

Kuparin korroosio vedessä – vaikutukset loppusijoituksen turvallisuuteen

Tukholman teknillisen korkeakoulun (KTH, Kungliga Tekniska Högskolan) tutkijat (Szakálos, Hultquist ja Wikmark) ovat vuosina 2007–2008 julkaisseet artikkeleita (Szakálos 2007, Hultquist 2008) kuparin korroosiosta hapettomassa vedessä. He ehdottavat, että kupari voisi korrodoitua ottamalla happea vesimolekyyleiltä jopa hapettomissa olosuhteissa. Jos tämä olisi totta, prosessi mahdollistaisi yleisen korroosion jatkumisen ja kuparikapseli ei kestäisi loppusijoitusolosuhteita

Kuparin korroosio hapettomassa vedessä ei sinällään ole uusi aihe; yksi tutkijoista (Hultquist) esitteli jo 80-luvulla artikkelin (Hultquist 1986), joka mukailee nyt esitettyjä tuloksia. Koetta yritettiin sen jälkeen toistaa usean eri tutkimusryhmän toimesta (SKI 95-22, SKB TR-88-17, Simpson 1987), mutta tutkimuksissa ei saatu saman suuntaisia tuloksia. Olennaisina eroina olivat mm., ettei vedyn muodostumista havaittu ja korroosiotuotteena muodostui vain Cu_2O :ta, jonka oletettiin muodostuneen astiaan jääneestä hapesta.

Tutkimustulokset Szakálosin ja Hultquistin artikkeleissa

Artikkelissa (Szakálos 2007) esitellään kokeet, joissa kuparin korroosiosta muodostuvaa kaasun kehitystä mitataan. Artikkelissa (Hultquist 2008) vastaavasti esitellään tuloksia kokeesta, jossa kuparikappaleet ovat olleet 15 vuotta vedessä. Molemmissa artikkeleissa kuparin väitetään korrodoituvan hapettomassa vedessä muodostaen samalla vetykaasua ja aiemmin tuntematonta kupariyhdistettä. Tulosten perusteella tutkijat ovat esittäneet, että kokeissa havaittu korroosio vaarantaisi koko loppusijoituksen turvallisuuden ja että korroosiossa muodostunut vetykaasu tekisi kuparista hauraan.

Posiva on selvittänyt artikkelien koejärjestelyjä ja johtopäätöksiä yhdessä ruotsalaisen SKB:n sekä kansainvälisten korroosioasiantuntijoiden kanssa. Alla on esitetty muutamia esille tulleita näkökohtia.

- Artikkelin (Szakálos 2007) tulkinnat kyseenalaistavat perusmateriaalitietämyksen eikä kokeiden tuloksia ole kukaan muu tutkimusryhmä varmistanut (tutkijanryhmän artikkeleissa on pääasiassa viitattu heidän omiin julkaisuihinsa). Väitteet siitä, että vetykaasu vaikuttaisi kuparin materiaaliominaisuuksiin, on epämääräisesti esitetty eikä niissä ole viitattu mihinkään tieteellisiin julkaisuihin tai oppikirjoihin, jotka olisivat käsitelleet ko. aihetta.
- Artikkelille (Szakálos 2007) julkaistiin myös vastakommentti, jossa kyseenalaistettiin tuntemattoman kupariyhdisteen mahdollinen muodostuminen ja sekä tieteelliset perusteet esitetylle korroosioprosessille (Johansson 2007).
- Artikkelissa (Szakálos 2007) on ilmoitettu jäännöshapen määrän olevan 0,8 mg 0,05 dm³ ssa, joka vastaa 16 ppm:ää liuennutta happea, ja joka vastaavasti on kaksi kertaa niin paljon kuin hapen liukoisuus on veteen 25 °C lämpötilassa (atmosfäärin paineessa). Hapen määrä on siis suuri ottaen huomioon sen, että tutkijat kertovat artikkelissaan kokeen alussa osittain tyhjänneensä laitteiston.

- Toinen artikkeleista (Hultquist 2008) käsittelee koetta, jossa kuparinäytteet ovat olleet vedessä (lasipulloissa) 15 vuotta (kuva 1).



Kuva 1: Koejärjestely, jossa kuparinäytteet ovat olleet vedessä lasiastiassa 15 vuoden ajan. Vasemmassa astiassa vety pääsee kulkeutumaan pois palladium-kalvon läpi. Oikea astia oli kokonaan suljettu (Hultquist 2008).

Valokuvan sanotaan osoittavan, että kupari korrodoituu astiassa, jossa vetykaasu pääsee kulkeutumaan pois pullon suulla olevan Pd -kalvon läpi. Vastaavasti korroosiota ei havaita toisessa lasiastiassa, jossa vetykaasua on vielä mukana. Korroosion väitetään tapahtuneen hapettomassa vedessä. Kuten kuvasta havaitaan, kuparin pinnalle muodostuu kokeissa vihreitä täpliä, jotka analyysien mukaan sisälsivät happea ja kuparia. Tämä voi viitata myös siihen, että näytteet ovat olleet kosketuksissa hapen (ilman) kanssa. Juuri tähän seikkaan liittyen on herännyt epäilyksiä siitä, että koejärjestelyissä on mahdollisesti tapahtunut vuoto ja koeolosuhteet eivät olisikaan olleet hapettomat, eikä voitaisi jättää huomioimatta sitä, etteikö astiaan olisi päässyt 15 vuoden aikana happea. Jos siis astia ei ole ollut ilmatiivis, on myös vesihöyryä voinut päästä läpi. Siten koejärjestely periaatteessa osoittaisi vain sen, miten kupari korrodoituu ilmassa muodostaen näytteiden pinnalle samoja yhdisteitä, joita havaitaan esimerkiksi kuparikatoissa.

- Kesällä 2008 Ruotsin säteilyviranomaisen (SKI) pyysi asiantuntijaryhmäänsä (BRITE, Barrier Review, Integration, Tracking and Evaluation) tarkastelemaan KTH-tutkijaryhmän julkaisemaa artikkelia (Szakálos 2007). Ryhmän johtopäätös oli, että koe ei vahvista sitä, että kuparin korroosio tapahtuisi väitetyillä korroosiomekanismeilla. Asiantuntijat olivat myös sitä mieltä, että KTH-tutkijaryhmä liioittelee ko. korroosion merkitystä loppusijoituksen turvallisuuteen (Brite 2008).
- BRITE-asiantuntijaryhmä huomautti myös, ettei väitettyä H_xCuO_y -faasia ole pystytty tutkimuksissa luotettavasti todentamaan eikä ko. faasia ole havaittu muodostuvan kiinteänä luonnossa. Vastaavasti on olemassa esimerkkejä siitä, miten metallinen kupari on ollut kosketuksissa hapettoman veden kanssa 100 miljoonia vuosia eikä H_xCuO_y -faasia saatiikka sen suuntaisia reaktioita ole havaittu. Edellä mainitut luonnonanalogiat ovat hyvä osoitus siitä, että KTH-tutkijoiden ehdottama korroosioprosessi ei olisi todennäköinen tapahtuma hapettomissa ja pelkistävässä olosuhteissa (Brite 2008).

- BRITE-asiantuntijaryhmä ehdotti, että riippumaton tutkijaryhmä toistaisi kokeet. Lisäksi ehdotettiin, että ko. tutkimusten koelaitteisto ja suunnitellut analyysit käytäisiin yhdessä läpi monijäsenisessä asiantuntijaraadissa (Brite 2008).
- Jotta voitaisiin osoittaa, että kupari korrodoituu hapettomassa vedessä, tulisi myös muut mahdolliset vedyn lähteet sulkea pois, koska juuri nämä seikat voisivat selittää kokeissa saadut, poikkeavat tulokset.

Ilmiön huomioonottaminen Posivan turvallisuusperusteluissa

Posiva on valinnut kapselin vaippamateriaaliksi erittäin puhtaan, hapettoman kuparin, koska se kestää hyvin korroosiota loppusijoitusolosuhteita vastaavissa, pelkistävässä (hapettomissa) olosuhteissa. Pitkäaikaisturvallisuuden osoittamiseksi tehtävissä turvallisuusperusteluissa tarkastellaan kuparin mahdollisia korroosiomekanismeja ja korroosionopeuksia eri olosuhteissa. Tarkasteluja päivitetään säännöllisesti raportoitavassa työssä, jossa mm. pyritään ottamaan huomioon uusimmat tieteelliset tutkimustulokset sekä mittausdatat. Posiva seuraa myös koko ajan pitkäaikaisista, loppusijoitusolosuhteita vastaavista kokeista saatavia tuloksia kuparin korroosiosta (esim. kokeet Äspön kalliolaboratoriossa). Lisäksi tehdään kuparin toimintakykytutkimuksia, joissa selvitetään kuparimateriaalin ominaisuuksia ja kuinka eri olosuhteet vaikuttavat niihin.

Myös paljon keskustelua herättäneisiin KTH-tutkijaryhmän näkemyksiin suhtaudutaan loppusijoitussuunnittelussa vakavasti ja väittämää tullaankin tutkimaan lisää, jotta voitaisiin osoittaa sen paikkansapitävyys ja mahdolliset vaikutukset loppusijoituksen pitkäaikaisturvallisuuteen. Posiva aloittaa mm. yhdessä SKB:n kanssa syksyllä 2009 VTIIllä kokeelliset tutkimukset, joissa yritetään toistaa artikkelissa (Hultquist 2008) kuvatut kokeet ja selvittää, saadaanko samansuuntaisia tuloksia. Ensimmäisiä tuloksia arvioidaan olevan saatavilla keväällä 2010.

Lähteet:

- Brite 2008. http://www.mkg.se/pdf/SKI_BRITE_Report_2008-1 A Review of Evidence for Corrosion of Copper by Water June 2008.pdf
- Hultquist, G. *Corrosion Science* 26, 173 (1986)
- Hultquist, G., Szakálos, P., Graham, M. J., Sproule, G. I., Wikmark, G. 17th International Corrosion Conference (2008): DETECTION OF HYDROGEN IN CORROSION OF COPPER IN PURE WATER
- Johansson, L. G. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11 (4) S1-S1 2008, Comment on "Corrosion of Copper by Water" [*Electrochem. Solid-State Lett.*, 10, C63, (2007)]
- Simpson, J. P., Schenk, R. *Corrosion Science*, Vol 27, No. 12, pp. 1365-1370, 1987, SHORT COMMUNICATION HYDROGEN EVOLUTION FROM CORROSION OF PURE COPPER
- SKI 95-72. Möller, K. Kopparkorrosion i rent syrefritt vatten
- SKB-TR-88-17. Eriksen, T. E., Ndalamba, P., Grenthe, I. On the corrosion of copper in pure water.
- Szakálos, P. G., Hultquist, G., Wikmark, G. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 (11) C63-C67 2007