



Öppen Mötesanteckningar

DokumentID 1254418	Version 1.0	Status Godkänt	Reg nr	Sida 1 (9)
Författare Lars Birgersson och Sofie Tunbrant			Datum 2010-09-22	
Kvalitetssäkrad av			Kvalitetssäkrad datum	
Godkänd av Lars Birgersson			Godkänd datum 2010-10-13	

Referensgruppsmöte kopparkorrosion 27 augusti 2010

Kopparkorrosion i syrefri miljö

Referensgruppsmöte nr 3

Plats: SKB:s kontor Blekholmstorget, Stockholm

Datum: 27 augusti 2010, klockan 9.00–12.00

Närvarande: Yvonne Brandt Andersson, YBA (Uppsala Universitet, UU)
Marie Berggren, MB (Östhammars kommun)
Christer Bolin, CB (Östhammars kommun)
Mats Boman, MBo (UU)
Roland Davidsson, RD (SERO)
Gunnar Hultqvist, GH (KTH)
Christofer Leygraf, CLe (KTH)
Kenneth Möller, KM (SP) (Deltog under punkt 4 via telefon)
Mikael Ottosson, MO (UU),
Lucie Riad, LR (Regionförbundet i Uppsala län),
Inna Soroka, IS (UU)
Anders Svalin, AS (Regionförbundet i Kalmar län)
Johan Swahn, JS (MKG)
Peter Szakálos, PS (KTH)

SKB: Kjell Andersson, KA (ordförande), Christina Lilja, CLi och Peter Wikberg, PW.
Lars Birgersson och Sofie Tunbrant (sekreterare)

Innehåll

1	Inledning	2
2	Anteckningar från föregående möte	2
3	Information från SKB	2
4	Undersökning av koppartrådar i Pd-förslutet provrör	3
5	Kopparkorrosion i syrefritt vatten under gasutveckling	5
6	Höstens program för referensgruppen	9
7	Övriga frågor	9
8	Avslutning	9

Bilagor – visade presentationer:

A: Undersökning av koppartråd – SP-försöken, Kjell Andersson/Kenneth Möller
B: Study of copper corrosion in pure water – UU-försöken, Yvonne Brandt Andersson

1 Inledning

Kjell Andersson, KA, hälsade alla välkomna till det tredje mötet med referensgruppen för försöken om kopparkorrosion i syrefri miljö.

Inför mötet hade SKB skickat ut ett förslag till dagordning, som godtogs.

JS har tagit del av SSM:s rapport ”Quality Assurance Review of SKB’s Copper Corrosion Experiments, SSM 2010:17” och önskade ta upp frågan om det är möjligt att utvidga referensgruppens arbete till att även omfatta Äspö-försöken Lot, Minican och Prototypförvar, eftersom dessa försök kan ge information av intresse med tanke på korrosion av koppar i slutförvaret. Frågan togs upp under punkt 7, Övriga frågor. Där togs även frågan om dosrater och effekter av strålning på korrosion upp.

2 Anteckningar från föregående möte

Anteckningarna från föregående möte, 7 juni 2010, skickades till referensgruppen för synpunkter innan sommaren. Inga synpunkter inkom.

3 Information från SKB

PW informerade om att SKB har skyldighet enligt kärntekniklagen att vart tredje år lämna ett program för sitt arbete med forskning, utveckling och demonstration för omhändertagande av radioaktivt avfall, Fud-program. Fud-program 2010 kommer att lämnas in under september. Programmet kommer att fokusera på slutförvaret för låg- och medelaktivt avfall (Loma), men även behandla status och kommande arbeten inom kärnbränsleprogrammet och forskningen för analys av långsiktig säkerhet, till exempel vad gäller kopparkorrosion. Fud-programmet skrivs på svenska och översätts till engelska.

Arbetet med ansökningar och Fud-programmet är två separata processer. SKB planerar att lämna in ansökningarna för slutförvaret för använt kärnbränsle vid årsskiftet. Under nästa treårsperiod planerar SKB även att lämna ansökningar om att få bygga ut SFR. Målet är att den utbyggda anläggningen ska kunna tas i drift år 2020, framför allt eftersom Barsebäcks ägare är angelägna att få tillgång till det tillkommande utrymmet för sitt rivningsavfall.

Hanteringen av SKB:s ansökningar

SKB kommer att lämna in ansökan om tillstånd för slutförvarsanläggningen enligt kärntekniklagen (KTL) och för mellanlagret, inkapslingsanläggningen och slutförvarsanläggningen enligt miljöbalken (MB). Ansökan enligt miljöbalken berör anläggningar som ligger inom två miljödomstolars geografiska område, Nacka (slutförvarsanläggningen) och Växjö (mellanlagret och inkapslingsanläggningen). SKB har möjlighet att välja till vilken miljödomstol man vill skicka ansökan.

Vissa dokument kommer att bifogas bägge ansökningarna, andra endast en av dem. Ansökningarna bereds av SSM (KTL) respektive miljödomstolen (MB), som bland annat kommer att skicka ut ansökningarna på remiss.

Både SSM och miljödomstolen lämnar yttranden till regeringen. Regeringen ger tillåtlighet enligt miljöbalken samt tillstånd enligt kärntekniklagen. Kommunen kommer att tillfrågas och har vetorätt. Regeringen kan ge tillåtelse till lokalisering utan kommunens tillstyrkan under vissa förutsättningar¹ (den s.k. vetoventilen). SSM respektive miljödomstolen meddelar villkor för verksamheten, men sökanden har möjlighet att föreslå villkor i ansökan.

RD menade att detta förfarande avviker från en normal process. Regeringsbeslutet går inte att överklaga annat än till Europadomstolen. JS förtydligade att regeringsbeslutet som sådant inte går att överklaga, utan endast om formella fel begåtts i samband med beslutet.

SKB räknar med att det kommer att ta ungefär tre år att få tillstånd att bygga anläggningarna. Omvärlden följer hur teknikutvecklingen och processen framskrider i både Sverige och Finland, eftersom vi har kommit långt. Vi har valt platser för slutförvaren för använt kärnbränsle. Sverige har valt Forsmark. Finland har valt plats för ett underjordslaboratorium, vilket senare är avsett bli platsen för slutförvaret. I flera andra länder, till exempel England, har man tvingats avbryta en långt kommen platsvalsprocess för att börja om med nya förutsättningar.

Noterades att president Obamas beslut att stoppa slutförvarsplanerna i Yucca Mountain var ett politiskt beslut, liksom kongressens beslut 1987 att låta undersöka enbart denna plats. Stora resurser har under tiden lagts ned på undersökningarna.

4 Undersökning av koppartrådar i Pd-förslutet provrör (SP-försöken)

KA och Kenneth Möller, SP, redogjorde för de planerade undersökningarna av koppartrådarna. Kenneth medverkade per telefon. Visade bilder finns i bilaga A.

Projektförslaget för undersökning av koppartrådarna diskuterades vid senaste referensgruppsmötet, i juni 2010. Sedan dess har synpunkter även inhämtats från Claes Taxén, KIMAB. SKB beställer försöket av SP omfattande alla komponenter. Membranet läggs åt sidan för senare försök och analys.

¹I miljöbalken kapitel 17 framgår:

6 § Regeringen får tillåta en verksamhet som avses i 1 § 1, endast om kommunfullmäktige har tillstyrkt detta.

Samma förutsättning för regeringens tillåtlighet gäller också i fråga om verksamheter som avses i 3 § första stycket 1 eller 4 §, om de avser annat än vattenverksamhet eller trafikanläggningar.

Om det från nationell synpunkt är synnerligen angeläget att verksamheten kommer till stånd, får regeringen trots det som sägs i första och andra styckena, tillåta

1. en verksamhet som anges i 1 § 1, om det är fråga om mellanlagring eller slutlig förvaring av kärnämne eller kärnavfall, och
2. en verksamhet som anges i 4 a § 6–9.

Bild – Sammanfattning

Diskussion om försöket

Frågan om membranets förmåga att släppa igenom vätgas under förvaringstiden har diskuterats på tidigare möten med tanke på att provröret har legat horisontellt, vilket betyder att stora delar av membranet har varit täckt med vatten, och endast en mindre del av ytan har varit exponerad mot luft. Det kan därför bli viktigt att fastställa membranets egenskaper så långt möjligt. För att det ska kunna ske så bra som möjligt kommer provröret därför att öppnas underifrån. Det görs så att risken för att provröret går sönder minimeras.

Vatten, gasfas och koppartrådarna analyseras enligt projektbeskrivningen. Palladiummembran och fog bevaras oskadda i våt atmosfär. Permeabiliteten för väte i palladiummembranet kan bestämmas i efterhand, eventuellt i kombination med en modellanalys av vätetransporten i membranet. Därefter kan man göra andra undersökningar på membranet, särskilt förekomst av koppar. Det är inte tänkt att mäta det väte som kan finnas i membranet. Att mäta pH har diskuterats, men givits låg prioritet eftersom det bedöms vara svårt att genomföra och ha begränsat värde.

GH påpekade att det var synd att SKB inte har ambitionen att mäta om det finns väte i membranet eller inte. Efter cirka tre dagar i rumstemperatur kommer eventuellt väte i membranet inte att finnas kvar. Det är inte tillräckligt att prata om våt eller torr atmosfär. Vad är vått? Hur hög kommer luftfuktigheten att vara? Vad är tjockleken på vattenfilmen?

KM framförde att man kan återskapa både en vått och en torr miljö. Planen är ta hand om vattnet och koppartrådarna, varefter röret återfylls med vatten. Man tränar på att ta hål i botten av provrör.

JS undrade om glasets egenskaper förändras med tiden? Kan det vara så att provröret på SP, som är ett antal år gammalt, har lättare att gå sönder än ett nytt provrör? CLi menade att även om glasets kemi ändras med tiden, så kan vi nog bortse från detta för detta försök, provröret på SP är inte så gammalt.

Tidpunkt för besök på SP i Borås diskuterades och bestämdes till **torsdagen den 9 september, kl 10.30**. Avsikten är att vara med då provröret öppnas.

Diskussion kring publicering av resultaten

Efter avslutat försök skriver SP en rapport som överlämnas till SKB. Det är önskvärt att försöket och resultaten även publiceras i en vetenskaplig tidskrift så att artikeln utsätts för peer review (vetenskaplig bedömning) innan publicering. SKB är positivt till att forskningsresultat publiceras och uppmuntrar till detta, och SP publicerar gärna. PS ifrågasatte vad dessa mätningar kan ge vetenskapligt. Det kommer att bli intressanta data, men de går inte att publicera, menade han, eftersom förhållandena för det här försöket är felaktiga. Provröret har till exempel legat horisontellt, i stället för vertikalt.

5 Kopparkorrosion i syrefritt vatten under gasutveckling (UU-försöken)

Yvonne Brandt Andersson, institutionen för materialkemi vid Uppsala Universitet, redogjorde för planeringen av experiment för att studera kopparkorrosion i vatten utan löst syre. Arbetet ska betraktas som ett grundforskningsprojekt och kräver mycket rena miljöer. Eftersom detta är grundforskning är det viktigt att alla parametrar är kontrollerbara.

Visade bilder finns i bilaga B.

Bild – Experimental

Diskussion kring behandling av kopparytan

Kopparytan kommer att poleras både elektrokemiskt och mekaniskt. En kopparyta som polerats elektrokemiskt blir slätare. Diskuterades kring om hur ytan bör behandlas, både med tanke på eventuell påverkan på vätgasinnehåll i kopparblecket och ytans påverkan på korrosionsprocessen. JS framförde att Chuah menar att kopparkorrosionen i miljö utan löst syre, är en katalytisk ytprocess och i så fall är den beroende av om ytan är slät eller inte. Med tanke på detta är det viktigt att även ta med mekaniskt slipade ytor.

UU:s experiment fokuserar på att genomföra grundläggande försök som kan ge svar på frågan om koppar kan korrodera i en miljö utan löst syre. Det är därför lämpligast att börja med ren koppar och släta ytor. Elektrokemisk polering ger en yta som är en faktor 10 slätare jämfört med en yta som är mekaniskt polerad och gör det möjligt att bli av med dislokationer. Om det är önskvärt kan man göra ytanalyser både före och efter försöket.

Diskussion kring nyttan av dopning av vattenmolekylen

I en av försöksupställningarna planeras $H_2^{18}O$ användas, för att se varifrån syret i korrosionsprodukten kommer. Diskuterades kring nyttan av detta och om det går att genomföra några relevanta mätningar.

I luft finns det väldigt lite ^{18}O , det är mest ^{16}O . Kostnaden för 50 ml vatten med 95 procent ^{18}O är cirka 40 tkr. Användningen skulle ge en möjlighet att jämföra $Cu^{16}O$ och $Cu^{18}O$. Det UU vill åstadkomma är att studera om syret i vattnet har ingått förening på ytan med kopparn. Om det finns ^{18}O i korrosionsprodukten handlar det om en korrosionsprocess. Man kan förvänta sig att finna mycket ^{18}O i produkten, cirka 60 procent.

GH var kritisk och menade bland annat att det redan är publicerat att det finns mycket ^{18}O i produkten på Cu då Cu-metall exponeras mot gasfas med lika delar $^{16}O_2$ och $H_2^{18}O$.

Slutsatsen blev att en del av det som UU föreslår redan har gjorts, men att det är bra att göra om med egna försöksupställningar och med eget material.

Bild – Vacuum system...

YBA: Vi har inkluderat en masspektrometer för att kunna mäta vätgas med jämna mellanrum. Tre försöksuppställningar kommer att byggas. Ett eventuellt försök med O^{18} skulle ske separat.

Bild – Parallel...

Diskussion kring materialet på behållaren

UU planerar att använda behållare av rostfritt stål och kommer att använda $HClO_4$ i försöken. Försökstemperaturen har föreslagits vara $50\text{ }^\circ\text{C}$. PS framförde att kombinationen $HClO_4$ och $50\text{ }^\circ\text{C}$ medför att även andra ytor än kopparytan kan påverkas. Alla metaller som reagerar anoxiskt producerar vätgas. Det skulle medföra en annan källa för bildande av väte, vilket skulle maskera väte från korrosion av kopparn.

Kan det vara lämpligare att använda titanbehållare? Även guldförgyllda bägare föreslogs. IS förelagde att försöken kan utföras i olika slags behållare.

I sammanhanget gjorde GH ett förtydligande, "...syrefritt H_2O ..." finns inte. Vatten innehåller syre! Titel på försöket måste ändras.

Bild – Experimental methods...

Diskussion kring kopparblecket: tjocklek och yta

Försöken måste genomföras under noggrant specificerade förhållanden, om processer på ytan ska kunna studeras. De experimentella metoder som UU föreslår finns och används av deras experter, som har möjlighet att mötas och diskutera resultaten. Det går att bygga "en kammare" som gör det möjligt att föra över kopparblecket direkt till instrumenten, utan att det behöver komma i kontakt med luften. Det kommer att finnas vätgas i kopparblecket från början, som man behöver göra sig av med. Ett sätt är att starta försöket med pumpning.

Diskuterades om det var tillräckligt med pumpning eller om man även borde hetta upp kopparblecket. Genom att utsätta blecket för en temperatur av några hundra grader, till exempel genom glödning, gasar man ut vätgasen ur kopparn. Även ren koppar innehåller några ppm vätgas. Temperaturen diskuterades. Det går att driva ut väte vid $500\text{ }^\circ\text{C}$, men kopparn bör inte hettas upp till så hög temperatur. GH framförde att det borde räcka med en temperatur av $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Tjockleken på kopparblecken har ökats från 0,1 mm till 0,5 mm, för att lättare praktiskt kunna hantera blecken vid studierna av ytan. Om tjockleken ändras kan det medföra att det uppstår andra vägar för vätgasen och att kinetiken påverkas. Skulle det vara möjligt att ha flera kopparbleck i en försöksuppställning? Till exempel en tunn och en tjock i varje. Bleck med olika tjocklek har emellertid olika kinetik och det är därför bäst att endast ha ett bleck i varje försöksuppställning. Det underlättar också beräkningarna av massbalanser. Vill man göra

försök med fler parametrar är det bättre med fler försöksuppställningar. En kompromiss skulle kunna vara att använda 0,3 mm kopparbleck.

En annan parameter som har betydelse för utfallet är kornstorleken. Den kan bestämmas hjälp av bildbehandling efter att provet har etsats. Möjligheten att mäta kornstorleken in-situ med olika spektroskopimetoder föreslogs, men bedömdes vara svårt.

Diskussion kring försökstemperatur

Nästa steg i UU:s arbete är att diskutera omfattning, budget med mera, samt att uppdatera projektbeskrivningen, "Copper corrosion...". Det kommer att ta cirka sex månader innan försöken kan starta. Bland annat måste det testas hur Pd-blecket ska sättas fast så att det blir tätt samt provköra hela systemet. Själva försökstiden är tänkt att bli ungefär 1,5 år, men är möjlig att förlänga. Det är ingen idé att köra försöken så kort tid som några månader. Försökstemperaturen har valts till 50 °C, eftersom temperaturen i slutförvaret kommer att vara ungefär 50 °C efter 1 000 år.

Diskuterades kring att utvidga försöket till att omfatta andra temperaturer. Till exempel följa kinetiken vid tre olika temperaturer genom att ändra temperaturen vid en viss tidpunkt. Med tanke på de förhållanden som kommer att råda i förvaret är det kanske motiverat att även titta på högre temperaturer, trots att temperaturen i förvaret kommer att vara hög under endast några tusen år. GH framförde att eftersom det handlar om grundforskning borde försök genomföras vid olika temperaturer, exempelvis 25, 40 och 50 °C. UU tyckte att förslaget var intressant och skulle fundera vidare.

LR undrade hur man skulle tolka om det inte sker någon förändring av kopparblecken under försöken. Ska det i så fall tolkas som att det inte har förekommit någon kopparkorrosion?

PS framförde att det termodynamiskt är så att både koppar oxid, Cu_2O , och kopparhydroxid CuOH skall bildas på ytan i det försök som planeras på UU om det har gått rätt till. Frågan är hur fort eller långsamt det går och vid vilket vätejämvikstryck. Den empiriska kunskapen visar att koppar korroderar relativt snabbt i rent avgasat vatten vid 60–70 °C. Detta sker i alla kylsystem av koppar i t ex acceleratorer och generatorer. Korrosionen uppgår typiskt till 1-10 mikrometer per år. I ett termodynamiskt öppet system upphör aldrig kopparkorrosionen förrän all koppar är förbrukad.

GH menade att om inget händer i UU-försöket under förutsättning att det är korrekt utfört och systemet är öppet med avseende på väte så går det mot kända termodynamiska data för kopparkorrosion och således även mot våra försöksresultat.

JS menade att man i Lot- och Minican-försöken vid Äspö har sett att korrosionsprocessen fortgår i anoxisk miljö. Försöken på UU kommer att kunna ge en förklaring till vad som sker.

Diskussion kring bakgrundsbeskrivningen i UU:s projektplan

PS har skriftligt fört fram en del synpunkter på den bakgrundsbeskrivning som finns i UU:s projektplan, bland annat att inledningskapitlet inte är bra därför att beskrivningen av

kopparkorrosion hänvisar i stort sett endast till SKB-rapporter. Detta ger inte intryck av att beskrivningen är oberoende. Om man genomför en litteratursökning skulle det resultera i delvis andra referenser. GH framhöll dock att han inte har några invändningar mot vad som ska utföras, utan mot beskrivningen i inledningskapitlet. IS framförde att UU inte instämmer i allt som PS framfört, men att UU kommer att se över texten.

När projektplanen är i slutligt skick kommer den att utgöra underlag för diskussioner mellan SKB och UU. JS framförde att det vore bra att så snart som möjligt ha en färdig text som andra utanför referensgruppen kan ta del av. Nästa steg är att UU stämmer av inledningstexten med PS och tar fram en ny version av projektplanen, som distribueras till referensgruppen.

CB påpekade att diskussionerna hittills mest har handlat om kopparytan. Vad kommer att hända på djupet? Kan de korrosionsprodukter som bildas ändra villkoren för korrosionen på djupet? PS svarade att bildandet av korrosionsprodukter på ytan inte kan medföra att korrosionen på djupet avstannar, endast att korrosionshastigheten minskar. I slutförvaret blir situationen mer komplicerad genom att bentonitleran kan fånga upp kopparjoner. Slutförvaret kommer att vara ett öppet system där kopparn korroderar.

JS framförde att korrosionshastigheten i slutförvaret måste minska med tiden, annars fungerar inte SKB:s koncept. Korrosionshastigheten får inte vara så hög som mikrometer per år i längden. De försök som görs i Äspö är begränsade till 5–10 år, vilket är en nackdel.

CLi konstaterade att i arbetet med säkerhetsanalysen ingår att samla ihop ”bitar” av information och kunskap inom olika områden och sätta ihop dem för att få bättre förståelse av helheten. Detta försök kommer att ge en av dessa bitar.

Diskussion om betydelsen av strålning för korrosionshastigheten

JS har framfört att det verkar finnas oklarheter vad gäller betydelsen av strålning för korrosionshastigheten och att en fråga som kanske kan besvaras på referensgruppsmötet är hur hög dosraten är vid ytan på en kopparkapsel vid deponering och under de första tusentals åren. CLi informerade om att nya strålskärmsberäkningar har utförts, som visar att den högsta dosraten blir 0,18 Gy/h, för den mest pessimistiska konfigurationen i en PWR-kapsel. Dosraten varierar runt kapseln och med höjden. Medelvärdet blir 0,055 Gy/h. Detta är de initiala dosraterna. De minskar med tiden på samma sätt som temperaturen och aktiviteten.

CLe berättade att han av SKB fått en rapport om gammastrålningens effekter på korrosion. Rapporten är framtagen för Yucca Mountain, vilket gör det svårt att använda den för betingelserna i slutförvaret för använt kärnbränsle. CLe anser att man måste göra någon typ av försök med betingelser som är snarlika med de som kommer att råda i slutförvaret. I rapporten framgår att man observerat effekter för koppar som varit i syremättad vattenånga med en temperatur av 150 °C då dosraten varit 100 röntgen per timme, vilket motsvarar 1 Gy/h. Detta är alltså en dosrat som överskrider den SKB räknar med (0,18 Gy/h, se ovan) med endast en faktor 5. SKB måste visa tydligare att strålningen inte har någon betydelse, om det nu är så. CLi svarade att det inte har gjorts studier för svenska förhållanden, men att man ska gå igenom referenserna igen.

6 Höstens program för referensgruppen

Nästa möte med referensgruppen kommer att hållas den 9 november, kl 13–15 eller 15 november, kl 9–12. Kärnavfallsrådet och SSM kommer att bjudas in för att berätta om sina arbeten med kopparkorrosion. Dessutom kommer UU och SP att ge lägesrapporter för sina arbeten.

7 Övriga frågor

JS tog upp den rapport som nyligen har kommit från Strålsäkerhetsmyndigheten: Quality Assurance Review of SKB's Copper Corrosion Experiments, SSM 2010:17. Rapporten behandlar bland annat kvalitetskontrollen i Minican-försöket som bedrivs i Äspö. I rapporten refereras till SKB-interna arbetsrapporter. JS menade att, med anledning av den kritik som framförs i rapporten, SKB bör fundera på hur man ska hantera Minican, Lot och Prototyp. De bör hanteras liknande som de försök som behandlas i denna referensgrupp. Det är viktigt att de resultat som kommer fram från Äspö-försöken har trovärdighet. Det finns ett behov av öppenhet, och även att resultat presenteras under försökens gång.

PW svarade att SKB:s inställning är densamma som tidigare. SKB utesluter inte att det är möjligt att arbeta med andra försök på liknande sätt som vi nu arbetar med SP:s och UU:s försök, om erfarenheterna av detta arbete blir positiva. Detta är något som måste diskuteras inom SKB.

PS påpekade att det i SSM:s rapport riktas skarp kritik mot SKB:s kopparkorrosionsforskning. PW svarade att SKB har tagit del av rapporten och haft diskussioner med SSM om hur man ser på den och en slutsats är att SKB delvis kommer att arbeta på ett annat sätt.

8 Avslutning

Kjell Andersson tackade alla för deras medverkan och avslutade mötet.