



Öppen

Anteckning

DokumentID 1343503	Version 1.0	Status Godkänt	Reg nr	Sida 1 (8)
Författare Lars Birgersson, Sofie Tunbrant			Datum 2012-05-08	
Kvalitetssäkrad av			Kvalitetssäkrad datum	
Godkänd av Lars Birgersson			Godkänd datum 2012-09-04	

Referensgrupp kopparkorrosion 7 maj, 2012

Kopparkorrosion i syrgasfri miljö

Referensgruppmöte nr 12

Plats:	SKB, Blekholmstorget
Datum:	7 maj 2012, klockan 14.00–17.00
Närvarande:	Rolf Berger (Uppsala Universitet) Marie Berggren (Östhammars kommun) Christer Bohlin (Östhammars kommun) Mats Boman (Uppsala Universitet) Yvonne Brandt Andersson (Uppsala Universitet) Roland Davidsson (SERO) Gunnar Hultquist (KTH) Mikael Ottosson (Uppsala Universitet) Rolf Persson (Oskarshamns kommun) Johan Swahn (MKG) Peter Szakalos (KTH) Claes Taxén (Swerea/KIMAB) SKB: Kjell Andersson (ordförande), Allan Hedin, Johannes Johansson, 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.....	3
2	Anteckningar från föregående möte	3
3	Frågor från Gunnar Hultquist och svar från Claes Taxén.....	3
4	Analys av prover från prototypförvar, Äspö	3
5	MiniCan – kort lägesrapport.....	6
6	Koppars korrosion i ultrarent vatten	6
7	Artikel om processen med referensgruppen	7
8	Nästa möte.....	8
9	Avslutning	8

Bilagor – visade presentationer:

- A: Analyser från prototypkapsel 5, tillägg – Claes Taxén
- B: Surface analysis at NRC, Ottawa – Gunnar Hultquist
- C: Koppars korrosion i ultrarent vatten – Mats Boman
- D: Utkast till innehåll i artikel – Kjell Andersson

1 Inledning

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

2 Anteckningar från föregående möte

Förslag till anteckningar från föregående möte, den 1 februari på SKB:s kontor i Stockholm, har skickats till referensgruppens medlemmar för synpunkter. Slutlig version av anteckningarna skickades till referensgruppen för cirka tre veckor sedan.

3 Frågor från Gunnar Hultqvist och svar från Claes Taxén

I anslutning till att anteckningarna skickades ut för synpunkter ställde Gunnar Hultqvist ett antal frågor gällande punkt 5 som behandlade Claes Taxéns preliminära analyser från prototypkapsel 5 och 6. Dessa frågor, samt Claes Taxéns svar, bifogades då slutlig version av anteckningarna skickades ut samt återges nedan:

1. Den exakta geometrin/de tre dimensionerna av det analyserade provet(n)?

*Provvikten är 1.3 g, ungefärligen kubiskt d.v.s. 5*5*5 mm.*

2. Är "utsida" samma som exponerad ytteryta?

Utsidan har varit exponerad mot bentoniten Prov 1:1 och 1:2 från utsida, 2:1 och 2:2 innanför och 3:1 och 3:2 innerst (skiss finns).

3. Finns någon referens förutom tom degel?

Ja, referensprov med id: Leco 501-529, 5.8 ppm i stål.

4. När skedde analysen?

25 okt 2011, utskrift 26 okt 2011.

5. Vid vilken temperatur avges väte med det uppmätta värdet?

Ca 2500 grader C.

4 Analys av prover från prototypförvar, Äspö

4.1 Claes Taxén – nya resultat, slutsatser, rapport

Claes Taxén presenterade nya analyser på prover från kapsel 5, från försöken Prototypförvar i Äspö, se bilaga A.

Bild – Väte i koppar enligt smältanalys 2(2)

Analys gjordes cirka två dygn efter att kapseln tagits upp. Kapselytan frigjordes något dygn innan analysen.

Bild – Profilbilder med SEM

De lokala korrosionsangrepp (frätgropar) som framträder i bilden är i mikrometerskala.

Bild – SEM- EDX

I bilden framträder flera korrosionsangrepp, med olika storlek. Analysen visar att ytorna till största delen består av koppar och att kol finns på samtliga ytor. Vidare finns det lite syre samt spår av

aluminium och järn. Ytorna märkta 1, 2 och 3 är mest korroderade. Syrehalten på dessa ytor är relativt hög. Det maximala korrosionsdjupet är cirka fem mikrometer.

Allmän diskussion

De frätgropar som bildats kommer att fortsätta växa, men med lägre hastighet ju längre tiden går. Teoretiskt är tillväxthastigheten proportionell mot kvadratroten ur tiden. Detta beror på att ytan i gropen ökar, gropen blir djupare och vägen för masstransport blir längre. I denna miljö förväntar man sig att korrosionspotentialen minskar med tiden tills det blir stopp för processen.

Peter Szkalos påpekade att det som syns i bilderna är en indikation på att något händer. Det vore intressant att göra motsvarande analys på prover från Lot-A2, eftersom man i Lot-försöken har hittat korrosionsprodukter som tyder på syrgasfria förhållanden. Det är bra att SKB har börjat med metallurgiska studier på tvärsnitt av ytor.

Gunnar Hultquist frågade om det är känt när korrosionsprocessen startade. Claes Taxén svarade att det inte är känt.

Johannes Johansson menade denna typ av korrosionsangrepp är precis vad som förväntas med tanke på att syre fanns fritt tillgängligt från början. Peter S framförde att initialt var det ett jämnt skikt och att korrosionen, som framgår av bilden (SEM-EDX), är ”angreppsartat”. Johannes påpekade att det antagligen inte var ett jämnt skikt med syre initialt. Koppaproverna var inbäddade i leran och korrosionsangreppen beror på den lokala miljön.

Peter S frågade vilka korrosionsprodukter som har bildats. Johan Swahn undrade om ytan rengjorts med avseende på korrosionsprodukter. Claes svarade att detta inte gjorts.

Gunnar frågade vid vilken temperatur vätet har försvunnit. Claes svarade att det inte var känt. Gunnar konstaterade att man kan spekulera om korrosionshastigheter, men det finns inga bevis för hur kinetiken har varit.

Johan frågade om det finns några svepelektronbilder från Lot-försöket. Tog Rosborg eller Posiva fram några svepelektronmikroskopibilder? Johan påpekade att det i Rosborgs rapport står att det inte fanns några tecken på gropfrätning. Det vore bra med bilder som styrker detta. Christina Lilja svarade att hon inte trodde att det tagits några svepelektronbilder, varken av Rosborg eller av Posiva. Peter S påpekade att det inte är för sent att ta bilder. Christina informerade om att både i detta försök och i Lot saknas information om hur det såg ut initialt. Peter S konstaterade återigen att det är bra att arbetet med metallurgiska analyser har kommit igång, men att det verkligen är synd att det inte gjorts tidigare.

Claes har lämnat ett utkast till rapport till SKB för sakgranskning. Christina informerade om att samtidigt med sakgranskningen kommer referensgruppen ges tillfälle att lämna synpunkter, på samma sätt som på SP:s rapport. Respons senast 31/8. Det kommer att bli en så kallad P-rapport (det vill säga inte tryckas, men möjlig att ladda ner från SKB:s webbplats). Det vore bra om det denna gång kunde komma lite fler synpunkter!

Christina påpekade att eftersom de arbeten som görs av Claes Taxén, Gunnar Hultquist och Bo Rosborg kommer att presenteras i separata rapporter är det av stort intresse att även ta fram en rapport som håller samman resultaten. Denna sammanlagda analys kommer att diskuteras senare.

4.2 Gunnar Hultquist – uppdatering

Gunnar Hultquist har fått provbitar från ringen i deponeringshåll 5 från försöken Prototypförvar i Äspö och skickat dessa vidare till Singapore och Kanada för analys med SIMS och XPS. Gunnar visade bilder på resultat från ytanalyserna (XPS) som gjorts vid i Kanada (NRC, Ottawa), se bilaga B.

Bild 3 – Survey on unspattered surface

”Unspattered” innebär att ytan ännu inte sputtrats. I bilden visas sammansättningen på en ytteryta, som troligen är den som exponerats.

Bild 7 – O1s fitted spectra

Arean under kurvan motsvarar mängden.

Allmän diskussion

Diskuterades kring vad man kan utläsa av kurvorna från analyserna.

Mats Boman påpekade att resultaten från mätningar med elektronmikroskop är extremt beroende av ytan och att elektronstrålen är fokuserad. Gunnar ansåg att strålen varit fokuserad och att hacken i kurvorna skulle kunna vara orsakade av korngränser.

Diskuterades kring möjliga inneslutningar i kopparen och innebörden av att man inte ser någon förekomst av svavel. Gunnar hänvisade till en artikel från år 1986, där det framgår att koppar inte är känsligt för svavel, åtminstone inte i låga halter. Gunnar lovade att ska skicka artikeln till Johannes Johansson. Christina Lilja upplyste om att inga inneslutningar har karaktäriserats och att svavelhalten bara har mätts på bulkprover. Johannes nämnde att djupprofilen visade svavel ned till 20 mikrometer.

Gunnar anser att det inte finns någon koppar-kol bindning och Mats Boman höll med eftersom CO₂ försvinner fort när man sputtrar. Rolf Berger undrade i vilken form kopparhydroxiden förelåg. Gunnar svarade att det var som CuOH.

Claes redogjorde för att det i en del SEM-profilmätningar ser det ut som om koppar har ”smetats ut” och vikts över ytliga sprickor. Hur långt in har materialet påverkats? Detta borde karakteriseras, frågan är hur. Johan Swahn föreslog att man tar SEM-bilder en gång till, gärna även på koppar från deponeringshåll 6.

Claes påpekade att proverna är etsade vilket kan ha påverkat ändytorna. Peter Szakalos menade att det borde finnas ytor som inte är etsade, som kan användas för nya profilmätningar.

Johan undrade om det är möjligt att göra försök på koppar från Lot-försöken och jämföra med dessa resultat. Christina påpekade att det inte är samma typ av koppar i Lot-försöken som i Prototyp-försöken, men att SKB ska titta på vad som skulle kunna göras med koppar från de försök som är brutna. Återstående Lot-försök kommer att fortgå flera år till. Claes menade att det är bättre om vi håller oss till koppar från Prototypförsöken, som är en homogen serie och har utsatts för likartad exponering.

Kjell Andersson konstaterade att det finns två olika uppsättningar av analyser som behöver sammanställas, Singapore och Kanada. Om analysresultaten ska vara begripliga behöver Gunnar skriva en förklarande text. Gunnar framförde att huvudfrågor att besvara är: Hur långt in har kopparn påverkats efter sju år av exponering, av vad och hur? Hur ser ”minneseffekten” (memory effect) av exponeringen ut samt finns det förekomst av gropfrätning och väteinträning?

5 MiniCan – kort lägesrapport

Christina Lilja gav en kort lägesrapport för MiniCan-försöket.

Följande gäller för rapporteringen från MiniCan:

- Mikroanalyserna trycks snart som P-rapport. Blir tillgänglig innan sommaren.
- Arbete med lägesrapport från 2011 pågår. Rapporten är för närvarande hos Serco för uppdatering. Efter att den sakgranskats kommer den att tryckas.
- Arbete pågår med att ta fram rapport från brytningen av MiniCan i augusti 2011. Den ska därefter sakgranskas, vilket innebär att det kommer att ta ett tag innan den blir tillgänglig.

Johan Swahn frågade om Serco tar fram en rapport, som SKB sedan gör om till SKB-rapport. Christina förklarade att rapporten kommer att sakgranskas av SKB. De ändringar som görs kommer att vara spårbara. Johan frågade om ändringarna kommer att dokumenteras i interna dokument. Peter Wikberg informerade om att dokumentet där synpunkter och ändringar framgår kommer att bli tillgängligt.

Peter Szkalos frågade om Serco-rapporten handlar om det vi fick se i Äspö. Christina bekräftade att så är fallet och informerade om att rapporten från SP (Kenneth Möller) snart är klar.

6 Koppars korrosion i ultrarent vatten

Mats Boman gav en lägesrapport för de försök som pågår på Uppsala Universitet, se bilaga C. En delrapport har tagits fram, daterad 2012-04-10, och distribuerats till referensgruppen inför mötet.

Bild – Experimental set-up

Det är i princip samma försöksupställning som Gunnar Hultquist använt. Försöket startades den 24 april och kommer att brytas efter att ha pågått en månad vid 50 °C.

Peter Szkalos frågade om masspektrometern är direktkopplad till försöksupställningen. Mats informerade om att den inte är kontinuerligt inkopplad. Slangen är en meter lång, så det blir stora volymer – något att tänka på!

Bild – Cu substrates – Summary

Enligt analys med ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) är ytorna väldigt rena. ERDA kan mäta vätehalter ned till 100 ppm. Inom kort kommer ytorna att analyseras med NRA (Nuclear Reaction Analysis), som kan mäta vätehalter ned till 1 ppm.

Bild – Trycksänkning när O₂ och H₂O tas bort

Trycket minskade från åtta till fyra mTorr. Det finns tre prover plus en referens (syns inte i bilden).

Bild – H₂O added to lower container

Tryckökning är mycket långsam, cirka 1 mTorr per år, mindre än vad en läcksökare kan uppmäta.

Bild – Concentration of O₂ in the water

Vattnet bubblas med kvävgas (med låga halter O₂) för att tränga bort syrgas. Syrgashalten måste ned till cirka en ppb innan försöket startas.

Allmän diskussion

Diskuterades kring vätgasutveckling, vätgasstryck och bra sätt att mäta vätgasstryck. Gunnar Hultquist frågade hur hög halten av vätgas var när experimentet startade i förhållande till vätgashalten i luft.

Mikael Ottosson svarade att vätgastrycket i luft är 0,37 mTorr. Tryckmätaren tål temperaturer upp till 70 °C och kan mäta vätgas ned till 2 mTorr. Gunnar påpekade att den tryckmätare han har på KTH kan mäta vätgastryck ned till 0,1 mTorr.

Gunnar påpekade att man måste ta bort vattnet ovanför Pd-membranet, för att kunna dra slutsatsen att koppar inte korroderar i vattnet. Mats instämde, själva membranet innehåller också vätgas. Gunnar förklarade vidare att om kopparen korroderar alstras vätgas, därför måste vätgastrycket ovanför Pd-membranet vara lägre än partialtrycket i luft. Claes menade att vätgastrycket inte är relevant. Om koppar korroderar blir vätgastrycket mindre än partialtrycket av vätgas i luft.

Gunnar menar att både vatten och vätgas kan släppa från bägaren trots att den är utbakad vid 120 °C i flera veckor. Det är bättre att använda gamla bägare i rostfritt stål, minst 20 år gamla. Marie Berggren påpekade att det är första gången den aspekten nämns i gruppen.

Mats framförde att även Studsvikförsöken hade problem med starttrycket. De pågick dessutom under mycket kortare tid. Gemensamt för försöken i både Uppsala och Studsvik är att man har använt nytt rostfritt stål.

Johan undrade om det var möjligt att få "kurvan" som visar H₂-utvecklingen, på motsvarande sätt som Studsvik gjorde, som skickade Progress Report till SSM med jämna mellanrum. Tveksamheter uttrycktes för att sprida preliminära data.

Allan Hedin sammanfattade frågan som försöken ska besvara som: Om man inte kommer att se något i detta försök, är det då motsägande till Gunnars resultat? Gunnar svarade det är korrekt och framförde samtidigt att ambitionsnivån i Uppsalaförsöken är låg. Ett jämviktstryck borde tas fram.

Både Peter W och Peter S menade, att trots vissa osäkerheter är försöksupställningen tillräckligt bra för att det är motiverat att starta försöken.

7 Artikel om processen med referensgruppen

Kjell Andersson har tidigare tagit upp frågan om att publicera en artikel om processen med referensgruppen. Tanken är att artikeln skulle publiceras i tidskriften Bulletin of Science, Technology & Society eller annan liknande tidskrift som behandlar "mjuka" frågor, på gränsytan mellan vetenskap och samhälle.

Kjell presenterade ett utkast till innehållsförteckning till artikeln, se bilaga D.

Ett förslag till frågeformulär har tagits fram. Metodik och frågor liknar de som tagits fram i annat sammanhang, inom EU-projektet IPPA (Implementing Public Participation Approaches in Radioactive Waste Disposal), men har anpassats till detta arbete.

Marie Berggren framförde att det är viktigt att även Milkas ställningstagande, att enbart delta som observatör, framgår i artikeln. Kjell instämde.

Kjell framförde att utrymmet i artiklar är begränsat, så alla inlämnade svar kan inte i sin helhet redovisas i artikeln. Förslagsvis görs en utvärdering/sammanställning av inlämnade svar för gruppen och att alla medlemmar i gruppen står som medförfattare till artikeln.

Peter Szkalos framförde att han inte bör eller vill stå som medförfattare med tanke på sitt engagemang i SSM:s granskning av SKB:s ansökningar. Det kan resultera i onödigt jävsförhållande. Johan Swahn framförde att antingen ska hela gruppen eller endast Kjell stå som medförfattare.

Kjell skickar förslaget till frågeformulär till gruppen för synpunkter, med 2–3 veckors svarstid. Förslaget kompletteras med inkomna synpunkter och skickas sedan ut för att besvaras till 1:a juli så att svaren kan sammanställas till efter sommaren.

8 Nästa möte

Nästa möte bestämdes till den 24 augusti, klockan 9.00–12. Mötet hålls i SKB:s lokaler, i Stockholm.

9 Avslutning

Kjell Andersson tackade alla för deras medverkan, önskade trevlig sommar och avslutade mötet.