



Öppen

Mötesanteckningar

DokumentID 1409539	Version 1.0	Status Godkänt	Reg nr	Sida 1 (6)
Författare Sofie Tunbrant Lars Birgersson			Datum 2013-10-07	
Kvalitetssäkrad av			Kvalitetssäkrad datum	
Godkänd av Lars Birgersson			Godkänd datum 2013-12-18	

Referensgruppmöte kopparkorrosion 3 oktober 2013

Kopparkorrosion i syrgasfri miljö

Referensgruppmöte nr 17

Plats:	Microbial Analytics Sweden AB, Mölnlycke fabriker 9, Mölnlycke
Datum:	3 oktober 2013, klockan 13.00–16
Närvarande:	Yvonne Andersson (Uppsala Universitet) Marie Bergman (Östhammars kommun) Roland Davidsson (SERO) Tobias Facchini (Regionförbundet i Kalmar län) Gunnar Hultquist (KTH) Jessica Johansson (Microbial Analytics Sweden AB) Karsten Pedersen (Microbial Analytics Sweden AB) Mikael Ottosson (Uppsala Universitet) Rolf Persson (Oskarshamns kommun) Peter Szakalos (KTH) SKB: Kjell Andersson (ordförande), Allan Hedin, Johannes Johansson, Christina Lilja, Lars Birgersson och Sofie Tunbrant (sekreterare).

Innehåll

1	Inledning.....	2
2	Anteckningar från föregående möte	2
3	Koppars korrosion i ultrarent vatten	2
4	Försök med koppar och vatten.....	5
5	Övriga frågor	6
6	Nästa möte.....	6
7	Avslutning	6

Bilagor:

- A: Koppars korrosion i ultrarent vatten – Yvonne Andersson
- B: Koppars korrosion i ultrarent vatten-fortsättning – Mikael Ottosson
- C: Försök med koppar och vatten – Karsten Pedersen

1 Inledning

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

Roland Davidsson undrade om det vatten som används i försöken hos Microbial Analytics Sweden AB är bakteriefritt. Karsten Pedersen svarade att det inte finns någon bakterieaktivitet i vattnet, som har filtrerats och avjoniserats.

2 Anteckningar från föregående möte

Anteckningar från föregående möte, den 14 juni 2013, på SKB:s kontor i Stockholm, har skickats ut för synpunkter till referensgruppens medlemmar. Inkomna synpunkter har arbetats in i den slutliga versionen av anteckningarna, som tillsammans med bilagorna skickats till gruppens medlemmar och kommer inom kort att läggas ut på SKB:s webbplats.

3 Koppars korrosion i ultrarent vatten

Yvonne Andersson och Mikael Ottosson gav en lägesrapport från korrosionsförsöken i syrgasfri miljö som genomförs vid Uppsala universitet, se bilaga A och B.

En rapport som beskriver det inledande arbetet har tagits fram. Under sommaren har SKB låtit sakgranska rapporten parallellt med att den skickades ut till referensgruppen för kommentarer.

Bild – Koppars korrosion i ultrarent vatten: Sammanfattning från förra mötet

Yvonne Andersson sammanfattade vad som sades på förra mötet och presenterade några nya resultat från tryckförsöken efter sex månader. Se bilaga A.

Den tryckökning som noterats beror på vätgas. Det finns ingen rimlig stökiometrisk relation mellan uppmätt vätgasmängd och mängd produkt i form av oxiderad koppar.

Bild – Översikt 6-månadersprovet XPS

Kol-, syre- och kvävetopparna kommer från utrustningen. Kol har använts för kalibrering.

Peter Szakalos frågade var toppen skulle ligga om den kom från kisel. Yvonne svarade att den skulle ligga på cirka 100 elektronvolt (långt till höger i figuren) och där finns det två toppar. Peter konstaterade att det finns flera okända toppar.

Gunnar Hultquist frågade vilken tjocklek överlagret har. Yvonne bedömer att tjockleken är några nanometer.

Bild – 6-månadersprovet elektroninducerad Augerelektron-spektroskopi 1(2)

Slät yta, olika kristallriktningar.

Bild – 6-månadersprovet elektroninducerad Augerelektron-spektroskopi 2(2)

Det är ingen skillnad mellan kurvorna för korn respektive korngräns. Inte heller ger korn i olika riktningar ger någon skillnad.

Bild – 6-månadersprovet elektroninducerad Augerelektron-spektroskopi – korngräns

Ett tunt lager har adsorberats på ytan. Ingen kemisk reaktion har skett.

Bild – Översikt 6-månadersprovet XPS

Mätningen visar att det inte finns kisel på ytan.

Bild – Ingen rubrik – 6 månader, 15 månader

Gunnar framförde att det vore intressant att växelvis sputtra och analysera, för att få fram en profil. Yvonne förklarade att det inte har gjorts än, men kommer nu att göras. Gunnar menade att dessa resultat borde finnas med i rapporten.

Bild – Koppars korrosion i ultrarent vatten: Fortsättning Main 1

Yvonne berättade att fyra urpumpningar gjorts och att tryckkuppbyggnaden är repeterbar. Derivatn för tryckökningen är densamma. Gunnar påpekade att vätgas läcker ut genom membranet (parallellt med membranet). I rapporten står att ytan vinkelrätt mot membranet är mycket större än parallellt med membranet och att utläckaget därför inte har någon stor betydelse. Enligt Gunnar är detta feltänkt, vilket han tidigare framfört. Allan Hedin konstaterade att Uppsala redan för ett år sedan tog till sig påpekandet att det finns en läcka.

Bild – 15 månadersprovet ICP-MS 1(3)

Vätet från burken har gått rakt ut i boxen. De höga halterna (höga staplar) kommer från glaset.

Bild – 15 månadersprovet ICP-MS 2(3)

Kopparkoncentrationen är cirka 4,5 ppb, vilket är ungefär samma som järnkoncentrationen.

Peter påpekade att antimon kommer från glaset, vilket inte är bra. Yvonne menade att det handlar om mycket små mängder. Gunnar framförde att det är etablerad kunskap att glas släpper ifrån sig ämnen och därför måste urlakat glas användas. Man måste följa vad som händer med tiden, och till exempel jämföra 15-månadersresultat med 6-månaders. Yvonne informerade om att detta har gjorts.

Bild – 15 månadersprovet ICP-MS 3(3)

Antagligen är koncentrationsökningen av koppar konstant, trots att stapeln för 6-månadersprovet uppvisar en ”för hög” koncentration. Det handlar dock om väldigt låga halter. Peter framförde att Rolf Berger tidigare sagt att glaset etsats (blivit opakt). Glaset är alltså av dålig kvalitet. Detta måste tydligt framgå i rapporten.

Bild – ERDA 15-månadersprovet

Gunnar påpekade att de uppmätta vätgaskoncentrationerna i kopparn är väldigt höga (cirka 5 ppm). Koppar innehåller normalt maximalt 1 ppm väte. Var kommer allt väte ifrån? Detta måste redas ut.

Bild – Augerspektrum Cu och O

K1 och K2 är prover från Karsten. Gröna kurvan är sputtrad, vilket ger en ren kopparyta. I de tre undre kurvorna har den sputtrade (gröna) kurvan dragits bort. Topparna till höger i diagrammet ser olika ut. Orsaken till detta är inte känd. Yvonne framförde att man har letat i databaser, men det finns många ämnen som kan ligga i detta område. Prov K2 uppvisar en dubbeltopp, som kan orsakas av Cu_2O . Det är prover som stått en tid som uppvisar toppar. Det finns ett prov kvar och det kommer att få stå ytterligare en tid för att det ska vara möjligt att se vad som händer. Peter framförde att även hans erfarenhet är att det tar lång tid, flera år, innan man ser något.

Bild – Slutsatser 15-månadersprovet

Gunnar konstaterade att en av slutsatserna som framförs är ”Mängden vätgas som registreras har ingen korrelation till mängd oxiderad koppar”. Det är dock de svaga punkterna inne i materialet man måste fokusera på. Yvonne påpekade att ytan är väldigt slät och proverna har lite korngräns i förhållande till bulkfas. Gunnar framförde att det är viktigt att kartlägga korngränserna. Vidare kan väte tränga långt in i materialet på 15 månader. Peter ansåg att slutsatsen ”Mängden vätgas som registreras har ingen korrelation till mängd oxiderad koppar” borde avslutas med ”på ytan”.

Marie Berggren frågade hur man kan mäta väteförekomst långt in i materialet. Peter förklarade att detta förutsätter att man kört provet under lång tid, i storleksordningen två år. Mycket av vätet kan

komma från reaktioner under ytan. Allan Hedin framförde att det är avancerade analyser som krävs. Vad bör göras? Peter framförde att det krävs långa tider, två år, varefter man kan mäta med transmissionselektronmikroskop, TEM. Yvonne föreslog fler Auger-spektra på flera ställen. Det finns två prover kvar i Uppsala (Main 1 och ytterligare ett prov), som kommer att analyseras senare.

Bild – Karstens prover ICPMS

Provet K-June är nypreparerat, K-long har stått 100–120 dygn i värmeskåp. I figuren jämförs dessa prov med 15-månadersprovet. (Anm: Provbeteckningarna har förväxlat i figuren. Det är K Long som är V45N9_3, och K June är V12 NN1_6).

Alla ämnen måste komma från glaset. Det finns inget rostfritt material, palladium eller optiskt glas. Gunnar frågade om förhållandet mellan kopparyta och mängd vatten. Allan informerade om att förhållandet är $100 \text{ cm}^2/100 \text{ cm}^3$ i Uppsalaförsöket. Förhållandet är snarlikt, inom en faktor 2, i Karsten Pedersens försök. (Anm: Förhållandet mellan kopparyta och mängd vatten i Karsten Pedersens försök är $48,8 \text{ cm}^2/16 \text{ cm}^3$.)

Bild – Karstens prover ERDA

Proverna från Karsten har en annan kopparkvalitet jämfört med den koppar som använts i försöken i Uppsala. Peter påpekade att kopparkvaliteten har liten betydelse. Det som är avgörande är hur rent vattnet är och vad som finns på glasytan. Dessutom är det av betydelse hur slipningen har gått till och vad man slipat med.

Bild – ERDA Karsten Cu-V45

Vätekoncentrationen är osäker. Syrgaskoncentrationen är cirka en procent. Kisel har gått djupare in i provet. Karstens prover har utsatts för en temperatur av $70 \text{ }^\circ\text{C}$, jämfört med $50 \text{ }^\circ\text{C}$ för proverna i Uppsala. Högre temperatur resulterar i högre diffusionshastighet. Gunnar påpekade att det är viktigt att även nämna efter hur lång tid i vakuum som analyserna gjorts, eftersom det tar lång tid att få ut vattnet. Yvonne informerade om att proverna hade varit i vakuum i cirka en timme. Mikael Ottosson framförde att man inte ska bry sig om det yttersta lagret. Det är inte det som är intressant i sammanhanget. Analysmetoden visar vad som hänt på djupet. ERDA går djupare än XPS.

Bild – Karstens koppar

Mängd utlöst koppar/ytenhet koppar är cirka 3 nmol/cm^2 i Karstens försök, jämfört med cirka $0,2 \text{ nmol/cm}^2$ i Uppsalaförsöken. En faktor tio skiljer alltså Uppsalas och Karstens prover.

Mikael Ottosson fortsatte presentationen om korrosionsförsöken i syrgasfri miljö som genomförs vid Uppsala universitet.

Bild – Tryckkloggningsförsöken – fortsättning

Ett nytt lock har tagits fram, som inte läcker mot omgivningen.

Bild – Vätgasbildningen

Alla tre försöken uppvisar liknande lutningar för tryckuppbyggnaden av vätgas.

Bild – Var kommer vätgasen från?

Referensförsök utfördes utan koppar och vatten, samt både med och utan palladiummembran.

Bild – Test av det nya locket

I försöket var palladiumlocket exponerat mot luft.

Bild – Urgasning efter pumpning. Öppet lock mot glovebox

Bild – Analys av gasfasen efter första trycktestet vid ca 7 mtorr

Så gott som all tryckökning kommer från vätgas.

Bild – Slutsats

Vätgas kommer troligen från urgasning av det rostfria stålet. Peter påpekade att det i figuren står ”Vätgas bildas i locket”. Det borde inte stå ”bildas”, utan ”härör från”.

Bild – Tryckökning med nya locket blindat

En kraftig tryckökning noterades.

Bild – Urgasning blindat lock

Urgasningen uppgår till 2×10^{-5} mol per år.

Bild – Åtgärder för att minska urgasning

Diskussion

Gunnar framförde att man ska använda gammalt rostfritt, eftersom detta ger bättre kontroll. Nya material medför att variationen ökar. Så länge bakgrundsnivån var hög borde försöket inte ha startats. Även Peter instämde i att nya material leder till högre bakgrundsnivåer. I Uppsalaförsöken har stål 316L använts. Mikael informerade om att bakning skett under 10 dygn i 300 °C. Peter menade att bakning under några dygn vid en temperatur av 400–500 °C borde räcka. Rörligt väte borde försvinna efter några dygn. Vätgastrycket efter bakningen borde bli mindre än 0,5 mbar.

Allan påpekade att det inte framgår i KTH:s rapporter vilka bakgrundstrycken var i dessa försök, förutom att ett blindförsök redovisas i publikationen från 2007. Gunnar och Peter kom inte ihåg bakgrundstrycken, men konstaterade att de var lägre än i Uppsalaförsöken.

Bild – Tryckökning med nya locket blindat – (igen)

Diskussion

Yvonne konstaterade att materialvalet diskuterades mycket innan försöken påbörjades. Kanske hade det varit bättre att använda titan. Gunnar höll med om att titan skulle kunna vara lämpligt. Det finns mycket väte bundet i titan, men det är hårt bundet. Vidare ska man inte använda kvartsglas, som har gjorts i Uppsala-försöken. Det är visserligen kemiskt inert, men transporterar vätgas. Det kanske inte påverkar resultatet, men det är oklokt att använda sådant glas. Peter påpekade att det optiska glaset är ett ännu större problem.

Uppsalas rapport diskuterades. Under sommaren har SKB låtit sakgranska rapporten parallellt med att den skickades ut till referensgruppen för kommentarer. Peter framförde att rapporten saknar stora delar, exempelvis behöver effekter av det optiska glaset beskrivas mer. Vidare borde figurer efter tre och sex månader visas på samma sätt som figuren på sidan 92 som visar efter en månad. Peter framförde vidare att han skickat mejl till Mats Boman innan sommaren angående att vattenanalyser saknas i rapporten. Den fortsatta diskussionen resulterade i att Gunnar och Peter inkommer skriftligt med sina synpunkter på rapporten inom två veckor.

Kjell Andersson konstaterade att det har förekommit brevväxling mellan Uppsala och KTH som inte övriga medlemmar i referensgruppen har sett. Det vore bra om väsentlig information fortsättningsvis går via hela referensgruppen.

4 Försök med koppar och vatten

Karsten Pedersen informerade om innehållet i rapporten “Development of a method for the study of H₂ gas emission in sealed compartments containing canister copper immersed in O₂-free water” SKB TR-13-13, se bilaga C.

Bild – Tömning av rör och nya mätningar – SKB TR-13-13: 0–150 dagar

Försöken visar att det bara är i rören med koppar som det bildas vätgas i.

Bild – N3/0 – 380 dagar, Prov 1–5 är vattenkontroller

I figuren framgår att rören fungerar som individer. Rören har tömts fyra gånger. Efter tredje tömningen, cirka 300 dygn, byttes korken.

Bild – N4/dag 1–155

I figuren framgår att vätgasbildningshastigheten minskar med tiden.

Bild – N8 Försök 1–3

Efter cirka 250 dygn skedde syralakning, byte av rör, kork och vatten. Lakningen förefaller inte ha någon effekt.

Bild – Effekt av olika pH – nyslipade ytor pH ställdes med citronsyrabuffert och karbonatbuffert

Med tillsats av buffert minskade spridningen radikalt. Det tycks således viktigt att kontrollera pH.

Bild – Effekt av kloridjon

Natriumklorid har tillsats. Reproducerbarheten blir därmed bra.

Bild – Ytförhållande 1/4 (NKY1/NKY4)

Förhållandet mellan ytorna är 1/4 (NKY1 = 11 kvadratcentimeter, NKY4 = 45 kvadratcentimeter.)

Bild – UPPSALA-koppar

Kopparkvaliteten diskuterades. Konstaterades att den koppar Uppsala använt har högre renhet (mätt som ”antal nior”, 99,9999%) jämfört med den koppar som använts av KTH. Gunnar framförde att man inte sett skillnad mellan olika koppar. Den koppar som användes på KTH var tunn, 0,1 millimeter, vilket innebär att den snabbt kom i jämvikt med luft.

5 Övriga frågor

Inga övriga frågor.

6 Nästa möte

Nästa möte bestämdes till tisdagen den 25 februari 2014, heldagsmöte på SKB:s kontor i Stockholm.

7 Avslutning

Kjell Andersson tackade alla för deras medverkan och avslutade mötet.