



Öppen

Mötesanteckningar

DokumentID 1399150	Version 1.0	Status Godkänt	Reg nr	Sida 1 (7)
Författare Sofie Tunbrant, Lars Birgersson			Datum 2013-06-14	
Kvalitetssäkrad av			Kvalitetssäkrad datum	
Godkänd av Lars Birgersson			Godkänd datum 2013-09-16	

Referensgruppmöte kopparkorrosion 14 juni 2013

Kopparkorrosion i syrgasfri miljö

Referensgruppmöte nr 16

Plats: SKB, Blekholmstorget
Datum: 14 juni 2013, klockan 9.00–13
Närvarande: Yvonne Andersson (Uppsala Universitet)
Rolf Berger (Uppsala Universitet)
Christer Bohlin (Östhammars kommun)
Mats Boman (Uppsala Universitet)
Roland Davidsson (SERO)
Tobias Facchini (Regionförbundet i Kalmar län)
Gunnar Hultquist (KTH)
Karsten Pedersen (Microbial Analytics Sweden AB)
Mikael Ottosson (Uppsala Universitet)
Rolf Persson (Oskarshamns kommun)
Peter Szakalos (KTH)
Claes Taxén (Swerea/KIMAB)

SKB: Kjell Andersson (ordförande), Allan Hedin, Johannes Johansson, Christina Lilja, Peter Wikberg. 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.....	3
5	SSM rapport 2013:07	5
6	Övriga frågor	7
7	Nästa möte.....	7
8	Avslutning	7

Bilagor:

A: Koppars korrosion i ultrarent vatten – Mats Boman

B: Förhandsvisning av rapport *Development of a method for the study of H₂-gas emission...* – Karsten Pedersen

C: Dokumentet ”Steady state Hedin referensgruppen SKB.docx” tillhandahållet av Gunnar Hultquist.

1 Inledning

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

2 Anteckningar från föregående möte

Anteckningar från föregående möte, den 25 mars 2013, på SKB:s kontor i Stockholm, har skickats ut för synpunkter till referensgruppens medlemmar. I samband med detta hade Roland Davidsson ställt en fråga om vätgasbildning. Frågan har ingen direkt anknytning till anteckningarna, utan togs upp på detta möte, se punkt 4. Övriga inkomna synpunkter har arbetats in i den slutliga versionen av anteckningarna, som tillsammans med bilagorna skickats till gruppens medlemmar och lagts ut på SKB:s webbplats.

3 Koppars korrosion i ultrarent vatten

Mats Boman gav en lägesrapport från korrosionsförsöken i syrefri miljö som genomförs vid Uppsala universitet, se bilaga A.

En rapport som beskriver det inledande arbetet har tagits fram. SKB kommer att låta sakgranska rapporten parallellt med att den ges till referensgruppen för kommentarer. Den kommer att skickas ut före midsommar och granskningen sker över sommaren.

Bild – Koppars korrosion i ultrarent vatten: Slutsatser

Observerad tryckökning beror på bildning av vätgas. Den uppmätta mängden vätgas är dock större än vad som korresponderar mot bildade kopparkorrosionsprodukter. Det förefaller alltså inte ha varit någon korrelation mellan bildad vätgas och bildade korrosionsprodukter.

Bild – Koppars korrosion i ultrarent vatten: Fortsättning Main1

Röd kurva gäller försöket Main 1. Övriga kurvor illustrerar referensprover. Hacken i kurvorna beror på urpumpningar. Cirka 400 timmar efter urpumpningen är trycket i Main 1 uppe i hälften av vad det var innan. Ytterligare en urpumpning av Main 1 planeras innan sommaren och försöket bryts i höst.

Bild – Koppars korrosion i ultrarent vatten: Fortsättning

Nio-månaders-försöket planeras att brytas innan sommaren. Tolv-månaders-försöket kommer brytas i höst eller pågå ytterligare en tid.

Det har tidigare konstaterats att det troligen finns ett läckage i försöksuppställningen som verkar balansera produktionen av vätgas.

Bild – Test av nya locket

Ett nytt lock har tagits fram för att undvika läckage. Trycket förväntas bli högre vid försök med det nya täta locket.

Allmän diskussion

Mats Boman informerade om att salpetersyra (HNO₃) använts för att få bågarna rena. Gunnar Hultquist menade att salpetersyra är en källa till väte, som kan tränga in i materialet. Rolf Berger framförde att glaset är ett silikat, som är ett amorft salt. Borsilikatglas har de bästa egenskaperna mot vatten. Den platta glasbiten som finns med i alla försöken har en annan sammansättning och är av något sämre kvalitet. Närvaro av antimon har noterats, antagligen kommer det från bågaren.

Peter Szkalos konstaterade att det vore bra om flera cykler med evakuering och tryckupbyggnad görs innan försöket bryts.

Allan Hedin framförde att det kan vara möjligt, att allt som syns är bakgrunds nivåer. Det vore därför värdefullt att göra samma försök med och utan koppar, med samma uppställning och samma burkar, så som gjordes i Studsvik. Gunnar påpekade att det är viktigt att bakgrunds nivån av vätgas är låg.

Proverna märkta referens 1 och referens 2 är samma, förutom att silverpläterad koppar används i tätningen till referens 2 medan ren koppar används i referens 1.

4 Försök med koppar och vatten

Karsten Pedersen informerade om innehållet i den kommande 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 B.

Bild – Ett odlingsrör för syrefri miljö med glaströr och butylgummikork

Vid odling av mikroorganismer som inte tål syre används ofta odlingskärl av glas med butylgummipropp. Den metoden har här anpassats för att användas i studier om koppar oxiderar i syrefritt vatten. Det är möjligt att ta prov med kanyl genom korken för att bestämma vad som har bildats eller konsumerats i röret.

Bild – Odlingar av anaeroba mikroorganismer, 2 500 rör till en fältprovning i Finland

Det är enkelt att ha många försök på gång samtidigt.

Bild – Kan vi byta ut mikroorganismer mot koppar?

Metoden är framtagen för mikroorganismer, men har anpassats till att studera korrosion av koppar.

Bild – Kapsel-koppar i syrefritt vatten

Kopparen kommer från ett kapsellock i Kapsellaboratoriet. Varje provrör innehåller en kopparbit med 48,8 kvadratcentimeters yta.

Bild – Tidigt pilotförsök med avsiktlig syrekontamination

Syrekontamination resulterar i att ytorna mörknar.

Bild – Försök med inte helt lyckat resultat, vi fick in en del syre, mer metodutveckling genomfördes

Försöken genomfördes vid 70 °C.

Bild – Metodik 1

Kopparbitarna maskinlipas.

Bild – Metodik 2

Kopparn ultraljudtvättas och lakas i sulfaminsyra. Arbetet sker i en anaerobbox.

Bild – Metodik 3

Rören evakueras och fylls med kvävgas sex gånger.

Gunnar Hultquist frågade om trycket efter pumpning är känt. Karsten svarade att trycket är cirka 1 kPa (10 mbar).

Bild – Metodik 4

Vattnet som ska tillsättas till röret spolras med kvävgas för att driva ut syrgasen. Kvävgasen har ett övertryck på 1 bar för att provtagning inte ska resultera i att det blir undertryck i röret. Röret vägs före och efter vattentillsatsen för att bestämma hur mycket vatten som tillsatts. Skillnaden i vattenmängd mellan olika rör är ganska liten, i storleksordningen någon tiondels milliliter.

Vid provtagningarna undviks att använda samma hål i korken. Efter 15–20 provtagningar måste korken bytas ut. Det syns på trycket när korken inte fungerar längre.

Bild – Metodik 5

Proverna stod i värmeskåp vid 70 °C. Vid provtagningen injiceras mellan 50 och 100 mikroliter prov med Hamiltonspruta på gaskromatograf. Proverna analyserades med avseende på syrgas och vätgas i gaskromatografen. Helium används som bärgas.

Trycket i röret mäts efter provtagningen. Ändringen ska motsvara uttagen volym. Mätningen ska även bekräfta att det fortfarande är övertryck i röret. Provhanteringen har visat sig vara personberoende men med träning blir resultaten jämförbara.

Bild – Metodik 6

Vid provtagningen utsätts sprutspetsen för luft.

Bild – En försöksserie med 10 paralleller, de flesta försök har stått i 70 °C

Försöken har pågått upp till 220 dagar. Kopparytan ska vara blank och fin. Om den blivit mörk tyder det på syrekontamination.

Bild – The previous experiment was denoted N1. Then the vials opened ...

Rören öppnades och kopparbitarna syratvättades varefter de åter placerades i röret som fylldes med vatten och kvävgas. Mätningar visade att vätgasutvecklingen startar omedelbart.

Bild – Tömning av rör och nya mätningar

Stor spridning i mängd producerad vätgas har noterats. Spridningen beror antagligen på att kopparytorna är olika. Efter 120 dygn kan viss utplaning av trycket noteras. Urpumpning har skett tre gånger. Efter urpumpningarna stiger trycket till samma nivå.

Allan Hedin noterade att det kan vara svårt att avgöra om utplaningen i trycket beror på att processen har avstannat eller om jämvikt har uppnåtts mellan produktion och läckage.

Bild – Medelpartialtryck H₂ nära 5 mbar

I dessa försök har spridningen minskat. Vätgastrycket planar ut på cirka sex millibar.

Peter Szakalos tycker att det är märkligt att vätgastrycken är så höga. Kanske vore det bättre att använda samma koppar som i Uppsalaförsöken? Karsten informerade om att försök med samma koppar som i Uppsalaförsöken planeras, men hittills har endast koppar från ett kapsellock i Kapsellaboratoriet använts.

Bild – Försök att undersöka en variabel, pH

Karsten menade att metodiken nu har utvecklats så pass att det är möjligt att börja titta på den vätgasutvecklande processen.

Vätgastrycket ökar till cirka fem millibar, jämfört med ungefär en millibar i Uppsalaförsöken. Försöksupställningarna är dock helt annorlunda.

Gunnar Hultquist konstaterade att det är svårt att visa absolutfel, lättare med relativa fel.

Peter Szkalos framförde att fosforlegerad koppar har använts i försöken, till skillnad mot försöken på KTH där ren koppar användes och att detta skulle kunna påverka korrosionsegenskaperna.

Bild – SWOT-analys, strengths, weakness

Fördelar med metoden är bland annat att det är enkelt att genomföra försök med olika variabler och att ett stort antal försök kan genomföras parallellt.

Nackdelar är att butylgummikorken måste bytas med jämna mellanrum och att resultaten till viss del beror på den person som genomfört provtagningen.

Bild – SWOT-analys, opportunities

Bland metodens möjligheter kan nämnas att det bör vara möjligt att bestämma den vätgasutvecklande processens egenskaper; reaktanter och produkter, samt fastställa villkoren för när vätgasprocessen kan pågå och när den inte kan göra det.

Bild – Threats

De ”hot” som identifierats är ett okänt fenomen där butylgummikorkar, glas och koppar i vatten samverkar med vätgasbildning som resultat samt att det finns en svag, men väldokumenterad, diffusion genom butylgummikorken.

Allmän diskussion

Peter Szkalos frågade när försöken med ren koppar (samma som i Uppsalaförsöken) ska starta och om långtidsförsöken, med byte av atmosfär, kommer att fortsätta. Karsten informerade om försöken med ren koppar planeras att påbörjas efter midsommar och att resultat kommer att finnas framme i september. Vad gäller långtidsförsöken, med byte av atmosfär, så pågår dessa.

Allan Hedin bad Peter Szkalos förtydliga hur närvaron av fosfor skulle kunna generera korrosion. Peter svarade att rent allmänt så påverkar föroreningar korrosion. Det finns referenser som säger att fosfor påverkar korrosion av koppar. Claes Taxen framförde att när koppar väl börjat korrodera kan fosfor ha en inverkan.

Roland Davidsson frågade var vätgasen kommer från. Är det från glasbehållaren, vattnet, palladiummembranet eller kopparn? Koppar används ofta som katalysator. Kan koppar agera som katalysator i dessa försök? Johannes Johansson förklarade att om ett ämne ska utgöra en katalysator, ska det driva på en reaktion utan att själv påverkas.

Karsten informerade om att rapporten, som kommer att få rapportnummer SKB TR-13-13, kommer efter midsommar.

5 SSM rapport 2013:07

Gunnar Hultquist presenterade resultaten som redovisas i SSM:s rapport Research 2013:07, “Corrosion of copper in distilled water without molecular oxygen and the detection of produced hydrogen”. Rapporten kan laddas ned från SSM:s webbplats. Presentationen utgick från figurer och tabeller i rapporten.

Figure 1a. Equipment for pressure measurement of hydrogen gas...

Materialet byttes från rostfritt stål till titan, vilket gav samma resultat.

Figure 1b. Schematic experimental set up...

Kopparblecken sitter inte fast i hållare, men de ligger så att all yta är exponerad för vatten.

Figure 2a. Measured H_2 -pressure in exposure of 140 cm^2 , ...

Det finns väte i palladiumet. Höjs temperaturen försvinner vätet ut ur metallen. Detta sker tämligen momentant.

Johannes Johansson frågade om detta är en fortsättning på försöken från 2009–2011. Är det samma kopparbleck med mera? Gunnar konfirmerade att det är en fortsättning på försöken från 2009–2011.

I figuren visas effekten då kammaren ovanför palladiummembranet evakueras och då membranets temperatur ändras. Då temperaturen sänks tar palladium upp vätgas. Allan Hedin undrade hur det kommer sig att skillnaden i vätgastryck blir lika stor när man går från 38 till 26 °C (12 graders sänkning) som när man går från 30 till 28 °C (2 graders sänkning). Peter Szakalos framförde att det hänger samman med att hela systemets temperatur ändras. Gunnar menade att det inte är något konstigt med denna observation.

Allan undrade också om steady-state verkligen har uppnåtts vid 17 000 timmar, så som det står i figuren. Gunnar svarade att det man uppnått efter 17 000 timmar skulle kunna beskrivas som "close to steady state".

Figure 3. Measurement of H_2 during exposure of 20 cm^2 , ... och Figure 4. Steady state...

Allan frågade om steady-state uppnåtts vid 7 700 timmar. Gunnar svarade att så inte skett. Allan noterade att texten strax under figuren antydde detta: "A more or less time independent release rate of hydrogen gas pressure in the mbar range (10^2 Nm^{-2}) is also found in Figure 3 and this takes place at ~ 8 000 hours."

Allan framförde att det är en central fråga om steady-state har uppnåtts eller inte. I figur 3 ges den enda bestämningen för titan. Det var därför synd att försöket avbröts. Det hade varit bra om det hade fått pågå under längre tid. Gunnar lovade att efter mötet skicka material som visar att steady-state verkligen uppnåtts till mötesordförande så att det kan biläggas protokollet.

Efter mötet hänvisade Gunnar till:

1. artikeln "Hydrogen gas production during corrosion of copper by water" av Hultquist m fl publicerad i *Corrosion Science* **53** (2011) 310–319
2. en modifierad figur från SSM-rapporten, se bilaga C.

Figure 5. SEM on Cu-samples

Proverna hade legat i luft, dock inlindade i "tissue paper", det vill säga tämligen torrt.

Den koppar som användes var i skick "as received". Ytan var blank och slipades inte. Det gjorde man troligen inte heller hos leverantören. Däremot var den antagligen glödgad då den anlände.

Figure 7. O1s XPS-spectrum from Cu exposed to distilled water for 18 800 hours

Topparna i kurvan kan förklaras av förekomsten av kopparoxid och -hydroxid. Det har även visat sig att den oxid som bildas vid 350 °C skiljer sig från den som bildas vid 50 °C.

Rolf Berger framförde att det är svårt att tolka kurvan. Det är lätt att skilja på envärd och tvåvärd koppar. Det är däremot svårt att skilja olika envärd kopparföreningar från varandra. Gunnar instämde i att det är svårt att tolka kurvan. Den är inget bevis för vilka föreningar som ingår, utan en tolkning.

Figure 9. Dynamic SIMS analysis of oxygen in outer part of Cu-samples. ...

Oxidskiktet är tjockare i den kopparbit som utsatts för luft och vatten jämfört med provbiten som enbart utsatts för luft.

Conclusions

Bland slutsatserna kan nämnas att väte kan detekteras i kopparn från reaktion mellan koppar och vatten, utan närvaro av löst syrgas.

Figure 11a (från en annan rapport)

En slutsats från denna figur är att de reaktionsprodukter som bildats vid 350 °C är stabilare än de som bildats vid 50 °C. Det måste alltså handla om olika produkter. Johannes ansåg, att om det är en hittills okänd produkt, är det viktigt att den strukturbestäms. Gunnar framförde att det kommer att komma en publikation med resultat från dessa försök.

Claes noterade att det i SSM-rapporten refereras till försök utan temperaturskillnad. På sidan 9, stycket under Figure 3, näst sista meningen, står det: "In this way the transport of hydrogen gas in a water film on the palladium surface could limit the kinetics of measured hydrogen but these results are outside of the scope of this report." Var finns detta redovisat?

Christina Lilja undrade varför densiteten på oxider är satt till 4, normalt är den omkring 6. Peter Szakalos framförde att detta är en liten felfaktor i sammanhanget.

Claes menade att det finns en termodynamisk drivkraft till vätgasutdrivning om temperaturerna skiljer sig mellan palladiet och kopparn. Gunnars resultat undanröjer detta. Kommer Gunnar att publicera detta, eller kanske presentera det muntligt för referensgruppen? Gunnar framförde att det hittills inte funnits något intresse för dessa resultat.

6 Övriga frågor

Inga övriga frågor.

7 Nästa möte

Nästa möte bestämdes till torsdagen den 3 oktober, klockan 13.00–16, på Microbial Analytics Sweden AB, Mölnlycke. (Samling klockan 12.00 för de som vill äta lunch tillsammans.) Mötet kommer bland annat att ägnas åt att titta på försöken som pågår där.

8 Avslutning

Kjell Andersson tackade alla för deras medverkan och avslutade mötet.