

Ert diarienummer M2018/00217 och M2018/00221

Kärnavfallsrådets svar på Remiss angående kopparkorrosion och gjutjärn när det gäller Ärenden om tillåtlighet enligt miljöbalken och tillstånd enligt lagen om kärnteknisk verksamhet till anläggningar i ett sammanhängande system för slutförvaring av använt kärnbränsle och kärnavfall

Ärendet

Regeringen önskar få svar på om det finns kvarstående osäkerheter rörande gjutjärnets egenskaper och kopparkapselns förmåga att innesluta kärnavfallet på lång sikt. Remissvaren ska ha kommit in till Miljödepartementet senast den 21 oktober 2021.

Beslut i ärendet har fattats av Kärnavfallsrådet vid sammanträde 20 oktober, 2021.

Carl-Reinhold Bråkenhielm

Kärnavfallsrådets ordförande

Kärnavfallsrådets övergripande synpunkter

KBS-3-konceptet består av tre barriärer, kopparkapsel med gjutjärnsinsats, bentonitlerskikt och berg, som tillsammans ska skydda för strålning och spridning av kärnavfallet. Den utskickade remissen berör frågor om kopparkapselns förmåga att uppfylla sin uppgift i KBS-3-konceptet. Det finns osäkerheter i samtliga barriärers förmåga att uppfylla sin uppgift, och den slutliga bedömningen av konceptets hållbarhet görs i en säkerhetsanalys som förbättras med ökad kunskap om detaljerna i konceptets tre barriärer. Inför regeringens beslut om eventuell tillåtlighet vill rådet särskilt framhålla vikten av fortsatt forskning om gjutjärnets egenskaper och betydelse för kopparkapselns hållbarhet och funktion i förvarets barriärsystem. Rådet gör denna bedömning mot bakgrund av den säkerhetsanalys som KBS-3-metoden bygger på. Arbetet med säkerhetsanalysen måste fortgå även efter ett eventuellt beslut om tillåtlighet, fram till slutlig förslutning av slutförvaret.

Rådet vill i detta sammanhang dessutom lyfta den centrala frågan om vad ett beslut om tillåtlighet egentligen ska gälla. Kärnavfallsrådet ser en ny möjlighet gällande prövningen, nämligen att skilja mellan ett initialt beslut om tillåtlighet för uppförande och ett senare beslut om tillåtlighet för drift. Rådet kan inte se några rättsliga hinder för en sådan lösning.

Kärnavfallsrådets specifika kommentarer

Finns information från LOT-försöken vid Äspölaboratoriet som remissinstanserna anser bör redovisas och utvecklas och som har betydelse för bedömningen avseende kapselns hållbarhet?

LOT-försöken (*Long-term test of buffer material*) planerades i mitten av 1990-talet med syftet att i första hand öka kunskapen om processer som sker i bentonitlerskiktet som ska omge kopparkapseln för att minimera transporten av ämnen till och från kapseln [1,2]. Frågan om kopparkorrosion under slutförvaringsförhållanden var inte central vid försöksplaneringen, vilket ska tas i beaktande vad gäller tolkningen av LOT-försöken.

Uppställningarna i LOT-försöken består av kopparrör med elektriska värmare omgivna av bentonitlera i borrhål på ca 450 m djup i berget på Äspö HRL samt kopparplattor (kuponger) inbäddade i bentonitleran i närheten av de centrala kopparrören vid något förhöjd temperatur. Kunskapen om kopparkorrosion och processens betydelse för slutförvarets säkerhet var avsevärt mindre när LOT-försöken startades jämfört med idag vilket kan ha bidragit till utformningen av försöksupplägget. SKB skriver i sin senaste rapport att LOT-försöken inte utformades på ett optimalt sätt för att alla frågor kring kopparkorrosionen ska kunna besvaras [2]. Exempel på svagheter i försöksupplägget avseende hållbarheten hos kopparkapslarna i KBS-3-konceptet över tid är:

- Kopparrörens (Cu-OFP) karakteriserades inte metallografiskt vid projektets start.
- Kopparrören i LOT-försöken var hög-kallbearbetad syrefri koppar (SS 5015-04, sträckgräns över 200 MPa), medan kopparkapslarna för slutförvaring planeras bli gjorda av glödgad fosfordopad syrefri Cu-OFP koppar.
- Principer för selektering av provtagningspunkter på kopparrören har inte redovisats.
- Ingen joniserande strålning för att studera effekterna av strålning på kopparen.
- Ingen utrustning att kontrollera betydelsefulla omgivningsbetingelser så som förbrukning av syre, redoxförhållanden eller korrosionspotential.
- Ingen analys av den mikrobiologiska aktiviteten.
- Förhållandena i de olika hålen där experimenten placerats kan skilja sig åt.
- Brist på redovisad strategi vad gäller tidpunkt för försökens avslutning för analys vilket ger dålig transparens för utomstående.
- Det statistiska underlaget är svagt p.g.a. få mätpunkter.

Mot denna bakgrund ter sig resultaten gällande medelkorrosionsdjup delvis motsägelsefulla. De är dessutom svåra att förklara, vilket framgår av tabellen nedan som är sammanställd från referenserna 1 och 2.

Tabell

| | | | |
|------------|------------------|---|----------------------|
| Prov S2/A3 | 20 års förvaring | korrosionsdjup kuponger: 0,6-1,3 mikrometer | temperatur: 25-55 °C |
| Prov A2 | 6 års förvaring | korrosionsdjup kuponger: 1,5-2,5 mikrometer | temperatur: 25-55 °C |
| Prov S1/A0 | 1 års förvaring | korrosionsdjup kuponger: 3,7-4,8 mikrometer | temperatur: 25-55 °C |

Kall del

| | | | |
|------------|------------------|--|----------------------|
| Prov S2/A3 | 20 års förvaring | korrosionsdjup kopparrör: 0,2-0,6 mikrometer | temperatur: 20-40 °C |
| Prov A2 | 6 års förvaring | korrosionsdjup kopparrör: 0,6 mikrometer | temperatur: 20-40 °C |

Varm del

| | | | |
|---------|------------------|---|------------------------|
| Prov S2 | 20 års förvaring | korrosionsdjup kopparrör: 3,9-4,8 mikrometer | temperatur: 70-90 °C |
| Prov A3 | 20 års förvaring | korrosionsdjup kopparrör: 8,9-13,8 mikrometer | temperatur: 100-120 °C |
| Prov A2 | 6 års förvaring | korrosionsdjup kopparrör: 2,2*-9,6 mikrometer | temperatur: 100-120 °C |

* Osäkert värde

Mätning av väte- och syrehalt på prover från kopparrören gjordes vid dessa LOT-försöks slut och ingen inträngning av väte eller syre kunde detekteras i kopparen. Ett annat resultat är att mängden korrosionsprodukter som bildats är starkt relaterad till temperatur med en exponentiell ökning med ökande temperatur. Risken för korrosion är därför som störst under de första hundratalen år i slutförvaret.

Slutsatser

Resultaten från LOT-försöken vad gäller kopparkorrosion tillför inte ny kunskap vad gäller kopparkapslarnas långsiktiga integritet under slutförvarsförhållanden. Skälet är svagheter i försöksupplägget avseende kopparkorrosion och hållbarheten hos kopparkapslarna. Det är viktigt att SKB redogör för hur det nu pågående försöket S3 ska avslutas, analyseras och redovisas.

Kärnavfallsrådet föreslår att regeringen ställer som villkor vid eventuell tillåtlighet för driften av ett slutförvar för använt kärnbränsle att SKB gör nya försök för att specifikt studera kopparkorrosionen under slutförvarsförhållanden. Dessa försök bör göras med den typ av koppar som avses att användas i slutförvaret. Försöken kan exempelvis utföras i en demonstrationsanläggning i anslutning till ett slutförvar för använt kärnbränsle.

Källhänvisningar

1. Sanden, T. och Nilsson, U., *Installation, monitoring, dismantling and initial analyses of material from LOT test parcel S2 and A3*, SKB Technical Report TR-20-11, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, June 2020; finns tillgänglig på <https://www.skb.com/publication/2495225> (hämtad 2021-10-21)
2. Johansson, J., Svensson, D., Gordon, A., Pahverk, H. Karlsson, O., Brask, J., Lundholm, M., Malmström, D. och Gustavsson, F., *Corrosion of copper after 20 years exposure in the bentonite field tests LOT S2 and A3*, SKB Technical Report TR-20-14, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, June 2020; finns tillgänglig på <https://www.skb.com/publication/2496000> (hämtad 2021-10-21)

Innehåller artikeln om kopparkorrosion information som är ny och som kan vara av betydelse för bedömning av kapselns hållbarhet?

Artikeln i Corrosion Science [1] beskriver hur metallisk koppar av den typ som avses att användas i kopparkapslarna för slutförvaret kan korrodera i närvaro av svavelföreningar.

Kopparen som studerades hade initialt oxiderats på ett sätt som man kan förvänta sig att kopparkapslarna kommer att vara när de ska deponeras i slutförvaret. Dessa kopparprover exponerades sedan under 53 dagar i vatten med en sammansättning liknande grundvatten men med en tillsats av vätesulfidjoner (HS^-) vid en koncentration som var drygt 1000 ggr högre än de koncentrationer som uppmätts i grundvatten i Äspö där LOT-försöken genomförts. Detta betyder att de experimentella resultaten inte direkt kan överföras till förhållandena i ett slutförvar.

Det är välkänt att reducerade svavelföreningar som t.ex. vätesulfid, H_2S , och vätesulfidjoner, spontant reagerar med metallisk koppar varvid i första hand fast koppar(I)sulfid, Cu_2S , och vätgas bildas. Då koppar(I)sulfid är en mer stabil förening än koppar(I)oxid kommer koppar(I)oxid i närvaro av vätesulfid eller vätesulfidjoner att ombildas till koppar(I)sulfid och hydroxidjoner som rådet beskrivit [2 och 3].

Vid låga vätesulfidjonkoncentrationer bildas en tunn porös Cu_2S -film vars tillväxt styrs av tillgången av vätesulfid- och kopparjoner, men vid de koncentrationer som använts i Corrosion Science-studien bildas på ytan en tjockare dubbelskiktfilm av koppar(I)sulfid [2] som tyvärr inte karakteriserades i studien. Vid synkrotronljusanläggningen DESY i Hamburg har man sedan studerat hur mikrostrukturen i kopparmetallen, s.k. gitterparameter, påverkats i gränsskiktet mot bildad koppar(I)oxid (initial oxidering) och koppar(I)sulfid. Analyserna visar att initial oxidering (utan väteupptag) orsakar en ökning av gitterparameter hos koppar nära ytan (ca 90 μm) medan gitterparameter vid sulfidering (med möjligt väteupptag) varierar mera med ökande djup till ca 400 μm (figur 5 i artikeln). Det är välkänt att koppar(I)oxid och koppar(I)sulfid filmer orsakar dragspänningar i kopparmetallen på grund av att dessa föreningar har större volym per kopparatom. Denna skillnad anges med Pilling-Bedworths kvot som är 1,68 för koppar(I)oxid och 2 för koppar(I)sulfid; ju större värde desto större påverkan vad gäller dragspänning. Det är därför förväntat att koppars gitterparameter i gränsskiktet mellan koppar(I)oxid och koppar(I)sulfid ökar.

Corrosion Science-studiens syfte har varit att beskriva hur väteinträning i kopparmaterialet kan påverka kopparkapselns integritet. Kärnavfallsrådet har tidigare beskrivit dessa fenomen i tidigare publikationer. [2,3].

Kärnavfallsrådet lyfter i dessa publikationer fram behovet av ytterligare forskning på detta område. De teoretiska *ab-initio* DFT-simuleringarna i Corrosion Science-studien ger förslag på mekanism(er) för väteinträning i koppar. DFT-simuleringarna indikerar att väteupptag i koppar kan påverka bindningsstyrkan mellan kopparatomerna och därmed viss volymökning, men detta har inte relaterats experimentellt till någon förändring i makroskopisk spänning eller försprödning. Det har i tidigare studier påvisats att det krävs vätehalter på över 1 vikts-ppm för att koppars mekaniska och krypegenskaper ska påverkas [2]. Tyvärr redovisas inga vätehaltmätningar i Corrosion Science-studien. Författarna hänvisar istället till tidigare publicerade artiklar och rapporter vilket begränsar möjligheten att dra slutsatser av studien då de experimentella förutsättningarna för de olika studierna måste vara jämförbara. DFT-simuleringarna om upptag av väte i koppar har inte verifierats med experimentella analyser.

Vätehalterna i koppar har studerats efter att kopparmetall exponerats i grundvatten med lika höga vätesulfidkoncentrationer som i Corrosion Science-studien (10^{-3} mol/l) och i grundvatten från Forsmark (10^{-5} mol/l) [4,5]. Dessa analyser har visat att avgasning av väte äger rum i kopparproverna som exponerats i grundvatten från Forsmark medan man vid höga sulfidhalter (10^{-3} mol/l) observerat en minimal eller ingen ökning av vätehalten i koppar utan betydande plastisk deformation. De

förändringarna i gitterparametern som redovisas i Corrosion Science-artikeln måste därför förklaras med andra mekanismer än väteupptag och därmed korrelera till elastiska dragspänningar på kopparytan. Då inte direkta vätehaltbestämningar har genomförts i Corrosion Science-artikeln är det således inte möjligt att fastställa om det är väteupptag eller något annat som orsakat förändringarna i gitterparametern i fallet med både koppar(I)oxid och koppar(I)sulfidfilm på kopparytan.

Inträngningen av svavel och syre i metallisk koppar har också studerats i Corrosion Science-artikeln och funnits vara mycket långsam och av underordnad betydelse för koppars egenskaper.

Corrosion Science-studien grundar sig på tidigare forskningsresultat att en tjock koppar(I)sulfidfilm bildas på metalliska kopparytor i närvaro av höga koncentrationer av vätesulfidjoner, men vid de låga vätesulfidkoncentrationer som förekommer i grundvatten i Forsmarksområdet bildas istället en tunn porös Cu₂S-film.

Corrosion Science-studien föreslår, baserat på teoretiska DFT-simuleringar, en mekanism för väteupptag i metallisk koppar samt att mikrostrukturella förändringar i kopparmetallytan kan ske vid väteupptag. Dessa fenomen är redan beskrivna i litteraturen, men beskrivs i artikeln på detaljnivå. Då förändringar i mikrostrukturen nära kopparytan och väteupptag undersöks med en indirekt metod som röntgendiffraktion måste även andra direkta mättekniker komplettera studien; exempelvis i detta fall väteanalys av kopparen, termisk vätedesorption spektroskopi, elektronmikroskopi, positron annihilation och nanoindentation för att verifiera hypotesen.

Slutsatser

Corrosion Science-artikeln belyser detaljer som kan fördjupa förståelsen av koppars sulfidkorrosion under syrefria förhållanden i närvaro av svavelföreningar, och koppars möjliga väteförsprödning och spänningskorrosion. Den innehåller dock inte några nya observationer avseende spänningskorrosion under slutförvarsförhållanden som förändrar kunskapsläget vad gäller bedömningen av kopparkapselns långsiktiga integritet. Kärnavfallsrådet har som framgång ovan tidigare lyft fram behovet av ytterligare forskning på detta område.

Källhänvisningar

1. Zhang, F., Ornek, C., Liu, M., Müller, T., Lienert, U., Ratia-Hanby, V., Carpén, L., Isotahdon, E., Pan, J., "Corrosion-induced microstructure degradation of copper in sulfide-containing simulated anoxic groundwater studied by synchrotron high-energy X-ray diffraction and ab-initio density functional theory calculation", *Corrosion Science* 184, 2021.
2. Kärnavfallsrådet, 2020, SOU 2020:9 *Kunskapsläget på kärnavfallsområdet 2020 - Steg för steg - Var står vi? Vart går vi?* Stockholm: Norstedts Juridik.
3. Kärnavfallsrådet, 2019, SOU 2020:39 *Kärnavfallsrådets yttrande över SKB:s Fud-program 2019*. Stockholm: Norstedts Juridik.
4. Forsström, A., Becker, R., Hänninen, H., Yagodzinskyy, Y. och Heikkilä, M., "Sulphide-induced stress corrosion cracking and hydrogen absorption of copper in deoxygenated water at 90°C", *Materials and Corrosion*, 2021, 72, 317-332.
5. Forsström, A., Becker, R., Öijerholm, J., Yagodzinskyy, Y., Hänninen, H. och Linder, J., "Hydrogen absorption in copper as a result of corrosion reactions in sulphide and chloride containing deoxygenated water at 90 C in simulated spent nuclear fuel repository conditions", *EUROCORR 2017, 20th International Corrosion Congress & Process Safety Congress 2017*, September 3-7, 2017, Prague, Czech Republic. 13 p.

Ger den nya finska forskningen om gjutjärnets egenskaper underlag för att det finns osäkerheter som kan påverka kopparkapselns förmåga att innesluta kärnavfallet på lång sikt?

Kapselns gjutjärnsinsats är utformad för att tåla asymmetriska laster exempelvis på grund av bentonitbuffertens vattenmättnad och stora isostatiska laster utan att någon förändring av dess mekaniska egenskaper ska uppstå som påverkar dess funktionalitet. Gjutjärnsinsatsen kommer under en övergångstid (några sekel) även att utsättas för hög värme (125° C), och höga doser joniserande strålning från kärnavfallet. Vidare kan även belastning från jordskalvinducerade skjuvrörelser uppträda i bergssprickor som skär genom deponeringshålet. Kopparkapseln med sin gjutjärnsinsats ska enligt kravspecifikation klara skjuvrörelser upp till 50 mm och även motstå såväl värme som joniserande strålning från kärnavfallet med bibehållen funktionalitet.

Kärnavfallsrådet har specifikt pekat på försprödningsmekanismer hos gjutjärnsinsatsen, som ovan nämnda scenarier kan ge upphov till, vilka inte är fullt utredda. Det gäller så kallad statisk och dynamisk deformationsåldring (blåsprödhet) där framför allt statisk deformationsåldring behöver karakteriseras ytterligare. Ny forskning har redovisats som visar på ej tidigare observerade effekter på gjutjärn vid belastning av ovan nämnda slag [1].

Deformationsåldring är en härdnings- och försprödningsmekanism som sker under specifika kombinationer av deformation efter belastning och temperaturförhållanden i bl.a. gjutjärn och som markant kan påverka materialets mekaniska egenskaper (sträckgräns och brottöjning). Pågående utveckling av gjutningsteknik av gjutjärn är viktig för att förbättra materialets mekaniska egenskaper.

Slutsatser

Kärnavfallsrådet anser att ytterligare studier bör utföras för att bättre karakterisera deformationsåldring av gjutjärnet. Även samverkans effekter med strålning, krypning och väteupptag bör studeras ytterligare.

Kärnavfallsrådet föreslår att regeringen ställer som villkor för eventuell tillåtlighet för driften av slutförvar för använt kärnbränsle, att SKB redovisar ett adekvat kunskapsunderlag om deformationsåldring så att gjutjärnsinsatsens utformning kan optimeras ur säkerhetssynpunkt.

Om det föreligger osäkerheter vad gäller gjutjärnets påverkan på kopparkapselns långsiktiga hållfasthet, bedöms vara försumbara, små eller betydande?

Med hänvisning till texten ovan anser Kärnavfallsrådet att det föreligger kunskapsluckor vad gäller effekter på gjutjärnets mekaniska egenskaper under slutförvarsbetingelserna. Detta beror på att forskningen på gjutjärnets egenskaper under de förhållanden som förväntas i kapseln påbörjades först för ca 10 år sedan.

Dessa kunskapsluckor bedöms kunna minska genom att riktade forskningsinsatser görs under några år för att beskriva hur gjutjärnsinsatsens mekaniska egenskaper påverkas av yttre faktorer som belastning, joniserande strålning, väteupptag och värme. Därmed ges också förutsättningar att bedöma dessa faktorerers betydelse för kopparkapselns långsiktiga hållfasthet.

Slutsats

Den finska forskningen tillför ny kunskap om gjutjärnets egenskaper. Det finns dock fortfarande osäkerheter om gjutjärnets egenskaper i förhållande till kopparkapselns förmåga att innesluta kärnavfallet på lång sikt. Att kvantifiera dessa som små eller betydande är inte möjligt i dagsläget.

Källhänvisning

1. Björklund, V., *The effects of static strain aging on the mechanical performance of nodular cast iron*. Mastersuppsats, Aalto-universitetet, Finland, 2021; finns tillgänglig på https://aaltodoc.aalto.fi/bitstream/handle/123456789/109797/master_Bj%c3%b6rklund_Ville_2021.pdf?sequence=1&isAllowed=y (hämtad 2021-10-21)