



Öppen

Mötesanteckningar

DokumentID 1357179	Version 1.0	Status Godkänt	Reg nr	Sida 1 (7)
Författare Sofie Tunbrant, Lars Birgersson			Datum 2012-09-02	
Kvalitetssäkrad av			Kvalitetssäkrad datum	
Godkänd av Lars Birgersson			Godkänd datum 2012-11-09	

Referensgruppmöte kopparkorrosion 24 augusti, 2012

Kopparkorrosion i syrgasfri miljö

Referensgruppmöte nr 13

Plats:	SKB, Blekholmstorget
Datum:	24 augusti 2012, klockan 9.00–12.00
Närvarande:	Yvonne Andersson (Uppsala Universitet) Marie Berggren (Östhammars kommun) Christer Bohlin (Östhammars kommun) Mats Boman (Uppsala Universitet) Roland Davidsson (SERO) Tobias Facchini (Regionförbundet i Kalmar län) Torbjörn Gustafsson (Uppsala Universitet) Maria Hahlin (Uppsala Universitet) Gunnar Hultquist (KTH) Mikael Ottosson (Uppsala Universitet) Rolf Persson (Oskarshamns kommun) Johan Swahn (MKG) Claes Taxén (Swerea/KIMAB) SKB: Kjell Andersson (ordförande), Allan Hedin, Johannes Johansson, Christina Lilja och Peter Wikberg. Lars Birgersson och Sofie Tunbrant (sekreterare).

Innehåll

1	Inledning	2
2	Anteckningar från föregående möte	2
3	Korrosion av koppar i ultrarent vatten	2
4	Enkät och enkätsvar	5
5	Artikel om processen med referensgruppen	5
6	Övriga frågor	6
7	Nästa möte	7
8	Avslutning	7

Bilagor:

A: Corrosion of copper in oxygen free water – Mats Boman

B: Fundamental knowledge required for safe long time exposure of copper – Gunnar Hultquist

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

1 Inledning

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

Johan Swahn anmälde två Övriga frågor:

- Tillgång till referens i Taxéns rapport.
- Hur gruppens fortsatta arbete och inriktning påverkas av prövningsprocessen.

2 Anteckningar från föregående möte

Anteckningar från föregående möte, den 7 maj, på SKB:s kontor i Stockholm, har skickats ut för synpunkter till referensgruppens medlemmar. Inga synpunkter har inkommit och slutlig version av anteckningarna kommer att skickas ut inom kort.

3 Korrosion av koppar i ultrarent vatten

Mats Boman presenterade de första resultaten från försöken på Ångströmlaboratoriet (Uppsala universitet), se bilaga A.

Bild – Corrosion?? (3)

Korroderar koppar i syrgasfritt vatten? Ett sätt att ta reda på detta är att mäta hur mycket vätgas som bildas.

Bild – The report from Studsvik (4)-1(4)

Den utrustning som använts vid Studsviks försök påminner om den som nu används vid Uppsala universitet och den som Hultquist använde vid KTH. I Studsvik registrerades mängden producerad vätgas genom att mäta tryckökningen ovanför palladiummembranet. Temperaturen vid Studsviksförsöken var cirka 70 °C, jämfört med 50 °C i Uppsalaförsöken.

Bild – The report from Studsvik (5)-2(4)

Efter cirka 300 timmar evakuerades den övre kammaren, varefter försöket återstartades. Detta resulterade i ett ”hack” i tryckkurvan. I försöken användes platina som referens.

Bild – The report from Studsvik: ICP-MS (6)-3(4)

Analys av vattnet där kopparn legat visar närvaro av komponenter från glaset och kopparhalter på 50–100 ppb.

Bild – The report from Studsvik (7)-4(4)

Glaskärlet har sköljts ur varvid bland annat koppar (4 300 ppb), järn och palladium (3 900 ppb) hittades. Vet dock inte volymen som man har sköljt med.

Bild – Experimental set-up (9)

Två tryckmätare används, en känslig och en mindre känslig.

Bild – Result Cu + H₂O (10)

Tre försök pågår samtidigt. I bilden visas resultat från första huvudexperimentet. Samma mängd koppar används som tidigare. 1 mbar = 0,75 Torr.

Efter en månad var trycket ungefär detsamma som i Studsviksförsöket då detta avbröts. Efter tre månader är trycket 0,08–0,09 mbar, vilket verkar vara något slags jämviktstryck.

Gunnar Hultquist framförde att det vore intressant att få se hela kurvan, inte bara den första delen. Mats konstaterade att tryckökningen varit asymptotisk och att trycket nu varit i stort sett konstant i mer än en månad. Det är faktiskt så att trycket sjunkit lite på slutet, vilket dock kan vara en temperatureffekt. Gunnar menade att det ändå vore intressant att få se hela kurvan. Att reaktionen går fort i början säger inte så mycket. Det är den totala kinetiken för reaktionen som är intressant. Det kan till exempel finnas fasta reaktionsprodukter på ytan som hämmar kinetiken.

Bild – Result only H₂O (11)

Bilden illustrerar resultatet från ett blankt försök, det vill säga utan koppar men för övrigt med samma förutsättningar. Mätningarna visar att vätgasstrycket ökar. Varför? I försöksuppställningen finns kopparpackningar med ungefär halva ytan jämfört med kopparblecken. Kan det vara kopparpackningen som påverkar resultatet? Nytt försök utfördes därför med silverpläterad packning.

Bild – Result H₂O + Ag-packning (12)

Figuren visar tryckökningen då en silverpläterad packning används.

Bild – Korrosion i O₂-fritt vatten. Sammanfattning – tryckexperimenten (14)

Försöken är gjorda i olika burkar, vilket kanske kan förklara en del av skillnaderna.

Gunnar undrade varför det blir tryckökning då det silverpläterade membranet används. Mats ansåg att detta kan bero på vattenfilmen. Mats konstaterade att palladiummembranet kan innehålla en icke försumbar mängd vätgas. Temperaturen var 50 °C i badet och 55 °C i membranet.

Bild – Varifrån kommer vätgas och korrosionsprodukter? (15)

Glasbitar som har lagts i bägarna, kommer att analyseras.

Bild – ERDA results (19)

Koppar som har elektropolerats har mindre föroreningar.

Bild – ERDA results – 1 month run (20)

Provet uttaget i luft, vilket resulterat i att kol uppmäts. Vätesignalen är liten och går inte att kvantifiera.

Johan Swahn undrade om det är svavel som är svårast att få bort. Mats konstaterade att man inte ser något svavel. Även Gunnar nämnde att han inte heller sett något svavel i sina försök.

Bild – Sammanfattning ERDA NRA(22)

Analyserna visar att ytkoncentrationen av vätgas i kopparn ökar efter en månad i rent syrgasfritt vatten. Detta är en indikation på att vätgas bildats. Detta är de första resultaten från försöket som pågått en månad. När försöken pågått längre tid och avbryts för analyser kommer det att komma bättre kvantifierade resultat.

Bild – XPS (25)

Det går inte att se något signifikant kemiskt skift på rengjord koppar eller på koppar efter en månad i rent vatten. Eftersom kurvorna är normaliserade går det inte att säga något om mängden av olika ämnen. Kopparoxidskiktets tjocklek är av storleksordningen nanometer. Man kan se att det finns syre närvarande, men inte om det är bundet till koppar. Vidare kan konstateras att varken Cu₂O eller CuO har bildats på ytan.

Bild – ICP-MS joner i vatten (27)

Det är svårt att bli av med zink. Kommer diffust från bland annat mätutrustningen.

Gunnar framförde att zink troligtvis kommer från glaset. Är glasbägaren urlakad? Mats informerade om att glaset inte lakats ut innan försöken, men att det tvättades i 2M salpetersyra i två dygn.

Bild – Summary ICP-MS (28)

Palladium kunde inte detekteras.

Detta är de resultat som hittills kommit fram. Nästa vecka kommer det försök som pågått under tre månader att öppnas.

Allmän diskussion

Gunnar Hultquist framförde att man nu gör försök i destillerat vatten. Man skulle kunna göra liknande försök i destillerat vatten med tillsats av klorid och därefter i grundvatten. Är något sådant planerat? Mats Boman framförde att det inte finns några planer på att göra försök i saltvatten. Om det skulle göras, skulle kopparn bilda klorkomplex som skulle förskjuta jämvikten. Peter Wikberg framförde att försöken handlar om koppar i syrgasfritt vatten. Vi ska inte lägga till nya frågeställningar – än.

Roland Davidsson påpekade att grundvattnet i Forsmark har hög salthalt. Kommer det att få betydelse? Peter svarade att det förmodligen har betydelse, men det är något vi får titta på senare. I detta skede handlar det om grundforskning.

Mats konstaterade att i Uppsala-försöken uppnåddes jämvikt, till skillnad från i de försök som utfördes i Studsvik. Det jämviktstryck som uppnåddes i Uppsala-försöken var betydligt lägre än det som Gunnar erhöll i sina försök på KTH. Det är även värt att notera att Studsviks beräkningar är felaktiga, eftersom hänsyn inte tagits till den undre volymen.

Marie Berggren frågade vad det innebär för säkerheten i slutförvaret att det uppmätta jämviktstrycket var lägre i Uppsala-försöken. Mats framförde att försöken inte går att jämföra med förhållandena i slutförvaret. Det är inte samma koppar, den koppar som har använts i försöken är renare och har slätare yta. Det går inte att säga hur resultaten kan påverka säkerhetsanalysen.

Allan Hedin framförde att kopparytan i slutförvaret kommer att vara förorenad och inte lika slät som i experimenten. Ytan påverkar kinetiken, men jämviktstrycket borde bli detsamma.

Gunnar nämnde att försöken vid KTH genomfördes vid en temperatur av 30 °C. Temperaturen i Uppsala-försöken var 50 °C och i Studsviks-försöken 60 °C.

Johan Swahn undrade om det kan vara så att den ytbehandling som gjorts i Uppsala-försöken har resulterat i en struktur som inneburit att korrosionsprocesserna inte kommer igång. Är ytan för slät? Borde försök göras med en grövre yta? Mats menade att jämvikten borde ligga på samma nivå oavsett hur slät ytan är.

Johannes Johansson påpekade att endast ytreaktionerna inte räcker till för att förklara den vätgasproduktion som Gunnar uppmätte i sina försök. Kanske har ytans släthet betydelse för resultaten, som Johan föreslår.

Christina Lilja konstaterade att kemisk jämvikt inte har så mycket med ytan att göra. Ytmekanismer tar till slut stopp. En yta som är skrovlig har inte så mycket större yta än en som är slät.

Johannes framförde att en monokristallin koppar har en perfekt yta. Gunnar Hultquist menade att monokristallin koppar saknar korngränser varför aktivitet borde vara lägre än för polykristall.

Gunnar Hultquist visade bilder på sin dator som behandlade de grundläggande kunskaper som krävs för säker långtidsexponering av koppar. Två bilder inkom senare, se bilaga B.

Den första bilden sammanfattar de grundläggande kunskaper som krävs för säker långtidsexponering av koppar. Den andra visar resultat från kvantitativ TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) vid olika temperaturer för koppar, som legat i luft i 20 år respektive koppar från sju år i Prototypförvaret. Resultaten visar bland annat att en stor del av vätgasen lämnar kopparn då den upphettas till cirka 250 °C. En del väte kräver upphettning till 350 °C, på grund av lokala vätebindningar. Yvonne Andersson påpekade att det har redovisats i artikel att det kan finnas vätegasbubblor i kopparn upp till en temperatur av 550 °C.

Mats Boman sammanfattade tryckmätningarna från försöken i Uppsala. Mängden löst syrgas var mindre än 1 ppb i vattnet vid start. Trycket ökar i övre kammaren, vilket tyder på att vätegas bildas när koppar och vatten är närvarande utan löst syrgas. Efter cirka 2 200 timmar erhöles ett konstant tryck på 0,065 Torr. Trycket ökade även i den övre kammaren när enbart vatten fanns i den undre kammaren. Ökningstakten var lägre och ett konstant tryck på 0,047 Torr erhöles efter cirka 2 200 timmar. När kopparpackningen i vakuumsörseglingen byttes ut mot en silverpläterad packning erhöles ett konstant tryck på 0,023 Torr efter cirka 800 timmar. Ingen förändring av ytan har noterats. Inte heller återfanns någon koppar i vattnet. Återstår att göra analyser av glaset.

Gunnar påpekade att tryckmätare reagerar på alla gaser. Man måste därför säkerställa att man mäter vätegasstrycket. Mats framförde att man inom kort kommer att mäta gassammansättningen.

Allan Hedin frågade om man planerat att evakuera systemet och se om trycket åter ökar. Om det är en jämviktsreaktion så ska trycket återgå till samma nivå som före evakueringen. Om det är en ytreaktion kommer det inte att komma tillbaka till samma nivå. Johan Swahn framförde att i Studsviksförsöken såg man en tryckökning efter evakuering.

4 Enkät och enkätsvar

Kjell Andersson skickade ut en enkät till samtliga medlemmar i referensgruppen innan sommaren. Kjell gick översiktligt igenom enkätsvaren så att individuella svar inte kunde identifieras.

Bland annat konstaterade Kjell att det finns en gemensam efterfrågan på någon sorts närvaro av SSM och Kärnavfallsrådet, alltifrån att de skulle kunna vara observatörer till deltagande i vissa aktiviteter (myndigheterna tackade nej till deltagande efter inbjudan från SKB). Alla utom en person tycker att de får ökade kunskaper genom sitt deltagande. De flesta tycker att utbytet mellan deltagarna fungerar bra under möten och att man inte känner några hinder för att fritt framföra sina synpunkter. Alla är nöjda med koordineringen och organisationen av gruppen ("Yes" eller "generally yes" som svar på frågan).

I andra frågor uppvisar enkätsvaren en mer splittrad bild, till exempel om man är nöjd eller inte med gruppens aktiviteter och beträffande förväntade resultat. I vissa svar återspeglas missnöje med att gruppen inte ges mer inflytande. Till detta hade Kjell kommentaren att gruppen har bildats med principen att deltagare ska ha insyn och möjlighet att kunna påverka experimenten genom synpunkter men däremot inte ansvar för försökens genomförande, med andra ord man kunna delta i gruppen och samtidigt vara fri från delansvar med SKB.

5 Artikel om processen med referensgruppen

Kjell Andersson har tagit fram ett första utkast till artikel om arbetet inom referensgruppen baserad på inkomna enkätsvar. Utkastet distribuerades till referensgruppen några dagar innan mötet.

Kjell framförde att enkätsvaren kommer att behandlas anonymt i artikeln. Inga individuella svar kommer att pekas ut.

Roland Davidsson frågade om det kommer vara möjligt att lägga ut artikeln på SERO:s hemsida. Kjell framförde att det beror på var artikeln kommer att publiceras, men det kan bli svårt på grund av copyright-skäl. Däremot borde det kunna gå bra att lägga ut en länk till förlaget som publicerar artikeln.

Innehållet i artikeln diskuterades. Framfördes att det är viktigt att det framgår hur stor gruppen är, varför SSM och Kärnavfallsrådet valt att avstå från deltagande samt hur SSM och Kärnavfallsrådet informerats om gruppens arbete.

Diskuterades vem eller vilka som ska stå som författare till artikeln. Diskussionen utmynnade i att det förefaller lämpligast att endast Kjell Andersson står som författare och att referensgruppens insats i arbetet med att ta fram artikeln nämns i "Acknowledgment".

Kjell efterlyste synpunkter på utkastet till artikel inom två veckor.

6 Övriga frågor

Johan Swahn hade anmälde två frågor:

- Tillgång till referens i Taxéns rapport.
- Hur gruppens fortsatta arbete och inriktning påverkas av prövningsprocessen.

Tillgång till referens i Taxéns rapport.

Johan framförde att han önskar få ta del av en rapport som finns som referens i Claes Taxéns rapport. Rapporten behandlar mätvärden för kapslar. Strax efter mötet skickades rapporten till Johan (Tillverkning av kapselkomponenter, SKBdoc 1175208).

Kjell Andersson framförde att det är möjligt att lämna synpunkter på Claes rapport fram till sista augusti.

Gunnar Hultquist konstaterade att han har ansvar för att skriva om de analyser som gjorts i Ottawa och Singapore. Christina Lilja föreslog att när Claes, Gunnars och Bo Rosborgs rapporter är klara görs en sammanställning av dessa arbeten.

Hur gruppens fortsatta arbete och inriktning påverkas av prövningsprocessen

Johans andra fråga var hur referensgruppens arbete påverkas av prövningsprocessen. Det har inkommit krav från remissinstanserna på kompletteringar, bland annat vad gäller kopparkorrosion. Inom ramen för prövningsprocessen har SSM ställt frågor till SKB om kopparkorrosion, som SKB har besvarat. Dessutom har slutna avstämningsmöten hållits mellan SSM och SKB om kopparkorrosion. Det finns alltså processer som påverkar referensgruppens arbete, men som gruppen inte har insyn i. Referensgruppen borde därför få bättre insyn i prövningen och i SSM:s arbete.

Kjell framförde att SSM avböjt att medverka i referensgruppen, eftersom de ansåg att man fick informationen från annat håll. Referensgruppen skapades för att få insyn i, diskutera och påverka två av SKB:s försök. Därefter har gruppen fått insyn i ytterligare försök.

Gunnar framförde att gruppens namn – *Referensgrupp om kopparkorrosion* – är vilseledande eftersom det endast är en del av SKB:s arbete med kopparkorrosion som gruppen får insyn i. Christina Lilja framförde att det är en bra synpunkt och att detta faktum ska framgå i kommande artikel. Rolf Persson framförde att SKB måste se över den beskrivningen av referensgruppens uppdrag som finns på webbplatsen.

7 Nästa möte

Nästa möte bestämdes till den 6 november, klockan 9.00–15, på SKB.

Vid mötet kommer SKB att presentera andra experiment och arbeten om kopparkorrosion.

Dessutom kommer SSM att informera om sitt arbete. SSM är dock tydliga med att de inte kommer att delge några resultat eller delta i några mer ingående saktidiskussioner.

8 Avslutning

Kjell Andersson tackade alla för deras medverkan och avslutade mötet.