



DokumentID 1256762	Version 1.0	Status Godkänt	Reg nr	Sida 1 (17)
Författare Olle Olsson			Datum 2010-10-18	
Kvalitetssäkrad av			Kvalitetssäkrad datum	
Godkänd av Olle Olsson			Godkänd datum 2010-10-18	

Anteckningar Expertmöte Kopparkorrosion 2010-09-21

Plats: SSM, konferensrum Långholmen, Solna

Tid: 2010-09-21 kl 14.30 – 17.00

Deltagare: SSM Bo Strömberg, Peter Ekström, Jinsong Liu, Bengt Hedberg,
Josefin P Jonsson, Jan Linder

SKB Allan Hedin, Christina Lilja, Olle Olsson, Anders Sjöland

1 Redovisning av kopparkorrosion i SR-Site (SKB)

Christina Lilja presenterade strategi för hantering av korrosionsprocesser i SR-Site, de slutsatser SKB dragit i SR-Site samt preliminära resultat. De visade bilderna framgår av bilaga 1 till dessa anteckningar.

De processer som är av betydelse för korrosion av kapseln sammanställs i ”Fuel and Canister process report”. Processer av potentiell betydelse sorteras ut för fördjupade analyser. Hastigheter i korrosionsreaktioner beaktas inte utan alla korrosionsreaktioner ses som omedelbara och begränsas av tillgången på korrodanter (eller borttransport av korrosionsprodukter), dvs. korrosionen är transportbegränsad.

Spänningskorrosion är t.ex. en process som i processrapporten bedömts kräva en mer ingående analys, vilket gjorts i form av en detaljerad granskning av mekanismer för spänningskorrosion. Den bekräftar tidigare slutsatser att det behövs oxiderande förhållanden, aggressiva joner Ac, NH₄, NO₂ och dragspänningar för spänningskorrosion, vilket enbart skulle kunna förekomma en kort tid efter förslutning.

Några korrosionsprocesser har identifierats som kan ge korrosion under en begränsad tid såsom:

- Gammastrålning och förekomst av kväve vilket kan leda till bildning av salpetersyra
- Radiolys av vatten
- Atmosfärisk korrosion (tittat på 2 år, från tillverkning till deponering, <1 µm)

Dessa ger samtliga bidrag av storleksordningen mikrometrar och är inte av betydelse för kapselns livslängd.

SSM frågade om SKB med tanke på torra förhållanden i Forsmark tittat på påverkan av fuktig luft. SKB svarade att påverkan av en fuktfilm på kapseln studerats. Genom att kapseln är varm borde den driva bort vattnet i närliggande luft.

SSM har en fråga avseende sekundäreffekter av strålning och kommer att formulera denna och skicka till SKB (bifogas som bilaga 2 till detta protokoll). *Notering efter mötet: Den frågeställning som tas upp i Bilaga 2 kommer att behandlas och därmed besvaras i SR-Site.*

Korrosion orsakad av kvarvarande syre i förvaret begränsas av mängden tillgängligt syre som uppskattats till 476 mol O₂ per kapsel. Syre kommer förutom av kapseln att konsumeras av mikrober och mineral. SKB:s slutsats är att korrosionsdjupet på grund av kvarvarande syre blir mindre än 500 µm.

SSM noterade att effekter av mineral inte kvantifierats men att det kunde vara lämpligt att göra det. SSM frågade om LOT-resultaten kunde förklaras med kvarvarande syre. SKB svarade att det kunde de i stora drag.

SKB redovisade möjliga sulfidkällor såsom pyrit, sulfatreducerande bakterier och sulfid löst i grundvattnet, se bilaga 1. SSM såg det som viktigt att förstå ursprunget till modellerna och vad de har för betydelse. SKB svarade att det redovisas i processrapporterna.

Uppmätt fördelning av sulfid i grundvattnet i Forsmark används som grund för beräkningarna i SR-Site. Välgrundade motiv till val av sulfidkoncentration för analyserna kommer att redovisas. Sulfidkoncentrationen betraktas som steady state som inkluderar aktivitet hos sulfatreducerande bakterier. SSM påpekade att om sulfid produceras och järn finns närvarande så reagerar de med varandra. Om det inte finns järn kan sulfidhalterna bli höga. SKB svarade att dessa frågor behandlas i en sulfidrapport som ingår i underlaget till SR-Site. Dessutom finns ett sulfidprojekt som kommer att pågå en bit in på nästa år.

Korrosionen bestäms av masstransport begränsningar där flöde och sprickaperturer fås från hydromodellering.

SSM menade att höga kloridhalter eventuellt kan förvärra korrosionen på grund av högre partialtryck för vätgas (för den föreslagna korrosionen med vatten). SKB borde studera under vilka förhållanden som systemet styrs av begränsad sulfid tillförsel och när det styrs av borttransport av vätgas. SKB svarade att med avseende på korrosionshastighet kan koncentration av vätgas i vattnet jämföras med en viss sulfidhalt. I ett sulfidfritt berg domineras hastigheten av vätgashalten (om mekanismen nu finns). SSM undrade också om SKB har adresserat det faktum att sulfidkorrosionen av koppar i sig bildar vätgas.

SSM påpekade att de behöver bättre insikt i den konceptuella modellen. SKB svarade att sulfid och vätgas diffunderar enligt samma grundläggande principer, dock med olika diffusivitet.

SSM frågade vad som menas med beräkningar för partiellt eroderad buffert. SKB svarade att vi har räknat med advektion i anslutning till sprickan där bufferten eroderats och diffusion i resten av bufferten. Känslighetsanalyser av korrosionsberäkningarna visar att 0-0.4 kapslar går sönder på 1 Myr. Vissa hydromodeller ger upp till 1 kapsel per 1 Myr.

SSM frågade, om bufferten eroderat får vi då inte ett tillskott av sulfid från sulfaten på grund av SRB. Har ni tagit hänsyn till SRB? SKB svarade att sulfidkoncentrationerna är valda med hänsyn till att SRB finns och ger sitt bidrag.

SSM frågade om orsakerna till skillnaden mot resultaten från SR-Can. SKB svarade att den avgörande skillnaden är grundvattenflödena och fördelningen av vattenföringen i berget. Resultaten visar också att bufferten har liten betydelse för uppfyllelse av riskkriteriet men behövs för att uppfylla multibarriärprincipen.

SKB:s slutsatser grundar sig på

- Kunskap om korrosionsmekanismer
- Systematisk stegvis screening
- Effektiva korrosionsberäkningar baserat på massbalans, diffusion och transportmodeller kopplade till hydrogeologiska och geokemiska data.

Intakt buffert ger korrosion djup < 1 mm.

För en eroderad buffert blir antalet kapslar med genombrott c:a 1 av 6000.

SKB informerade om att ett antal olika variationsfall kommer att köras för att beräkna risk så man ser vad olika parametrar har för betydelse. På fråga från SSM svarade SKB att what-if fallen där olika barriärfunktioner hypotetiskt har försumrats finns med i SR-Site rapporten.

2 Generella synpunkter på experimentellt underlag gällande kopparkorrosion (SSM)

SSM framförde att TR-01-23 (appendix 3) och R-04-36 ger två olika teoretiska betraktelser på masstransportbegränsning i syrefri miljö vilka leder till helt olika korrosionshastigheter. SSM undrar över sambandet mellan modellering och det experimentella underlaget samt om SKB med modellerna kan förklara experimentella resultat. Har SKB några experiment som visar vilken av modellerna som är mest realistisk?

SKB framförde att det för systemet är mycket små effekter som inte låter sig studeras experimentellt. Delar av modellen är experimentellt underbyggda vilket finns redovisat i rapporter. Q_{eq} -modellen är verifierad experimentellt. Diffusion genom bentonit är verifierad experimentellt, mest för radionuklidtransport. Det finns många experiment för att studera enskilda korrosionsmekanismer. I processrapporterna finns naturliga analogier redovisade och där utvärderas vad sådana data kan ge.

SSM framförde att det finns en debatt kring hurvida koppar kan korrodera mycket snabbare än vad som förutsägs teoretiskt. Det behöver kunna förklaras och visas att modellerna är realistiska alternativt konservativa. Det är viktigt att det finns ett långsiktigt experimentellt program av tillräcklig omfattning för att visa den långsiktiga funktionen hos kopparkapslarna med avseende på korrosion. Har SKB planer på att genomföra sådana experiment?

SKB framförde att det är svårt att studera hela systemet koppar-bentonit-berg och att vara säker på att systemet har rätt egenskaper. SKB har försökt mäta korrosionshastigheten elektrokemiskt men fått problem med data från olika elektroder. På fråga från SKB svarade SSM att det är viktigt att det blir väsentligt lägre korrosionshastighet vid reducerande än vid oxiderande förhållanden och att detta på något sätt kan demonstreras experimentellt under någorlunda realistiska betingelser.

SSM frågade vilka rapporter som ligger till underlag för ansökan och när det kommer att publiceras. SKB har i anteckningarna till föregående expertmöte 2010-09-09 redovisat vilka dokument som utgör ansökan enligt KTL (de så kallade "spindlarna"). Dessa dokument blir tillgängliga när ansökan lämnas in. SKB återkommer med besked om när andra rapporter av intresse för korrosionsfrågan blir tillgängliga.

SKB kommer att fortsätta med forskning och teknikutveckling även efter att ansökan lämnats. SKB har som ambition att under tillståndsprövningen informera SSM om det kommer fram ny information av betydelse för ärendet. Detta kan tas upp i samband med möten. SSM påpekade att ansökan förväntas innehålla information om hur SKB arbetar vidare med olika frågor.

SSM frågade hur idag okända korrosionsmekanismer tas omhand i SR-Site, t.ex. intern sulfidering av koppar. SKB svarade att eventuella okända mekanismer kan gränssättas genom att studera vad som händer om barriärerna är borta.

SSM pekade på vikten av att fokusera analysen på mekanismer och känsliga parametrar. SKB svarade att detta diskuteras ingående i SR-Site. Det är grundvattenflöde och sulfidhalt i synnerhet i änden av fördelningarna som är av störst betydelse.

SSM framförde att om det kommer upp någon betydande ny kunskap under granskningen kan det hanteras som kompletteringar. Om sådan ny kunskap på ett avgörande sätt skulle påverka riskberäkningar kan detta dock bli betydligt mera svårhanterligt än annars.

SSM uttryckte intresse för ännu ej publicerade rapporter som handlar om kopparkorrosion som TR-09-31 samt till opublicerade korrosionsprov angivna i konferensartikel (Werme et.al WM'02 conference, February 24-28, Tucson, AZ). SKB svarade att SSM kommer att informeras om när dessa rapporter beräknas finnas tillgängliga.

Bilaga 1.

Corrosion of copper in the safety assessment SR-Site

Christina Lilja

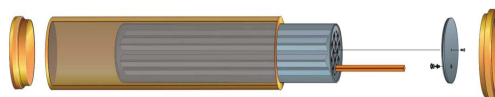
SSM
2010-09-21



Copper corrosion in SR-Site 1

Outline

- Strategy for handling corrosion processes
- Corrosion processes
 - screening
 - modelling
 - results
- Conclusions



Copper corrosion in SR-Site 2

Strategy for corrosion in safety assessment

- General safety assessment methodology
 - all processes in repository described
 - structured, documented
 - e.g. FEP lists, Fuel and Canister Process report
- Description of each process
 - current knowledge
 - applied to the KBS-3 concept and geology
 - "sorting/screening" step of processes
- Iterative work – renewed assessment to incorporate new knowledge



Copper corrosion in SR-Site 3

Strategy (II)

- First step is "sorting/screening" processes, in creating FEP list and in Process report
- Next step – corrosion bounded by small extent
 - mass balances
 - short duration
- Further step, transport limited processes included
 - diffusion in buffer
 - advection in fractures in the rock
 - advection in a partially eroded buffer

=> combined for intact buffer and eroded buffer cases



Copper corrosion in SR-Site 4

Processes screened out in Process report - example from SR-Site

Stress corrosion cracking

- New detailed review of mechanisms (King and Newman, 2010)
 - conclusions on prerequisites: potential in the range of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$; aggressive ions Ac^- , NH_4^+ , NO_2^- ; tensile stress
 - there is an early oxidic period, but the concentration of the specific ions is very low (residues from blasting is washed out)



Copper corrosion in SR-Site 5

Stress corrosion cracking mechanisms

- mechanisms that requires a protective film
 - film-rupture (slip dissolution), tarnish rupture, film-induced cleavage
 - surface mobility model
 - model requires sharp cracks to work, but they are not stable
 - SCC in sulphide containing solution
 - tarnish rupture mechanism under severe mechanical conditions
- => no mechanism found to give cracking under anoxic conditions in repository environment



Copper corrosion in SR-Site 6

Next step – corrosion bounded by small extent

Bounded by short duration

- nitric acid produced by gamma radiation of nitrogen in air
 - 1000 years, 1 cm air
 - resulting corrosion depth: <3 nm
- radiolysis of water
 - 327 years (10^{10} s), 5 mm water
 - resulting corrosion depth: 14 μm
- atmospheric corrosion
 - even for 2 years storage time
 - resulting corrosion depth <1 μm



Copper corrosion in SR-Site 7

Corrosion bounded by small extent (II)

Bounded by mass balance: oxygen remaining in pores in the buffer and backfill

- 476 moles of oxygen gas per canister, correspond to
 - 768 μm corrosion if evenly distributed
 - 5.5 mm corrosion if corroding lid and uppermost part
- BUT oxygen is both diffusing in other directions and is consumed by microbes and/or minerals
 - small part from buffer (21 moles)
 - assumptions on diffusion length for a pessimistic 300 year period of oxid condition – gives 260 μm
 - uneven general corrosion ± 50 μm (experimental evidence)
- Conclusion for remaining oxygen: less than 500 μm corrosion depth



Copper corrosion in SR-Site 8

Origin of sulphide: pyrite

- Pyrite content in the buffer and backfill
 - 0.07 w% (MX-80) to 0.5% (Ibeco-RWC)
 - low solubility
- Depletion front model
 - solubility limit 3.3×10^{-11} (pess. 3.84×10^{-9} mol/dm³)
 - diffusivity 3×10^{-11} m²/s (pess. 1×10^{-10} moving as uncharged)
 - pyrite in buffer
 - pyrite in backfill on top of deposition hole
- Resulting corrosion depth in 10⁶ years:
 - from 0.5 µm (MX-80, realistic pyrite sol., anion diff.)
 - to 114 µm (max pyrite content, pess.: pyrite sol, diffusivity)



Origin of sulphide: produced by SRB (sulphate-reducing bacteria) in buffer and backfill

- Organic matter in backfill giving most organic carbon
 - unlikely to be available for biodegradation unless the bentonite loses its swelling pressure
 - amounts in buffer much smaller (factor 5) than amounts in backfill and other repository areas
- Maximum sulphide produced due to
 - stray organic material: 35 moles/canister
 - biofilms on rock surface (with no cleaning): 11 moles/canister
 - hydrogen from corrosion of iron in rock bolts etc: 353 moles/canister
- Resulting corrosion depth: 353 moles HS⁻ correspond to about 150 µm corrosion depths if evenly distributed
- BUT, microbe activity limited in highly compacted bentonite, experimentally less than 500 µm in 1 My



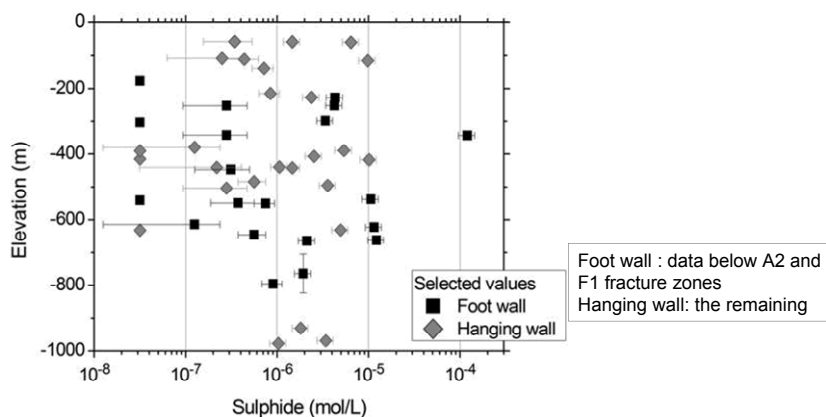
Origin of sulphide: concentration in gw (I)

- Present distribution at Forsmark used
- QA procedure to chose data set:
 - disturbances in measurements checked
 - only one data point at a certain depth in a specific borehole
 - only data below 50 m
- Regarded as a steady state - includes SRB activity in groundwater
 - CH_4 and H_2 in groundwater: mostly conc. below 10^{-5} M (and low flux)
 - dissolved organic matter in groundwater: small molecules needed for SRB – and the present DOC is not consumed



Origins of sulphide: concentration in gw (II)

- Gives a discrete distribution of measured values to be used



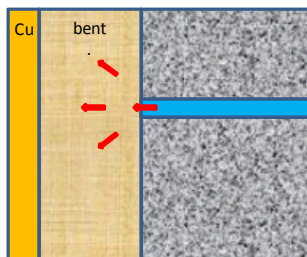
Mass transport limitations – diffusion models for sulphide from gw

- Diffusion through bentonite
- Mass transport over fracture/buffer boundary
 - use the concept of equivalent flow (inverse to transport resistance)
 - derive from hydrogeology data on flow and fracture aperture
- Models developed for
 - intact rock and buffer
 - rock with thermally induced spalling zone
- Applied for corrodants mostly, but applicable also for corrosion products



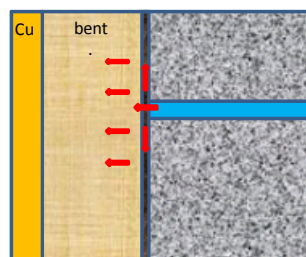
Copper corrosion in SR-Site 13

Transport resistance for intact buffer



← sulphide transport pathways
Fractured rock

$$R = \frac{1}{Q_{eqhydro}} + \frac{1}{Q_{eqgeometric}}$$

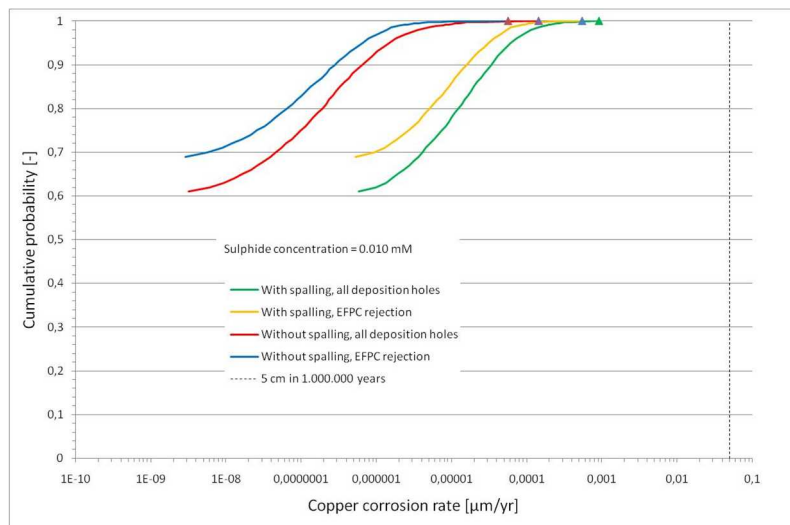


Fractured rock, with thermally induced spalling zone

$$R = \frac{1}{Q_{eqhydro} + Q_{eqspalling}} + \frac{1}{Q_{eqdiffusive}}$$



Intact buffer – corrosion results

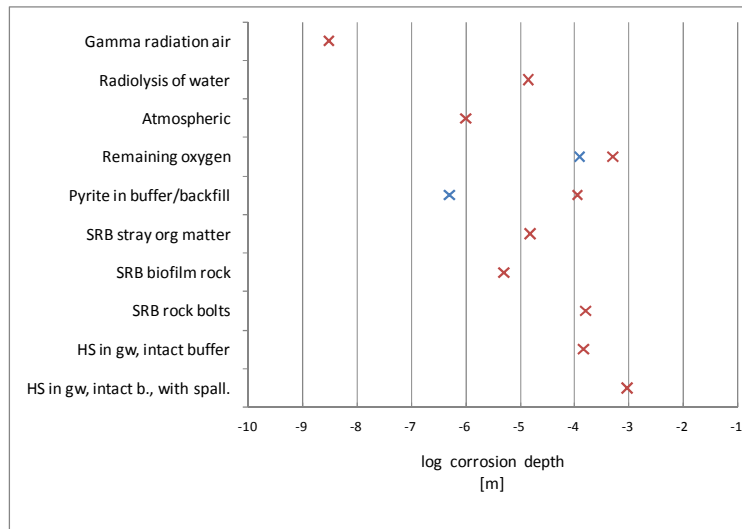


Corrosion depths

- All analyses so far give corrosion depths \ll 50 mm copper thickness for the assessment period of 10^6 years



Corrosion depths - illustration



Copper corrosion in SR-Site 17

Advection in a partially eroded buffer

- Erosion of buffer possible for situations with groundwater with low ionic strength (extended temperate periods, and with glacial meltwater)
- Can not be ruled out for some percent of the canister positions with the highest flow rates, for part of the time (typically 25%)
- => need to set up integrated mass transport model, for erosion and subsequent corrosion



Copper corrosion in SR-Site 18

Partially eroded buffer – integrated model

- Models for erosion and subsequent corrosion
 - amount of eroded buffer
 - geometry of erosion
 - corrosion geometry
 - copper thickness
- Probabilistic approach for
 - hydrogeology (flow and other flow parameters etc from Discrete Fracture Network model) for each canister position
 - sulphide distribution at the site
- Output, for the assessment time - 10^6 years
 - average number of failed canisters
 - distribution of canister failure times, for the specific canister positions => sent further to radionuclide transport calculations and risk assessment

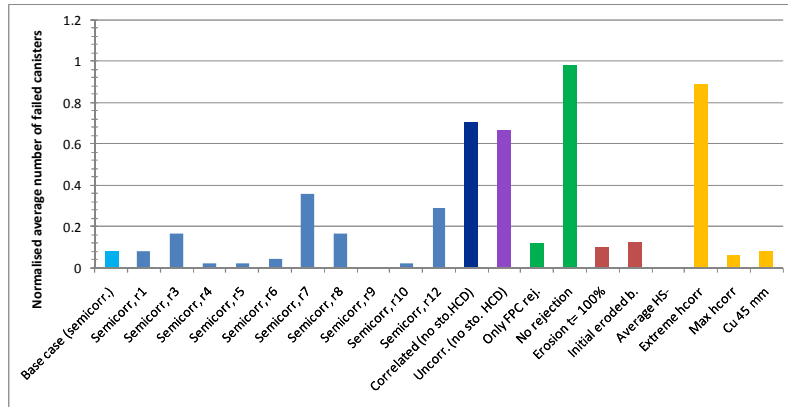


Results for partially eroded buffer

- Resulting in average number of failed canisters
 - Sensitivity analysis of uncertainties in modeling
 - Variability of flow and sulphide concentration – probabilistic treatment
- What-if-calculation: if water corrodes copper, hydrogen gas needs to be transported away
 - => resulting in no failed canisters
- Erosion/corrosion effects dominated by sulphides



Results for partially eroded buffer (II)



Conclusions on strategy

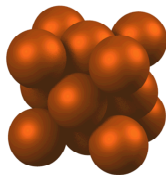
- A good knowledge of detailed corrosion mechanisms the necessary starting point
- Systematic step-wise screening of processes
- Calculations made efficient by using
 - mass balances and simple diffusion models at first
 - transport models coupled to hydrogeology and geochemical data only for case with partially eroded buffer



Conclusions for SR-Site

For the 10^6 year assessment time

- for an intact buffer all corrosion processes give corrosion depths < 1 mm, the sum < 2 mm, which means no canisters will fail
- for a partially eroded buffer the average number of failed canisters is around 1 (of 6000)
=> calculation cases transferred further to risk assessment



Bilaga 2

När SKB vid expertmötet 2010-09-21 presenterade inverkan av gammastrålning på kopparkorrosion med salpetersyrabildning och vattenradiolys frågade SSM om SKB hade tagit hänsyn till inverkan av vattenradiolys på grund av sekundärelektronisk strålning. SSM önskar förtydliga frågan enligt nedan.

När gammafoton växelverkar med atomer vid ett koppar/vatten gränsskikt slås ut mer elektroner på kapselns sida än på vattnets sida eftersom koppar har en högre densitet än vatten. Nettoresultatet blir en flux av sekundära elektroner från kapselns yta till vattnet i kontakt med kapseln. Dessa sekundära elektroner växelverkar med vatten på ett liknande sätt som beta elektroner i betastrålning.

I TR-04-06 har SKB beräknat lokala dosraten på kapselytan för strålningen av de sekundära elektronerna. Baserat på de data som angavs i rapporten hade myndigheten vid SR-Can granskning utfört en förenklad analys och kom till slutsatsen att inverkan av den sekundärelektroniska strålningen på kapselns korrosion är försumbar när den 5-mm spalten mellan kapseln och bufferten är fylld med vatten (SSM Dnr 2008/606-26).

SSM undrar om SKB:s bedömning av inverkan från sekundärelektronisk strålning fortfarande är försumbar om spalten mellan kapseln och bufferten är relativt torr (med hänsyn till att det är ”torrare” i Forskmark) men det ändå finns ett tunt skikt vatten på kapselytan.