



Miljörelsens kärnavfallssekretariat, Milkas
The Swedish Environmental Movement's Nuclear Waste Secretariat
Tegelviksgatan 40, 116 41 Stockholm, Sweden
Tel. +46-8-559 22 382 | info@milkas.se
www.milkas.se | www.nonuclear.se

LOT-FÖRSÖK: S2 OCH A3

Svagt bidrag från LOT-försöket kring frågan
om kopparkorrosion i slutförvarsmiljö

Jessica Lindén, Miljörelsens kärnavfallssekretariat, Milkas
Civilingenjörstudent vid Luleå tekniska universitet. 4 februari 2021

Innehåll

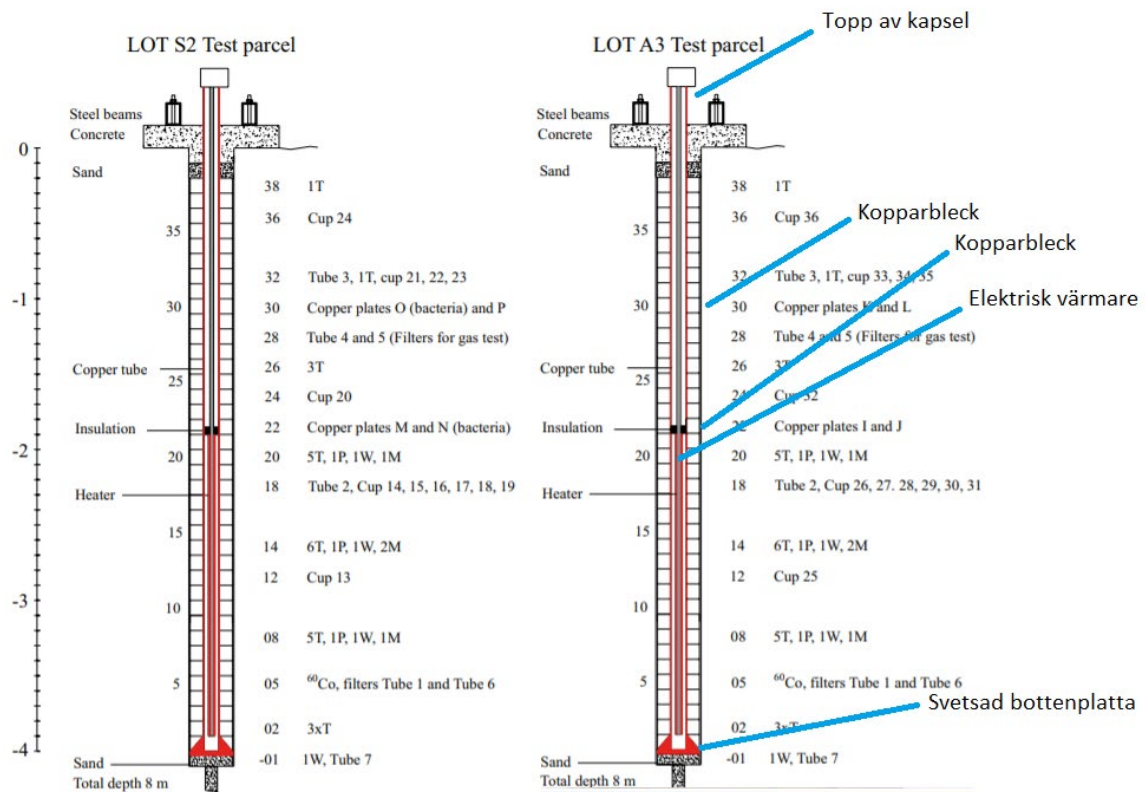
| | | |
|-----|---|----|
| 1. | Introduktion | 3 |
| 2. | Experimentuppställning..... | 4 |
| 3. | Grundvattnet | 5 |
| 4. | Kopparkapslarna..... | 5 |
| 5. | Korrosionen beror på värmen vid kapseln | 5 |
| 6. | Undersökning av tvärsnitt på kopparkapslar..... | 7 |
| 7. | Korrosion på bottenplattorna | 7 |
| 8. | Korrosion inuti kapseln..... | 8 |
| 9. | LOT-försöket ger ett svagt resultat..... | 11 |
| 10. | Summering | 12 |
| 11. | Källor | 13 |

1. Introduktion

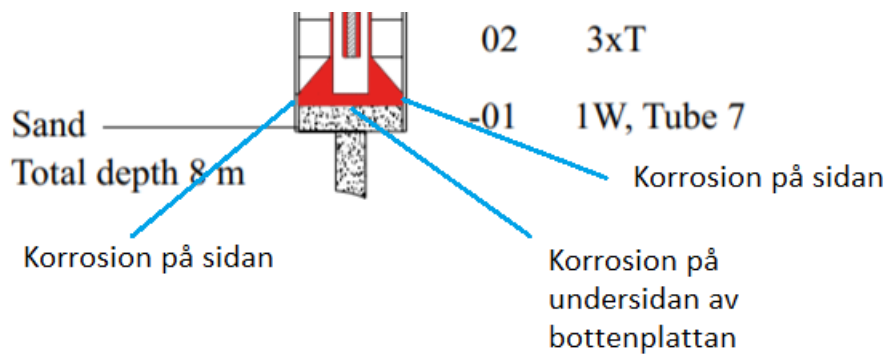
"LOT" står för "long term test of buffert material". Det är en serie experiment av Svensk Kärnbränslehantering AB, SKB som tog sin början på 1990-talet då 7 paket med kopparcylindrar deponerades i berget i Oskarshamn. Kopparkapslarna var omslutna med bentonitlera, och syftet var att undersöka hur bentonitleran reagerar på värme över en lång tidsperiod. Syftet med experimenten har alltså inte varit att studera kopparkorrosion, så experimenten har inte anpassats för det. Däremot så har man ändå lagt in kopparbleck i leran, antagligen för att kunna undersöka korrosionen i efterhand, men kopparblecken har inte karakteriserats och förberetts för det.

Några av paketen har tagits upp, och de allra senaste paketen som tagits upp hösten 2019, S2 och A3, kommer behandlas här utifrån SKB:s september 2020 rapport "Corrosion of copper after 20 years exposure in the bentonite field tests LOT S2 and A3, Technical Report, TR-20-14.

2. Experimentuppställning



Lånad bild på uppställningen med egna markeringar och noteringar, samt även lånade bilder på kopparkorrosionen från SKB:s rapport TR-20-14.



Lånad bild från SKB:s rapport TR-20-14, med egna markeringar och noteringar. Notera att det inte står i rapporten vart korrosionen på sidan skett i relation till titantuberna tredimensionellt sett, sidostrecken är godtyckligt placerade.

Paketen S2 och A3 låg på 450 meters djup, med en kapsel var i. Kapslarna är långa, 4,7 meter i längd. De är dock smala med 10.8 cm i diameter. Runt varje kapsel finns torra hårda bentonitringar, 38 stycken. Inuti varje paket fanns även 4 kopparbleck runt kapseln. Kapslarna är ihåliga. För att simulera resteffekt från kärnbränslet så använde man en elektrisk värmare inuti de ihåliga kapslarna. Sedan användes titantuber för att låta grundvatten flöda in och mätta bentonitleran. I A3 har det varit 120-150 grader varmt och A3 har varit nere i precis 20 år. S2 har haft en maxtemperatur på 90 grader och har precis som A3 varit nere i 20 år.

Det är värt att notera att i detta experiment saknas radioaktivitet, så experimentet säger ingenting om hur korrosionen påverkas av radioaktivitet under längre tid. Dessutom är insidan av kapseln öppen mot Äspötunneln och det saknas segjärnsinsats. Med andra ord så är försöket inte särskilt likt KBS3-metoden som den är tänkt att se ut.

3. Grundvattnet

Vattentillförseln (samt värmertilförseln) slogs på 4 månader efter att kapselpaketerna hade installerats i berget och kom från berget runtom. Vattnet analyserades under tidens gång, för att kunna se eventuella förändringar i pH-värde och halten av sulfider till exempel. Då korrosionshastigheten beror av bland annat pH-värde och halt av t. ex .sulfider och klorider så är det viktigt att hålla koll på dessa halter.

Sju titantuber var inkopplade, det är "Tube X" i ritningen men det är otydligt exakt hur det ser ut.

Under experimenttiden har det varit en kontinuerlig grundvattentillförsel från berget runtom. Vattnet har under tiden blivit en aning mer basiskt (från år 2000 har pH ökat från 7.4 till 7.8). Sulfidhalten i vattnet har varit på en låg jämn nivå. Halten kloridjoner i vattnet har ökat sedan år 2000. Halten av vissa joner har ökat (kalcium, kalium, brom och natrium) medan andra har minskat (magnesium) eller varit på en jämn nivå (fluor och kisel).

4. Kopparkapslarna

Kopparkapslarna var inte gjorda av samma material som det SKB har tänkt att använda i KBS3, dvs Cu-OFD dopad med fosfor för att vara syrefri. I S2 och A3 användades standard-syrefri koppar SS 5015-04.

Man har inte kunnat använda gravimetrisk analys på kopparkapslarna i detta försök eftersom kapslarnas storlek inte är lämplig. Man har istället tittat på mängden kopparkorrosionsprodukter i bentonitleran runtom kapseln vilket inte är en vedertagen etablerad metod så det är svårt att få fram korrekta slutsatser.

Kapslarna undersöktes med SEM-EDS (scanning electron microscopy-energi dispersive scattering) och korrosionsprodukterna cuprit (CuO) och chalcosit (Cu₂S) hittades.

5. Korrosionen beror på värmen vid kapseln

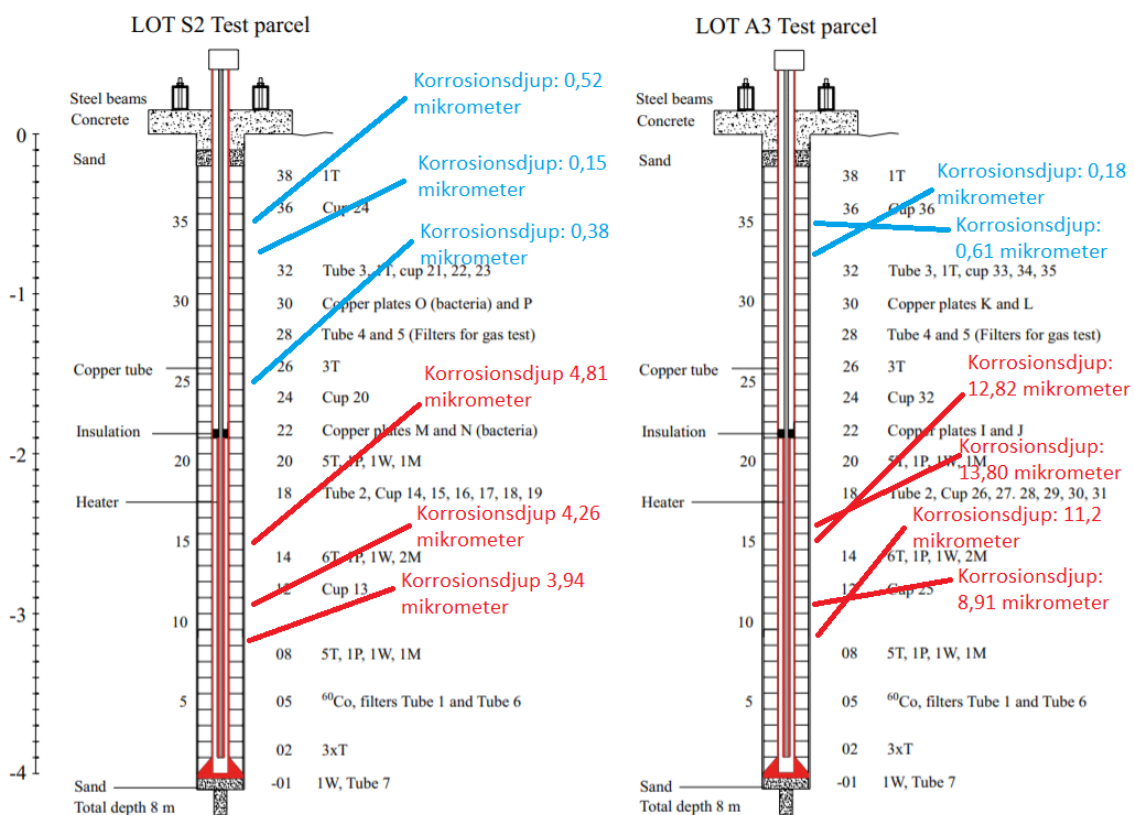
Enligt SKB är korrosionsdjupen på den varmaste delen av kapseln S2 – vid 70 till 90 grader celsius – 3,9-4,8 mikrometer. I A3:s kapsel så var korrosionsdjupen på den varmaste delen

av kapseln – vid 100 till 120 grader celsius – 8,9-13,8 mikrometer. Korrosionsdjupen var mindre på de svalare delarna av kapseln. Detta tog man reda på via XRF-metod (X ray fluorescence spectroscopy) samt SEM-EDS, vilket innebär att man tittar på de korrosionsprodukter som hittats i bentonitleran lokalt, för att kunna avgöra korrosionsdjupen på utsidan av kapseln. Denna metod är inte standardiserad enligt SKB, så olika laboratorier som gör detta försök kan få olika resultat.

Table 3-19. Estimated corrosion depths on different positions of the copper heater pipes in LOT A3 and S2, based on the copper content in the bentonite.

| Block | Estimated corrosion depth (µm) |
|-------------------------|--------------------------------|
| LOT A3 #9E | 11.02 |
| LOT A3 #11N | 8.91 |
| LOT A3 #15 | 12.82 |
| LOT A3 #16 | 13.80 |
| Average hot region A3: | 11.64 |
| LOT A3 #33E | 0.18 |
| LOT A3 #35N | 0.61 |
| Average cold region A3: | 0.40 |
| LOT S2 #9E | 3.94 |
| LOT S2 #11W | 4.26 |
| LOT S2 #15S | 4.81 |
| Average hot region S2: | 4.34 |
| LOT S2 #25E | 0.38 |
| LOT S2 #33S | 0.15 |
| LOT S2 #35W | 0.52 |
| Average cold region S2: | 0.35 |

Bild lånad från SKB:s rapport TR-20-14, tabell från s. 59.



Bilder lånade från SKB:s rapport TR-20-14, med egna markeringar.

6. Undersökning av tvärsnitt på kopparkapslar

SKB tog 3 tvärsnittsprov från kapsel A3 och 3 tvärsnittsprov från kapsel S2. Man tittade både på insidan och utsidan av tvärsnittsproven, insidan var ju i kontakt med luft och utsidan var i kontakt med bentonitleran (TR-20-14 appendix F).



Figure G-1. Sample area 1 from pipe A3.

Bild lånad från SKB:s rapport TR-20-14 som visar prov-area 1 från A3.

Rutan skars ut med bandsåg, och den skars vidare i avlånga bitar och det är de som analyserats vidare med EDS-analys (SKB TR-20-14). Samtliga bilder tycks vara från ovansidan av kapseln, dvs. de delar av kapseln som varit längst ifrån värmaren. Korrosionsforskare vid KTH, Szakálos och Leygraf, efterfrågar bilder och analys av tvärsnitt av kapseln där värmaren varit och där korrosionen antagits varit som störst, dvs. nere vid bottenplattorna (Szakálos, Leygraf, 2020).

7. Korrosion på bottenplattorna



Bottenplattan för A3. Bild lånad från SKB:s rapport TR-20-14.

Det blågröna är enligt SKB $Cu(OH)_3Cl$, baserat på analys med XRD samt SEM-EDS (SKB TR-20-14). Det syns på undersidan av bottenplattan av både S2 och A3 samt på sidan av bottenplattan av A3. Bottenplattorna har på undersidan enbart varit i kontakt med sand och inte med bentonitleran.

Enligt SKB har syre kommit från porositeter och luftfickor i sand och i andra utrymmen mellan kapseln och leran, samt att det har tillförts syre löpande under de första 4 månaderna innan vatten och värme slogs på och att det är därför det är så stor mängd korrosion. SKB menar också att syret har kommit via titantuberna som var "öppna" i 4 månader och att det kan ha skapat en galvanisk cell mellan titantuberna och kopparkapseln:

"(...) and since the Ti-tubes were open for about four months after installation of the test parcels, the bottom plates may have experienced atmospheric O_2 pressure during this period (and thereby a higher electrochemical potential than other parts of the copper pipe or on the coupons)." – Citat från SKB:S rapport TR-20-14 s. 63.

Enligt KTH-forskarna Peter Szakálos och Christofer Leygraf så finns en del felaktigheter med detta. Grundvatten har mikrobiell aktivitet som konsumerar syre, och ifall det varit tillgång till syre via fickor i sanden exempelvis, så borde dessa ha konsumerats inom några dagar och syrefria förhållanden borde uppstått nästan direkt. Vidare menar Szakálos och Leygraf att SKB implicerar att det funnits upplöst syre i grundvattnet som orsakat korrosionen, vilket inte är möjligt eftersom grundvatten inte innehåller upplöst syre. Szakálos och Leygraf menar att det enda möjliga sättet korrosionen har skett på är via syrefritt vatten och inte via upplöst syre i grundvatten, eftersom $Cu(OH)_3Cl$ samt CuO är termodynamiskt stabila i syrefritt vatten. Kärnan i detta är frågan om koppar korroderar i syrefritt vatten eller inte, SKB menar att det inte gör det (Hedin, A., Boman, M., mfl. 2018) medan Szakálos och Leygraf menar att det gör det (Szakalos, Leygraf, 2007). Det är en frågeställning som bör studeras mer och framförallt väldigt detaljerat, utanför LOT-försöket.

8. Korrosion inuti kapseln

Ovansidan av bottenplattan (som ju är insidan av kapseln) har varit exponerad för atmosfären i Äspötunneln under hela experimentet. Det innebär att insidan av kapseln har varit utsatt för fukt och syre under 20 år. Det är alltså inte så konstigt att det finns korrosion på insidan av kapseln.

Pipe interior bottom A3



Insida av kapseln A3. Bild lånad från SKB:s rapport TR-20-14.

Kopparblecken



Figure 3-6. Corrosion coupon S2/M with surrounding bentonite clay.

Bild lånad från SKB:s rapport TR-20-14.

Fyra kopparbleck var placerade i varje "paket". Kopparblecken var gjorda av "rätt material", dvs SKB:s referensmaterial för KBS3-metoden som är Cu-OFP. Kopparblecken var 6 cm x 1.5 cm x 0,15 cm i dimensionerna. Ena sidan av varje kopparbleck var polerat medan andra sidan var bara bearbetad med maskin/fräst. SKB hade även referensexemplar av Cu-OFP i en torr inomhusmiljö som användes för att jämföra med. Två av kopparblecken (O och N) hade doppats i någon form av odlingsmedium med mikroorganismer. SKB vet inte vilka mikroorganismer det rör sig om men gissar att det rör sig om sulfatreducerande bakterier, citat s. 13 i TR-20-14:

"It is unfortunate that detailed information about this procedure has been lost during the two decades since the experiment was installed, however, communication with persons

involved in the installation of LOT suggests that the growth medium contained sulfate reducing bacteria (SRB)."

Sulfatreducerande bakterier är intressanta för att de producerar sulfider, som alltså kan öka korrosionshastigheten. Så utöver de sulfider som kan finnas i grundvattnet så kan det även finnas bakterier som faktiskt skapar sulfider. I detta försök var det i princip ingen skillnad på blecken som var doppade i bakterielösningen och blecken som inte doppats i bakterielösning.

XRD visade på korrosionsprodukterna chalkosit och cuprit i kopparblecken. SEM-EDS mäter vilka grundämnen som finns på ytan och hur mycket. Om man då får reda på att det är en viss halt av t. ex. sulfid så jämför man med halten av kalcium. Om sulfidhalten matchar kalciumhalten enligt den kemiska formeln så vet man att det har bildats en utfällning från bentonitleran och inte en korrosionsprodukt, eftersom vi vet att CaSO_4 finns i bentonitleran som varit runt om kapseln. Finns det däremot mer sulfid utöver det och en matchande mängd koppar på ytan så kan man anta att det är en korrosionsprodukt det handlar om. Kalciumhalten matchade sulfidhalten i block 22 men inte i block 30, så i block 30 fanns det korrosionsprodukten chalkosit.

Man tog ett kopparbleck från A3 (bleck K) och ett från S2 (bleck N) och skar dem itu för att kunna se halten av ämnen och se eventuella gropar från korrosion. Man hittade gropar som kännetecknar korrosionstypen gropfrätning. Båda blecken hade chalkosit och S2/N hade ett lager av korrosionsprodukten cuprit.

Vad är då gropfrätning?

Gropfrätning är en typ av korrosion som ofta uppkommer på metaller som skyddar sig mot korrosion med exempelvis ett oxidlager, där det av någon anledning har gått hål på lagret. Det kan vara t. ex. en mekanisk skada eller brist på syre som är orsaken, eftersom syre är "byggstenarna" med vilken oxidlagret byggs upp. Sen vet vi också att syre är ett vanligt oxidationsmedel, vilket innebär att syre faktiskt också kan "skapa" korrosion genom att agera katod, vilket sker t. ex. när järn rostar. Huruvida syret används för att bygga oxidlager eller skapa korrosion, beror på en mängd saker som t. ex. vilket metall det är, vilken miljö det är, ifall det är "jontransportörer" närvarande som t. ex. klorider eller sulfider, samt hur snabb metallen är på att bygga oxidlagret efter att en skada uppkommit. Gropfrätning kan visa sig som en pytteliten prick på ytan, men gropen växer nedåt och kan vara väldigt stor i förhållande till vad man ser på ytan.

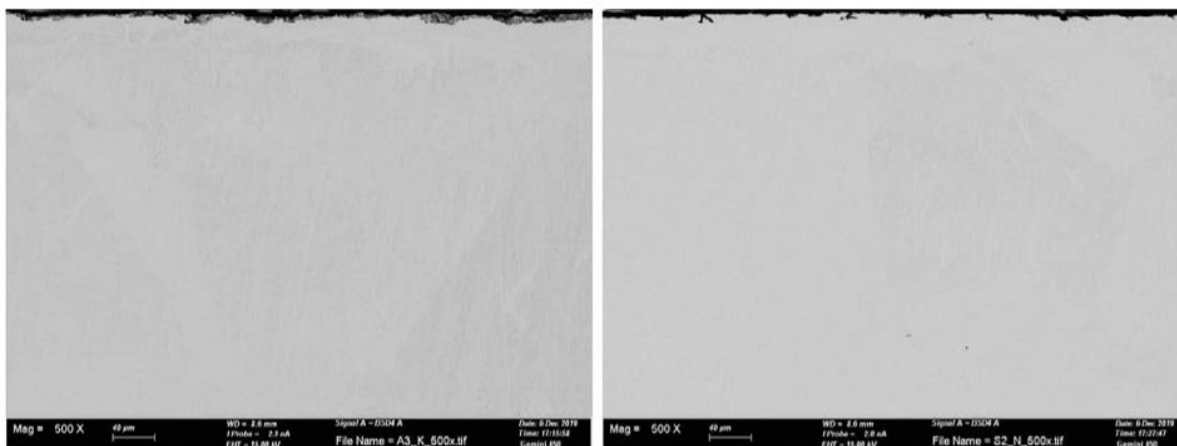


Figure 3-11. SEM image of cross-section of coupons A3/K (left) and S2/N (right), magnification $\times 500$.

Bild lånad från SKB:s rapport TR-20-14.

SKB använde även gravimetrisk analys för att ta reda på korrosionsdjupet, i de fall där proven inte skärs itu. Det innebär förenklat att man avlägsnar korrosionsprodukterna med syra, väger dem och sedan gör beräkningar utifrån massan för att ta reda på korrosionsdjupet. Kopparbleck M och O från S2 hade det största korrosionsdjupet på mellan 1-1.3 mikrometer.

9. LOT-försöket ger ett svagt resultat

SKB upprepar flertalet gånger i rapporten att experimentet inte är avsett för att undersöka korrosion, och att paketen inte preparerats på rätt sätt innan. Vad det innebär är att karakterisera ytorna på kopparbleck och cylindrar noggrant och mäta varje liten grop som finns där. De gropar man hittar i början är ju mest troligt i så fall från mekanisk bearbetning och tillverkning. Även under experimentet vill man hålla koll på miljön i paketen, ifall den är reducerande eller oxiderande till exempel, för att kunna styrka vilka korrosionsprocesser som sker. Ett problem i det här experimentet är att SKB inte har kontrollerat vilken miljö som är nere i paketet, som är standard i korrosionsexperiment, och har heller inte kontrollerat ytorna innan med LOM (light optical microscopy), så det går inte att säga om de gropar som uppmäts efter experimentet varit där innan eller om det är gropar som skett på grund av korrosion. Det finns ju referensexemplar av cylindrar och kopparbleck att jämföra med, men bara från tillverkning kan två cylindrar ha väldigt stora skillnader i fråga om gropar. Så referensexemplaren är inte till någon hjälp i det avseendet.

Det blir tunt att dra slutsatser kring kopparkorrosion i slutförvarsmiljö utifrån LOT-experimentet så SKB hänvisar till tidigare experiment för att styrka sina slutsatser (s. 69 i rapporten). Några exempel är ett "Full scale prototype repository" experiment i Äspö, där två kapslar togs upp efter 7 års tid och undersöktes med SEM. I det experimentet hade man dock inte heller karakteriserat ytorna innan experimentet. SKB jämför med en kapsel som förvarats vid kapsellabbet i Oskarshamn som har en "liknande topografi" som de kapslar som var nere i Äspötunnlarna. SKB drar slutsatsen att groparna som uppkommit förmodligen är från mekanisk bearbetning efter men medger att det kan vara på grund av korrosion i Äspö Hard Rock Laboratory (HRL).

SKB nämner också "Febex-experimentet" där korrosion analyserades på bleck av flera metaller i bentonitlera, under värmning över en längre tid. Korrosionsdjupen på kopparblecken var då mellan 20-100 mikrometer (mellan 0,02-0,1 mm). Det finns tydliga skisser på FEBEX-experimentet, skisserna för LOT-projektet är inte lika tydliga.

Section 52

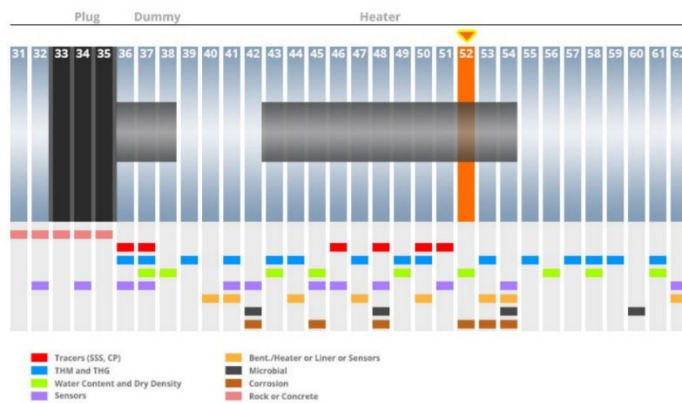


Fig. S52-1: Location of dismantling Section 52.

Skiss på FEBEX-experimentet, för jämförelse. Bild lånad från rapporten Febex-DP "Metal corrosion and iron bentonite interaction studies" (Wersin och Kober, 2017).

SKB nämner även ABM 5-experimentet, där de drar slutsatsen att gropar på kopparproverna kommit ifrån mekanisk bearbetning och inte korrosion.

10. Summering

- 1) Huruvida koppar korroderar i syrefritt vatten eller inte måste undersökas mer detaljerat.
- 2) Huruvida kopparkorrosionen påverkas av strålning behandlades inte i detta försök, och det bör undersökas mer.
- 3) LOT-försöket har inte varit utformat för att studera korrosion och har inte förberetts korrekt, kapselmaterialet var inte heller korrekt. Det går inte att dra några slutsatser för att styrka kopparkapselns lämplighet ur korrosionssynpunkt för KBS3-metoden.

Nog för att forskningen kring hur man slutförvar använt kärnbränsle har pågått länge, men mer forskning krävs för att kunna avgöra hur kopparmaterialet beter sig under faktiska slutförvarförhållanden.

11. Källor

Hedin, A., Boman, M., Lilja, C., Johansson, A.J., Berastegui, P., Berger, R., Ottosson, M. *Corrosion of copper in pure O₂ free water?* (2018).

https://www.researchgate.net/publication/322987029_Corrosion_of_copper_in_pure_O2-free_water

Johansson, Adam Johannes, et al., Svensk Kärnbränslehantering AB, SKB. (September 2020). Corrosion of copper after 20 years exposure in the bentonite field tests LOT S2 and A3, Technical Report, TR-20-14. 275 pp. <https://www.skb.se/publikation/2496000> och

http://www.mkg.se/uploads/SKB_TR-20-14_Corrosion_of_copper_after_20_years_exposure_in_the_bentonite_field_tests_LOT_S2_and_A3_Johansson_et_al_September%202020.pdf.

Stålsäkerhetsmyndigheten, SSM. (November 2019). Technical Note Report number: 2019:22 ISSN: 2000-0456 Available at www.stralsakerhetsmyndigheten.se 2019:22 SSM's external experts' reviews of SKB's report on supplementary information on canister integrity issues. 172 pp. <https://www.stralsakerhetsmyndigheten.se/en/publications/reports/waste-shipments-physical-protection/2019/201922/>.

Szakálos, Peter Tekn. Dr. och Leygraf, Christofer. Prof. em. (KTH Stockholm) (2020-11-23). The most important comments to the SKB LOT-report TR-20-14. 3 pp.

http://www.mkg.se/uploads/Appendix_1_FEBEX-DP_Metal_Corrosion_and_Iron-Bentonite_Interaction_Studies_P_Wersin_&_F_Kober_Arbeitsbericht_NAB_16-16_Nagra_October_2017.pdf

Szakálos, P., Hultqvist, G., Wikmark, G. (January 2007). Corrosion of copper by water. 6 pp. https://www.researchgate.net/publication/238140041_Corrosion_of_Copper_by_Water.

Wersin, P. & Kober, F. (eds.). (October 2017). FEBEX-DP Metal Corrosion and Iron-Bentonite Interaction Studies. Arbeitsbericht NAB 16-16. 300 pp.

http://www.mkg.se/uploads/Appendix_1_FEBEX-DP_Metal_Corrosion_and_Iron-Bentonite_Interaction_Studies_P_Wersin_&_F_Kober_Arbeitsbericht_NAB_16-16_Nagra_October_2017.pdf.