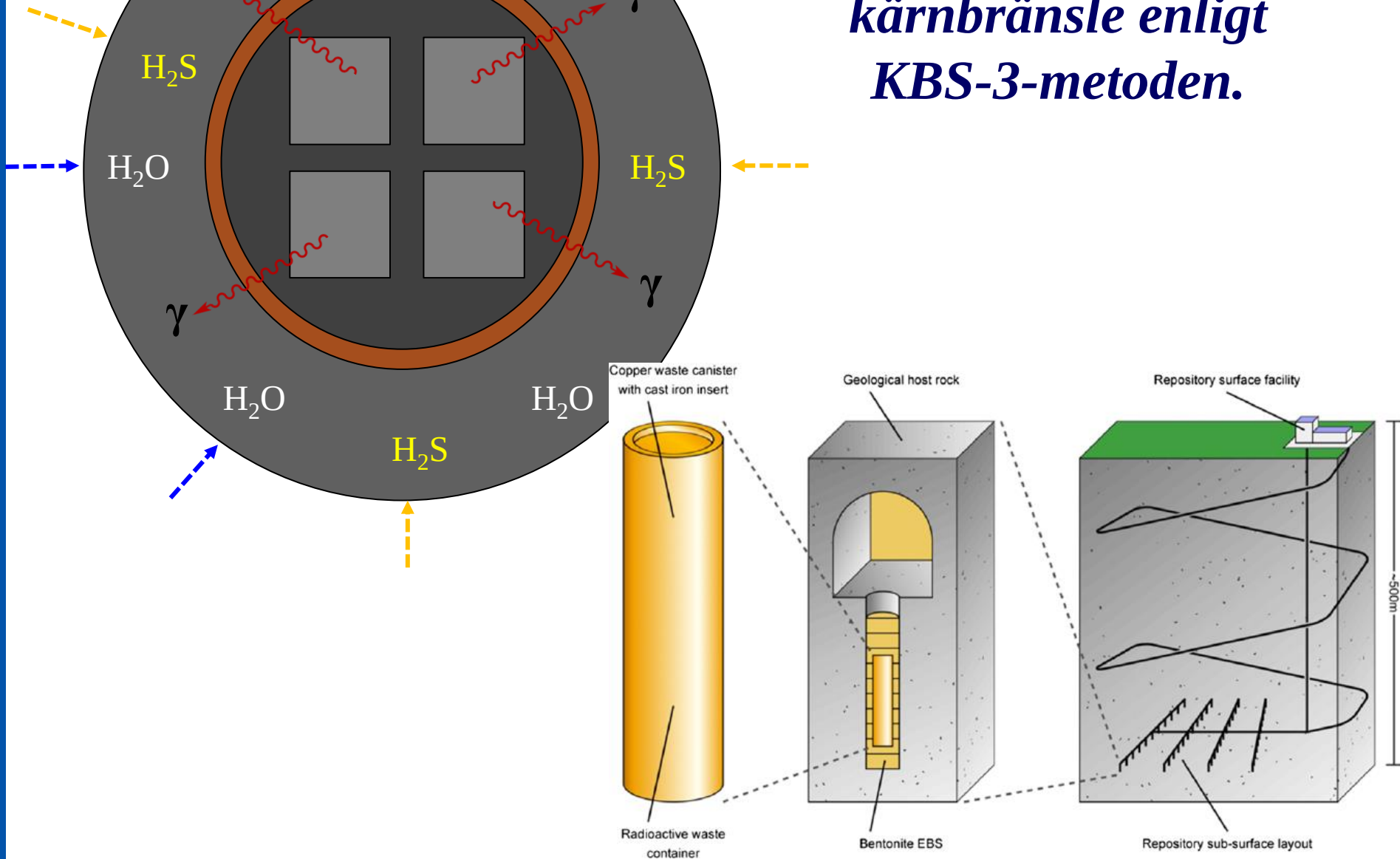
- *Professor i Korrosionslära vid Kungl Tekniska Högskolan i 30 år.*
- *Handledt närmare 50 doktorander till en Doktorsexamen i ämnet.*
- *Författat en bok, Atmospheric Corrosion, som citerats i ca 100 länder.*

Vad är korrosion?

Metallens strävan att genom olika kemiska och fysikaliska processer spontant återgå till ett mer stabilt tillstånd än metallen.



Slutförvaring av använt kärnbränsle enligt KBS-3-metoden.



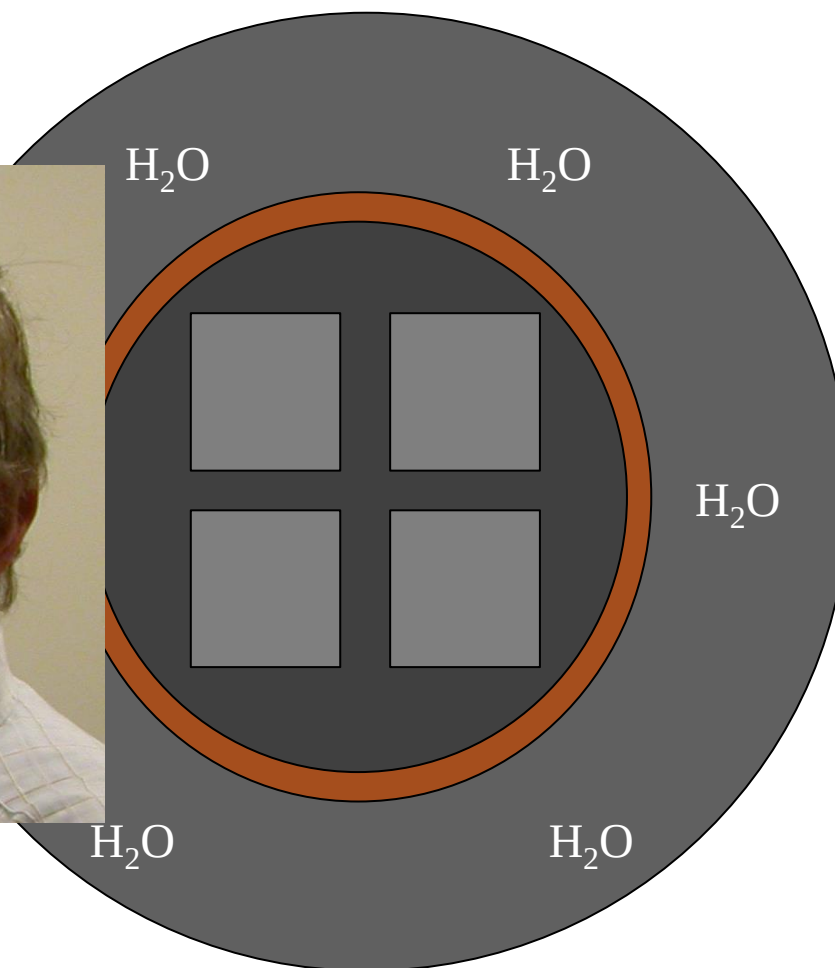
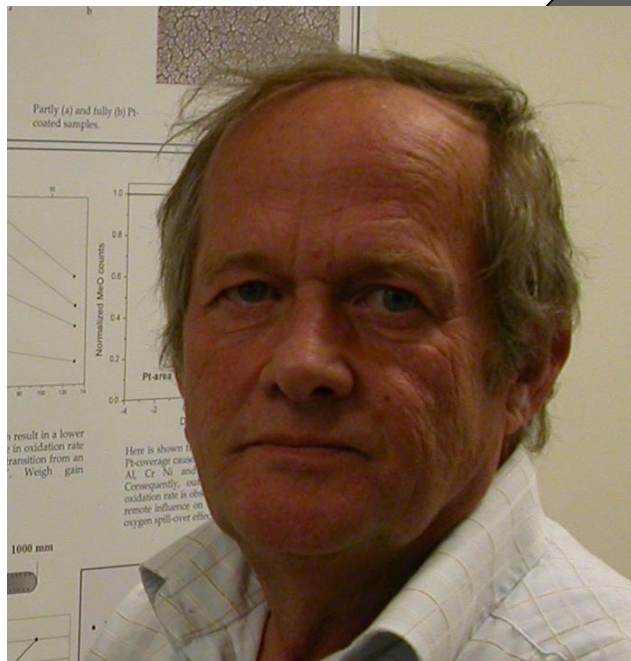
Nacka Tingsrätt. Mark- och miljödomstolens yttrande 23 jan 2018:

...osäkerheter som kvarstår om hur kapselns skyddsförmåga påverkas av

- a. Korrosion på grund av reaktion i syrgasfritt vatten
- b. Gropkorrosion på grund av reaktion med sulfid,
inklusive saunaeffektens inverkan på gropkorrosion
- c. Spänningskorrosion på grund av reaktion med sulfid,
inklusive saunaeffektens inverkan på spänningskorrosion
- d. Väteförsprödning
- e. Radioaktiv strålningens inverkan på gropkorrosion, spänningskorrosion och väteförsprödning.

Korrosion på grund av reaktion i syrgasfritt vatten.

**Gunnar Hultquist
(1948-2016)**

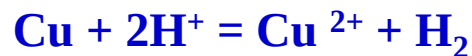


Immuniteten hos koppar i syrefritt vatten, även utan strålning, ifrågasattes av Gunnar Hultquist, KTH, redan för 35 år sedan genom en rad sinnrika långtidsförsök. Se Corrosion Science, 26 (1986) 173, och senare publikationer.

Tre möjliga orsaker till skilda resultat i kopparfrågan.

Givet: Koppar exponerat i syrefritt vatten.

1. Partialtrycket vätgas (H_2)



Vid H_2 -tryck på 1 atm korroderar inte Cu. Men en sänkning av H_2 -trycket förskjuter reaktionen åt höger. H_2 -trycket i försöket måste vara tillräckligt lågt för att Cu-korrosion ska vara möjlig och H_2 detekteras. Materialfrågan i analyskammaren blir då viktig. Mo-haltiga rostfria stål rekommenderas.

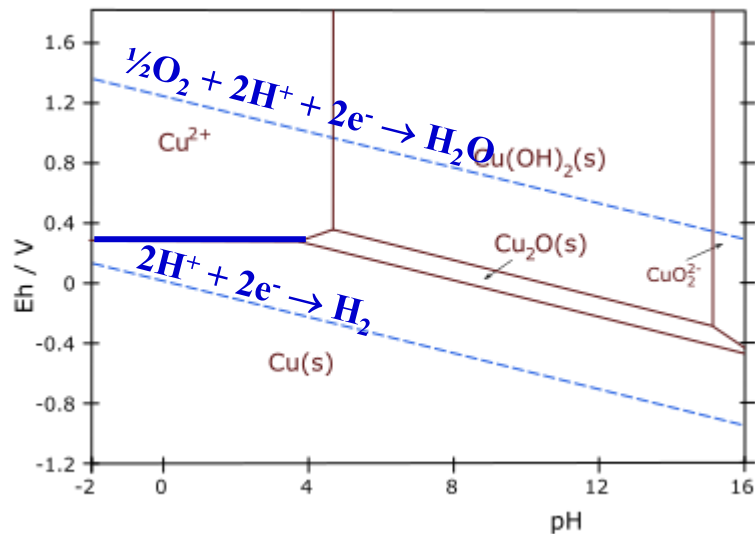
2. Frånvaron av syrgas (O_2)

Om O_2 är närvarande reagerar detta med H_2 och bildar H_2O . Då detekteras inget H_2 pga korrosion.

3. Cu-ytans behandling

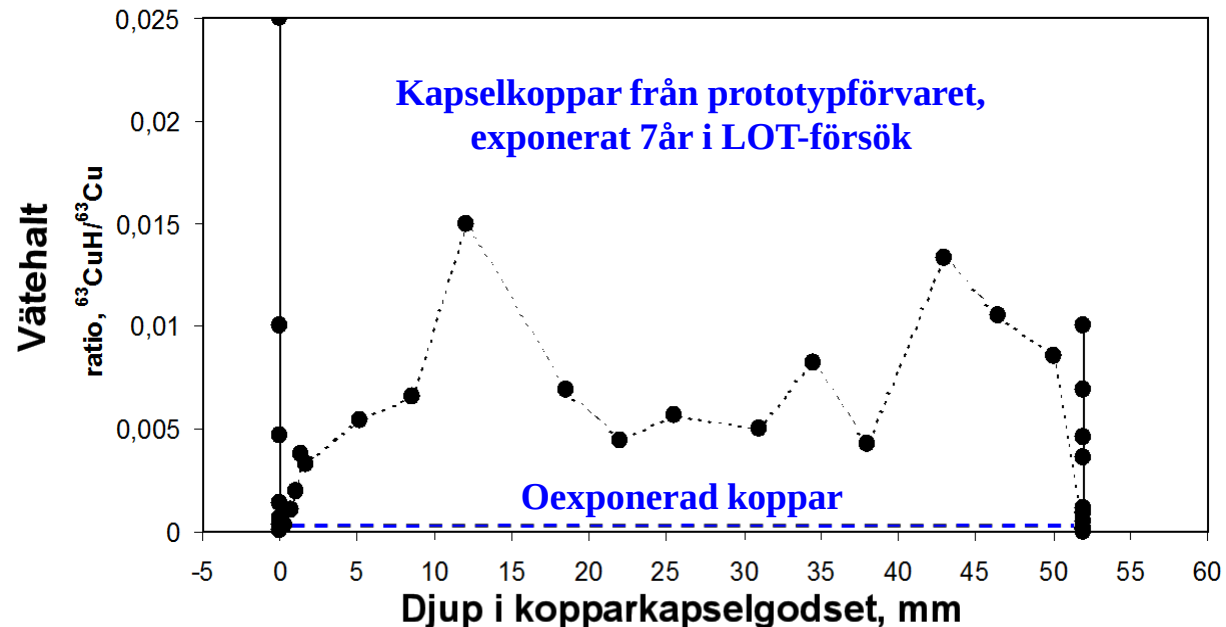
Det extremt låga korrosionshastigheterna gör att ytbehandlingens art kan leda till mycket skiftande resultat.

Pourbaix-diagram för Cu i H_2O



Spänningskorrosion och väteförsprödning.

Opublicerade analyser av Gunnar Hultquist på kapselkoppar efter Prototypsförvars-experimentet.



Ett avsevärt väteupptag sker i kapselkoppar exponerat i slutförvarsmiljön, dvs i syrgasfritt grundvatten.

Väteupptaget sker genom hela materialet vilket kan leda till flera tänkbara processer, bl.a. spänningskorrosion och väteförsprödning. Båda processer är helt oacceptabla för KBS-3 konceptet.

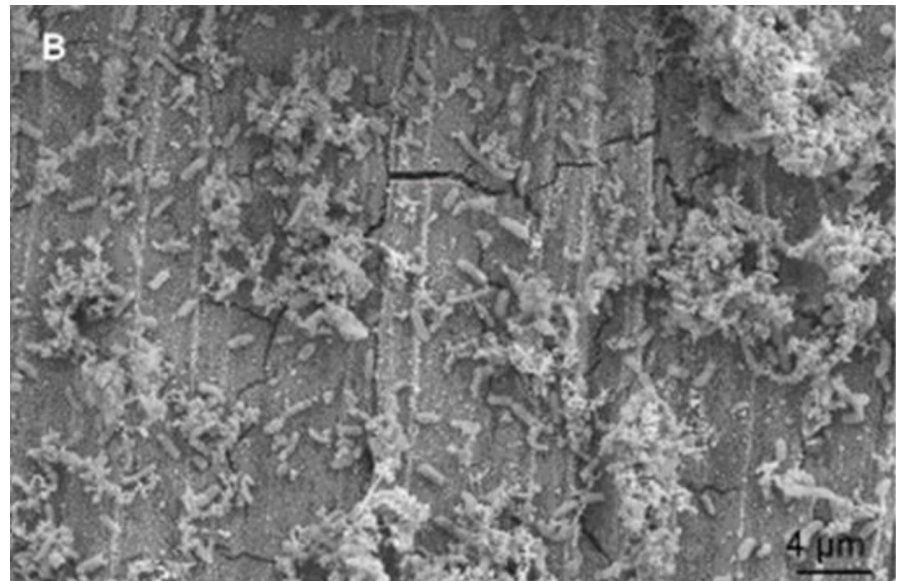
Gunnar Hultquist förbjöds av SKB att publicera sina resultat.

Spänningskorrosion och väteförsprödning.

Spänningskorrosion orsakas av kombinationen av korrosiv miljö och yttre eller inre spänning. En spricka kan uppstå som växer sig djupare in i materialet och kan leda till att materialets utmattningsgräns sänks.

Väteförsprödning är ett fenomen som uppträder i en metall som utsätts för väteinträngning och mekanisk spänning.

Nya rön visar att **mikrobiell korrosion** på kopparytan resulterar i sprickor i kopparmetallen. Svavelreducerande bakterie-kolonier skapar lokalt höga svavel- och väteanrikningar på ytan, och så småningom i sprickbildning.



Viktiga slutsatser så här långt.

SKB hävdar att kopparkorrosionshastigheten i slutförvarsmiljön endast är någon nanometer per år, dvs enstaka atomlager korroderad koppar per år.

En överväldigande majoritet refereegranskade forskningsartiklar anger kopparkorrosionen i vattenmiljö till 1-10 mikrometer per år, oavsett om inget eller lite syre finns närvarande.
SKB underskattar således kopparkorrosionen minst 1000 gånger.

Ännu allvarligare, ur slutförvarssynpunkt, är att SKB (och SSM) väljer att bortse från alla **nya rön som visar att förutsättningarna för spänningskorrosion och väteförsprödning föreligger i Forsmarks slutförvarsmiljö.** Detta har bekräftats med publikationer baserade på såväl fält- som laboriestudier.

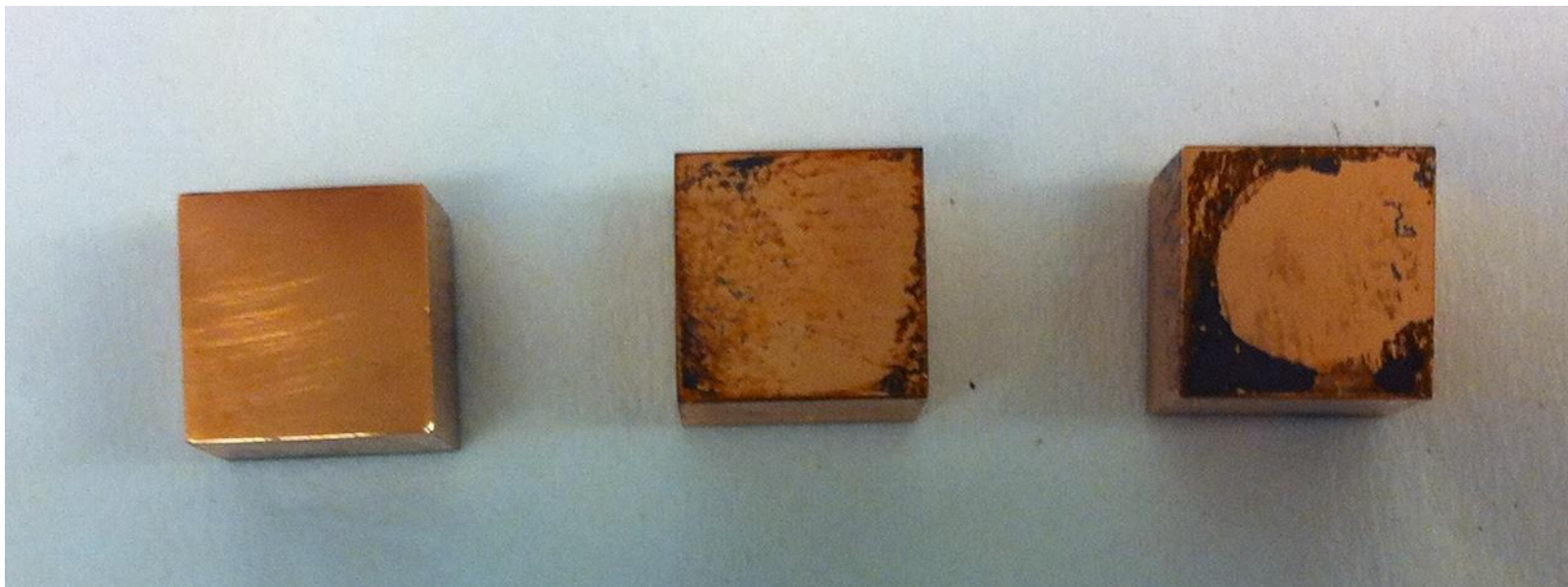
Förutom mikrobiell korrosion är **”Saunaeffekten” (saltanrikning i kapselhålen)** en process som påskyndar väteupptag, väteförsprödning samt spänningskorrosion. Saunaeffekten orsakas av en tydlig temperaturgradient mellan kapselhål och ovanliggande tunnel, vilket gör att fukt och vatten transporteras både in och ut ur kapselhålen medan salterna stannar kvar där det är varmast. Saltanrikningen, ”Saunaeffekten”, kommer att accelerera olika nedbrytningsprocesser.

Radioaktiv strålnings inverkan strålning.

*Syrefritt vatten.
Ingen bestrålning.*

*Syrefritt vatten.
Stråldos 62 kGy.*

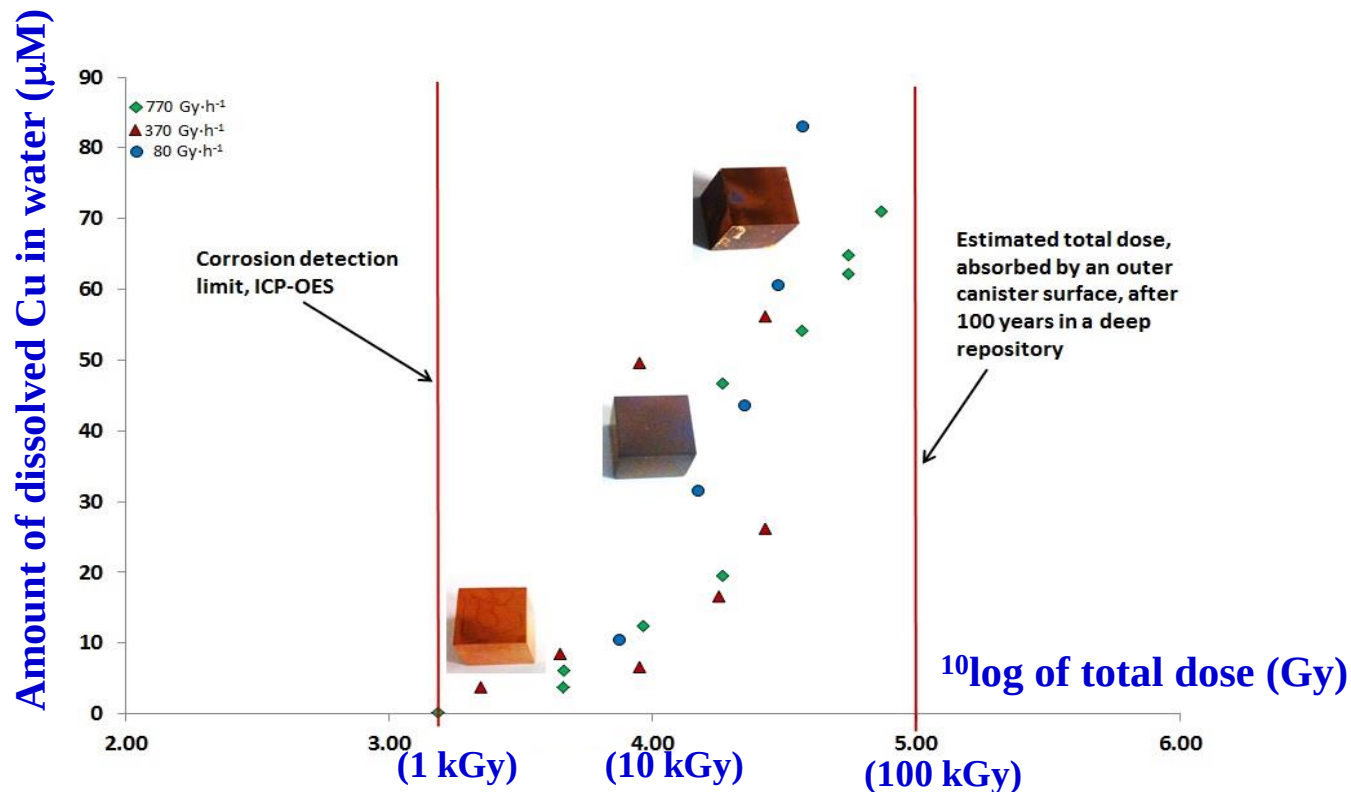
*Syrefritt vatten.
Stråldos 129 kGy.*



Den vänstra kopparbiten representerar utgångspunkten för de flesta studier som utförts om kopparkorrosion. De bägge högra bitarna har utsatts för exponering i syrefritt vatten och strålning motsvarande 50-100 år i slutförvaret. Deras yta och **framför allt innehåll** är väsensskilt från den vänstra kopparbiten.

Fotot från Å. Björkbacka, S. Hosseinpour, C. Leygraf and M. Jonsson, Electrochemical Solid-State Letters, 15 (2012) C5

Varför har strålningens inverkan studerats så lite?



Å. Björkbacka et al,
Radiation Physics and
Chemistry, 92 (2013)
80

- Tidigare studier inriktade på strålningsinducerad korrosion skedde främst i dosintervallet 1-10 kGy varvid endast försumbara effekter kunde påvisas.
- Strålningens inverkan har i olika analyser antagits begränsas till rena temperatureffekter och till bildandet av radiolysprodukter i vatten (H_2O_2 och OH-radikalen).
- Experimentellt krävande att utföra studier i närvaro av strålning.

En konsekvens: viktiga strålningsinducerade korrosionsprocesser har inte alls beaktats.

Men har inte SKB beaktat inverkan av strålning på koppars korrosion?

Ur Aktilaga 790 (svar på Domstolens fråga 5c om samverkanseffekter, 2 okt):

”SKB har gjort systematiska genomgångar av enskilda processer och samverkan mellan processer. I den så kallade processrapporten för kapseln, SKB TR-10-46, som utgör en av huvudreferenserna till SR-site finns tabellerat hur bl a strålning, temperatur, materialsammansättning och mekaniska spänningar påverkar och påverkas av respektive process (processer som beaktats är t ex allmän kopparkorrosion orsakad av sulfider, spänningskorrosion, sulfider, spänningskorrosion, korrosion från läckströmmar, utfällning av salt på kapselytan).”

Men en närmare granskning av SKB TR-10-46 (avsnitt 3.5.4) visar:

Korrosionsform

Har inverkan av strålning studerats?

Atmosfärisk korrosion	Nej
Korrosion inducerat av initialt syre	Nej
Lokal korrosion	Nej
Korrosion inducerat av bildad salpetersyra	Ja (salpetersyran bildas pga strålning)
Korrosion initierat av vattnets radiolys	Ja (radiolysprodukter bildas pga strålning)
Korrosion i syrefritt vatten	Nej (dock har det studerats senare)
Korrosion initierat av mikrober	Nej
Korrosion initierat av sulfat	Nej
Korrosion initierat av glaciala smältvatten	Nej
Spänningskorrosion	Nej (annat än den från temperaturhöjning)
Korrosion initierat av saltdeponering	Nej (annat än den från temperaturhöjning)

Slutsats: SKB har i viktiga processer såsom spänningskorrosion och väteförsprödning inte alls studerat inverkan av strålning (mer än den från temperaturhöjning).

På så sätt har man helt missat andra tänkbara effekter som kan påskynda dessa processer. 12

Nya viktiga rön har också publicerats förra året som kastar nytt ljus på spänningskorrosionen av koppar.

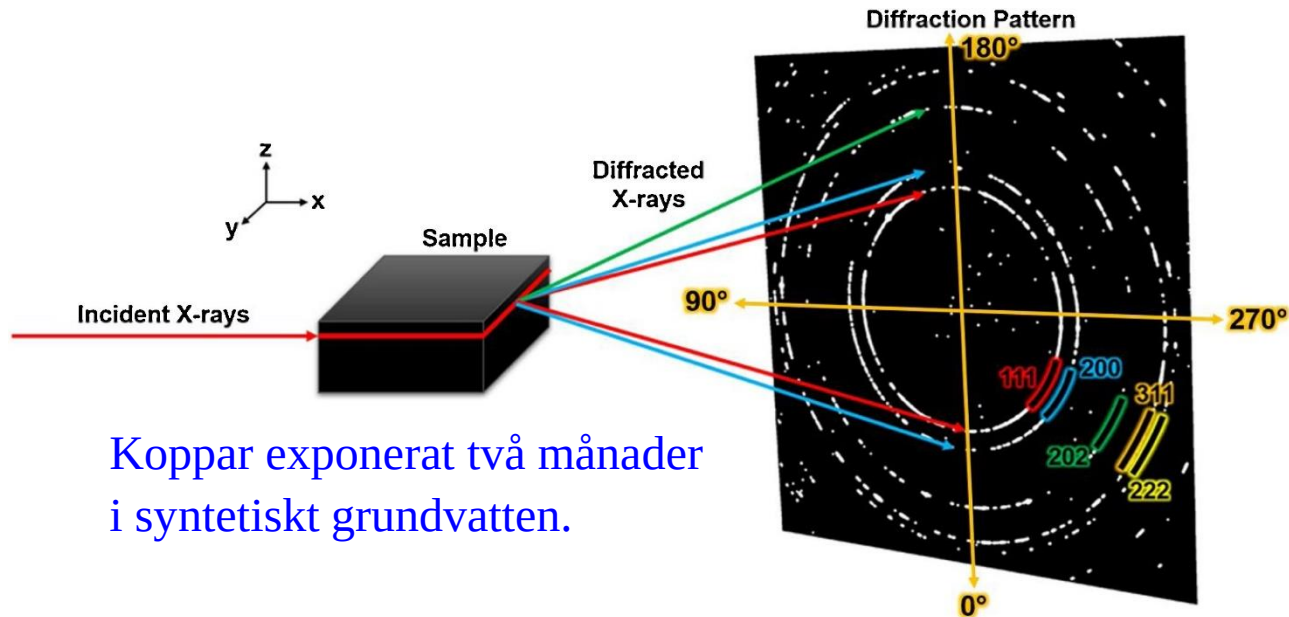
I ett samarbete mellan KTH och Aalto-universitetet i Helsingfors har kopparprover, bestrålade och exponerade i syrefritt vatten på snarligt sätt som i Åsa Björkbackas arbeten analyserats med avseende på väteinnehåll och mikrostruktur (C.M. Lousada et al, Scientific Reports, 6. 24234 (2016).

Resultaten visar att strålningen resulterar i ökat väteupptag i kopparen samt i förändrad mikrostruktur, som bl.a. leder till ökad vätetransporthastighet.

Det ökade väteupptaget troligen en kombination av flera processer, främst bildandet av atomärt väte vid kopparytan pga gamma-strålningen av vatten vid ytan.

Fråga: Hur påskyndas spänningskorrosion och väteförsprödning av det ökade väteintaget i koppar och den ökade vätediffusionen i koppar på kort och lång sikt? Ingen vet.

Nya rön med högupplösande röntgendiffraktion vid synkrotronljusanläggningen DESY i Hamburg.



Koppar exponerat två månader i syntetiskt grundvatten.

Mätningarna visar att **koppargittret** redan efter två månader i syntetiskt grundvatten **deformeras i ytskiktet med en relativ gitterexpansion på i genomsnitt 10^{-3}** , som lokalt kan bli ännu högre. Detta pekar på en uppenbar risk för övergång från elastiskt till plastiskt spänningstillstånd, och därigenom också på uppkomsten av lokala sprickor. Allt detta är tydliga förtecken på väteinducerad sprickbildning, och detta efter en så kort tid som två månader, att jämföra med de 100000 år som kopparkapseln förväntas hålla.

Summering: strålningen påskyndar degraderingen av koppars långsiktiga mekaniska integritet.



DN Debatt 11 nov 2021.

”Offentliggör fakta om skadade kopparrör för kärnavfallet”



**Korroderat koppar från
LOT-försök 20 år.**

KTH-professorer och miljöorganisationer: Märkliga luckor i redovisningen av kopparrör som förvarats i bergrum i 20 år.

Nu måste regeringen kräva att kärnavfallsbolaget SKB redovisar fakta som kan vara avgörande för slutföringen av kärnavfallet.

Den sammanlagda erfarenheten och diskussionen pekar på en mycket allvarlig brist: Fortfarande har inga Prototyp-försök utförts med alla faktorer närvarande.

*Till slut en forskar-etisk fråga som borde överskugga
alla andra tekniska frågor som vi diskuterat här:*

*Hur ska vi forskare, vana vid tidsramar på högst 10 eller
kanske 100 år, förhålla oss till förutsägelser på 100 000 år?*

Värt att påminna om ett 40 år gammalt
citat ur KBS Teknisk Rapport 31.

Bedömning av korrosionsbeständigheten
hos material avsedda för kapsling av
kärnbränsleavfall.

Lägesrapport 1977-09-27.

*”Gruppen vill avslutningsvis påtala fördelen
med att uppskjuta den slutliga förvaringen av
avfallet i minst 30 år – gärna 100 år .*

*Fördelarna med detta är flera: dels avklingar
aktiviteten och värmeutvecklingen från
avfallet, dels utvecklas teknik och vetenskap
så att förvaringen kan utföras på ett teknisk-
ekonomiskt optimalt sätt.”*



Jämför med vägskylden i Forsmark.