



DokumentID
1448824

Sida
1(14)
Datum
2014-09-25
Handläggare
Christina Lilja
Johannes Johansson
Allan Hedin

Ärende	Er referens	Ert datum
Strålsäkerhetsmyndigheten Att: Ansi Gerhardsson 171 16 Stockholm	Kvalitetssäkrad av	Kvalitetssäkrad datum
	Olle Olsson	2014-09-30
	Saida Engström	2014-09-30
	Godkänd av	Godkänd datum
	Martin Sjölund	2014-09-30
	Kommentar	
	Granskning, se SKBdoc id 1387259	

Lägesrapport om kopparkorrosion i syrgasfritt vatten, september 2014

1. Inledning

Den 16 april 2012 lämnade SKB kompletterande information om kopparkorrosion (SKBdoc 1339716), enligt begäran från SSM inom ramen för prövningen av ansökan om slutförvaring av använt kärnbränsle. Den begärda informationen rörde kopparkorrosion i syrgasfritt vatten.

Uppdaterade redovisningar gavs den 16 juni 2013 (SKBdoc 1396568) och den 20 december 2013 (SKBdoc 1418966) och i den senare angav SKB att man sommaren 2014 avsåg att ge ytterligare en uppdaterad redovisning av kunskapsläget, vilket görs i det följande.

I den senaste lägesrapporten, från december 2013, bedömde SKB att det vetenskapliga stödet för att det skulle finnas en korrosionsprocess för koppar i syrgasfritt vatten, som fortgår i en omfattning som överskrider den som förutsågs av termodynamiska data, ytterligare hade försvagats. SKB meddelade då också att vidare arbete i frågan framför allt skulle syfta till att klargöra under vilka omständigheter vätgasutveckling från kopparprover i ultrarent, syrgasfritt vatten kan observeras och vad som orsakar vätgasutvecklingen ifråga. Stora delar av detta arbete är nu genomfört och rapporteras i sammanfattning i det följande. I det arbetet har SKB utnyttjat den provrörsmetod som utvecklats vid Microbial Analytics AB (Bengtsson et al. 2013), medan huvuddelen av provpreparationen genomförts hos institution för kemi vid Ångströmlaboratoriet, Uppsala.

Arbetet med att utveckla uppställningen för vätgasmätning i vakuum vid Uppsala universitet har fortgått och SKB har också låtit genomföra en mindre, kompletterande mätning med motsvarande utrustning hos Studsvik Nuclear AB. Också sammanfattningar av dessa arbeten rapporteras i det följande.

Även arbetena med *i*) teoretiska och experimentella studier för att identifiera hittills okända Cu-O-H-föreningar, *ii*) beräkningar av ytreaktioner hos koppar samt *iii*)

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

elektrokemiska studier av koppar i syrgasfritt vatten, som alla beskrevs i SKB:s lägesrapport i juni 2013, har drivits vidare, men diskuteras inte i denna rapport.

SKB vill, som en inledning till den följande resultatredovisningen, åter poängtera att det vätgastryck som enligt etablerade termodynamiska data förväntas från korrosion av ren, metallisk koppar i rent, syrgasfritt vatten är omkring 10^{-6} mbar i de aktuella försöksuppställningarna. Detta ytterst låga tryck, och motsvarande låga korrosionshastighet, är inte mätbart i något av de försök som diskuteras i denna rapport. En termodynamisk beräkning av förväntat vätgastryck mm finns redovisad i avsnitt 2.2 i SKBdoc 1339678, som bilades SKB:s redovisning av kompletterande information kring kopparkorrosion i april 2012 (SKBdoc 1339716). SKB vill också åter poängtera att dessa resultat är helt förenliga med de beräkningar som redovisas i Macdonald och Sharifi-Asl (2011), vilka också bygger på etablerade termodynamiska data. De vätgastryck som påstås härröra från korrosion i t ex Hultquist et al. (2009, 2011, 2013) är många storleksordningar högre och inte på något vis förenliga med dessa data. SKB instämmer också i den beskrivning av koppars immunitet mot korrosion som ges i Macdonald och Sharifi-Asl (2011). I strikt mening är koppar inte immunt mot korrosion i rent, syrgasfritt vatten, men omfattningen är oerhört liten och utan praktisk betydelse.

2. Undersökning av orsaker till vätgasutveckling

2.1 Experimentplan

En rad faktorer kan tänkas ha betydelse för utvecklingen av vätgas från ett kopparprov i rent, syrgasfritt vatten, såsom

- Kopparytans beskaffenhet; såväl renhet som struktur
- Väte i kopparmaterialet
- Andra föroreningar i kopparmaterialet

En rad kombinationer av kopparkvaliteter och ytbehandlingar har därför undersökts med avseende på vätgasutveckling i rent, syrgasfritt vatten.

Följande kopparkvaliteter har studerats:

- 99,9999% Cu-OF från Alfa Aesar, den kopparkvalitet som framför allt använts vid gasförsöken i Uppsala
- 99,9% Cu-OF från Alfa Aesar
- 99,95% Cu-OF från Goodfellow, den kopparkvalitet som användes i det långtidsförsök för vilket resultaten beskrivs i Hultquist et al. (2010, 2011, 2013)
- 99,95% Cu-OF från kapsellock i SKB:s kapsellaboratorium.

Följande provprepareringar har studerats:

- Elektropolering, följt av vätgasreduktion och uppvärmning till 400 °C. De båda senare stegen görs i anoxisk miljö. Denna preparation har genomförts vid Ångströmlaboratoriet vid Uppsala universitet och finns beskriven i Boman et al. (2013). Behandlingen benämns i fortsättningen ”Uppsalametoden”.
- Uppsalametoden med efterföljande repning av kopparytan med kiselkarbid (SiC) i anoxisk miljö. Det senare steget är ett försök att modifiera topografin hos en ultraren kopparyta, i syfte att göra de ytligaste lagren av kopparatomer mer reaktiva och därmed mer benägna att reagera med vatten.

- Slipning med SiC, i oxisk miljö, följt av syralakning och ultraljudstvätt, i anoxisk miljö. Denna preparation har genomförts vid Microbial Analytics (Micans) i Göteborg och finns beskriven i Bengtsson et al. (2013). Behandlingen benämns i fortsättningen ”Micansmetoden”.
- Micansmetoden med efterföljande uppvärmning till 400 °C i anoxisk miljö.
- Endast uppvärmning till 400 °C i anoxisk miljö.
- Ingen behandling; provet studeras såsom det erhålls från leverantören.

Av praktiska skäl har inte alla kombinationer av kopparkvaliteter och provprepareringar kunnat studeras. De kombinationer som valts ut framgår genom att motsvarande ruta är ifylld med en bokstavskod i Tabell 1. Bokstavskoderna, och färgkoden för respektive provpreparering, används i resultatrapporteringen i det följande.

Tabell 1. Kombinationer av kopparkvaliteter och provpreparationsmetoder. Studerade kombinationer framgår av att motsvarande ruta har en bokstavskod i matrisen.

	Alfa 99,9999% OF	Alfa 99,9% OF	Goodfellow 99,95% OF	SKB 99,95% OFP
Uppsalametoden	UK1	UK2	G	B, J
Uppsalametoden + repning	C, K			
Micansmetoden	E*			A kontroll, L
Micansmetoden + uppvärmning till 400 °C i anoxisk miljö				A
Endast uppvärmning till 400 °C i anoxisk miljö	F		H	M
Ingen	D		I	

*Detta prov slipades inte eftersom det var för tunt för att medge slipning.

2.2 Micans metod för att studera vätgasutveckling

Micans metod för att studera vätgasutveckling i provrör finns utförligt beskriven i Bengtsson et al. (2013). För den fortsatta diskussionen noteras följande:

- Bakgrundstrycket av vätgas i ett provrör fyllt med 25 cm³ ultrarent vatten och med 5 cm³ gasfas bestående av N₂ till cirka 1 bar är som högst omkring 0,2 mbar H₂ (se t ex de gröna kurvorna i figur 1 nedan).
- Ett korkförseglat provrör med en kontrollerad mängd vätgas i en 5 cm³ gasfas ovanför 25 cm³ vatten förlorar vätgas genom utdiffusion genom korken på ett sådant sätt att partialtrycket av vätgas halveras på cirka 80 dagar. Av samma skäl ger en konstant vätgasgenereringshastighet från en källa i provröret upphov till ett stigande vätgasstryck som planar ut efter drygt 100 dagar (Bilaga 1).
- Enligt Micans är noggrannheten i mätresultaten med den procedur man följt omkring ±15 %. Mätfelen kan huvudsakligen hänföras till bestämningen av vätgashalter med gaskromatograf.

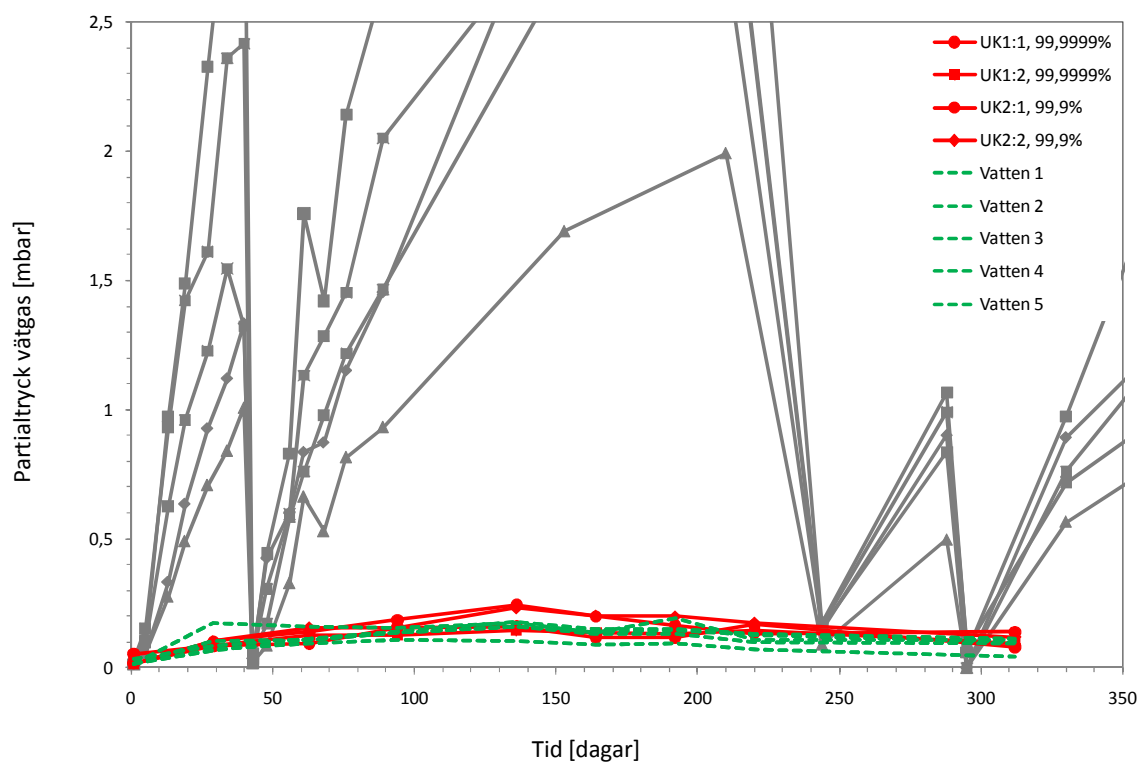
2.3 Resultat

2.3.1 Cu-OF 99,9999% och 99,9% (Alfa Aesar)

Ytbehandling med "Uppsalametoden"

I föregående lägesrapport visades att såväl 99,9999% som 99,9% koppar ytbehandlad med Uppsalametoden inte ger vätgasutveckling utöver bakgrund i Micans försök. Detta experiment har fortsatt (proven UK1 respektive UK2 i figur 1) och resultatet är oförändrat efter att proverna nu studerats i omkring tio månader, se figur 1. Figuren visar också att bakgrunds-nivån i Micansförsöken som högst är omkring 0,2 mbar; de gröna kurvorna med endast vatten i provrören.

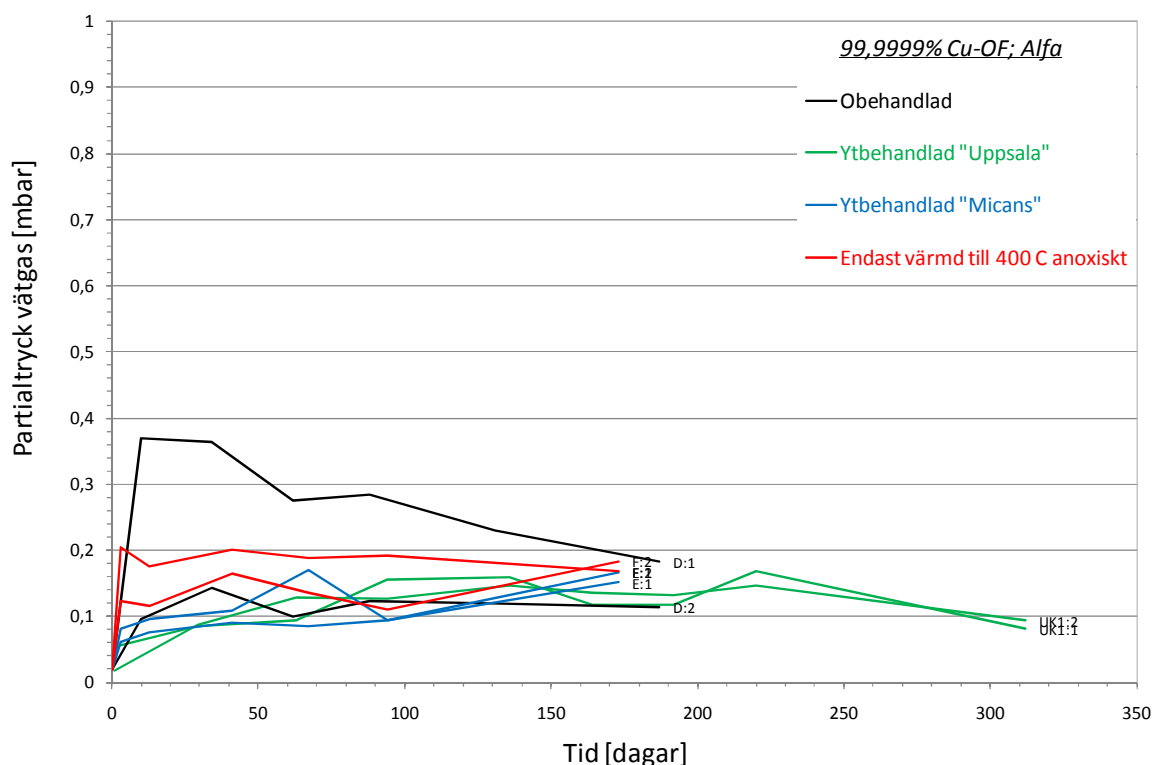
Den tidigare slutsatsen att ultraren koppar med en noggrant rengjord yta inte utvecklar vätgas står alltså fast.



Figur 1. Fyra provrör med vatten + koppar rengjord med Uppsalametoden; två rör med 99,9999% Cu-OF och två med 99,9 % (röda kurvor). Fem rör med endast vatten (gröna, streckade kurvor). De grå kurvorna i bakgrunden är, för jämförelse, hämtade från tidigare experiment med kapselkoppar i vatten.

Jämförelse av olika ytbehandlingar

Figur 2 visar vätgasutvecklingen hos samtliga studerade prover av 99,9999% Cu-OF, utom det där ytan modifierats med SiC efter rengöring.



Figur 2. Prover av 99,9999% Cu-OF behandlade med olika metoder.

Det noteras att *i*) inget av proven ger en fortgående vätgasutveckling samt *ii*) några av proverna har en initial vätgasutveckling som ger tryck som något överstiger bakgrunden. Provet D:1 (obehandlad yta) visar också hur en initial mängd vätgas minskar till hälften på omkring 80 dagar i Micans provrör, räknat som andelen som överstiger bakgrunden. Avtagandet tolkas som utläckage (diffusion) av vätgas genom de korkar som försluter provrören. Mätningen av prov D:1 uppvisar maximalt vätgastryck vid tiden 10 dagar i figur 2. Observera dock att ingen mätning gjordes mellan 0 och 10 dagar, varför vätgasutvecklingen kan ha inträffat betydligt tidigare än vid 10 dagar.

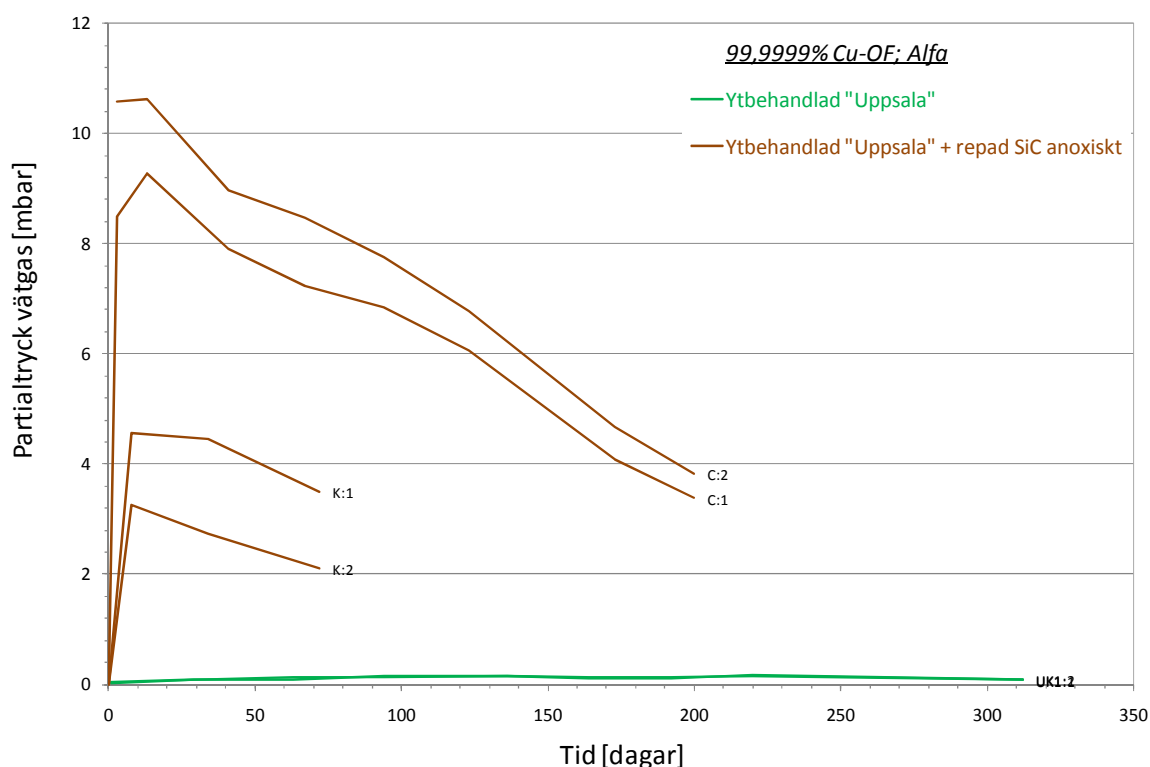
Det är inte känt vad som orsakar den initiala vätgasutvecklingen i de obehandlade proverna. Inte heller är kopparytans topografiska beskaffenhet utredd men det är värt att notera att mängden vätgas är så liten att reaktioner mellan ytliga kopparatomer och vatten skulle kunna vara förklaringen. Om ett monolager kopparatomer skulle reagera med vatten under bildning av koppar(I)oxid och vätgas, skulle den bildade mängden vätgas ge ett tryck av omkring 0,2 mbar i Micans försök. Denna uppskattning bygger på antagandet att kopparytan är helt slät, dvs ideal; för en reell kopparyta skulle den effektiva arean kunna vara omkring dubbelt så stor (Valette 1982), vilket alltså skulle ge ett dubbelt så högt tryck.

En viktig slutsats av dessa resultat är att vätgas inte utvecklas annat än i mycket ringa omfattning, motsvarande som högst något monolager kopparatomer, och under endast som mest ett fåtal dagar oavsett om eller hur ytan hos den ultrarena kopparn rengjorts.

SKB avser att låta evakuera några av de prover som uppvisar vätgastryck över bakgrundsnivån, för att ytterligare säkerställa att vätgasutvecklingen avstannat kort efter start i figur 2.

99,9999% Cu-OF repad med SiC i anoxisk miljö

Figur 3 visar vätgasutvecklingen hos prover av 99,9999% Cu-OF där ytan repats med SiC i anoxisk miljö efter rengöring (proverna C:1 och C:2; försöket upprepades senare med proverna K:1 och K:2). Proverna UK1 och UK2 från figur 1 visas också som jämförelse. Den repade kopparn ger en i sammanhanget kraftig vätgasutveckling initialt, särskilt för C-proverna. Utvecklingen efter den första mätpunkten tyder på att vätgasbildningen upphört och att den initialt bildade vätgasen diffunderar ut genom korkarna i provrören, så att trycket minskat till hälften på omkring 80 dagar. SKB avser att låta evakuera några av dessa prover för att ytterligare säkerställa att vätgasutvecklingen avstannat kort efter start i figur 3.



Figur 3. Prover av 99,9999% Cu-OF ytrenade med Uppsalametoden och därefter repade med SiC i anoxisk miljö.

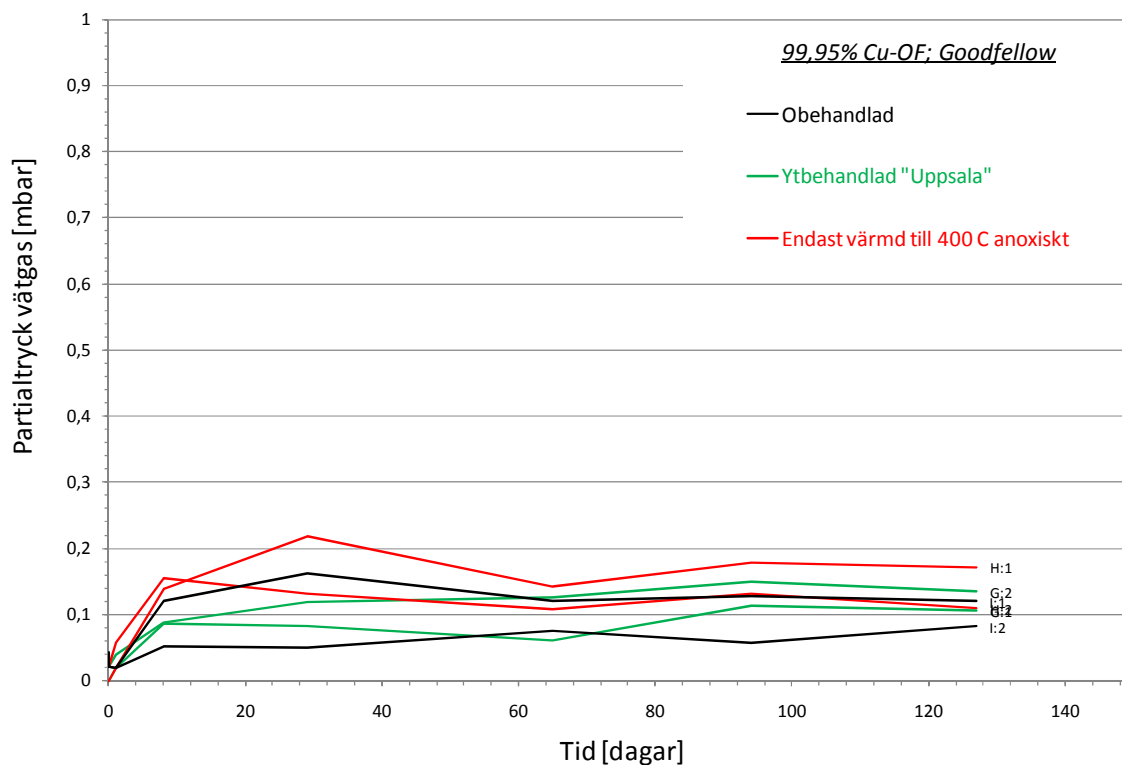
Orsaken till vätgasutvecklingen hos dessa prover bör vara den modifierade topografin som åstadkoms av repningen med SiC i anoxisk miljö, efter att ytan först rengjorts. Repningen resulterar i att den ordnade kristallstrukturen i de ytliga atomlagren förstörs och att kopparatomerna i dessa lager inte längre är hårt bundna i ett kristallgitter, vilket gör dem mer reaktiva. (Hade repningen gjorts i luft hade troligen dessa kopparatomer reagerat med syre och därmed inte givit upphov till vätgasutveckling om de senare hade exponerats för vatten.) Skillnaderna mellan proverna kan bero på att repningen utfördes manuellt samt vid olika tillfällen för proverna C respektive K.

Repningen kan lämna SiC-rester på ytan vilket möjligen också skulle kunna ha betydelse för vätgasutvecklingen.

Notera också dels att reningen i detta försök genererar ytförhållanden som inte är relevanta för kapslarna som ska slutförvaras, dels att effekten i form av vätgasgenerering är snabbt övergående på så sätt att när de modifierade atomlagren reagerat med vatten så upphör reaktionen och därmed vätgasutvecklingen. Dessutom kommer kapselytan att vara oxiderad atmosfäriskt vid deponering.

2.3.2 Cu-OF 99,95% (Goodfellow)

Figur 4 visar vätgasutvecklingen hos samtliga studerade prover av 99,95% Cu-OF. Det är uppenbart att inget av dessa prover ger vätgasutveckling utöver bakgrunden. Den koppar som användes i försöket som rapporteras i Hultquist et al. (2009, 2011, 2013) var såvitt SKB kan förstå av denna kvalitet, erhållet från samma leverantör. Enligt Hultquist et al. (2009) gjordes ingen ytbehandling innan provet användes i experimentet. Därmed bör de obehandlade proven I:1 och I:2 i figur 4 vara snarlika de som användes i de citerade försöken.



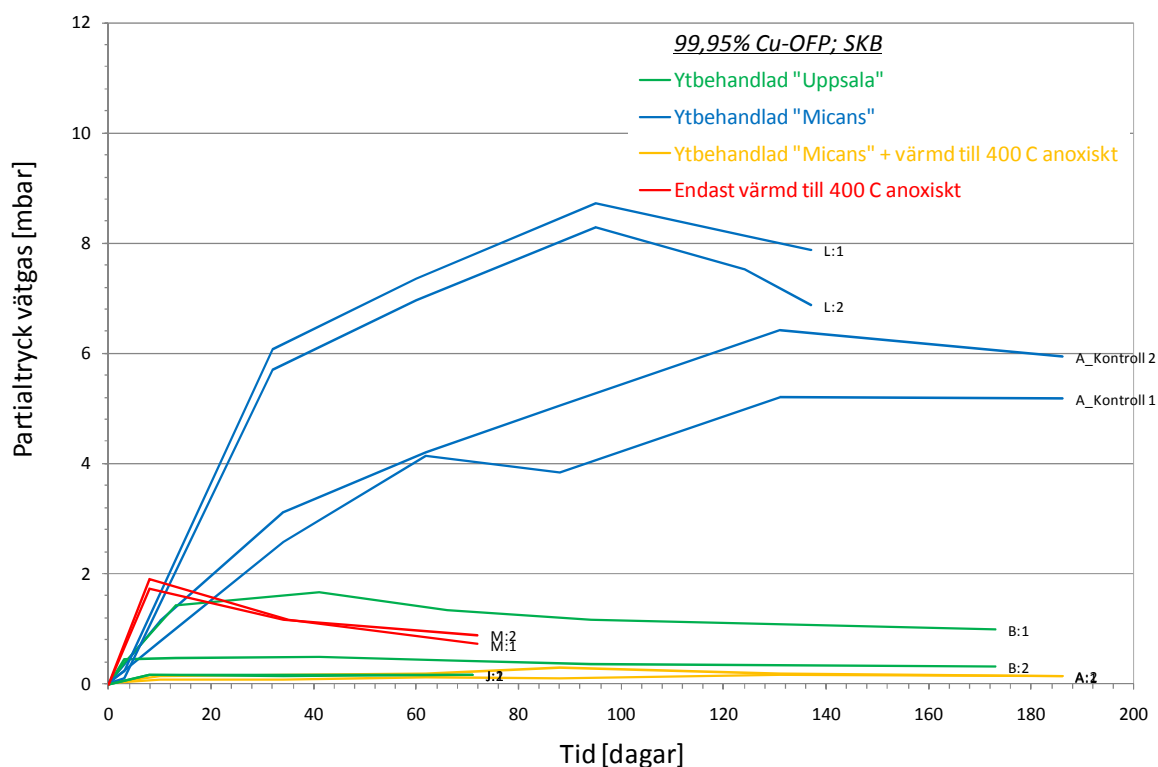
Figur 4. Prover av 99,95% Cu-OF behandlade med olika metoder.

SKB noterar även att den vätgasutveckling som observeras i Hultquists experiment skulle ge en kontinuerlig tryckökning i Micans försöksuppställning på ungefär 10 mbar på 100 dagar, något som alltså inte alls observeras i försöken som visas i figur 4. Enligt Hultquist et al. (2011) skulle man också förvänta att processen avstannar vid ett vätgastryck av drygt 1 mbar, vilket alltså aldrig uppnås i Micans försök. Hultquist et al. (2009) observerar typiskt 1 mbars tryckökning på 100 dagar vid 45 °C i en gasvolym som är cirka 25 gånger större än den hos Micans och från en kopparyta som är omkring dubbelt så stor. I Micans uppställning borde det alltså ge omkring $25/2 = 12,5$ mbar på 100 dagar. I jämförelsen har inte tagits hänsyn till att temperaturen i Micans försök är högre (70 °C) än i Hultquists försök och att en del vätgas absorberas av den Pd-folie som finns i Hultquists uppställning; dessa faktorer skulle göra skillnaden ännu större.

2.3.3 Kapselkoppar; 99,95% Cu-OFP

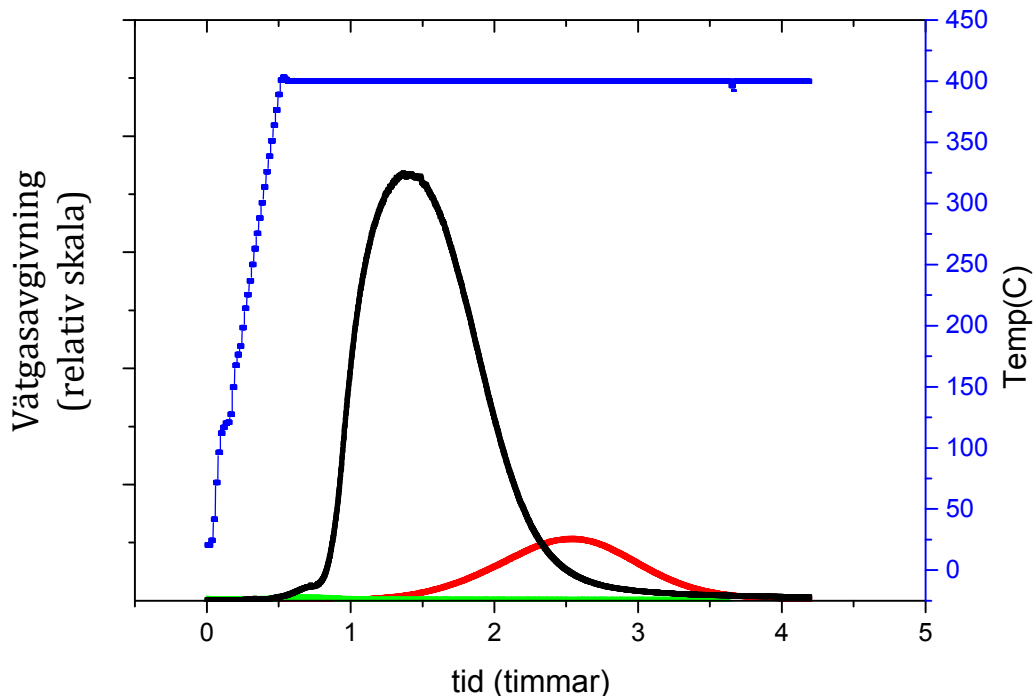
Figur 5 visar vätgasutvecklingen hos samtliga prover av 99,95% Cu-OFP (kapselkoppar) som studerats i detta experiment. Denna kopparkvalitet har i tidigare försök, då den ytbehandlats med Micansmetoden, visats ge signifikant vätgasutveckling under betydande tider (Bengtsson et al. 2013), se också de grå kurvorna i figur 1. Även i de nya försöken ger kapselkopparn behandlad enligt Micansmetoden sådana resultat (proverna "A kontroll" och L). Utplaningen av trycken efter cirka 100 dagar tolkas som att balans nås mellan vätgasproduktionen och utläckage genom korkarna i Micans försök (bilaga 1).

I ett förberedande försök hos Micans visades att kapselkopparn gav vätgasutveckling även utan vatten i provrören. Detta ledde till hypotesen att vätet kommer från urgasing av befintligt väte från kapselkopparn. Därför testades att endast värma kapselkopparn till 400 °C i anoxisk miljö innan exponeringen för ultrarent vatten (proverna M:1 och M:2). Detta gav en dramatisk förändring: Efter en snabb, initial tryckuppgång till cirka 1 mbar upphörde vätgasutvecklingen. Den initiala vätgasutvecklingen kan tolkas som reaktioner med föroreningar som kan finnas på kopparytan före polering, alternativt som att den obehandlade ytan har en större effektiv area än den polerade och att ojämnheter poleras bort. Efter ytrensning med Micansmetoden, följt av uppvärmning till 400 °C i anoxisk miljö observeras ingen vätgasutveckling över bakgrunden (prov A:1 och A:2). Om kapselkopparn rengörs med Uppsalametoden, där ju sista steget utgör en uppvärmning till 400 °C, erhöles en kort, initial vätgasutveckling i två inledande försök (proverna B:1 och B:2), medan en upprepning av försöket inte gav någon utveckling utöver bakgrund (proverna J:1 och J:2).



Figur 5. Prover av kapselkoppar; 99,95% Cu-OFP behandlade med olika metoder.

Alla uppvärmningarna till 400 °C i anoxisk miljö genomfördes vid kemiinstitutionen vid Ångströmlaboratoriet, Uppsala. Här registrerades vätgasavgivningen under värmningsförloppet och signifikanta mängder vätgas avgavs av kapselkopporn, medan i sammanhanget obetydliga mängder registrerades från 99,9999% Cu-OF, se figur 6.



Figur 6. Välgasavgivning vid uppvärmning av kopparkoppar till 400 °C.

Svart kurva: 99,95% Cu-OF (kapselkoppar), obehandlad innan uppvärmning

Röd kurva: 99,95% Cu-OF (kapselkoppar) som genomgått ytbehandling enligt de två första stegen i Uppsalametoden innan uppvärmning. Uppvärmningen (för vilken urgasningen visas i figuren) utgör det tredje och sista steget i metoden. Detta prov har redan värmts till 300 °C i det andra steget; detta har sannolikt redan givit en viss urgasning.

Grön kurva: 99,9999% Cu-OF (Alfa Aesar) som genomgått ytbehandling enligt de två första stegen i Uppsalametoden innan uppvärmning. Uppvärmningen (för vilken urgasningen visas i figuren) utgör det tredje och sista steget i metoden.

Blå kurva: Temperatur under uppvärmningen.

Det centrala resultatet vad gäller koppars korrosion i rent vatten är här att den välgas som observerats från kapselkoppar kommer från kopparmaterialet och inte från någon korrosionsprocess.

Orsaken till att kapselkoppar, men inte de andra proverna, avger välgas är av sekundär betydelse för korrosionsfrågan. Två tänkbara orsaker är *i*) den process som använts vid tillverkningen av provbitarna ur ett större stycke kapselkoppar och *ii*) den fosfor som finns i kapselkoppar, men inte i något annat av de undersökta materialen, och som skulle kunna göra vätet (som finns i alla kopparmaterial) mindre hårt bundet. Väte i koppar och dess påverkan på koppars materialegenskaper studeras i andra SKB-projekt, både experimentellt och med olika typer av beräkningar.

2.4 Slutsatser kring orsaker till vätgasutveckling

Den övergripande slutsatsen baserat på de studier som diskuteras i avsnitt 2.1-2.3 är att det inte finns stöd för att anta att koppar korroderas fortgående av rent, syrgasfritt vatten i en omfattning som överskrider den som förutsägs av etablerade termodynamiska data. Slutsatsen bygger i sammanfattning på följande observationer:

1. Endast kapselkoppar kan ge vätgasutveckling som varar längre än några dagar. Den fortgående vätgasutvecklingen uteblir om kopparn värms till 400 °C. Vid värmningen detekteras en avsevärd avgivning av vätgas. Detta visar att vätet kommer från materialet och alltså inte genereras i en korrosionsprocess.
2. I övrigt ger inga kombinationer av kopparkvaliteter och ytbehandlingar vätgasutveckling som varar längre än som mest några dagar. På grund av provtagningsintervallerna kan det inte uteslutas att utvecklingen pågår betydligt kortare tid. Omfattningen av denna vätgasutveckling varierar med kopparkvalitet och förbehandling och ger, för material som bara ytrenats och/eller värmts, som mest omkring 0,4 mbar vilket svarar mot reaktion med något monolager Cu.
3. En ren kopparyta kan modifieras så att den initiala vätgasutvecklingen ökar markant. En SiC-repning under anoxiska förhållanden av en mycket ren kopparyta tycks ge en vätgasutveckling av omkring 10 mbar. Inte heller denna avgivning varar längre än som mest några dagar.

3. Försök i vakuumutrustningar

Provrörsförsöken som rapporteras ovan har givit tydliga resultat vad gäller kopparkorrosion i syrgasfritt vatten. Därmed har motivet att studera samma process med det mer komplicerade, dyrare och mer tidskrävande systemet med vakuumteknik minskat. Ett komplicerande element i dessa system är de palladiumfolier som används som vätgasavskiljare. Dessa har katalyserande effekter och utgör dessutom, särskilt vid låga tryck, en betydande sänka för vätgas. Båda dessa effekter försvårar tolkningen av data. Stålet i utrustningarna innehåller och avger dessutom väte i varierande grad, vilket också försvårar tolkningen av data.

SKB har ändå, parallellt med och i avvaktan av resultaten av provrörsförsöken, drivit fortsatta försök med vakuumutrustningar, vilket rapporteras nedan.

3.1 Uppsala

Vid vakuumexperimentet vid Uppsala universitet (Boman et al. 2013) har fortsatta ansträngningar gjorts för att reducera vätgasutvecklingen från själva experimentuppställningen. Denna bakgrundssignal är nu betydligt reducerad efter att metallkomponenter värmebehandlats och några mätsensorer bytts ut. Då vätgasavgivningen från utrustningen nu mäts utan palladium och utan vatten närvarande är tryckökningstakten orsakad av vätgasavgivning $2,3 \times 10^{-5}$ mbar/timme. Detta bör t ex vara tillräckligt lågt för att observera en vätgasutveckling som är jämförbar med den som rapporteras av Hultquist et al. (2009, 2011, 2013).

De utvecklade försöksupställningarna ska användas till att mäta vätgasutveckling från både repad och intakt ultraren koppar under hösten 2014. Preliminära mätningar antyder liknande resultat som hos Micans för dessa två prover.

Vid Uppsala har även ansträngningar gjorts för att förstå varför vätgasutveckling tycks observeras då kopparprover studeras i vakuumsystem, i motsats till vad som är fallet i provrörsförsök hos Micans. En möjlig förklaring är effekterna av små mängder syrgas i systemet. Sådant syre förbrukas snabbt av koppar. Om koppar däremot inte finns närvarande kan samma syre reagera med vätgas (från t ex stålet i utrustningen), katalyserat av palladiumytan (Petersson et al. 1985), och på så sätt ge en felaktig bild av att vätgas utvecklas endast om systemet innehåller koppar. I försöken som genomförts vid t ex Studsvik Nuclear AB finns vid experimentets start syre dels löst i vattnet, dels i gasfasen ovanför vattnet. Gasen innehåller ursprungligen syre till partialtrycket 200 mbar. Gasvolymen evakueras i inledningen av försöket, men den teknik som används medger inte någon fullständig evakuering. Szakálos et al. (2007) rapporterar en mycket låg nivå av syrgas efter upprepade evakueringar, men detta förefaller vara ett teoretiskt resultat byggt på beräkningar av evakueringsförloppet, snarare än ett uppmätt värde. I Uppsalaförsöket finns i praktiken inget restsyre i gasfasen eller i vattnet vid experimentets början, eftersom försöket initieras i kvävgasatmosfär där inget syre finns närvarande (Boman et al. 2013).

Vid Uppsala har det i försök påvisats att avsiktligt tillförda små mängder syrgas verkligen förbrukar vätgas från utrustningen. Detta bevisar inte att fenomenet har en dominerande effekt vid uppställningarna hos KTH eller Studsvik, men det ger åtminstone kvalitativt stöd åt möjligheten.

3.2 Studsvik

SKB har också givit Studsvik Nuclear AB i uppdrag att genomföra en kompletterande bakgrundsmätning i den utrustning som användes för försöken som rapporteras av Becker och Hermansson (2011).

Det huvudsakliga motivet till försöken var att testa hypotesen att kvarvarande syrgas i nedre kammaren i Studsviks tidigare experiment (Becker och Hermansson 2011) har reagerat med väte på palladiumytan och därigenom hållit vätgastrycket i övre kammaren på en låg nivå vid de bakgrundsmätningar som gjorts med ädelmetallen platina i stället för koppar i nedre kammaren. Med koppar i nedre kammaren förväntas syret reagera med koppar och kan därigenom inte bidra till att hålla nere bakgrundsnivån. Detta skulle då ge en felaktig bild av att mer vätgas utvecklas med koppar i nedre kammaren.

Resultaten blev i korthet (Bilaga 2):

1. Upprepning av Studsviks tidigare bakgrundsmätning med platina i nedre kammaren gav en tryckökningstakt som var minst lika stor som den som erhöles med koppar i nedre kammaren i de tidigare experimenten (Becker och Hermansson 2011) och som vida överstiger motsvarande bakgrundsmätning i de tidigare experimenten. Ingen explicit förklaring till detta ges i Studsviks kortfattade rapport till SKB (Bilaga 2) och uppdragets omfattning medgav inte heller någon djupare analys av orsaken till skillnaden.
2. Den nya bakgrundsmätningen genomfördes med en tom nedre kammare som vakuumpumpats. Detta gav en tryckökningstakt som var ungefär hälften av den som

uppmättes med koppar i tidigare experiment. Dock har den tomma kammaren ungefär dubbelt så stor gasvolym som kammaren med glasbägare och vatten, varför vätgasutvecklingen räknad som avgiven mängd vätgas per tidsenhet blir ungefär densamma som i Studsviks tidigare försök med koppar och vatten i den nedre kammaren.

Dessa resultat är svårtolkade eftersom de inte stämmer med Studsviks tidigare mätningar. Således är det, baserat på endast dessa mätningar, inte avgjort om den vätgas som observerades med koppar i nedre kammaren i Becker och Hermansson (2011) kommer från bakgrunden i experimentet eller från någon annan källa.

4. Slutsatser

De viktigaste resultaten från arbetet under våren 2014 har kommit från experimenten med koppar i provrör hos Micans, där viktiga delar av provberedningen gjorts vid Uppsala universitet. Slutsatserna av det arbetet kan kort sammanfattas:

- Endast kapselkoppar kan ge vätgasutveckling som varar längre än några dagar. Vätet kommer från materialet och genereras alltså inte i en korrosionsprocess.
- I övrigt ger inga kombinationer av kopparkvaliteter och ytbehandlingar vätgasutveckling som varar längre än som mest några dagar eller kortare. Omfattningen av denna vätgasutveckling varierar med kopparkvalitet och ytbehandling och ger, för material som bara ytrenats och/eller värmts, som mest omkring 0,4 mbar vilket svarar mot reaktion med något monolager Cu.
- En ren kopparyta kan modifieras (slipas med SiC) så att den initiala vätgasutvecklingen ökar markant (upp till 10 mbar). Inte heller denna utveckling varar längre än som mest några dagar.

Baserat på dessa studier ser SKB inget vetenskapligt stöd för att det skulle finnas en korrosionsprocess för koppar i syrgasfritt vatten, som fortgår i en omfattning som överskrider den som förutsägs av termodynamiska data. Denna ringa omfattning är utan betydelse för den långsiktiga funktionen hos kopparkapslar i ett KBS-3-förvar för använt kärnbränsle.

Med vänlig hälsning

Svensk Kärnbränslehantering AB
Avdelning Kärnbränsle

Helene Åhsberg
Projektledare Tillståndsprövning

Bilagor

1. Steady state pressures in vials sealed with butyl rubber stoppers. SKBdoc 1448587 ver 1.0, Svensk Kärnbränslehantering AB.
2. Additional measurement regarding corrosion of copper in oxygen free environment. Studsvik Arbetsrapport N-14/263. SKBdoc 1448658 ver 1.0, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Referenser

Becker R, Hermansson H-P, 2011. Evolution of hydrogen by copper in ultrapure water without dissolved oxygen. Report 2011:34, Strålsäkerhetsmyndigheten.

Bengtsson A, Chukharkina A, Eriksson L, Hallbeck B, Hallbeck L, Johansson J, Johansson L, Pedersen K, 2013. 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, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Boman M, Ottosson M, Berger R, Andersson Y, Hahlin M, Björefors F, Gustafsson T, 2013. Koppars korrosion i ultrarent vatten. SKB R-13-31, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Hultquist G, Szakálos P, Graham M J, Belonoshko A B, Sproule G I, Gråsjö L, Dorogokupets P, Danilov B, Aastrup T, Wikmark G, Chuah G-K, Eriksson J-C, Rosengren A 2009. Water corrodes copper. Catalysis Letters 132, 311–316.

Hultquist G, Graham M J, Szakálos P, Sproule G I, Rosengren A, Gråsjö L, 2011. Hydrogen gas production during corrosion of copper by water. Corrosion Science 53, 310–319.

Hultquist G, Graham M J, Kodra O, Moisa S, Liu R, Bexell U, Smialek J L, 2013. Corrosion of copper in distilled water without molecular oxygen and the detection of produced hydrogen. Report 2013:07, Strålsäkerhetsmyndigheten.

Macdonald D D, Sharifi-Asl S, 2011. Is copper immune to corrosion when in contact with water and aqueous solutions?. Report 2011:09, Strålsäkerhetsmyndigheten.

Petersson L-G, Dannetun H M, Lundström I, 1985. Water production on palladium in hydrogen-oxygen atmospheres. Surface Science 163, 273–284.

Szakálos P, Hultquist G, Wikmark G, 2007. Corrosion of copper by water. Electrochemical and Solid State Letters 10, C63–C67.

Valette G, 1982. Hydrophilicity of metal surfaces: silver, gold and copper electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 139, 285–301.

Opublicerade dokument

SKBdoc 1339678 ver 1.0. Effects of chloride on ”what if” calculation of copper corrosion. Svensk Kärnbränslehantering AB.

SKBdoc 1339716 ver 1.0. Kompletterande information om kopparkorrosion. Svensk Kärnbränslehantering AB.

SKBdoc 1396568 ver 1.0. Lägesrapport om kopparkorrosion i syrgasfritt vatten. Svensk Kärnbränslehantering AB.

SKBdoc 1418966 ver 1.0. Lägesrapport om kopparkorrosion i syrgasfritt vatten december 2013. Svensk Kärnbränslehantering AB.