



DokumentID  
1457514

Ärende

Strålsäkerhetsmyndigheten  
Att: Ansi Gerhardsson  
171 16 Stockholm

Handläggare  
Christina Lilja  
Er referens  
SSM2011-1137-64  
Kvalitetssäkrad av  
Allan Hedin  
Godkänd av  
Helene Åhsberg  
Kommentar  
Granskning, se SKBdoc 1387259

Sida  
1(9)  
Datum  
2014-11-17  
Ert datum  
2014-09-30  
Kvalitetssäkrad datum  
2014-11-21  
Godkänd datum  
2014-11-21

## Svar till SSM på begäran om komplettering rörande fosfors inverkan på koppars krypegenskaper

Strålsäkerhetsmyndigheten, SSM, har vid möte 2014-06-25 med Svensk Kärnbränslehantering AB, SKB, begärt komplettering om fosfors inverkan på koppars krypegenskaper.

### *SSM:s fråga*

I SKB:s ”Svar till SSM på begäran om komplettering rörande Kapselns mekaniska integritet” SKBdoc 1371849, delfråga 5, vilket lämnades i februari 2014, redovisades kunskapsläget för fosfors inverkan på koppars krypegenskaper. Som underlag till redovisningen lämnades rapporten ”The role of phosphorous for mechanical properties of copper”, SKBdoc 1417069.

Enligt anteckningar från möte 2014-06-25 mellan SSM och SKB, punkt 8 i listan med kvarstående frågor anges att ”SKB återkommer med förslag till eventuella sätt att besvara SSM:s kvarstående frågor kring mekanismer som avgör fosfors effekt på duktilitet.”

SKB har därefter svarat SSM, per 2014-11-11 (SKBdoc 1452923):  
”SKB återkommer med en beskrivning av pågående forskning som bedrivs för att utreda mekanismen för fosfors inverkan på koppars krypegenskaper, senast 21 november.”

### **SKB:s svar**

Nedan följer en beskrivning av pågående och planerad forskning som bedrivs för att utreda mekanismen för fosfors inverkan på koppars krypegenskaper.

### **Inledning**

Det finns nu omfattande material som visar att fosfor inverkar på koppars krypegenskaper. Under senare år har stora framsteg gjorts i att studera de mekaniska egenskaperna även på atomär nivå. En förståelse för de underliggande mekanismerna behövs för att på ett betryggande sätt kunna extrapolera resultat från relativt kortvariga krypprover till tiden i förvaret.

**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

SKB har summerat arbetet och kunskapsläget för kryp i koppar vid flera tillfällen, till ansökan om kärnbränsleförvaret framförallt i Andersson-Östling och Sandström (2009), och i en rapport till SSM (SKBdoc 1417069) som svar på ovan nämnda begäran om komplettering. I det följande beskrivs SKB:s fortsatta forskningsarbete med att utvärdera fosfors inverkan på koppars krypegenskaper.

Dessa insatser görs parallellt med arbete med att uppdatera de konstitutiva ekvationer som ska implementeras för krypberäkningar på fullstora kapslar till Designanalysen som ska uppdateras till PSAR.

### **Kunskapsläget om fosfors inverkan i enlighet med rapporteringen i februari 2014**

En stor mängd experimentella data visar att även i så små mängder som under 100 viktsppm ger fosfor en kraftig höjning av kryphållfastheten och en förbättring av krypduktiliteten. Detta är ett tecken på att fosfor påverkar korngränserna snarare än kopparmatrisen i sig. Det är genom tidigare kvantitativa atomistiska beräkningar (Korzhev et al. 2001) känt att fosfor interagerar starkt med både dislokationer och korngränser, och det finns därför en drivkraft för ackumulering av fosfor i dessa delar av materialet.

I krypmodellerna beskrivs den ökade kryphållfastheten av att ansamlingen av fosfor till dislokationerna ger en låsningseffekt (Sandström och Andersson 2008) och den ökade duktiliteten av en höjd hållfasthet i korngränserna (Sandström och Wu 2013). Båda modellerna bygger på de två antagandena att i) fosforatomerna ackumuleras runt dislokationer och bildar så kallade Cottrell-atmosfärer, ii) fosforatomerna segtrar till korngränser och påverkar korngränsglidning och/eller reducerar kryphastigheten nära korngränserna.

Den exakta mekanismen för hållfasthetshöjningen i korngränserna på grund av fosfor är inte klarlagd. En möjlig mekanismförklaring som diskuterats länge är att interaktion mellan fosfor och korngränser skulle reducera korngränsglidningen. Andra möjliga förklaringar är att fosfor minskar den lokala krypdeformationen och rörelsen hos dislokationer i korngränserna. Alla tre processerna påverkar utvecklandet av kaviteter, men det är inte klarlagt vilken av processerna som har störst betydelse när det gäller fosfors inverkan.

Det är kaviteter som initierar brott i korngränser. Det krävs en större plastisk deformation för att bilda kaviteter när fosfor är närvarande, vilket har visats i både modellering och experiment, se figur 1 i SKBdoc 1417069 (som i sin tur finns publicerad i Sandström och Wu 2013).

### **Nya resultat**

De senaste årens krypprovning och modellutveckling (vilket tillkommit efter ansökan om Kärnbränsleförvaret) har gett flera nya insikter om deformationsprocessen och om korn och korngränser i koppar. Dessa ligger till grund för det fortsatta arbetet med både provning och modellering. De viktigaste resultaten finns i följande rapporter och publikationer.

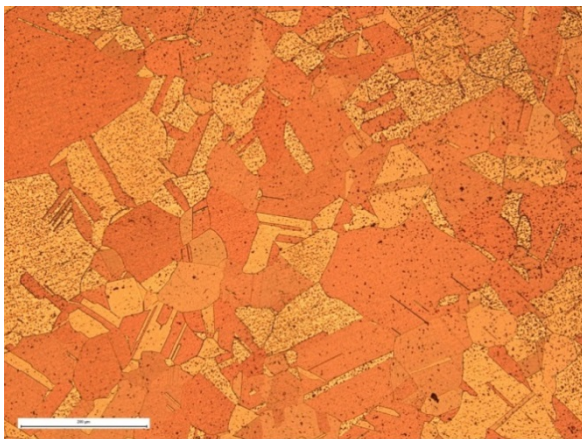
1) En artikel som visar hur en substruktur uppstår i kornen under krypprovningen har publicerats (Wu et al. 2014). Substrukturen består av anhopningar av dislokationer vilka formar sig till tunnare eller tjockare cellväggar. Kallbearbetning ger tunnare men stabilare cellväggar och en tydligare cellstruktur. Detta är den sannolika förklaringen till att kalldeformation ofta ger en höjd kryphållfasthet, se vidare punkt 2) nedan.

Man kan utgå ifrån att fosfor segrar till dessa cellväggar av anhopningar av dislokationer på samma sätt som till enskilda dislokationer, men detta har ännu inte verifierats genom experiment.

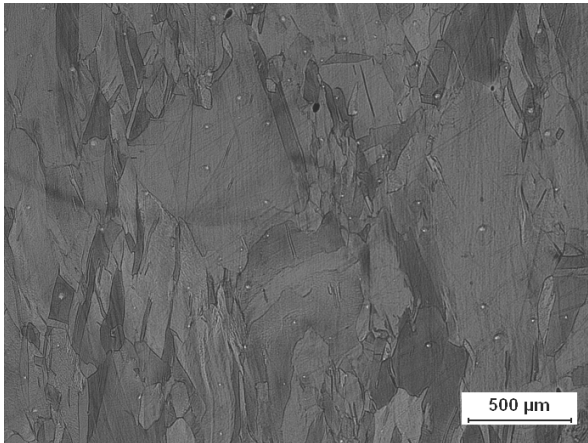
2) Arbetet med att studera inverkan av pålastningsförloppet har fortsatt, och en rapport (Mannesson och Andersson-Östling 2014) kommer att publiceras inom kort.

De tidigare studierna av kallbearbetat material (Martinsson och Andersson-Östling 2009) har visat att kallbearbetning ökar kryplivslängden (minskar kryphastigheten) hos Cu-OFP. En föreslagen mekanism för detta är att kallbearbetningen stabiliserar cellstrukturen i kornen. På detta sätt kan dislokationstätheten vara högre och kryphållfastheten högre. Vid en stegvis pålastning på krypproverna minskar kryplivslängden jämfört med ett prov som lastas på med samma slutlast i ett enda steg. Förlängningen av provstaven är densamma. Ett tydligt resultat är också att när lasten ändras (ökas eller läggs på igen efter en kort avbrott) så kommer en ny fas av primärt kryp. Dessa iakttagelser stämmer också med de hopp i krypkurvor som uppkommit vid omlastning (höjning av lastarmen) som varit nödvändigt att använda vid provning i gamla kryppriggar utan stegmotor.

3) SKB har i en undersökning krypprovat kopparmaterial som skiljer sig åt genom att uppvisa olika dämpning för ultraljud (SKBdoc 1411196), varvid även metallografiska undersökningar gjordes. Materialet med högre dämpning än vanligt (i ultraljudsprovningen), kryptestades vid 125°C. Ingen skillnad i krypegenskaper mot standardkoppar kunde uppmätas vid krypprovningen. Den högre ljuddämpningen beror troligen på en annorlunda fördelning av kornstorlekar. I provmaterialet fanns relativt stora korn, ca 500 µm, i en omgivning av mindre korn, ca 100 µm, se figur 1. I figur 2 visas hur de små kornen blivit avlånga, medan de stora kornen bara uppvisade mindre förändringar efter krypprovningen. Detta är alltså ett ytterligare resultat som pekar på att förståelse för kornen och deras substruktur är viktigt.



**Figur 1** Mikrostruktur före krypprovning, med en blandning av stora och små korn.



**Figur 2** Liknande mikrostruktur som i Figur 1, efter krypprovning. Notera utsträckningen hos de små kornen jämfört med det mer oförändrade utseendet hos de stora kornen.

4) Två krypprover har utförts vid 125°C på Cu-OFP på runda provstavar med parallella plana ytor. Proverna avbröts och korngränsglidningen uppmättes. En rapport med den preliminära titeln ”Grain boundary sliding in phosphorus alloyed oxygen-free copper under creep”, är under framtagning och beräknas publiceras som en SKB-rapport under 1:a kvartalet 2015.

Preliminärt kan noteras att korngränsglidningen uppmättes till 25 μm per töjningsenhet, vilket är i samma storleksordning som tidigare uppmätts vid kortvariga krypprover vid 400-600°C (Ayensu och Langdon 1996) och vid dragprovning vid 150 och 200 °C (Pettersson 2010). Resultaten pekar på att hastigheten för kornglidning inte påverkas av fosfor. Det totala antalet korngränsglidningar var dock litet i de nya proverna, vilket kan vara en del av förklaringen till den positiva inverkan av fosfor på krypduktiliteten.

5) För att studera inverkan av olika spänningstillstånd, har krypprovning utförts på fyra olika typer av provstavar: runda provstavar med anvisningar, CT-provstavar (fyra prover utan ”side grooves” och ett med dito) vid temperaturer upp till 175 °C, flata provstavar med anvisningar så att höga skjuvspänningar uppstår, samt runda provstavar provade i kompression med material med och utan tidigare kallbearbetning i drag. Inverkan av spänningstillstånd på krypdeformationen har kunnat beskrivas med hittills framtagna modeller. En rapport med den preliminära titeln ”Influence of cold work and notches on creep failure of Cu-OFP”, är under framtagning, och beräknas publiceras som en SKB-rapport under 1:a kvartalet 2015.

### **Fortsatt arbete**

Det fortsatta arbetet har som mål att utreda mekanismen för fosfors inverkan på koppars krypegenskaper och ta fram modeller som kan beskriva detta, och konstitutiva ekvationer som kan användas i beräkningar av kapselns uppträdande under last. Arbetet bedrivs i parallellt inom flera delområden, och med olika angreppssätt. Arbetet kommer troligen att ta flera år, men resultat kommer att göras tillgängliga som SKB-rapporter och/eller publiceras vetenskapligt efter hand. Arbetet läggs upp så att det ständigt finns ett utbyte mellan de experimentella delarna (såväl krypprovning som metallografi) och modelleringsinsatserna. Modelleringen sker i olika skalor – från ab-initio-beräkningar av interaktioner mellan t ex atomer och vakanser i matrisen till krypmodeller som kan

användas för att modellera provstavar och kapslar. Emellan dessa skalor finns modellering av kristallkorn och cellstrukturer däri. På samma sätt angrips de experimentella undersökningarna där TEM (Transmission Electron Spectroscopy) och SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) används för att studera kemisk sammansättning och dislokationer på nm-nivå. SEM (svepelektronmikroskopi), eventuellt tillsammans med TEM används för att studera deformationer på kornnivå, medan metallografiska undersökningar och klassiska krypprov används för att följa processen på makroskopisk nivå. I det följande ges en översikt av de olika studierna som pågår eller planerats.

### ***Ab-initio-beräkningar***

Interaktionerna mellan substitutionella och interstitiella element (föroreningar), med vakanser, dislokationer och korngränser studeras med ab-initio-beräkningar i ett pågående arbete vid KTH, Materialteknologi. Beräkningarna görs för bindningsenergin mellan lösta atomer, och mellan en löst atom och vakanser, dislokationer respektive korngränser, med DFT-metoden (Density Functional Theory). De lösta atomslag som studeras är de substitutionella *3sp*-elementen (Al, Si, P och S), och de interstitiella elementen H och O. Beräkningarna ger bindningsenergin för dessa föroreningar till olika platser vid en dislokation eller korngräns. Eventuellt kommer också Ni och Ag att studeras, eftersom experimentella data finns för dessa föroreningar i koppar.

### ***Fortsatt modellering av diffusion***

Arbete planeras också för att försöka kvantifiera diffusionsprocessen för fosfor, vakanser och eventuellt dislokationer, både för enstaka korn och för polykristallint material. Som indata behövs bl a resultat från ab-initio-beräkningarna. Det är viktigt att få diffusionsprocesserna noggrant beskrivna, eftersom diffusionsmodellering ingår i de deformations- och duktilitetsmodeller som tagits fram. Det här arbetet beräknas starta vid mitten av 2015.

### ***Studier av segring av element***

Tidigare har det varit svårt att studera segring av fosfor, svavel och syre till korngränser, eftersom dessa inte har gått att urskilja med de analysmetoder som stått till buds. Med SIMS och avancerade varianter av TEM kommer nu korngränser att studeras, för olika materialtillstånd såsom extruderat, maskinbearbetat, värmebehandlat och krypprovat.

Arbete har påbörjats för att validera den tidigare framtagna termodynamiska modellen för koppar-fosfor-systemet (Magnusson och Frisk 2013a, b). Målet är att oxidera kopparprover i en kontrollerad miljö med låg syrepotential. Denna miljö ska vara tillräckligt oxiderande för att generera de mest stabila oxiderna (exempelvis kopparfosfat) men reducerande nog att undvika en tät oxidfilm (exempelvis kopparoxid). Därefter kommer olika metoder att användas för att validera att de stabila syre- och svavelföreningarna (dvs fosfater resp. sulfider): XRD (röntgendiffraktion) för bestämning av oxidtyper på ytan, SEM (svepelektronmikroskopi) med elementkaraktisering (EDS/WDS) för karakterisering av oxidlager, och eventuellt högupplöst TEM (för små oxider).

### ***Modell av kopparmaterialet med korn och korngränser***

#### ***Mikrostrukturmodell***

Arbete har startat för att utveckla en modell för mikrostrukturen med korn och korngränser. Utgångspunkter är kunskapen att fosfor söker sig till dislokationer, och att dislokationerna låses av fosfor, och iakttagelsen att små korn deformeras mer än stora. Inverkan av strukturer av dislokationer och korngränser kommer att undersökas, liksom hur deformationen inuti kornen går till. Målet är en modell med korn med slumpmässigt

fördelad storlek och riktning. I en sådan modell ges möjlighet att ha olika krypmodeller och konstitutiva ekvationer i olika delar av samma korn. Tanken är att modellera i både 2D och 3D. Vid utvecklingen av denna mikrostrukturmodell kommer också den senaste kunskapen om konstitutiva ekvationer för kopparn att inkluderas.

#### *Krypprovning och metallografi*

För att verifiera modelleringen av mikrostruktur kommer krypprovning att genomföras på material med olika mikrostruktur vid ca 75°C. Proven kommer att avbrytas vid olika töjningar och studeras metallografiskt.

Särskilt studeras segring och fördelning av fosfor till korngränser och inuti korn, som funktion av tid och fosforhalt, både från avbrutna provningar och från krypprover som gått till brott. Bildanalys kommer att användas för att studera deformation av kornen.

De tekniker som är planerade att användas är:

- mikrohårhetsprovning för att mäta hårdhet hos korngränser, tvillingar och inuti korn
- SEM och EBSD (Electron Backscatter Diffraction) för att kvantifiera kornstorlek och kornfördelning med och utan tvillingar
- TEM för att studera dislokationstäthet och storlek hos delar av korn
- SIMS för att kvantitativt studera koncentration och fördelning av fosfor inuti korn, i korngränser, tvillingar och dislokationer. Eventuellt kommer även svavel att studeras.

Eventuellt kommer också försök i atomsond att utföras, för att studera anrikning av fosfor till dislokationer och verifiera bildande av Cottrell-atmosfärer.

#### ***Modell för kallbearbetad koppar***

##### *Återhämtning av dislokationer i kallbearbetad material*

Den långa kryplivslängden (låga kryphastigheten) hos kallbearbetade provstavar (Martinsson och Andersson-Östling 2009) beror troligen på en långsam återhämtning i cellstrukturen, dvs en långsam annihilering av dislokationer av motsatt tecken. Detta måste beaktas när konstitutiva ekvationer för krypdeformation formuleras.

##### *Successivt pålagd last och avlastning*

Beteendet vid provning med långsam pålastning, pålastning i flera steg och vad som händer vid återupptagna provningar har nu blivit tydligare (Mannesson och Andersson-Östling 2014), men det återstår att beskriva detta med krypmodellerna, och då särskilt den kortare tiden till brott vid stegvis pålastning.

En trolig mekanism är att cellerna måste återstruktureras varje gång spänningen ändras. Spänningen styr t ex storleken på cellerna så hela cellstrukturen måste omformas. Om deformationsriktningen ändras kommer uppstaplingar av dislokationer (pile-ups) att relaxeras, och materialet blir mjukare. Detta kan bidra till en kortare livslängd. En beskrivning av utvecklingen av substrukturen behöver tas fram och implementeras i modellen för primärkryp.

Som ett ytterligare steg för att förstå om kopparmaterialet blir mjukare efter avlastning och omstart av provningen, och om det kan bero på ändringar av cellstrukturen, utförs provning vid konstant pålastningshastighet, liknande den som använts till studien av korngränsglidning vilken nämnts ovan.

### ***Modellering av skillnaden i mekaniska egenskaper hos Cu-OF och Cu-OFP***

#### *Kryphastighet*

I tidigare arbete, och särskilt i Sandström och Andersson (2008) som beskriver den ökade kryphållfastheten hos Cu-OFP, har en empirisk faktor  $f_p$  använts. Modellen har nu utvecklats så att den istället innehåller en faktor med aktiveringsenergin samt en spänning som krävs för att flytta en fosforatom in i och ut ur Cottrell-atmosfären. Modellen ger en bra beskrivning av kryptdata för Cu-OFP. Däremot är det svårare att uttala sig om precisionen för Cu-OF, eftersom de experimentella resultaten uppvisar stor spridning.

#### *Krypbrott*

Även i modellen för krypbrott (Wu et al. 2013) har faktorn  $f_p$  ersatts på samma sätt som för kryphastigheten genom att införa en brytspänning i uttrycket för effektivspänningen samt ett extrabidrag till aktiveringsenergin. Modelleringen ger acceptabel överensstämmelse med experimentella data. Dock är inte bildning av kaviteter inkluderad, vilket troligen behövs vid högre temperaturer. För Cu-OF uppträder krypskador vid lägre temperaturer varför inkludering av kavitetsbildning blir viktigare för detta material.

#### *Spännings-töjningskurvor*

I Sandström och Hallgren (2012) beskrivs spännings-töjningskurvor för Cu-OFP. Ansatsen bygger på så kallad ”dubbel återhämtning” (double recovery model), som fått sitt namn av att man antar att det maximala värdet för statisk och dynamisk återhämtning är detsamma, vilket också visats experimentellt. Modellen med dubbel återhämtning kommer nu att testas även för Cu-OF, och även här kommer brytspänningen att användas. Ett syfte med denna modellering är att försöka förklara skillnaden i spännings-töjningskurvor för koppar med och utan fosfor. För den sistnämnda kommer data från Pettersson (2010) att användas.

### ***Doktorandarbete med beräkningar av dislokationsdynamik***

På KTH Materialteknologi, pågår ett doktorandarbete där man med dislokationsdynamik försöker simulera hur dislokationstätheten ändras vid belastning. En första publikation är under framtagning. De preliminära slutsatserna kan sammanfattas som att såväl högre töjningshastighet som högre pålagd last ger en utvecklad mikrostruktur med högre dislokationstäthet. I beräkningarna uppkommer en inhomogen dislokationstäthet, vilket antas vara ett förstadium till uppkomst av cellstruktur.

Med vänlig hälsning

**Svensk Kärnbränslehantering AB**

Avdelning Kärnbränsle

Helene Åhsberg

Projektledare Tillståndsprövning

## Referenser

### *Dokument och referenser i ansökan*

**Andersson-Östling H C M, Sandström R, 2009.** Survey of creep properties of copper intended for nuclear waste disposal. SKB TR-09-32, Svensk Kärnbränslehantering AB.

### *Övriga referenser*

**Ayensu A, Langdon T G, 1996.** The inter-relationship between grain boundary sliding and cavitation during creep of polycrystalline copper. Metallurgical and Materials Transactions A 27, 901–907.

**Korzhavyi P A, Johansson B, Lozovoi A Y, Alavi A, 2001.** Segregation of 3sp impurities to  $\Sigma = 5(310)$  tilt grain boundary in copper. I Nuclear waste containment materials. Papers related to the SKB waste disposal programme presented at the Materials Research Society Spring Meeting, April 19, 2001. SKB TR-01-25, Svensk Kärnbränslehantering AB, 33–39.

**Magnusson H, Frisk K, 2013a.** Thermodynamic evaluation of Cu-H-O-S-P system. Phase stabilities and solubilities for OFP-copper. SKB TR-13-11, Svensk Kärnbränslehantering AB.

**Magnusson H, Frisk K, 2013b.** Self-diffusion and impurity diffusion of hydrogen, oxygen, sulphur and phosphorus in copper. SKB TR-13-24, Svensk Kärnbränslehantering AB.

**Mannesson K, Andersson-Östling H C M, 2014.** Stress application and the effect on creep of copper. SKB R-14-31, Svensk Kärnbränslehantering AB (rapport under framtagning).

**Martinsson A, Andersson-Östling H C M, 2009.** The effect of cold work on the creep properties of copper. I Burakov B E, Alloy A S (red). Scientific basis for nuclear waste management XXXIII. Warrendale, PA: Materials Research Society. (Materials Research Society Symposium Proceedings 1193), 521–528.

**Pettersson K, 2010.** A study of grain boundary sliding in copper with and without an addition of phosphorus. Journal of Nuclear Materials 405, 131–137.

**Sandstrom R, Andersson H C M, 2008.** Creep in phosphorus alloyed copper during power-law breakdown. Journal of Nuclear Materials 372, 76–88.

**Sandström R, Hallgren J, 2012.** The role of creep in stress strain curves for copper. Journal of Nuclear Materials 422, 51–57.

**Sandström R, Wu R, 2013.** Influence of phosphorus on the creep ductility of copper. Journal of Nuclear Materials 441, 364–371.

**Wu R, Sandström R, Jin L-Z, 2013.** Creep crack growth in phosphorus alloyed oxygen free copper. Materials Science and Engineering A 583, 151–160.

**Wu R, Pettersson N, Martinsson Å, Sandström R, 2014.** Cell structure in cold worked and creep deformed phosphorus alloyed copper. Materials Characterization 90, 21–30.



***Opublicerade dokument***

**SKBdoc 1411196 ver 1.0.** Creep of copper with different NDT sound attenuation. Swerea Kimab 2013.

**SKBdoc 1417069 ver 1.0.** The role of phosphorus for mechanical properties in copper. Swerea Kimab 2014.