



Öppen

Anteckning

DokumentID 1260853	Version 1.0	Status Godkänt	Reg nr	Sida 1 (9)
Författare Lars Birgersson Sofie Tunbrant			Datum 2011-03-16	
Kvalitetssäkrad av			Kvalitetssäkrad datum	
Godkänd av Lars Birgersson			Godkänd datum 2011-03-16	

Referensgruppsmöte kopparkorrosion 15 november 2010

Kopparkorrosion i syrefri miljö

Referensgruppsmöte nr 4

Plats: SKB:s kontor Blekholmstorget, Stockholm
Datum: 15 november 2010, klockan 9.00–12.00
Närvarande: Roland Davidsson (SERO)
Gunnar Hultqvist (KTH)
Rolf Persson (Oskarshamns kommun)
Kenneth Möller (SP)
Anders Svalin (Regionförbundet i Kalmar län)
Johan Swahn (MKG)

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

Innehåll

1	Inledning.....	2
2	Anteckningar från föregående möte	2
3	Information från SKB.....	2
4	Kopparkorrosion i syrefritt vatten under gasutveckling (UU-försöken).....	2
5	Undersökningar av kopparrådar i palladiumförslutet provrör (SP-försöken).....	3
6	Övriga frågor	8
7	Nästa möte.....	9
8	Avslutning	9

Bilagor – visade presentationer:

- A: Kopparkorrosion i Fud-program 2010 – Peter Wikberg
- B: Korrosion av koppar i rent syrefritt vatten – SP-försöken, Kenneth Möller
- C: Permeation genom Pd-bleck – SP-försöken, Kenneth Möller
- D: Presentation MKG – Johan Swahn

1 Inledning

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

Kjell informerade om att Lucie Riad har slutat på Regionförbundet i Uppsala län och ännu har ingen ersättare utsetts.

Inför mötet har SKB skickat ut ett förslag till dagordning. Johan Swahn anmälde en punkt till Övriga frågor, om SKB:s öppenhet i sitt forskningsarbete. Dagordningen godkändes.

2 Anteckningar från föregående möte

Förslag till anteckningar från föregående möte, 27 augusti 2010, har skickats till referensgruppen och inkomna synpunkter har inarbetats i anteckningarna.

3 Information från SKB

Peter Wikberg informerade om de aspekter på kopparkorrosion som SKB tar upp i Fud-program 2010. Visade bilder finns i bilaga A.

I Fud-program 2010 tas bland annat en japansk studie upp. I studien framgår att närvaro av sulfid kan ge spänningskorrosion, vilket innebär att en kombination av mekaniskt drag i och kemisk påverkan på kopparkapseln kan ge upphov till korrosion. I samarbete med universitet i Toronto har SKB genomfört en tre år lång studie, som har undersökt mekanismerna för spänningskorrosion under syrefria förhållanden och i närvaro av sulfid. Studien beskriver det rådande kunskapsläget för spänningskorrosion i koppar och kopparlegeringar, samt en bedömning görs av risken för spänningskorrosion i förvarsmiljö. Slutsatserna i studien är att sannolikheten för spänningskorrosion under den inledande oxiderande perioden är låg, eftersom det saknas nödvändiga joner. Det saknas också en vetenskapligt välgrundad mekanism för spänningskorrosion under reducerande förhållanden.

SKB har tillsammans med Posiva (Finland) undersökt spänningskorrosion i ammoniummiljö, där man har utsatt kapslar för långsam dragprovning. Resultaten blev att en oxiderande potential behövs för att spänningskorrosion ska uppträda. Rapportering är på gång.

Korrosion orsakad av närvaro av kloridjoner sker endast vid lågt pH och höga kloridkoncentrationer. Med lågt pH menas pH 3–4. Det diskuterades varför det inte skulle ske vid högre pH. Reaktionen behöver både vätejoner och kloridjoner. Det finns vätejoner även vid pH 7, dock i betydligt lägre halt. Ingen vid mötet kunde redogöra för mekanismen i detalj, men det konstaterades att beroende på pH befinner man sig på olika ställen i fasdiagrammet och detta avgör om korrosion sker eller inte.

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

Uppdatering, beställningsläge

Christina Lilja och Kjell Andersson redogjorde för de kommande försöken vid Uppsala Universitet (UU).

De synpunkter som inkommit på projektplanen, bland annat vad gäller bakgrundsbeskrivningen, har omhändertagits och en ny projektplan har skickats ut. SKB och UU har diskuterat upplägget av försöken. Hela försöksperioden är på cirka 1,5 år, vilket inkluderar upphandling av utrustning, själva försöken (1 år) och efterarbete.

Mats Boman (professor i oorganisk kemi vid Institutionen för materialkemi) ansvarar för försöken, som kommer att genomföras av Mikael Ottosson. Yvonne Brandt Andersson kommer att finnas med i bakgrunden, tillsammans med flera andra personer.

UU är tydliga med att detta är grundforskning som kräver mycket rena miljöer och att alla parametrar är kontrollerbara. UU kommer att mer utförligt beskriva sitt eget kvalitetsarbete. Rapporteringen kommer att ske tertialvis (standard för SKB:s beställningar), i en slutrapport och i artiklar. Försökets genomförande och resultat kommer att vara en stående punkt på dagordningen för referensgruppens möten. Det är även möjligt att hålla referensgruppsmöte i Uppsala. SKB:s formella beställning kommer före jul, varefter det tar ett par månader att upphandla och iordningställa utrustningen.

SKB förväntar sig vetenskapligt intressanta resultat, men inte att de kommer att påverka underlaget om långsiktig säkerhet i de planerade ansökningarna för Kärnbränsleförvaret. Den process som ska studeras har beaktats i säkerhetsanalysen, men visat sig inte ha någon betydelse. Det är framförallt av vetenskapligt intresse som SKB vill utreda frågan närmare.

Diskussion kring publicering av resultaten

SKB uppmuntrar till publicering i vetenskapliga tidskrifter och ser det som en viktig del av arbetet. UU bestämmer dock själva vad, hur och när man vill publicera.

Parallellt med huvudförsöket mäts korrosionen på kopparfolier placerade i likadana glasbägare med palladiummembran, men utan mätning av bildad gas. Det planeras ske 1, 2, 3, 5 och 8 månader efter att försöket startat.

Diskuterades kring ambitionen vad gäller att mäta vätgastryck

Gunnar Hultqvist menade att om man lägger ned så mycket arbete och resurser på detta försök, så måste ambitionen vara att göra kvantitativa mätningar av vätgastrycket. SKB instämde. Efter mötet noterades att det framgår i UU:s projektplan att vätgastrycket kommer att mätas.

5 Undersökningar av koppartrådar i palladiumförslutet provrör (SP-försöken)

5.1 Resultat

Kenneth Möller redogjorde för genomförda analyser av koppartrådarna och resultat.

Visade bilder finns i bilaga B.

Bild – Förslag på undersökningar och genomförda undersökningar

Gunnar Hultqvist framförde att då han var på SP och hjälpte till med provberedningen användes långa provrör, inte de korta som har återfunnits, vilket innebär att han inte har deltagit i provberedningen av ursprungsförsöket. Kenneth framhöll att detta är det ursprungliga provröret.

Bild – Data angående provrör med innehåll

I försöken användes mycket rent vatten. Tre koppartrådar placerades i provröret. Volymen på trådarna har bestämts genom vägning. Luftspalten har bestämts genom att "räkna bakvägen". Pd-membranet är cirka 0,1 mm tjockt.

Bild – Glove bag

Provröret öppnades i en "glove bag". För att minimera mängden syre pumpades vakuum, varefter argon släpptes in.

Bild – "Borrmaskin"

Ytan på provröret är glatt. För att kunna fixera borren sattes en tejpremsa i botten av provröret, varefter ett hål borrades med en diamantborr.

Bild – GC-MS

Luftbubblan och vattnet analyserades med GC-MS.

Bild – Resultat av GC-MS-analys av luftspalt

Inget väte hittades i luftspalten. Däremot hittades syre, som måste ha kommit in i samband med analysen. Syrehalten var ungefär densamma som i luft.

Diskussion kring förekomst av vätgas

Gunnar Hultqvist framförde att eftersom detta är ett Pd-membran, så ska det kanske inte finnas någon vätgas. Om det hade varit ett Pt-membran så borde det däremot ha funnits vätgas. Kenneth Möller framförde att det kanske fanns vätgas, men att halten understeg detektionsgränsen.

Bild – ICP-MS -1(3)

De ämnen som hittades med ICP-MS är ämnen som finns i glas, förutom koppar och palladium.

Bild – ICP-MS -3(3)

Diskussion kring urlakning av glas

Gunnar Hultqvist framförde att glas bör urlakas inför den här typen av försök. Är glaset urlakat? Är glaset analyserat? Kenneth Möller framförde att glaset inte hade lakats ut innan försöket och att det inte har analyserats.

Kjell Andersson undrade om de ämnen från glaset som urlakats kunnat påverka försöket? Kan de till exempel lagt sig på Pd-ytan? Gunnar Hultqvist framförde att man inte med säkerhet kan veta detta och att försöket inte har utförts på ett optimalt sätt.

Bild – Koppartrådar

Gunnar Hultqvist påpekade att vätgas kan tränga in i ett provrör som förslutits med Pt.

Bild – TOF-SIMS (Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectrometry)

TOF-SIMS-analyserna har utförts på SP i Borås. TOF-SIMS innebär att provet placeras i en kammare och bombarderas med joner med hög energi, som tränger in i materialet. Jonernas energi är i storleksordningen 20 000 elektronvolt (eV), vilket kan jämföras med molekylernas bindningsenergi som är cirka 10 eV. Analysen ger en 2-D bild av ytans sammansättning, samt djupprofil.

Bild – TOF-SIMS – positiva joner – 2(3)

TOF-SIMS-spektrat av positiva joner visar toppar från bland annat Na, Al och Si. Även Cu-föreningar förekommer. Det ska dock noteras att topphöjderna inte motsvarar mängden av ämnena. Detta är alltså inte en kvantitativ metod.

Bild – Kopparinnehållande joner

I bilden visas signalen för olika Cu-föreningar. Ingen signal uppmättes från CuOH. Det finns inget direkt samband mellan signal och koncentration.

Bild – Djupprofil Cu₂O

På x-axeln visas spruttetid. Omräknat till djup motsvarar x-axeln cirka 100 nm. Y-axeln går inte ned till 0, vilket beror på att operatören inte har kört igenom hela skiktet. Den topp som syns nära ytan är reell, inte en artifact.

Gunnar Hultqvist påpekade att det inte går att ta fasta på profilen. Den kan inte användas för kvantifiering.

Bild – Djupprofil H

Väte finns bara på ytan. Det finns således inget väte i oxidskiktet.

Bild – XPS/ESCA (X-ray Photo Electron Spectroscopy)

I XPS/ESCA används röntgenstrålning för att slå ut elektroner. Genom att bestämma energin på elektronerna kan grundämnen identifieras. Metoden ger alltså en kvantitativ analys av grundämnen på provets yta.

Bild – XPS för Cu med kemiskt skift

De signaler som kommer från koppar härrör från CuO respektive Cu + Cu₂O.

Bild – XPS: Atomär sammansättning som funktion av sputtringstid

Det är inte möjligt att detektera väte med XPS.

Bild – XPS: Relativ atomär sammansättning som funktion av sputtringstid

Sputtringsdjupet i bilden är cirka 50 nm. Sputtringen har alltså avbrutits innan man nått in till metalliskt koppar. Resultaten visar att det finns lite koppar på ytan och mer längre in. På ytan finns även kisel och magnesium. Det kol som finns på ytan kommer troligen från slipningen med kiselkarbid.

Bild – XPS: Molekylär sammansättning för Cu som funktion av sputtringstid

Om syre finns närvarande sker oxidation vid ytan. Analyserna visar att det finns mer Cu(II) än Cu(I) på ytan, vilket ändras när man går in i materialet.

Gunnar Hultqvist påpekade att oxidation av koppar oftast sker genom att koppar vandrar ut.

Bild – XPS: Andelen (vikts-%) kopparoxid i ytskiktet funktion av sputtringstid

Kopparhalten ökar från ytan och in, medan halten av kisel med flera ämnen minskar. Det är viktigt att notera det är viktsprocent som visas i figuren.

Diskussion kring tolkning av resultaten

Johan Swahn undrade hur de resultat som framgår av figuren ska tolkas. Gunnar Hultqvist menade att en möjlig tolkning är att urlakning av glaset dominerar. Kenneth Möller framförde att koncentrationen av natrium är mycket hög och att natrium huvudsakligen återfinns i vattenfasen.

Johan undrade om det kan vara så att oxidation av koppar sker tidigt och att andra ämnen läggs på ytan därefter? Peter Wikberg framförde att enligt Gunnar bildas oxiden genom att koppar vandrar utåt. Detta skulle ge en hög halt av främmande ämnen på ytan.

Bild – FTIR-spektroskopi

FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) är en spektroskopisk mätmetod. Principen är att IR-ljus sänds ut, passerar provmaterialet och registreras av en mottagare. Genom att titta på mängden passerat ljus vid olika våglängder kan materialet identifieras. Metoden kräver plana ytor.

Bild – FTIR-MicroATR (Attenuated Total Reflectance)

Koppartråden som skulle analyseras klämdes fast mot diamantytan.

Bild – FTIR-spektroskopi på ytbeläggning

FTIR-spektroskopi på ytbeläggningen bekräftar bilden från TOP-SIMS och XPS, det vill säga Cu(I) och Cu(II) på ytan. Även silikater och karbider återfinns på ytan.

Gunnar Hultqvist påpekade att hydroxid finns i atmosfären och därmed i vatten. Hydroxiden kan komma från vattnet.

Bild – Betning av oxidskikt enligt ISO 8407 (med amidosvavelsyra)

Den optiska bedömningen visar att det handlar om ett tunt oxidskikt. Betning ger att oxidskiktet är cirka 120 nanometer, vilket inte ska tolkas exakt. Det är dock ungefär samma tjocklek på oxidskiktet som uppmättes på det tidigare provet som analyserades efter nio månader. Oxidskiktets tjocklek kan även bestämmas genom att ta en icke-betad tråd och ”sputtra” länge.

Diskussion kring kornstorleken och kopparhalt i betlösningen

Gunnar Hultqvist undrade vad som är känt om kornstorleken. Den är lätt att analysera. Kenneth Möller svarade att kornstorleken inte har mätts ännu, eftersom SP väntar på sitt nya svepelektronmikroskop, som ska komma i början av december.

Kenneth framförde att när metallkupper används så vägs de, varefter betning sker. Avslutningsvis sker ytterligare en vägning, vilket ger att kopparförlusten kan beräknas. Eftersom betlösningen finns kvar är det möjligt att mäta kopparhalten i den.

Bild – Sammanfattning

Det pH som uppmättes var så lågt som pH=1,5! Detta beror troligen på att provrören, som är av plast, rengjordes med syra som då trängde in i och blev kvar plasten, trots omfattande sköljning. Det ska dock noteras att pH inte är en viktig parameter i sammanhanget, vilket även framkom under Kärnavfallsrådets seminarium.

PAUS

Diskussion kring oxidskiktets tjocklek

Gunnar Hultqvist framförde att ett oxidskikt på 120 nanometer motsvarar den ursprungliga mängden syre i luftspalten.

Under de första nio månaderna låg provrören i värmeskåp (50 grader), därefter i rumstemperatur. Kenneth Möllers bedömning är att inget verkar ha hänt efter de första nio månaderna. Kenneth undrade om en lämplig mätning skulle kunna vara att stoppa ned en av trådarna i vatten och se om korrosion startar. Gunnar framförde att det vore mer intressant att analysera vätemängden i Pd-membranet. Korrelerar oxidtjocklek mot vattenkonsumtionen? Kenneth framförde att detta är svårt att avgöra. Försöket är kvalitativt och även tätningen ("sealingen") kan ha tagit upp vatten.

Christina Lilja framförde att om man tittar på de två kolvarna från KTH-försöket, så är vattennivån väldigt olika. Med tanke på hur mycket vatten som försvunnit, hur mycket koppar borde det då finnas kvar? Gunnar framförde att cirka 30 procent av vattenförlusterna har tagits upp i förseglingen. Detta har inte beskrivits i rapporterna.

5.2 Förslag till undersökning av palladiummembranet

Kenneth Möller redogjorde för förslag till undersökning av palladiummembranet (Pd-membranet).

Visade bilder finns i bilaga C.

Bild – Permetion genom Pd-bleck

Ekvationen gäller för vätgastransport genom Pd-membranet. Vätgasmolekylen övergår till vätejoner, som vandrar genom ytan och bildar vätgas igen på andra sidan. Beräkningarna visar att det inte borde vara omöjligt att mäta vätgastransporten genom membranet.

Bild – Anordning för bestämning...

Kenneth informerade om att transporten mäts över hela den cirkulära ytan som visas i bilden. Blecket är dock betydligt mindre, varför det behövs en anordning där blecket kan fästas, som dessutom är tät över hela ytan, förutom den del som täcks med membranet. Johan Swahn påpekade att transporthastigheten inte bara beror på membranet, utan även på om det finns vatten på membranytan.

Diskussion kring genomförande av försöket

Gunnar Hultqvist frågade om det kommer att göras ytanalyser på membranet. I så fall, före eller efter permeabilitetsförsöket? XPS är oförstörande provning, men då måste glaset slås sönder. Varför inte slå sönder glaset nu? Mät därefter hur mycket koppar det finns i Pd-blecket.

Gassammansättningen diskuterades. Gunnar rekommenderade att vätgastrycket begränsas till cirka en millibar vid rumstemperatur. Redan tre millibars vätgastryck ger annan fas. Johan undrade om

blandning av vätgas och kvävgas vore lämpligast att använda. Gunnar framförde att luft kan användas i försöken. Peter Wikberg föreslog att luften skulle kunna mättas med avseende på vatten.

Pd-blecket sitter nu fast i provröret. För- och nackdelar med att avlägsna provröret diskuterades. Christina Lilja konstaterade att efterson fogen är testad och inte läcker, kan vi ta bort glaset. Gunnar framförde att glaset bör tas bort innan permeabilitetsförsöket, eller åtminstone kapas så långt ned att det är möjligt att genomföra XPS-mätning innan permeabilitetsförsöket genomförs. Detta eftersom själva försöket, som innebär att väte transporteras genom membranet, kan påverka sammansättningen. Till exempel kol kan påverkas eller till och med försvinna.

Eftersom provröret legat ned, har membranet varit i kontakt med såväl vatten- som gasfas. Gunnar informerade om att transporthastigheten för gaser är cirka 200 gånger lägre i vatten än i gas. Med tanke på detta är en möjlighet att göra försök där membranet är helt täckt med vatten respektive helt täckt med gas. Kenneth informerade om att tätningen ("sealingen") täcker en del av ytan. Membranets ytteryta är cirka 50 procent av innerytan. Gunnar framförde att noggranna analyser har gjorts på ett dåligt försök. Resultat går alltid att få. Frågan är vilka slutsatser man kan dra.

Diskussion kring fortsatt arbete

Christina sammanfattade diskussionen med att följande ska göras:

1. XPS på bägge sidorna av membranet.
2. Mäta permeabilitet.
3. Sputtra djupare i kopparen.
4. Analys av betlösningen med avseende på koppar för att ge den totala mängden koppar i oxidskiktet.
5. Börja skriva på rapporten.

Gunnar föreslog att mätning bör ske av djupet på den krater som bildas vid sputtringen, samt att ta fram kopplingen mellan tid för sputtring och djupet. Vad är den laterala upplösningen? Hur stort område analyseras vid sputtringen?

6 Övriga frågor

6.1 Gunnar Hultquist – artikel om vätgasbildning vid kopparkorrosion

Gunnar Hultquist informerade om att artikel "Hydrogen gas production during corrosion of copper by water" kommer att publiceras i Corrosion Science 53 (2011) pp 310-319. Artikeln är skriven av Hultquist G, Graham M J, Szakalos P, Sproule G J, Rosengren A och Gråsjö L. Det är en fortsättning på artikeln i Catalysis Letter. Gunnar bad om referensgruppens kommentarer på artikeln.

Johan Swahn informerade om att artikeln kommer att finnas tillgänglig via MKG:s webbplats.

6.2 Johan Swahn – SKB:s öppenhet i forskningen

Johan Swahn redogjorde för den skrivelse MKG skickat till SKB den 12 november om behov av vetenskaplighet och ökad öppenhet i SKB:s forskningsarbete. Visade bilder finns i bilaga D.

Johan informerade om att SSM har granskat SKB:s kvalitetssäkring av kopparkorrosionsforskningen i berglaboratoriet vid Äspö. SSM publicerade i juni i år rapporten SSM 2010:17, som innehåller kritik av kvalitetssäkringen av den forskning som SKB bedriver i Äspölaboratoriet. Bland det allvarligaste som rapporten påvisade var att SKB i sin rapportering utåt från projektet inte redovisat resultat från kopparkorrosionsförsök i MiniCan-projektet på ett rättvisande sätt. I juli 2009 publicerades SKB-rapporten TR-09-20. I rapporten saknas mätdata som finns redovisade i två projektrapporter som Serco Technical and Assurance Services senare har skickat till SKB.

MKG välkomnar SKB:s beslut att i oförändrat skick offentliggöra två rapporter från konsultbolaget Serco Technical and Assurance Services rörande MiniCan-projektet, men anser att det som skett är att betrakta som vetenskapligt fusk i redovisning av forskningsresultat och menar att SKB:s hantering av vetenskapligheten i dess arbete måste förbättras avsevärt. Det är inte acceptabelt att SKB har som policy att "enbart rapportera data som man kan förstå och litar på".

SKB avser att ta upp ett av försökspaketen (nummer 3) i MiniCan-projektet i början av år 2011. MKG anser att med tanke på det som avslöjats, måste detta arbete ske under full insyn av oberoende observatörer. Vidare anser MKG att samtliga underlagsrapporter för Äspöförsöken ska göras tillgängliga.

Diskussion kring SKB:s öppenhet i forskningen

Christina Lilja informerade om att TR-09-20 är den första rapporten från Serco-försöken som trycktes av SKB. I den hade Serco plockat bort data. Dessa data kommer att publiceras i rapport nr 2. Johan framförde att minnesanteckningarna från mötet med SSM (2010-06-17) säger någonting annat.

Christina informerade om att SKB kommer att ta upp ett av försökspaketen (nummer 3) i MiniCan-projektet i början av år 2011 och det då blir möjlighet att kontrollera de tidigare mätvärdena. Nästa "progress report" ska tryckas och kommer att bli refererbar.

Peter Wikberg framförde att i en av bilderna lyfter MKG fram ett citat från honom, från ett möte med SSM, "SKB:s policy är att enbart rapportera data som man förstår och litar på". Det är inga konstigheter med citatet. SKB krävs på rapporter innan vi känner oss klara med analyser och slutsatser, till skillnad från till exempel KTH som inte behöver publicera förrän man känner att man är redo. Även SKB måste ha möjlighet att bedöma hur mycket som ska rapporteras, och när.

Johan framförde att det är önskvärt att SKB även släpper en lista över de rapporter Clay Technology tagit fram om LOT-projektet.

Gunnar Hultqvist framförde att speciellt inom ämnesområdet korrosion är det viktigt att släppa alla data, med fotnot om man menar att det handlar om mätfel. Peter informerade om att SKB kommer att göra så framöver och att SKB aldrig medvetet har fuskat. Johan undrade hur man annars ska tolka det som hänt.

Christina framförde att resultat med "anmärkningsvärt höga" korrosionshastigheter härrör från elektrokemiska mätningar. Det går inte att med säkerhet påstå att dessa mätvärden är korrekta eller inkorrekta. När SKB tar upp ett av försökspaketen ges möjlighet att kontrollera de tidigare mätvärdena. I försöken mäts spänning och ström, varefter korrosion beräknas. Paketet måste tas upp för att man ska kunna tolka mätdata. Johan framförde att det ofta i de studier som genom åren genomförts på kopparkorrosion i en verklig eller simulerad slutförvarsmiljö har funnits resultat som varit svåra att tolka. SKB måste därför låta andra få möjlighet att ta del av data.

7 Nästa möte

Nästa möte med referensgruppen kommer att hållas den 11 februari, klockan 9–12, på SKB. Lägesrapporter kommer att ske för UU- och SP-försöken.

8 Avslutning

Kjell Andersson tackade alla för deras medverkan och avslutade mötet.