



Öppen

Anteckning

DokumentID 1326426	Version 0.2	Status Preliminärt	Reg nr	Sida 1 (6)
Författare Lars Birgersson, Sofie Tunbrant			Datum 2012-12-02	
Kvalitetssäkrad av			Kvalitetssäkrad datum	
Godkänd av			Godkänd datum	

Referensgruppsmöte kopparkorrosion 28 november 2011

Kopparkorrosion i syrgasfri miljö

Referensgruppsmöte nr 10

Plats:	SKB, Blekholmstorget
Datum:	28 november 2011, klockan 9.00–12.00
Närvarande:	Marie Berggren (Östhammars kommun) Christer Bohlin (Östhammars kommun) Mats Boman (Uppsala Universitet) (del av mötet) Roland Davidsson (SERO) Gunnar Hultqvist (KTH) Johannes Johansson (KTH) Christofer Leygraf (KTH) Rolf Persson (Oskarshamns kommun) Ingela Pronchev (Regionförbundet i Uppsala län) Anders Svalin (Regionförbundet i Kalmar län) Johan Swahn (MKG) Peter Szakalos (KTH) Claes Taxén (Swerea/KIMAB) SKB: Kjell Andersson (ordförande), Christina Lilja och Peter Wikberg. Lars Birgersson och Sofie Tunbrant (sekreterare).

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

Innehåll

1	Inledning	2
2	Anteckningar från föregående möte	2
3	Uppdatering – synpunkter på Kenneth Möllers rapport.....	3
4	Lägesrapport från Ångströmlaboratoriet	3
5	Kvantkemiska beräkningar av kopparyta i vatten.....	3
6	Lägesrapport: Strålningsinducerad korrosion av koppar	4
7	Bilder från upptaget av kapsel 6 i Prototypförvaret	5
8	Svar på Johan Swahns mail från 27/9 om bakteriell aktivitet i buffertleran.....	5
9	Lägesrapporter: Pågående analyser av kopparprover från prototypförvaret	5
10	Sammanställning för icke experter av referensgruppens arbete	6
11	Övriga frågor.....	6
12	Nästa möte	6
13	Avslutning.....	6

Bilagor – visade presentationer och inkommet mail:

A: Kan kemiska reaktioner i gränsskiktet mellan koppar och vatten orsaka vätgas? – Johannes Johansson

B: Strålningsinducerad korrosion av koppar – Christofer Leygraf

C: Förslag till försök för att avgöra frågor om syrgasfrihet – Mail från Johan Swahn

D: Microbial investigations in the prototype repository – Christina Lilja

1 Inledning

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

Dagordningen ändrades genom att:

- punkt 6 ”Lägesrapport från Ångströmlaboratoriet”, tas upp då Mats Boman anlät.
- ny punkt lades till, ”Lägesrapport: Strålningsinducerad korrosion av koppar”, som presenteras av Christofer Leygraf, KTH, efter ordinarie punkt 5.

2 Anteckningar från föregående möte

Anteckningar från föregående möte, den 21 september, på Ångströmlaboratoriet i Uppsala, har kompletterats med synpunkter från referensgruppens medlemmar och skickats ut.

Roland Davidsson påpekade att det finns såväl vätgas som bakterier i jordens inre. Temperaturen på kapselns yta kommer att uppgå till 90 °C. Roland framförde att enligt Pedersen (SKB TR-00-04) överlever inga bakterier vid denna temperatur, vilket betyder att ingen vätgas förbrukas. I atmosfären är vätgashalten cirka 0,55 ppm. Hur mycket vätgas finns det på 500 meters djup i berggrunden?

Christina Lilja nämnde att sammanställningar av uppmätta vätgashalter i berggrunden har redovisats inom SR-Site. Peter Szakalos informerade om att vätgashalten i berggrunden varierar på grund av bakteriell aktivitet, men ökar generellt med djupet. Halten är högre i berggrunden än i atmosfären. Peter S frågade om det görs mätningar av vätgashalter i Prototypförsöken och/eller i MiniCan. Christina informerade om att vätgashalter mäts i kopparn i Prototypförvarskapslarna, men inte i MiniCan.

3 Uppdatering – synpunkter på Kenneth Möllers rapport

Kjell Andersson nämnde att sista dagen att lämna synpunkter på Kenneth Möllers rapport är på onsdag (30/11). Ännu har inga synpunkter inkommit. Är det någon som har för avsikt att lämna synpunkter? Marie Berggren och Johan Swahn svarade att de kommer att lämna synpunkter. Kjell beviljade dispens till fredag, den 2/12.

Christina Lilja nämnde att rapporten även genomgår sakgranskning, vilken utförs av Claes Taxén. Även Christina kommer att läsa igenom rapporten.

Kjell framförde att inkomna synpunkter kommer att diskuteras vid nästa möte med referensgruppen.

4 Lägesrapport från Ångströmlaboratoriet

I slutet av mötet gav Mats Boman en mycket kort lägesrapport från försöken på Ångströmslaboratoriet.

Försöken var planerade att starta förra veckan, men har senarelagts någon vecka i väntan på en utrustning som ska mäta syrehalten i vattnet, såväl före start som då försöken är avslutade. Mätnoggrannheten på mätningarna är cirka en ppb.

5 Kvantkemiska beräkningar av kopparyta i vatten

Johannes Johansson, från avdelningen för Tillämpad fysikalisk kemi, KTH, presenterade resultat och slutsatser från sina beräkningar av möjliga reaktioner på en kopparyta. Visade bilder finns i bilaga A.

Johannes har studerat om kemiska reaktioner i gränsskiktet mellan koppar och vatten kan orsaka bildning av vätgas, vilket i så fall skulle kunna vara en alternativ förklaring till den observerade vätgasbildningen i Hultqvists-Szakalos försök.

Bild – Termodynamik: Koppar och vatten i skolboken (5)

Peter Szakalos påpekade att den slutsats som framförs på bilden, ”At 600 °C therefore, metallic copper should not be oxidized by contact with water vapor.”, inte är korrekt. Johannes framförde att denna slutsats är baserad på de förhållanden och det vätgastryck som råder i atmosfären.

Slutsatser och diskussion

Viktiga slutsatser från Johannes beräkningar är att:

- koppar klyver vatten och bildar vätgas genom reaktioner på ytan
- det är oklart hur stora mängder vätgas som kan bildas, men troligen åtminstone 20 nanogram per kvadratcentimeter

- större mängder vätgas skulle kunna bildas om kopparytan är skrovlig eller om det finns en mekanism som frigör ny icke-oxiderad kopparyta

Beräkningarna kan förklara bildningen av vätgas i Hultqvists/Szakalos försök, utan korrosion av koppar, genom reversibla ytreaktioner.

Den efterföljande diskussionen handlade bland annat om inverkan av ytans struktur (monokristallin, skrovlighet), pH, temperatur, avstannande eller fortgående process, vätgastryck och öppet eller slutet system. Christofer Leygraf sammanfattade diskussionen genom att konstatera att det finns två hypoteser för den observerade vätgasutvecklingen - Johanssons och Hultqvists/Szakalos, och att det krävs såväl ytterligare beräkningar som praktiska försök för att komma vidare i förståelsen av vad som orsakar vätgasbildningen.

6 Lägesrapport: Strålningsinducerad korrosion av koppar

Christofer Leygraf gav en statusrapport från de inledande försöken om strålningsinducerad korrosion. Visade bilder finns i bilaga B.

Bild – Strålningsinducerad korrosion av koppar (1)

Försöken om strålningsinducerad korrosion är en fortsättning av ett examensarbete utfört av Åsa Björkbacka. KTH har fått anslag från SKB för att fördjupa sig i frågan under två år.

I försöken har provbitar ("tärningar") lagts i vatten och utsatts för strålning. Strålningsnivån som används är betydligt högre än den som kommer att råda i slutförvaret. Försöken är alltså accelererade.

Bild – Strålningsexperiment med koppar i vatten under inert atmosfär (2)

Det är enkla försök som genomförs. Provbitarna bestrålas med gammastrålning från en kobolt-60-källa, som har använts i andra SKB-försök. I de inledande försöken pågick bestrålningen en vecka, vilket med tanke på att försöket är cirka 1 000 gånger accelererat motsvarar 1 000 veckor (20 år) i slutförvaret (räknat utan hänsyn till att strålnivån snabbt avtar i förvaret).

Bild – Analyismetoder för strålningsexperimenten (3)

Fotografierna visar att ytan på provbiten som inte utsatts för strålning (vänstra bilden) är metallisk och opåverkad. Den provbit som utsatts för strålning är däremot klart påverkad och ser "attackerad" ut.

Bild – Korrosionsangreppens utbredning (4)

Angreppen varierar i storlek och form, men har ofta en karakteristisk cirkulär utbredning. Angreppen innebär en nettoförlust av koppar i det angripna området.

Bild – Slutsatser (6)

De slutsatser som kan dras från dessa inledande försök är mycket översiktliga. Strålningen har skapat reaktiva radikaler i vattnet. Vidare har strålningen visat sig orsaka klart förhöjd korrosion på koppar, jämfört med utan strålning.

Strålningsfältet, som varit homogent över provbitarna, har orsakat cirkulära korrosionsangrepp och bildande av främst Cu_2O , men även av CuO . Angreppen är cirka 20 mikrometer i diameter och har ett djup av ett par hundra nanometer. Angreppen finns över hela ytan. Det finns mätningar på kopparhalten i vattnet. Bakomliggande mekanismer är för närvarande föremål för närmare studier. I de kommande försöken kommer dosraten att sänkas och försökstiden att förlängas.

I försöken har två olika förseglingar använts, septum och parafilm, som resulterat i att proverna legat i luftat respektive i avluftat vatten. I dessa inledande försök har ingen skillnad beroende på försegling observerats, antagligen beroende på att påverkan från strålningen har dominerat.

Gunnar Hultqvist undrade om strålningen orsakat att pH ändrats. Christofer svarade att pH inte har mätts, men borde ha ändrats. Claes Taxén framförde att det inte skulle vara möjligt att mäta pH eftersom strålningen ger upphov till joner. Det är alltså ingen jämvikt.

Christofer informerade om att ytan på provbitarna är diamantpolerad. Med tiden växer korrosionsangreppen ihop och "kratrarna" blir djupare. Christina framförde att SKB har tittat på strålningens inverkan på korrosion tidigare och känner alltså till att strålning påverkar korrosion av koppar. Christofer menade att korrosion orsakad av strålning antagligen är en linjär process och att kommande försök kommer att genomföras med en faktor 10 lägre strålningsintensitet. Försöken är utformade som öppna system. Gunnar Hultqvist ansåg att det borde vara möjligt att detektera vätgas, om sådan bildas.

7 Bilder från upptaget av kapsel 6 i Prototypförvaret

Peter Wikberg visade bilder från upptaget av kapsel 6 i Prototypförvaret. Bilderna bifogas inte dessa anteckningar, utan distribueras till medlemmarna i referensgruppen i annan ordning.

Kapseln frilades några veckor innan upptaget, vilket tog en dag. Kapselytan (koppar) såg likadan ut hela vägen och är blankare i verkligheten än vad som framgår av bilderna. En del av ytan plastades in. Inom kort kommer metallprover att tas ut på sju olika ställen, inklusive bottenytan. Peter Szakalos framförde att det kan vara värt att titta på korrosionsangrepp.

8 Svar på Johan Swahns mail från 27/9 om bakteriell aktivitet i buffertleran

Den 27 september 2011 skickade Johan Swahn mail till medlemmarna i referensgruppen för kopparkorrosion om att man bör titta på möjligheten att mäta bakteriell aktivitet, se bilaga C.

Christina Lilja visade bilder om planerade mikrobiologiska undersökningar i Prototypförvaret, se bilaga D.

Johan Swahn frågade om det finns någon beskrivning av provtagningsproceduren. Christina svarade att hon själv inte sett beskrivningen, men att det i enlighet med SKB:s rutiner finns en utförlig beskrivning av hur provtagningen ska genomföras. Kjell Andersson föreslog att Karsten Pedersen, som kommer att utföra analyserna, redogör för dessa och resultaten vid något kommande möte med referensgruppen.

9 Lägesrapporter: Pågående analyser av kopparprover från prototypförvaret

Kjell Andersson informerade om att prover nu tagits från Bo Rosborgs elektroder. Claes Taxén upplyste om att man även tagit prover på kopparringen ovanför kapseln, ring 10. Ambitionen var att ta ut fina sammanhängande bentonit-kopparbitar, men det visade sig vara svårt. Johan Swahn frågade om bentonitens fuktighet påverkade provtagningen. Claes svarade att det mer handlade om att ha tur. Analyserna är nu på gång och programmet för dessa har tidigare presenterats för referensgruppen. Resultaten kommer under början av nästa år.

Gunnar Hultqvist har fått provbitar från kapseln för att skicka vidare till Borlänge, Singapore och Kanada för analys med SIMS och XPS. Resultaten från Singapore är klara, men ännu inte sammanställda och analyserade. Gunnar informerade om att han inte har begärt finansiering från SKB för sin arbetsinsats, men att SKB betalar för själva analyserna.

Christina Lilja berättade att det block som togs ut med Rosborgs elektroder har skickats till ClayTech för analys. Resultat förväntas i februari.

10 Sammanställning för icke experter av referensgruppens arbete

Marie Berggren och Christer Bohlin tog åter upp att det behövs en lättläst sammanställning av referensgruppens arbete, som ska kunna läsas av bland andra kommunstyrelsen. Detta i linje med den öppenhet som eftersträvas. I sammanställningen ska pågående och kommande försök beskrivas.

Kjell Andersson informerade om att SKB kommer att ta fram en lättläst sammanställning, inklusive beskrivning av försöken. Christofer Leygraf instämde i att det är en bra idé. Gör beskrivningarna enkla. Beskriv de frågeställningar och de ansatser som görs. Christer betonade att det är önskvärt att få ett utkast ganska snart.

11 Övriga frågor

Ingela Pronchev informerade om att hon slutar sin anställning på Regionförbundet i Uppsala län vid årsskiftet. Efter årsskiftet kommer Regionförbundet inte att delta i referensgruppen. Man har tätt samarbete med Östhammars kommun och kommer fortsättningsvis att få information om det arbete som bedrivs inom gruppen via kommunen. Regionförbundet kommer att fortsätta sitt informationsarbete, speciellt mot skolor.

12 Nästa möte

Nästa möte bestämdes till den 1 februari, klockan 9.00–16, på SKB.

Vid detta möte kommer inkomna synpunkter på Kenneth Möllers rapport att diskuteras. Dessutom borde både Claes Taxén och Gunnar Hultqvist ha resultat och sammanställningar som kan redovisas och diskuteras.

13 Avslutning

Kjell Andersson tackade alla för deras medverkan och avslutade mötet.