

**Bedömning av korrosionsbeständigheten hos material avsedda för kapsling av kärnbränsleavfall.  
Lägesrapport 1977-09-27 samt kompletterande yttranden.**

Korrosionsinstitutet och dess referensgrupp

BEDÖMNING AV KORROSIONSBESTÄNDIGHETEN  
HOS MATERIAL AVSEDDA FÖR KAPSLING AV  
KÄRNBRÄNSLEAVFALL. LÄGESRAPPORT  
1977-09-27 SAMT KOMPLETTERANDE  
YTTRANDEN

Korrosionsinstitutet och dess  
referensgrupp

Denna rapport utgör redovisning av ett  
arbete som utförts på uppdrag av KBS.  
Slutsatser och värderingar i rapporten  
är författarens och behöver inte nöd-  
vändigtvis sammanfalla med uppdrags-  
givarens.

I slutet av rapporten har bifogats en  
förteckning över av KBS hittills  
publicerade tekniska rapporter i denna  
serie.

## I RAPPORTEN INGÅENDE DOKUMENT

- Bedömning av korrosionsbeständigheten hos material avsedda för kapsling av kärnbränsleavfall. Lägesrapport 1977-09-27. Korrosionsinstitutet och dess referensgrupp.
- Kompletterande yttrande till Korrosionsinstitutets lägesrapport 1977-09-27 angående korrosion på kapslingsmaterial för kärnbränsleavfall.  
Tekn lic R Carlsson Svenska Silikatforskn.inst.  
Tekn dr G Eklund Inst. för Metallforskning  
Prof I Grenthe KTH  
Prof N-G Vannerberg CTH
- Kompletterande yttrande rörande titans korrosionshårdighet under de miljöbetingelser som kan tänkas råda vid slutlig deponering av kärnkraftsavfall.  
Fil mag S Henrikson AB Atomenergi
- Kompletterande yttrande till lägesrapport från korrosionsinstitutets referensgrupp för kapslingsmaterial för kärnkraftsavfall.  
Prof G Wranglén KTH

Bedömning av korrosionsbeständigheten hos  
material avsedda för kapsling av kärnbränsle-  
avfall. Lägesrapport 1977-09-27.

Korrosionsinstitutet och dess referensgrupp

Objekt 12.51.

KORROSIONSINSTITUTET

Lars Ekbohm

1977-10-14

### Summary

Within the KBS project the Swedish Corrosion Institute has got the task to evaluate the corrosion resistance of different materials proposed to be used in canisters for nuclear waste. For this purpose the Institute appointed a reference group of specialists, mainly within the fields of corrosion and materials.

KBS has proposed three different alternatives of canisters for evaluation of which two are made of metallic and one of ceramic materials. The canisters will be buried deep in crystalline rock and surrounded by a buffer material consisting of quartz sand and bentonite. The corrosion environment has been specified by KBS, although some remaining uncertainties will be further investigated. This status report from the Swedish Corrosion Institute is supported unanimously by the reference group. Supplementary comments have been given by some of the group members.

#### Titanium lined with lead as a canister material for reprocessed and vitrified waste

The corrosion resistance of titanium is depending on its capability to maintain a protective oxide film which is selfhealing in the case of accidental damage. The 6 mm thick titanium casing is lined with 100 mm lead which is a complementary protection against corrosion penetration and is thought to increase the life of the canister considerably. With the assumptions and knowledge we have to-day the life of the leadlined titanium canister will be at least 1000 years according to some members of the reference group or at least 500 years according to others. To minimize the corrosion risk the site and the arrangement of the deposition should be chosen so that the canister will not be exposed to ground water with extreme contents of salt.

#### Copper as a canister material for direct disposal of spent fuel

Copper is a comparatively noble metal, stable in pure water free from oxygen. The amount of oxygen and other oxidizing agent produced by radiolysis is very low in ground water surrounding the canisters. Thus a copper canister with a wall thickness of 200 mm is expected to have a very long life - at least 5000 years. There is, however, some uncertainty whether sulphate and/or sulphide in combination with bacteria are able to affect the corrosion of the copper canister. Such an effect, is, however, not very likely - due to the very low content of organic matter - but it should be further investigated.

### Alumina as a canister material for direct disposal of spent fuel

The KBS-project has also proposed a canister in a ceramic material (alumina) manufactured by a method developed at ASEA for evaluation by the Institute. If such a canister can be produced in a material of satisfactory purity and quality it is likely to last for a very long time. Before the final evaluation it is desirable with further investigations of corrosion rates under adequate environmental conditions, especially with regard to the risk of delayed fracture.

### General comment

For further evaluations the Institute points out the need of complementary investigations, e.g. on variations in ground water composition at a depth of 500 m, especially the content of oxygen, chloride, nitrite, sulphate and organic matter. Furthermore, the environment around the canister during the period following the deposition has to be specified. Among other things the effect of water evaporation and salt concentration on corrosion ought to be considered.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

	Sid
1. BAKGRUND	1
2. FÖRUTSÄTTNINGAR VID BEDÖMNINGEN	2
2.1 Förslaget förvaringssätt	2
2.2 Grundvattnets sammansättning	3
2.3 Grundvattnets strömning	3
2.4 Buffert	4
2.5 Kapselns temperatur	4
2.6 Radiolys	5
2.7 Livslängdsaspekter	6
3. BEGREPPET KORROSION	6
4. ALTERNATIVET BLYINFODRAD TITANKAPSEL FÖR UPPARBETAT OCH GLASAT AVFALL	8
4.1 Förslagets utformning	8
4.2 Titans korrosion	8
4.3 Blys korrosion	10
4.4 Bedömning av blyinfodrad titankapsel för upparbetat och glasat avfall	11
5. ALTERNATIVET KOPPAR SOM KAPSLINGSMATERIAL FÖR ICKE UPPARBETAT AVFALL	12
5.1 Förslagets utformning	12
5.2 Koppars korrosion	12
5.3 Bedömning av koppar som kapslingsmaterial för icke upparbetat avfall	14
6. ALTERNATIVET ALUMINIUMOXID SOM KAPSLINGSMATERIAL FÖR ICKE UPPARBETAT AVFALL	15
6.1 Förslagets utformning	15
6.2 Aluminiumoxids korrosion	15
6.3 Bedömning av aluminiumoxid som kapslings- material för icke upparbetat avfall	18
7. SAMMANFATTNING	18
REFERENSER	22

## 1. BAKGRUND

I den av riksdagen antagna villkorslagen fastslås att kraftproducenterna skall visa:

- antingen hur och var, en helt säker slutförvaring av upparbetat avfall kan ske;
- eller hur och var, en helt säker slutförvaring av det icke upparbetade använda kärnbränslet kan ske.

För att ta fram material till redovisningen av slutförvaring, bildades i december 1976 "Projekt Kärnbränslesäkerhet", KBS, av de fyra företag som bygger kärnkraftanläggningar i Sverige. Inom ramen för detta projekt har Korrosionsinstitutet åtagit sig uppdraget att svara för utvärdering och bedömning av korrosionsbeständigheten hos de alternativ till kapsling som föreslås av KBS (jämför kontrakt enligt bilaga 1).

För att fullfölja sitt åtagande har Korrosionsinstitutet utsett en referensgrupp av specialister från i huvudsak korrosions- och materialområdet. I gruppen ingår även en representant från Statens Kärnkraftinspektion som observatör. Referensgruppen har följande sammansättning:

Professor E Mattsson	Korrosionsinstitutet	ordf
Tekn lic L Ekbom	"	sekr
Tekn lic R Carlsson	Svenska Silikatforskningsinstitutet	
Övering T Eckerød	Statens Kärnkraftinspektion	
Docent G Eklund	Institutet för Metallforskning	
Professor I Grenthe	Kungl Tekniska Högskolan	
Docent R Hallberg	Stockholms Universitet	
Fil mag S Henrikson	AB Atomenergi	
Professor N-G Vannerberg	Chalmers Tekniska Högskola	
Professor G Wranglén	Kungl Tekniska Högskolan.	

Referensgruppen har grundat sin bedömning på undersökningar och beräkningar, utförda såväl inom som utom gruppen samt på utlåtanden från och diskussioner med olika utländska experter.



KBS har för referensgruppens bedömning framlagt förslag till tre olika kapslingsalternativ, varav två med metallisk och ett med keramisk kapsling. KBS har vidare specificerat den miljö som förutsätts omge kapslarna. Vid bedömningen har gruppen på basis av nuvarande kunskaper sökt utvärdera den korrosionshårdighet som respektive kapsling skulle uppvisa vid givna förutsättningar. Gruppen har också bedömt de flödesmodeller som utnyttjas av KBS för beräkning av korrosionen under olika förhållanden. Vidare har gruppen sökt utvärdera följderna av vissa förändringar i miljön för kapslingarnas korrosionshårdighet. Buffertmaterialets funktion och sammansättning har även diskuterats.

För uppskattning av kapslarnas livslängd är man hänvisad till en extrapolation, grundad på korrosionshastigheten, bestämd under förhållandevis kort tid. Osäkerheten vid en sådan extrapolation blir större ju längre fram i tiden extrapolationen sträcker sig.

Referensgruppen står enhällig bakom denna lägesrapport. Kompletterande yttranden har avgivits av R Carlsson, G Eklund, I Grenthe, S Henrikson, N-G Vannerberg och G Wranglén. I dessa yttranden kommenteras ett flertal av de frågeställningar som i lägesrapporten anbefalls för ytterligare utredning. Sådan avses ske under instundande höst och vinter som underlag för ställningstagande i referensgruppens slutrapport, vilken är planerad utkomma under första halvåret 1978. Aspekter på kärnbränsleavfall, vilka ej avser kapselns korrosionsbeständighet ligger utanför referensgruppens kompetens och kommer ej att behandlas av gruppen som helhet.

## 2. FÖRUTSÄTTNINGAR VID BEDÖMNINGEN

KBS har specificerat de förutsättningar som skall gälla vid bedömningen ifråga om geologiska förhållanden, miljön runt kapseln samt buffertmassans funktion. Det har inte ingått i referensgruppens uppgifter att bedöma huruvida dessa förutsättningar är relevanta, även om vissa avvikelser tagits i beaktande.

### 2.1 Föreslaget förvaringssätt

Enligt förslaget skall avfallet från kärnkraftverk - upparbetat eller icke upparbetat - placeras i helt slutna behållare. Dessa behållare

placeras på ca 500 m djup i svenskt urberg. Runt kapslarna fyller med en buffertmassa. Förvaringssättet är något olika för upparbetat (fig 1) och icke upparbetat avfall (fig 2), såsom framgår av avsnitt 4.1 och 5.1. Med angivet förvaringssätt avser man, enligt förslaget, åstadkomma flera barriärer som hindrar att radioaktiva ämnen når biosfären. Således utgör den mer eller mindre långsamma utlösningen av radioaktiva ämnen från avfallet en inre barriär, själva kapseln och lerbädden runt kapseln vardera en andra och tredje barriär och slutligen den långa transportvägen i berget en fjärde, yttre barriär (1). Föreliggande utredning rör således endast en av dessa fyra barriärer, nämligen kapseln.

## 2.2 Grundvattnets sammansättning

Kapslarna kommer att omges av grundvatten. En fördjupad undersökning pågår av variationerna i grundvattnets sammansättning på aktuellt djup. I avvaktan på resultaten av denna undersökning skall föreliggande bedömning ske under antagande av den grundvattensammansättning som anges i tabell 1; dock med viss hänsyn till de variationer som kan förutses.

Grundvattnet på aktuellt djup antas ha en mycket låg syrehalt; detta åtminstone efter en initialperiod. Ifråga om  $\text{Cl}^-$ -halten torde relativt stora variationer vara tänkbara. En övre gräns bedöms dock vara samma halt som i havsvatten, men sannolikt är  $\text{Cl}^-$ -halten mycket lägre. En övre gräns för  $\text{SO}_4^{2-}$ -halten bestäms av lösligheten för  $\text{CaSO}_4$ , men även i detta fall blir den aktuella halten sannolikt mycket lägre. Grundvattnets pH-värde kan antas falla inom området pH 7 - 9, med hänsyn till den buffrande verkan av mineral i och omkring tunnelsystemet.

Vid deponering av kapslarna och påfyllning av buffertmassa kommer under tiden till dess slutlig igenfyllning av deponeringsorten sker att föreligga en risk för anrikning av salter runt kapslarna. Kapselns höga temperatur kan även innebära en torr miljö under en begynnelseperiod. En utredning härav pågår. I föreliggande lägesrapport har sådana effekter dock icke beaktats.

## 2.3 Grundvattnets strömning

Avfallet placeras - enligt uppgift (2) - i berg med låg permeabilitet, dvs med få och smala sprickor. Detta innebär att vattenströmningen genom berget endast uppgår till storleksordningen några liter per  $\text{m}^2$

tvärsnitt av berget och år. Storleksordningsmässigt högre vattenströmning i berget kan endast uppträda som resultat av omfattande störningar i berget, t ex genom tektoniska rörelser. Vattenströmningen är lokaliserad till tunna sprickor; i regel med några meters mellanrum.

Buffertmassan, som omger avfallskapslarna, är plastisk och har mycket låg permeabilitet, mindre än bergets. Materialet är homogent, i motsats till fallet med berget. Sprickor saknas normalt, och om de av någon anledning skulle uppstå kommer de så länge materialet är plastiskt att tillslutas på grund av materialets svällning. Vattenhastigheten i buffertmaterialet blir därför endast av storleksordningen någon millimeter per år, vilket motsvarar någon liter per m<sup>2</sup> och år.

Vid bedömningen har även studerats fall där en spricka i berget leder till en kommunicerande spricka i buffertmassan.

#### 2.4 Buffert

Kapseln omges av en buffertmassa bestående av 90 % kvartssand och 10 % bentonit. Denna buffert anges ha flera funktioner (3). Den skall utgöra en mjuk, formbar vilobädd med god bärighet för kapseln. Den skall minska genomträngningen av och jämnt fördela grundvattnet över kapselns yta. Den skall tjäna som en kemisk buffert mot grundvattnet, och därvid reglera pH-värdet hos vattnet till omkring 9. Någon uppgift om pH-värdets variationsområde har dock ej erhållits. Slutligen skall bufferten bromsa vandrigen av eventuellt utläckande radioaktiva ämnen.

En buffert med angiven sammansättning anges ha stor plasticitet och beständighet. Risken för sprickbildning anges vara mycket liten. Den dokumenterade plasticiteten hos en kvartssand-bentonitblandning - även under geologiska tidsåldrar (4) - har gjort att enbart detta alternativ medtagits vid bedömningen.

#### 2.5 Kapselns temperatur

Genom avfallets radioaktivitet sker en värmeutveckling som höjer temperaturen hos avfallet och därmed hos kapseln och dess närmaste

omgivning. Värmeutvecklingen är förhållandevis hög i början men avtar snabbt under de första hundra åren. Temperaturen hos kapseln vid deponeringstillfället kan väljas genom anpassning av olika parametrar vid deponeringen.

För upparbetat och glasat avfall har angivits en högsta temperatur på kapseln av 70°C; efter 500 år förutsätts temperaturen ha sjunkit till 40°C (5).

För icke upparbetat avfall har angivits en högsta temperatur på kapseln av 80°C; efter 1000 år har temperaturen i detta fall sjunkit till 40°C (6).

## 2.6 Radiolys

Om grundvatten runt kapseln utsätts för radioaktiv strålning, kan ske radiolys av vattnet. Detta kan leda till bildning av bl a syre och väte. Radiolys av vattnet runt kapseln kan inverka på kapselns korrosion och därmed på dess livslängd. Radiolysen är beroende av strålningens art och intensitet.

För alternativet med blyinfodrad titankapsel för upparbetat avfall har radiolyseffekten beräknats. Vid 7 cm blykapsling (i stället för 10 cm, enligt förslaget) har angivits (7) att radiolysen leder till följande jämviktshalter: 15 ppb syre, 10 ppb väte, 15 ppb väteperoxid och 3 ppm  $\text{Fe}^{3+}$  (tabell 2).

För alternativet kopparkapsling av icke upparbetat avfall har beräknats (8) den mängd koppar som teoretiskt under all framtid skulle kunna oxideras av genom radiolys bildat syre och andra oxidanter ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ). Denna kopparmängd har angivits till 0,5 kg koppar per kapsel, varav ca 20 g under de första 10000 åren.

För alternativet med keramisk kapsling av icke upparbetat avfall har ännu inga beräkningar av radiolyseffekten utförts. Den ursprungliga dosraten på 0,25 rad/s sjunker under de första hundratal åren med flera tiopotenser. Det har uppgivits (9) att utformningen av detta alternativ kommer att bli sådan att någon risk för gasutveckling till följd av radiolys ej föreligger.

## 2.7 Livslängdsaspekter

Referensgruppen har ej erhållit några specificerade krav från KBS ifråga om önskvärd livslängd hos kapseln.

I avfallet från kärnbränsle avklingar huvuddelen av aktiviteten under de första 600 åren, nämligen den del som härrör från cesium 137 och strontium 90 (10). Återstående aktivitet avklingar väsentligt långsammare och en mindre del blir bestående i storleksordningen milliontals år. En del av aktiviteten härrör från transuraner. I det icke upparbetade avfallet är den relativa andelen transuraner större än i det upparbetade.

Såsom anförts i avsnitt 1 medför en uppskattning av beräknade korrosionsangrepp - genom extrapolation på grundval av korrosionshastighet, bestämd genom korttidsförsök - en osäkerhet som blir större ju längre in i framtiden extrapolationen sträcker sig.

## 3. BEGREPPET KORROSION

Om man, som i föreliggande fall, har en kapsel av visst material omgivet av grundvatten med viss sammansättning, kan man avgöra om systemet är termodynamiskt stabilt eller ej. Ett stabilt system befinner sig i jämvikt, dvs inga kemiska nettoreaktioner inträffar. En kapsel som är termodynamiskt stabil (immun) i omgivande grundvatten har i princip oändlig livslängd.

Om kapseln däremot ej är termodynamiskt stabil i omgivande grundvatten, innebär detta att korrosion är möjlig men korrosionshastigheten kan variera inom vida gränser. I vissa fall bildas på materialets yta en skyddande beläggning som i större eller mindre grad motverkar korrosionen. Man säger då att ytan passiveras. I andra fall kan däremot korrosionshämmningar saknas och korrosionshastigheten vara hög. Även på en passiverad yta kan korrosionshastigheten lokalt nå höga värden, t ex på grund av gropfrätning. Uppskattning av livslängden hos en kapsel av material som ej är termodynamiskt stabilt, måste därför grundas på en bestämning eller uppskattning av korrosionshastigheten.

Den korrosion som sker kan vara av två huvudtyper; allmän eller lokal korrosion (11, 12). Av den senare förekommer ett flertal varianter, t ex spänningskorrosion och spaltkorrosion. Definitionen för de olika korrosionstyperna är, enligt TNC 67 Korrosionsordlista, följande:

- Allmän korrosion: korrosion som förlöper med ungefär samma hastighet på hela den för korrosionsmedium utsatta ytan;
- Lokal korrosion: korrosion som förlöper med särskilt stor hastighet på begränsade delar av den för korrosionsmedium utsatta ytan;
- Galvanisk korrosion: elektrokemisk korrosion till följd av verkan av bimetallcell, dvs en galvanisk cell vars elektroder består av olika material; korrosionsskada vid galvanisk korrosion inträffar vanligen vid cellens anod;
- Gropfrätning: lokal korrosion som leder till angrepp med ringa utbredning men ofta med betydande djup;
- Interkristallin korrosion: korrosion i eller tätt invid korngränser;
- Spaltkorrosion: lokal korrosion i trångt, vätskefyllt utrymme;
- Spänningskorrosion: interkristallin sprickning eller transkristallin sprickning, genom samverkan mellan statisk dragspänning och ett korrosionsmedium.

Korrosionen kan ske med i tiden konstant hastighet eller med avtagande hastighet som slutligen kan övergå i en relativt låg, konstant hastighet.

Vid bedömning av kapslingens livslängd har man att särskilt beakta de olika typerna av lokal korrosion, eftersom dessa korrosionstyper snabbare än den allmänna korrosionen kan leda till genombrott.

Vid utvärdering av korrosionshastigheten hos kapslingsmaterial är man hänvisad till relativt kortvariga försök. Därvid bör i första hand utnyttjas försök utförda under användningsbetingelser. Så kallad accelererad korrosionsprovning under förhållanden, avvikande från användningsbetingelserna, kan medföra en felaktig bedömning. Då korrosionsangreppet under användningsbetingelser vid kort provningstid ofta är ringa, måste förfinade mätmetoder utnyttjas vid utvärdering. Utifrån den för provningstidens slutskede bestämda korrosionshastigheten beräknas - genom s k linjär extrapolation - tiden för genomfrätning av kapseln. Ofta sker emellertid angreppet med avtagande hastighet. Den linjära extrapolationen innebär då en underskattning av kapselns livslängd.

#### 4. ALTERNATIVET BLYINFODRAD TITANKAPSEL FÖR UPPARBETAT OCH GLASAT AVFALL

##### 4.1 Förslagets utformning

Enligt detta alternativ skall upparbetat och glasat avfall inneslutas i en blyinfodrad titankapsel, fig 3 (bil 2). Glaskroppar med en diameter av 400 mm och en längd av 1500 mm, omges av en 5 mm tjock behållare av kromnickelstål. Titankapseln har en vägg tjocklek av 6 mm och är infodrad med ett 100 mm tjockt skikt av olegerat bly.

Efter minst 30 års torr förvaring placeras kapslarna i vertikala hål, utgående från horisontella tunnlar, på ett djup av 500 m nere i urberget. De omges med en kvartssand-bentonitbuffert (fig 1). Kapselns temperatur anges uppgå till högst 70°C någon tid efter deponeringen. Efter 500 år förutsätts den ha sjunkit till ca 40°C. Radiolysen av vattnet utanför kapseln är ringa (jämför avsnitt 2.6) men dock tillräcklig att underhålla lokal korrosion av betydelse. Radioaktiviteten hos avfallet avklingar så att endast en förhållandevis liten del återstår efter 600 år (10).

##### 4.2 Titans korrosion

Olegerat titan har mycket god korrosionshårdighet och har fått ökad användning som havsvattenbeständigt konstruktionsmaterial (13). Det är beständigt i havsvatten upp till 120°C. Vid högre temperatur kan

angrepp uppstå i form av gropfrätning eller spaltkorrosion.

Titanmetallen är inte termodynamiskt stabil i vatten. Den goda korrosionshårdigheten hos titan beror i stället på att ett tätt, tunt skikt av oxid bildas på ytan (på samma sätt som hos aluminium). Titan-dioxid är mycket motståndskraftig mot angrepp, såväl i sur som alkalisk miljö. För att korrosionsbeständighet hos titan skall föreligga måste således ett intakt oxidskikt upprätthållas på ytan.

#### 4.2.1 Allmän korrosion

Den allmänna korrosionen hos titan i syrehaltigt vatten består vid de aktuella temperaturerna i en långsam oxidation, vars hastighet normalt avtar med tiden allteftersom oxidskiktet växer. I syrefattigt vatten, vid närvaro av fluorid, kan en viss upplösning av oxiden tänkas ske (14). Vidare utredning härom är önskvärd.

I litteraturen har på basis av ett halvt års exponering i såväl luftmättad som avluftad 3,5-procentig NaCl-lösning vid 60°C rapporterats en korrosionshastighet av 0,25  $\mu\text{m}/\text{år}$  (13). Under antagande av oförändrad korrosionshastighet motsvarar detta värde 0,25 mm på 1000 år.

Vid en nyligen rapporterad undersökning med exponering under nio månader i en begränsad volym av stillastående, ursprungligen luftmättat havsvatten vid 90°C erhöles värden motsvarande 0,1 mm på 1000 år (15) och vid pågående försök hos AB Atomenergi har efter tre månaders exponering i östersjövatten som surgjorts till pH 4,5 erhöles värden motsvarande maximalt 0,5 mm på 1000 år (16).

Vid exponering av titan i jord under 8 år har trots hög kloridhalt, lågt pH-värde och låg syrehalt i vissa lerjordar ingen som helst korrosion kunnat uppmätas (13).

#### 4.2.2 Lokal korrosion

Lokal korrosion i form av gropfrätning och spaltkorrosion kan uppträda hos olegerat titan under vissa betingelser. Spänningskorrosion uppträder inte hos olegerat titan i havsvatten.

Gropfrätning och spaltkorrosion hos olegerat titan i varmt havsvatten är beroende av  $\text{Cl}^-$ -halten, temperaturen, pH-värdet och närvaron av



oxidanter, t ex bildade genom radiolys. Risken för angrepp under olika förhållanden belyses av fig 4 och 5 samt bilaga 3. Enligt dessa diagram har gropfrätning eller spaltkorrosion hittills ej iakttagits i den miljö som förutsätts råda vid kapseln (högst 70°C, 0,06 % Na Cl, pH 9). Ifråga om möjligheter för saltanrikning kring kapseln avvaktas pågående utredning inom KBS. På basis av nuvarande kunskaper kan man inte göra några säkra utsagor om uppkomsten av lokal korrosion under så långa exponeringstider som här är aktuella.

#### 4.2.3 Väteförsprödning

Väteförsprödning kan tänkas ske dels genom upptagning av väte från omgivningen, dels som en följd av omdisponering av befintligt väte i titanet under mycket lång tid.

Väteupptagning i titanet kan inträffa genom indiffusion av väte som bildats genom korrosion eller radiolys. Om det väte som föreligger på kapselns utsida antas penetrera det mycket svårforcerade TiO<sub>2</sub>-skiktet, visar beräkningar av diffusionshastigheten att det fordras tider av storleksordningen flera hundra år innan titankapseln förlorat sin seghet genom närvaro av väte (13). Inte heller när detta skett löper titankapseln i sitt obelastade tillstånd nämnvärd risk att brista (bilaga 3).

Risken för att det väte som ursprungligen finns i titanplåten skall omlagras och anrikas till spänningskoncentrationer, t ex i anslutning till svetsar, och där på mycket lång sikt orsaka s k fördröjt brott, bedöms som försumbar om man använder titan av typ ASTM Grade 1, där vätehalten vid leverans maximerats till 20 ppm (17).

#### 4.3 Blyets korrosion

Bly är liksom titan för sin korrosionshärdighet beroende av att ett skyddande skikt bildas på ytan, vilket försvårar eller förhindrar vidare korrosion (bil 4). Skyddsskiktets sammansättning och egenskaper är beroende av det omgivande mediet. I lämplig miljö kan det uppvisa avsevärd korrosionshärdighet, såsom hos Roms gamla vattenledningar. Korrosion av bly blir givetvis inte aktuell förrän titankapseln korroderat bort, genomfrätts eller på annat sätt skadats.

#### 4.3.1 Allmän korrosion

En diskussion härav saknar intresse, då blyet skyddas av titanhöljet.

#### 4.3.2 Lokal korrosion

Lokal korrosion förekommer på bly i form av gropfrätning och spaltkorrosion. Däremot uppträder inte spänningskorrosion. Korrosionen av bly blir aktuell endast om det omgivande titanhöljet penetreras. Gropfrätningshastigheten på bly som funktion av tiden har undersökts genom exponeringsprovning i ett antal jordar (21). I samtliga undersökningar har hastigheten avtagit med tiden. I fig 6 har maximala frätgropsdjupet på bly angivits för den mest korrosiva jorden i nämnda undersökning. Den differentiella hastigheten efter 11 års exponering kan uppskattas till 0,15 mm per år.

I föreliggande fall förstärks gropfrätningen genom galvanisk verkan från titanhöljet, genom den relativt höga temperatur som är förhållanden och ev genom närvaron av radiolysprodukter. Preliminärt uppskattas blyinfodringens livslängd till storleksordningen 500 år, men fördjupad utredning är önskvärd i denna fråga.

#### 4.4 Bedömning av blyinfodrad titankapsel för upparbetat och glasat avfall

Titanhöljets korrosionsbeständighet är helt grundad på förekomsten av ett skyddande passiveringsskikt. Detta har under rådande förhållanden förmåga att självläka vid tillfälliga skador. Under de angivna förutsättningarna, och med de kunskaper som för närvarande står till buds, skulle titanhöljet ha en livslängd på över 1000 år. Denna prognos påverkas dock av en viss osäkerhet vid bedömningen, som grundas på att hittillsvarande erfarenheter om gropfrätning och spaltkorrosion i titan har framkommit vid - i detta sammanhang - relativt kortvariga experiment och tillämpningar. För att minska risken för lokal korrosion bör förvaringsplatsen och förvaringssättet väljas så att extremt höga halter av  $\text{Cl}^-$  i grundvattnet ej behöver befaras.

Om titanhöljet penetreras till följd av mekanisk åverkan eller lokal korrosion kan den sålunda frilagda blyinfodringen angripas av galvanisk korrosion. Hastigheten för denna korrosion bestäms av tillgången

på syre och andra oxidanter, som finns i grundvattnet eller uppstår genom radiolys, samt av korrosionshämmande beståndsdelar i vattnet, exempelvis bikarbonat. I kontakt med den förutsatta deponeringsmiljön bedöms blyinfodringen avsevärt förlänga kapselns livslängd.

En bedöms den blyinfodrade titankapselns livslängd av vissa av referensgruppens ledamöter till minst 1000 år medan andra ledamöter bedömer livslängden till minst 500 år. Innan slutlig bedömning sker bör fördjupad utredning företas.

## 5. ALTERNATIVET KOPPAR SOM KAPSLINGSMATERIAL FÖR ICKE UPPARBETAT AVFALL

### 5.1 Förslaget utformning

Enligt förslaget skall icke upparbetat avfall i form av bränslestavar från reaktorn förslutas i en tunn, rostfri behållare. Denna inneslutes därefter i en kapsel av ren koppar med en diameter av 750 mm och en längd av 4600 mm (fig 7). Kopparkapseln har en vägg-tjocklek på 200 mm.

Efter 30 års övervakad förvaring placeras behållarna i horisontella tunnlar i berg - 500 m under marken (fig 2). Tunnlarna fylls med en kvartssand-bentonitblandning (bilaga 5). Kapselns temperatur blir högst 80°C en tid efter deponeringen och förutsätts ha sjunkit till 40°C efter 1000 år. Radiolysen av vattnet utanför kapseln är ringa (jämför avsnitt 2.6) (8).

### 5.2 Koppars korrosion

Koppar är en relativt ädel metall, vilket innebär att den normalt inte angrips av syrefritt vatten. Den har i olika miljöer oftast en god korrosionshårdighet. Koppar används således med fördel som material i bl a varmvattenledningar.

Koppars normalt goda korrosionshårdighet hindrar emellertid inte att snabba korrosionsangrepp kan förekomma under ogynnsamma omständigheter, t ex gropfrätning i vattenledningsrör. För att uppnå en lång livslängd hos en kapsel av koppar, måste man därför försäkra sig om att miljön runt kapseln är lämplig och att tillförseln av korrosionspåskyndande ämnen till kapselns yta är tillräckligt långsam.

### 5.2.1 Allmän korrosion

Vid bedömningen har beaktats vilka kemiska reaktioner som kan inträffa mellan koppar och grundvatten av angiven sammansättning, inverkan av speciella reaktioner kopplade till bakteriell aktivitet samt betydelsen av buffertbädden på korrosionen.

I syrefritt, rent vatten kan koppar betraktas som termodynamiskt stabil. En beräkning av termodynamiska jämvikter, som råder mellan koppar och grundvatten, redovisas i bilaga 6. Beräkningen visar att lösligheten för koppar - i aktuella vatten under rådande betingelser - är mycket låg, och att korrosionsangreppet med aktuella strömningshastigheter blir försumbart (18), även efter långa tider.

Grundvattnet kan emellertid innehålla sulfat. Det är för närvarande oklart till vilken grad sulfat och/eller sulfid under medverkan av bakterier under rådande förhållanden kan ge korrosionsangrepp på koppar (bilaga 7, 8). En närmare utredning av dessa förhållanden är önskvärd. På grund av mycket låg transporthastighet av sulfat till kapselns yta, kan dock allmänt förutses att den totala mängd koppar som skulle kunna angripas genom nämnda process är mycket liten och angreppet därför sannolikt utan praktisk betydelse. Med hänsyn till nämnda process bör för buffertmaterialet väljas bentonit med så låg halt organisk substans som möjligt.

En ytterligare möjlighet till korrosion sammanhänger med den temperaturgradient som föreligger runt kapseln de första hundratal åren. Denna skulle kunna ge upphov till en utlösning av koppar från kapseln och en återutfällning av metallen, t ex vid bergväggen. Beräkningar visar dock att en sådan utlösning blir ringa, även vid närvaro av sprickor i buffertmassan (18).

### 5.2.2 Lokal korrosion

Lokal korrosion hos koppar, som måste beaktas vid bedömningen, är främst s k gropfrätning och spaltkorrosion. Risken för spänningskorrosion i koppar bedöms däremot försumbar.

Förutsättningar för att lokal korrosion skall ske på koppar är att oxidationsmedel tillförs via grundvattnet (19, 20). Vid gropfrätning regleras tillväxthastigheten av tillförseln av oxidationsmedel.

Det har förutsatts att grundvattnet på det stora djup (500 m) det här är fråga om har mycket låg syrehalt. I brist på mätdata har räknats med 0,1 ppm, dvs 1 % av halten i ytvatten. När det gäller syrgasförbrukande lokal korrosion kompenseras dock den låga syrehalten i viss mån av kapselns stora yta som tjänstgör som katodyta. Härtill kommer produktion av radiolysprodukter invid kopparytan, framförallt  $\text{Cu}^{2+}$  och  $\text{Fe}^{3+}$ , som emellertid enligt nu föreliggande uppgifter synes vara försumbar.

Koppar är dock ett material som visar ovanligt liten tendens till gropfrätning och förefaller med hänsyn härtill lovande. Data för gropfrätning på koppar i jord kan hämtas från National Bureau of Standards' stora undersökning, rapporterad av Romanoff (20, 21) (jämför även Gilbert /22/). Medelvärde på gropfrätningshastigheten för koppar i de 9 minst korrosiva jordarna i NBS-undersökningen uppgår till 0,009 - 0,043 mm/år. Om man räknar med 0,04 mm per år, finner man för 200 mm koppar en livslängd på 5000 år. Detta värde får dock betraktas som minimivärde, vilket styrkts av utländsk expertis (bil 9).

Som tidigare angivits, är det f n oklart till vilken grad sulfat genom medverkan av bakterier under här aktuella förhållanden skulle kunna verka som oxidationsmedel (bil 8). I det speciella fall då en spricka i berget antas leda till en motsvarande spricka i buffertbädden, så att vatten kan strömma från sprickan ned över en del av kapseln, kan detta leda till ett lokalt angrepp (18). En närmare utredning härav är önskvärd.

### 5.3 Bedömning av koppar som kapslingsmaterial för icke upparbetat avfall

Koppar är en relativt ädel metall och är därför termodynamiskt stabil i syrefritt, rent vatten. Det grundvatten som kommer i kontakt med kapseln torde komma att innehålla oxidanter som kan orsaka viss lokal korrosion. Det bedöms dock realistiskt att förvänta en livslängd av minst 5000 år, med hänsyn till vad som f n är känt.

En viss osäkerhet råder dock om huruvida sulfat i det aktuella grundvattnet under medverkan av bakterier skulle kunna orsaka angrepp på kopparen. Ifrågavarande angrepp fordrar tillgång till organiskt bundet kol. För att minska risken för angrepp av detta slag, bör man eftersträva en låg halt av organisk substans i grundvatten och buffert.

Den lokala korrosionen till följd av inverkan av sulfat bör närmare utredas.

## 6. ALTERNATIVET ALUMINIUMOXID SOM KAPSLINGSMATERIAL FÖR ICKE UPPARBETAT AVFALL

### 6.1 Förslagets utformning

Enligt förslaget (bilaga 10) (18) skall icke upparbetat avfall i form av hoprullade knippen av bränslestavar från reaktorn inneslutas i en inre behållare av stål. Denna behållare placeras i en kapsling av aluminiumoxid, som förslutes med ett lock (fig 8). Kapseln är tillverkad av ren aluminiumoxid, tabell 3, som sintrats genom varmistatisk pressning till hög täthet (99,5 %) och böjhållfasthet ( $500 \text{ MN/m}^2$ ). Även förslutning av locket på kapseln sker genom varmistatpressning så att en förslutning utan skarv erhålles. Väggtjockleken är 100 mm.

Efter minst 30 års övervakad förvaring av bränslet sker kapsling. Kapslarna placeras i horisontella tunnlar i berg 500 m under marknivån, fig 2. Kapseln omges med en buffertmassa bestående av kvarts-sand och bentonit. Temperaturen på kapseln blir högst  $80^\circ\text{C}$  en tid efter deponeringen och förutsätts ha sjunkit till  $40^\circ\text{C}$  efter 1000 år. En viss radiolys sker av vattnet utanför kapseln genom radioaktiv strålning (jämför avsnitt 2.6).

### 6.2 Aluminiumoxids korrosion

Aluminiumoxid förekommer i rent tillstånd i naturen som mineralet korund, dels i kiselfattiga bergarter, dels som erosionsrester i sediment och i flodbäddar. Geologiskt sett utgör mineralet ett av de mest beständiga (23). Materialet har hög smältpunkt och hårdhet och uppvisar hög korrosionshårdighet i neutral vattenhaltig miljö. Det

är dock känt att materialets korrosionshårdighet är beroende av dess renhet och täthet.

Vid utvärdering av aluminiumoxidens korrosionshårdighet som kapslingsmaterial bör, förutom den allmänna korrosionen, även beaktas lokal korrosion i form av spänningskorrosion, som kan ge upphov till sk fördröjt brott.

#### 6.2.1 Allmän korrosion

I aluminiumoxid befinner sig aluminium i sitt stabila oxidations-tillstånd (+3), varför några redoxreaktioner inte sker i vattenmiljö. Oxiden är dock inte termodynamiskt stabil i vatten, utan en hydratisering äger rum på ytan (bilaga 11). Vid temperaturer lägre än 100°C erhålls därvid aluminiumhydroxid i amorf eller kristallin form. Kristallin aluminiumhydroxid förekommer i naturen som mineralet gibbsit och är mer stabil och mer svårlöslig än den amorfa formen.

Aluminiumhydroxiden är amfoter och dess upplösning starkt pH-beroende. Lösligheten är dock relativt låg inom pH-intervallet 3,5 - 10,5, fig 9.

Uppmätta korrosionshastigheter för aluminiumoxid i fritt strömmande vatten vid 90°C är 0,2  $\mu\text{m}/\text{år}$  vid pH 7. Med ledning av andra resultat uppskattas korrosionshastigheten till 2  $\mu\text{m}/\text{år}$  vid pH 9. Under antagande av konstant korrosionshastighet skulle sistnämnda värde motsvara ett angrepp av 20 mm på 10000 år. I det aktuella fallet bedöms angreppet bli betydligt lägre på grund av lägre temperatur.

I grundvatten, innehållande ett flertal jonslag, kan främmande joner byggas in i aluminiumhydroxidskiktet eller ge mer svårlösliga ytskikt, av t ex silikater, vilket ger lägre korrosionshastighet än i rent vatten.

I långsamt vattenflöde erhålls betydligt lägre korrosionshastigheter än vid snabbt, på grund av att vattnet mättas med avseende på aluminiumjoner. I ett helt stagnant vatten sker därför ingen utlösning av aluminiumoxid, utan endast en fortsatt hydratisering av materialets ytzon. Hydratiseringen är diffusionsberoende och därmed mycket långsam.

Om vid hydratiseringen amorf aluminiumhydroxid bildas har denna en större löslighet än kristallin aluminiumhydroxid. Utfällningen från lösningen kan därvid ske på närvarande kristallin hydroxid, även i mättad lösning i stagnant vatten. Genom diffusion blir dock hastigheten låg och under alla omständigheter måste korrosionshastigheten vara lägre än vad som gäller för korrosion i fritt strömmande vatten.

### 6.2.2 Lokalkorrosion

Lokal korrosion i form av gropfrätning och spaltkorrosion förekommer ej hos keramiska material. Interkristallin korrosion torde även kunna uteslutas i aluminiumoxid om materialet har tillfredsställande renhet. Av betydelse är däremot en form av spänningskorrosion som kan leda till fördröjt brott. Denna form av spänningskorrosion är aktuell i vattenhaltig miljö för oxidbaserade keramer. Dragspänningar i materialet medför ökad korrosion i spetsen av sprickor, vilka efterhand växer och kan leda till brott (24).

För att fördröjt brott skall inträffa, fordras en defekt i materialet med tillräcklig anvisningsverkan med hänsyn till djup, utbredning och form. I ett enfasigt material, typ aluminiumoxid med liten kornstorlek, är det osannolikt att interkristallin korrosion kan åstadkomma defekter av kritisk storlek.

En spricka vid fördröjt brott växer snabbare ju högre spänningen är. Tillväxten av sprickan beror också på vilken miljö som keramen befinner sig i (24). För aluminiumoxid finns uppgift om fördröjt brott i fuktig luft vid rumstemperatur men ännu ej i grundvatten vid förhöjd temperatur. Ur de rapporterade värdena kan man beräkna hur stora ytdefekter som maximalt kan tillåtas vid en viss dragpåkänning utan att risk för fördröjt brott skall föreligga inom en angiven tidrymd. Med utgångspunkt från uppgifterna för fuktig luft har största tillåtna ytspricka beräknats till 1,2 mm vid 25 MN/m<sup>2</sup> vid en livslängd av 10000 år (jämför tabell 4).

De mekaniska påkänningarna på kapseln är normalt små. Endast tektoniska rörelser i berggrunden kan tillfälligt ge upphov till stora påkänningar. Inre spänningar från tillverkningen anges kunna hållas låga. Det är dessutom inte troligt att de har en fördelning som kan leda till brott.



### 6.3 Bedömning av aluminiumoxid som kapslingsmaterial för icke upparbetat avfall

---

Aluminiumoxid är icke ett termodynamiskt stabilt material under de aktuella betingelserna, utan en hydratisering av ytskiktet och en viss upplösning äger rum vid kontakt med grundvattnet. Med ledning av den kunskap som för närvarande står till buds, synes såväl upplösningen som tillväxten av den hydratiserade zonen ske mycket långsamt.

Risken för fördröjt brott i detta material kan rent principiellt inte uteslutas, men kapselns tillverkning och förläggning torde kunna utföras så att risken för fördröjt brott i den aktuella konstruktionen blir försumbar. Under förutsättning att man kan tillverka en kapsel i detta material med tillfredsställande renhet och kvalitet - med hänsyn till bl a sprickor och egenspanningar - synes detta alternativ ha goda förutsättningar att uppnå mycket lång livslängd. Innan en slutlig bedömning sker är det emellertid önskvärt med mera ingående undersökningar av korrosionen i aktuell miljö, särskilt med hänsyn till hydratisering och fördröjt brott.

## 7. SAMMANFATTNING

Referensgruppen har från KBS erhållit tre olika alternativ till kapsling av kärnkraftavfall för bedömning med hänsyn till korrosionshärdighet. KBS har givit förutsättningar för bedömningen ifråga om förvaringssättet, grundvattnets sammansättning och strömning, buffertmassan runt kapseln, kapselns temperatur samt radiolyseffekter i omgivande grundvatten.

KBS har även tillhandahållit provningsresultat, utredningar och litteraturuppgifter som underlag för bedömningarna. Detta underlag har emellertid i vissa avseenden varit ofullständigt.

Korrosionsinstitutets uppdrag och därmed även referensgruppens engagemang och bedömningar kommer inte att avslutas förrän under första halvåret 1978. Föreliggande redovisning utgör därför en etapprapport som kommer att kompletteras senare - särskilt i de avseenden där osäkerhet i bedömningarna påpekats.

Blyinfodrad titankapsel för upparbetat och glasat avfall

Titanhöljets korrosionsbeständighet är helt grundad på förekomsten av ett skyddande passiveringsskikt. Detta har under rådande förhållanden förmåga att självläka vid tillfälliga skador. Under de angivna förutsättningarna, och med de kunskaper som f n står till buds, skulle titanhöljet ha en livslängd på över 1000 år. Denna prognos påverkas dock av en viss osäkerhet vid bedömningen, som grundas på att hittillsvarande erfarenheter om gropfrätning och spaltkorrosion i titan har framkommit vid - i detta sammanhang - relativt kortvariga experiment och tillämpningar. För att minska risken för lokal korrosion bör förvaringsplatsen och förvaringssättet väljas så att extremt höga halter av  $\text{Cl}^-$  i grundvattnet ej behöver befaras.

Om titanhöljet penetreras till följd av mekanisk åverkan eller lokal korrosion kan den sålunda frilagda blyinfodringen angripas av galvanisk korrosion. Hastigheten för denna korrosion bestäms av tillgången på syre och andra oxidanter, som finns i grundvattnet eller uppstår genom radiolys, samt av korrosionshämmande beståndsdelar i vattnet, exempelvis bikarbonat. I kontakt med den förutsatta deponeringsmiljön bedöms blyinfodringen avsevärt förlänga kapselns livslängd.

F n bedöms den blyinfodrade titankapselns livslängd av vissa ledamöter till minst 1000 år medan andra ledamöter bedömer livslängden till minst 500 år. Innan slutlig bedömning sker bör fördjupad utredning företas.

Koppar som kapslingsmaterial för icke upparbetat avfall

Koppar är en relativt ädel metall och är därför termodynamiskt stabil i syrefritt, rent vatten. Det grundvatten som kommer i kontakt med kapseln torde komma att innehålla oxidanter som kan orsaka viss lokal korrosion. Det bedöms dock realistiskt att förvänta en livslängd av minst 5000 år, med hänsyn till vad som f n är känt.

En viss osäkerhet råder dock om huruvida sulfat i det aktuella grundvattnet under medverkan av bakterier skulle kunna orsaka angrepp på kopparen. Ifrågavarande angrepp fordrar tillgång till organiskt bundet kol. För att minska risken för angrepp av detta slag, bör man efter-

sträva en låg halt av organisk substans i grundvatten och buffert.

Den lokala korrosionen till följd av inverkan av sulfat bör närmare utredas.

#### Aluminiumoxid som kapslingsmaterial för icke upparbetat avfall

Aluminiumoxid är icke ett termodynamiskt stabilt material under de aktuella betingelserna, utan en hydratisering av ytskiktet och en viss upplösning äger rum vid kontakt med grundvattnet. Med ledning av den kunskap som för närvarande står till buds, synes såväl upplösningen som tillväxten av den hydratiserade zonen ske mycket långsamt.

Risken för fördröjt brott i detta material kan rent principiellt inte uteslutas, men kapselns tillverkning och förläggning torde kunna utföras så att risken för fördröjt brott i den aktuella konstruktionen blir försumbar. Under förutsättning att man kan tillverka en kapsel i detta material med tillfredsställande renhet och kvalitet - med hänsyn till bl a sprickor och egenspanningar - synes detta alternativ ha goda förutsättningar att uppnå mycket lång livslängd. Innan en slutlig bedömning sker är det emellertid önskvärt med mera ingående undersökningar av korrosionen i aktuell miljö, särskilt med hänsyn till hydratisering och fördröjt brott.

Ifråga om förutsättningarna för bedömningen vill referensgruppen påtala behov av följande kompletteringar:

- utredning av sammansättningsvariationer hos grundvatten på 500 m djup, särskilt med hänsyn till halten av syre, klorid, sulfat, nitrat och organisk substans;
- utredning av miljön runt kapseln under tiden närmast efter deponering, bl a med hänsyn till risken för anrikning av salter.
- utredning av hur radiolysprodukter bildade vid ev kapselskada inverkar på närliggande kapslar.

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 tekniskt-ekonomiskt optimalt sätt.

## REFERENSER

1. KBS, muntlig uppgift
2. AKA-utredningen, del II, sid 118.
3. A Jabosson, R Pusch: Deponering av högaktivt avfall i borrhål med buffertsubstans. KBS-teknisk rapport 03 (1977-05-27).
4. R E Grim: Pågående utredning (brev till KBS 1977-08-23).
5. R Blomqvist: Beräkning av temperatur i ett envånings slutförvar i berg för förglasat radioaktivt avfall. AE-rapport TPM-RV-473 (1977-08-23).
6. R Blomqvist: Orienterande temperaturberäkningar för slutförvaring i berg av radioaktivt avfall. KBS-teknisk rapport 5 (1977-05-17).
7. H Christensen: Beräkning av radiolys i vattenlösningar vid slutlig förvaring av högaktivt avfall. AE-rapport MC 174 (1977-07-21).
8. K Lundgren: Deponerad strålningsenergi utanför kopparkapsel med utbrända bränslestavar. ASEA-ATOM Report RF 77-404 (1977-09-26).
9. K Hannerz: Muntlig uppgift.
10. N Kjellbert: Källstyrkor i utbränt bränsle och högaktivt avfall från en PWR beräknade med ORIGEN. KBS-teknisk rapport 01 (1977-04-05).
11. E Mattsson: Elektrokemi och korrosionslära. Korrosionsinstitutets bulletin nr 56 (1970).
12. G Wranglén: Metallers korrosion och ytskydd. (Almqvist & Wiksell 1967).
13. S Henriksson: Utredning rörande titans lämplighet som korrosionshärdig kapsling för kärnbränsleavfall. AE-rapport MS 132 (1977-08-24), KBS-teknisk rapport 11.
14. T Dugdale, J B Cotton: The Anodic Polarization of Titanium in Halide Solutions. Corrosion Science; vol 4 (1964), p 397.

15. W H Smyrl et al: Behavior of Candidate Canister Materials in Deep Ocean Environments. Corrosion 77, paper 85, konferens i San Fransisco, mars 1977.
16. S Henriksson, M Pourbaix: Metallisk kapsling. Resultat av korrosionsprovning av titan. AE-rapport TPM-MS-170 (1977-09-20).
17. K Pettersson: Bedömning av risken för fördröjt brott i titan. AE-rapport MZ-82 (1977-08-25).
18. K Hannerz, L Hydén: Waste Isolation in Deep Crystalline Rock. An engineered barrier. Status of KBS project program 12 (1977-06-21).
19. M Pourbaix: Preservation of Radioactive Waste Products (brev 1977-07-19).
20. M Romanoff: Underground Corrosion. NBS rapport PB 16835C (april 1957). Clearinghouse.
21. J A Denison, M Romanoff: Soil Corrosion Studies, 1946 and 1948: Copper Alloys, Lead and Zinc. J of Research NBS, vol 44, Research Paper RP 2077 (March 1950), p 259.
22. P T Gilbert, F C Porter: Corrosion of Burried Metals. The Iron and Steel Inst. Special Report No. 45, p 55.
23. W S Fyfe: Preliminary Notes on Mineral Resistance to Water at Low Temperatures. Specialrapport till KBS.
24. S M Wiederhorn: Subcritical Crack Growth in Ceramics. "Fracture Mechanics of Ceramics", vol 2, Ed R C Bradt, D P H Hasselman, F F Lange (Plenum Press, New York 1974), p 613 - 646.

Tabell 1. Typisk sammansättning (mg/l) hos grundvatten enligt KBS, pH 8,5

	mg/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	SiO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
NaHCO <sub>3</sub>	165.2	120			45.23										
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31.2					14.0									17.19
MnSO <sub>4</sub>	2.8						1.02								1.78
(H <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.37									0.1					0.27
NaF	3.3				1.81								1.49		
NaNO <sub>3</sub>	0.4				0.108						0.292				
NaNO <sub>2</sub>	0.3				0.1									0.2	
SiO <sub>2</sub>	30								30						
CaCl <sub>2</sub>	185.3		66.89									118.41			
MgCl <sub>2</sub>	166.9			30.0								136.93			
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	109.3				35.4										73.9
NaCl	568.1				223.5							344.66			
FeSO <sub>4</sub>	10.9						4.0								6.9
		120	66.9	30.0	306.1	14.0	4.0	1.02	30	0.1	0.3	600	1.5	0.2	100.0

Tabell 2. Jämviktshalter av radiolysprodukter vid bestrålning av grundvatten

Ref nr	Antal ekva-	Dosrat rad/s	Bestrålningstid	Utgångskoncentrationer (M)			Slutkoncentrationer (M)					Studerade effekter	
				s	O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	H <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
19b	41	500	1.000	1.0·10 <sup>-5</sup>	5.9·10 <sup>-5</sup>	0	1.07·10 <sup>-6</sup>	1.95·10 <sup>-5</sup>	3.95·10 <sup>-5</sup>	7.74·10 <sup>-6</sup>	5.81·10 <sup>-6</sup>	7.30·10 <sup>-10</sup>	Dosrat
20	41	0.5	40.000	1.07·10 <sup>-6</sup>	1.95·10 <sup>-5</sup>	3.95·10 <sup>-5</sup>	4.47·10 <sup>-7</sup>	1.22·10 <sup>-5</sup>	4.68·10 <sup>-5</sup>	4.78·10 <sup>-6</sup>	4.60·10 <sup>-7</sup>	1.23·10 <sup>-12</sup>	Giftsätt
21	41	0.1	40.000	4.47·10 <sup>-7</sup>	1.22·10 <sup>-5</sup>	4.68·10 <sup>-5</sup>	3.43·10 <sup>-7</sup>	1.16·10 <sup>-5</sup>	4.74·10 <sup>-5</sup>	4.54·10 <sup>-6</sup>	1.05·10 <sup>-7</sup>	2.62·10 <sup>-13</sup>	av joner
22	53	0.5	40.000	4.47·10 <sup>-7</sup>	1.22·10 <sup>-5</sup>	4.68·10 <sup>-5</sup>	5.03·10 <sup>-7</sup>	9.44·10 <sup>-6</sup>	4.97·10 <sup>-5</sup>	6.46·10 <sup>-6</sup>	6.31·10 <sup>-7</sup>	6.97·10 <sup>-14</sup>	
13d	41	500	400	1.0·10 <sup>-4</sup>	5.9·10 <sup>-5</sup>	0	7.47·10 <sup>-5</sup>	1.63·10 <sup>-5</sup>	4.27·10 <sup>-5</sup>	8.52·10 <sup>-6</sup>	3.78·10 <sup>-5</sup>	6.15·10 <sup>-10</sup>	
19a	41	500	411	1.0·10 <sup>-5</sup>	5.9·10 <sup>-5</sup>	0	1.07·10 <sup>-6</sup>	1.95·10 <sup>-5</sup>	3.95·10 <sup>-5</sup>	7.74·10 <sup>-6</sup>	5.81·10 <sup>-6</sup>	7.30·10 <sup>-10</sup>	syrehalt
13e	41	500	400	1.0·10 <sup>-6</sup>	5.9·10 <sup>-5</sup>	0	8.57·10 <sup>-8</sup>	3.30·10 <sup>-5</sup>	2.60·10 <sup>-5</sup>	1.48·10 <sup>-5</sup>	3.61·10 <sup>-6</sup>	4.38·10 <sup>-10</sup>	



Tabell 3. Aluminiumoxidens sammansättning

---

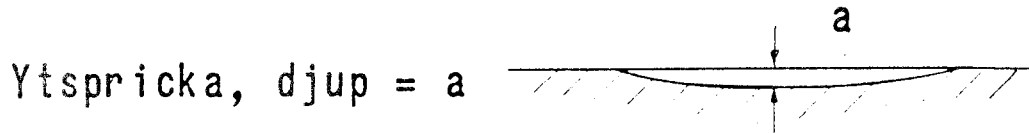
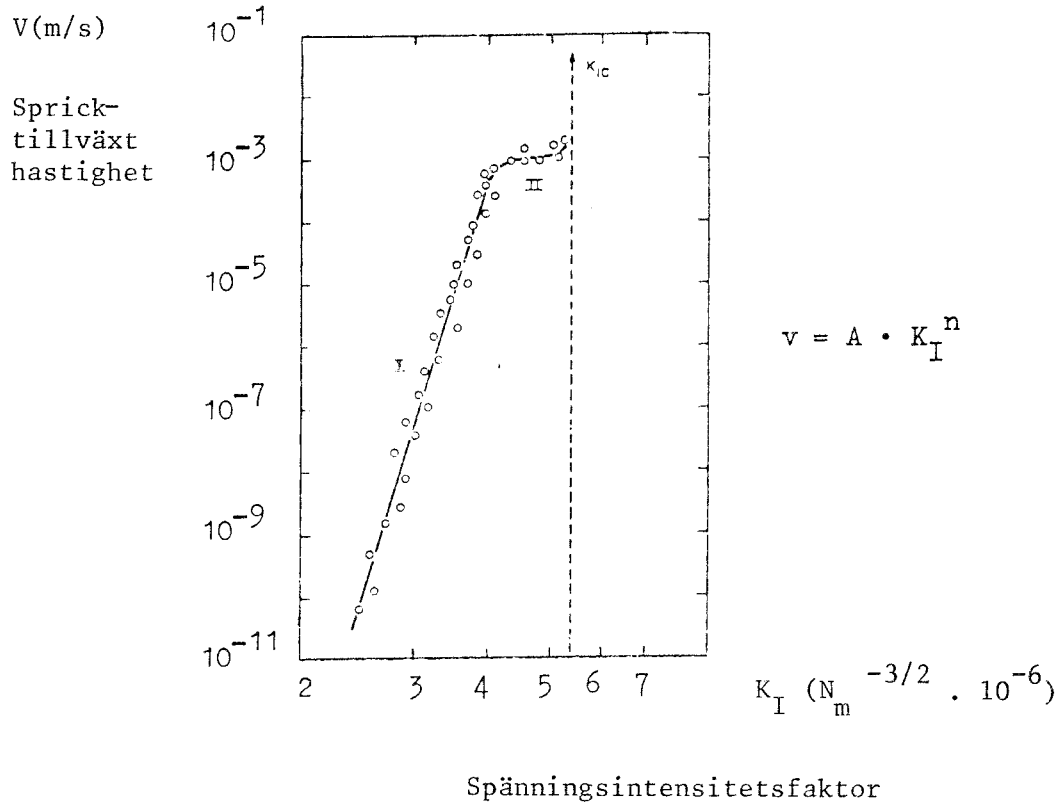
Beteckning: Alcoa Al5 Superground  
 Medelkornstorlek 2,5 mm

Spårämnen	Typisk analys enligt tillverkaren	Egen analys
Na <sub>2</sub> O	0,08%	0,07%
K <sub>2</sub> O	ej uppgift	0,001
SiO <sub>2</sub>	0,05	0,012
CaO	0,03	0,011
MgO	0,01	0,017
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,016
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0002	<0,01
MnO	<0,0015	<0,01
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,001	<0,02

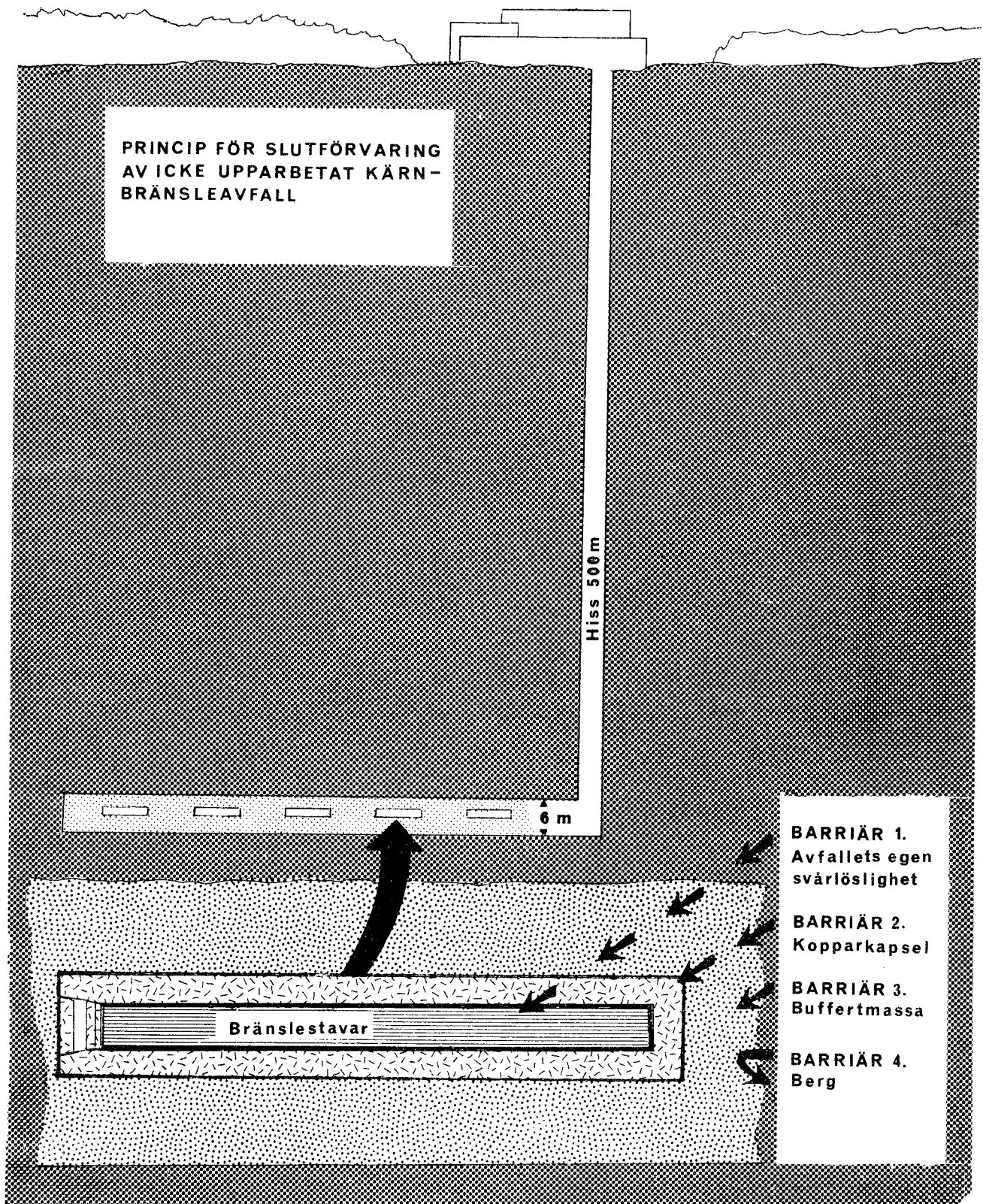
---

FÖRDRÖJT BROTT HOS ALUMINIUMOXID

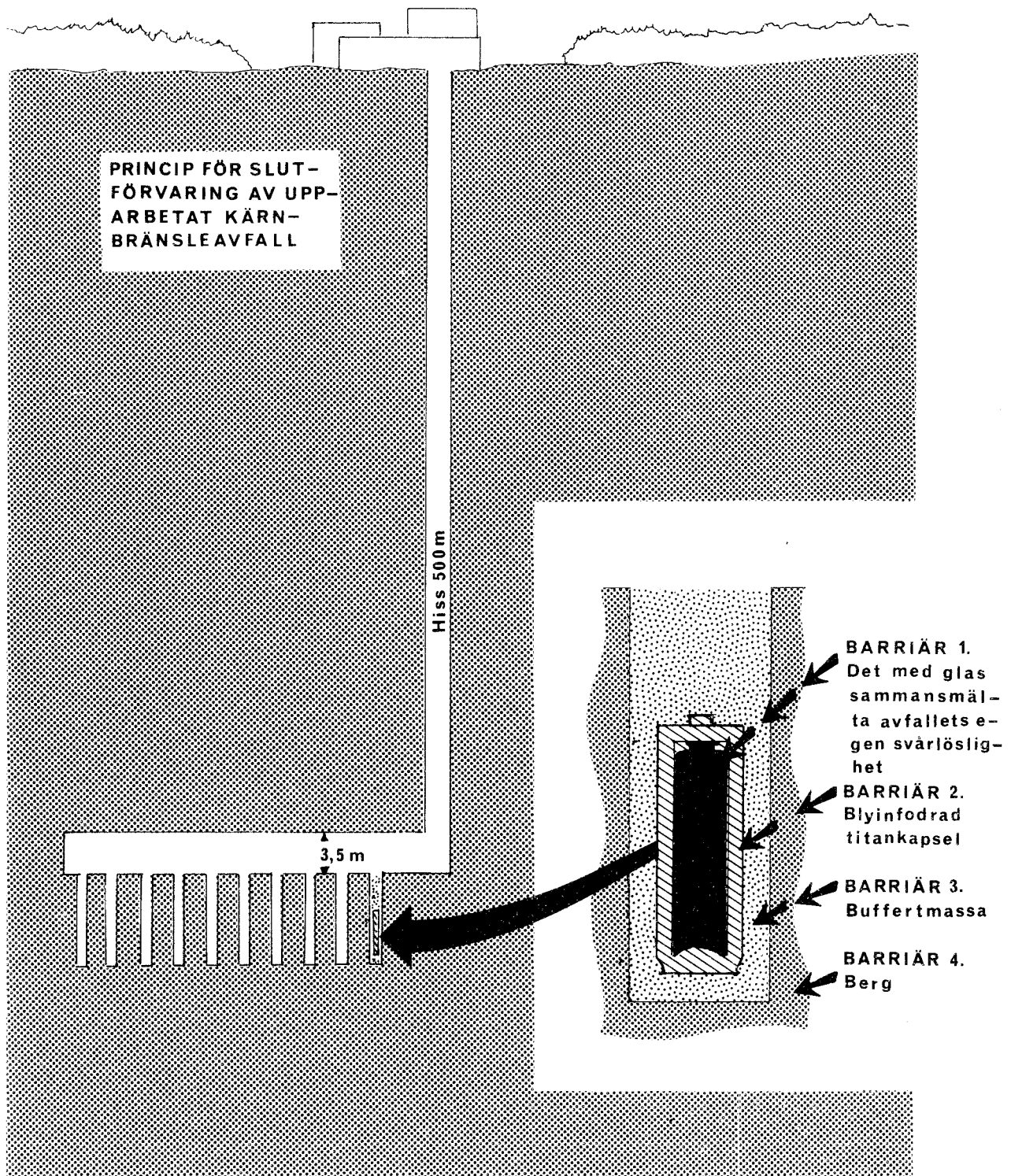
Luft 50% relativ fuktighet



Dragspänning $\sigma_0$ MN/m <sup>2</sup>	Kritiskt sprickdjup $a_c$ mm	Tillåten initialdefekt, $a_i$ , för given livslängd	
		10 <sup>4</sup> år $a_i$ mm	10 <sup>6</sup> år $a_i$ mm
25	11,4	1,19	0,89
50	2,85	0,27	0,20
100	0,71	0,06	0,05
200	0,18	0,014	0,011



Figur 1



Figur 2

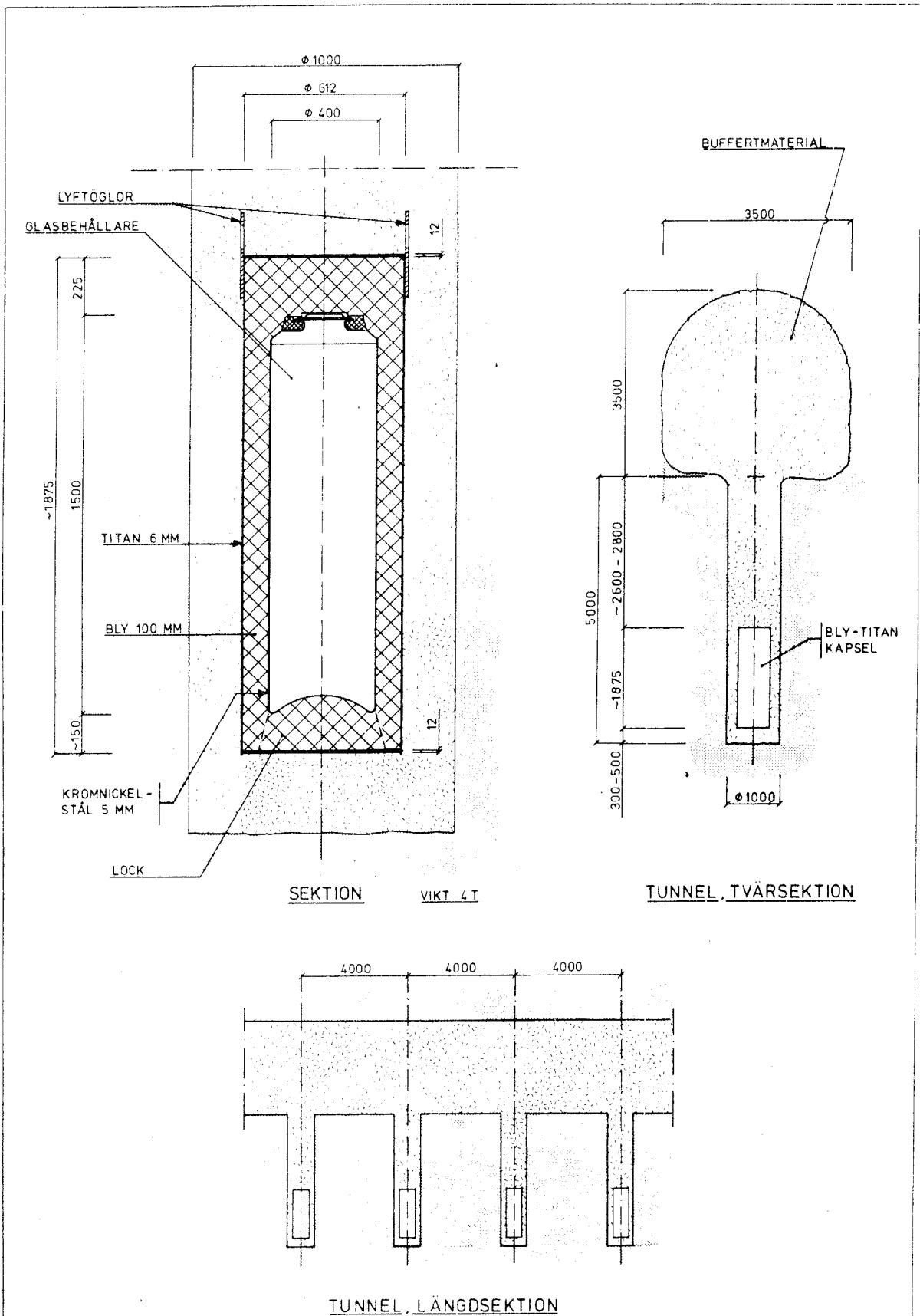
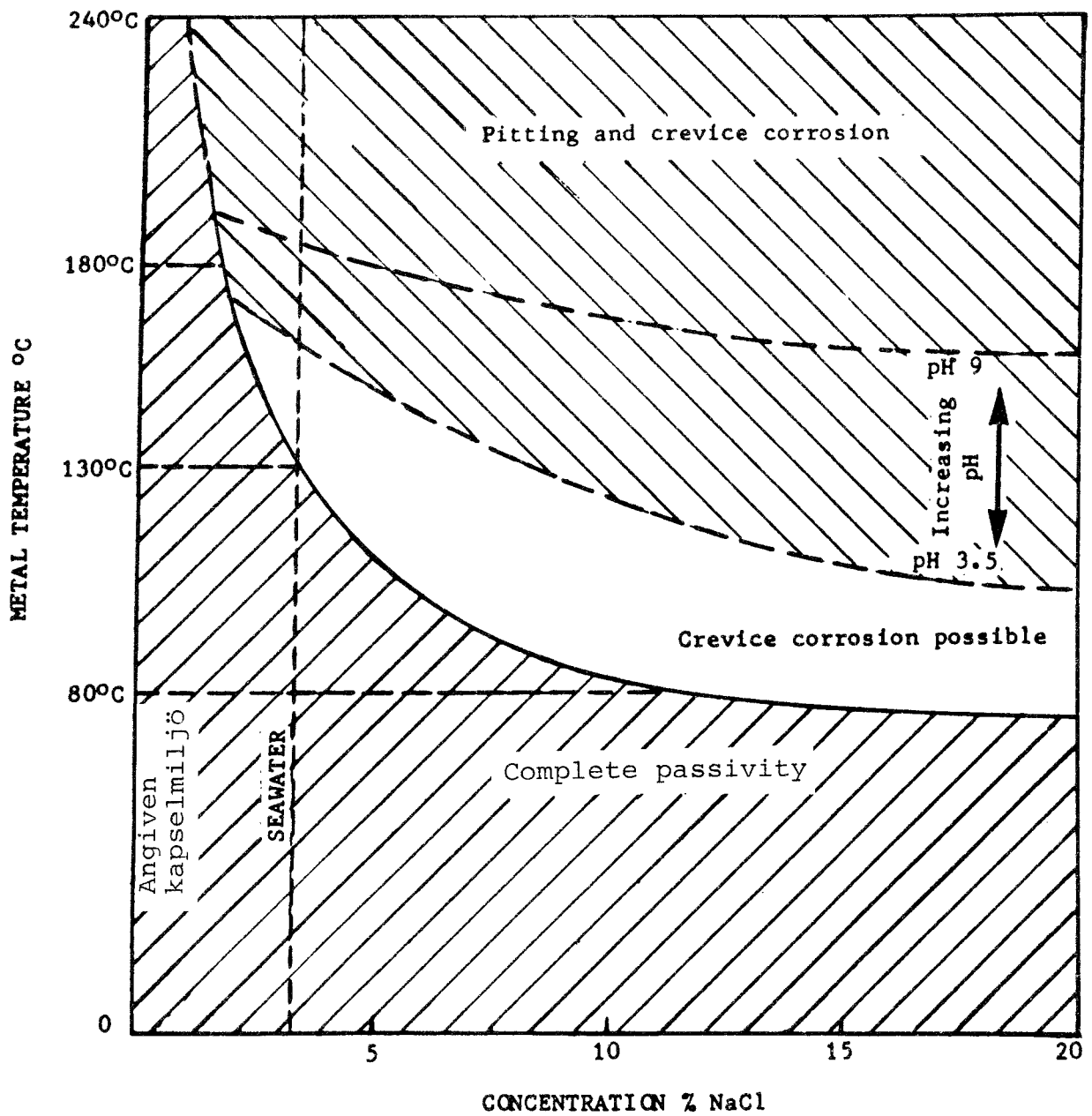


Fig 3

BLY-TITAN KAPSEL FÖR FÖRGLASAT AVFALL



KEY




- |   |  |   |   |   |   |
|---|--|---|---|---|---|
|  | Complete passivity from crevice or pitting corrosion |  | Crevice corrosion possibility irrespective of solution pH |  | High probability of pitting attack and crevice corrosion according to solution pH |
|---|--|---|---|---|---|

Fig. 4 Inverkan av temperatur, koncentration och pH på spaltkorrosion och punktfrätning hos olegerat titan i havsvatten och koncentrerade kloridlösningar (13)

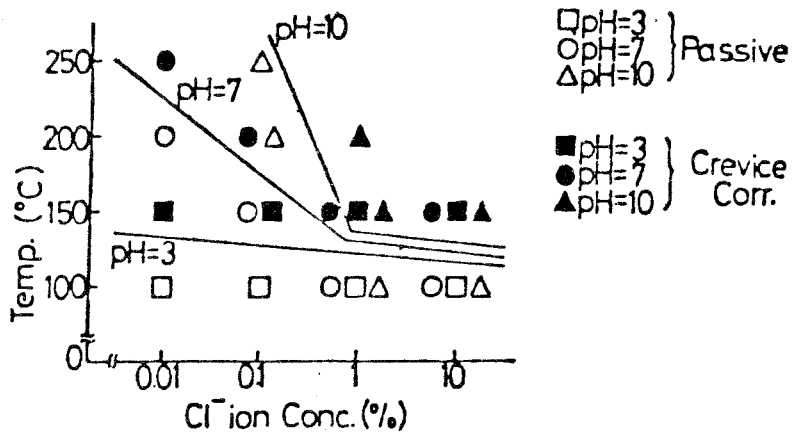


Fig. 5. Områden för spaltkorrosion och passivitet vid olika pH, Cl-koncentrationer och temperaturer (20)

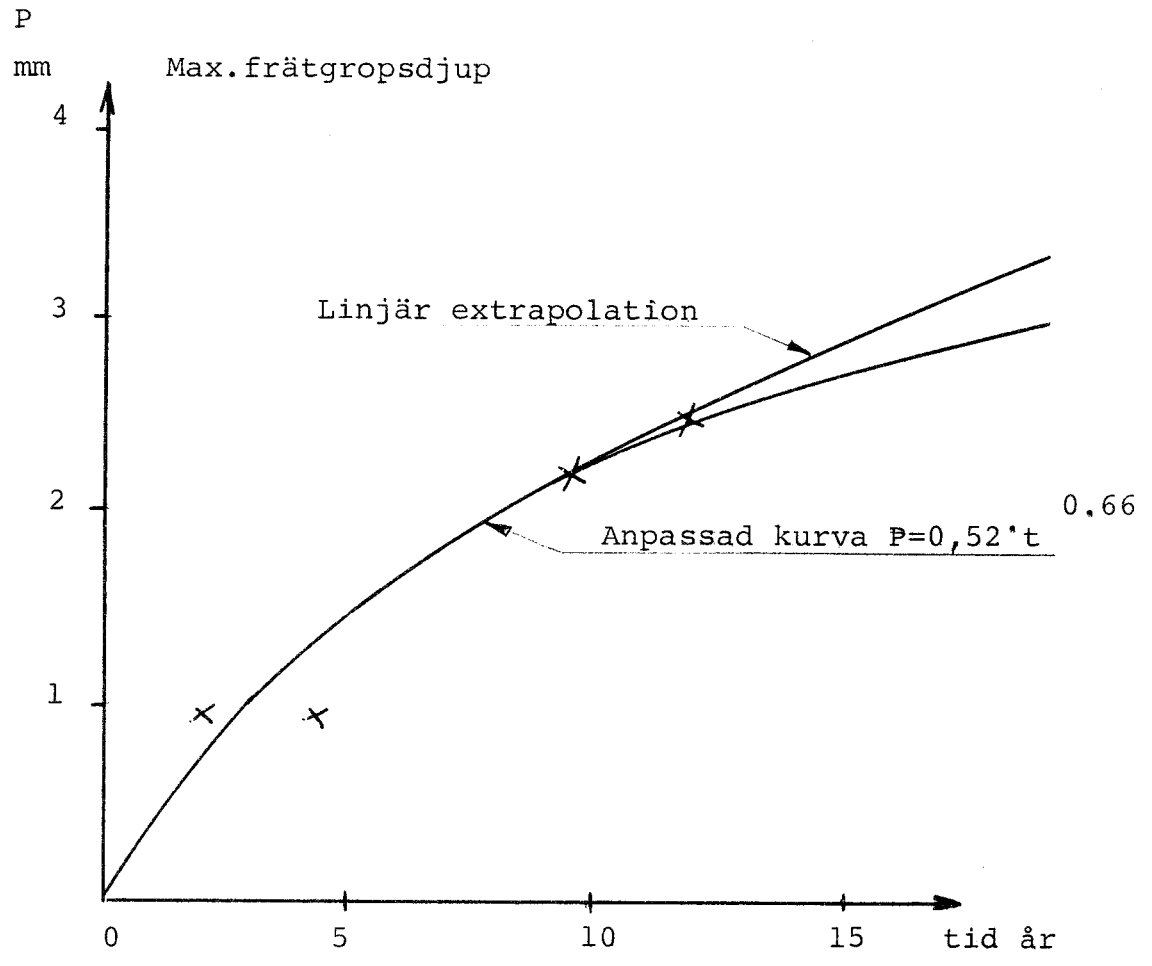


Fig. 6. Utvärdering av frätgropsdjup på bly enligt undersökning av Denison-Romanoff (21)

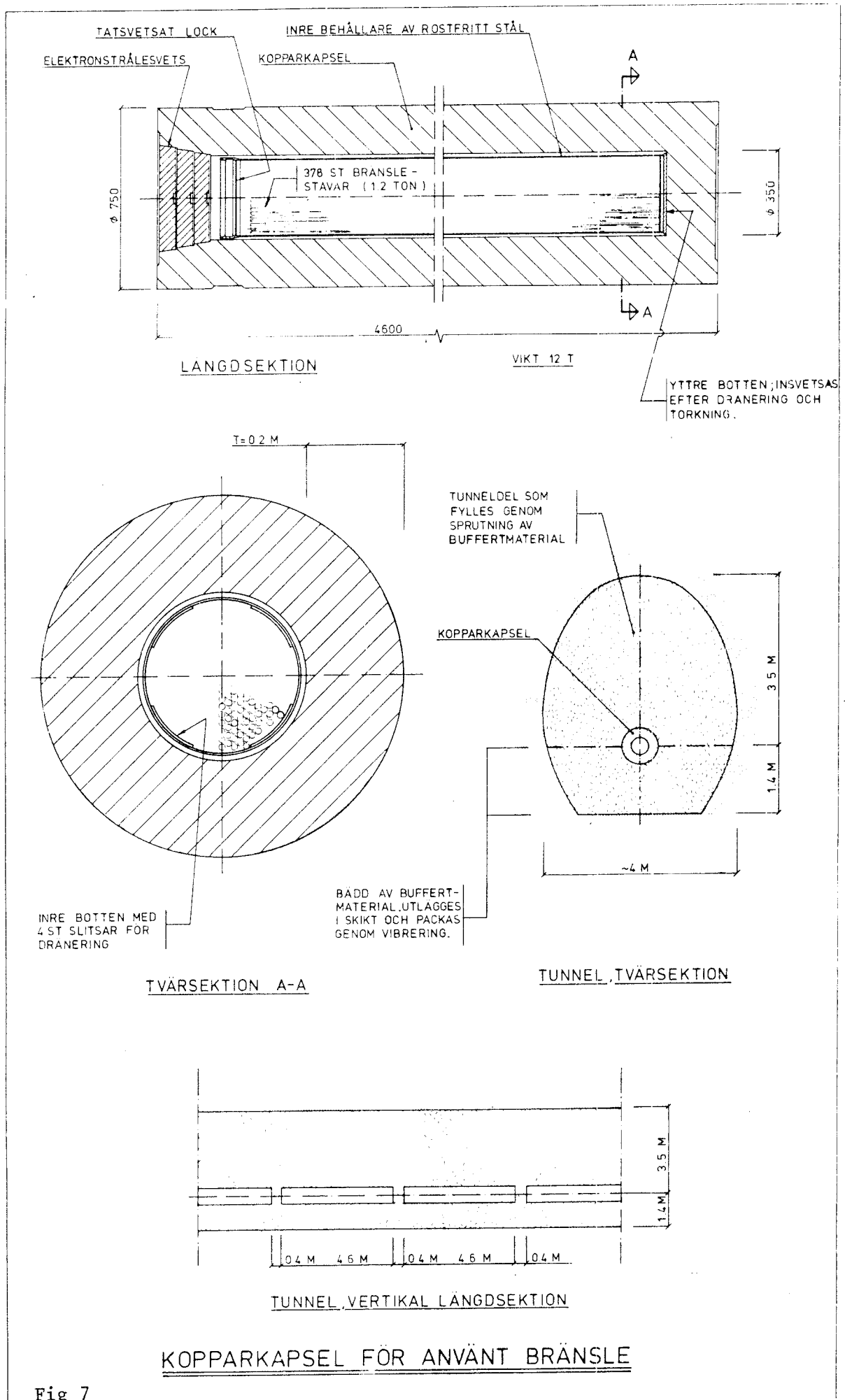
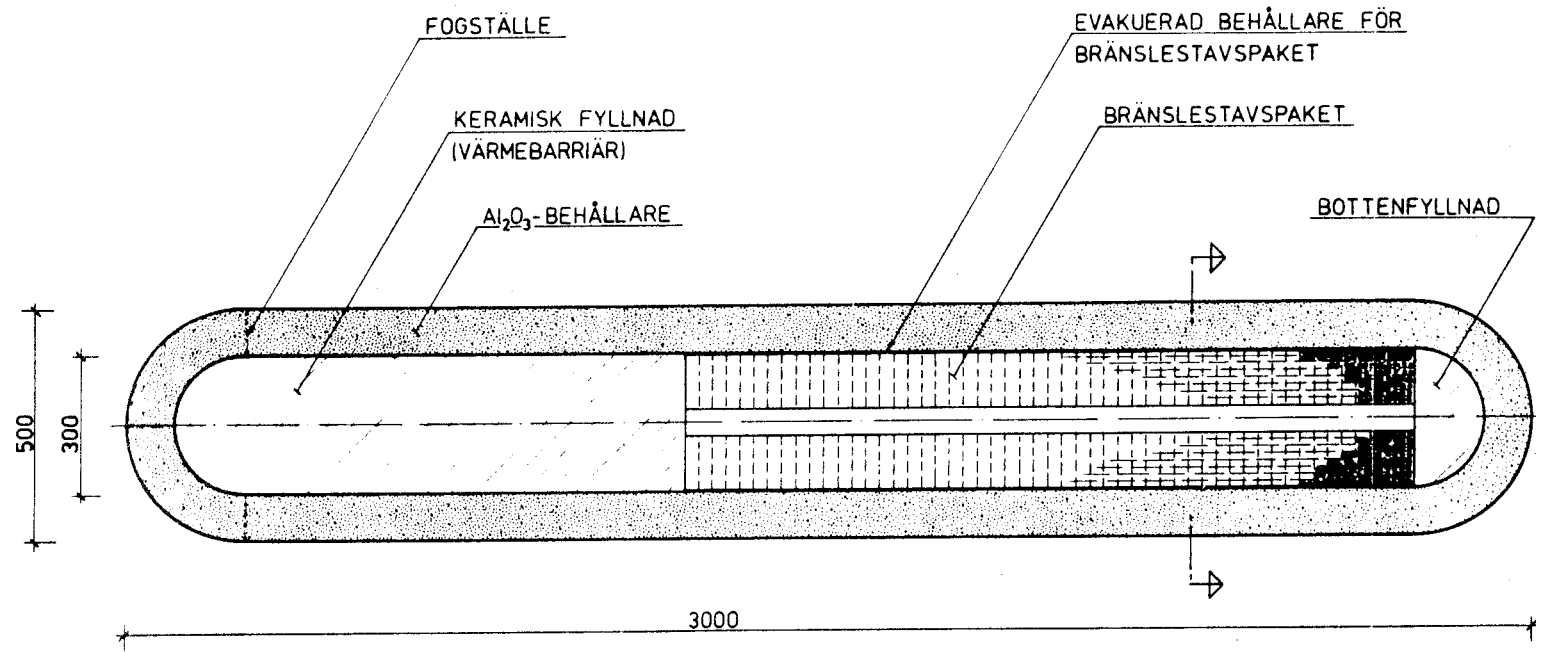


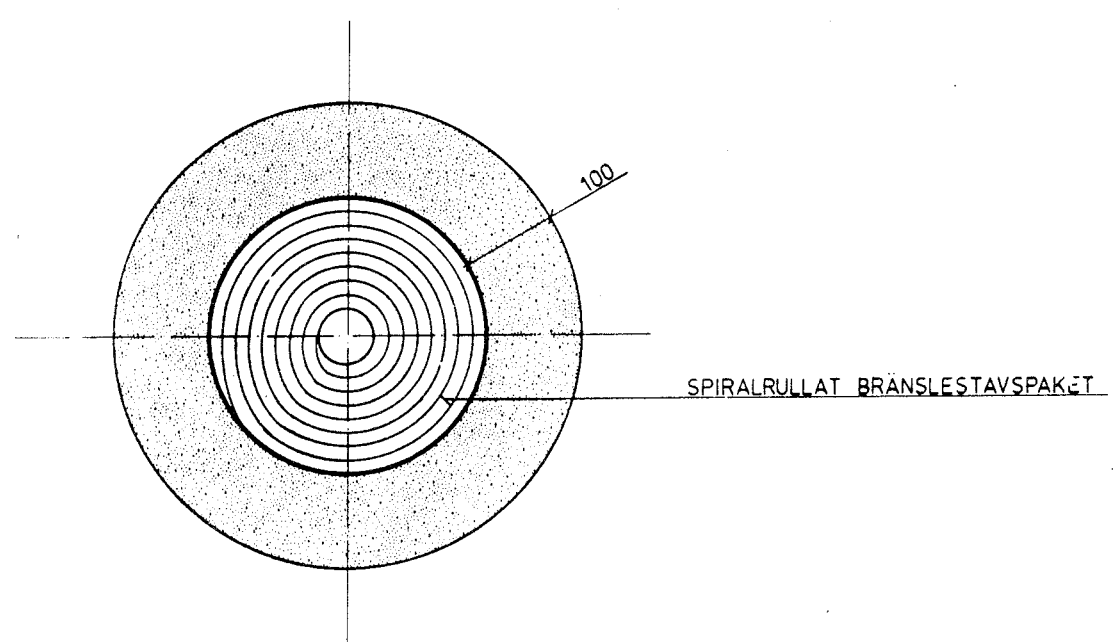
Fig 7





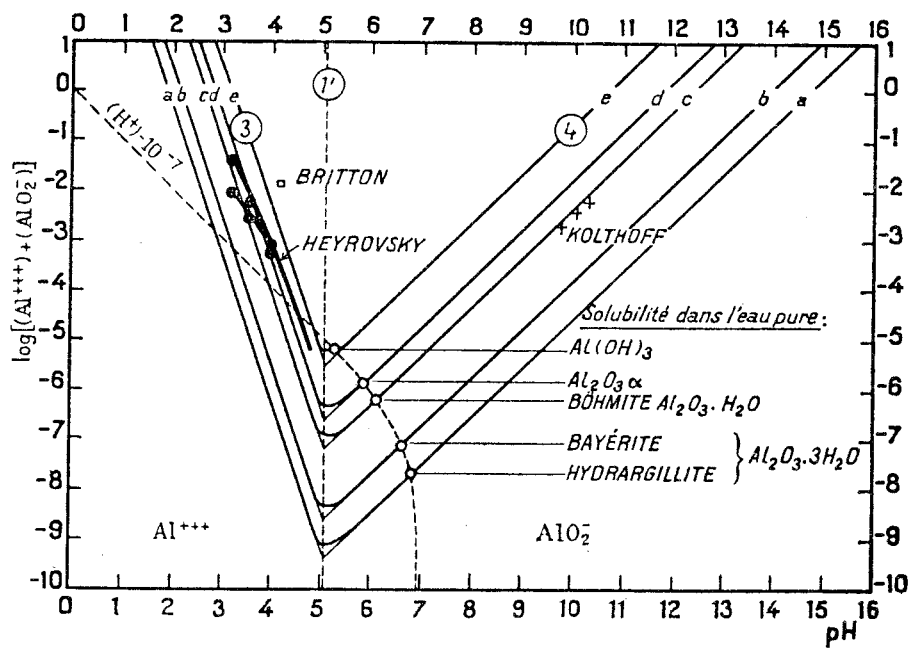
LÄNGDSEKTION

VIKT 2T



TVÄRSEKTION

Figur 8 KERAMKAPSEL FÖR ANVÄNT BRÄNSLE



Figur 9. Inverkan av pH på lösligheten hos  $Al_2O_3$  och dess hydrater vid 25°C

UTDRAG

KONTRAKT

Mellan Kärnbränslesäkerhet, Stockholm, nedan kallad KBS, och Korrosionsinstitutet, nedan kallad KI, är följande kontrakt upprättat.

KI åtager sig att för KBS räkning utföra följande uppdrag: Bedömning och utvärdering av korrosions- och läkningsförsök med metalliska och icke-metalliska inkapslingsmaterial för kärnkraftavfall.

Genomförande

1. Arbetet följs av en rådgivande referensgrupp sammansatt av kompetenta forskare på området. Referensgruppen nomineras av KI som även tillhandahåller ordförande och sekreterare.
2. KI anställer en specialist med uppgift att bereda underlaget för utvärdering. Specialisten skall vara en kvalificerad vetenskapsman med goda förkunskaper om metalliska och keramiska material. Till specialistens uppgifter hör:
  - att följa de korrosionsundersökningar inom projektet vilka lagts ut på olika institutioner
  - att genom litteraturstudier och personliga kontakter inom Sverige och utomlands fastställa dagens kunskapsnivå i de aktuella frågorna
  - att vara sekreterare vid referensgruppens sammanträden.
3. KBS beslutar om och beställer erforderliga korrosionsundersökningar hos olika utförande institutioner och fungerar som uppdragsgivare gentemot dessa.
4. KI ges full insyn i de undersökningar vilka KBS beställer som underlag för utvärderingen. KI har även rätt att föreslå ändringar och kompletteringar av dessa undersökningar. Beslut om beställning av undersökningar eller ändring av sådana fattas av KBS.
5. KI avlämnar slutrapport över utvärderingsuppdraget 1978-03-31. Rapporten grundas på de undersökningsresultat som meddelats KI från de engagerade institutionerna samt på vad som på annat sätt kommit till KI:s kännedom.

Som underlag för den huvudrapport från KBS-projektet som skall framtagas till september 1977 avlämnar KI en delrapport den 1977-08-31 om de informationer, resultat och slutsatser som då är tillgängliga.

Korrosionsinstitutet  
Box 5607  
114 86 STOCKHOLM

Datum	Vår referens	Er referens	Vår handläggare
77-09-09	02.073	Lars Ekbohm	

BLY-TITAN KAPSEL FÖR FÖRGLASAT AVFALL

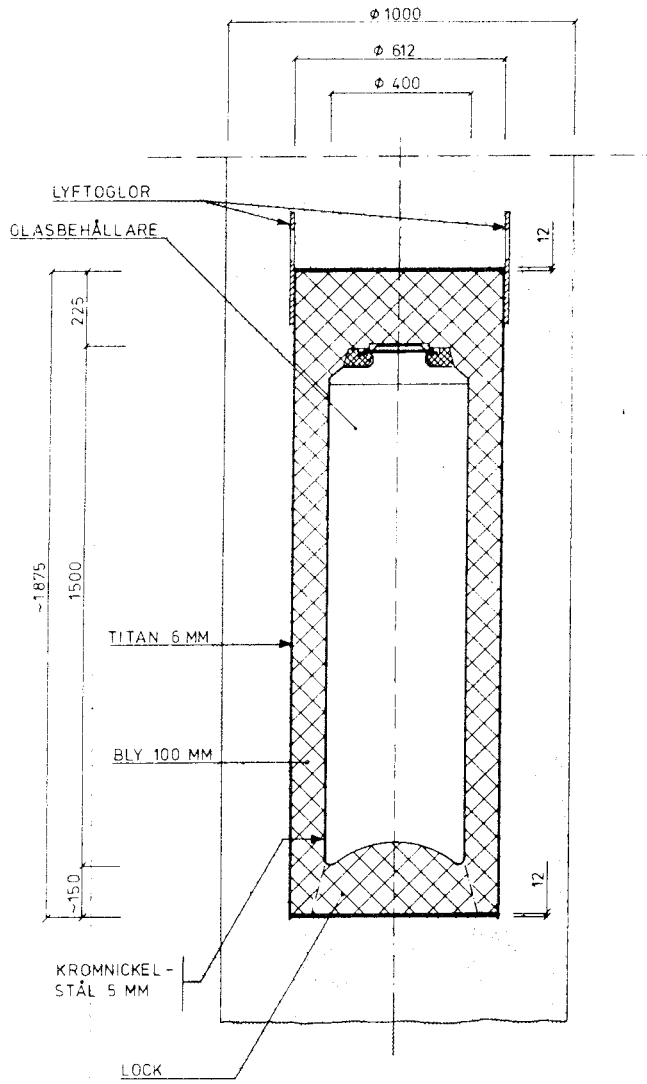
Ytterhölje av olegerat titan, tjocklek 6 mm  
Införing med olegerat bly, tjocklek 10 cm  
Avfallsbehållare av kromnickel stål (24% Cr, 12% Ni, 0,15%C)  
tjocklek 5 mm)

Se bifogad figur.

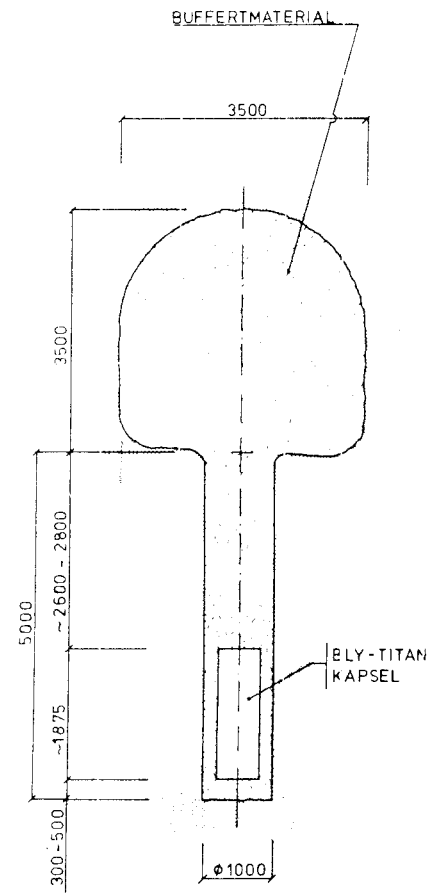
Deponering 40 år efter uttag från reaktorn  
Temperatur vid kapselns ytteryta: ca 70°C max  
ca 40°C efter 500 år

Buffertmaterial: kvartssand och bentonit  
bentonithalt 10-15%  
vattenhalt 8-12% (vid deponeringen)

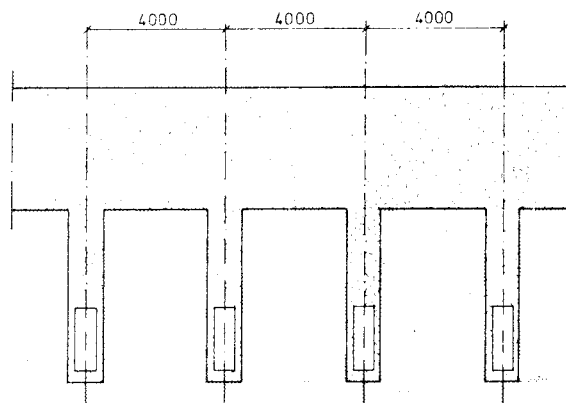
Tillverkning: - extrusionspressning av blycylinder  
- gjutning av lock  
- fogning av blylock medelst pressning  
- svetsning av titanhölje



SEKTION VIKT 4 T



TUNNEL, TVARSEKTION



TUNNEL, LÅNGDSEKTION

BLY-TITAN KAPSEL FÖR FÖRGLASAT AVFALL

Diskussioner med L C Covington hos Timet beträffande användning av titan för avfallsförvaring

---

En del anmärkningar har framkastats mot användning av Ti som yttre korrosionsskyddande lager på avfallsbehållare.

Professor Wranglén påstår att inkubationstiden för punkt-korrosion är okänd. Alla försök utförda hos Timet med kokande saltlösning visar att inkubationstiden för punktkorrosion är max 500 timmar. Om man inte erhåller punktkorrosion efter 500 timmar, förekommer den inte senare heller. Man förmodar att vid längre tider än 500 timmar sker en utjämning av syrekonzentrationen i cellen jämförd med omgivningen. Vid en Cl-konzentration av 5 000 ppm har man inte observerat någon som helst pitting under 125°C. Man har fastställt korrosionspotentialen för ren Ti vid rumstemp s f a pH (se bilaga 1). Man har även experimentellt bestämt områden där risk för punktkorrosion respektive hydridupptagning sker (se bilaga 2 och 3) för ren Ti och Ti-Pd. Försök enligt bilaga 1 kommer att köras om vid 80°C under den närmaste månaden. Man förmodar att korrosionspotentialen kommer att sjunka en del, men riskområdet för hydridupptagning kommer inte att ändras. Av kurvan framgår att vid pH 0-2 respektive >13 sker hydridupptagning. Ti-Pd har en högre potentialkurva. Av bilaga 2 framgår att för ren Ti vid omkring 100°C och 24 % NaCl finns risk för spalt- och punktkorrosion vid pH 0-7 och hydrering eventuellt vid pH 14. Vid legeringen Ti-Pd förekommer inte risk för punkt- respektive spaltkorrosion från 0-14 pH. Vid pH 14 finns risk för hydrering som i föregående fall. Dessa försök har körts i 24 % NaCl-lösning.

Av dessa försök framgår att Ti-Pd är överlägsen ren Ti ur korrosionssynpunkt. Test har också visat att Ti-Pd absorberar mer väte än ren Ti, men då måste pH-värdet vara >14 vid 100°C.

Covington rekommenderar Ti-Pd som kapselmateriel för behållaren.

Man har bestämt H<sub>2</sub> diffusionskonstanten för  $\alpha$ -Ti: enligt 1.1 Phillips m m Corrosion Science, 1974, vol 14, sid 533-542. Det har visat sig att sandblästring är skadlig för Ti och ökar väteupptagningen. Betning och vakuumglödning är välgörande. Covington föreslog även att man skulle anodisera hela behållaren i 10 % ammoniumsulfatlösning vid 40 volt i 2 minuter. Man erhåller då omkring 1 000 Å tjock lila oxidskikt. Enklaste strömförsörjningen är att man ansluter behållaren till pluspolen av svetsaggregatet.

Som elektrolytbad kan man även använda svavelsyra eller fosforsyra, men inte salpetersyra.

Beträffande järnhalten i titan ansåg man om den hålles  $\leq 0,1$  % är den tillräcklig för att hålla ner hydridupptagningen.

Beträffande fördröjt brott p g a hydrider hade Covington svårt att förstå den hypotetiska problematiken som K Pettersson, AE, framhäver. För att man skall erhålla ett motsvarande brott, måste  $H_2$ -halten överstiga 1 000 ppm och spänningen skall vara minst 75-80 % av sträckgränsen. Man har utfört långtidsförsök under flera år där spänningsnivån är omkring 80 % av sträckgränsen utan något som helst brott. På grund av titanets låga längdutvidgningskoefficient är kvarstående svetsspänningar vid rätt utförd svets med minimal tillförd värmemängd hälften av vad man erhåller med andra material. Timet har svetsat flera stora behållare 24 x 1,5 m, som har varit i drift med kokande 10 % NaCl-lösning under flera år, utan några som helst bekymmer.

Beträffande oxidation av Ti ansåg man att värdet 6  $\mu$ /år inte stämmer med verkligheten. Det bildas till en början ett oxidskikt, som sedan inte utvecklas mer. Man har inte haft några problem med oxidation av Ti vid 400°C i reamotorer. Samma erfarenhet har man från 20 års drift i havsvatten. Man har inte observerat någon som helst ökning av initiala oxidskiktet.

Man hade inte i något sammanhang observerat så höga oxidationsvärden som 6  $\mu$ /år efter 20 års arbete med Ti och var intresserad av referenserna och bakgrunden för dessa försök.

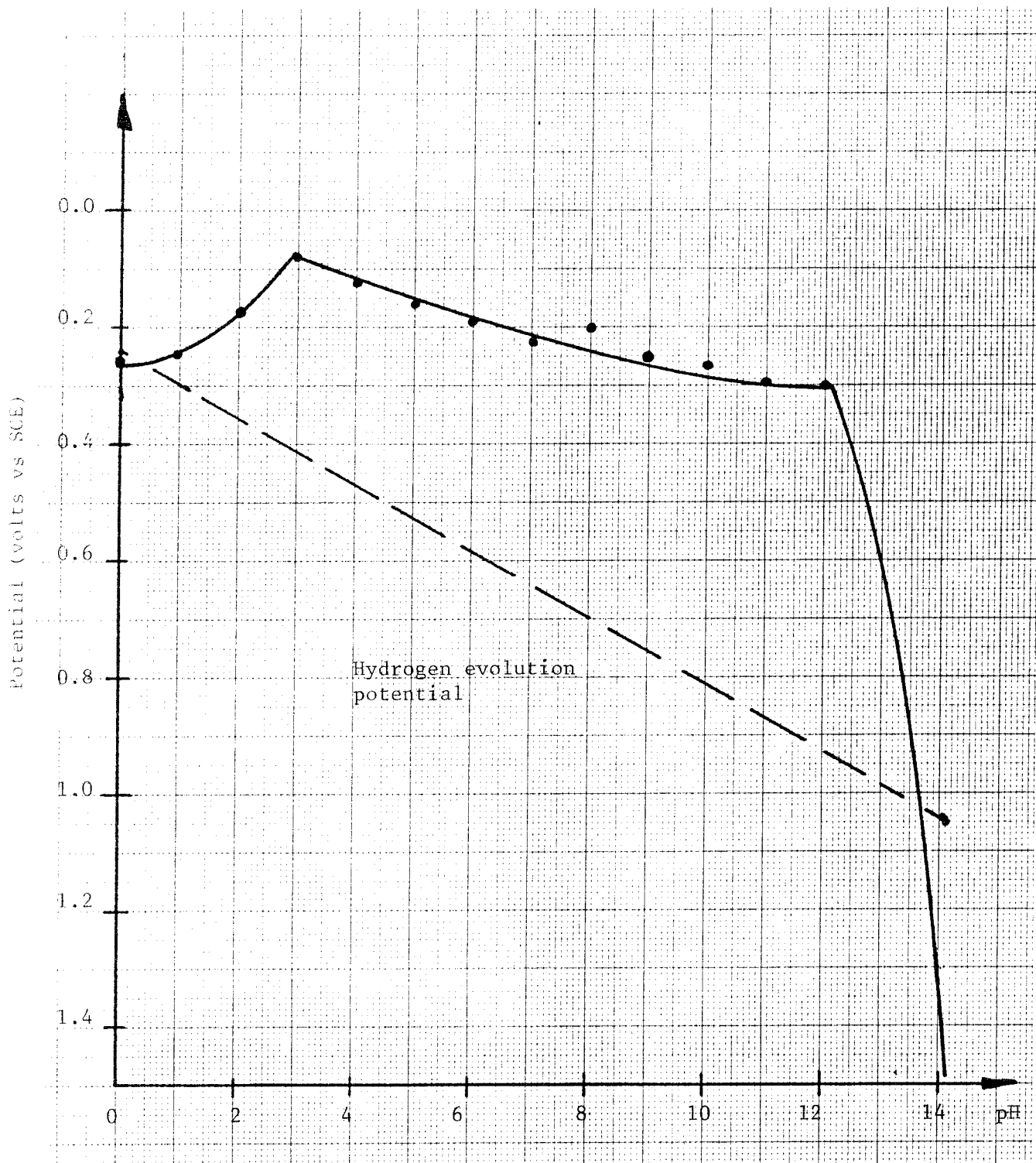
National Bureau of Standards har sedan 1922 utfört försök med olika material i korrosiv jord och kommit till den slutsatsen att efter åtta års förvaring i marken hade man ingen avverkning av Ti. Alla andra material har mer eller mindre blivit angripna, även kopparn.

Beträffande tillverkningen av behållaren hade man följande synpunkter: När man rundbockar Ti-plåten och trycker den mot rotstödet skall anläggningen vara perfekt så att ingen luft finns mellan plåten och rotstödet. Plåten skall rengöras ordentligt  $\sim$  5 cm på båda sidor om svetsen. Man får lägga 3-4 svetssträngar med minimal värmeförsel för att hålla svetsspänningar nere. Om man upprätthåller absolut renlighet vid svetsning uppträder inga problem efteråt.

#### Slutsatser

- 1 Det förekommer ingen förlängd inkubationstid för Ti för punktkorrosion.
- 2 Risken för fördröjt brott anses helt obefintlig p g a den låga spännings- och hydridnivån vid svetsarna.
- 3 Det sker ingen fortlöpande oxidation hos Ti, efter det att en skyddande oxidfilm har byggts upp.
- 4 Ti-Pd tycks vara en lämpligare legering än ren Ti p g a dess höga resistens mot punktkorrosion upp till 150°C och från pH 0,5-13.

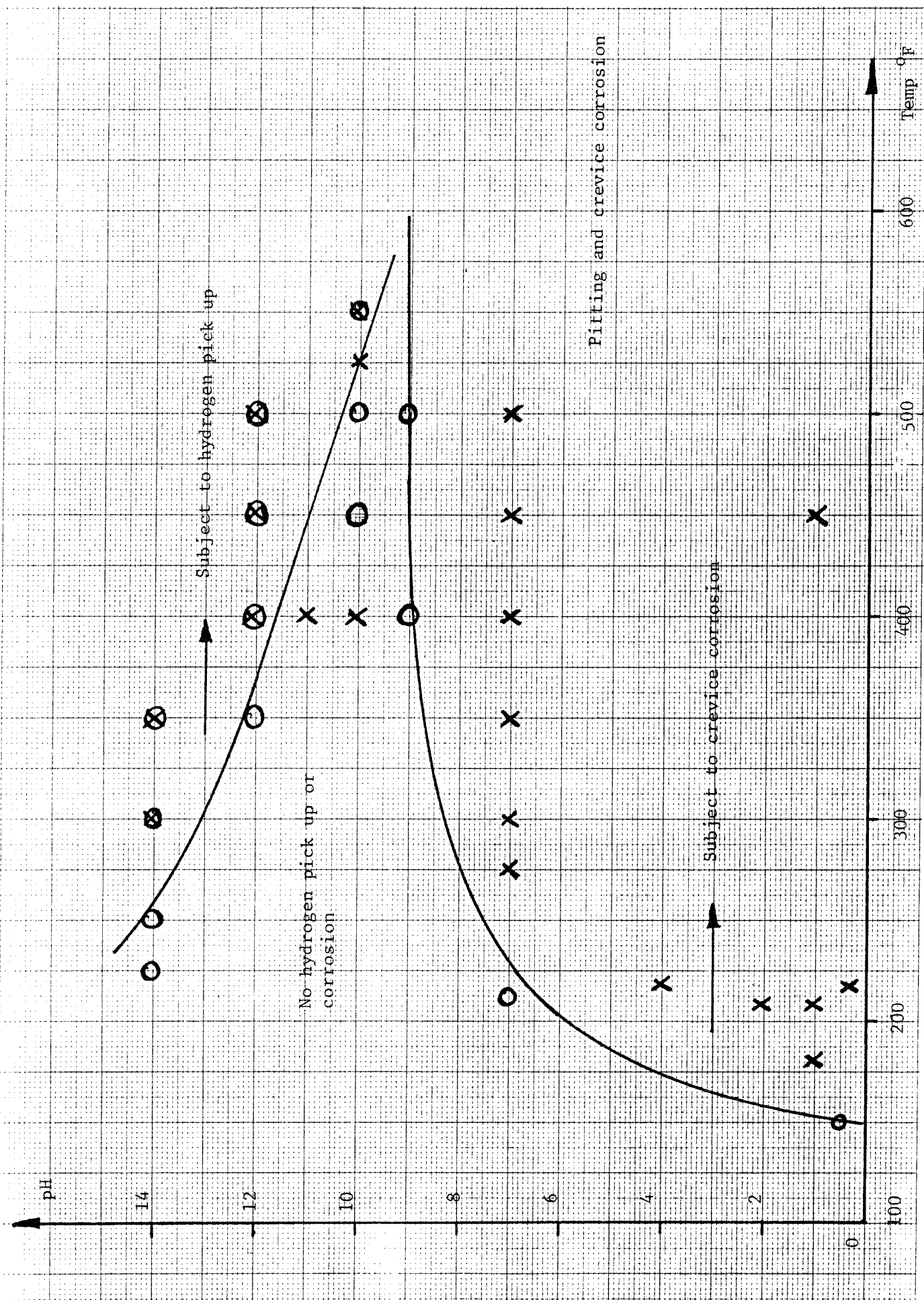
Titanium Corrosion potentials measured  
in 10% NaCl solution at 25°C after standing  
24 hours natural aeration



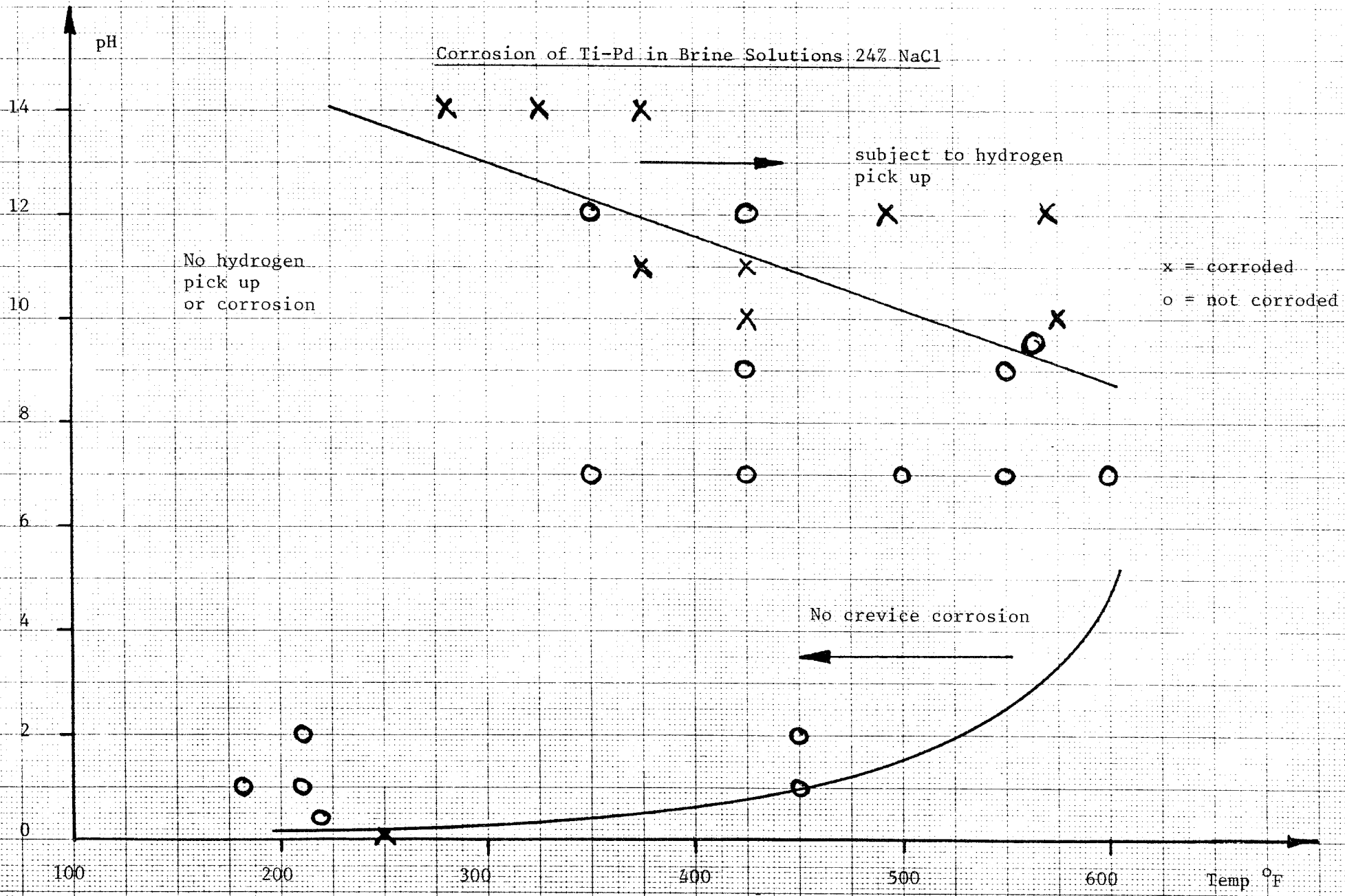


Corrosion of Ti-50A in Brine Solutions 24% NaCl

x = corroded  
o = not corroded



Corrosion of Ti-Pd in Brine Solutions 24% NaCl



KORROSION AV BLY

Vid alla korrosionsprocesser har man att göra med två reaktioner, en anodisk och en katodisk. Dessa två processer balanseras helt av varandra, går den ena långsamt kan ej heller den andra ske snabbare.

Den anodiska reaktionen i vårt fall består av en elektrokemisk upplösning av bly. De bildade jonerna reagerar sedan med andra joner i omgivningen och bildar lösliga komplex eller svårösliga salter. Dessa salter t.ex. basiska blykarbonater bildar ett tätt svårösligt skikt på blyytan som förhindrar eller försvårar den anodiska reaktionen. Om den katodiska reaktionen kan ske utan hinder har vi sålunda en korrosionsprocess under anodisk kontroll, dvs. korrosionen kan ej ske snabbare än den hastighet varmed blyjoner kan lämna metallytan.

Den katodiska reaktionen kan vara antingen reduktion av syrgas eller vätgasutveckling. Om reaktionshastigheten styrs av katodisk syrgasreduktion, kan den ej ske snabbare än den hastighet varmed syre tillföres. Är katodreaktionen vätgasutveckling kan korrosionen ej ske snabbare än den hastighet varmed väte utvecklas.

Vi har sålunda tre olika reaktioner som kan tänkas bestämma den hastighet varmed bly korroderar.

Anodisk kontrollerad korrosion

Ser vi nu på det första fallet och de data som finns tillgängliga från långtidsförsök kan sägas att i havsvatten ligger korrosionshastigheten mellan 1-0,5 mpy

dvs. 25-10  $\mu\text{m}/\text{år}$ . I detta fall är blyytan överdragen av ett svårlösligt blysalt, som bildas av lösta karbonater sulfater etc. i havsvattnet. Är däremot vattnet rent och man har frittlufttillträde sker korrosionen obehindrat och är kontrollerad av syretillförseln. På ytan bildas då blyhydroxid som är porös och lätt lossnar från metallytan. Innehåller däremot vattnet kolsyra kan ett tätt skikt av hydroxykarbonat bildas, som förhindrar vidare korrosion. Emellertid måste man då ta hänsyn till syre-kolsyra-kalcium förhållandet. Närvaron av organiska syror, kan under ogynnsamma förhållanden leda till att hydroxykarbonatet går i lösning med en högre korrosions-hastighet som följd. Sammanfattningsvis kan sägas att skyddsskiktetsbildningen endast är aktuell under anodisk kontroll av korrosionsprocessen, och att korrosionen under gynnsamma omständigheter kan vara utomordentligt låg.

#### Katodiskt kontrollerad korrosion

Förutsättes att den mest ogynnsamma situationen uppstår och att korrosionsprocessen står under katodisk kontroll kan två olika fall tänkas:

1. Tillförsel av syre styr processen.
2. Katodreaktionen styrs av vätgasutveckling.

#### Syrgaskontrollerad korrosion

Betraktas det första fallet så är mängden metall som kan gå i lösning helt avhängig tillförseln av syre vare sig det är fråga om allmän korrosion, galvanisk korrosion, punkt eller spaltkorrosion. Göres en överslagsberäkning, rörande tillförseln av syre enl. Hydén och Hannertz (1) så tillföres kapseln  $10^{-10}$  mol syre per sekund och meter kapsellängd, om diffusion av syre genom den omgivande bädden styr processen. Den totala tillgängliga syremängden per m kapsel för katodprocessen blir då  $3 \cdot 10^{-3}$  mol/år. Under 1000 år svarar detta mot 3 mol syre eller 1,24 kg bly.

Då korrosionen av bly blir aktuell endast om det omgivande titanhöljet penetreras kan två olika situationer tänkas uppstå. I det första fallet antas att en punktformig mekanisk skada på titanhöljet uppstår och blymetall frigöres, titanmetallen är i detta fall helt intakt. Vi kan då få en galvanisk korrosion mellan titan och bly och bly angripes då lokalt i form av en punktfräta som utvecklas under titanhöljet i form av en halvsfär, varvid fortfarande maximalt 1,24 kg bly/1000 år och m kapsellängd kan gå i lösning. Dessutom förutsattes att inga andra reaktionshämningar äger rum som försvårar materialtransporten genom krustbildning, ohmskt spänningsfall etc. Vidare har också förutsatts att angreppet sätter in på en enda punkt. I detta fall skulle man få ett maximalt penetreringsdjup på 3,7 cm på 1000 år eller 8,04 cm på  $10^4$  år. Penetrering av blykapseln skulle då ske efter 19 000 år.

I det andra fallet uppstår en punktfräta på själva titanhöljet. I detta fall är titanmetallen aktiv och när penetreringen når blyhöljet kommer angreppet på titan sannorlikt att utbreda sig i form av spaltkorrosion mellan bly och titan, eller i form av en punktfräta enl. ovan.

#### Vätgaskontrollerad korrosion

Vätgaskontrollerad korrosion kan av flera skäl uteslutas. För det första anses att vätgas inte kan utvecklas på titan i kontakt med bly eftersom den potential vid vilken detta sker ligger avsevärt under blys korrosionspotential (2, 3). För det andra kan ej heller vätgas utvecklas på bly dels på grund av att vätgasöverspänningen är stor ca 6-700 mV och dels på grund av att omgivningens pH är 8,5. En utveckling av vätgas under sådana förhållanden är termodynamiskt omöjlig.

Ehuru punktfrätning på titan i vatten vid de temperaturer det är fråga om överhuvudtaget inte är känd, kan man teoretiskt tänka sig att då en punktfräta uppstår på titanhöljet, kommer anodlösningen i denna att bli mycket sur. Då denna

sura lösning kommer i kontakt med bly finns möjlighet till vätgasutvecklande korrosion.

1. HANNERZ, K., HYDEN, L., Waste Isolation in Deep Crystalline Rock.  
The Engineered Barrier KBS Program 12  
1977-06-21.
2. NOSETANI, T., et.al. Service Experience of Welded Titanium Tubes in Air Cooling Zone of Surface Condensers. Sumitomo Light Metals Technical Report vol 15 No 3 july 1974.
3. SATO, H., FUKUZUKA, T., SHIMOGORI, K., TANABE, H., Hydrogen Pick Up by Titanium Held Cathodic in Sea Water 2:d International Congr. on Hydrogen in Metals Paris 6-11/6 1977.

Stockholm 1977-08-30

Göran Eklund

Korrosionsinstitutet  
Box 5607  
114 86 STOCKHOLM

Datum	Vår referens	Er referens	Vår handläggare
77-09-09	02.073	Lars Ekbohm	

KOPPAR KAPSEL FÖR ANVÄNT BRÄNSLE

Kapsel av ren koppar , tjocklek 20 cm  
Innerbehållare av rostfritt stål för bränslestavar  
Se bifogad figur.

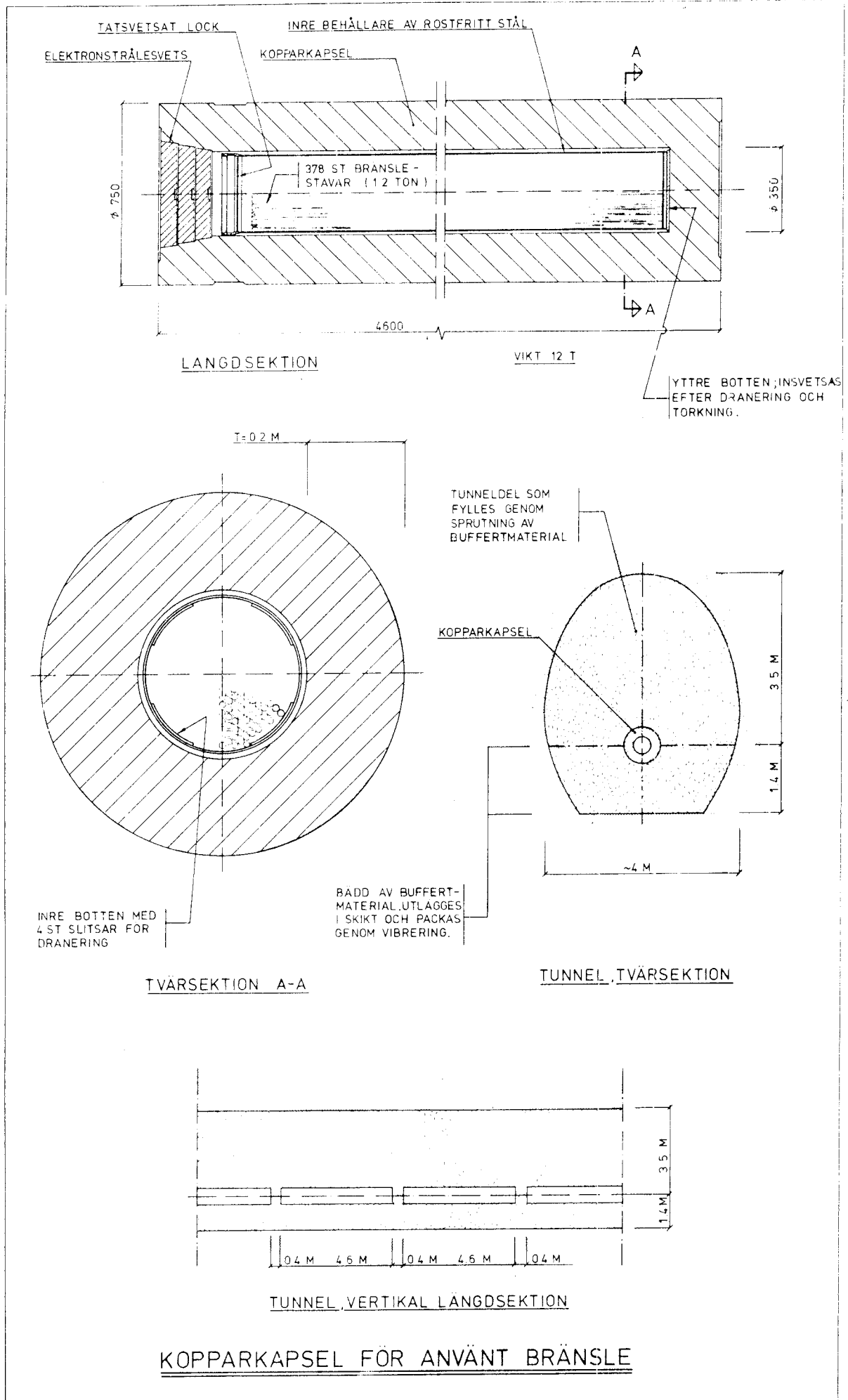
Deponering 40 år efter uttag från reaktorn

Temperatur vid kapselns ytteryta: ca 80°C max  
ca 40°C efter 1000 år

Buffertmaterial: kvartssand och bentonit  
bentonithalt 10-20%  
vattenhalt 8-12% (vid deponeringen)

Tillverkning

- smidning av ett gjutet block
- rensvarvning till färdiga ytterdimensioner
- uppborrning av det inre hålrummet
- svarvning av ingångsänden för lock
- fastsättning av lock i tre delar med elektronstrålesvetsning med heliumläcksökning för varje del.





Rapport till KBS

1977-05-16

Termodynamiska beräkningar av jämviktskoncentrationer för systemet Cu-H<sub>2</sub>O-Cl<sup>-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-F<sup>-</sup> vid olika redoxpotential och temperatur.

Tom Wallin och Derek Lewis  
Institutionen för oorganisk kemi, KTH

#### SAMMANFATTNING

Termodynamiska beräkningar har genomförts på systemet Cu-H<sub>2</sub>O-Cl<sup>-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-F<sup>-</sup> vid olika redoxpotential och temperatur. Koncentrationen av enskilda koppar-species samt den totala kopparkoncentration vid termodynamisk jämvikt mellan koppar-metall och grundvatten med olika mängd lösta oorganiska ämnen vid 25°C och 100°C har uppskattats och redovisas som funktion av systemets redoxpotential.

Några faktorer som kan påverka planeringen av en eventuell experimentell korrosionsundersökning diskuteras.

## INLEDNING

I samband med undersökning av olika metallers lämplighet för kapsling av radioaktivt avfall för "slutlig deponering" har KBS(1.) efterfrågat jämviktskoncentrationerna av koppar-species i ett specificerat grundvatten s k "normalvatten" som står i termodynamisk jämvikt med ren kopparmetall.

I föreliggande rapport sammanfattas resultaten av en undersökning av de omfattande termodynamiska data som erfordras för att uppskatta den totala koppar-koncentrationen under jämviktsbetingelser i systemet  $\text{Cu-H}_2\text{O-Cl}^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{F}^-$  vid olika temperaturer.

Undersökningen har omfattat följande moment:

1. Litteraturgranskning för definiering av kända koppar-species i fast fas och lösning inom systemet.
2. Framtagning och utvärdering av publicerade kvantitativa termodynamiska data för alla relevanta jämvikter.
3. Beräkningar för uppskattning av jämviktskonstanter för de dominerande molekylslagen vid temperaturer upp till 125°C.
4. Beräkning av aktivitetsförhållanden mellan enskilda species inom systemet vid 25°C och vid olika redoxpotential (relativdiagram-redoxdiagram).
5. Uppskattningar av den totala kopparkoncentration, som uppnås då, ren kopparmetall vid 25°C och 100°C är i termodynamisk jämvikt med "normalvatten", samt vid några rimliga avvikelser från "normalvatten" beträffande pH och  $[\text{Cl}^-]$ . Jämviktskoncentration anges som funktion av systemets redoxpotential.
6. Diskussion av några faktorer som kan påverka korrosionsprocessen i det verkliga systemet.

## FÖRUTSÄTTNINGAR FÖR DE TERMODYNAMISKA BERÄKNINGARNA

### Systemdefinition

Termodynamiska beräkningar har efterfrågats för ren (olegerad) kopparmetall i jämvikt med s k "normalvatten" i temperaturområdet 20-130 °C. För "normalvatten" har följande sammansättning angivits (1.)

Tabell 1            Data för "normalvatten"

pH	8,5	
$[\text{Cl}^-]_{\text{tot}}$	500 mg/l	14,1 mM
$[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{tot}}$	120 "	2,7 "
$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{tot}}$	100 "	1,0 "
$[\text{F}^-]_{\text{tot}}$	1,5 "	0,08 "
$[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{tot}}$	0,04 "	0,4 $\mu\text{M}$
$[\text{O}_2]$	0	

Det har även ansetts angeläget att kontrollera effekterna på kopparhalten om avvikelser motsvarande östersjövatten skulle uppnås varvid pH sjunker till 7,8,  $[\text{Cl}^-]$  ökar till ca 115 mM, karbonathalten sjunker till 1,6 mM och sulfathalten ökar till 5,7 mM. Syrgashalten för östersjövatten är 8-14 mg/l.

Det kan ej förutsättas att någon naturlig, lämplig redoxbuffert med tillräcklig buffertkapacitet finns närvarande. Beräkningarna skall därför utföras så att lämplig redoxpotential kan väljas vid eventuell tillsats av redoxbuffertsystem. Det har antagits, att ovan angivna koncentrationer gällt både vid 25°C och 100°C och att trycket varit nära 1 atm.

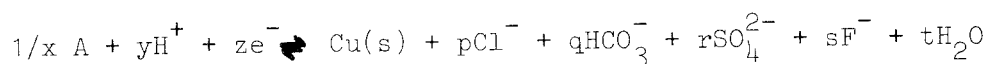
#### KOPPARBÄRANDE SPECIES OCH TERMODYNAMISKA DATA

Genom litteraturgranskning, huvudsakligen via Stability Constants (2.), har i systemet kända koppar-species sammanställts och relevanta jämviktsdata granskats. Vid utvärderingen av tillgängliga jämviktskonstanter har dessutom olika jämförelser gjorts med utvärderingar i vissa andra tabellverk över termodynamiska data (3., 4., 5., 6.). Några nyligen publicerade arbeten (7., 8., 9.) har berört mindre delar av det här aktuella systemet.

Mycket få jämviktsdata har experimentellt bestämts vid högre temperaturer än 25°C. För uppskattning av jämviktskonstanternas temperaturberoende har en särskild utredning gjorts, vilken bifogas i Bilaga 1.

I Tabell 2 sammanfattas relevanta kopparspecies och jämviktskonstanter vid 25°C och 100°C i systemet Cu-H<sub>2</sub>O-Cl<sup>-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-F<sup>-</sup>.

Jämviktskonstanterna, log<sub>T</sub>K<sub>r</sub>, i Tabell 2 har definierats som reduktionskonstanter för bildning av 1 mol Cu(s) och i förekommande fall med förbrukning av H<sup>+</sup> och bildning av Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> och F<sup>-</sup>.



$$\log_{T}K_r = zpe + \log \frac{[Cl^-]^p [HCO_3^-]^q [SO_4^{2-}]^r [F^-]^s}{[H^+]^y} - \log \frac{a_A^{1/x}}{a_{Cu(s)}}$$

där x är antalet Cu-atomer i Cu-bärande species A med aktiviteten a<sub>A</sub>. Aktiviteten för koppar med oxidationstalet noll, a<sub>Cu(s)</sub>, har satts lika med ett för ren kopparmetall.  $pe \equiv \frac{F}{RT \ln 10} \cdot E_{SHE}$  där E<sub>SHE</sub> = redoxpotentialen

relativt normal vätgaselektrod (vid 25°C  $pe \approx \frac{E_{SHE}}{60}$  (mV); vid 100°C

$$pe \approx \frac{E_{SHE}}{74} ).$$

För vissa species som vid granskning av data vid 25°C bedömts ge försumbara bidrag till den totala kopparkoncentrationen har omräkningar till högre temperatur ej genomförts.

Följande protolyskonstanter har använts:

	log <sub>T</sub> K	
	25°C	100°C
H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub> O	14,00	12,3
H <sup>+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ⇌ HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10,329	10,26
H <sup>+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6,352	5,97

Tabell 2. Relevanta species och reduktionskonstanter (se text) i systemet  $\text{Cu-H}_2\text{O-Cl}^- \text{-CO}_3^{2-} \text{-SO}_4^{2-} \text{-F}^-$  vid  $25^\circ\text{C}$  och  $100^\circ\text{C}$ .

	Species	$\log_{10} K_r$		
		$25^\circ\text{C}$	$100^\circ\text{C}$	
<u>Lösta</u>	$\text{Cu}^+$	8,76	7,66	
	$\text{Cu}^{2+}$	11,44	10,72	
	$\text{Cu}(\text{OH})^+$	19,44	15,90	
	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	26,5	21,42	
	$\text{Cu}(\text{OH})_2^-$	39,2	32,3	
	$\text{Cu}(\text{OH})_2^{2-}$	51,05	-	
	$1/2\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{4+}$	16,62	14,82	
	$\text{CuCl}$	6,06	4,93	
	$\text{CuCl}_2^-$	3,26	1,98	
	$\text{CuCl}_3^{2-}$	3,06	3,42	
	$1/2\text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$	2,21	3,57	
	$\text{CuCl}^+$	11,04	-	
	$\text{CuCO}_3$	15,04	11,58	
	$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	22,27	16,44	
	$\text{CuSO}_4$	9,08	-	
	$\text{CuF}^+$	10,14	-	
	<u>Fasta</u>	$1/2\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	7,96	7,65
		$\text{CuO}(\text{s})$	19,06	16,00
		$\text{CuO}(\text{H}_2\text{O})(\text{s})$	20,08	17,80
		$\text{CuO}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{s})$	20,74	-
$\text{CuCl}(\text{s})$		2,03	1,49	
$\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5}(\text{s})$		15,14	13,06	
$\text{CuCO}_3(\text{s})$		12,14	16,38	
$1/3\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_2)_2(\text{s})$		12,34	10,56	
$\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,25}(\text{s})$		15,69	-	
$1/3\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4(\text{s})$		14,37	-	
$1/2\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{s})$		14,02	12,00	

### KONCENTRATIONSFÖRHÅLLANDEN

I Figur 1 återges aktivitetsförhållandena mellan olika Cu-bärande species som funktion av redoxpotentialen, pe. Det logaritmiska diagrammet har uppritats med de koncentrationer, som angivits för "normalvatten". Som referens för aktivitetsförhållande användes aktiviteten av koppar,  $a_{\text{Cu(s)}}$

I Figur 2 återfinns motsvarande diagram för jämvikterna vid 100°C. En del mindre dominerande species har ej medtagits i detta.

I den del av diagrammen, där ren koppar är beständig ( $a_{\text{Cu(s)}}=1$ ), kan således koncentrationen ( $\log[\text{CuY}_z]$ ) för alla enkärniga species direkt erhållas vid olika redoxpotential. För flerkärniga komplex,  $\text{Cu}_x\text{Y}_z$ , avläses i stället  $\log[\text{Cu}_x\text{Y}_z]^{1/x}$ . Läget för en del fasta faser, som ej är stabila vid jämvikt med de koncentrationer, som föreligger i "normalvatten", har även markerats.

Diagrammet är avsett att utnyttjas kvantitativt huvudsakligen endast i den del, där Cu(s) är stabil, men kan även ge en uppfattning om vad som kan ske om redoxpotentialen förskjuts utanför detta område eller vid mindre förskjutningar i vattnets sammansättning.

Av diagrammen framgår att vid alla redoxpotentialer lägre än -100 mV förekommer inga koppar-species med högre koncentration än  $10^{-6}$  M ( $\sim 0,05$  mg Cu/l). Koppar(I)kloridkomplexen dominerar i hela området under -100 mV vid 25°C, medan hydrolys- och karbonatkomplexen får betydelse över -150 mV vid 100°C vid "normalvattnets" pH-värde.

I Figur 3 har den totala koncentrationen av lösta koppar-species avsatts som funktion av redoxpotentialen vid 25°C och 100°C. Dessutom har de värden inlagts, som skulle erhållas om kloridhalten ökades med en tiopotens (till 141 mM = 5000 g/ml) och om pH ökades med en enhet till 9,5. Vid pH = 9,5 är ej Cu(s) stabil över ca -100 mV. En pH-sänkning skulle endast medföra en minskning av den totala kopparkoncentrationen vid 100°C och E-värden över -150 mV. (Effekten på ev. redoxbuffertsystem behandlas ej här).

## DISKUSSION

Det kan finnas anledning att här i korthet räkna upp några faktorer, som kan tänkas påverka bedömningen av koppars termodynamiska stabilitet.

1. Föreliggande undersökning är behäftad med viss osäkerhet framför allt p g a :
  - a) Antagandet att kvantitativa data varit publicerade för alla relevanta Cu-species. Kopparjämvikter är emellertid jämförelsevis väl studerade.
  - b) Praktiskt taget alla experimentella bestämningar av jämviktskonstanter har utförts vid avsevärt högre Cu-koncentrationer, varför extrapolationer varit nödvändiga.
  - c) Omräkningen till högre temperatur än  $25^{\circ}$  medför en osäkerhet, som i allmänhet kunnat uppskattas till  $\pm 0,5$  log-enheter (se Bilaga 1) men praktiska mätningar saknas nästan helt.  
I de fall då konstanterna för högre T varit särskilt osäkra (t ex  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$  och  $\text{CuCO}_3$ ) har dock det från korrosionssynpunkt minst gynnsamma värdet utnyttjats.
  - d) Osäkerheten i totalkoncentrationen av koppar torde vara avsevärt mindre än  $\pm 0,5$  log-enheter vid  $25^{\circ}\text{C}$  och ca  $\pm 1$  log-enhet vid  $100^{\circ}\text{C}$ .
2. Föreliggande termodynamiska beräkningar baseras endast på den på sid 3 angivna systembeskrivningen. Således förutsättes:
  - a) Inga andra molekyllslag som kan bilda komplex med koppar t ex biologiska nedbrytningsprodukter
  - b) Inga kväveföreningar (t ex  $\text{NO}_3^-$ , humussyror) finns närvarande som ev. skulle kunna bilda  $\text{NH}_3$  med allvarliga konsekvenser för koppar.
  - c) Inga biokemiska förlopp (bakteriella).
  - d) Data gäller för mycket ren Cu(s).

Vid diskussion av korrosionen av koppar med utgångspunkt från föreliggande termodynamiska data måste utöver ovan nämnda begränsningar även kinetiska överväganden samt bl a följande moment uppmärksammas:

- a) Risk för korrosionströmmar p g a temperaturgradienter i systemet
- b) Risk för lokalelement om koppar är oren eller i kontakt med vissa andra rena metaller eller legeringar

- c) Risk att omgivande medium (gel?) ej kan behandlas med de jämviktskonstanter som gäller i vattenlösningar.
- d) Ingen strålningseffekt ( $\text{H}_2\text{O}_2$ -bildning) eller ljuspåverkan.

En ev tillsats av redoxbuffert bör föregås av en termodynamisk analys av det nya system, som då kan väntas uppkomma.

Experimentella undersökningar måste göras i de verkliga system, som kan bli aktuella. De termodynamiska beräkningarna torde kunna utgöra ett väsentligt underlag för en sådan försöksplanering.

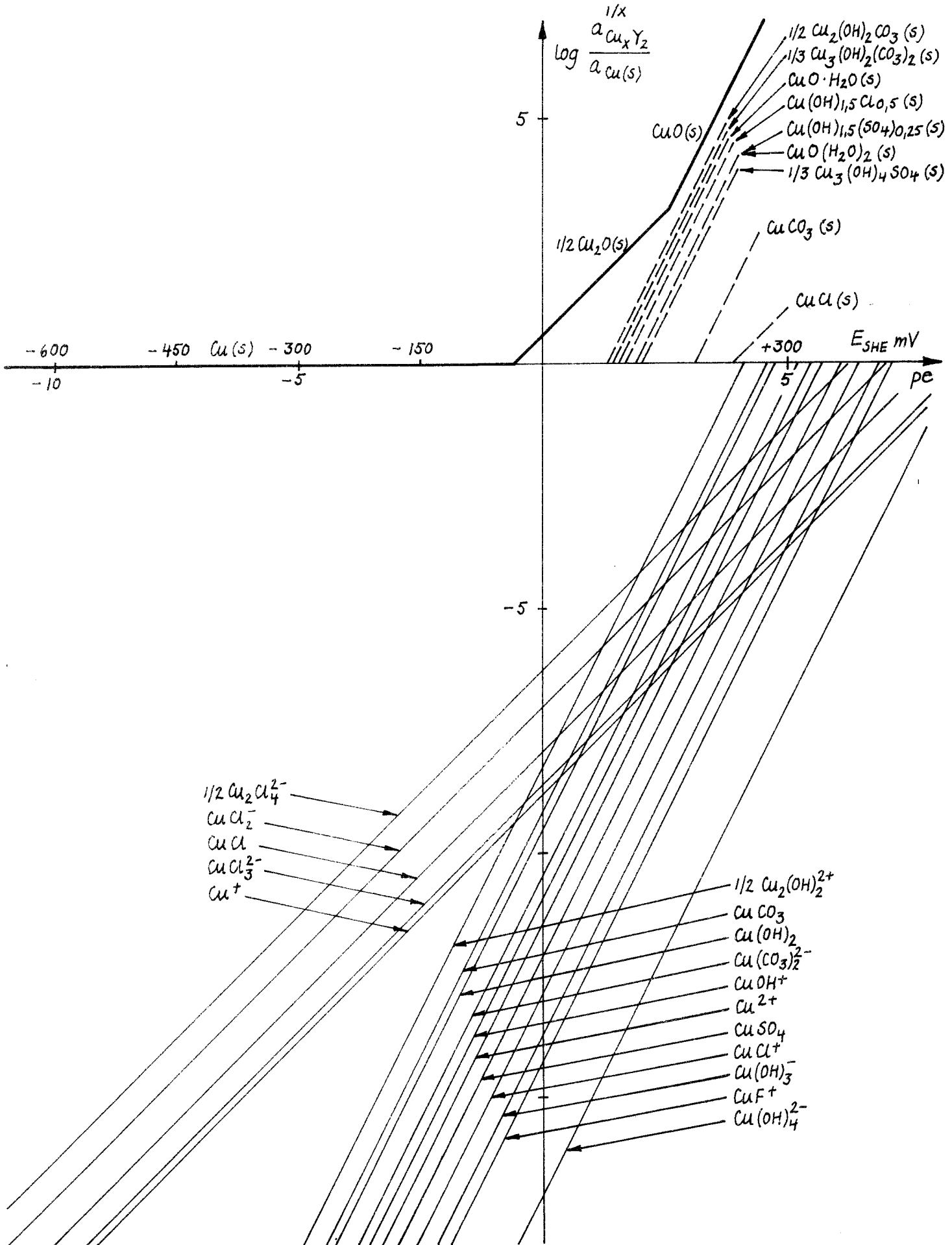


REFERENSER

1. Hannerz, K., "Dissolution of copper in ground water in the presence of a temperature gradient" ASEA-ATOM. Meddelande 770406.
2. Sillén, L.G. and Martell, A.E., Stability Constants of Metal Ion Complexes, The Chemical Society, London, Spec.Publ.No. 17, 1964 and No. 25, 1971
3. Latimer, W.M., The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, 2nd ed. Prentice Hall, New Jersey, 1952
4. Baes, C.F. and Mesmer, R.E., The Hydrolysis of Cations, Wiley N.Y. 1976
5. Pourbaix, M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford, 1966
6. Smith, R.M. and Martell A.E., Critical Stability Constants Volume 4 Plenum Press. N.Y. 1976
7. Pourbaix, M., J. Electrochem. Soc. 123 260(1976)
8. Richard D.T. The Chemistry of Copper in Natural Aqueous Solutions, Almqvist & Wiksell, Ekenäs 1970
9. Linkson, P.B., Nobbs, D.M. and Lake, I.A., Proceedings of Symposium on Advances in Extractive Metallurgy. April 1977, p. 111, The Institution of Mining and Metallurgy, London 1977.

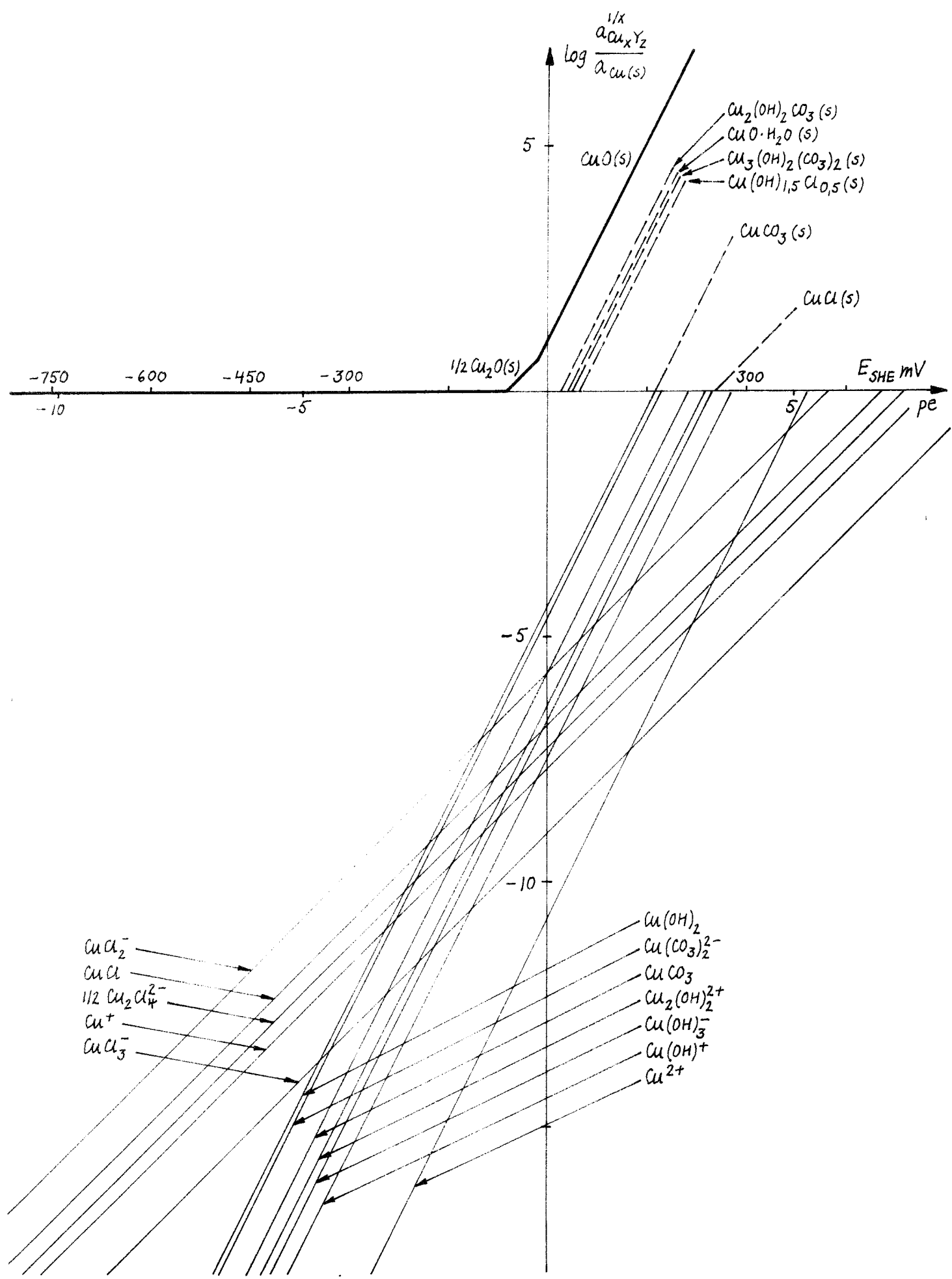
Figur 1

Redoxdiagrammet för systemet  
Cu-H<sub>2</sub>O-Cl<sup>-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-F  
"Normalvatten" vid 25 °C



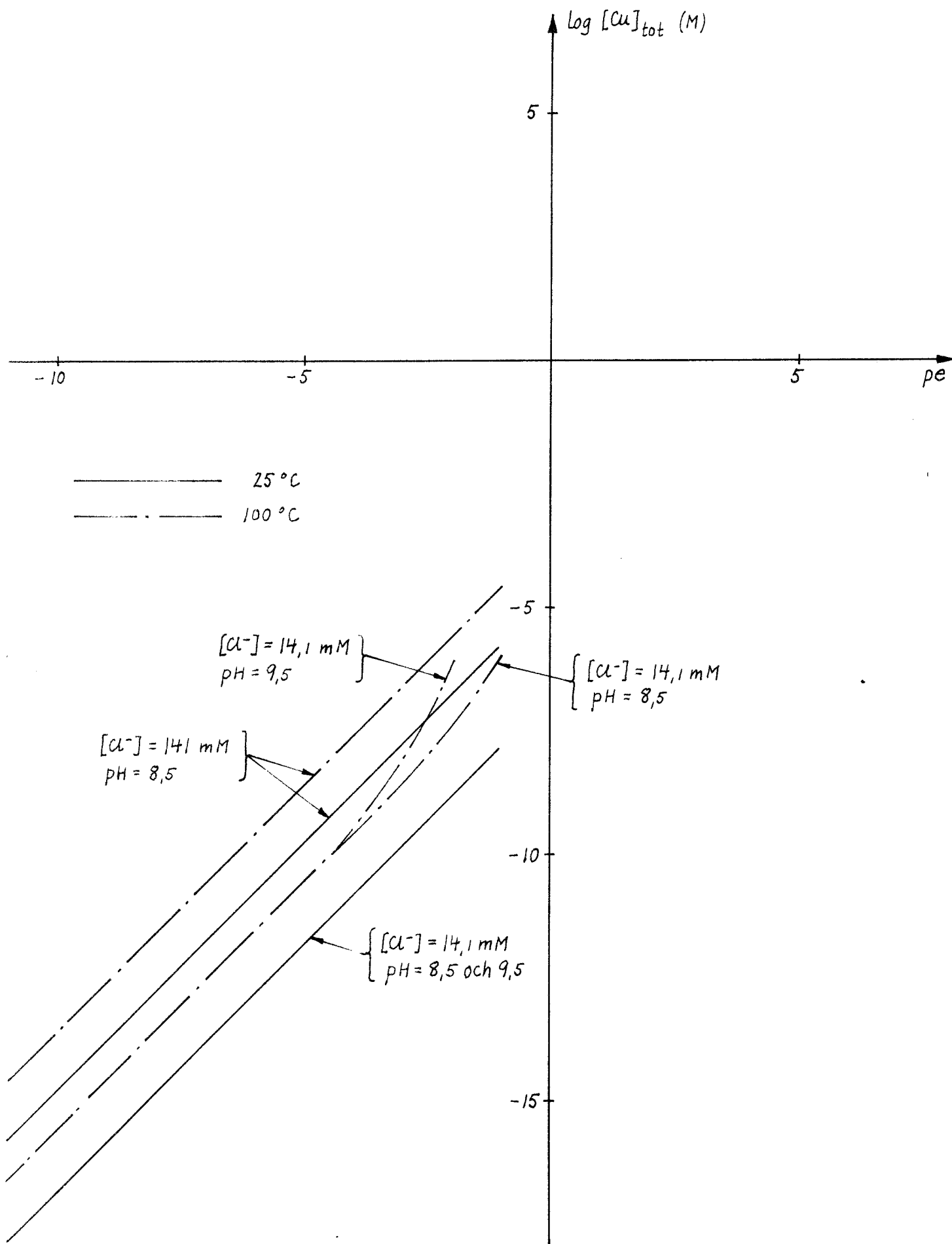
Figur 2

Redoxdiagrammet för systemet  
Cu-H<sub>2</sub>O-Cl<sup>-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>  
"Normalvatten" vid 100 °C



Figur 3

Totala Koppar-koncentrationen  
för "normalvatten" i termodyna-  
misk jämvikt med kopparmetall  
vid olika T, pH och  $[Cl^-]$ .





# Arbetsrapport

Bilaga 1

KBS-rapport 19770516

Org enh  
ch nr  
AE

Titel och författare

Termodynamiken för systemet  $\text{Cu} - \text{H}_2\text{O} - \text{Cl}^- - \text{CO}_3^{2-}$  vid förhöjda temperaturer - En förundersökning

Org enh och nr

AE - MS-142

Antal ex/Antal sid

/ 9

Datum

1977-05-11

Godkänd av

Derek Lewis

Utsändes till

CF 1 ex  
FB 2 ex

## SAMMANFATTNING

En uppskattning av värden på jämviktskonstanterna för några förlopp i systemet  $\text{Cu} - \text{H}_2\text{O} - \text{Cl}^- - \text{CO}_3^{2-}$  vid temperaturer upp till  $125^\circ\text{C}$  har efterfrågats i samband med en KBS-utredning. Föreliggande rapport sammanfattar resultaten för de väsentligaste av dessa förlopp erhållna med den metod som beskrivits i en tidigare rapport beträffande termodynamiken av redoxförlopp i vatten vid förhöjda temperaturer.

1977-05-11

## 1 INLEDNING

En preliminär undersökning av systemet Cu - H<sub>2</sub>O vid förhöjda temperaturer har avrapporterats i samband med ett arbete om de termodynamiska förutsättningarna för det s k neutrala körsättet i ångkraftanläggningar (1). I samband med frågan om den termodynamiska stabiliteten av koppar i kontakt med naturliga vatten har denna undersökning nu utvidgats till att även omfatta reaktioner med klorid- och karbonatjon.

## 2 TERMODYNAMISKA GRUNDDATA

Mycket få jämviktsdata för kopparjoner och kopparföreningar i vatten över 25°C är tillgängliga. I synnerhet är föga känt om entropin för kopparjoner, även vid 25°C. Således fattas experimentella värden på den egenskap som är avgörande för förändringen av jämviktskonstanten med temperaturen.

I denna undersökning har de data som saknats uppskattats genom tillämpning av empiriska formler, t ex ekvationerna för entropin av enkla joner som framtagits av Latimer och hans medarbetare (2). Dessa formler är i flertalet fall grundade på många tillförlitliga experimentella mätningar. De uppskattade värden som här anges för entropin av kopparföreningar måste emellertid betraktas som mycket osäkra så länge som ingen av dem har experimentellt bekräftats.

Tabell 1 sammanfattar de data som används här.

## 3 RESULTAT

Värden på jämviktskonstanterna beräknade med TEMCON-programmet (3) för valda förlopp i kopparsystemet vid 50, 75, 100 och 125°C sammanfattas i tabell 2. Härvid har värden för motsvarande förlopp vid 25°C återfunna i standarduppslagsverk (4) utnyttjats.

Pourbaix diagram,  $p_e(\text{pH})_T$ , som illustrerar stabiliteten av de olika kopparspecies i jämvikt med rent vatten vid 50°C och 150°C ges i figurerna 1 och 2.

Felgränserna uppskattas vara  $\pm 0,5$  log-enheter där annat ej anges.

1977-05-11

- 4 REFERENSER
- 1 LEWIS D  
Några termodynamiska aspekter av det s k neutrala  
körsättet i ångkraftanläggningar  
TPM-MK-540, 1974-01-04
- 2 LATIMER W M  
The oxidation states of the elements and their  
potentials in aqueous solutions  
Prentice Hall Inc, Englewood Cliffs, NJ, 1952
- 3 LEWIS D  
Studies of redox equilibria at elevated temperatures  
I. The estimation of equilibrium constants and  
standard potentials for aqueous systems up to  
374°C  
Ark Kemi 32 (1971), p 385
- 4 SILLÉN L G  
Stability constants of metal-ion complexes.  
Section I. Inorganic Ligands  
The Chemical Society, London, 1964

1977-05-11

 Tabell 1. Termodynamiska grunddata för systemet Cu - H<sub>2</sub>O - Cl<sup>-</sup> - CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

Species	$-\Delta_{298} G_f^{\circ}$ cal/mol $\times 10^{-3}$	$-\Delta_{298} H_f^{\circ}$ cal/mol $\times 10^{-3}$	$298 S^{\circ}$	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-4}$
				cal/mol deg.		
H <sub>2</sub> O (l)	56,7	68,3	16,7	18,03	0	0
H <sup>+</sup>	-	0	- 5,0	0	92,25	0
Cu (s)	0	0	7,96	5,4	1,5	0
Cu(OH) <sub>2</sub> (s)	85,3	106,1	19,0	(9,3)	(4,8)	0
Cu <sub>2</sub> O (s)	33,3	39,8	24,1	14,9	5,7	0
CuO (s)	30,4	37,1	10,4	9,3	4,8	0
CuCl (s)	28,4	32,2	21,9	15,4	12,0	0
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl (s)	-	-	(43)	(30)	(40)	0
CuCO <sub>3</sub> (s)	123,8	142,2	21	(10)	(30)	0
Cu(OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	-	-	(42)	(25)	(60)	0
Cu <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (s)	-	-	(64)	(35)	(90)	0
Cu <sup>+</sup>	12,0	-12,4	-11,3	0	152	0
Cu <sup>2+</sup>	15,5	-15,4	-33,6	0	188	0
Cu(OH) <sup>+</sup>	23,3	-25,7	8,1	0	119	0
Cu(OH) <sub>2</sub>	-	-	(42)	(9)	(5)	0
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	(78)	-72,6	-17,8	0	162	0
HCuO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	(50)	-55,9	19,7	0	-177	0
CuCl	-	-	(18)	(6)	(19)	0
CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-	-	(53)	0	(-175)	0
CuCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-	-	(41)	0	(-175)	0
Cu <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	-	(-10)	0	(-172)	0
Cu(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	250,5	-	(57)	0	(851)	0
CuCO <sub>3</sub>	119,9	-	(45)	(10)	(30)	0
H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	-	-	(40)	(28)	(2)	0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	140,3	165,2	27,7	0	-87,4	0
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	126,2	161,6	- 2,7	0	-456	0



Tabell 2. Uppskattade värden på jämviktskonstanterna för förlopp i systemet  $\text{Cu} - \text{H}_2\text{O} - \text{Cl}^- - \text{CO}_3^{2-}$  vid över  $25^\circ\text{C}$

$t^\circ\text{C}$	50	75	100	125
	$\log_T k$			
(Cu1)	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu(s)}$			
	8,4	8,0	7,7	7,3
(Cu2)	$\frac{1}{2} \text{Cu}_2\text{O(s)} + \text{H}^+ = \text{Cu}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$			
	0,1	0,0	0,0	-0,1
(Cu3)	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$			
	2,8	3,0	3,1	3,1
(Cu4)	$\text{Cu(OH)}^+ + \text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$			
	6,6	5,8	5,2	4,6
(Cu5)	$\text{Cu(OH)}_2^0 + 2\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$			
	13,3	11,9	10,7	9,7
(Cu6A)	$\text{Cu(OH)}_2\text{(s)} + 2 \text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$			
	8,4	7,7	7,1	6,6
(Cu6B)	$\text{CuO(s)} + 2 \text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$			
	6,6	5,9	5,3	4,8
(Cu7A)	$\text{Cu(OH)}_2\text{(s)} + \text{H}^+ = \text{Cu(OH)}^+ + \text{H}_2\text{O}$			
	1,8	1,8	1,9	2,0
(Cu7B)	$\text{CuO(s)} + \text{H}^+ = \text{Cu(OH)}^+$			
	0,0 <sub>5</sub>	0,0 <sub>9</sub>	0,1	0,1
(Cu8A)	$\text{Cu(OH)}_2\text{(s)} + \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2} \text{Cu}_2\text{O(s)} + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$			
	11,1	10,7	10,3	9,9
(Cu8B)	$\text{CuO(s)} + \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2} \text{Cu}_2\text{O(s)} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$			
	9,8	9,2	8,8	8,4

Tabell 2 (forts)

$t^{\circ}\text{C}$		50	75	100	125
		$\log_T k$			
(Cu9A)	$\text{HCuO}_2^- + \text{H}^+ = \text{Cu(OH)}_2 (\text{s})$	16,3	15,3	14,5	13,7
(Cu9B)	$\text{HCuO}_2^- + \text{H}^+ = \text{CuO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	18,1	17,1	16,2	15,6
(Cu10)	$\frac{1}{2} \text{HCuO}_2^- + \frac{3}{2} \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2} \text{Cu}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	17,9	17,0	16,1	15,4
(Cu11)	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+} + 2 \text{H}^+ = 2 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	9,4	8,8	8,2	7,8
(CuCl1)	$\text{Cu}^+ + \text{Cl}^- = \text{CuCl}^0$	2,6 <sub>9</sub>	2,7 <sub>0</sub>	2,7 <sub>3</sub>	2,7 <sub>6</sub>
(CuCl2)	$\text{Cu}^+ + 2 \text{Cl}^- = \text{CuCl}_2^-$	5,6 <sub>0</sub>	5,6 <sub>3</sub>	5,6 <sub>8</sub>	5,7 <sub>3</sub>
(CuCl3)	$\text{Cu}^+ + 3 \text{Cl}^- = \text{CuCl}_3^{2-}$	4,6	4,4	4,2	4,1 <sub>7</sub>
(CuCl4)	$\text{Cu}^+ + \text{Cl}^- = \text{CuCl}(\text{s})$	6,5	6,3	6,2	6,1
(CuCl5)	$\text{CuCl}(\text{s}) + \text{Cl}^- = \text{CuCl}_2^-$	-0,9	-0,7	-0,5	-0,4
(CuCl6)	$\text{CuCl}(\text{s}) + 2 \text{Cl}^- = \text{CuCl}_3^{2-}$	-1,8	-1,9	-1,9	-1,9
(CuCl7)	$2 \text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{s}) + 3 \text{H}^+$	-6,4	-5,5	-4,7	-4,0
(CuCl8)	$2 \text{Cu}^+ + 4 \text{Cl}^- = \text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$	11,1	9,5	8,2	7,1

Tabell 2 (forts)

$t^{\circ}\text{C}$	50	75	100	125
	$\log_T k$			
(C4)	$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3$			
	6,2	6,0 <sub>5</sub>	6,0	5,9
(C5)	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$			
	10,1 <sub>9</sub>	10,1 <sub>7</sub>	10,2 <sub>6</sub>	10,4 <sub>4</sub>
(CuL1)	$\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CuCO}_3^0$			
	7,5	8,5	9,4-8,8	10,3-9,4
(CuL2)	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{CO}_3^{2-} = \text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$			
	11,2	12,8-11,6	14,8-12,2	17,1-12,8
(CuL3)	$\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CuCO}_3(\text{s})$			
	9,9	10,3	10,7	11,2-10,3
(CuL4)	$2 \text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}^+$			
	6,1	6,9	7,7	8,5-7,8
(CuL5)	$3 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+$			
	18,9	19,9	21,0-20,0	22,2-20,5

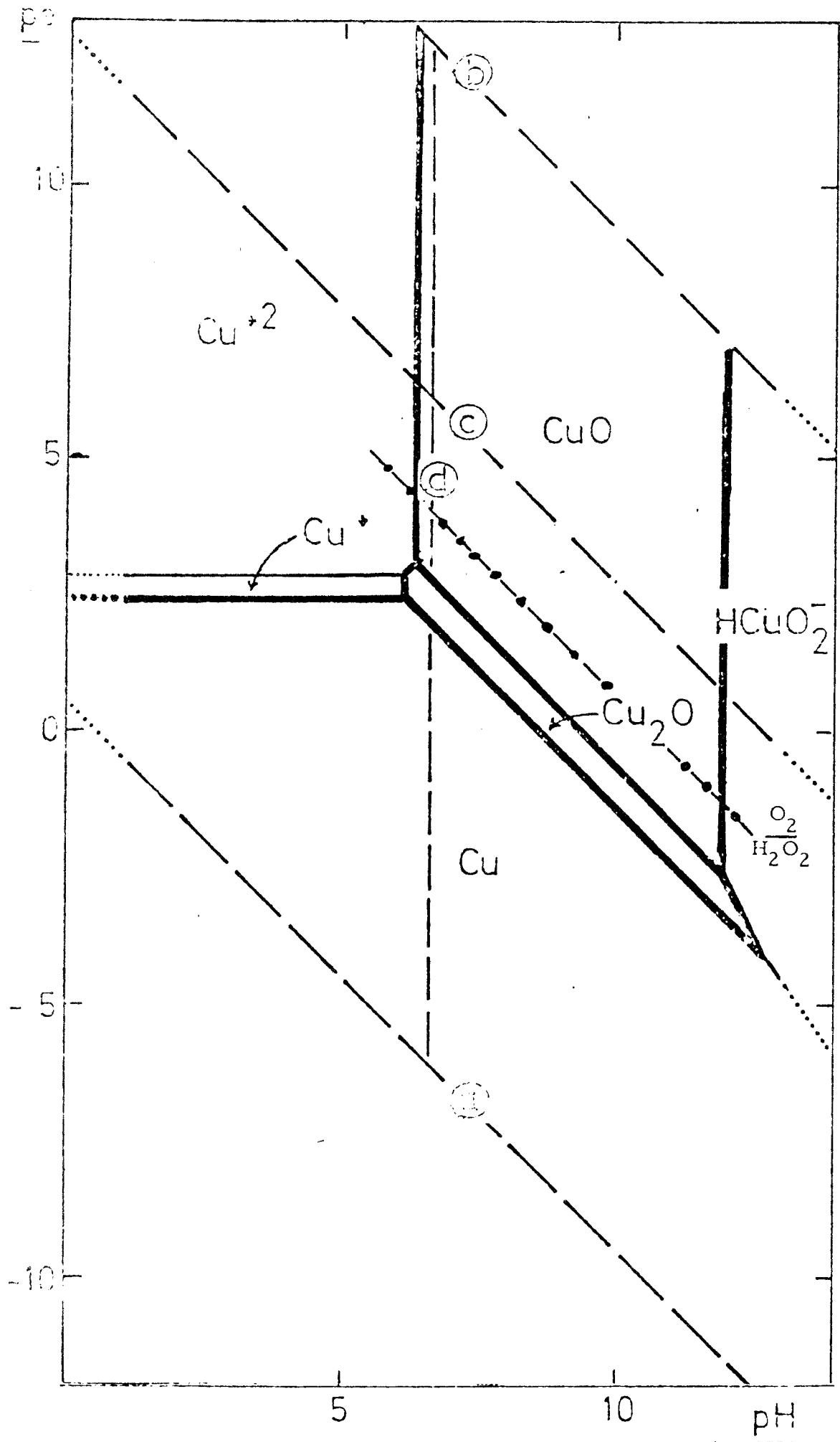


Fig. 1.  $pe(pH)_T$  diagram för koppar - vatten systemet vid  $50^\circ\text{C}$ , 1 atö.

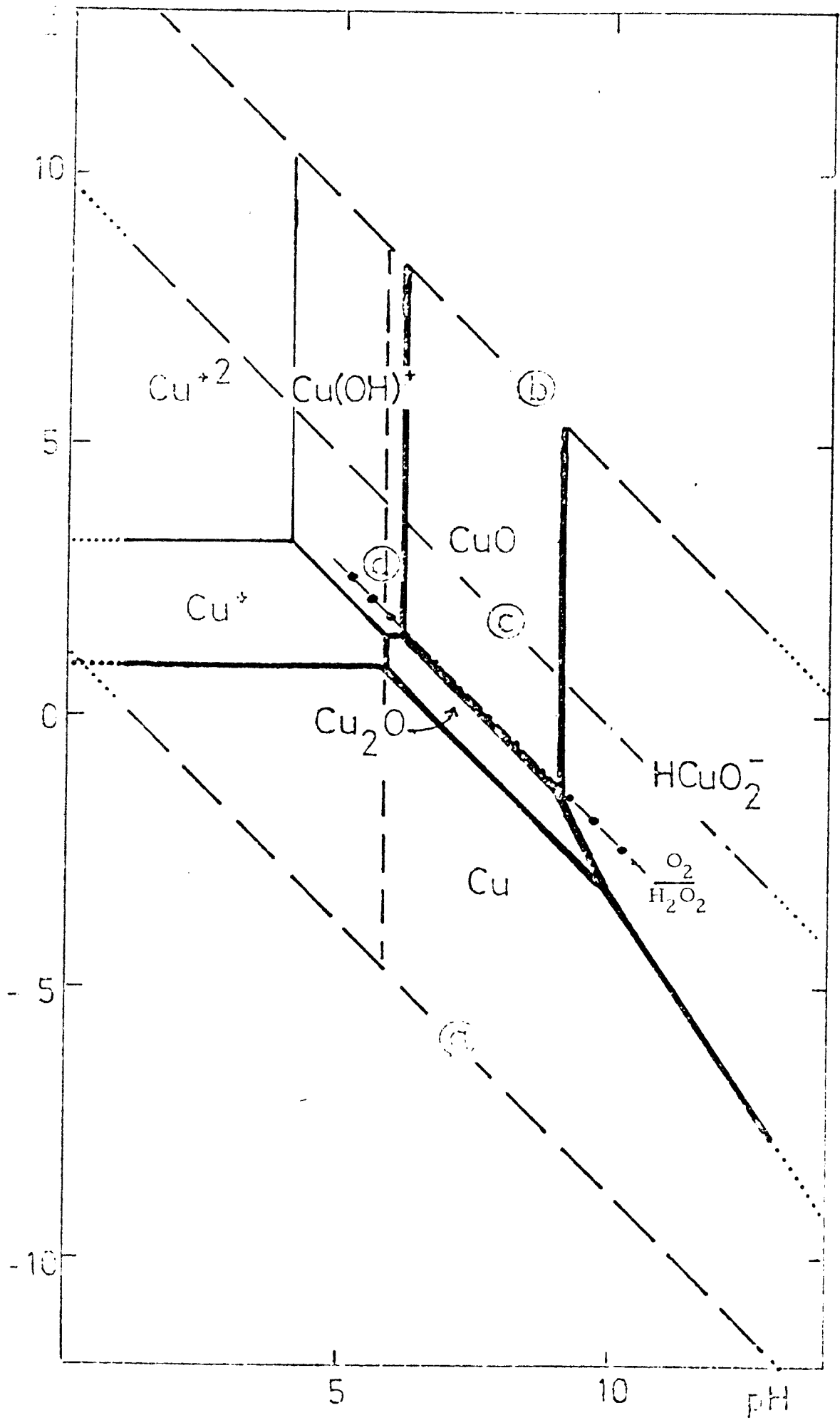


Fig. 2  $pe(pH)_T$  diagram för koppar - vatten systemet vid  $150^\circ C$ , 5 atö.

RAPPORT till KBS

1977-07-25

Inverkan av biologisk aktivitet på oxidationen av metallisk  
koppar i olika syntetiska grundvatten.

Ingmar Grenthe och Tom Wallin

Institutionen för oorganisk kemi, KTH

Inverkan av biologisk aktivitet på oxidationen av metallisk koppar i olika syntetiska grundvatten.

I en tidigare rapport till KBS (1977-05-16) diskuterades stabiliteten hos olika kopparspecies som funktion av redoxpotentialen i olika s k "normalvatten".

För att en oxidation av metallisk koppar skall kunna ske fordras tillgång till en elektronacceptor (ett oxidationsmedel), vanligtvis syre löst i vatten. Man kan emellertid tänka sig andra acceptorer, t ex svavel(VI) i sulfat samt kväve(V) i nitrat. Redoxprocesserna är i allmänhet långsamma, särskilt vid de pH som kan förekomma i grundvatten. Två situationer är tänkbara:

i. Reduktionen är termodynamiskt möjlig men kinetiskt hämmad vid frånvaro av biologisk aktivitet. Vid närvaro av mikroorganismer fungerar dessa som katalysatorer för processen så att systemet snabbt uppnår jämvikt.

ii. Reduktionen är termodynamiskt möjlig endast om den kopplas till en process som fungerar som en fri energikälla. Denna koppling ombesörjes av mikroorganismerna.

I båda fallen fordras tillgång till en kol-kvävekälla för att mikroorganismernas biologiska aktivitet skall kunna bibehållas, i fallet ii. utnyttjas denna dessutom som en fri energikälla för reduktionsprocessen.

Karbonat och nitrat kan möjligen utnyttjas för att bygga upp de sammansatta molekyler som fordras för mikroorganismernas överlevnad. Syntesprocessen kräver energi, varför mera energirika organiska föreningar måste finnas tillgängliga.

Rapportens första del redovisar termodynamiska data för Cu-S och Cu-N systemen i form av redoxdiagram och jämviktskonstanter. Litteratordata har tagits från "Stability Constants" och hänförs till temperaturen

25 °C och ett medium med låg jonstyrka. I den andra delen diskuteras möjliga biokemiska mekanismer för kopparoxidation enligt ii.

### Koppar-svavelsystemet

Reduktionen av svavel(VI) kan ske till flera olika lägre oxidationstal, redoxjämvikterna är starkt pH-beroende. Dessa förhållanden komplicerar den termodynamiska behandlingen av systemet. För att få en uppfattning om huvudreaktionen/reaktionerna har redoxdiagram konstruerats. Dessa gäller för pH = 8,5 (Figur 1a), pH = 7,5 (Figur 1b) och pH = 9,5 (Figur 1c). Diagrammen har beräknats med hjälp av de reduktionskonstanter som återfinns i Tabell 1.

Tabell 1

Reaktion	$\log_T K_r$
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-31,3
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}(\text{s}) + 8\text{OH}^-$	-75,7
$2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 8\text{OH}^-$	-100,6
$2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{OH}^-$	-101,2
$\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HS}^- + 9\text{OH}^-$	-92,9
$\frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{HS}^-$	-8,56
$\text{CuCl}_2^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + 2\text{Cl}^-$	3,26
$\text{CuS}(\text{s}) + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{HS}^-$	-33,4

Vid konstruktionen av redoxdiagrammet för svavelsystemet har  $[\text{SO}_4^{2-}]$  använts som referens. Ekvationerna för de räta linjerna är vid pH = 8,5:

$$\log \frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = -31,3 - 2\text{pe} - 2\text{pH} + 2\text{pK}_w = -20,3 - 2\text{pe}$$

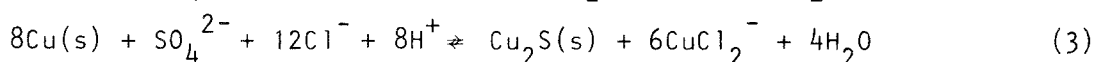
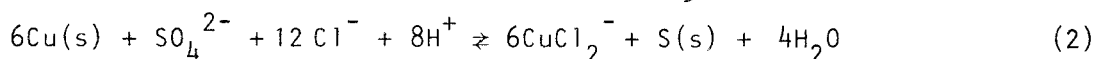
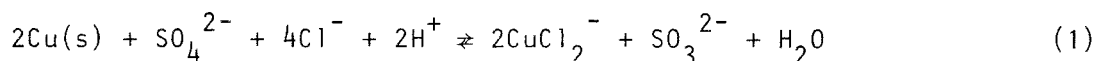
$$\log \frac{a_{\text{S}(\text{s})}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = -31,7 - 6\text{pe} \quad ; \quad \log \frac{[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]^{\frac{1}{2}}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = -28,3 - 3\text{pe}$$

$$\log \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^{\frac{1}{2}}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = -23,1 - 4\text{pe} \quad ; \quad \log \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = -43,4 - 8\text{pe}$$



I Figur 2 redovisas redoxdiagrammet för koppar i "normalvatten" med  $\text{pH} = 8,5$ ,  $\text{pCl} = 1,85$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  och med allt svavel i form av sulfat.

Studera det fall där koppar och svavelspecies är de enda redoxpar som behöver beaktas. Oxidation av koppar kan då ske genom exempelvis följande reaktioner:



Vid samtliga redoxprocesser, även de där fasta sulfidiska kopparfaser bildas, erhålles  $\text{CuCl}_2^-$  i lösning, eftersom detta partikelslag enligt Figur 2 är helt dominerande under de förhållanden som råder i "normalvatten".

Av Figur 1a framgår att reduktion av  $\text{SO}_4^{2-}$  till  $\text{SO}_3^{2-}$  dominerar vid  $\text{pe} > -3$ , kvoten  $[\text{SO}_3^{2-}]/[\text{SO}_4^{2-}]$  är  $< 10^{-13,5}$ , dvs mängden koppar som oxiderats av  $\text{SO}_4^{2-}$  är helt försumbar.

Vid  $\text{pe} < -3$  kan  $\text{SO}_4^{2-}$  reduceras till fritt svavel eller vätesulfid. Reduktion till tiosulfat dominerar inte i det aktuella  $\text{pe}$ -området.

Jämviktskoncentrationen  $\text{CuCl}_2^-$  kan beräknas för de tre ovanstående huvudreaktionerna. Resultaten är bara användbara i de  $\text{pH}$ - och  $\text{pe}$ -områden där respektive reaktion dominerar.

För (1) är:

$$\frac{[\text{SO}_3^{2-}][\text{CuCl}_2^-]^2}{[\text{SO}_4^{2-}][\text{Cl}^-]^4[\text{H}^+]^2} = 10^{-9,8}$$

Enligt redoxdiagrammet bör reduktionen av  $\text{SO}_4^{2-}$  vara obetydlig, varför  $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3}$ ,  $\text{pH} = 8,5$ ,  $\text{pCl} = 1,85$

$$[\text{CuCl}_2^-] = 2[\text{SO}_3^{2-}] = x$$

$$\text{dvs } 2x^3 = 10^{-9,8} \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-4 \cdot 1,85} \cdot 10^{-2 \cdot 8,5} = 10^{-37,20}$$

$$x = 10^{-36,9/3} = 10^{-12,3},$$

dvs oxidationen av koppar är helt försumbar.

För (2) är:

$$\frac{[\text{CuCl}_2^-]^6}{[\text{SO}_4^{2-}][\text{Cl}^-]^{12}[\text{H}^+]^8} = 10^{16,7}$$

$$[\text{CuCl}_2^-] = x$$

$$x^6 = 10^{16,7} \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-12 \cdot 1,85} \cdot 10^{-8 \cdot 8,5} = 10^{-76,5}$$

$$x = 10^{-12,75},$$

även i detta fall är oxidation av koppar med sulfat försumbar.

För (3) är:

$$\frac{[\text{CuCl}_2^-]^6}{[\text{SO}_4^{2-}][\text{Cl}^-]^{12}[\text{H}^+]^8} = 10^{30,66}; \quad x^6 = 10^{-62,5}; \quad x = 10^{-10,4}$$

oxidationen är försumbar.

Det mest ogynnsamma fallet för en oxidation av koppar med sulfat inträffar vid en kombination av hög kloridhalt och lågt pH.

För en lösning med  $\text{pCl} = 0,85$ ,  $\text{pH} = 7,5$  blir halten  $\text{CuCl}_2^-$  beräknad enligt (3):

$$x^6 = 10^{30,7} \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-12 \cdot 0,85} \cdot 10^{-8 \cdot 6,5} = 10^{-42,5}$$

$$x = 10^{-7,1}$$

$\text{pCl} = 0,85$  svarar mot kloridhalten i Östersjövatten och det är inte troligt att denna halt kommer att överskridas om avfallsdepån förlägges till Sveriges ostkust. pH i grundvattnet bör inte tillåtas sjunka under 7. Med tanke på sammansättningen hos grundvatten och buffertma-

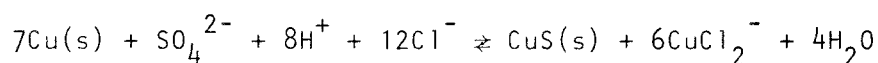
material i avfallsdepåns tunnelsystem bör systemets buffertkapacitet vara tillräckligt stor för att förhindra en pH-sänkning (se sid. 11). Möjligheten av en pH-sänkning genom pyritoxidation diskuteras senare.

Den mängd koppar som försvinner genom oxidation av sulfatjon kan beräknas på samma sätt som oxidationen med syre.

Vid  $pCl = 0,85$ ,  $pH = 7,5$  är jämviktskoncentrationen  $CuCl_2^- = 10^{-7,1}$  M, den ursprungliga sulfatkoncentrationen har reducerats med  $10^{-7,1/6}$  M, dvs varje  $m^3$  vatten kan maximalt oxidera ungefär 6,4 mg koppar. Som jämförelse kan nämnas att varje  $m^3$  vatten med syrehalten 10 ppm kan oxidera max. 80 g koppar.

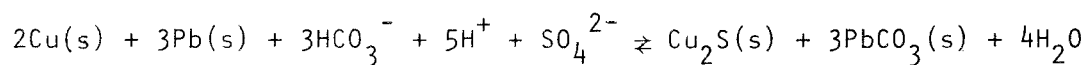
Reaktionerna (1) - (3) leder alltså inte till någon påtaglig oxidation av metallisk koppar under de förhållanden som kan förväntas råda i "normalvatten". Man kan emellertid förvänta sig en viss oxidation som troligen leder till en ytbeläggning av sulfidiska kopparfaser.

Anm. Jämviktskonstanten för reaktionen



har  $\log K = -33,9$ , dvs bildningen av CuS är försumbar i jämförelse med bildningen av  $Cu_2S$ .

En mera komplicerad situation inträffar om koppar-svavelsystemet dessutom påverkas av andra redoxsystem, t ex metaller som nickel eller bly som utnyttjas som redoxbuffert. Följande reaktion kan då inträffa:



Jämviktskonstanterna för denna är  $10^{37,2}$ , dvs

$[SO_4^{2-}][H^+]^5[HCO_3^-]^3 = 10^{37,2}$ , det är lätt att se att sulfat nästan fullständigt kan reduceras till sulfid. Om allt sulfat kan utnyttjas för oxidation av koppar uppgår denna till 130 g koppar/ $m^3$  "normalvatten" med  $pSO_4 = 3,0$ . Den verkliga oxidationen är naturligtvis mycket lägre. Om Hannerz siffror för kopparoxidation av syre multipliceras med en faktor 3 erhålles ett ungefärligt mått på den totala oxidations-effekten av både syre och sulfat.

Observera att sulfatoxidation endast kan inträffa om man har tillgång till ett redoxpar som kan sänka systemets redoxpotential under värdet  $-4,5$  (den ungefärliga redoxpotentialen i det rena koppar-svavelsystemet i "normalvatten").

Ovanstående visar att det är olämpligt att utnyttja en redoxbuffert av bly eller nickel för att förhindra oxidation av koppar med löst syre eftersom risken för oxidation med sulfat därvid ökar.

### Koppar-kvävesystemet

Följande förutsättningar gäller:

1. Systemet: Ren  $\text{Cu}(s) + \text{NO}_3^-$  + katalysator (ev bakterier)  
Ingen redoxbuffert. Normalvatten,  $\text{pH} = 7,5 - 9,5$ ,  
 $T = 25^\circ\text{C}$  (Inga data hinner tas fram för  $100^\circ\text{C}$ )
2. Termodynamik: Inga reaktionshämningar - vilka normalt har avgörande betydelse för de flesta redoxprocesser i N-systemet.
3. Radiolys: Ingen hänsyn till radiolys. En sådan kan dock i vissa fall tänkas underlätta jämviktsinställning.
4. Reservation: På grund av svårigheterna att åstadkomma jämvikt i verkliga system, tillhör kvävejämvikterna i vattenlösning de mindre säkert bestämda (trots sin stora tekniska betydelse). - Alltså stor osäkerhet i jämviktskonstanterna.
5. Enheter: För lösta species: mol/liter (M)  
För gasformiga species: atm.

### Species och redoxdiagrammet (Figur 3)

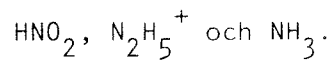
1. I  $\text{NO}_3^-$  har kväve oxidationstalet V och kan tänkas bli reducerat till något eller några av oxidationstalen ned till -III ( $\text{NH}_4^+$ ).

Vid uppritande av redoxdiagrammet har huvudsakligen dominerande species medtagits, och då protolysjämvikter förekommit har endast det species, som dominerar vid  $\text{pH} = 8,5$ , inlagts.

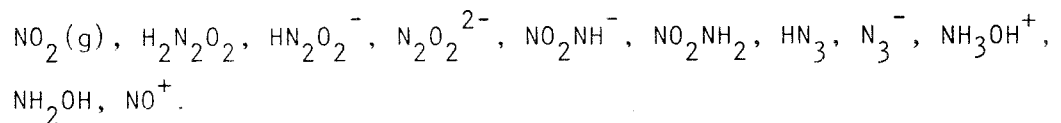
2. Species och jämviktkonstanter för bildning av  $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g})$  :

a)	$\log_{298\text{K}}$
$\text{NO}_3^-$	105,2
$\text{NO}_2^-$	76,9
$\text{NO}(\text{g})$	56,7
$\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}(\text{g})$	26,7
$\frac{1}{2}\text{N}_2\text{H}_4$	11,7
$\text{NH}_4^+$	-13,9

b) Följande viktiga protolysprodukter har ej inlagts:



c) Följande mindre dominerande species har bedömts ej påverka huvudfrågan och därför ej inritats:



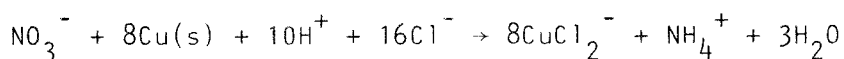
d) Löslighetsjämvikterna för  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  och  $\text{N}_2$  har ej markerats, vilket dock ej förändrar nedanstående slutsatser.

### Möjliga effekter av $\text{NO}_3^-$

Av redoxdiagrammen för koppar och kväve framgår att under förutsättning att termodynamisk jämvikt uppnås kan tre olika möjligheter särskiljas vid  $\text{pH} = 8,5$ .

1. Så små mängder  $\text{NO}_3^-$  att  $\text{NH}_4^+$  dominerar

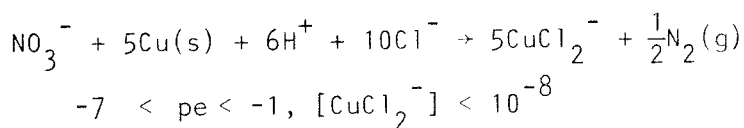
Huvudförlopp:



I detta pe-område ( $\text{pe} < -7$ ) är jämviktshalten av  $\text{CuCl}_2^- < 10^{-13,5}$ . Således en försumbar kopparoxidation.

2. Kvävgas blir huvudprodukt men tillräckligt med  $\text{NO}_3^-$  finns ej för att  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$  skall bildas

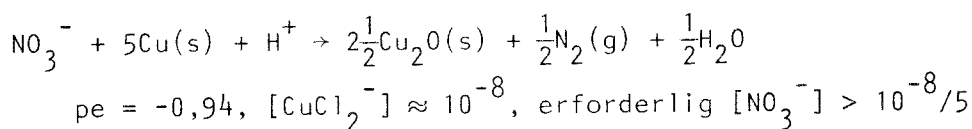
Huvudförlopp:



∴ Obetydlig oxidation av  $\text{Cu}(\text{s})$

3. Kvävgas blir huvudprodukt och tillräckligt med  $\text{NO}_3^-$  för  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ -bildning

Huvudförlopp:



All  $[\text{NO}_3^-] > 10^{-8}/5 \approx 7 \cdot 10^{-9}$  ger  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ -bildning och således förbrukning av Cu-mängd motsvarande  $5 \times [\text{NO}_3^-]$ .

Bildning av koppar(I)oxid inträffar redan vid mycket låga nitrathalter. Halten nitrat i "normalvatten" bör rimligtvis vara mycket låg; total-koncentration och vattenflöde avgör hur mycket koppar som oxideras. Det är angeläget att få analysdata på nitrathalten i de vatten som f n undersöks av SGU vid olika djupborrningar.

### Slutsatser

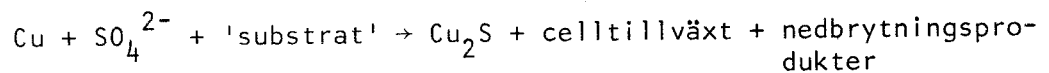
Metallisk koppar kan oxideras av sulfat och nitrat om de kinetiska barriärerna elimineras. Om koppar och sulfatspecies är de enda redoxparen, är oxidationen av koppar med sulfat obetydlig och leder troligen till bildning av ett ytskikt av  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Närvaro av andra redoxpar, t ex bly, nickel som buffrar systemet vid lägre pe-värden än svavelsystemet kan resultera i en nästan fullständig reduktion av sulfat. Under dessa betingelser bestäms oxidationen av koppar av tillgängligheten av sul-

fat vid avfallskapselns yta. Oxidationen av koppar med sulfat medför att allmänkorrosionen ökar med en faktor av ungefär två i jämförelse med syreoxidation (jfr. Hannerz).

Metallisk koppar oxideras redan av små mängder nitrat om den kinetiska barriären elimineras. Mängden koppar som oxideras per tidsenhet bestäms av halten nitrat och den hastighet med vilken nitrat transporteras till avfallskapselns yta. Nitrathalten i "normalvatten" bör vara mycket låg, säkerligen mycket lägre än halten syre i det exempel som studerats av Hannerz. Oxidation av koppar med nitrat bör under de förutsättningar som angivits av Hannerz vara försumbar i jämförelse med syreoxidationen. Oxidationen bör dessutom vara starkt hämmad av kinetiska faktorer.

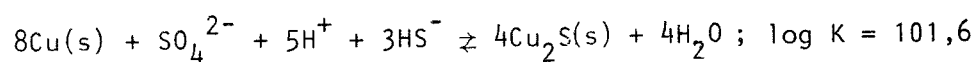
Kan kopparoxidationen väsentligt förändras genom mikrobiell koppling till en fri energikälla?

Schematiskt skulle en kopparoxidation genom medverkan av sulfat, en organisk fri energikälla och mikroorganismer kunna skrivas på följande sätt:



Den maximala mängden  $\text{Cu}_2\text{S}$  som kan bildas bestäms av totalhalterna sulfat och 'substrat' samt av vattenflödet runt kapseln. Den utbytesbestämmande komponenten är den av sulfat och 'substrat' som förekommer i underskott. Halten organiskt material i grundvatten på stort djup är rimligen mycket låg, säkerligen mycket lägre än sulfathalten ( $\sim 100$  ppm) och bör således vara utbytesbestämmande. En analys av halten organiskt bundet kol och kväve i grundvatten bör utföras. Även om halten organiskt material inte skulle vara utbytesbestämmande, visar den tidigare överslagsberäkningen (se sid. 4) att kopparoxidationen ökar med maximalt en faktor två i jämförelse med syreoxidationen.

Vissa mikroorganismer kan genom medverkan av järn(II) och järn(III) reducera sulfat till sulfid. Processen fordrar också en kol-kvävekälla i form av ett energirikt substrat. Genom den biologiska aktiviteten sänkes lösningens redoxpotential så att processer av följande slag kan inträffa:



Bildning av  $\text{Cu}_2\text{S}$  inträffar när  $\Delta G < 0$ , dvs då:

$$\frac{\Delta G}{RT \ln 10} < -101.6 + 5\text{pH} - \log [\text{HS}^-]^3 [\text{SO}_4^{2-}]$$

För  $\text{pSO}_4 = 3$  fås utfällning av  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{s})$  då  $\text{pHS} \leq 18,6$ ,

"  $\text{pSO}_4 = 5$  " "  $\text{pHS} \leq 17,9$  ;

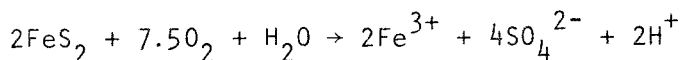
Kopparoxidationen bestäms även i detta fall av halten sulfat, substrat och av flödet vid kapseln. Oxidationen kan inte bli större än vad som svarar mot den ursprungliga mängden sulfat.

Slutsatser: Biologiskt inducerad oxidation av koppar genom koppling till en organisk fri energikälla är möjlig. Den oxiderade mängden koppar är alltid mindre eller lika med den mängd som erhålles vid oxidation av den ursprungliga sulfatmängden. Eftersom halten energirika organiska substrat är låg i grundvatten bör den verkliga oxidationen vara avsevärt lägre än denna kvantitet. En modellberäkning enligt Hannerz ger en övre gräns på den hastighet med vilken koppar oxideras som är ungefär dubbelt så stor som när syre är oxidationsmedel (gäller för normalvatten,  $\text{pH} = 8,5$ ,  $\text{pCl} = 1,85$ ,  $\text{pSO}_4 = 3,0$ ).

Kan biologiska eller andra oxidationsprocesser åstadkomma en större sänkning av pH i normalvatten?

De bergarter som förekommer på tänkbara avfalldepåer innehåller små mängder pyrit,  $\text{FeS}_2$ . Från gruvor där sulfidmineral brytes är det välkänt att oxidationsprocessen leder till bildning av sulfat och en försurning av det sk gruvvattnet. Lokalt kan mycket låga pH erhållas. Gruvvattnet från Stora Stöten i Falun har ett  $\text{pH} = 2,8$ . En pH-sänkning av normalvatten från 8,5 ned till denna nivå skulle leda till en förhöjd kopparoxidation och måste undvikas.

Stökiometrin för sulfidoxidationen är följande:



Mängden vätejoner som bildas bestäms av halten syrgas i "normalvatten", halten  $\text{FeS}_2$  i berget är relativt stor 0,2 %.



10 ppm  $O_2$  ger en maximumkoncentration av vätejon enligt ovanstående reaktion som är lika med 0,08 mM, dvs ett jämvikts  $pH = 4,1$  eller  $0,08 \text{ mol } H^+ / m^3$ . Tunnelsystemet innehåller stora mängder buffrande material i form av bentonit som har den ungefärliga sammansättningen  $[Mg_{0,33}Al_{1,67}Si_4O_{10}(OH)_2]Na_{0,33}$ , buffertkapaciteten hos dessa mineral är med andra ord hög. Vid titrering av en uppslamning av 2 g bentonit + 100 ml  $H_2O$  med 10 mM  $HClO_4$  erhöles följande resultat:

v/ml	pH
0	9,3
0,1	9,2
0,2	9,2
0,5	9,2
1,0	9,1
2,0	8,9
5,0	8,3
10,0	7,6
20,0	7,1

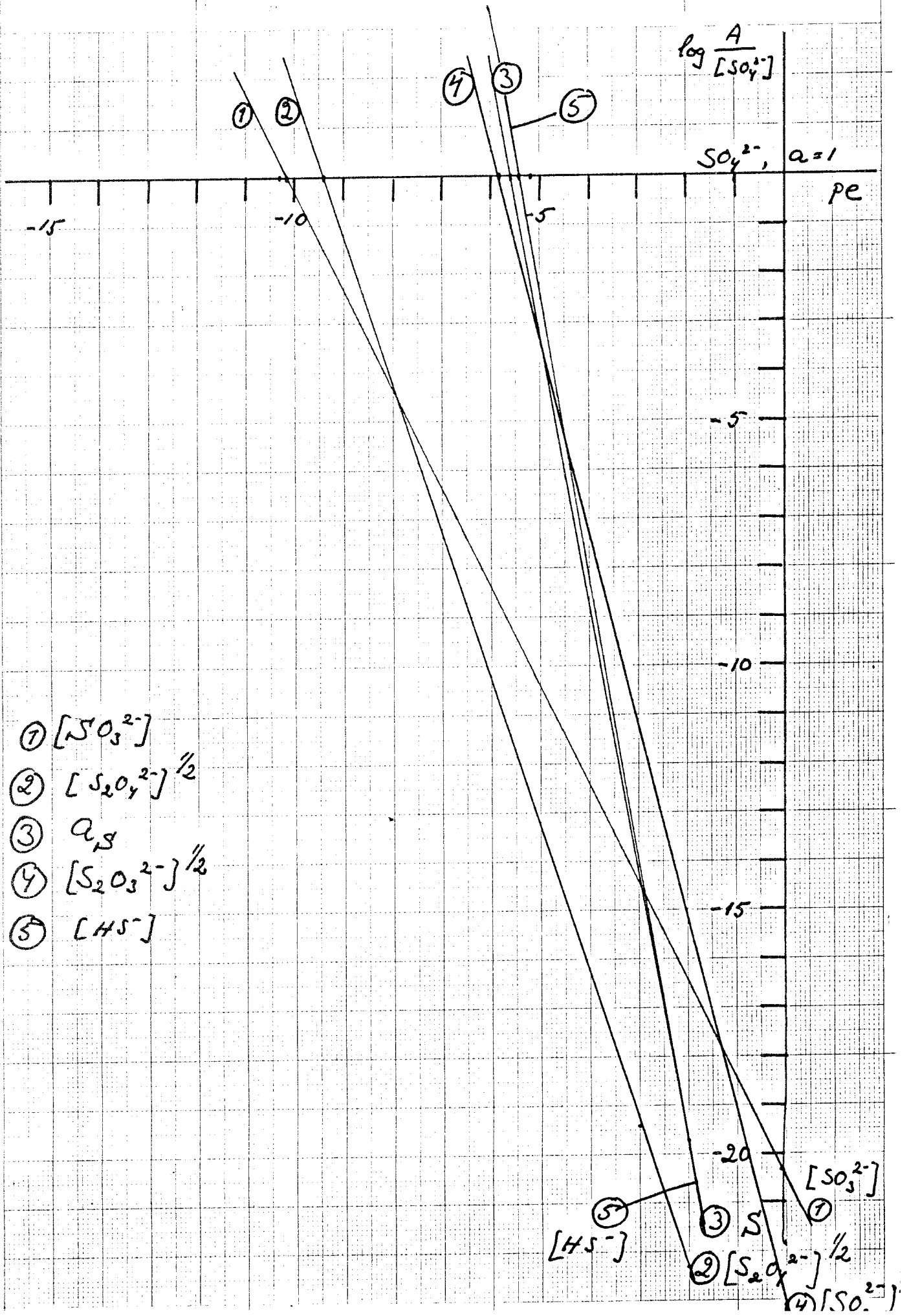
Experimentet visar direkt att bentonitens buffertkapacitet är betryggande och att pyritoxidation inte kommer att resultera i en pH-sänkning som nämnvärt påverkar kopparoxidationen.

Figur 7a

Redoxdiagram för svavel-systemet  
vid  $\text{pH} = 8.5$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

KBS-rapport

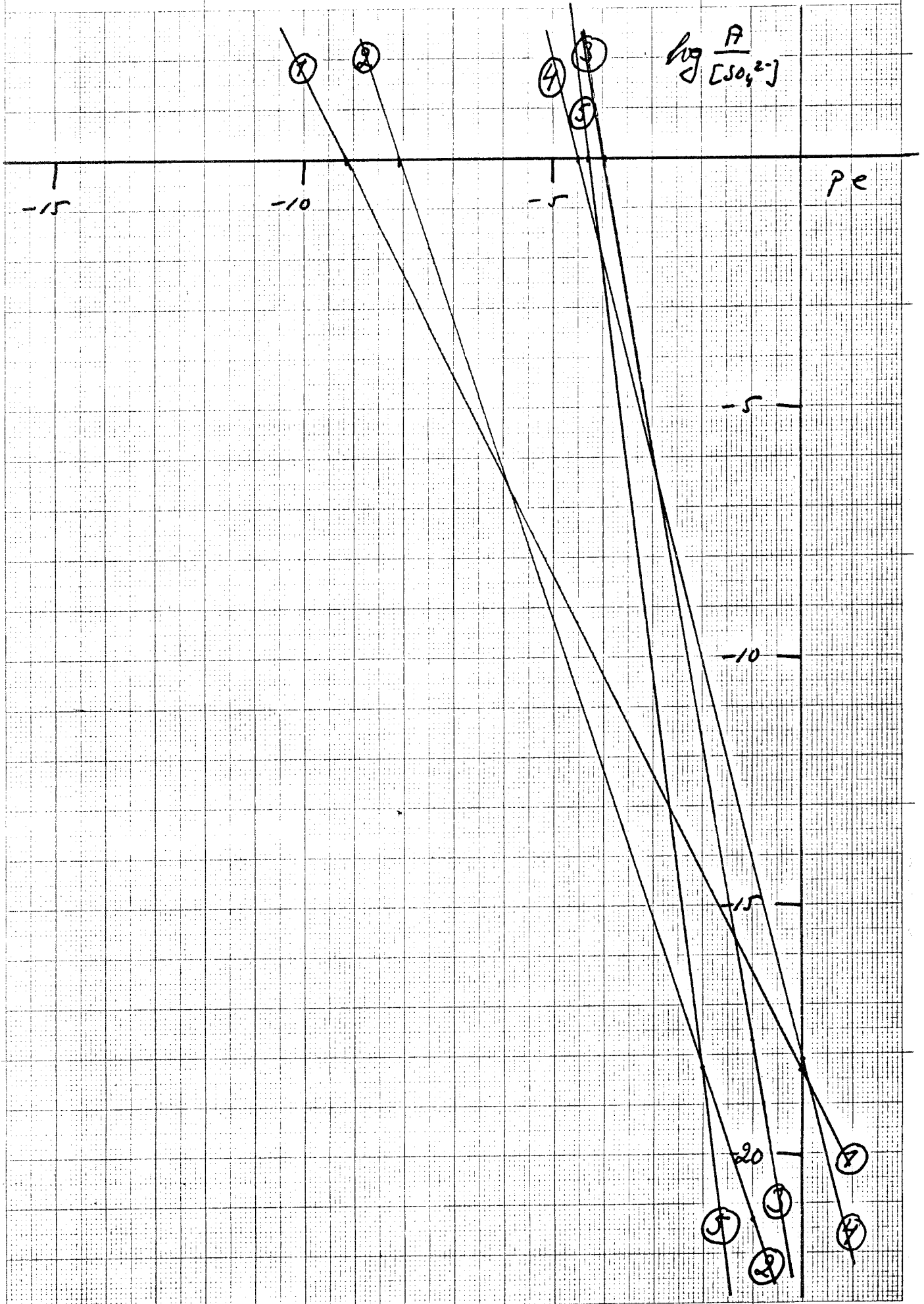
770725



Figur 1b

Redoxdiagram för svavel-systemet  
vid  $pH = 7.5$ ,  $T = 25^\circ C$

KBS-rapport  
770725

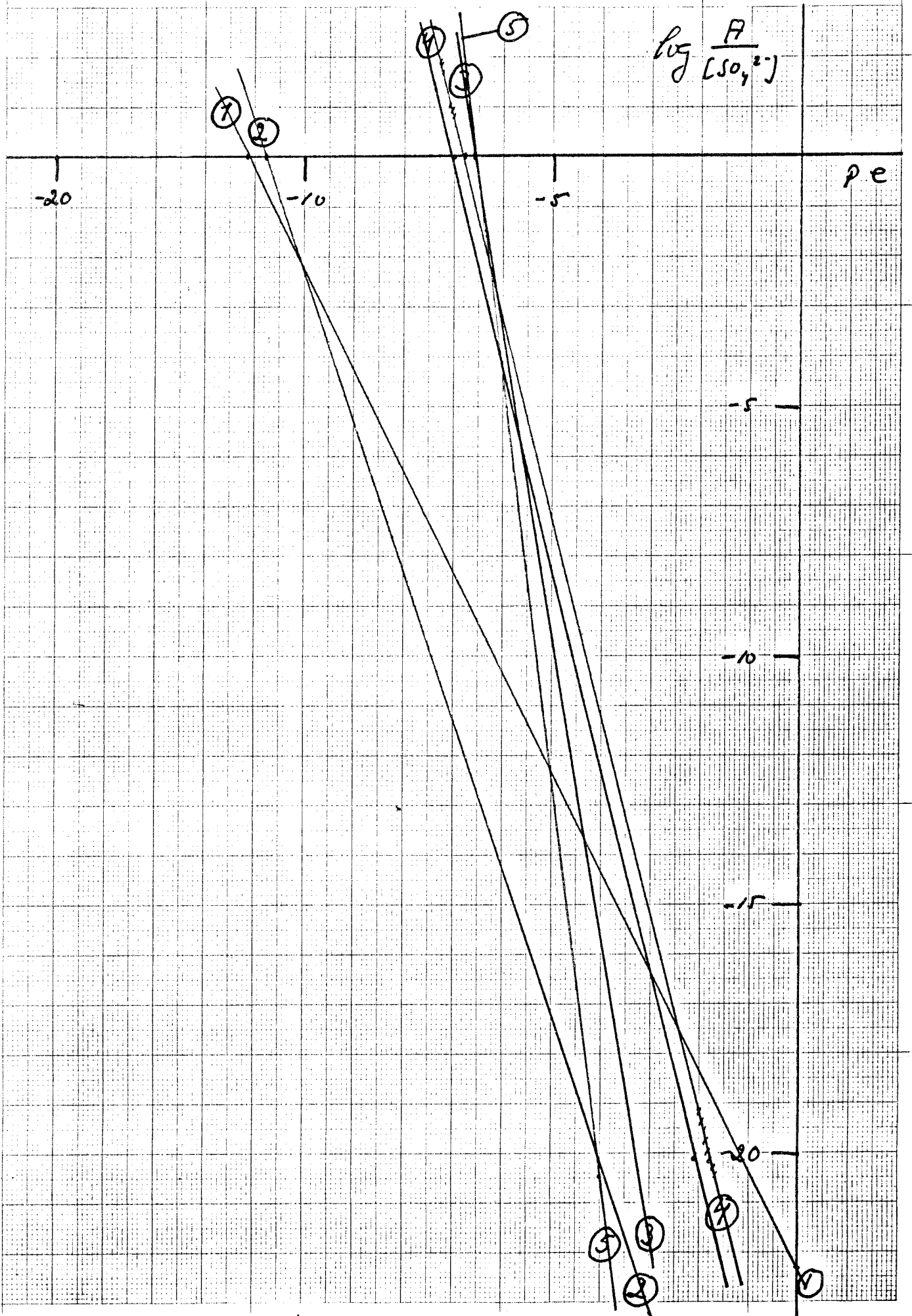


Figur 1c

Redoxdiagram för Svavel-systemet  
vid  $pH=9.5$ ,  $T=25^\circ C$ .

KBS-rapport

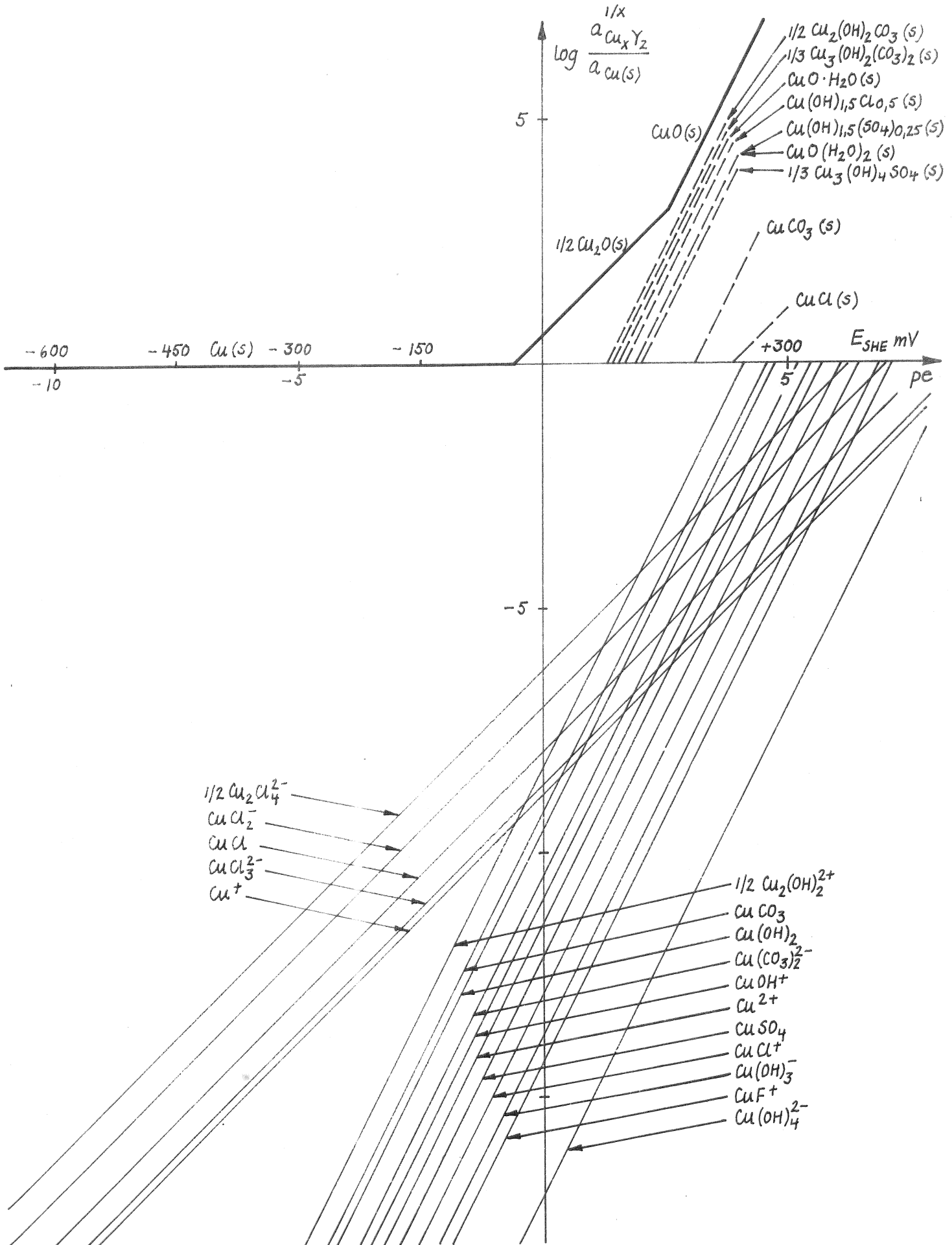
770725



Figur 2

Redoxdiagrammet för systemet  
 $\text{Cu-H}_2\text{O-Cl}^- \text{-CO}_3^{2-} \text{-SO}_4^{2-} \text{-F}$   
 "Normalvatten" vid  $25^\circ\text{C}$

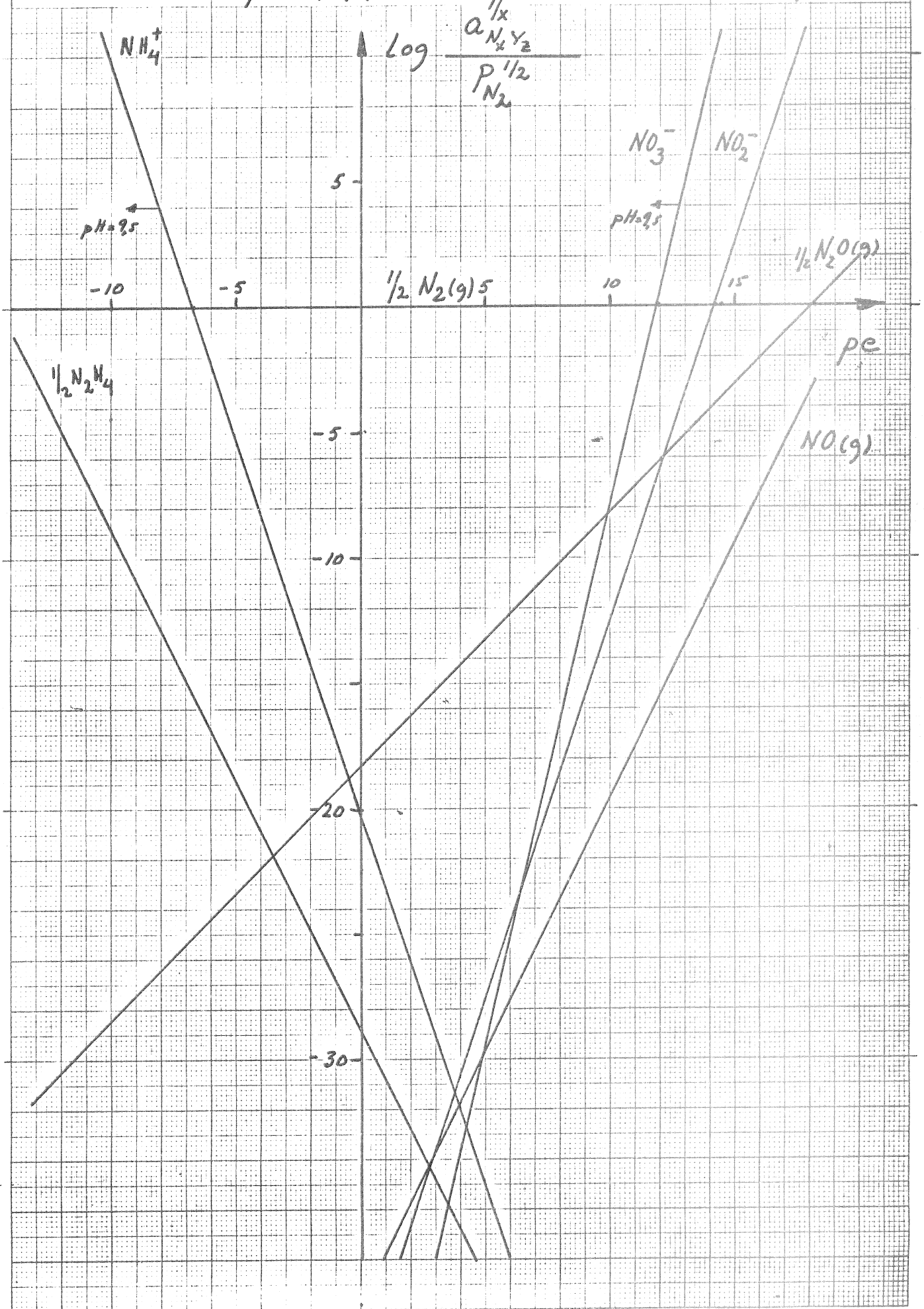
KBS-rapport  
 770516  
 TW/DL



Figur 3

REDOXDIAGRAMMET FÖR KVÄVE  
(DOMINERANDE SPECIES),  $T=25^{\circ}\text{C}$   
 $\text{pH}=8,5(9,5)$  "Normalvatten"

IG/TW

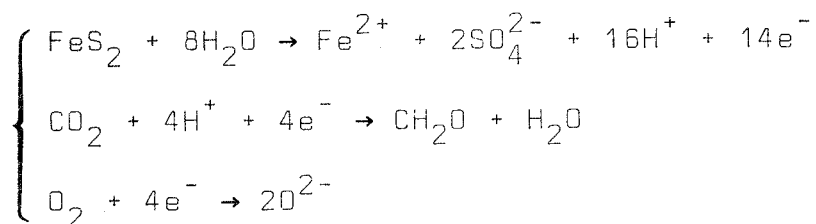


## KORROSION AV CU GENOM BAKTERIELLA PROCESSER KOPPLADE TILL SVAVELFÖRENINGAR.

Svavelföreningar i naturen uppvisar laddningar för svavel från -2 till +6. Ett flertal bakteriella processer deltar i reduktion och oxidation av dessa föreningar. De *oxiderande* processerna utföres av *autotrofa* bakterier, dvs bakterier som endast behöver *koldioxid* som kolkälla för att bygga upp sina celler. De *reducerande* processerna utföres av *heterotrofa* bakterier, dvs bakterier som för att bygga upp sin egen cellmassa måste använda sig av *organiska föreningar*.

De autotrofa bakterierna är vanligtvis *Thiobacillus* och *Ferrobacillus*. Genom att oxidera svavlet i sulfidmineral kan de tillgodogöra sig energi som sedan användes för reduktion av koldioxid.

Reaktionsformlerna för denna process kan skrivas:



Nästa steg i den bakteriella processen är oxidation av järn.

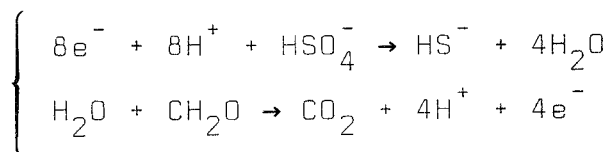


Den trevärda järnjonen fälls som "limonit" ( $\text{FeOOH}$ ) eller jarosite ( $\text{K Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ).

Det är icke klarlagt vad den lägsta tillåtna syrekoncentrationen är men vissa typer kan arbeta anaerobt vid närvaro av nitrat. Resultatet av processen är en ökning av vätejonaktiviteten. pH sjunker. Optimala pH-värden för processen är  $\sim 2$ .

De sulfidmineral som oxideras kan finnas i de vattenförande sprickorna i berget eller ingå i buffermaterialet. Det trevärda järnet är ett utmärkt oxidationsmedel som kommer att påskynda oxidationen av sulfidmineralen. Energin som tillgodosöks ur järnoxidation är inte stor men ändå katalyserar bakterierna denna process med en faktor  $10^5 - 10^6$  jämfört med den rent oorganiska. Ett annat resultat av processen är nybildningen av organiskt material vilket senare kan användas av de heterotrofa bakterierna.

De heterotrofa bakterierna är vanligtvis *Desulfovibrio* eller *Desulfotomaculum*. Vid tillgång av nedbrytbart organiskt material kan de reducera sulfat till sulfid.




Sulfatreduktion på rent oorganisk väg går så långsamt att man kan bortse från denna möjlighet i naturlig miljö. Däremot katalyseras processen av bakterier. Reaktionens kinetik kan anses vara av 0:e ordningen ned till en sulfatkoncentration av ca 2mM. Under denna koncentration fortlöper reaktionen enligt 1:a ordningen med  $k_1 = 0.89 \times 10^{-2}/\text{dag}$  med avseende på sulfat. Det som får anses vara den begränsande faktorn i grundvatten i berg är dock tillgången på nedbrytbart organiskt material. Bakterierna föredrar organiska molekyler med 3 till 4 kolatomer. Dessa bakterier är emellertid också kända i samband med oljeförekomster varför de med all sannolikhet kan tillgodgöra sig organiskt material med betydligt vidare kolatomspektrum.

Optimala pH-värden för processen är  $\sim 7.5$ . De tolererar pH-värden mellan ca 3 - 10.



Resultatet av processen är en bildning av sulfidjoner. I naturlig miljö binds dessa framförallt till den vanligast förekommande tungmetalljonen, vilken är järn. Järnsulfiden som bildas är ett förstadium till den stabila fasen pyrit ( $\text{FeS}_2$ ). Den första järnsulfiden har en löslighetsprodukt som är  $\sim 10^{-15}$  vilket är ett betydligt högre värde än för den stabila fasen.

Stockholm den 7 september 1977

  
Rolf O. Hallberg



# Yorkshire Imperial Metals Limited

P.O. Box No 166 Leeds LS1 1RD England

Telephone 0532 (Leeds) 701107  
Cables Yorkimp Leeds Telex  
Telex 55 311

395/PTG/CD

5th August, 1977

Professor E. Mattsson,  
Swedish Corrosion Institute,  
Box 5607,  
S-114 86 Stockholm,  
SWEDEN

Korrosionsinstitutet	
Reg. nr. 27 025	
Ank. 1 AUG 1977	
Beqv. ....	Sign. ....

Dear Professor Mattsson,

*Agnes: LE*

## Use of Copper Canisters for Preservation of Radioactive Wastes

Following my letter of 29th July I have now been able to give some further thought to the problem you put to me about the possible use of copper vessels for containing radioactive wastes.

I have studied the extract from the KBS report, and generally I am in agreement with the reasoning in it and the conclusions drawn. Whilst in the circumstances envisaged the occurrence of significant pitting certainly seems very unlikely, I do not think I would go as far as to say it will not occur. However, in the light of the arguments I am advancing below, my view is that even if pitting corrosion did occur, it would not rule out the use of thick-walled copper containers.

I thought that perhaps the most helpful approach that I could make in the limited time available (and one which would complement the analytical approach in the KBS report) would be to view the situation against known rates of attack on copper in various natural environments. Most of the figures that follow have been taken from my chapter on copper and copper alloys in Vol. 1 of "Corrosion", ed. L.L. Shreir (Newnes-Butterworth, second edition 1976) or the book by J.H. Cairns and me "The Technology and Properties of Heavy Non-Ferrous Metals and Alloys" (Newnes, 1967).

Continued.



re Prof. E. Mattsson, Swedish Corrosion Institute,

### Soil Corrosion

Tests have been carried out in the UK and the USA by burying copper specimens in a wide range of soils, near the surface, with no measures to protect the metal in any way. In the 18 least corrosive soils, after exposure periods varying from five to 14 years, the average rate of attack, calculated from loss in weight, in no case exceeded  $25 \times 10^{-4}$  mm/year, corresponding to 80,000 years for removal of 200 mm thickness of metal. There was however slight pitting in some of the soils, the maximum rate being 0.043 mm/year, corresponding to 4,500 years for penetration of 200 mm.

In the eight most aggressive soils average rates of attack calculated from weight losses were 25 to  $355 \times 10^{-4}$  mm/year, the highest rate corresponding to 5,500 years for removal of 200 mm of metal. Considerably greater rates of pitting occurred, the highest figure reported being 0.32 mm/year corresponding to 700 years for penetration of 200 mm. These soils included <sup>the most</sup> aggressive situations that can be envisaged, e.g. burial in tidal marsh (more or less saturated with seawater), contact with cinders (where adverse galvanic effects may have accelerated attack), burial in acid conditions (with pH's as low as 2.6), and exposure in situations where sulphate-reducing bacteria flourished in contact with the metal surface. In some of the soils there would have been comparatively ready access of oxygen to the specimens. Even under any of these extremely adverse conditions, the life of a 200 mm thick vessel would clearly be very long, i.e. probably in the range  $10^3$  -  $10^4$  years, assuming the continuation of corrosion at the rate occurring during the first ten years or so.

In the less adverse soil conditions the life on the same basis would probably be an order of magnitude higher, i.e. in the range  $10^4$  -  $10^5$  years.

In the even less adverse conditions envisaged for burial of the canisters, where measures will deliberately be taken to minimise corrosion (by providing a uniform, inert packing material round the canisters, burying at considerable depth so that access of oxygen will be extremely small, etc.) the life would be at least one <sup>7</sup> or two orders of magnitude greater still, i.e. in the range  $10^5$  -  $10^7$  years.

Continued.

To Prof. E. Mattsson, Swedish Corrosion Institute.

The above calculations probably give a pessimistic assessment of the life because over long periods, rates of attack are likely to decrease (certainly there is no reason to think that they would increase). This is particularly true of the rate of penetration by pitting (see below). On the other hand, the somewhat elevated temperature of the canister could cause some acceleration of corrosion rates possibly by a factor of as much as  $10^2$ .

#### Atmospheric Exposure

On atmospheric exposure copper gradually develops a protective patina. Measurements by various investigators in several countries over periods up to 20 years, covering rural, marine and industrial environments, gave rates of attack calculated from weight losses up to about  $40 \times 10^{-4}$  mm/year, corresponding to 50,000 years for removal of 200 mm of metal. There was no significant pitting attack. This situation is obviously less relevant to the copper canister application than the behaviour in the other environments referred to.

#### Seawater

On free immersion in seawater, in quiet conditions, rates of attack up to about 0.075 mm/year have been reported, with no significant pitting. This corresponds to penetration of 200 mm in about 2500 years.

#### Fresh Waters

In a wide variety of fresh waters with pH values in the range of about 6.5 - 8.0, initial rates of attack never seem to exceed about 0.01 mm/year, corresponding to 200 mm in 20,000 years. There are circumstances where pitting attack can occur, however, e.g. (a) in certain hot soft waters with pH below 7.0 and a sulphate content greater than the bicarbonate content (b) in certain cold waters when the copper surface has some surface contamination conducive to the development of localised attack. In the most adverse conditions encountered pitting has occurred at a rate of about 2 mm/year. If attack were to continue at such a rate, the 200 mm vessel would be penetrated in 100 years.

Continued.

to

Prof. E. Mattsson, Swedish Corrosion Institute.

It would obviously be desirable to optimise the conditions as far as practicable by choosing the most appropriate surrounding medium and eliminating or cutting down as far as possible ingress of oxygen and any other cathodic depolarisers. I would also agree that some further consideration to the possible effects of sulphate-reducing bacteria is desirable, but I do not think this is likely to change the position radically. Even if somewhat more adverse conditions than originally envisaged did develop, I find it very difficult to foresee any disaster occurring.

I hope these comments will reach you in time and that you will find them of some assistance.

Yours sincerely,



Technical Director

Korrosionsinstitutet  
Box 5607  
114 86 STOCKHOLM

Datum	Vår referens	Er referens	Vår handläggare
77-09-09	02.073	Lars Ekbohm	

KERAM KAPSEL FÖR ANVÄNT BRÄNSLE

Kapsel av ren aluminiumoxid, tjocklek 10 cm  
Innerbehållare av rostfritt stål för hoprullade bränslestavar  
Se bifogad figur

Deponering 40 år efter uttag från reaktorn

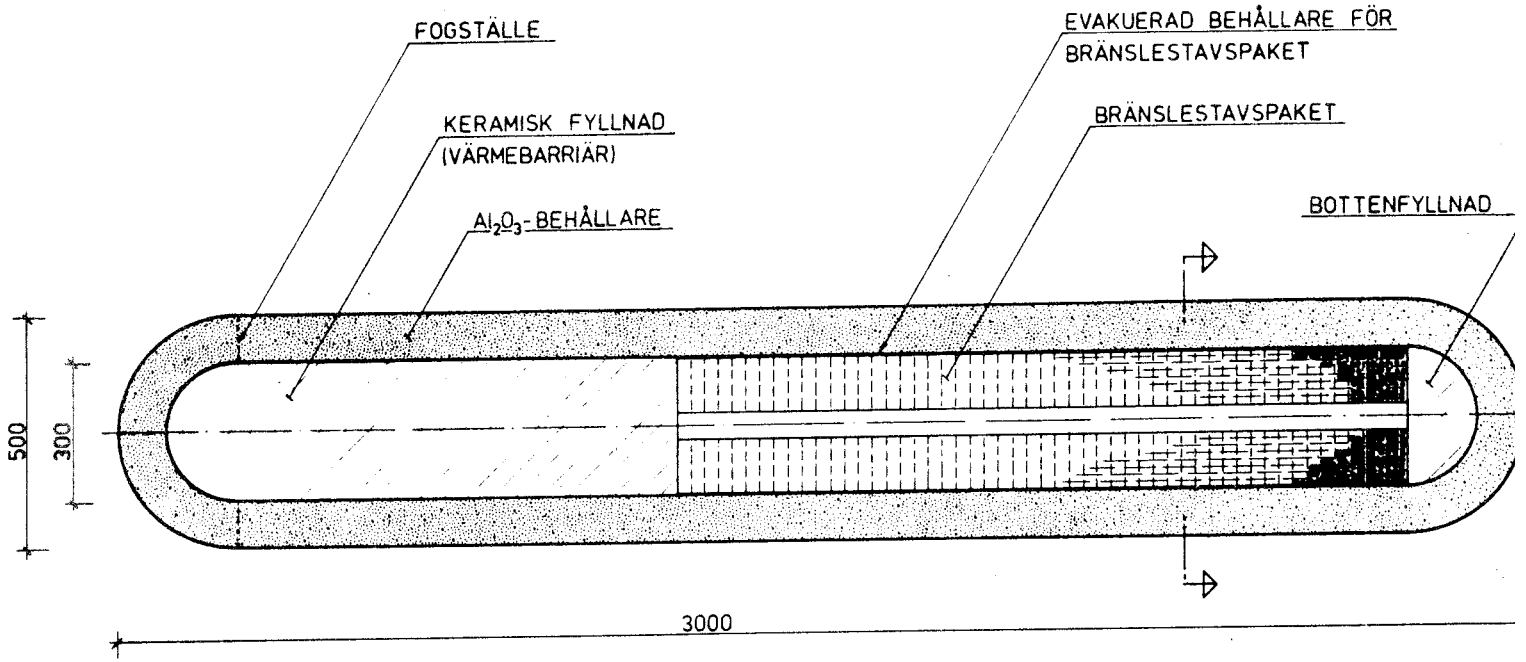
Temperatur vid kapselns ytteryta: ca 80°C max

ca 40°C efter 1000 år

Keramkapseln förutsättes bli deponerad på liknande sätt som kopparkapseln.

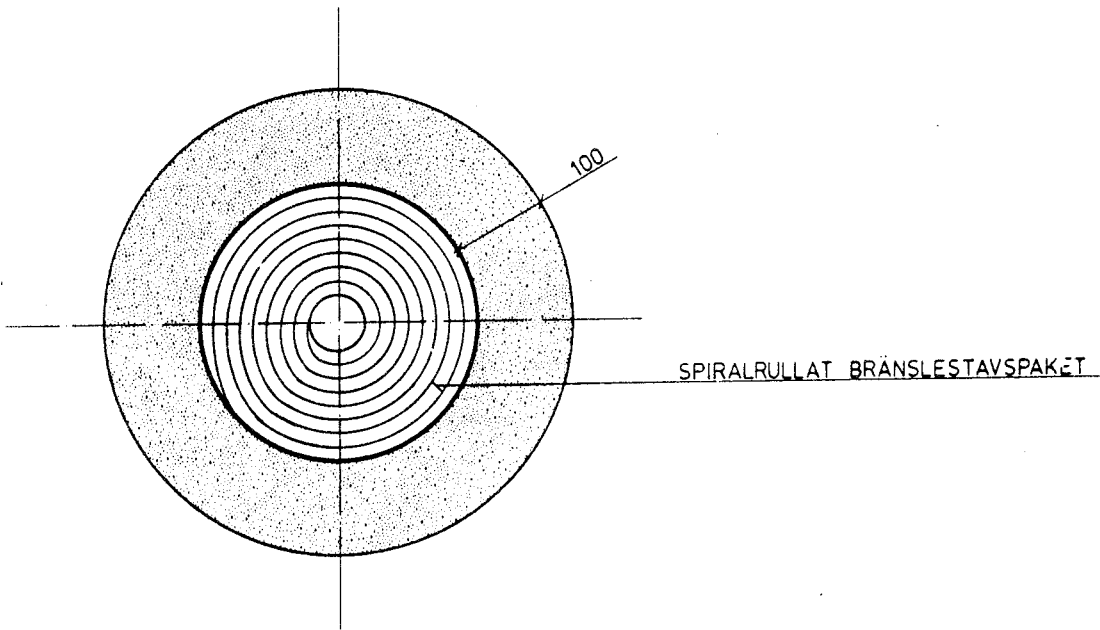
Tillverkning: - Isostatisk kompaktering vid ca 1000-1500 bar och 1350°C av kerambehållare och halvsfäriskt lock

- locket fästes genom att översta delen av behållaren och locket uppvärms till 1350°C under 1000 - 1500 bars tryck varvid en kapsel av homogen aluminiumoxid erhålles. Undre delen av kapseln innehållande bränslet hålles därvid vid en temperatur ej överstigande 900°C med hjälp av ett värmeisolerande, keramiskt material i kapselns övre del och genom att en temperaturgradient, med avtagande temperatur nedåt, anordnas i uppvärmningsugnen.



LÄNGDSEKTION

VIKT 2T



TVÄRSEKTION

KERAMKAPSEL FÖR ANVÄNT BRÄNSLE

KORROSION AV ALUMINIUM-  
OXID I VATTENLÖSNINGAR  
- EN LITTERATURÖVERSIKT

av

Roger Carlsson och Sven Karlsson

## SAMMANFATTNING

För material av tätsintrad Al-oxid redovisas i litteraturen följande värden på allmän korrosion i vattenlösningar.

$Al_2O_3$	Miljö	pH	Temp ( $^{\circ}C$ )	Korrosion ( $\mu m/\text{år}$ )	Ref
99.8	$H_2O$	7.2	ca 90	0.2	19
99	$H_2O$	7	99	4.5	20
99.5	19.2 % $Na_2CO_3$	12	65	6	21
99	20 % HCl	- 0.7	100	40	22, 24
99	20 % $HNO_3$	- 0.5	100	20	22, 24
99	20 % $H_2SO_4$	- 0.3	100	30	22, 24
99	20 % NaOH	14.7	100	< 90	24



## INLEDNING

Föreliggande genomgång av litteraturen rörande korrosion av Al-oxid i vattenlösningar har begränsats till temperaturer under 100°C. Utöver diverse handböcker och tabellverk har följande referattidskrifter genom sökts.

"Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", Al, syst. nr. 35, Teil B (litt. täckt t o m 1933)

"Chemical Abstract" (1951 - juni 1977)

"Ceramic Abstracts" (1970 - juni 1977)

"British Ceramic Abstracts" (1970 - juli 1977)

"Referate" ur "Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft" (1970 - juli 1977)

"A bibliography of ceramics and glass", American Ceramic Society 1976.

Som komplettering har en retrospektiv datorbaserad litteratursökning genomförts för perioden 1962-1977 vid CTH:s bibliotek.

Redovisningen är inte helt fullständig på grund av att vissa tidskrifter ännu ej gått att få tag på i original.

## MODIFIKATIONER AV AL-OXID

Al-oxid förekommer i flera olika kristallstrukturer. Av dessa är emellertid endast  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabil i vattenfri miljö. De övriga bildas genom dehydratisering av Al-hydroxider och innehåller samtliga en liten andel hydroxidgrupper. Vid temperaturer lägre än 600°C erhålls  $\chi$ -,  $\rho$ -,  $\eta$ - eller  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De brukar kallas aktiva Al-oxider och har sammansättningen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (0 < n < 0.5). Dehydratisering vid 900-1000°C ger  $\kappa$ -,  $\theta$ - eller  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vilka är nästan vattenfria. Vid temperaturer över 1000°C erhålls slutligen irreversibelt den stabila vattenfria formen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1-2).

Vissa av de metastabila oxiderna kan också bildas genom snabb avkyllning vid hög temperatur i samband med gasfasreaktioner och plasmaspjutning.

Mineralet korund utgörs av  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Sintrad Al-oxid består också av  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

#### HYDRATISERING AV $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Systemet  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  har varit föremål för många jämviktsundersökningar under årens lopp och det får numera anses vara i huvudsak klarlagt vad som sker vid inverkan av vatten på Al-oxid (1-8). Fem kristallina Al-hydroxider förekommer (tabell 1) och vilken som erhålls i ett visst fall beror på bildningsbetingelserna - temperatur, tid och aktuell omgivning.

Tabell 1

Formel	Alternativt namn	Mineralnamn
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	$\alpha$ -trihydrat	gibbsit eller hydrargillit
$\beta\text{-Al(OH)}_3$	$\beta$ -trihydrat	bayerit
$\text{Al(OH)}_3$	(struktur mellan $\alpha$ och $\beta$ )	nordstrandit
$\alpha\text{-AlO(OH)}$	$\alpha$ -monohydrat	boehmit
$\beta\text{-AlO(OH)}$	$\beta$ -monohydrat	diaspor

Vidare förekommer Al-hydroxid i gel-form med amorf struktur. Gibbsit är den termodynamiskt stabila fasen vid temperaturer lägre än ca  $90\text{-}120^\circ\text{C}$  och är också den fas som, vid sidan om amorf Al-hydroxid, normalt erhålls vid dessa temperaturer.

Aluminiums oxider och hydroxider uppvisar en stark affinitet till polära molekyler och adsorberar lätt ett ytskikt av vatten. I vattenmiljö är oxiden inte termodynamiskt stabil utan ger  $\text{Al(OH)}_3$  antingen i amorf form eller som kristallin gibbsit.  $\Delta G^0$  för reaktionen  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al(OH)}_3$  (gibbsit) är  $-4.2$  kcal/mol (9). Reaktionen är emellertid utomordentligt långsam och  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  betraktas normalt som helt inert i

vatten. Bl a genom malning av finkornig  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  i vatten har dock viss hydratisering påvisats (6, 10).

### LÖSLIGHET AV $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ OCH $\text{Al}(\text{OH})_3$ I VATTENLÖSNINGAR

För  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  resp  $\text{Al}(\text{OH})_3$  har jämviktsvärden enligt tabell 2 och 3 uppmätta för lösligheten i rent vatten.

Tabell 2

Temp ( $^{\circ}\text{C}$ )	Löslighet av $\text{Al}_2\text{O}_3$		Ref
	mg/l lsg	M x $10^5$	
20	0.94	0.92	11
20	1.04	1.02	11
29	0.98	0.96	12
		1.0	13

Tabell 3

Temp ( $^{\circ}\text{C}$ )	Löslighet av $\text{Al}(\text{OH})_3$		Ref
	mg/l lsg	M x $10^5$	
18		0.1	14
20		1	11
20		1.2	15
ca 20		0.1	16

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  anses vara mycket svårlöslig i sura och basiska lösningar medan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  uppvisar en betydande löslighet både i sur och basisk miljö (17). På samma sätt gäller för kristallin  $\text{Al}(\text{OH})_3$  låg löslighet och för amorf  $\text{Al}(\text{OH})_3$  högre löslighet i sura och basiska lösningar (17).

Med aktivitets-pH diagram kan på termodynamisk väg visas att vid jämvikt lägst löslighet erhålls vid pH 6 vilket också överensstämmer med praktiska värden (13, 18). Lösligheten ökar sedan från pH 7 med ungefär en tiopotens för varje pH-enhets ökning. Vid pH 9 är sålunda lösligheten ca 100 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /l och vid pH 9.5 ca 300 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /l (13).

Beträffande frågan om lösligheten i rent vatten jämfört med lösligheten

i ett grundvatten som innehåller ytterligare joner kan nämnas att för  $\text{SiO}_2$  erhålls en sänkning av lösligheten från 0.017 % i rent vatten till 0.003-0.009 % vid tillsats av  $\text{Al}_2\text{O}_3$  på grund av bildning av svårslösliga Al-silikater. Motsvarande sänkning gäller även för  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vid närvaro av  $\text{SiO}_2$  i lösningen (25). Det har också visats att  $\text{Mg}^{2+}$  och andra flervärda metalljoner ingår i skikt som minskar lösligheten av  $\text{SiO}_2$  (26). Detta kan jämföras med preliminära ESCA-mätningar som visar förekomst av Si, Mg och Al på ytor av Al-oxid korroderad i grundvatten (27).

#### ALLMÄN KORROSION AV AL-OXIDMATERIAL I VATTENLÖSNINGAR

Av föregående avsnitt framgick att jämviktshalten för upplösning av  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  i rent vatten är av storleksordningen 1 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /l vid ca 20°C och vid pH 9 ca 100 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /l lösning. I praktiken tillkommer emellertid kinetiska faktorer och av större intresse är därför direkt uppmätta korrosionshastigheter under representativa miljöförhållanden. Några mätningar motsvarande den aktuella miljön finns dock ej redovisade i litteraturen. Som extremfall kan emellertid en fritt strömmande vattenlösning väljas. För pulvriserat material av varmisostatiskt pressad  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  har ASEA uppgivit korrosionsvärden vid ca 90°C och pH 7.2 på  $0.2 \cdot 10^{-5}$  g/cm<sup>2</sup>, dygn vilket motsvarar ca 0.2 µm/år (19).

Omräkning av resultat från en amerikansk undersökning (20) där en likartad mätmetodik har utnyttjats ger en korrosionshastighet på ca  $5 \cdot 10^{-6}$  g/cm<sup>2</sup>, dygn vid 99°C och pH 7 för ett sintrat material från Coors Porcelain Co med 99 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Detta motsvarar en korrosion på 4.5 µm/år. Den efter Al-oxiden lägsta korrosionen erhöles för  $\text{SiO}_2$ -glas samt Pyrex-glas. Likartade material har även ASEA undersökt och erhållit utlösningar som med en faktor 3 understiger de amerikanska värdena. Även om materialen och temperaturnivåerna inte har varit identiska kan ASEAs värde för varmisostatiskt pressad  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  vara något för lågt. En ökning av värdet med faktorn 3 ger 0.6 µm/år i korrosionshastighet vid 90-100°C, pH 7 och fritt strömmande lösning.

För högre pH-värden har några motsvarande mätningar med fritt strömmande lösning ej upptäckts i litteraturen. I en mer stationär miljö har hittats en undersökning av sintrad Al-oxid med 99.5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  och inverkan

av 19.2 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i vatten vid  $65^\circ\text{C}$  vilket svarar mot pH 12 (21). Korrosionshastigheten efter ett dygn är  $6.2 \cdot 10^{-6}$  g/cm<sup>2</sup>, dygn vilket motsvarar 6 µm/år.

Vid konventionell sintring och varmpressning av Al-oxid utnyttjas små mängder andra oxider för att bl a begränsa korntillväxten. Tillsats av MgO ger sålunda spinell företrädesvis i korngränserna. I detta fall erhöles ingen större korrosion i korngränserna jämfört med materialet i övrigt men vid tillsats av  $\text{SiO}_2$  har visats att så blev fallet (22-23). Kokande 20 %-ig HCl gav en korrosion på  $4 \cdot 10^{-5}$  g/cm<sup>2</sup>, dygn för Al-oxidkeramik med 0.2 % MgO resp  $90 \cdot 10^{-5}$  g/cm<sup>2</sup>, dygn för Al-oxid med 3 %  $\text{SiO}_2$  vilket motsvarar 40 µm/år resp 0.8 mm/år. För kokande 20 %-ig  $\text{HNO}_3$  samt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhöles korrosionsvärden motsvarande 20 µm/år resp 30 µm/år för materialet med endast låg MgO-halt (22). Försökstiderna uppgick till 20 dygn.

Likartade uppgifter finns för korrosion i starka syror vid  $100^\circ\text{C}$  (24). För 20 %-ig NaOH vid  $100^\circ\text{C}$  anges ett värde lägre än  $10^{-4}$  g/cm<sup>2</sup>, dygn vilket motsvarar < 90 µm/år.

#### LOKAL KORROSION AV AL-OXIDMATERIAL I VATTENLÖSNINGAR

Av tidsskäl har detta område ej kunnat genomgås i detalj.

I vattennaltig miljö är oxidbaserade keramer alltid utsatta för den form av spänningsskorrosion som benämns statisk utmattningskorrosion eller fördröjt brott. Dragspänningar i materialet medför ökad korrosion i spetsen av sprickor vilka efterhand vidgas och kan leda till brott (28-30).

Utöver den kemiska korrosionen anges fördröjt brott kunna orsakas av ytterligare två mekanismer. En sänkning av ytenergin i sprickspetsen kan ske genom adsorption av föroreningar (31) och en spänning kan inducera diffusion av rörliga joner (32). I närvaro av vatten anses dock den kemiska korrosionen alltid vara helt dominerande orsak till fördröjt brott (30, 32).

Störst experimentellt underlag finns för glas där man för att undvika fördröjt brott erfarenhetsmässigt brukar räkna med en maximalt tillåten

dragspänning i materialet motsvarande 1/3 av den i fuktig miljö, eller 20 % av den i vakuum, bestämda dragbrottgränsen. (30, 33).

Liknande resultat har emellertid erhållits för flertalet keramer inkl material av sintrad Al-oxid (30, 34-41).

#### REFERENSER

- (1) Remy, H: "Treatise on inorganic chemistry", Vol 1, Amsterdam 1956, sid 350-356.
- (2) Wade, K and Banister, A J, Chap 12 in "Comprehensive inorganic chemistry" (1973), sid 993-994, 1032-1036.
- (3) Torkar, K und Worel, H: Das Zustandsdiagramm des Systems Aluminiumoxyd/Wasser, Monatsh. Chem. 88 739 (1957)
- (4) Kennedy, G C, Am. J. Sci. 257, 565 (1959)
- (5) Torkar, K und Krischner, H: Neuere Arbeiten über Aluminiumoxyde, Berichte Dt. Ker. Ges. 39 (2) 131 (1962)
- (6) Frisch, B: Die Hydratation von  $\alpha$ -Aluminiumoxid, Berichte Dt. Ker. Ges. 42 (5) 149 (1965)
- (7) Matsushima, S, Kennedy, G C, Akella, J and Haygarth, J, Amer. J. Sci. 265 (1) 34 (1967)
- (8) Franz, E D: Das System  $Al_2O_3 - H_2O$  bei  $25^{\circ}C$  und 1 atm Druck im pH-Bereich 5-13, N. Jahrb. Miner. Abhandl. 125 (1) 80 (1975)
- (9) Berin - Knacke - Kubaschewski: "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Supplement 1977.
- (10) Dawihl, W und Frisch, B: Das System  $\alpha$ -Aluminiumoxid - Wasser bei geringen Wasserdampfdrücken, Berichte Dt. Ker. Ges. 44 (2) 44 (1967)

- (11) Remy, H und Kuhlmann, A, Z. anal. Chem. 65, 162, 167 (1924/25)
- (12) Busch, W, Z. anorg. Chem. 161, 169 (1927)
- (13) Magistad, Chem. and Ind. (2) 1958
- (14) Schmäh, H, Z. Naturforsch. 1, 322 (1946)
- (15) Jander, G und Ruperti, O, Z. anorg. allg. Chem. 153, 254 (1926)
- (16) Fricke, R und Schmäh, H, Z. anorg. allg. Chem. 255, 253 (1948)
- (17) "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie" Al, syst. nr. 35, Teil B, sid 97, 115
- (18) Freier, R: "Aqueous Solutions. Data for Inorganic and Organic Compounds", Berlin 1977
- (19) ASEA: Information vid KI referensgrupps besök i Robertsfors 1977-08-16--17
- (20) McCarty, G J and Davidson, M: Ceramic nuclear waste forms: II, A ceramic waste composite prepared by hot pressing, Bull. Amer. Cer. Soc. 55 (2) 190 (1976)
- (21) Kertscher, W: Chemische Beständigkeit von  $Al_2O_3$ -Keramik, Silikat-technik 22 (8) 266 (1971)
- (22) Dawihl, W und Klingler, E: Der Korrosionswiderstand von Aluminiumoxideinkristallen und von gesinterten Werkstoffen auf Aluminiumoxidgrundlage gegen anorganische Säuren, Berichte Dt. Ker. Ges. 44 (1), 1 (1967)
- (23) Felten, R P: Einfluss von Zuschlägen auf die Eigenschaften von Aluminiumoxid - eine Literaturübersicht, Sprechsaal 104 1088 (1971)
- (24) Heimke, G:  $Al_2O_3$ -Oxidkeramik in der chemischen Industrie und im Maschinenbau, Sprechsaal 103, 492 (1970)

- (25) Jephcott, C M and Johnston, J H: Arch. Ind. Hyg. and Occupational Med. 1, 323 (1950)
- (26) Iler, R K: "The colloid chemistry of silica and silicates", New York 1955, sid 16.
- (27) Olefjord, I: Preliminära resultat från ESCA-mätningar på korroderad Al-oxid.
- (28) Charles, R J: Static Fatigue of glass, I and II, J. Appl. Phys. 29 (11) 1549 (1958)
- (29) Hillig, W B and Charles, R J: "High Strength Materials", New York 1965
- (30) Kingery, W D, Bowen H K and Uhlmann D R: "Introduction to Ceramics", 2 ed., New York 1976
- (31) Orowan, E: Fatigue of glass under stress, Nature 154 341 (1944)
- (32) Quackenbush, C L and Fréchet, V D: Slow fracture of glass in alkanes and other liquids, Materials Science Research, Vol 7 "Surfaces and Interfaces of Glass and Ceramics" ed by Fréchet, V D, La Course, W C and Burdich, V L, New York 1974.
- (33) Adamson, B och Backman, H: "Glas i hus", Lund 1975, sid 43.
- (34) Wiederhorn, S H: Subcritical crack growth in ceramics, "Fracture Mechanics of Ceramics" ed by Bradt, R C, Hasselman, D P H and Lange, F F, New York 1974, Vol 2, sid 613.
- (35) Freiman, S W, McKinney, K R and Smith, H L: Slow crack growth in polycrystalline ceramics, osv enl ref (34), sid 659.
- (36) Chen, C P and Knapp, W J: Fatigue fracture of an alumina ceramic at several temperatures, osv enl ref (34), sid 691.
- (37) Dawidl, W und Klingler, E: Sinterkörper auf Aluminiumoxidgrundlage und die Abhängigkeit ihrer Zeitstandfestigkeit von gränzflächenaktiven Stoffen, Berichte Dt. Ker. Ges. 43 (7) 473 (1966)



- (38) Frakes, J T, Brown, S D and Kenner, G H: Delayed failure and aging of porous alumina in water and physiological media, Bull. Amer. Cer. Soc. 53 (2) 183 (1974)
- (39) Gruver, R M, Soffer, W A and Kirchner, H P: Variation of fracture stress with flaw character in 96 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Bull. Amer. Cer. Soc. 55 (2) 193 (1976)
- (40) Bensal, G K, Duckworth, W H and Niesz, D E: Strength-size relations in ceramic materials. Investigation of an alumina ceramic, J. Amer. Cer. Soc. 59 (11/12) 472 (1976)
- (41) Chen, C P and Knapp, W J: Delayed fracture of an alumina ceramic, J. Amer. Cer. Soc. 60 (1/2) 87 (1977)

KOMPLETTERANDE YTTRANDE TILL KORROSIONSINSTITUTETS LÄGESRAPPORT  
1977-09-27 ANGÅENDE KORROSION PÅ KAPSLINGSMATERIAL FÖR KÄRN-  
BRÄNSLEAVFALL

---

R Carlsson, G Eklund, I Grenthe, N-G Vannerberg

Korrosionsinstitutets referensgrupp står enhällig bakom de slutsatser som redovisas i Korrosionsinstitutets lägesrapport. Vi finner det emellertid angeläget att komplettera denna lägesrapport med argument som utförligare redovisar grunden för de ställningstaganden som gjorts i rapporten.

Våra bedömningar av livslängden m m hos kapslar är baserad på undersökningar utförda i en miljö som i allmänhet är mera ogynnsam ur korrosionssynpunkt än den som kommer att råda i avfallsdepån. Våra bedömningar är alltså konservativa och representerar en lägsta gräns för hållbarheten hos kapselmaterialet. På grundval av den kunskap som vi har redan i dag bedömer vi att sannolikheten är stor för att en fortsatt utredning skall visa på betydligt längre livslängder hos kapselmaterialet än de uppskattningar som gjorts i lägesrapporten.

#### 1. BUFFERTMATERIALETS FUNKTION OCH ANBRINGANDE

Buffertmaterialet fungerar som en barriär mot transport av aktivt material från kapseln mot biosfären och samtidigt som en barriär mot transport av oxidationsmedel, t ex syre från grundvatten till kapseln. Buffertmaterialet definierar korrosionsmiljön för kapseln men kan inte i sig underhålla korrosionsprocessen. Leror innehåller i allmänhet organiskt material, den bentonitkvalitet som skall utnyttjas i buffertmaterialet har emellertid en mycket låg halt organiska ämnen (någon eller några ppm). Om denna mängd kan tjäna som substrat för en biologisk aktivitet eller ej kommer att bli föremål för en särskild experimentell studie.

Buffertmaterialet måste anbringas så att man får ett material som är homogent, saknar sprickor och hålrum, som är plastiskt och har en viss svällförmåga vid kontakt med inträngande vatten.

Referensgruppen har inte kompetens att bedöma de tekniska lösningar som föreslagits och provats experimentellt. Det är emellertid klart att man i dag har en metodik som leder till ett homogent material med hög packningstäthet, bibehållen plasticitet och svällningsförmåga. Tekniken, sprutapplicering av buffertmassa med en vattenkvot mellan 5 - 20 %, har beskrivits i andra delar av KBS-programmet och har kortfattat redovisats vid ett sammanträde med korrosionsgruppen.

#### 2. VATTENAVDUNSTNING OCH SALTAVSKILJNING PÅ KAPSELYTAN OCH I BUFFERTMATERIALET

Utfällning av fasta salter på kapselytan kan inträffa om kapseln är varm och det omgivande vattnet kan transporteras bort i ångfas.

Borttransport av vattenånga inträffar bara när tunnelsystemet är öppet, dvs under åren närmast efter deponeringen. Temperaturen på kapselytan är då störst. Problemet måste beaktas men kan antagligen lösas mycket enkelt, åtminstone i borrhålsalternativet (titankapsel), t ex genom att fuktighetsmätta bufferten med destillerat vatten och sätta ett lock över borrhålet.

### 3. MEKANISMER FÖR GROPFÄTNING

#### 3.1 Passiva filmer

Den passiva filmen på ett rostfritt stål består av ett inre lager av järnkrom-spinell följt av ett yttre lager av kromhydroxid. Eventuell molybden i metall tycks anrikas i metallfasen. På titan består den passiva filmen av rutil ( $\text{TiO}_2$ ). Möjligen är det yttersta lagret hydratiserat. Den passiva filmen på bly är starkt miljö känslig. Vid höga halter av kloridjon i den yttre lösningen torde den innehålla ett basiskt salt av typen  $\text{Pb}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ .

#### 3.2 Gropfrätningens förlopp

Gropfrätningen påbörjas av att den passiva filmen, på grund av ett i regel kemiskt angrepp, skadas på en mindre del av metallytan. Efter att den passiva filmen förstörts, löses den underliggande metallen raskt ut och man får ett korrosionsangrepp. Detta korrosionsangrepp kan ha mycket olika geometri. Mjuka metaller av typ koppar och bly tenderar att få utbredda angrepp, hårda och speciellt korngränshärdade metaller kan få mera nålformade angrepp.

#### 3.3 Faktorer som påverkar gropfrätning

Metallens renhet påverkar starkt benägenheten för gropfrätning. Detta gäller exempelvis sulfidineslutningar i järnlegeringar och korngränshärdade metaller. På mycket rena metaller förekommer likväl lokala angrepp, men groparna blir många och små. Skärningspunkten dislokation - yta har även beskrivits som en möjlig punkt för en frätgrop.

Av yttre faktorer, korrosionsmediet, tycks framför allt pH och klorid-, bromid- eller jodidjoner vara utslagsgivande. En viss kritisk redoxpotential måste över-skridas om gropfrätningen skall kunna initieras.

#### 3.4 Mekanismer för kemisk nedbrytning av passiva filmer

I dag existerar ingen teori som kan beskriva initialförloppet vid gropfrätning. Nedan kommer endast modeller att beskrivas, vilka förutsätter en korrekt uppbyggnad av den passiva filmen.

##### 3.4 a) Penetrationsmodeller

I dessa modeller förutsättes kloridjoner från lösningen ersätta hydroxidjoner i den passiva filmen och så skada den. Ehuru denna modell kan beskriva fenomen som induktionstid, kritisk potential m m kan den inte förklara varför klorid och högre halogener är så specifika. Det råder även oenighet om kloridjon överhuvudtaget finns i en film under depassivering.

##### 3.4 b) Mekanisk-kemiska modeller

Enligt dessa kan absorberade anjoner minska ytenergin mellan metallyta - passiv

film så att den passiva filmen kan gå i lösning, "peptiseras". Även denna modell kan beskriva åtskilliga experimentellt iakttagna fenomen. Det finns emellertid inga teoretiska beräkningar gjorda. Modellen förutsätter att den passiva filmen såväl kan brytas ner eller byggas upp. Modellen beskriver nödtorftigt kloridjonernas inverkan. De absorberas enbart på ytan och ger här via repulsion ett sådant tryck att filmen förstörs. En inkorporering i filmen som för fluoridjoner, skulle inte ge samma effekt. Kloridjonerna är allvarligare för metaller som bildar kloridkomplex, Fe, Cr, än för metaller som inte gör det, Ti. Denna modell är den sannolikaste för initiering av gropfrätning.

### 3.5 Tillväxt av frätgropar

Sedan väl en aktiv yta åstadkommit, löses metalljoner ut och attraherar anjoner. En eventuell sur hydrolysis ger ett lågt pH och hög ledningsförmåga. I ett extremfall regleras denna typ av korrosion enbart av tillförsel av oxidanter till övriga delar av metallen.

#### 3.5 a) Cylindrisk frätgrop

Om en cylindrisk frätgrop bildas, kan enbart botten på cylindern vara aktiv. En sådan geometri ger en lineär tillväxthastighet. Mantelytan måste vara täckt av en passiv film. Detta förutsätter högt pH och pE i de yttre delarna av cylindern vilket för metaller av typen Fe, Cu, Pb och Ti kommer att innebära att korrosionsprodukter fälls ut. Detta hindrar borttransport av metalljoner och intrasport av anjoner. Detta betyder att gropfrätningshastigheten minskar med tiden.

#### 3.5 b) Halvsfärisk frätgrop

Hela ytan i frätgropen är i ett sådant fall aktiv. Gropens tillväxthastighet avtar med tredje roten ur tiden. Då diffusionsvägarna är korta, uppstår ingen blockering av korrosionsprodukter.

### 3.6 Slutsats

Av det ovanstående framgår att ingen teoretisk modell kan konstrueras för material av typen Fe, Cu, Pb och Ti i vilken inte korrosionshastigheten avtar med tiden. Detta leder till genombrottstider för samtliga material som över-skrider 10000 år. Ett antagande om lineär frätgropstillväxt ger en grovt felaktig bild av nödvändig tjocklek för kapslingsmaterialen. Detta kan leda till onödiga kostnader och även till ett felaktigt val av kapselmateriäl.

## 4. LIVSLÄNGDSBERÄKNING VID GROPFÄTNING

Gropfrätning utgör ett lokalt angrepp på en metallyta där den övriga ytan är helt intakt. När en gropfrätning startat bildas i gropen en lösning vars sammansättning är skild från omgivningens. De joner som bildas vid utlösningen undergår hydrolysis och/eller komplexreaktioner med vattnet och andra i vattnet ingående jonslag. Lösningen i gropen blir sålunda att metallen kan förbli aktiv i detta område.

Det som driver reaktionen är tillgången på oxidanter som kan reduceras på omgivande metallyta. Det måste vara en balans mellan antalet elektroner som upptas vid reduktionen av t ex syre och antalet elektroner som frigörs vid metallutlösningen. Med andra ord metallutlösningen kan ej ske snabbare än vad tillförseln av oxidanter till den omgivande ytan medger.

Ser man på kopparalternativet och antar att reaktionshastigheten bestäms av tillförseln av oxidanter, är denna mängd begränsad med hänsyn till strömningshastighet och koncentration av oxidanter jämte oxidanter bildade vid radiolys. Bidraget från sulfat och svavelbakterier kan anses vara av underordnad betydelse på grund av den låga halten organiskt material. Denna möjlighet skall dock beaktas i en senare undersökning.

Totalt uppskattas den mängd koppar som på detta sätt kan gå i lösning från en kapsel till ca 12 mg per år, sålunda en försvinnande liten del av kopparmaterialets vikt på 10 ton.

Nu uppstår frågan hur denna mängd koppar skall fördelas. Om utlösningen antas ske på en enda punkt, kan man tänka sig angreppet utbreda sig på olika sätt.

Det mest logiska synes vara att anta att angreppet strax under metallytan utbreder sig i form av en halvsfär, i vilket fall penetreringsdjupet kommer att bestämmas av  $\sqrt[3]{t}$ , där  $t$  är exponeringstiden. De invändningar man kan ha mot detta är bl a att gropen när den nått tillräcklig storlek, sannolik kommer att utfyllas av kvarts-bentonit-blandningen och angreppet avstanna eller eventuellt uppstå på annat ställe.

En annan möjlighet är att angreppet fortskrider enligt en exponential funktion  $P=t^n$ , där  $n$  är ett tal mellan noll och ett.

Vid beräkningarna av penetreringsdjupen har Denison och Romanoffs data använts baserade på experiment utförda under en 10 - 15 års period i olika leror. De värden som därvidlag erhållits skiljer sig avsevärt från varandra och någon korrelation med de yttre omständigheterna kan svårigen erhållas. En beräkning av penetreringsdjupet efter en viss tid på basis av dessa data måste nödvändigtvis bli hypotetisk eftersom man här kan sägas extrapolera en 1 mm lång kurvgrän till en meter eller mer.

I brist på bättre data kan man beräkna livslängden hos en kopparkapsel utgående från det sämsta värdet på exponenten  $n$ . Härvidlag har då uteslutits data erhållna vid försök i tidvattenslam, torv och gödsel, som ansetts irrelevanta i sammanhanget. Beräknas livslängden enligt  $P=k t^n$ , där  $k = 0,089$  och  $n = 0,57$ , erhålles en livslängd på 700000 år.

Antar man att exponenten  $n = 1$  får man en linjär hastighet, som då blir starkt beroende av konstanten  $k$ 's storlek. Eftersom denna konstant visat sig variera med ca en tiopotens kommer en livslängd beräknad på basis av denna konstant att vara mycket osäker. Vidare kan exponenten  $n$  variera med tiden så att penetreringshastigheten avtar eller övergår till en låg linjär hastighet. Några experimentella data som bekräftar vilken penetreringsmodell som är gällande finns av naturliga skäl inte.

Som synes kan man få mycket stora variationer i livslängd genom att räkna på olika sätt. Det enda som med någorlunda säkerhet kan beräknas är den teoretiskt möjliga mängden metall som kan gå i lösning.

Det är dock högst osannolikt

- att starkt lokaliserade angrepp överhuvudtaget uppstår i den miljö det här är fråga om
- att endast ett angrepp uppstår

- att detta angrepp propagerar radiellt 200 mm utan att avstanna eller avvika
- att hela kapselytan fungerar som katod till ett enda angrepp.

## 5. ALUMINIUMOXID SOM KAPSLINGSMATERIAL

Man har ännu inte framställt kapslar av Al-oxid i fullstor skala, dvs 3 m långa och 0,5 m i diameter utan hittillsvarande tillverkade kapslar har varit upptill ca 1 m långa och ca 0,2 m i diameter. ASEA bygger f n ut sin anläggning i Robertsfors för att under våren 1978 producera kapslar i full storlek.

För spröda material gäller att den uppnådda hållfastheten alltid är volymberoende eftersom brottet initieras av spänningskoncentrationer vid defekter i materialet och sannolikheten att defekter av kritisk storlek finns närvarande ökar med produkternas volym. En viktig hållfasthetsparameter i detta sammanhang är den s k Weibullmodulen. Sannolikheten för brott i en produkt är

$$P = 1 - e^{-\int_V \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_o}\right)^m dV}$$

där  $\sigma$  = spänningen i elementet  $dV$

$\sigma_u$  = den spänning som ger sannolikheten 0 för brott; sätts vanligen = 0

$\sigma_o$  = karakteristisk draghållfasthet hos materialet

$m$  = Weibullmodulen; är ett mått på hållfasthetsfördelningen.

$\sigma_o$  och  $m$  bestäms ur ett stort antal böjprov. Som  $\sigma$  används maximala dragspänningen i varje volymdel och ekvationen integreras över hela volymen  $V$ .

Medelbrottspänningen för en produkt med stor volym kommer att vara lägre än för en mindre volym enligt

$$\sigma_1 / \sigma_2 = (V_2 / V_1)^{1/m}$$

Det aktuella varmisostatiskt pressade Al-oxidmaterialet uppvisar en mycket hög Weibullmodul, drygt 20, jämfört med vanliga keramer. Detta betyder att om medelbrottspänningen för en kapsel 1 m x 0,2 m är 500 MPa kommer medelbrottspänningen för en fullstor kapsel att ligga på 430 MPa jämfört med endast ca 200 MPa om Weibullmodulen vore 3 - 4. En förändring från nuvarande skala till full storlek innebär alltså mycket mindre problem för varmisostatiskt pressad Al-oxid än för konventionella keramer och torde vara fullt möjlig.

Påpekas bör också den möjlighet till "proof-testing" som har utnyttjats för t ex stora elektriska isolatorer. Om produkten håller för en viss provbelastning kan man vara säker på att sprickdimensionerna ligger under vissa värden och en minsta livslängd för produkten kan därvid beräknas.

Beträffande frågan om tillräckligt låga egenspanningar hos kapseln efter tillverkningen är det troligt att man med den skisserade framställningstekniken kan åstadkomma detta. Huruvida denna bedömning är riktig och även beträffande övriga osäkerheter kommer efterhand att visa sig vid fullskaleförsöken i Robertsfors. I dag synes det fullt möjligt att ta fram en kapsel i Al-oxid med erforderliga

materialegenskaper. Referensgruppens utlåtande gäller ju för övrigt "under förutsättning att man kan tillverka en kapsel i detta material med tillfredsställande renhet och kvalitet - med hänsyn till bl a sprickor och egenspanningar -".

Långtidseffekter i form av radiolys av det vatten som omger kapseln kan inte vara av betydelse för Al-oxidmaterialiet. Vare sig  $O_2$ ,  $H_2O_2$  eller oxiderande metalljoner kommer att påverka Al-oxiden eftersom denna redan befinner sig i sitt högsta oxidationstillstånd.

KOMPLETTERANDE YTTRANDE RÖRANDE TITANS KORROSIONSHÄRDIGHET  
UNDER DE MILJÖBETINGELSER SOM KAN TÄNKAS RÅDA VID SLUTLIG  
DEPONERING AV KÄRNKRAFTSAVFALL

Sture Henrikson, AB Atomenergi, Studsvik

Undertecknad har ingående behandlat olegerat titans korrosionshårdighet i en deponeringsmiljö bestående av östersjövattnen vid pH 4 - 10 och max 100°C, motsvarande det ur korrosionssynpunkt sämsta tänkbara fallet vid tidpunkten för utredningen (1).

Av denna utredning, som inte enbart baserats på litteraturdata utan även på personliga kontakter med framstående titanspecialister i England, Japan, Tyskland och USA, framgår att referensgruppens för korrosion uppskattning av en livslängd på minst 1000 år för en 6 mm tjock titankapsling är mycket konservativ.

Vid referensgruppens två senaste sammanträden diskuterades huruvida vatten med högre kloridhalt än Östersjöns kan komma att beröra kapslingen. Dels berördes frågan om inläckage av fossilt havsvatten med en NaCl-koncentration av max 3,5 %, dels framfördes vissa teorier om indunstning av naturligt grundvatten i kontakt med den varma kapslingen vid atmosfärstryck. Även om den förstnämnda miljön borde kunna undvikas genom val av lämplig deponeringsort, och riktigheten av indunstningsteorin kan ifrågasättas med stöd av senaste experimentella rön (2), vill jag kortfattat beröra vilka konsekvenser det skulle få om dessa betingelser verkligen visade sig råda:

- 1 Inläckage av fossilt havsvatten kan inte helt uteslutas
- 

Under ifrågavarande betingelser uppges i titanutredningen olegerat titan vara helt beständigt mot spaltkorrosion upp till 120°C (1). En senare uppgift om spaltkorrosion under en asbestpackning efter tre månaders drift vid 93 - 149°C, varav mesta tiden vid 121°C och 40 timmar vid



149°C, motsäger inte detta (3). Den maximala temperaturen på titanytan avtar med stigande fukthalt i buffertmassan (4) och är redan vid fukthalten 7,81 % vid titanytan, motsvarande 12,19 % vid bergytan, nere i maximalt 72°C (5). Detta innebär enligt tillgängliga data en säkerhetsmarginal mot spaltkorrosion av 48°C för olegerat titan och 93°C för palladiumlegerat titan (1).

## 2 Grundvattnet indunstas till högre halt av NaCl än 10 %

---

Titanutredningen visar att olegerat titans hårdighet mot spaltkorrosion i detta fall tangeras vid ca 80°C, motsvarande en säkerhetsmarginal mot spaltkorrosion av knappa 10°C, under det att användning av palladiumlegerat titan ger en säkerhetsmarginal på minst 50°C (1).

Om det på basis av det pågående utredningsarbetet rörande indunstningseffekterna visar sig nödvändigt att övergå till sistnämnda material bör frågan om dettas större känslighet för väteupptagning utredas (1). Sannolikt har den sänkning av väteöverspänningen som en utfällning av palladium innebär endast en mycket marginell effekt, eftersom denna utfällning begränsas till eventuella aktiva spaltytor innan dessa repassiveras som en följd av nämnda palladiumutfällning.

Initieringen av spaltkorrosion i titan anses i huvudsak ske på liknande sätt som i andra material, vilkas korrosionshårdighet bygger på passivitet, nämligen till följd av syreutarmning i spalten (6, 7). Denna syreutarmning beror på att den för upprätthållande av passivitet i spalten erforderliga syreförbrukningen är snabbare än indiffusionen av syre. På omgivande fria ytor finns däremot tillräckligt med syre för att upprätthålla passivitet. På detta sätt bildas i initieringsskedet en syrekonzentrationscell med spalten som anod och omgivande ytor som katod.

Orsaken till att initiering sker snabbare vid högre temperatur torde vara att oxidationshastigheten tilltar och därmed också

syreförbrukningen. De kritiska temperaturerna för spaltkorrosion är visserligen i allmänhet baserade på relativt kortvariga laboratorieförsök av storleksordningen några veckor, men praktiska erfarenheter från över 20 års havsvattendrift med titankomponenter visar dock att dessa gränsvärden är tilltagna med tillräckligt stor säkerhetsmarginal för att kunna användas för val av rätt titankvalitet. Laboratorieförsök har även visat att om inte spaltkorrosion initieras i en viss kloridmiljö inom 240 - 500 timmar uppstår den inte heller senare (8, 9). Troligtvis beror detta på att om inte spaltkorrosionen initierats inom en viss kritisk tid, som givetvis varierar med kloridlösningens sammansättning och temperatur, utjämnas syregradienten mellan fri yta och spalt med repassivering som följd. Det är därför osannolikt att initiering skulle kunna ske lättare efter de mycket långa tider som gäller vid avfallsdeponeringen med mindre än att korrosionsmiljön radikalt förändras.

Värt att notera är att initiering av lokal korrosion i titan rapporterats i lösningar av klorider, bromider och jodider men inte fluorider (6). Inte ens vid skrubbing av titanytan med NaF-kristaller erhöles någon punktfrätning (10). Däremot är det känt att fluoridjonen i höga halter stimulerar aktiv upplösning av titan i syror (11), varför en liknande effekt inte är utesluten i spaltkorrosionens propageringsskede efter att anodlösningens pH sjunkit till följd av hydrolys.

Det kan slutligen ifrågasättas om den lerbädd av buffertmassa som omger titankapslingen i deponeringsfallet verkligen skapar sådana spalter som uppfyller kriteriet "very restricted" (6) eller "very sharp" (7) samtidigt med en tillräckligt stor omgivande katodarea för initiering enligt den tidigare beskrivna syregradientsmekanismen. Det förefaller mera troligt att den fuktiga buffertmassan bildar en enda sammanhängande beläggning utan större koncentrationsgradienter. Ett stöd för denna teori är den totala avsaknaden av korrosion efter

åtta års exponering av titan i amerikanska lerjordar med hög kloridhalt, lågt pH och måttlig syrehalt, även om temperaturen i detta fall varit lägre (12). Bentonitens höga pH-värde minskar också risken för spaltkorrosion (1).

Med dessa kompletterande synpunkter hoppas jag att bilden av titans korrosion klarnat på de punkter där en viss osäkerhet hittills rått.

Studsvik den 5 oktober 1977



Sture Henrikson

Referenser

- 1 HENRIKSON S, PETERSSON K  
Utredning rörande titans lämplighet som korrosions-  
härdig kapsling för kärnbränsleavfall.  
KBS Teknisk rapport nr 11, AB Atomenergi,  
1977-08-24, pp 1 - 35.
- 2 PUSCH R  
Water uptake in a bentonite buffer mass. A model  
study.  
KBS Teknisk rapport nr 23, Högskolan i Luleå,  
1977-08-22, pp 1 - 18.
- 3 FINK F W, WHITE E L, BOYD W K  
Investigation of corrosion in hot sea water in  
an experimental loop apparatus.  
United States Department of the Interior R&D  
Progress Report No 225, December 1966, pp 1 - 53.
- 4 BLOMQUIST R  
Beräkning av temperaturen i ett envånings slut-  
förvar i berg för förglasat radioaktivt avfall.  
AB Atomenergi, TPM-RV-473, 1977-09-09, pp 1 - 3.
- 5 BLOMQUIST R  
Uppskattning av max titantemperaturer (glas-  
alternativet).  
AB Atomenergi, Meddelande 1977-09-02, p 1.
- 6 GRIESS J C  
Crevice corrosion of titanium in aqueous salt  
solutions.  
Corrosion-NACE 24 (1968) 4, pp 96 - 109.
- 7 BOYD W K, FINK F W  
Corrosion of metals in marine environments.  
M CIC-75-245 R, Metals and Ceramics Information  
Center, Battelle Columbus Laboratories, May 1975,  
pp 53 - 56.
- 8 MULTER I  
Diskussioner med L C Covington hos Timet, Statens  
Vattenfallsverk, 1977-06-20.
- 9 SCHEF G  
Långtidsförsök med ATi-24 i 25% NaCl vid 130°C.  
Risk för punktfrätning och spaltkorrosion.  
Avesta Jernverks AB, LAK 91/68, 1968-11-04, pp 1 - 2.
- 10 FISCHER W R  
Zur Lockfrasskorrosion.  
Diss. Technische Hochschule, Braunschweig, 1964.

- 11 SERAPHIN M L  
Caractères principaux de la résistance à la  
corrosion du titane et de ses alliages.  
Corrosion-Treatments-Protection-Finition  
18 (1970) 4, pp 237 - 247.
- 12 SANDERSON B T, ROMANOFF M  
The performance of commercial pure titanium in  
soils.  
Proc 25:th NACE Conf., Houston, Texas, 1969,  
pp 2 - 5.

## Kompletterande yttrande

av

Professor Gösta Wranglén, KTH

till

### Lägesrapport från Korrosionsinstitutets referensgrupp för kapslingsmaterial för kärnkraftsavfall.

Referensgruppen har en mycket grannliga uppgift, eftersom det gäller att göra uttalanden som kan betraktas som "helt säkra" i villkorlagens mening. Detta manar till stor försiktighet med de förutsägelser och utfästelser som görs. Ehuru jag ansett mig kunna instämma i de slutsatser, som nåtts i referensgruppens lägesrapport, finner jag det angeläget att utförligare redovisa de argument, som ligger bakom slutsatserna, i varje fall i vad avser mina egna ställningstaganden. Slutligen uttalar jag vissa rekommendationer beträffande en ur korrosionssynpunkt lämplig avfallshantering. Enbart det förhållandet att referensgruppen angett en trolig och f.ö. tämligen blygsam livslängd för några kapslingsmaterial, får nämligen inte leda till uppfattningen, att avfallsfrågorna skulle vara lösta och att den s.k. villkorlagen skulle vara möjlig att uppfylla. Såsom i det följande visas, är detta på intet sätt fallet.

#### 1. Bedömda alternativ

Referensgruppen har haft att bedöma följande alternativa kapslingssystem:

1. 100 mm bly + 6 mm titan, avsett för upparbetat avfall (s.k. högaktivt avfall i förglasad form). Kapslarna placeras i vertikala borrhål i tunnlår i berget.
2. 200 mm koppar, i första hand avsett för ej upparbetat avfall (använt bränsle). Kapslarna placeras i horisontella tunnlår i berget.
3. 100 mm aluminiumoxid, likaledes i första hand avsett för ej upparbetat avfall och med kapslar i horisontella tunnlår.

Ett ursprungligen föreslaget s.k. glaskeramiskt material har under bedömningens gång bortfallit. För samfliga alternativ förutses, att kapslarna omges med en s.k. buffert, bestående av en blandning av en speciallera (bentonit) + kvartspulver.

Att metalliska kapslingsmaterial över huvud taget kunnat föreslås, beror på de stora vägg tjocklekar som nu förutses för de cylindriska avfallskapslarna. Den s.k. Aka-utredningen (ref. 1,2) föreslog på sin tid för glasat avfall stål cylindrar, skyddade av en relativt tunn kopparmantel. Såsom visades under remissbehandlingen av Aka-utredningen (ref. 3), skulle en sådan kapsel snabbt förstöras på grund av den s.k. radiolyseffekten, som helt hade förbisetts av Aka-utredningen<sup>1</sup>. Förutom att mycket tjockväggiga kapslar i och för sig kräver längre tid för genomfrätning, kommer radiolyseffekten att starkt nedsättas på grund av strålskyddsverkan från tjocka metallväggar. På ytan av de tjockväggiga kapslarna torde radiolyseffekten vara mindre än en tusendel av den som skulle erhållas på en kapsel, vars vägg tjocklek bestämdes av den mekaniska hållbarheten. Såsom av det följande framgår är emellertid även denna starkt nedsatta radiolyseffekt fullt tillräcklig för att underhålla lokala korrosionsangrepp, bl.a. med hänsyn till kapslarnas stora yta. Radiolyseffekten torde vidare utesluta grafit (föreslaget vid Studsvik) som kapslingsmaterial. Grafiten har liten strålskyddsverkan och är vidare känslig för oxidation, även i vattenlösningar.

## 2. Livslängdskrav på kapslingen

Inga preciserade krav på viss livslängd för kapslingsmaterial för de två alternativen använt bränsle resp. glasat avfall har angivits som ledning för referensgruppens bedömning. Emellertid kan sådana livslängdskrav härledas ur en princip, som sedan länge varit vägledande i den internationella debatten om kärnavfallet, nämligen att avfallet, efter avklingning av klyvningsprodukterna, inte bör medföra någon ökning av den långsiktiga radioaktiva giftmängden i naturen. Det är härvid fråga om glasat avfall med låg transuranhalt. Såsom framgår av min utredning "Lagring av kärnkraftsavfall", korrigerad upplaga av den 26.7.1977 (ref. 4) har även svenska kärnkraftstekniker (ref. 5 och 6), bland dem ledaren för kapslingsgruppen inom KBS-projektet, anslutit sig till denna princip. Det skall redan här nämnas att ännu strängare krav

<sup>1</sup> Så sent som i mars i år har radiolyseffekten förbisetts av W.H. Smyrl et al (Corrosion 77, NACE-Conference, San Fransisco, March 1977, paper 85).

uppställt i Frankrike (ref. 7).

Om man nu i stället väljer att direktdeponera använt kärnbränsle eller att slutlagra högaktivt avfall utan avskiljning av transuraner, så måste man tydligen, med bibehållande av kravet att den långsiktiga giftmängden i naturen inte får öka, tillse att det använda bränslet resp. det högaktiva avfallet hålles effektivt inkapslat tills dess giftighet nedgått till det ursprungligen använda uranets. Underlag för en bedömning av den härför erforderliga tiden för olika lagringsalternativ framgår av tabell 1.

Tabell 1. Giftighet för använt kärnbränsle (A), högaktivt avfall (B), separerat avfall (C) samt transuranavfall (D) efter olika tider från och med 1000 år. Giftigheten uttryckes som  $\alpha$ -aktivitet,  $Ci(\alpha)$ , per ton ingående uran och jämföres med  $\alpha$ -aktiviteten för 1 ton uran i malm, som är 2.77  $Ci(\alpha)$ . Data enligt ref. 4 och 8.

År	A Använt kärnbränsle (1135 kg)	B Högaktivt avfall (36 kg)	C Separerat avfall (35 kg)	D Transuran- avfall (1 kg)
1 000	1581	86	8	78
3 000	719	30	3.6	26
10 000	441	17.6	2.2	15.4
30 000	174	6.7	0.9	5.8
100 000	31	1.7	0.2	1.5
300 000	14			
1 000 000	10			
3 000 000	5.6			
10 000 000	3.0			

Horisontella streck i tabellen markerar erforderlig lagringstid för att giftigheten skall sjunka till utgångsmaterialets (uran i malm).

Som ett mått på giftigheten (toxiciteten) har här tagits  $\alpha$ -aktiviteten, som är en fysikaliskt väldefinierad storhet i motsats till de ofta använda toxicitetsmått m<sup>3</sup> vatten för att nå maximalt tillåtlig koncentration (MPC) eller antalet möjliga cancerdoser per år. Båda dessa mått på toxiciteten grundar sig på MPC-värden, som emellertid är mycket ungefärligt angivna och som vidare undergår ständiga revisioner.



Som ett utgångsvärde för giftigheten användes  $\alpha$ -aktiviteten för 1 ton uran + döttrar i malm, som beräknas till 2.77 Ci ( $\alpha$ ) (ref. 4, appendix 2). Skäl kan anföras (ref. 4, sid. 4) för att som utgångsvärde i stället använda  $\alpha$ -aktiviteten för det i reaktorn verkligen förbrukade uranet, som beräknas till 0.93 Ci ( $\alpha$ ) per ton ingående uran (ref. 4, appendix 4). Enligt den gjorda förutsättningen bör de enligt tabell 1 uppskattade erforderliga livslängderna på kapslingen därför betraktas som minimivärden. Detta gäller i all synnerhet som hänsyn därvid har tagits endast till kärnenergi-verksamhetens koncentrering av radioaktivitet i tiden. Emellertid sker ju även en koncentrering av radioaktivitet i rummet vid framställning av uran ur malm (ca 1000 ggr vid framställning av uran ur den 0.03 %-iga Ranstadmalmen). Av betydelse i detta sammanhang är vidare, att det framställda natururanet innehåller endast 25 % av malmens  $\alpha$ -aktivitet, medan återstoden återfinnes, i starkt koncentrerad form, i avfallet från uranverken, de s.k. tailings, som utgör ett annat av kärnkraftens avfallsproblem. För framställning av 1 ton reaktoruran, som enligt ref. 4, appendix 3 har  $\alpha$ -aktiviteten 1.90 Ci( $\alpha$ ) (varav sålunda endast 0.93 Ci( $\alpha$ )) förbrukas i reaktorn, fordras vidare framställning av ca 10 ton natururan, motsvarande en anrikning av ca 27 Ci( $\alpha$ ). Koncentreringen i rummet kvarstår ju i avfallet och yttrar sig bl.a. i koncentrerad värmeutveckling och radiolys, risk för kriticitet genom plutoniumanrikning etc.

## 2 a) Använt kärnbränsle

Av tabell 1 framgår att man för använt kärnbränsle enligt den gjorda förutsättningen måste uppställa krav på en livslängd av ca 10 miljoner år på kapslingen. Redan detta visar att alternativet direktdeponering av använt bränsle inte kan komma ifråga. Härtill kommer ett annat, hittills föga beaktat förhållande, nämligen att man när det gäller direktdeponerat använt bränsle icke har den extra säkerhetsbarriär i form av svårlöslighet, som kan erhållas med förglasat avfall. Följande citat ur Aka-utredningens betänkande, del II (ref. 2, sid. 115-116) belyser detta:

"Vid oxidation upplöses uranet i naturen effektivt av karbonathaltigt grundvatten, under bildandet av uranyl-karbonat-komplex. - Man har uppmätt uranhalter upp till 1800 mg per ton i grundvatten i rikligt vattenförande berggrund från trakten av Masugnsbyn i Norrbotten, där en enda källa (7.2 m<sup>3</sup> vatten per timme) beräknas fälla ut över 6 kg uran per år."

Starkt oxiderande betingelser till följd av radiolys erhålles automatiskt vid ett brott på kapslingen, som antas bestå av koppar eller keramiskt material. Grundvatten innehåller normalt höga karbonathalter. Härtill kommer, att den alkaliskt reagerande lera (bentonit), som förutsättes omge kapseln, innehåller 2 % organisk substans, som radiolytiskt kommer att oxideras till karbonat. Karbonatlösningar användes f.ö. för att laka ur uran ur uranmalmer. Vid en utlösning av uranet, som utgör huvudmassan (95 %) av det utbrända bränslet, kommer även plutonium och övriga transuraner (sammanlagt ca 1 %) att frigöras och spridas, om i lösning eller som ett fint slam må lämnas därhän. Under sådana omständigheter torde en selektiv utfällning av plutonium i tillräcklig mängd för att framkalla en kärnreaktion icke kunna uteslutas. Redan ca 1 kilogram plutonium är tillräckligt härför (ref. 9). En lämplig moderator, vatten, finns ju alltid till hands. Risken för sådana kriticitetsolyckor vid direktdeponering av använt kärnbränsle påpekades av Aka-utredningen (ref. 1, sid. 35): "Slutförvaring av använt bränsle ställer dock större krav **bland** annat genom risken för kriticitet med klyvbart plutonium närvarande." Även vid upparbetningsalternativet påpekade Aka-utredningen risken för kriticitetsolyckor under lagringen: "Det skulle medföra särskilda problem om man i något läge skulle tvingas föra större mängder plutonium till avfallet. I så fall måste riskerna för kriticitet vid lagring under mycket långa tider utredas noga" (ref. 2, sid. 99). Direktdeponering av använt bränsle innebär ju att allt plutonium föres till avfallet. Emellertid skulle en kärnreaktion mitt i ett avfallslager innebära en katastrof med oöverskådliga konsekvenser. Man får då räkna med nya kapselbrott i snabb följd och risk för spridning av stora mängder radioaktivt material.

Med hänsyn till vad ovan anförts, hävdas:

1) att direktdeponering av använt kärnbränsle icke är en säker metod att lagra kärnkraftsavfall

a) att direktdeponering av använt kärnbränsle därför måste betraktas som en moraliskt oansvarig åtgärd gentemot kommande generationer.

## 2 b) Högaktivt avfall

Enligt tabell 1 blir livslängdskravet på kapslingen i detta fall ca 50.000 år. Även detta är en för lång tid för att en kapsling skall kunna betraktas som "helt säker". För glasat avfall hävdas ofta att glaset har så låg löslighet, att ett brott på kapslingen blir betydelselöst, förutsatt att klyvningsprodukterna hunnit avklinga. Emellertid visar franska försök, att utlösningen av plutonium och andra transuraner blir så hög att maximalt tillåtlig koncentration (MPC) snabbt uppnås. Enligt officiell fransk uppfattning, redovisad av Guillaume (ref. 7), betraktas separation av transuraner ur det högaktiva avfallet som "oundgängligen nödvändig" (i n d i s p e n s a b l e). Kravet på avskiljning ligger i de flesta fall högre än som motsvarar separerat avfall C (med 99.5 % avskiljning av samtliga transuraner). Sålunda förutsättes för plutonium en så hög avskiljningsgrad som 99.99 %.

Denna franska inställning är av särskilt intresse med hänsyn till föreliggande upparbetningsavtal, som innebär att det är franskt avfallsglas, som kommer att slutlagras i Sverige. Att man i ett så kärnkraftsvänligt land som Frankrike har en så sträng inställning i avfallsfrågorna, att man ur avfallet vill avlägsna 99.99 % av plutoniet, får de svenska planerna på att låta allt plutonium gå i avfallet att verka särskilt heroiska.

## 2c) Separerat avfall

För separerat avfall, varur 99.5 % av plutonium och övriga transuraner avlägsnats, blir kravet på kapselns livslängd enligt det använda kriteriet ca 5000 år. Härvid torde koppar vara tillfyllest. Helst bör avfallet först lagras torrt, tills klyvningsprodukterna avklingat.

Om separeringen av transuraner drivs så långt som enligt det franska förslaget (ref. 7) torde inkapsling i koppar kunna utelämnas och stålbehållarna slutdeponeras efter 500 års övervakad torr lagring. Detta är just den metod som i Frankrike avses för glasat avfall.

#### 2 d) Transuranavfall

Transuranavfallet uppgår till små kvantiteter, ca 1 kg eller 1 dl per ton uran. Om det icke kan destrueras i exempelvis bridreaktorer föreslås en inkapsling i guldbelagda stålbehållare med inre strålskydd av kadmium och bly så att genomträngande strålning och radiolys blir försumbara. Förfarandet beskrivs närmare i referens 4.

### 3. Buffertsubstansens anbringande

När det gäller anbringande av buffertsubstansen i vertikala borrhål, finns en detaljerad och trovärdig beskrivning utarbetad (ref.11). Detsamma gäller inte applicering av buffertsubstansen i tunnlar. I de geotekniska experternas beskrivning (ref.12, sid. 2-3) av detta alternativ sägs följande (alla understrykningar gjorda här): " Vid direktdeponering av kapslar i tunnlar med buffertmassa accentueras alla de svårigheter som uppkommer vid deponering av kapslarna i icke plomberade borrhål:

Buffertmassan måste vara homogen. Ju större volym som skall anbringas desto svårare är det att uppfylla detta villkor.

För att få en homogen buffertmassa med tillräcklig bärlighet bör den anbringas i torrt tillstånd. Packningen kan emellertid inte ske effektivt nära tunneltaket. Till skillnad från borrhålsalternativet, där buffertmassans anbringande kan ske så snabbt, att eventuellt inträngande vatten från borrhållsväggarna inte ger problem, när det gäller att få den torra massan homogen, kommer inläckningen av vatten från tunnelns tak, väggar och golv troligen att hinna bli så betydande, att buffertmassan

bitvis blir halvflytande, bitvis klumpartad och bitvis torr. Det är möjligt att sådana inhomogeniteter försvinner med tiden då vattenupptagningen fortskrider men risker för att permanenta håligheter skall uppstå kvarstår. Anbringandet kan säkerligen komma att ge praktiska svårigheter. Under alla förhållanden krävs utförande av täta "betongskott" för att man skall kunna få massan på plats under någorlunda kontrollerade förhållanden och för att hela massan inte skall komma i flyttillstånd vid obegränsade möjligheter att ta upp vatten."

På grund av dessa svårigheter föreslår författarna, att avfallskapslarna (av koppar eller keramiskt material) först läggs in i betongbehållare med buffertmassa, varefter dessa behållare i sin tur läggs in i tunnarna och omges med buffertmassa. Även denna metod anses vara besvärlig i jämförelse med borrhålsalternativet: "Tekniken med anbringande av buffertmassa i tunnlar med behållare måste analyseras i detalj" (ref.12, sid. 8).

Emellertid har man sedermera inom KBS-projektet förkastat användningen av betong för såväl behållare som s.k. betongskott på grund av betongens ogynnsamma effekt på buffertmassan. Därvid ges ingen alternativ beskrivning av hur anbringandet av buffertmassan i tunnlar skall kunna ske (ref. 13). Enligt uppgift har Vattenbyggnadsbyrån utarbetat ett förslag härtill men någon rapport häröver har icke förelagts referensgruppen. Detta innebär dels att beskrivningen av korrosionsmiljön i tunnelfallet är oklar och att denna miljö förefaller kunna bli mera ogynnsam (inhomogen, med spalter, sprickor och kanaler) än i borrhålsalternativet dels att villkorlagens krav på hur inte kan anses uppfyllt.

#### 4. Vattenavdunstning och saltavskiljning på kapselytan och i buffertmaterialet

En principiell svårighet, som synes drabba all underjorddeponering av kapslar med kärnavfall är avdunstning av vatten från den heta kapselytan med åtföljande anrikning av salter. För blytitankapslarna förutses exempelvis, att dessa nedsättes i vertikala borrhål i berget på en bädd bestående av en luft-torr blandning av 90 % sand och 10 % bentonit, varefter borrhålet fylls efter med en blandning av 85 % sand och 15 % bentonit. Slutligen förseglas hålet med ett granitlock och fogen mot

berget tätas med bitumen. På grund av dålig kylning från den torra buffertmassan är kapselns yttemperatur till en början hög, betydligt högre än  $100^{\circ}\text{C}$ . Då grundvatten efter hand sugts upp i sandbädden och når den heta kapseln, kommer det att snabbt avdunsta och lämna fast salt på ytan. Vattenången kondenseras på den kalla bergväggen. Denna process fortsätter även sedan kapselytans temperatur sjunkit under vattnets kokpunkt. Efter hand som vatten upptages i bufferten sväller denna och volymen ökas med ca 50 %. Härigenom trycks bufferten upp ur borrhålet och tätningen mot borrhålsväggen får förlorad. Genom att den övre delen av bufferten kommer att stå i kontakt med luften i tunneln, kan vatten avdunsta även från buffertmaterialet. Detta betyder att salt anrikas inte bara invid kapselväggen utan i hela buffertmassan. Tunneln antages vara ventilerad och alltså stå under atmosfärstryck under ca 30 år. I värsta fall kommer hela vatteninnehållet i buffertmaterialet att övergå i en mättad saltlösning. Sedan även tunneln fyllts igen med buffertmaterial och hela anläggningen ställts under hydrostatiskt tryck, sker ingen nettoavdunstning från borrhålet. Alltefter strömningsförhållandena kommer saltet att förr eller senare lakas ut av nytt grundvatten. Men även i ett fortvarighetstillstånd torde det varma vattnet invid kapselytan ha en högre salthalt än det kalla vattnet vid borrhålsväggen. Rent vatten i ångform kommer nämligen att av ångtrycksskillnaden transporteras utåt via luftfyllda porer samtidigt som nytt salthaltigt grundvatten genom kapillärverkan tillföres kapselytan. Vid tunneldeponering kommer en liknande saltanrikning att ske såväl på kapselytan som i buffertmaterialet, särskilt där detta under längre tid lämnas med fri yta i kontakt med luft.

Enligt vad ovan anförts bör korrosionsmiljön under deponeringsskedet (1-30 år) betraktas som en mättad saltlösning med 24 % NaCl snarare än ett grundvatten med 0.06 % NaCl. Motsvarande anrikning bör antagas för övriga komponenter, t.ex. för järn 1.6 g/l i stället för 4 mg/l. Vidare bör hänsyn härtill tagas i jämvikts- och radiolysberäkningar.

### 5. Korrosionens beroende av tiden

När det gäller allmän korrosion, kan livslängden på ett metalliskt kapslingsmaterial förutsägas med vissa krav på vederhäftighet under antagande av att medelavfrätningen varierar linjärt med tiden, som vid avsprickande oxidskikt, eller paraboliskt, som vid kvarsittande skikt av korrosionsprodukter. Emellertid visar det sig, att allmänkorrosionen på de föreslagna kapslingsmaterialen kan försummas. Såsom nästan alltid är fallet begränsas livslängden av lokala korrosionsangrepp såsom spänningskorrosion, väteförsprödning, spaltkorrosion och gropfrätning. Beträffande de metalliska materialen står spaltkorrosion och därav framkallad väteförsprödning i förgrunden i fallet titan, medan bilden för bly och koppar domineras av gropfrätning, som i fallet bly förstärks av galvanisk korrosion. Att förutsäga hastigheten för olika slag av lokal korrosion på metaller under långa tider är utomordenligt vanskligt och strängt taget omöjligt. Dels uppträder ofta långa inkubationstider, innan ett angrepp uppträder, dels kan angreppshastigheten variera med tiden inom vida gränser. När det gäller korrosion i jord understrykes denna svårighet upprepade gånger av Romanoff i hans standardverk på området (ref. 14, p. 9, 15, 73).

Beträffande speciellt gropfrätning anger Romanoff (ref. 14, p. 38), att denna vid korrosion i jord kan variera med tiden enligt

$$P = k \cdot t^n$$

där P = djupet i den djupaste frätgropen

t = tiden i år

och k och n är konstanter, varvid för stål gäller

n  $\approx$  0.1 i väl genomluftade jordar

n  $\approx$  0.9 i obetydligt luftade jordar.

Obetydligt luftade jordar är i första hand täta leror. Dessa kännetecknas av så låg syrehalt att förekommande järn föreligger huvudsakligen i tvåvärd form. Sådana jordar betecknas ofta som reducerande. Det högsta värdet på n, 0.92 (f.ö. för lågt p.g.a. genomfrätning av det sista provet) erhöll Romanoff (ref. 14, p. 39) i en soltorkad lera (clay adobe), som betecknas som "ytterst ogenomtränglig". I överensstämmelse med det sagda står, att gropfrätningshastigheten i regel ökar med djupet under jordytan (ref. 14, s. 70).

För koppar erhöill Denison & Romanoff (ref. 10) n-värden, som varierade mellan 0.16 och 1.02. Härvid var korrelationen med luftningsgraden mindre påtaglig. De högsta n-värdena erhöills i torv ( $n = 0.89$ ) och gödsel ( $n = 1.02$ ). Detta torde sammanhånga med bildning av lösliga kopparföreningar, varigenom igensättning av frätgropar motverkas. På kopparkapseln kan hög temperatur och höga kloridhalter (på grund av saltanrikning) förväntas ge en liknande effekt.

De experimentella värden, man har att utgå ifrån, gäller exponering i olika ytjordar på någon meters djup under ca 10 års tid. Det kan anföras skäl för att gropfrätningshastigheten i och för sig bör vara lägre samt avta snabbare på kapslarna i en deponeringsanläggning än vid försöken i ytjordar på grund av mycket långsam syretillförsel. Emellertid torde dessa effekter kompenseras av den avsevärt högre temperaturen samt av det stora katod/änod-förhållandet för kapseln.

I den mån gropfrätningshastigheten avtar med tiden, torde detta bero på igensättning av frätgropen med svårlösliga korrosionsprodukter, innan dessa hinner diffundera ut i omgivningen. Då såväl löslighet som diffusionshastighet ökar med temperaturen är möjligheterna för igensättning vida mindre vid hög temperatur. Gilbert (ref. 15) räknar med så mycket som en faktor 100 vid extrapolering av gropfrätningshastigheten från normal jordtemperatur till kapselytans temperatur. Härtill kommer så den höga kloridhalten på kapselytan till följd av saltanrikning.

På grund av kapslarnas stora yta torde vidare även små halter syre eller andra oxidanter vara av betydelse för lokal korrosion på metalliska kapslingsmaterial under antagande att korrosionen är katodiskt styrd, d.v.s. begränsad av den mängd syre etc. som per tidsenhet diffunderar fram till katodytan  $\approx$  kapselytan. För galvanisk korrosion på en oädlare metall X i kontakt med en ädlare Y gäller t.ex., att angreppet är proportionellt mot summaytan ( $A_X + A_Y$ ). Detta fall är direkt tillämpligt på blykapseln efter genombrott av titanmanteln. Men även på en starkt lokaliserad korrosion på en i övrigt passiverad kopparyta torde liknande förhållanden råda. Tabell 2 belyser hur en låg syrehalt kan kompenseras av en stor yta.



Tabell 2. Kompenserande ytförstoring vid små syrehalter.

Syrekonzentration			Kompenserande ytförstoring
M	mekv/l	ppm	
$2.5 \cdot 10^{-4}$	1	$10^X$	-
$10^{-5}$	0.04	0.4	25
$10^{-6}$	0.004	0.04	250

<sup>X</sup> motsvarande ytvatten

Bly-titankapseln har en yta av ca  $300 \text{ dm}^2$  medan experimentella värden för gropfrätning på bly i lera enligt ref. 14 gäller prover med ytan  $3 \text{ dm}^2$ . Ytförstoringen för Pb-Ti-kapseln är därför  $\frac{300}{3} = 100$ . Kopparkapseln har en yta på ca  $1200 \text{ dm}^2$  medan motsvarande experimentella värden gäller kopparplåtar med en yta på ca  $10 \text{ dm}^2$ , varför ytförhållandet blir  $\frac{1200}{10} = 120$ .

För kapslarna i en deponeringsanläggning torde man därför som en första approximation kunna räkna med att frätgropsdjupet ökar linjärt med tiden. För en linjär tillväxtlag för frätgropar och därmed en försiktig uppskattning av kapselns livslängd talar även följande:

1. Kapselns stora yta (för titan-bly-kapseln ca  $3 \text{ m}^2$ , för kopparkapseln ca  $12 \text{ m}^2$ ) innebär, att sannolikheten för korrosionsframkallande föroreningar eller defekter (gjutfel, svetsfel) är stor.
2. I slutstadiet kan alla frätgropar beräknas få en accelererad tillväxt på grund av radiolys i frätgropsbotten.
3. I tunnelfallet torde brott på en kapsel innebära, att radiolysprodukter kommer att spridas i hela tunneln och snabbt leda till genomfrätning även av övriga kapslar. I värsta fall inträffar anrikning av plutonium och kriticitet.

4. Det förhållandet att pH avses hållas omkring pH 9 så att såväl koppar som bly passiveras (av  $\text{Cu}_2\text{O}$  resp. basiskt blykarbonat) torde visserligen medföra att allmänkorrosionen blir mycket liten men behöver inte betyda, att även gropfrätningen blir liten; motsatsen kan bli fallet. Gropfrätning uppträder framförallt på passiverade metallytor. Det är väl känt att gropfrätningens hastighet i såväl jord som havsvatten på även ett 18 %-igt kromstål är mycket större än på vanligt olegerat stål.
5. Saltanrikning på kapselytan och i buffertmaterialet sker på grund av vattenavdunstning.

För uppskattning av gropfrätningens hastighet och därmed kapselns livslängd i fallen bly och koppar användes sålunda experimentella värden för gropfrätningens hastighet i lera, varvid antas, att tillväxten sker linjärt. Emellertid torde så erhållna livslängdsvärden kunna betraktas som minimivärden. En uppskattning av gropfrätning och livslängd ur syretillförsel vid mycket låg permeabilitet och strömningshastighet enligt lägesrapporten tar icke hänsyn till lokala variationer och defekter i berg o buffertmaterial och torde därför icke ge de minimivärden på livslängden som i första hand intresserar ur säkerhetssynpunkt.

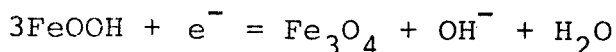
## 6. Radiolys

De radiolytiskt alstrade halterna av  $\text{O}_2$  och  $\text{H}_2\text{O}_2$  torde vara av liten betydelse för underhåll av katodprocessen vid lokal korrosion. Emellertid byggs samtidigt upp vida högre halter av oxiderande metalljoner. Tabell 3, som återger värden från radiolysberäkningar (ref. 16) för bly-titankapseln efter 100 år, belyser detta. Jämvikt uppges vara nådd inom 10 timmar. Blymantelns tjocklek antogs i dessa beräkningar vara 7 cm i stället för 10 cm. Med 10 cm bly kommer den i tabell 3 angivna situationen råda vid en tid < 100 år.

Tabell 3. Koncentration av oxidanter vid radiolysjämvikt vid 0.1 rad/s på bly-titankapselns yta.

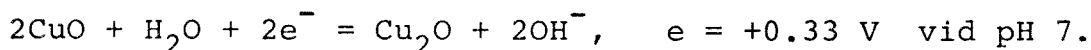
M	O <sub>2</sub>	Fe <sup>3+</sup>		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Summa oxidanter mekv/l	Kompen-serande ytför-storing	
	mekv/l	M	mekv/l	M	mekv/l			
	3.43·10 <sup>-7</sup>	0.0014	4.74·10 <sup>-5</sup>	0.0474	1.05·10 <sup>-7</sup>	0.0002	0.05	20

Summa oxidanter motsvarar 0.5 ppm syre. Resterande radiolys räcker alltså väl till för att underhålla lokal korrosion, varvid katodprocessen huvudsakligen består av reduktionen Fe<sup>3+</sup> → Fe<sup>2+</sup>, t.ex. enligt

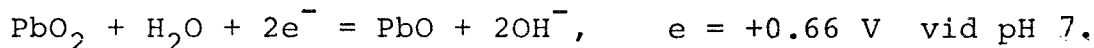


För att belysa effektiviteten av den radiolytiska oxidationen Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup> skall erinras om den allmänt använda Frickes dosimeter, där denna reaktion utnyttjas för kvantitativ bestämning av dos och dosrat (ref. 17) I en variation av denna dosimeter tillsättes koppar som katalysator, varvid oxidationen Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup> sker direkt och icke indirekt via radiolytiskt alstrat syre (ref. 17, p. 114).

För kopparkapseln torde det viktigaste redoxsystemet vara Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>, som kan underhålla katodprocessen enligt



För blykapseln kan man möjligen även behöva beakta redoxparet Pb<sup>2+</sup>/Pb<sup>4+</sup>, t.ex. enligt



Nya radiolysberäkningar är i alla händelser påkallade. På grund av den ovan nämnda indunstningseffekten bör dessa beräkningar baseras inte på ursprungligt grundvatten med 0.06 % NaCl och 4 mg Fe/l utan på mättad saltlösning med 24 % NaCl och 1.6 g Fe per l.

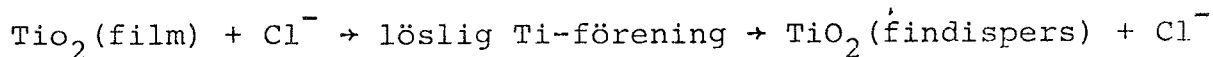
Ytterligare en omständighet torde vara av stor betydelse, nämligen att radiolysprodukterna bildas in situ alldeles intill metallytan och sålunda har kort diffusionsväg. Vid av luftsyre understödd korrosion i lera har syret (och därav genom oxidation bildade Fe<sup>3+</sup>-joner etc.) en lång diffusionsväg.

## 7. Titans korrosion

Då titan som konstruktionsmaterial först korrosionsprovades på laboratoriet, kunde man icke iaktta några tecken på lokal korrosion. Man trodde sig till en början i titan ha funnit ett material, som var okänsligt mot de rostfria stålens stora svaghet, nämligen spaltkorrosion. Efter hand som driftserfarenheter samlades, fann man emellertid, att denna uppfattning icke var riktig. Spaltkorrosion började uppträda även på titan, först i sura (hydrolyserbara) kloridlösningar som  $\text{AlCl}_3$  och  $\text{ZnCl}_2$ , senare även i  $\text{NaCl}$ -lösningar. Angreppen inträffar dock alls icke lika lätt som på de rostfria stålen. Man vet idag, att spaltkorrosion på titan underlättas av

1. Låg syrehalt, som kan uppkomma lokalt i t.ex. spalter och under packningar, särskilt om strömningshastigheten i huvudmassan är låg.
2. Hög salthalt (särskilt klorid men även sulfat).
3. Hög temperatur.
4. Lågt pH-värde i huvudmassan. I spalten blir pH lägre än i huvudmassan på grund av hydrolys. På titan har pH-värden omkring 1 uppmätts i spalten vid neutralt pH-värde i huvudmassan.

Spaltkorrosion, på titan liksom på andra metaller, beror på utbildningen av en syrekonzentrationscell mellan spaltytan och den fria ytan (18,19). I initialskedet aktiveras titanytan i spalten genom att den passiverande oxidfilmen där upplöses och dispergeras, i princip enligt en reaktion av typen



Det är naturligt att denna aktivering underlättas av de ovan anförda betingelserna, varvid

1. Låg syrehalt i spalten motverkar passivering.
2. Hög kloridhalt höjer reaktionshastigheten.
3. Hög temperatur " " "
4. Lågt pH ökar lösligheten av  $\text{TiO}_2$ -filmen.

Då oxidfilmen i spalten lösts upp, exponeras aktiv titanmetall och reaktionen fortsätter under vätgasutveckling. Detta betyder, att titanet lokalt kan försprödas och brista till följd av hydridbildning redan innan spaltkorrosionsangreppet hunnit penetrera metallen.

De förhållanden, under vilka spaltkorrosion hittills iakttagits på titan vid laboratorieförsök, framgår av figur 1 (ref. 20). Vid kapselytans temperatur<sup>X</sup> och låga salthalter har lokal korrosion hittills icke iakttagits på titan. Detta betyder inte, att risken för spaltkorrosion kan anses utesluten under den långa lagringstiden. Lokal aktivering genom nedbrytning av TiO<sub>2</sub>-filmen torde kunna ske även vid lägre temperatur och lägre salthalt än enligt diagrammet men då kräva avsevärt längre tid. I praktiken har man t.ex. iakttagit genomfrätning av en 3 mm titanplåt under en asbestpackning i avluftat havsvatten vid en driftstemperatur på 200-250°F (93-121°C) och en drifttid på 8 månader trots att syrehalten var så låg som 0.01-0.05 ppm. Vid ett enda tillfälle steg syrehalten till 0.08 ppm medan temperaturen under 40 timmar uppgick till 300°F (149°C) (ref. 21). Detta exempel visar, att de halter av oxidanter, som enligt tabell 3 bildas genom radiolys, är mer än tillräckliga för att framkalla lokal korrosion på titankapseln. I själva verket kan såväl de laboratorieprov, som diagrammet återger, som föreliggande driftserfarenheter betraktas som accelererade prov, där man arbetat med en högre kloridhalt och en högre temperatur än i deponeringsfallet. Som dessa accelererade prov lett till spaltkorrosion, bör man, tills motsatsen bevisats, räkna med att sådan korrosion kan inträffa även i deponeringsfallet med hänsyn till de ojämförligt mycket längre tiderna.

Förhållanden, förutom tidsfaktorn, som kan gynna spaltkorrosion på titankapseln är följande:

1. Inläckning av Östersjö-vatten eller fossilt havsvatten med högre salthalt än normalt djupgrundvatten.

X

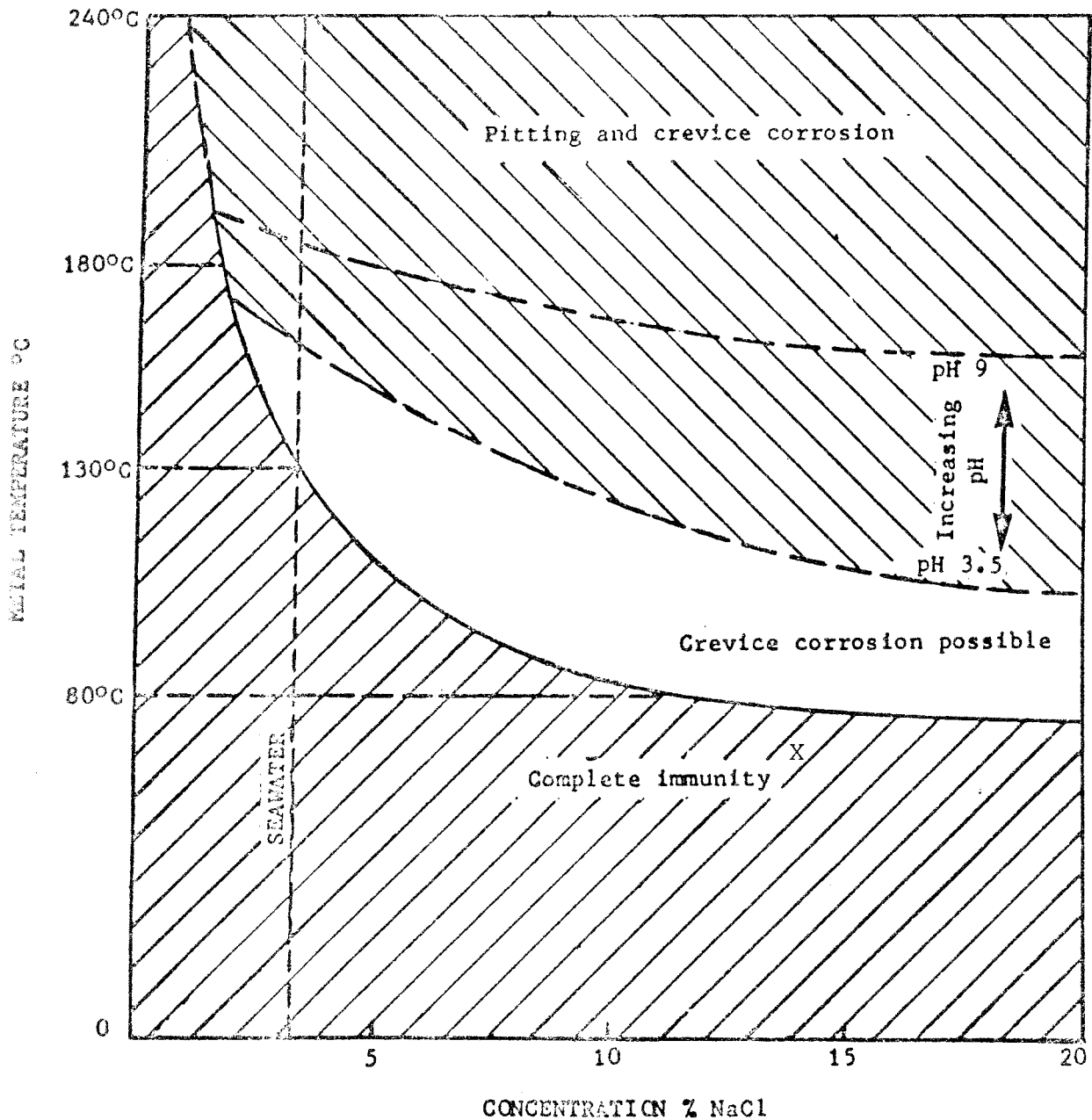
Enligt R. Blomqvist (AE-TPM-RB-437) ger 9 %-igt avfallsglas, deponerat 40 år efter uttag ur reaktorn, följande maximala temperaturer på titankapselns yta:

I torr sand	130°C,	som uppnås	1 år	efter deponering
I torr zeolit	110°C,	"	"	1 år
I våt sand	63°C,	"	"	12 år
I våt zeolit	73°C,	"	"	10 år


2. Anrikning av salter på titankapselns yta och i buffertmaterialet på grund av avdunstning sålänge deponeringsanläggningen står under atmosfärstryck. Buffertmaterialet tillföres i lufttorrt tillstånd och vätes efter hand som grundvatten rinner till. Vattenånga kommer att avdunsta från den heta kapselytan och från buffertmaterialet då detta värmts upp. Från deponeringen och fram till förslutning av deponeringsanläggningen står titankapseln kanske i kontakt med en mättad saltlösning, varvid enligt fig. 1 risk för spaltkorrosion föreligger även efter korta exponeringstider.
3. Eventuell förekomst av höga fluoridhalter, som vid de låga pH-värden, som uppkommer i spalten starkt ökar angreppet på titan. Direkt kontakt mellan titankapseln och fluorhaltiga mineralkorn torde vara särskilt farlig.
4. Kapselns relativt stora yta (ca  $3 \text{ m}^2$ ), som ökar sannolikheten för förekomst av föroreningar och defekter (i exempelvis svetsar) samt ökar katod/anodförhållandet.
5. Det stora antalet kapslar, som ökar sannolikheten för korrosionsframkallande defekter.
6. Den låga strömningshastigheten omkring titankapseln, som försvårar utjämning av koncentrationsskillnader.


Att förutsäga tiden fram till ett spaltkorrosionsangrepp är naturligt nog ogörligt. Med hänsyn till saltanrikningseffekten är det tvivelaktigt om titankapseln överlever deponeringsskedet (1-30 år). För att i så fall uppnå en större livslängd på titankapseln skulle den kanske till en början behöva skyddas av t.ex. en asfaltbeläggning. Kan man undvika påtaglig saltanrikning kan man kanske gissa på en livslängd för titankapseln på 100 år. Hållbarhet upp till 500 år, d.v.s. under avklingningen av klyvningsprodukterna, torde inte kunna anses "helt säker".

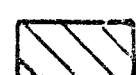
Fig. 1. Inverkan av temperatur, koncentration och pH på spaltkorrosion och punktfrätning hos olegerat titan i havsvatten och koncentrerade kloridlösningar vid laboratorieförsök. I praktiken har spaltkorrosion iakttagits under asbestpackningar i avluftat havsvatten vid 120°C



X Bör stå: Complete passivity

 Complete immunity from crevice or pitting corrosion

 Crevice corrosion possibility irrespective of solution pH

 High probability of pitting attack and crevice corrosion according to solution pH

## 8. Blys korrosion

Om titankapslingen penetreras, på grund av korrosion eller andra skäl, kommer det frilagda blyet att angripas lokalt. Bly uppvisar en tämligen stor tendens till gropfrätning, visserligen mindre än för stål (inklusive kromstål) men vida större än för koppar. Data enligt Romanoff (ref. 14, sid. 20, 89) framgår av tabell 4. På blykapseln kommer angreppet att intensifieras av den galvaniska effekten från titanmanteln.

Tabell 4. Gropfrätning på rent bly, exponerat i reducerande (syrefattig) lera<sup>X</sup> under 2-11 år. Provyta ca 0.1 m<sup>2</sup>. Medeltemperatur 21°C.

Exponerings- tid i år	Maximalt frätgropsdjup, totalt, mm	Gropfrättnings- hastighet i mm/år
2.1	0.95	0.45
4.0	0.92	0.23
9.0	2.15	0.24
11.2	2.50	0.22

<sup>X</sup>Lake Charles clay med följande data:

L ö s l i g a b e s t å n d s d e l a r							
pH	Na <sup>+</sup>	Ca	Mg <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
7.1	717	138	56	490	565	1460	mg/kg

Koncentrationerna har bestämts i lakvatten men anges i mg per kg lera.

Medan tvåårsproven visar ett större värde, ger övriga prover, uttagna vid 4, 9 och 11 år efter nedsättningen, ett nära konstant värde på gropfrätningshastigheten på 0.23 mm/år. Om vi räknar med 0.2 mm/år finner vi för 100 mm blymantel en livslängd på 500 år.

Enligt ovanstående uppskattning av livslängden för titan- resp. blymantlingen kan man uppskatta livslängden för titan-bly-kapseln till minst 500 år. Detta är inte tillräckligt för normalt högaktivt avfall och inte heller för separerat avfall C enligt tabell 1. Däremot torde det vara tillfyllest för avfall med mycket låg transuranhalt, t.ex. enligt franska normer (ref.7).

Under alla förhållanden torde en bly-titankapsel vara klart underlägsen en kopparkapsel med motsvarande strålskyddsverkan. Bly-titan-alternativet torde därför kunna förkastas till förmån för kopparalternativet.



## 8. Koppars korrosion

Koppar är ett material, som förutom låg allmätkorrosion visar ovanligt liten tendens till gropfrätning och förefaller med hänsyn därtill lovande som kapslingsmaterial. Emellertid kan gropfrätningshastigheten bli betydande i täta leror. Publicerade data, baserade på undersökningar av Romanoff (ref. 14, p. 83) anges i tabell 5. Gropfrätningshastigheten uppgår i dessa försök till 0.022-0.11 mm/år. Värdet efter 14 år, 0.042 mm/år, överensstämmer väl med ett medelvärde på gropfrätningshastigheten för koppar i de 9 minst korrosiva jordarna i NBS-undersökningen, nämligen 0.043 mm/år, framräknat av Gilbert (ref. 22). Om vi räknar med 0.04 mm per år, finner vi för 200 m koppar en livslängd på 5000 år. Det förtjänar noteras, att Gilbert (ref. 15), som rådfrågats i ärendet, finner det "fullkomligt realistiskt att förvänta sig en livslängd i området 1000-10.000 år". Detta är tillfyllest för separerat avfall med låg årsursanhalt men inte för normalt högaktivt avfall, än mindre för använt bränsle.

Tabell 5. Gropfrätning på koppar, exponerad i reducerande (syrefattig) lera (Sharkey clay)<sup>X</sup> under 2-14 år. Provyta 3.5 dm<sup>2</sup>. Medeltemperatur 21°C.

Exponerings- tid i år	Maximalt frätgropsdjup totalt, mm	Gropfrätning- hastighet mm/år
2	<0.15	<0.075
5.4	0.575	0.106
7.4	0.20	0.027
9.3	0.20	0.022
14.3	0.60	0.042

<sup>X</sup>Karakterisering av Sharkey clay

### L ö s l i g a b e s t å n d s d e l a r

pH	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
6.8	168	136	40	433	35.5	437	mg/kg lera

#### 10. Alternativet aluminiumoxid

Medan det beträffande de metalliska materialen kan anses säkerställt, att kapslar med erforderliga mekaniska egenskaper kan framställas, gäller detta icke för alternativet aluminiumoxid. Man vet icke i dag om stora behållare av aluminiumoxid kan framställas med tillräcklig sprickfrihet och tillräckligt låga egenpåspänningar för att icke bli känsliga för s.k. fördröjt brott. Detta material utgör därför i dag icke ett realistiskt alternativ till de metalliska materialen. Då internt strålskydd saknas i detta fall, tillkommer vidare långtidseffekter av såväl strålning som radiolys, som icke är närmare kända.

#### 11. Rekommendationer

På korrosionstekniska grunder kan följande rekommendationer ges för förvaringen av kärnkraftsavfall:

1. Förvaringen bör i görligaste mån ske torrt, t.ex. i dränerade och ventilerade berggrum över grundvattennivån. Denna förvaringsmetod användes i Frankrike. Medan strålningen förhindrar korrosion vid torr lagring, framkallar den korrosion vid våt lagring.
2. Avfallshanteringen bör vidare bygga på upparbetning. Endast härigenom föreligger möjligheter att finna kapslingsmaterial av tillräcklig livslängd.
3. Avfallslagringen bör slutligen bygga på en fraktionering av upparbetningsavfallet och en separat lagring, eller annan behandling av exempelvis klyvningsprodukter och transuraner.

Dessa rekommendationer behandlas mera ingående i min utredning "Lagring av kärnkraftsavfall", korrigerad upplaga av den 26.7.1977 (ref. 4) samt i en populär sammanfattning därav under rubriken "Villkorslagen, naturlagarna och kärnavfallet" (ref. 23).

Sammanfattning

1. Enligt principer, som sedan länge varit vägledande i den internationella debatten om slutlagring av kärnkraftsavfall, måste kapslingen för använt kärnbränsle ha en livslängd på miljontals år och för glasat högaktivt avfall från uppberedning ca 50.000 år.
2. Direktdeponering av använt kärnbränsle innebär även risk för s.k. kriticitetsolyckor med hänsyn till de stora mängder plutonium som lagras. Efter ett kapslingsbrott kan uran utlösas av karbonathaltigt grundvatten och plutonium anrikas, så att en okontrollerad kärnreaktion inträffar, som snabbt leder till nya kapslingsbrott och spridning av stora mängder radioaktivt material från avfallslagret.
3. En kopparkapsel med en vägg tjocklek på 200 mm beräknas ha en livslängd på minst 5000 år medan livslängden för en kapsling, bestående av 100 mm bly + 6 mm titan, uppskattas till minst 500 år. De stora vägg tjocklekarna i de metalliska kapslarna (200 mm koppar resp. 100 mm bly) nedsätter starkt radiolys (strålnings-sönderdelning) av omgivande grundvatten. Resterande radiolys synes emellertid alltfört bidra till lokal korrosion på metalliska kapslingsmaterial.
4. Beträffande keramiska kapslar av aluminiumoxid enligt ASEA har ännu icke visats att stora sådana kapslar kan tillverkas med tillräcklig sprickfrihet och tillräckligt låga egenspanningar för att s.k. fördröjt brott skall kunna undvikas. Då internt strålskydd saknas i detta fall, tillkommer vidare långtidseffekter av intensiv såväl strålning som radiolys, som icke är närmare kända. Detta material utgör därför idag icke ett realistiskt alternativ till de metalliska kapslingsmaterialen.
5. En principiell svårighet vid underjordsdeponering av heta avfallskapslar är vattenavdunstning från den heta kapselytan och det varma buffertmaterialet med åtföljande anrikning av salter och starkt försvårade korrosionsförhållanden. Denna process fortgår under den tid på ca 30 år då deponeringsanläggningen står under atmosfärstryck.

6. Det finns sålunda icke och kommer troligen aldrig att finnas några kapslingsmaterial, som medger en "helt säker" slutlig förvaring av använt kärnbränsle. Sådan lagring är därför moraliskt oansvarig gentemot kommande generationer.
7. Medan den radioaktiva strålningen framkallar korrosion vid våtlagring under jord, förhindrar den korrosion vid torr lagring. Såväl använt kärnbränsle som högaktivt avfall bör därför tillsvidare lagras torrt i dränerade berggrum över grundvattennivån såsom redan sker i Frankrike.
8. På längre sikt bör allt använt kärnbränsle upparbetas och plutonium förstöras genom att användas som nytt kärnbränsle. Det högaktiva avfallet bör fraktioneras, varefter kortlivade komponenter (klyvningsprodukter) lagras torrt 500 år medan långlivade beståndsdelar (transuraner) antingen förstörs i reaktor eller kapslas i guld och slutlagras.

Stockholm den 3/10 1977

*Gösta Wranglén*

Professor Gösta Wranglén

#### Referenser

1. Använt kärnbränsle och radioaktivt avfall, Del I, Statens Offentliga Utredningar (SOU) 1976:30, Liber Förlag 1976.
2. Använt kärnbränsle och radioaktivt avfall, Del II, Statens Offentliga Utredningar (SOU) 1976:31, Liber Förlag 1976.
3. G. Wranglén, Kärnkraftsavfall och korrosion, Remissutlåtande över Aka-utredningen. 22.10.1976.
4. G. Wranglén, Lagring av kärnkraftsavfall, korrigerad upplaga 26.7.1977.
5. K. Hannerz, Kärnkraftens radioaktiva avfall, 2:dra upplagan, ASEA-ATOM, sid 7.
6. P. Isberg, Svensk Kärnkraft, Natur och Kultur 1976, sid. 95.
7. B. Guillaume, Bulletin d'Informations Scientifiques et Techniques, No. 217, Sept. 1976, p. 31. Commissariat à l'Énergie Atomique.

8. N.A. Kjellbert, Källstyrkor i utbränt bränsle och högaktivt avfall från en PWR beräknad med ORIGIN. TPM-SM-43, AB Atomenergi, 5.4.1977.
9. J. Rydberg, Introduktion till Kärnkemin, Natur och Kultur, 1967, s. 253.
10. I.A. Denison & M. Romanoff, J.Research Natl.Bur.Stand.44(1950)259.
11. A. Jacobsson & R. Pusch, Deponering av högaktivt avfall i borrhål med buffertsubstans, KBS Teknisk Rapport 03. 27.5.1977.
12. A. Jacobsson & R. Pusch, Deponering av högaktivt avfall i tunnlar med buffertsubstans, KBS Teknisk Rapport 04. 1.6.1977.
13. K. Hannerz & L. Hydén, Waste Isolation in Deep Crystalline Rock. The Engineered Barrier, p. 3.4.
14. M. Romanoff, Underground Corrosion. National Bureau of Standards Circular No. 579 (1957).
15. P.T. Gilbert, Brev till Prof. Mattsson av den 5.8.1977.
16. H. Christensen, Beräkning av radiolys i vattenlösningar vid slutlig förvaring av högaktivt avfall. AE-rapport MC 174 77-07-21.
17. J.W.T. Spinks & R.J. Woods, An Introduction to Radiation Chemistry, Wiley & Sons, 1964, p. 106.
18. T.R. Beck, Localized Corrosion, NACE 1974, p. 694.
19. J.B. Cotton, Localized Corrosion, NACE 1974, p. 676.
20. S. Henriksson, Utredning rörande titans lämplighet som korrosionshändig kapsling för kärnbränsleavfall. (AE-rapport MS 132), 77-07-24.
21. F.W. Fink, E.L. White & W.K. Boyd, Research and Development Progress Report No. 225, U S Department of the Interior, Dec.1966.
22. P.T. Gilbert i L.L. Shreir, Corrosion, Vol. 1, Newnes-Butterworths, London 1976, p. 4:43.
23. G. Wranglén, Villkorslagen, naturlagarna och kärnavfallet, Bearbetning av föredragning inför KBS-ledningen 30.6.1977.

Förteckning över tekniska rapporter

01. Källstyrkor i utbränt bränsle och högaktivt avfall från en PWR beräknade med ORIGEN  
Nils Kjellbert  
AB Atomenergi 77-04-05
02. PM angående värmeledningstal hos jordmaterial  
Sven Knutsson och Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 77-04-15
03. Deponering av högaktivt avfall i borrhål med buffertsubstans  
A Jacobsson och R Pusch  
Högskolan i Luleå 77-05-27
04. Deponering av högaktivt avfall i tunnlar med buffertsubstans  
A Jacobsson, R Pusch  
Högskolan i Luleå 77-06-01
05. Orienterande temperaturberäkningar för slutförvaring i berg av radioaktivt avfall  
Roland Blomqvist  
AB Atomenergi 77-03-17
06. Groundwater movements around a repository,  
Phase 1, State of the art and detailed study plan  
Ulf Lindblom  
Hagconsult AB 77-02-28
07. Resteffekt för KBS del 1  
Litteraturgenomgång Del 2 Beräkningar  
K Ekberg, N Kjellbert, G Olsson  
AB Atomenergi 77-04-19

08. Utlakning av franskt, engelskt och kanadensiskt glas med högaktivt avfall  
Göran Blomqvist  
AB Atomenergi 77-05-20
09. Diffusion of soluble materials in a fluid filling a porous medium  
Hans Häggblom  
AB Atomenergi 77-03-24
10. Translation and development of the BNWL-Geosphere Model  
Bertil Grundfelt  
Kemakta Konsult AB 77-02-05
11. Utredning rörande titans lämplighet som korrosionshärdig kapsling för kärnbränsleavfall  
Sture Henriksson  
AB Atomenergi 77-04-18
12. Bedömning av egenskaper och funktion hos betong i samband med slutlig förvaring av kärnbränsleavfall i berg  
Sven G. Bergström  
Göran Fagerlund  
Lars Rombén  
Cement och Betonginstitutet 77-06-22
13. Utlakning av använt kärnbränsle (bestrålad uranoxid) vid direktdeponering  
Ragnar Gelin  
AB Atomenergi 77-06-08
14. Influence of cementation on the deformation properties of bentonite/quartz buffer substance  
R. Pusch  
Högskolan i Luleå 77-06-20

15. Orienterande temperaturberäkningar för  
slutförvaring i berg av radioaktivt avfall  
Rapport 2  
Roland Blomquist  
AB Atomenergi 77-05-17
16. Översikt av utländska riskanalyser samt  
planer och projekt rörande slutförvaring  
Åke Hultgren  
AB Atomenergi augusti 1977
17. The gravity field in Fennoscandia and  
postglacial crustal movements  
Arne Bjerhammar  
Stockholm augusti 1977
18. Rörelser och instabilitet i den svenska  
berggrunden  
Nils-Axel Mörner  
Stockholms universitet augusti 1977
19. Studier av neotektonisk aktivitet i mellersta  
och norra Sverige, flygbildsgenomgång och  
geofysisk tolkning av recenta förkastningar  
Robert Lagerbäck  
Herbert Henkel  
SGU september 1977
20. Tektonisk analys av södra Sverige  
Vättern - Norra Skåne  
Kennert Röshoff  
Erik Lagerlund  
Luleå och Lund september 1977
21. Earthquakes of Sweden 1891-1957  
1963-1972  
Ota Kulhànek  
Rutger Wahlström  
Uppsala universitet september



22. The influence of rock movement on the stress/strain situation in tunnels or bore holes with radioactive consisters embedded in a bentonite/quartz buffer mass.  
Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 1977-08-22
23. Water uptake in a bentonite buffer mass.  
A model study.  
Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 1977-08-22
24. Beräkning av utlakning av vissa fissionsprodukter och aktinider från en cylinder av franskt glas.  
Göran Blomqvist  
AB Atomenergi 1977-07-27
25. Blekinge kustgnejs, Geologi och hydrogeologi.  
I Larsson           KTH  
T Lundgren         SGI  
Ulf Wiklander     SGU  
Stockholm, augusti 1977
26. Bedömning av risken för fördröjt brott i titan.  
Kjell Pettersson  
AB Atomenergi 1977-08-25
27. A short review of the formation, stability and cementing properties of natural zeolites.  
Arvid Jacobsson  
Högskolan i Luleå 1977-10-03
28. Värmeledningsförsök på buffertsubstans av bentonit/pitesilt.  
Sven Knutsson  
Högskolan i Luleå 1977-09-20

29. Deformationer i sprickigt berg  
Ove Stephansson  
Högskolan i Luleå 1977-09-28
  
30. Retardation of escaping nuclides from a  
final depository  
Ivars Neretnieks  
Kungliga Tekniska Högskolan Stockholm 1977-09-14
  
31. Bedömning av korrosionsbeständigheten hos  
material avsedda för kapsling av kärnbränsle-  
avfall. Lägesrapport 1977-09-27 samt komplet-  
terande yttranden.  
Korrosionsinstitutet och dess referensgrupp