



Öppen

Mötesanteckningar

DokumentID 1374948	Version 1.0	Status Godkänt	Reg nr	Sida 1 (8)
Författare Sofie Tunbrant, Lars Birgersson			Datum 2012-11-16	
Kvalitetssäkrad av			Kvalitetssäkrad datum	
Godkänd av Lars Birgersson			Godkänd datum 2013-02-08	

Referensgruppmöte kopparkorrosion 6 november 2012

Kopparkorrosion i syrgasfri miljö

Referensgruppmöte nr 14

Plats: SKB, Blekholmstorget
Datum: 6 november 2012, klockan 9.00–14.30
Närvarande: Rolf Berger (Uppsala Universitet)
Marie Berggren (Östhammars kommun)
Christer Bohlin (Östhammars kommun)
Mats Boman (Uppsala Universitet)
Roland Davidsson (SERO)
Tobias Facchini (Regionförbundet i Kalmar län)
Torbjörn Gustafsson (Uppsala Universitet)
Gunnar Hultquist (KTH)
Christofer Leygraf, (KTH)
Mikael Ottosson (Uppsala Universitet)
Rolf Persson (Oskarshamns kommun)
Peter Szakalos (KTH)
Claes Taxén (Swerea/KIMAB)

SKB: Kjell Andersson (ordförande), Allan Hedin, Johannes Johansson och Christina Lilja. Lars Birgersson och Sofie Tunbrant (sekreterare).

Innehåll

1	Inledning.....	2
2	Anteckningar från föregående möte	2
3	Korrosion av koppar i ultrarent vatten	2
4	Lägesrapport: Strålningsinducerad korrosion av koppar.....	5
5	Information om SKB:s korrosionsforskning.....	6
6	Artikeln om processen med referensgruppen	7
7	Övriga frågor	7
8	Nästa möte.....	7
9	Avslutning	7

Bilagor:

- A: Corrosion of copper in oxygen free water – Mats Boman
- B: SKB:s korrosionsforskning – Christina Lilja
- C: SSM:s arbete med korrosionsfrågor relaterat till ansökan om slutförvaring av använt kärnbränsle – Jan Linder

Svensk Kärnbränslehantering AB

Box 250, 101 24 Stockholm
Besöksadress Blekholmstorget 30
Telefon 08-459 84 00 Fax 08-579 386 10
www.skb.se
556175-2014 Säte Stockholm

1 Inledning

Kjell Andersson öppnade mötet och hälsade alla välkomna till det fjortonde mötet med referensgruppen för försöken om kopparkorrosion i syrgasfri miljö.

Det tillkom en punkt på agendan. Christofer Leygraf kommer att ge en lägesrapport för arbetet med strålningsinducerad korrosion av koppar.

Johan Swahn har per brev meddelat att MKG avslutar sitt deltagande i referensgruppen.

Själva referensgruppmötet kommer att avslutas till lunch. Efter lunch kommer SSM att informera om sitt arbete med frågor om kopparkorrosion.

2 Anteckningar från föregående möte

Anteckningar från föregående möte, den 24 augusti, på SKB:s kontor i Stockholm, har skickats ut för synpunkter till referensgruppens medlemmar. Inga synpunkter har inkommit och slutligt protokoll kommer att skickas ut inom kort.

3 Korrosion av koppar i ultrarent vatten

Mats Boman presenterade resultaten från de pågående försöken på Ångströmlaboratoriet (Uppsala universitet), se bilaga A.

Bild – Experimental set-up (1)

I kammaren placeras koppar och vatten i en glasbägare. Om kopparen korroderar bildas vätgas, som passerar genom palladiummembranet och ett ökat tryck kan uppmätas. Då försöket bryts är det möjligt att analysera bildade korrosionsprodukter.

Bild – Result Cu + H₂O (2)

I försöket ("Main1") placerades koppar och vatten i en glasbägare i en kammare. Kammaren förseglas med ett palladiummembran i en kopparpackning. Trycket ovanför palladiummembranet mättes. Försöket pågick under cirka tre månader. Det högsta trycket, cirka 0,09 mbar, uppmättes efter cirka 1 800 timmar och minskade sedan sakta. Trycket 0,09 mbar motsvarar ungefär 1/10 av det tryck Hultquist uppmätte i sitt försök på KTH.

Bild – Pressure reference 1, only H₂O + Cu sealing (3)

I försöket placerades en glasbägare med bara vatten i en kammare och kammaren förseglas som tidigare med ett palladiummembran i en kopparpackning. Trycket ovanför palladiummembranet mättes. Försöket pågick under cirka tre månader. Det högsta trycket uppmättes efter cirka 1 800 timmar, därefter minskar det sakta. Tryckökningen var cirka 60 procent av trycket som uppmättes i det försök där koppar placerats i vattnet. Frågan är varför en tryckökning registreras. Beror det på närvaron av koppar i packningen?

Bild – Pressure reference 2, H₂O + Ag-sealing (4)

Då kopparpackningen byts ut mot en silverpackning blir tryckökningen ungefär hälften så stor.

Bild – Flow of H₂O through Pd during pumping (5)

Den övre kammaren pumpades ur under 5–6 dagar. Kurvan visar flöde av vätgas från undre till övre kammaren.

Bild – Vad fanns i övre kammaren i Main 1? Masspektrometer (6)

Mätning med masspektrometer visar att övre kammare i försöket "Main1" innehöll 99 procent vätgas.

Bild – Vad fanns i övre kammaren? Alla tre försöken (7)

Även övre kammaren i försöket "Reference1" (kopparpackning) innehöll i stort sett endast vätgas. I försöket "Reference2" (silverpackning) återfanns huvudsakligen vätgas, men även kvävgas och vatten.

Bild – Pressure Main 1 after pumping down (8)

Kammaren pumpades ur under 5–6 dagar. Därefter ökar trycket åter. De senaste resultaten i kurvan är bara någon dag gamla. Tryckmätningen kommer att fortsätta.

Bild – Pressure reference 1 (only copper sealing) (9)

Även i detta försök skedde urpumpning under några dagar, varefter tryckökningen mäts.

Bild – Pressure reference 2 (silver sealing no copper) (10)

I detta försök utfördes två urpumpningar. Därefter noterades en tryckökning, som har börjat klinga av.

Allmän diskussion

Sammanfattningen av hittills erhållna resultat från tryckexperimenten diskuterades.

Gunnar Hultquist frågade efter tolkningen till tryckminskningen efter maxtrycket. Kan läckage i sidled uteslutas? I den försöksuppställning som användes på KTH kunde vätgas inte diffundera horisontellt genom metallpackningen, ut ur systemet. I Uppsalaförsöken kan den det. Peter Szakalos påpekade att uttransporten/läckaget av vätgas är så stort att det maskerar "verkligheten". Om mängden koppar skulle ökas till den dubbla skulle produktionen av vätgas öka, vilket skulle göra att läckaget får mindre betydelse.

Eventuell bildning av vätgas i försöket med silverpackning ("Reference2") diskuterades. Gunnar framförde att vätgasen inte bildats i försöket, utan vätgas finns i alla metaller och frigörs då trycket sänks.

Diskuterades om reaktionen är ytpassiverande eller om det är en jämviktsreaktion. Gunnar framförde att för att kunna få ett svar på denna fråga måste man låta ett experiment pågå så länge att det är möjligt se korrosionen med blotta ögat.

Bild – ICP-MS Joner i vatten (14)

(ICP-MS – Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

Huvudsakligen hittades joner från glasytan till exempel kisel, natrium, kalium, klorid och bor. Halten koppar var 1,5 ppb.

Bild – ERDA-results – 1 month run (21)

(ERDA – Elastic recoil detection analysis)

Resultaten visar att vätgashalten i kopparen hade ökat efter att den stått en månad i vatten.

Analysdjupet var cirka 160 nanometer.

Bild – NRA results (22)

(NRA – Nuclear resonance analysis)

Kontamination av vätgas på provytorna innebär att det är svårt att kvantifiera mängden vätgas i metallen.

Bild – Sammanfattning ERDA NRA (23)

Resultaten visar att ytkoncentrationen av väte i kopparen minskar efter vätgasreduktion och värmebehandling under UHV och att den ökar efter en eller tre månader i rent syrgasfritt vatten.

Bild – XPS resultat (24)

(XPS=Esca – Electron spectroscopy for chemical analysis)

Proverna har flyttats från experimentuppställningen till analys utan att exponeras för luft.

Kol syns i samtliga kurvor. Metallisk koppar och koppar(I)oxid ger samma utslag. Koppar(II)oxid syns i obehandlat prov.

Allmän diskussion

Gunnar Hultquist påpekade att om vinkeln ändras i XPS, så ändras även informationsdjupet. Detta skulle innebära att förändringar vad gäller syre borde kunna registreras. Det är bättre att ändra vinkeln än att sputtra.

Christofer Leygraf framförde att Raman-spektroskopi är en ytkänslig metod. Sådan utrustning finns på KTH, som där för närvarande används för analys av koppar i andra sammanhang. Skulle det vara möjligt att flytta en handskbbox från Uppsala till KTH? Mats Boman konstaterade att förflyttningskammare finns tillgängliga i Uppsala.

Peter Szakalos frågade om glaset kan utgöra en jonbytare för koppar? Mats Boman konstaterade att preliminära resultat visar att det finns mycket små mängder koppar i glaset. Fler resultat kommer. Mats konstaterade vidare att det finns vätgas i den övre kammaren. Frågan är varifrån den kommer.

Roland Davidsson framförde att temperaturen i de försök som genomförts i Studsvik, KTH och Uppsala har varit vid lite olika, cirka 50–70 °C, medan kapseln i slutförvaret kommer att ha en temperatur av upp till cirka 100 °C. Gunnar menade att temperaturen har betydelse, både för syre-kopparbindningen och väte-kopparbindningen. Båda bindningarna löses upp vid 200–250 °C. Det är samma för alla metaller. Hastigheten för avgivning av väte ökar med temperaturen upp till 100 °C, varefter den minskar. Roland frågade vilken temperatur kapseln kommer att ha på insidan. Allan Hedin förklarade att temperaturen på insidan kommer att bli obetydligt högre än på utsidan eftersom koppar leder värme bra. Den goda värmeledningsförmågan kommer även att resultera i att det inte kommer att finnas några ”hotspots” i kapseln.

Det mail Gunnar skickat till referensgruppen den 16 oktober diskuterades. I detta framför han bland annat: ”Eftersom man i Uppsala har introducerat väte i kopparmetallen vid elektrolytpoleringen och därefter värmt i vakuum (med avsikt att driva ut tidigare introducerat väte) har Ångströmlaboratoriet INTE UPPREPAT publicerat försök på KTH. Värmebehandlingen har ej varit tillräcklig för att avlägsna det väte som introducerats vid elektrolytpoleringen. Även korntillväxten som sker under värmebehandlingen har referensgruppen ej tagit del av. Båda dessa avvikelser som har gjorts vid Ångströmlaboratoriet kan leda till en lägre korrosionshastighet.” Gunnar betonade att den värmebehandling som gjorts i Uppsalaförsöket (450 °C under fyra timmar) inte är tillräcklig för att driva ut vätgasen. Mats konstaterade att utvecklingen av vätgashalten följdes med masspektrometri (MS). Resultaten visade en vätgastopp som sedan minskade och stannade av.

Mats bekräftade att de försök som genomförs i Uppsala inte är en upprepning av de försök som gjordes på KTH. Både Mats och Gunnar konstaterade att försöken i Uppsala och KTH inte går att jämföra rakt av. Kjell Andersson inflikade att detta aldrig varit meningen, utan syftet med de försök som nu genomförs i Uppsala är att få grundläggande förståelse för korrosion av koppar i syrefri miljö. Peter Szakalos framförde att det vore intressant att evakuera systemet med jämna mellanrum och analysera ytorna efter ett år, då det skulle finnas mer korrosionsprodukt.

Mats informerade om att det finns sju kopparbleck i varje burk i tryckökningsexperimenten. Tillsammans har dessa sju bleck en yta av 100 kvadratcentimeter. Gunnar påpekade att ytan i de försök som genomfördes på KTH var 140 kvadratcentimeter. I Uppsalaförsöken är ytan mindre och dessutom polerad, vilket ger mindre yta som är tillgänglig för korrosion.

Mats nämnde att slipningen ger defekter som försvinner vid värmebehandling. Gunnar framförde återigen att behandling av proverna i 400 °C under fyra timmar inte gör någon skillnad. Har man tittat på korntillväxt? Mats informerade om att man inte tittat på detta. Christina Lilja framförde att det behövs en temperatur av 750 °C för att få korntillväxt.

Christofer Leygraf kommenterade att det handlar om små effekter. Hur är det med reproducerbarheten? Går försöken att upprepa? Peter föreslog att mängden kopparyta i försöken skulle dubblas, för att få större effekt.

Bild – Experiment 4, ej i handsbox (25)

Försöket är utfört utan koppar och utanför handsboxen. Den undre kammaren har pumpats ut tio gånger för att ta bort all luft. Försöket liknar tidigare presenterat försök, ”Reference 1”, men tryckkurvorna skiljer sig en del. Gunnar Hultquist föreslog att gasen ska analyseras. Är det värtgas?

Allmän diskussion

Marie Berggren konstaterade att det verkar som att fler och fler felkällor kommer fram. Kjell Andersson noterade att frågan om membranets täthet i sidled kom upp för första gången i dag.

Christofer Leygraf betonade att det är viktigt att ta fram en enkel populärvetenskaplig beskrivning av de försök som nu pågår.

Tobias Facchini frågade om huvudsyftet med de försök som nu pågår är att kunna applicera resultaten på kopparkapslarna i slutförvaret. Är försöksförhållandena anpassade för det? Kjell Andersson informerade om att huvudsyftet med de nu pågående försöken är att under rena och kontrollerande förhållanden studera om de processer Gunnar Hultquist tidigare beskrivit existerar. Det handlar alltså om grundforskning. Peter Szakalos påpekade att SKB säger att KBS-3-metoden bygger på termodynamisk immunitet hos koppar, vilket är felaktigt rent teoretiskt och även experimentellt enligt de resultat Gunnar Hultquist tidigare publicerat. Kjell Andersson och Christina Lilja framförde att i detta skede handlar det om att förstå om processerna finns och vad som i så fall är drivkraften.

Roland Davidsson frågade vad som kommer att hända med korrosionsprocesserna i närvaron av strålning. Christofer Leygraf informerade om att i de försök som görs vid KTH med strålningsinducerad korrosion, utsätts proverna för en stråldos som motsvarar ungefär 100 år i slutförvaret. (Mer information om dessa försök finns under punkt 4 nedan.) Christina Lilja betonade att det gäller att först förstå mekanismerna. Därefter kan man använda denna kunskap för att analysera vad de har för betydelse.

4 Lägesrapport: Strålningsinducerad korrosion av koppar

Christofer Leygraf, KTH, gav en lägesrapport från arbetet med strålningsinducerad korrosion av koppar. Enligt Christofers önskemål bifogades inte de bilder som visades.

Försöken med strålningsinducerad korrosion är en fortsättning av ett examensarbete utfört av Åsa Björkbacka och bedrivs som ett samarbete inom skolan för Kemivetenskap vid KTH mellan Kärnkemi och Korrosionslära. Arbetet påbörjades år 2011 och är finansierat av SKB.

I försöken bestrålas provbitarna med gammastrålning från en kobolt-60-källa. Tre olika doshastigheter har använts: 0,022, 0,103 och 0,213 Gy/s. Bestrålningstiderna har varit mellan 168 och 480 timmar. Proverna har utsatts för en stråldos som motsvarar ungefär upp till 100 år i slutförvaret.

Strålningen har visat sig orsaka förhöjd korrosion på koppar, jämfört med utan strålning. Detta eftersom strålningen genererar reaktiva radikaler i vattnet som i sin tur skapar förhållanden som gynnar korrosionsangrepp. Resultaten visar att en större totaldos resulterat i en större korrosionseffekt.

Vid en och samma totaldos, har prover utsatta för den lägsta intensiteten visat den kraftigaste korrosionseffekten. Detta eftersom de reaktiva radikaler som bildas då får längre tid på sig för att orsaka korrosion.

Försöken har utförts under förhållanden som är långt från de som kommer att råda i slutförvaret. Förutom att strålintensiteten är avsevärt högre än i slutförvaret, används rent vatten i försöken. Att istället utföra försöken i salt vatten skulle antagligen öka variationsrikedomen på angreppen.

Angreppen varierar i storlek och form. Angreppen är inte jämnt fördelade över provbitens yta, utan förefaller ske stokastiskt. Analys med atomkraftsmikroskopi (AFM) har gett bra och detaljerad information om angreppens geometri. De har ofta en karakteristisk cirkulär utbredning med cirka 20 mikrometer i diameter och ett djup av upp till en mikrometer. Angreppen innebär en nettoförlust av koppar i det angripna området. Det handlar dock inte om vad man traditionellt kallar för gropfrätning. Försöken har utförts i slutna system och inga mätningar har gjorts om vätgas bildas.

Mätningar med konfokal Ramanspektroskopi visar att korrosionsprodukten består av koppar(I)oxid och koppar(II)oxid, dock huvudsakligen koppar(II)oxid.

Försök har gjorts att modellera korrosionen. Den beräknade korrosionseffekten uppgår till cirka 1/10 av den uppmätta. Det är okänt varför skillnaden är så stor.

I tidigare Sovjetunionen gjordes i början av 1970-talet studier av strålningsinducerad korrosion, bland annat på koppar. Detta bland annat för att förstå de processer man kan förvänta sig i kärnkraftverk. Resultaten från dessa arbeten finns publicerade på tyska. Trots att de utfördes för ganska länge sedan hade man en god mekanistisk kännedom om strålningsinducerad korrosion.

Christina Lilja informerade om att försöken på KTH kommer att pågå åtminstone så länge doktorandarbetet pågår.

5 Information om SKB:s korrosionsforskning

Christina Lilja informerade om SKB:s korrosionsforskning, se bilaga B.

Bild – Pågående korrosionsforskning på SKB (2)

Vad gäller korrosion i syrgasfritt vatten så har SKB nyligen skickat en tidsplan till SSM för när resultat kommer från de studier som nämnts i SKB:s svar på SSM:s begäran om komplettering (SSM2011-2426-16, Kopparkorrosion).

Bild – I. Korrosion i syrefritt vatten (4) -2(5)

Provrörsförsöken med kopparbleck som genomförs av Microbial Analytics i Göteborg diskuterades. I försöken mäts koncentration och sammansättning hos gasfasen, samt analyser av kopparhalten i vattnet. Provrören är förslutna med gummiproppar.

Gunnar Hultquist konstaterade att resultaten från dessa mätningar skulle kunna bidra till diskussionerna inom referensgruppen. Christina Lilja instämde i detta samt informerade om att försöken varit behäftade med problem, men att det snart bör finnas användbara resultat framme.

Bild – II. Experiment på Äspö (8) -1(2)

Marie Berggren frågade hur länge MiniCan-försöket ursprungligen var tänkt att pågå. Christina Lilja svarade att det ursprungligen var tänkt att pågå under några år, men att försökstiden inte var planerad i detalj.

Bild – III. Andra korrosionsstudier (10)

Rolf Berger informerade om att han, åt SKI, tittat på sulfidkorrosion. Det är viktigt att ta reda på vilken typ av korrosion som sker i närvaro av sulfider. Om det är punktkorrosion är det allvarligt! Christina Lilja informerade om att SKB har med frågan om lokala korrosionsangrepp på grund av sulfider i analyserna.

Bild – Fortsatt planering (11)

Christina Lilja informerade om att SSM:s begäranden om kompletteringar ligger inom ramen för den pågående forskningen, men att de kan leda till vissa omprioriteringar av forskningsinsatserna.

Allan Hedin frågade Gunnar Hultquist vilka arbeten han för närvarande bedriver som kan vara av intresse för gruppen att känna till. Gunnar svarade att han har experiment på gång för att bestämma mängden väte i olika metaller, inklusive koppar. Sammanfattningsvis kan noteras att det finns mer väte i metaller än vad det ur termodynamisk synpunkt borde finnas. Väte i metaller ställer till med problem!

Christina Lilja och Kjell Andersson konstaterade att de likartade arbeten som utförts av Gunnar Hultquist (analyser av provbitar från Prototypförvar), Rosborg (ska bli en SKB-rapport) och Taxén (ska bli en SKB-rapport) behöver samlas ihop.

6 Artikel om processen med referensgruppen

Kjell Andersson kommer att skriva artikeln om processen med referensgruppen själv och publicera den i sitt namn. Kjell kommer inom kort att skicka ut ett utkast till gruppen för synpunkter.

7 Övriga frågor

Inga övriga frågor.

8 Nästa möte

Nästa möte bestämdes till måndagen den 25 mars, klockan 9.00–15, på SKB:s kontor i Stockholm.

Mötet kommer bland annat att ägnas åt Minican, Claes Taxéns rapport (hur han tagit om hand synpunkterna från granskningen i slutlig version) och lägesrapport från Uppsalaförsöken.

9 Avslutning

Kjell Andersson tackade alla för deras medverkan och avslutade mötet.

SSM:s arbete med korrosionsfrågor

Efter lunch anslöt Ansi Gerhardsson och Jan Linder från SSM. Jan Linder presenterade SSM:s arbete med korrosionsfrågor relaterade till SKB:s ansökan om slutförvaring av använt kärnbränsle, se bilaga C.

Diskussionerna handlade till stor del om den pågående prövningsprocessen. SSM:s prövning har samordnats med Mark- och Miljöödomstolens. SSM kommer att lämna sin bedömning till regeringen, som kommer att fatta beslut om tillstånd enligt kärntekniklagen respektive tillåtlighet enligt miljöbalken. Innan regeringen fattar sitt beslut kommer man att tillfråga de berörda kommunerna, som

har vetorätt i frågan: Östhammars kommun när det gäller Kärnbränsleförvaret och Oskarshamns kommun om inkapslingsanläggningen.

Jan Linder konstaterade att prövningsprocessen i Finland är likartad med den vi har i Sverige. Det förekommer visst begränsat formellt utbyte av erfarenheter avseende KBS-3-metoden mellan SSM och SSM:s motsvarighet i Finland, STUK.