

Kärnkraft 2008

# Kan man förlita sig på koppar som korrosionsbarriär?



Tekn. Dr. Peter Szakálos, KTH  
Docent Gunnar Hultquist, KTH  
Docent Gunnar Wikmark, UU



HELDAGSEMINARIUM DEN 29 MAJ PÅ BERNS I STOCKHOLM

# Den svenska slutförvarsmodellen: KBS-3

- Konceptet med kopparkapsel utvecklades för ca 30 år sedan.
- Den svenska modellen, skiljer sig från andra länders koncept då den bygger på tesen om termodynamisk immunitet i vatten, dvs att koppar "tål" rent vatten även vid förhöjda temperaturer.
- Vi och många andra anser att denna tes **inte är bevisad och kan ifrågasättas.**



# Korrosionen är avgörande för slutförvarsmodellen

1. Kunskapen om kopparkorrosion måste vila på en solid vetenskaplig grund.
2. Koppars resistens mot korrosion är av helt avgörande betydelse för den svenska slutförvarsmodellen, KBS-3

**Vi anser att innan man tar beslut om punkt 2 måste punkt 1 vara uppfyllt.**

# Korroderar koppar i rent vatten?

- Hultquist har redan för 22 år sedan ifrågasatt om koppar verkligen "tål" vatten (*Corrosion Science* 26, 2 ,173, 1986).
- Inga vetenskapliga rapporter har publicerats, varken tidigare eller senare, som visar att koppar skulle "tåla" vatten.
- På senare tid har en förfinad teknik visat att koppar med största sannolikhet korroderar i syrgasfritt vatten under vätgasutveckling (*Szakálos et al., Electrochemical and Solid-State Letters* 10 (11) C63, 2007).

# Rapporter som SKB anför som "bevis" för att koppar inte korroderar i syrgasfritt vatten

- *J. P. Simpson et al.*, Corrosion Science 27,12,1365, (1987)
- SKB rapport 88-17 (1988)
- *Eriksen et al.*, Corrosion Science, vol. 29, 10, 1241 (1989)
- SKI rapport 95-72 (1995)

I dessa referenser har antingen syre varit närvarande under experimenten, eller så har man använt direkt felaktig utrustning för denna typ av försök.

# Konstruktionsförutsättningar enligt SKB

**R-06-02 Anaerob korrosion:** ”Efter att syret förbrukats kommer korrosionen att styras av löst sulfid till kapseln. Detta gör att kapselkorrosionen inte behöver beskrivas i reaktionskinetiska termer med de **osäkerheter som kan finnas för korrosionshastigheter och korrosionsmekanismer.** I stället reduceras problemet till att beskriva diffusiv **transport av lösta sulfider** genom bentoniten till kapselytan.”

# Den vetenskapliga frågeställningen:

Kan det produceras vätgas när koppar korroderar?

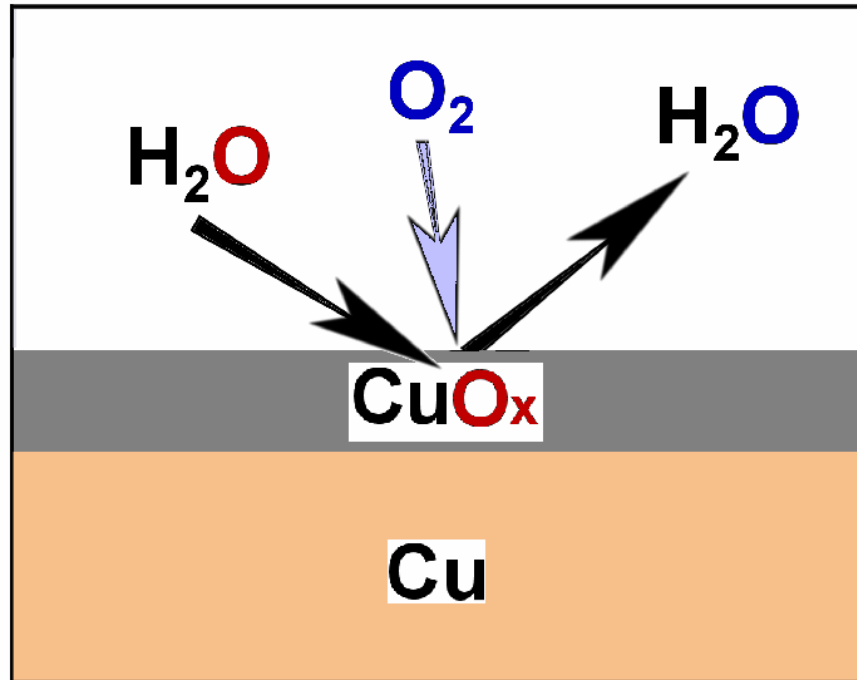
Reaktion 1:  $\text{Cu} + \text{O}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Kopparoxider}$

Reaktion 2:  $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Kopparhydroxid} + \text{vätgas?}$

Reaktion 1: Den enda reaktion som antas ske i vatten, dvs bara löst syrgas antas reagera med koppar.

Reaktion 2: Den allmänna hypotesen är att denna reaktion **inte** kan ske.  $\Rightarrow$  Initierat vår forskning på KTH

# Hur reagerar metaller med luft och vatten?



- Redan för 15 år sedan visades att syre från vattenmolekylen dominerar oxidbildningen på metaller inklusive koppar.
- I avsaknad av syrgas fortsätter koppar att reagera med vatten med väte som en biprodukt.
- **Koppar reagerar ALLTID med vatten** såvida inte tillräckligt mycket väte finns närvarande.

*Kan man förlita sig på koppar som korrosionsbarriär? P. Szakálos et al.*



# Unikt 15 års försök i rent syrgasfritt vatten vid rumstemperatur med "oväntat" resultat

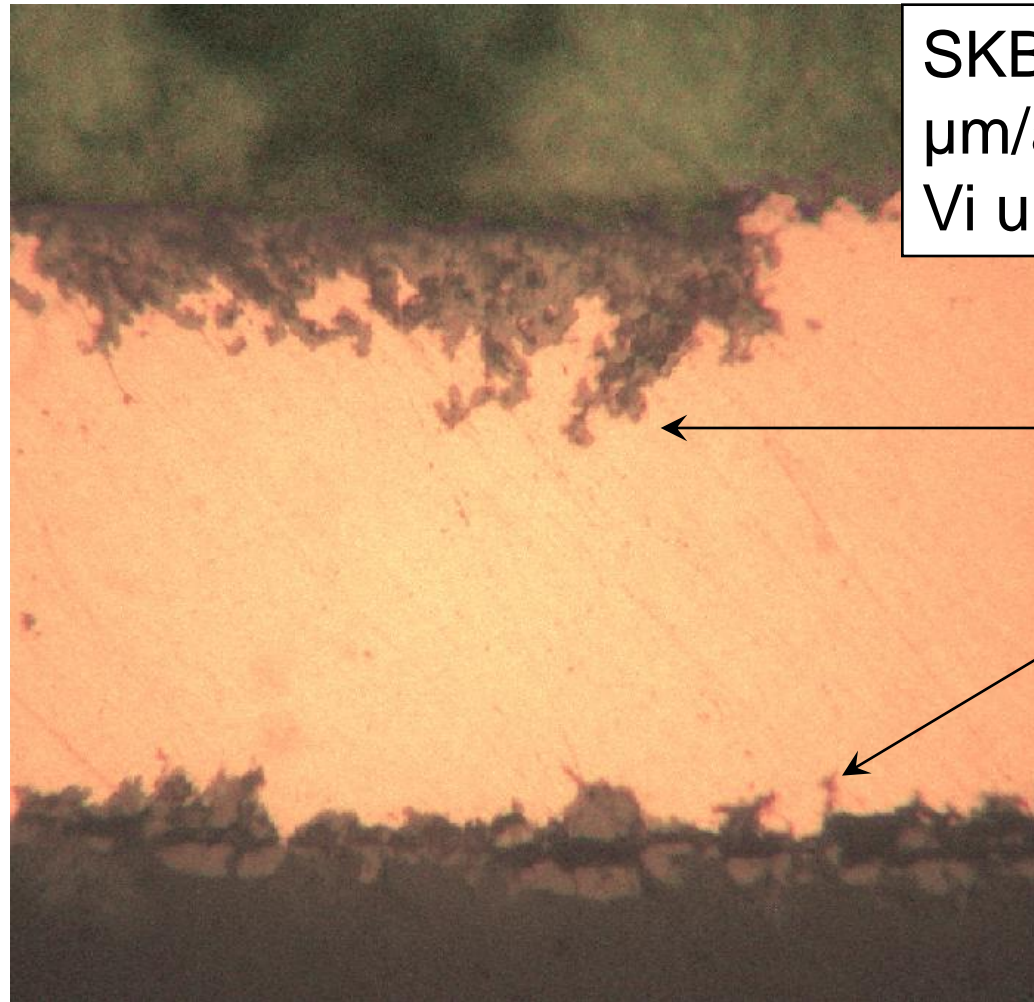


**” System stängt för alla gaser utom vätgas”**

**”System stängt för alla gaser”**

*Kan man förlita sig på koppar som korrosionsbarriär? P. Szakálos et al.*

# 15 års försök: Tvärsnitt genom 0.1 mm kopparplåt efter exponering i syrgasfritt vatten vid RT



SKB förväntar sig ca 0.003  $\mu\text{m}/\text{år}$  i korrosionshastighet. Vi uppmäter 3-20  $\mu\text{m}/\text{år}$ .

**Gropfrätning**

**Korngränskorrosion**

**Allmän korrosion**

# Kopparkorrosion: Skillnad mellan vatten och ånga

- Koppar “tål” vattenånga vid 100°C men det är en allvarlig missuppfattning att tro att koppar är immunt i vatten vid t.ex. 100°C.

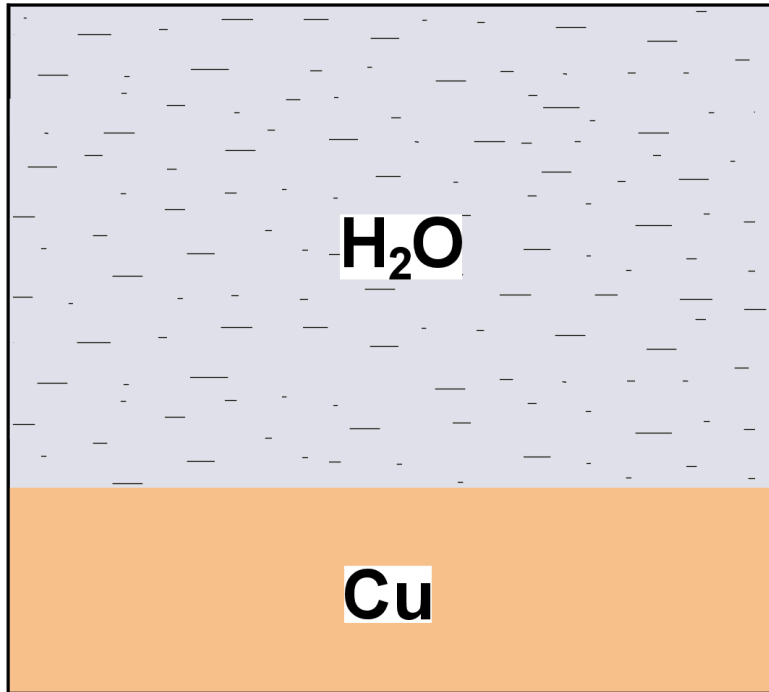
Kopparplåt  
exponerad tre  
veckor i  
vatten + ånga  
vid ca 100°C



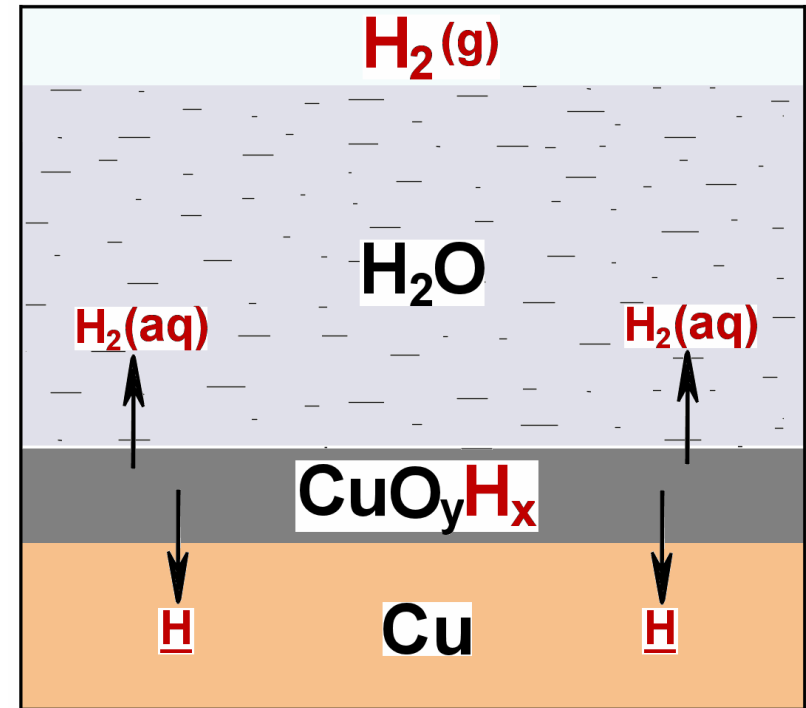
*Kan man förlita sig på koppar som korrosionsbarriär? P. Szakálos et al.*

# Kopparkorrosion i rent vatten

$t = 0$



$t > 0$



SKB's krav (för att undvika väteförsprödning) :  
Mindre än **0.3** vikts-ppm väte i kopparmetallen

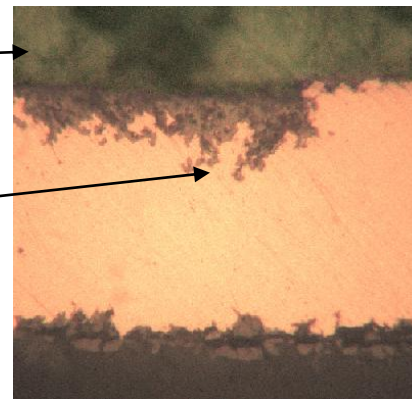
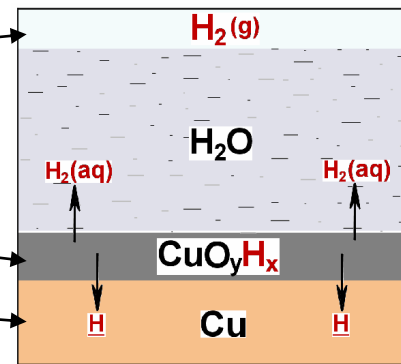
$H_{\text{korr.prod.}} + H_{\text{Cu}} + H_2(\text{aq}) + H_2(\text{g})$   
Väteupptag efter 6 månader i  
0.1 mm koppjarplåt:  
**~5 vikts-ppm !**

*Kan man förlita sig på koppar som korrosionsbarriär? P. Szakálos et al.*

# Resultat

Förekomsten av kopparkorrosion i syrgasfritt vatten har verifierats genom forskningsresultat rörande:

- Vätgasutveckling
- Viktsökning
- Väteupptag i koppar
- Kemisk analys av korrosionsprodukt
- Visuell inspektion
- Metallografi



# Slutsatser

- Såväl allmän- ,lokal- samt korngränskorrosion sker på koppar redan i rent syrgasfritt vatten vilket gör att kapslarna kan kollapsa redan om 1000 år.



- **Väteförsprödning pga denna kopparkorrosion kan få kapslarna att spricka långt tidigare än 100 år!**
- **Problemen går dock att lösa: Kopparn måste skyddas mot vatten under de första tusen åren då strålningen är så stark att kapseln upphettas.**

# Stort tack till följande personer som på olika sätt bidragit till vår forskning

**Prof. em. Eriksson, J-C., Ytkemi, KTH**

**Prof. em. Graham, M., NRC, Kanada**

**Docent Grinder, O., Materialens processvetenskap, KTH**

**Prof. Henriksson, U., Fysikalisk kemi, KTH**

**Prof. em. Lagneborg, R., KTH**

**Prof. Leygraf, C., Korrosionslära, KTH**

**Prof. Macdonald, D. D., Penn State-Univ., USA**

**Docent Odnevall, I., Korrosionslära, KTH**

**Prof. Rosengren, A., Kondenserade materiens teori, KTH**

**Prof. Seetharaman, S., Materialens processvetenskap, KTH**

**Prof. em. Östberg, G., LU**

# Remissinstansers yttranden angående SKB's forskningsprogram FUD-2007

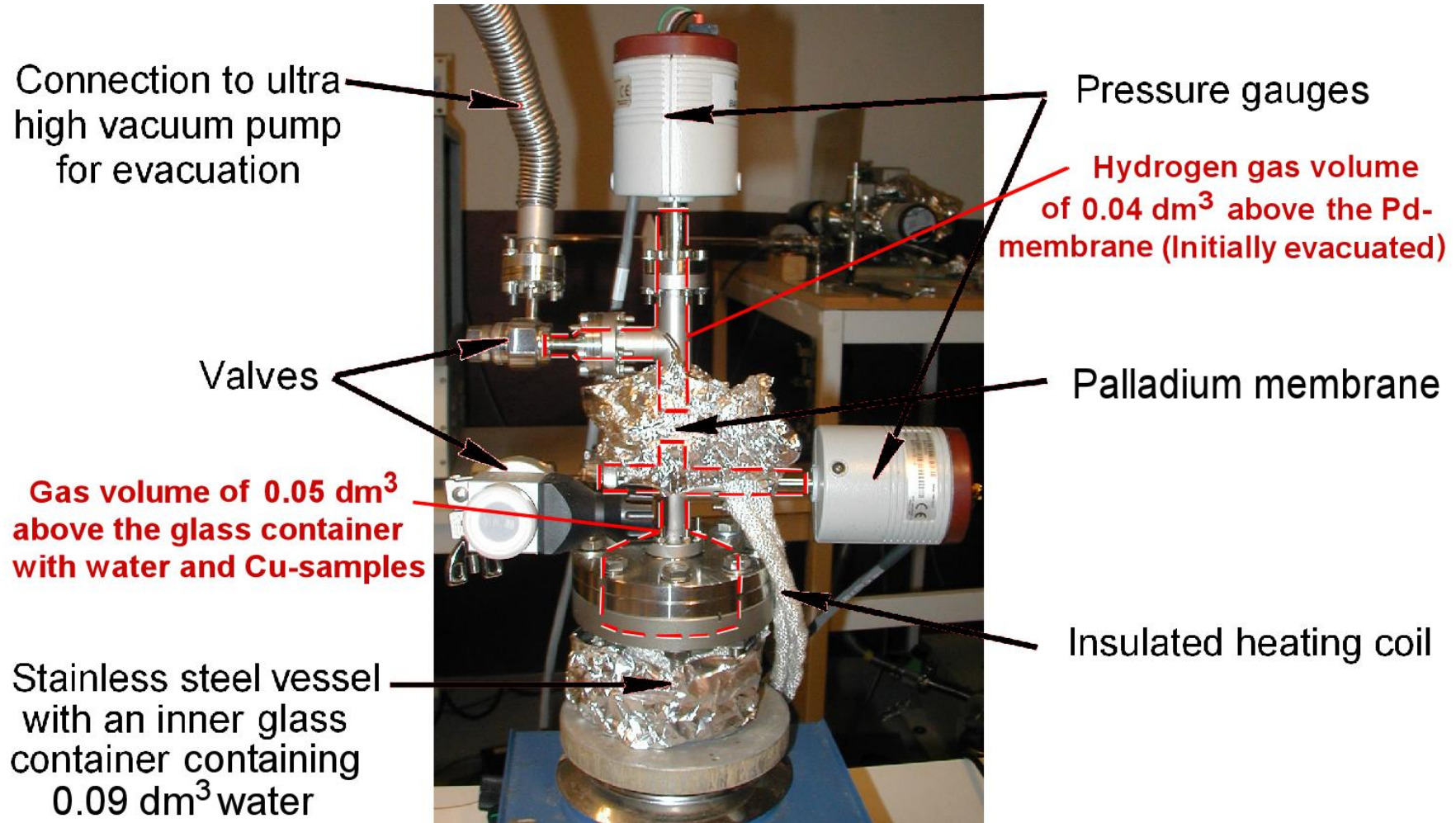
Följande instanser har inkommit (t.o.m. 2008 03-05) och påtalat problemet och vikten av att ytterligare forskning görs m.a.p. kopparkorrosion i syrgasfritt vatten:

**Krisberedskapsmyndigheten, KBM**  
**Kungliga Tekniska Högskolan, KTH**  
**Westinghouse AB (f.d. ABB Atom)**  
**Oskarshamns kommun**  
**Naturskyddsföreningen & MKG**  
**Miljöförbundet Jordens Vänner**  
**Oss & Avfallskedjan**  
**Statens strålskyddsinstitut, SSI (enligt plan)**



# Unik experimentuppställning

Electrochemical and Solid-State Letters 10 (11) C63-C67 (2007)



*Kan man förlita sig på koppar som korrosionsbarriär? P. Szakálos et al.*