

Uppsala 2013-01-09

Svar till Johan Swahn

Undertecknad har härmed försökt att svara på de tre huvudfrågor som ställts i Johan Swahns brev daterat 2013-12-06.

1. Det rostfria stålet och bakgrunden av vätgas under föröken

1: För vakuumkomponenter så används vanligen stål från 300-serien (amerikanska AISI-serien). Typiska stålqualiteer är 304L och 316L. Tillägget L står för en legering med lägre kolhalt men som i övrigt innehåller samma mängd föroreningar/tillsatser. L-typerna av rostfritt stål togs fram för att minska interkristallin korrosion vid värmebehandling och svetsning. Urgasningen av vätgas i 304 eller 316 är ungefär densamma och båda sorterna används därför för UHV- och XHV-ändamål [1]. I vårt fall så har 304L använts i den nedre kammaren som består av tre delar. Huvudkammaren frästes ut ur ett stycke 304L inkluderande en CF vakuumkoppling, allt i samma stycke. Locket var en kommersiell blindfläns (CF-63) gjord i 304L och som bearbetades av vår verkstad som svetsade dit en KF-25 också gjord av 304L. Att stålqualiteten 316L nämns i rapporten beror på att vår verkstad som tillverkade den nedre behållaren upplyste oss om att man hade beställt just denna kvalitet. Vi ville helst ha 304L eftersom locket och de flesta övriga vakuumkomponenter var i denna kvalitet. Efter att ha spårat leveransen bakåt till tillverkaren har det visat sig att Darmstahl AB har levererat just 304L. Stålets sammansättning överensstämmer med den uppgiven i ref. 1. För att undanröja alla tvivel kommer vi att göra en analys av stålet.

När det gäller den vätgas som det rostfria stålet släpper ut brukar man ange flödet eller urgasningshastigheten i Torr·L/(s·cm²). Vi har i det stål som använts en urgasningshastighet på 10⁻¹¹ Torr·L/(s·cm²) vilket är en normal urgasningshastighet för 304L och 316L [1]. I Studsviksrapporten har man en uppskattad urgasningshastighet på 4·10⁻¹² Torr·L/(s·cm²), alltså ungefär halva vår urgasningshastighet [2]. Här ska man observera att i Studsviksrapporten så har man haft palladiummembranet på plats när man gjorde blindtestet. Palladium kan lösa in mycket stora mängder väte och kan fungera som en reservoar. Det betyder att när man startar experimentet ackumulerar palladium vätgas och det man mäter är en lägre tryckökning. Eftersom man försöker mäta mängden in genom att mäta mängden ut så kan man få stora fel. Om man håller i lite vatten i en reservoar så kommer det inte ut lika mycket som man hållt in. Jag visade på Kärnavfallsrådets symposium att i vårt fall är mängden vätgas i palladium fyra gånger större än den bildade. Det är därför vi inte haft palladiummembranet monterat när vi registrerat tryckökningsskurvor på det rostfria materialet. Mig veterligen har detta inte beaktats i någon rapport tidigare. När vi ytterligare har analyserat varifrån vätgasen kommer så har vi tittat på utrustningens olika delar var för sig. Det visade sig att flödet av vätgas fördelade sig på så sätt att den undre behållaren inklusive lock stod för en tredjedel, vakuumkopplingarna ovanför (övre behållaren) stod för en tredjedel och tryckmätarna för den sista tredjedelen.

Vätgashalten i handskboxen beror i huvudsak på halten vätgas i den kvävgas som används. Den är garanterad att vara 99.9999 % precis som sagts i ditt brev. Halten vätgas är < 0.1 ppm vid dessa förhållanden, dvs lägre än i luft. När vi och leverantören har mätt renheten så har vi regelmässigt

uppmätt 99.99999 % renhet. Vätgashalten i handskboxen är därför vid försökens start troligtvis mycket lägre än i luft. En bra fråga är därför om vätgashalten kan öka med tiden i handskboxen? Alla försök är ju öppna och den vätgas som bildas läcker ju delvis ut i handskboxen. Vi förutsåg ett sådant problem genom att förse handskboxen med en spolningsfunktion av kvävgas. Det betyder att vi med jämna mellanrum spolade igenom handskboxen med kvävgas för att byta ut atmosfären och föra bort eventuella små mängder bildad vätgas. Nu har vi ju inte kunnat mäta någon korrosion på kopparproverna vilket har medfört att mängden genererad vätgas varit låg. Under ett år har ca 0.0001 mol vätgas bildats från alla försöken. Mängden kvävgas i handskboxen är ca 56 mol. Det innebär att mängden vätgas under ett års försök skulle, om inte spolningsfunktionen fanns, kunna uppgå till ca 1-2 ppm i handskboxen dvs. ett par gånger mer än i luft. Genom att använda en handskbox som kan spolade fås en annan fördel genom att försöken skyddas för oavsiktlig vätgasexponering, något som kan ske i labmiljö där vätgasledning har dratits fram eller där experiment som använder eller genererar vätgas används. Det aktuella partialtrycket av vätgas i handskboxen har inte rutinmässigt analyserats.

Frågan om hur frånvaro av syrgas på utsidan av palladiummembranet kan påverka drivkraften av väte igenom membranet?

Flödet (F_{H_2}) av vätgas igenom ett membran av palladium är i vårt fall troligtvis hastighetsbegränsad av diffusionen i palladium. Flödet kan beskrivas av följande ekvation [3]:

$$F_{H_2} = k \cdot \frac{\Delta P_H}{d}$$

Flödet beror enbart på skillnaden i vätgastryck. Om syre finns på den ena sidan så kan partialtrycket av vätgas minska. Det betyder i vårt fall att skillnaden i partialtryck kan öka något. Det är troligt att denna skillnad förblir av samma storleksordning eftersom partialtrycket av vätgas i handskboxen är mycket lågt (ca 0.1 ppm). Det är därför inte troligt att frånvaro av syrgas i handskboxen skulle nämnvärt minska flödet av väte igenom palladiummembranet.

2. Behandling av kopparproverna och mängden väte i dessa.

Vi har valt att elektrolytpolera vår koppar för att effektivt avlägsna föroreningar på dess yta, inte bara oxider. Eftersom kopparprovet sitter som anod vid poleringen så oxideras koppar och eventuell vätgas (reduktion) bildas på katoden (ett annat kopparbleck som inte används vid försöken). Vid elektrolytpoleringen utjämnas grader och ytfinheten ökar. Samtidigt som koppar avverkas sker bildning av ett tunt lager av oxider vilken fungerar som ett skydd mot inlösning av koppar. Oxiderna avlägsnas sedan. Poleringen som sker industriellt i stor skala sker kontinuerligt under lång tid. Vår polering sker under ca 15 - 20 minuter. Dessutom så brukar man faktiskt minska urgasningshastigheten av rostfritt stål genom elektrolytpolering. Det skulle ju inte fungera om man samtidigt laddade stålet med väte. Under vår korta tid av elektrolytpolering finns även syrgas löst i elektrolyten som omsluter anoden. Om koppar istället placeras som en katod så kan man lösa in 1-2 ppm väte i koppar, men det kräver exponeringstider på flera dygn [4]. Sammanfattningsvis så är vår elektrolytpoleringsprocess småskalig, tidsmässig kort (inte en kontinuerlig industriell process) och endast ca 100 cm² kopparplåt poleras i taget. Fler mätningar av inlöst väte i koppar kommer att fortsätta.

Kopparproverna reduceras sedan i vätgas för att avlägsna ytoxiderna. Här finns många undersökningar som visar att molekylärt väte inte diffunderar in i koppar under ca 650 °C utan tvärtom så minskar ofta mängden inlöst väte om koppar värmebehandlas i ren vätgas [4]. Det som visas i Fig B (nu på sidan 78) i SKB-rapporten är troligtvis huvudsakligen vätgas ifrån ugnsröret och vacuumpackningar.

När det gäller XPS så ser tekniken bara de yttersta atomlagren. För att få en uppfattning om materialets sammansättning så måste man sputterrengöra ytan i UHV. Om man inte gör det ser man de översta atomlagren som ofta är oxid och kolföreningar. Beroende på hur materialet har behandlats så ser man även andra föroreningar. Det är inte ovanligt att man inte ens ser basmaterialet (i detta fall koppar) eftersom informationsdjupet är så kort. Det är av denna orsak som vi beslutade att vi skulle jobba med så rena ytor som möjligt och den enda möjligheten att göra det var att inte exponera kopparproverna för luft före XPS-analys. Detta har inte gjorts tidigare. Det var också därför som vi noggrant tvättade alla glasvaror och använde oss av ultrarent vatten. Om man inte har kontroll på materialytans renhet så är det svårt att dra några slutsatser om vad som skett.

Slutligen så vill jag kommentera ditt påstående att jag har varit irriterad över att MKG har haft kunskap om de rapporter som vi har levererat till referensgruppen trots att MKG har valt att stå utanför. Jag har inga problem med detta. Det vi gör är inte hemligstämplat. Det som förvånar oss är hur man tolkar våra pågående försök. Jag citerar MKGs hemsida och rapporteringen ifrån referensgruppens sextonde sammanträde.

”På mötet redovisades även det aktuella läget vid de försök som pågår vid Ångströmlaboratoriet vid Uppsala universitet. Efter att ha läst protokoll och presentation menar MKG att det är tydligt att det finns så pass stora osäkerheter i experimentuppställningen vid laboratoriet att värdet av de resultat som hittills erhållits för att få klarhet i frågan om koppar korroderar i syrgasfritt vatten är begränsade. Det har läckt ut vätgas ur försöksuppställningen och dessutom har det funnits en bit glas i experimentet som har angripits av vatten på ett sätt så att ämnen från glaset kan ha passiviserat kopparytan för korrosion.”

Detta är ju inte sant och inte värdigt en seriös organisation. Det är sant att det har läckt ut vätgas från försöksuppställningen, men det var ju meningen för att erhålla ett lågt vätgastryck och för att påskynda en eventuell korrosionsprocess. Att Duranglas angrips av superrent vatten är vetenskapligt konstaterat och inget konstigt. De species som då kommer ut i lösning är dels alkalimetalljoner, dels boratjoner. Eftersom vi undersökt kopparytan med ytterst ytkänsliga metoder skulle eventuella passivskikt ha detekterats. Närvaro av glasskiva var något som referensgruppen initierade.

Du säger att du har haft som rutin att efter varje möte ringa upp flera deltagare för att få en beskrivning av vad som har hänt. Varför inte ringa oss i forskarkollektivet, vi har ju förstahandsinformation. Vi är oberoende forskare och har aldrig hemlighållit något.

Ditt öppna brev däremot var sakligt och välformulerat.

3. I din tredje fråga diskuterar du hur vi ska fortsätta våra undersökningar (i sex punkter).

För att förstå svaret från oss så måste man också förstå hur vi arbetar. Vi som har gjort och gör denna undersökning är ett antal forskare från i huvudsak Uppsala Universitet. Vi kan betraktas som ett forskarkollektiv. Undertecknad bestämmer inte forskningens inriktning utan den faställs på våra veckomöten. Möjligtvis kan jag anses som ett slags språkrör. Jag har tagit upp dina förslag på åtgärder som beskrivs i ditt öppna brev och dessa behandlas på samma sätt som förslag som kommer från andra forskare. Alla dina sex punkter till åtgärder är relevanta och har i vissa fall undersökts eller är under pågående undersökning. Utfallet kommer att öppet redovisats när undersökningarna är klara. Det är rimligt att referensgruppen får veta resultatet först.

Mats Boman

Uppsala Universitet, Kemi –Ångström

073-4204629

Referenser

1. För en utmärkt review se – Hydrogen Outgassing of Stainless Steel, our Present Knowledge. Manfred Leisch, Inst. of Solid State Physics, Graz University of Technology, Austria (2010), 1 st Vacuum Symposium UK.
2. The Swedish Radiation Safety Authority, 2011:34 ISSN: 2000-0456
3. B.D Morreale et al, Journal of Membrane Science 212 (2003) 87.
4. SKB, Technical Report, TR-13-09