

Elektrisk integritet i testkapslar

Rolf Sjöblom, Tekedo AB

Hans-Peter Hermansson, Studsvik Nuclear AB

Gunnar Ramqvist, Eltekno AB

Maj 2014

Svensk Kärnbränslehantering AB

Swedish Nuclear Fuel
and Waste Management Co

Box 250, SE-101 24 Stockholm
Phone +46 8 459 84 00



ISSN 1402-3091

SKB R-13-09

ID 1388870

Elektrisk integritet i testkapslar

Rolf Sjöblom, Tekedo AB

Hans-Peter Hermansson, Studsvik Nuclear AB

Gunnar Ramqvist, Eltekno AB

Maj 2014

Denna rapport har gjorts på uppdrag av SKB. Slutsatser och framförda åsikter i rapporten är författarnas egna. SKB kan dra andra slutsatser, baserade på flera litteraturkällor och/eller expertsynpunkter.

En pdf-version av rapporten kan laddas ner från www.skb.se.

Sammanfattning

Svensk Kärnbränslehantering AB (SKB) driver för närvarande demonstrationsprojekt i Äspölaboratoriet inför slutförvaringen av använt kärnbränsle. Insatserna avser bland annat försöksdeponering av fullstora kapslar, dels i Prototypförvaret, dels i förvaret för försök med återtag av deponerad kapsel.

Kapslarna innehåller ingen konstgjord radioaktivitet, så för att simulera den värme som det använda bränslet i en verklig kapsel genererar är försökskapslarna försedda med elektriska värmare vilkas effekt kan varieras. Funktionen hos de elektriska värmarna har således inte någon som helst koppling till frågan om den långsiktiga säkerheten i ett framtida slutförvar.

SKB:s demonstrationsdeponering av kapslar för använt kärnbränsle hade föregåtts av minutiösa förberedelser. Dimensioneringen utgick från att kapslarna skulle kunna fungera med bibehållen funktion under minst ett par decennier, och präglas av såväl redundans som väl tilltagna marginaler. Det kom därför som en stor överraskning när en kortslutning upptäcktes i ett av värmeelementen år 2001, redan efter något års drifttid.

Det visade sig vidare vid provmätningar att det förekom ströresistenser mellan flertalet stift i den aktuella kapseln samt liknande effekter i andra kapslar. De flesta av stiften är elektriskt förbundna med motståndstrådarna i värmeelementen, och motståndet till jord ska normalt vara mycket stort.

SKB valde i detta läge att söka komma underfund med orsakerna, och om möjligt

- 1 fortsätta driften av befintliga kapslar, samt
- 2 installera nya kapslar med bättre förutsättningar för problemfri drift än de tidigare.

Syftet med det arbete vars resultat redovisas i denna rapport är följande:

- 1 Att finna orsakerna till strömläckaget enligt ovan.
- 2 Att lämna rekommendationer för fortsatt drift av gamla kapslar samt installationer av nya.
- 3 Att anvisa och tillämpa metodik för uppföljning av status i samtliga testkapslar.

Under de mer än tio år som gått sedan projektet startades har SKB:s strategi visat sig vara framgångsrik. Såväl gamla som nya kapslar har kunnat drivas vidare i stort sett som planerat. Värmningen av kapsel nummer 2 har dock upphört, sannolikt till följd av effekten av svällning av bentonitbufferten och med detta sammanhängande skador på kablagen utanför kapseln. Detta har således troligen inte något samband med det initialt observerade strömläckaget.

Några månader efter observationen av det initiala strömläckaget ställdes en försökskapsel (kockumskapseln) upp för simulering av händelseförloppet, och den öppnades sedan efter nio månader. Under denna tid utfördes en förstudie med syfte att samla befintlig information kring kapslarna samt att komma fram till vilka mätningar som skulle göras i samband med att kapseln öppnades.

Det konstaterades vidare redan initialt att impedansspektroskopi är den enda teknik (vid sidan av användning av enkla universalinstrument) som har förutsättningar att registrera data som är relaterade till statusen i en kapsel. Sådana mätningar har därför utförts vid upprepade tillfällen.

Några år senare återtogs återtagskapseln, och på den gjordes liknande mätningar som på kockumskapseln.

Förutom impedansspektroskopi, som ju redan nämnts, omfattade mätningarna bl a följande:

- Permanenta gaser med gaskromatograf.
- Kondenserbara gaser samt strykprov med gaskromatograf + masspektrometer.
- Halt (kvarvarande) organiskt material i kablagen med termovåg.
- Materialkaraktisering med
 - röntgendiffraktion,
 - svepelektronmikroskopi + energidispersiv analys,
 - ramanspektroskopi.

Informationssökningen har innefattat bl a silikon, i det aktuella fallet polydimetylsiloxan (PDMS), som finns i kabelisoleringen.

Med stöd av de undersökningar som gjorts har följande händelseförlopp för uppkomst av ströresistens kunnat rekonstrueras:

- Vatten har avgått från värmarelement, fukt i luften, m m.
- Pyrolys och oxidation av gasformiga ämnen har skett på värmerytorna, se nedan.
- Hydrolys av silikongummi i isoleringen har lett till bildning av lågmolekylära flyktiga specier.
- En del av dessa har åter kondenserat (dvs under avspjälkning av vatten) till ringformade lågmolekylära ämnen.
- Även lågmolekylära delar i silikongummit har förångats.
- Pyrolys och oxidation nära värmarnas heta ytor
- Gasformiga ämnen har kondenserat vid kallpunkter. Av särskilt intresse i sammanhanget är gismapluggarna (som är de kopplingsdon som i de gamla kapslarna förbinder matningskabeln med kablarna inuti en kapsel).
- Korrosion på insidan av kopparkärlat har skett på grund av:
 - Låg temperatur i förhållande till järnkärlat.
 - Koppar har hög affinitet till formiat och acetat, vilka bildats vid processerna enligt ovan.
- Ovanstående processer har lett till läckström och elöverslag i gismapluggarna.

Situationen har ytterligare komplicerats av egenskaperna hos den tätsintrade magnesiumoxid som finns mellan motståndstråden och kapslingen i värmarna:

- Magnesiumoxid absorberar snabbt fritt vatten.
- Fritt vatten reagerar långsamt med magnesiumoxid till magnesiumhydroxid
- Magnesiumhydroxid tappar sitt vatten strax över 400 °C.
- Ändpluggarna släpper igenom vatten i gasfas genom diffusion.

Det visade sig också efterhand att impedansspektroskopi kan ge information om status för magnesiumoxiden i värmarna samt beträffande kondens på och strömläckage i gismapluggarna.

Med stöd av ovanstående resultat lämnades i korthet följande rekommendation till SKB avseende kapslar installerade före år 2002:

- Använd många värmare med låg effekt så att bildad magnesiumhydroxid inte sönderdelas, och så att ytterligare vatten kan tas upp i stället för att avgas.
- Lägre yttemperatur innebär också mindre pyrolys, och därmed också mindre oxidation och mindre syrabildning.
- Spalten mellan järn- och kopparkärlen kan vara långtidsfälla för kondenserbara ämnen.

En försiktig prognos kunde lämnas med innebörden att situationen i gamla kapslar kan komma att förbättras med tiden. Detta har senare kunnat verifieras.

Med stöd av ovanstående resultat lämnades i korthet också följande rekommendation till SKB avseende kapslar installerade efter år 2002:

- I stort samma rekommendationer som för gamla kapslar samt dessutom följande:
- Undvik elektriska kontakter vid genomföringsstället.
- Undvik ämnen som kan generera vattenånga.
- Undvik ämnen som kan generera andra ångor.
- Undvik luftsyre och vattenånga.
- Undvik ämnen som kan breda ut sig över ytor.

- Möjlighet att följa upp miljön inuti kapseln med hjälp av ett eller två gasrör.
- Långtidsuppföljning med impedansspektroskopi.
- Ökad förståelse från långtidsuppföljning med hjälp av referenskapsel samt kompletterande försök.

I arbetet har också framkommit att man vid kapselöppning behöver vidta professionella åtgärder med hänsyn till risken för deflagration¹.

Erfarenheterna från arbetet inkluderar även följande:

- Man bör eftersträva en robust dimensionering från början med hänsyn till:
 - Hög temperatur.
 - Lång drifttid.
 - Ej åtkomligt.
 - Krav på hög tillförlitlighet.
- Man bör vidare testa i förväg – så enkelt och så billigt som möjligt, vilket ofta innebär att bänkskala på laboratorium är att föredra framför försök i pilotskala.
- Elmatningen bör inte tillåtas vara någon osäkerhetsfaktor.
- Man bör följa upp utvecklingen i pilotförsök (demonstrationskapslar) med impedansspektroskopi.

Sådana impedansspektroskopiska mätningar kan ge information om förhållandena i såväl värmarna som i kopplingsdonen (gismapluggarna). Detta är den enda mätmetod som står till buds och som kan utföras enbart med tillgång till de elektriska ledarna för matning.

Tack och erkännanden

Ett stort tack riktas till följande personer och organisationer för deras insatser till projektet.

Alcontrol Laboratories AB: Kristofer Warman, Nyköping, och Jimmy Pettersson, Norrköping	Mätning av icke kondenserbara gaser samt strykprov med GC-MS.
K I Maskinverkstad AB: Per Borgström	Uppställning och drift av kockumskapseln. Driftservice.
OKG AB: Lars Ljungquist och Bo Arnberg	Konstruktion och montering av gasprovtagare, mätning av bl a vätgas och syrgas.
Studsvik AB: Baohua Zhu	Impedansspektroskopiska mätningar och utvärderingar.
Swerea KIMAB AB: Claes Taxén	Bildning av ättikssyra genom avkokning av isolering.
Termiska Processer AB: Birgitta Strömberg	Mätning av icke kondenserbara gaser med GC.
Uppsala Universitet, Institutionen för Materialkemi: Jöns Hilborn och Fredrik Nederberg	Analys av polymera isolermaterial med TGA och DTA.

Ett särskilt tack riktas till SKB:s kontaktpersoner, vilka bl a varit Christer Svemar och Anders Eng.

¹ Ordet deflagration förklaras i bilaga A.

Innehåll

1	Bakgrund	9
1.1	SKB:s långtidsförsök i Äspölaboratoriet	9
1.2	Strömläckage i värmarna	9
1.3	Kopplingar till SKB:s arbete i övrigt	10
2	Syfte och uppdrag samt strukturering	11
2.1	Syfte och uppdrag	11
2.2	Strukturering av denna rapport	12
3	Kapslar och försöksuppställning	15
3.1	Demonstrationskapslarna i Äspölaboratoriet	15
3.2	Utformningen av kapslarna	16
3.3	Särskilt om genomföringar, kablage och värmare	18
3.3.1	Genomföringar	18
3.3.2	Kablage	20
3.3.3	Värmare	20
3.4	Tidiga drifterfarenheter	21
3.5	Temperaturförhållandena i en kapsel	22
4	Förstudien	25
4.1	Om förstudien	25
4.2	Identifiering av frågeställningar	25
4.3	Informationssökning och analys	26
4.3.1	Läckage genom o-ringarna	26
4.3.2	Läckage genom kabelgenomföringen	28
4.3.3	Kvarvarande vatten i spalten mellan kapslarna	28
4.3.4	Avgång av vatten m m från värmeelementen	28
4.3.5	Avgång av nedbrytningsprodukter från kablaget	31
4.3.6	Spridning över ytorna	31
4.4	Avgång av vatten m m från värmeelementen, analys	32
4.4.1	Överslagskalkyl	32
4.4.2	Jämförelse med experiment	34
4.5	Sammanfattning av slutsatser från förstudien	35
5	Kockumskapseln – drift, mätning och provtagning	37
5.1	Om driften av kockumskapseln	37
5.2	Resistensmätningar	37
5.3	Impedansspektroskopiska mätningar (EIS)	38
5.4	Gasmätningar utförda av OKG:s laboratorium	38
5.5	Fukthaltsmätningar	40
5.6	Provtagning för analys av gaser	40
5.6.1	Förberedelser	40
5.6.2	Provtagning för analys av permanenta gaser	41
5.6.3	Provtagning för analys av kondenserbara gaser	41
5.7	Provtagning efter kapselöppning	42
5.7.1	Kapselöppning	42
5.7.2	Strykprovtagning för analys av flyktiga ämnen	43
5.7.3	Provtagning för karakterisering av korrosionsprodukter	44
6	Resultat från mätningar på prover från kockumskapseln	45
6.1	Analys av permanenta gaser	45
6.1.1	Metod och utförande	45
6.1.2	Resultat	45
6.2	Analys av kondenserbara gaser och strykprover	46
6.2.1	Metod och utförande	46
6.2.2	Resultat	47

6.3	Analys av polymera isolermaterial med TGA	48
6.3.1	Metod och utförande	48
6.3.2	Resultat	48
6.4	Karakterisering av korrosionsprodukter m m	50
6.4.1	Metod och utförande	50
6.4.2	Resultat	51
7	Informationssökning avseende nedbrytning av silikongummi	55
7.1	Inledning	55
7.2	Om silikoner	55
7.3	Hydrolys	56
7.4	Oxidation	57
8	Återtagskapseln	59
8.1	Analys av permanenta och kondenserbara gaser	59
8.1.1	Provtagning	59
8.1.2	Analys av permanenta gaser	60
8.1.3	Analys av kondenserbara gaser	60
8.2	Karakterisering av korrosionsprodukter m m	61
9	Driftförhållanden och drifterfarenheter	65
9.1	Inledning	65
9.2	Drift av kapslarna i Äspölaboratoriet	65
9.2.1	Den initiala kortslutningen	65
9.2.2	Den löpande driften	67
9.3	Impedansspektroskopi	68
9.3.1	Inledning	68
9.3.2	Mätningar	70
9.3.3	Några exempel på resultat	71
9.3.4	Tolkningar och slutsatser	75
9.4	Bedömning av risker i samband med deflagrationer	75
10	Diskussion och slutsatser	77
10.1	Inledning	77
10.2	Resultat och slutsatser av undersökningar	77
10.2.1	Inledning	77
10.2.2	Förstudien och scenarierna	78
10.2.3	Processerna	78
10.3	Rekommendationer för gamla och nya kapslar	79
10.3.1	Fortsatt drift av gamla försökskapslar	79
10.3.2	Nya försökskapslar	80
10.4	Uppföljning av utfallet	80
10.5	Arbetsmiljöfrågor	80
	Referenser	81
Bilaga A	Ordförklaringar	83
Bilaga B	Impedansspektroskopi – metodbeskrivning	85
Bilaga C	Säkerhet inför hantering och öppning av kapslar	93

1 Bakgrund

1.1 SKB:s långtidsförsök i Äspölaboratoriet

Svensk Kärnbränslehantering AB (SKB) driver för närvarande demonstrationsprojekt i Äspölaboratoriet inför slutförvaringen av använt kärnbränsle. Insatserna avser bland annat försöksdeponering av fullstora kapslar, dels i Prototypförvaret, dels i förvaret för försök med återtag av deponerad kapsel.

Kapslarna innehåller ingen konstgjord radioaktivitet, så för att simulera den värme som det använda bränslet i en verklig kapsel genererar är försökskapslarna försedda med elektriska värmare vilkas effekt kan varieras.

Försöken i Prototypförvaret omfattade ursprungligen, dvs år 2001, fyra kapslar längst in i förvaret. År 2004 hade ytterligare två kapslar installerats, och dessa har återtagits år 2011. Dessutom har en kapsel installerats och återtagits för demonstration av bl a metodik för återtag.

Målsättningen med Prototypförvaret är att generera dataunderlag avseende hur en kapsel uppträder i KBS-3 miljö. Denna information behövs bl a inför SKB:s beslut om att bygga ett slutförvar för använt kärnbränsle.

Viktiga frågor att belysa innefattar upptag i bentonitbufferten av vatten från berget samt avgivningen av värme från kapslarna. Genom att cesium-137 och strontium-90 har halveringstider kring 30 år ligger värmeavgången från en kapsel liksom temperaturen hos kapsel och buffert på en jämförelsevis hög nivå under de första decennierna för att så småningom successivt avta. Bentonitens befuktning kan ta decennier eller sekler, beroende på tillgången på vatten. Även korrosionsfrågor är av intresse.

Långtidsförsök med fullstora kapslar anknyter till frågan om hur man ska kunna åstadkomma prediktioner avseende utvecklingen av ett slutförvar över långa tider. Kemiska jämviktsberäkningar kan ge en fingervisning om vilka kemiska reaktioner som kan äga rum, men möjligheterna att förutsäga kinetiken hos långsamma förlopp är mera begränsad. Därför spelar naturliga och i viss mån också antropogena analogier, vilka funnits under långa tider, en stor roll. Långtidsförsök i slutförvarsmiljö innebär dels att försöken kan pågå under en lång tid, dels att man kan välja betingelser.

Mot denna bakgrund kan man förmoda att SKB kommer att driva långtidsförsök åtminstone framemot den tid då slutförvaret ska förslutas.

För såväl pågående som kommande försök är bl a följande av avgörande betydelse:

- Att värmningen fungerar på tilltänkt sätt.
- Att förekommande tätningar inte läcker på något störande sätt.
- Att inga störande ämnen förekommer inuti kapslarna.

(Detta är en generell uppräkningslista som också inkluderar att man kan tänkas vilja studera den kemiska utvecklingen inuti en kapsel).

1.2 Strömläckage i värmarna

SKB:s demonstrationsdeponering av kapslar för använt kärnbränsle hade föregåtts av minutiösa förberedelser. Dimensioneringen utgick från att kapslarna skulle kunna fungera med bibehållen funktion under minst ett par decennier, och präglas av såväl redundans som väl tilltagna marginaler.

Det kom därför som en stor överraskning för alla när en kortslutning upptäcktes i ett av värmeelementen redan i slutet av år 2001. Det visade sig vidare vid provmätningar att det förekom ströresistenser mellan flertalet stift i den aktuella kapseln samt liknande effekter i andra kapslar. De flesta av stiften är elektriskt förbundna med motståndstrådarna i värmeelementen, och motståndet till jord ska normalt vara mycket stort. Mätningar visade också att ströresistenserna uppträdde när en kapsel varit uppvärmd under en tid (dvs låg resistens mellan stiften), men försvann när en kapsel varit avställd en tid (hög resistens mellan stiften). Initialt var motståndet mellan ”oberoende” stift mycket högt.

1.3 Kopplingar till SKB:s arbete i övrigt

Vid tiden för initiering av det arbete vars resultat redovisas i denna rapport, dvs våren 2002, påverkade inte förekomsten av läckströmmar möjligheterna att fortlöpande driva försöken. Inte heller det faktum att det i något fall förekom kortslutning mellan ledarna till värmarna innebar någon direkt störning av försöken eftersom värmarna installerats med redundans. Däremot gav den upphov till vissa frågor beträffande den fortsatta utvecklingen.

En första fråga som SKB ställde sig var om man redan då (dvs 2002) skulle återta de kapslar som deponerats för att lägga ned nya med en säkrare prognos för den fortsatta driften, eller om man skulle låta de kapslar som då var installerade användas vidare.

En andra fråga för SKB gällde hur nya kapslar skulle utformas för att man – om möjligt – skulle kunna undvika liknande problem i framtiden.

Vidare skulle möjligheten att återta befintliga kapslar (dvs de som fanns år 2002) avsevärt försvåras vid installation av nya kapslar. Dessa skulle nämligen installeras utanför de befintliga.

2 Syfte och uppdrag samt strukturering

2.1 Syfte och uppdrag

Syftet med det arbete som redovisas i denna rapport är som följer:

- 1 Att finna orsakerna till strömläckaget enligt ovan.
- 2 Att söka få fram optimala betingelser för fortsatt drift av de kapslar som var installerade år 2001.
- 3 Att söka få fram hur nya kapslar bör vara utformade samt hur de bör användas och följas upp.
- 4 Att leverera underlag till SKB inför beslut om fortsatt drift av de kapslar som var installerade år 2001.
- 5 Att leverera underlag till SKB inför beslut om drift av nya kapslar (dvs sådana som installera(t)s efter år 2002).
- 6 Att leverera underlag till SKB inför den fortsatta driften av nya kapslar.
- 7 Att leverera underlag till SKB beträffande beslut om undersökningar av kapslar som återtas.
- 8 Att dokumentera det arbete som utförts och de resultat som erhållits så att kunskapen från projektet kan användas av andra personer i framtiden.
- 9 Att dokumentera drifterfarenheterna från perioden 2001–2012.

Några månader efter det att strömläckaget upptäckts ställdes en fullstor kapsel upp vid K I Maskinverkstad AB i Malmö. De hade erfarenhet sedan tidigare av att hantera försökskapslar. Kapseln var i drift med full värmning (till en temperatur på ytan som uppgick till 80 °C) under nio månader under tiden april 2002–januari 2003. Driftförhållandena valdes så att förhållandena i Äspölaboratoriet efterliknades. Syftet var att försöka reproducera det som inträffat med demonstrationskapslarna i Äspölaboratoriet.

År 2007 återtogs en kapsel i Äspölaboratoriet (återtagskapseln). Den hade installerats främst för att demonstrera SKB:s metod för återtag av kapslar. Studier av denna kapsel har också ingått i arbetet.

Arbetet har utförts stegvis, och i huvudsak har senare arbeten kunnat bygga på resultat från tidigare utförda. Följande etapper och beslutstidpunkter har i hög grad varit styrande

- 1 Uppställandet av kockumskapseln i april år 2002 och öppnandet av den i januari år 2003.
- 2 Behovet av att snabbt få fram rekommendationer för installation och drift av nya kapslar (till februari 2003).
- 3 Behovet av att snabbt få fram rekommendationer för drift av gamla kapslar (till mars 2003).
- 4 Begränsad tillgång till data före kapselöppningen i januari 2003.
- 5 Behovet av att utföra de mätningar som behövdes vid kapselöppningen i januari 2003 samt även vid kapselöppningen år 2007.
- 6 Omständigheten att det bara är med hjälp av impedansspektroskopi som man kan läsa av konditionen hos en kapsel i drift i Äspölaboratoriet, samtidigt som sådana tolkningar kräver
 - a dels att man förstår de fenomen som leder till läckströmmar och utebliven värmefunktion,
 - b dels att det finns referensmätningar för värmare och för gismapluggar (kopplingar för överföring av ström mellan kapsel och omvärld).
- 7 Komplexa orsakssamband (som det särskilt visat sig efterhand).
- 8 Det har krävts mätningar med flera olika metoder och kompetens från ett antal kunskapsområden för att ge en helhetsbild av vad som hänt.
- 9 Erfarenhet från uppföljning av arbetet kan erhållas först efter ett antal år.
- 10 Risken för deflagration på grund av att kapslarna innehållit samt i vissa fall innehåller en blandning av bland annat syre och väte.

Undersökningarna av främst kockumskapseln men också återtagskapseln har kompletterats med informationssökning enligt följande:

- 1 Förstudier före öppnandet av kockumskapseln.
- 2 Nedbrytning av silikongummi som förekommer i isoleringen till kablarna till värmarna.
- 3 Impedansspektroskopi.

En relativt stor del av arbetet har även avsett analys av resultat, och inte minst att ställa resultat från olika metoder mot varandra.

Arbetet har dokumenterats efterhand i form av journalanteckningar, mötesprotokoll och arbets-PM. SKB:s ritningsarkiv har även utnyttjats i arbetet.

Syftet med denna rapport är som följer:

- 1 Att sammanställa befintligt arbetsmaterial samt att analysera resultaten och dra slutsatser samt redovisa detta i en rapport.
- 2 Att utgående från det perspektiv som erhållits enligt punkt 1 (dvs föregående punkt) analysera möjligheterna till övervakning av kapslar med hjälp av impedansspektroskopi

2.2 Strukturering av denna rapport

Framställningen i denna rapport struktureras i första hand efter kronologisk ordning. Detta innebär att provtagning och provning ofta presenteras i olika avsnitt i rapporten. I vissa fall görs dock vissa avsteg från detta för att framställningen ska bli lättare att följa. Detta gäller t ex impedansspektroskopi och informationssökning.

I avsnitten 1 och 2 presenteras de problem med värmarna som observerats. Avsnitten omfattar även ansats till insatser samt bakgrund.

Avsnitt 3 redovisar vad som var känt kring kapslarna innan projektet började, dvs hur de var utförade. Här beskrivs även vissa tidiga drifterfarenheter samt temperaturförhållandena i en kapsel.

I avsnitt 4 redovisas förstudien som bestod av informationssökning samt vissa anknytande försök. I avsnitt 4 ingår också identifiering och genomgång av scenarier över vad som kan tänkas ha inträffat, samt slutsatser för det fortsatta arbetet.

I avsnitt 5 presenteras mätningar som utförts avseende en testkapsel som ställts upp vid K I Maskinverkstad i Malmö – i det följande kallad *kockumskapseln* – innan den öppnades. Den mätmetodik som använts finns i allmänhet beskriven i anslutning till redovisning av mätningarna. Principerna för impedansspektroskopi finns dock beskrivna i bilaga B, se även avsnitt 9.3). I avsnitt 5 redovisas även öppning av kockumskapseln samt provtagning.

Resultat från mätningar på prover från kockumskapseln redovisas i avsnitt 6. Här redovisas även metoder och utförande.

Informationssökning avseende nedbrytning av silikongummi redovisas i avsnitt 7. Huvuddelen av det polymera materialet i en kapsel ingår i en kabelisolering, som består av silikongummi. Detta silikongummi består i sin tur av tvärbundna kedjor av polysiloxaner samt ett oorganiskt fyllmedel. Hydrolys och pyrolys av silikongummi diskuteras även i mindre detalj i förstudien, se avsnitt 4, samt bl a i avsnitten 6, 8 och 10.

Arbetet med återtagskapseln redovisas i avsnitt 8. Dessa mätningar var mindre omfattande jämfört med kockumskapseln, och gav delvis annorlunda resultat.

Det hade visat sig under arbetets gång att syre och väte samt även lägre halter av andra brännbara gaser kunde finnas i en kapsel samtidigt. Därmed kan inte risken för deflagration uteslutas. Säkerhet kring hantering och öppning av kapslar redovisas därför kortfattat i avsnitt 9.4 och utförligare i bilaga C.

Driftförhållanden och drifterfarenheter redovisas i avsnitt 9. Här finns den huvudsakliga redovisningen avseende impedansspektroskopi, men se även avsnitt 5.3 samt bilaga B som beskriver principerna för metoden.

Diskussion och slutsatser avseende hela arbetet återfinns i avsnitt 10.

Ordförklaringar ges i bilaga A.

En del av arbetet har tidigare publicerats i Zhu et al. (2004).

3 Kapslar och försöksuppställning

3.1 Demonstrationskapslarna i Äspölaboratoriet

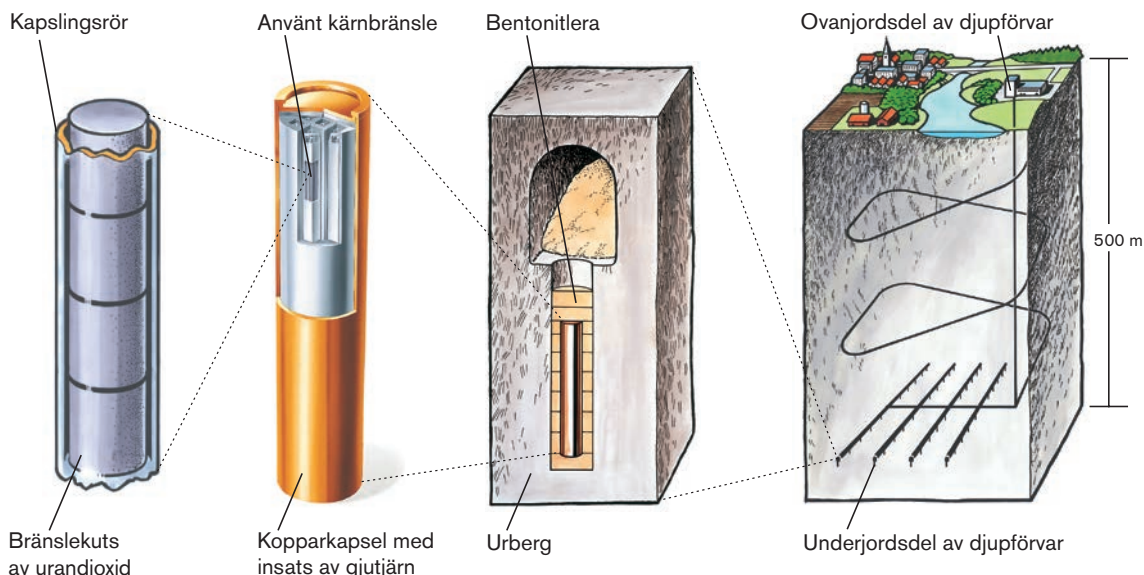
Utformningen av Prototypförvaret respektive experimentuppställningen för återtagsförsök i Äspölaboratoriet anknyter nära till den tilltänkta utformningen av slutförvaret, vilken finns utförligt beskriven i SKB:s Fud-program 2010 (SKB 2010a). Utformningen visas i figurerna 3-1 till 3-3, vilka hämtats från ett av de tidigare programmen (SKB 2001). Fud-programmen ges ut vart tredje år, och nästkommande program planeras utkomma i september år 2013.

Prototypförvaret är utformat med återfyllnad enligt figur 3-1, medan kapseln i återtagsförsöket var försedd med ett betonglock vilket förankrats till berget med hjälp av bergbult och wirar. Uppföljande mätningar har visat att upptaget av vatten i bufferten runt kapslarna endast sker långsamt, varför någon vattenmättnad knappast kommit till stånd någonstans runt någon kapsel under år 2002.

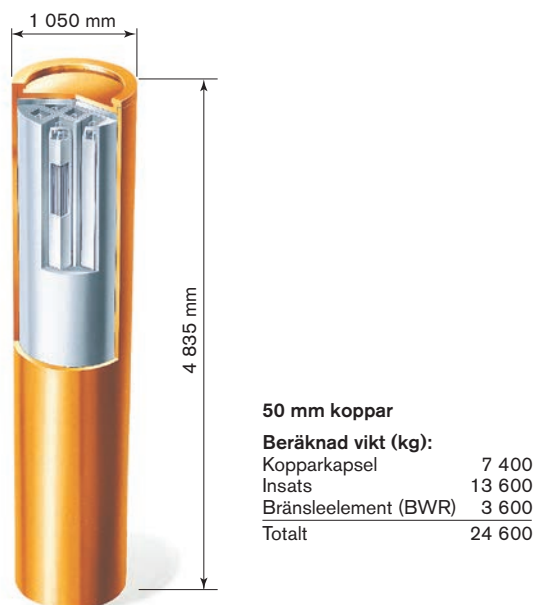
Kapslarna består av en inre behållare av nodulärt gjutjärn och en yttre av koppar. Järnbehållaren ger mekanisk stabilitet och kopparbehållaren skyddar mot korrosion i förvarsmiljön. Ungefärliga mått och vikter framgår av figur 3-2.

Testkapslarna avviker från verkliga kapslar genom att de inte innehåller något använt kärnbränsle. För att simulera värmets från bränslet är de i stället försedda med elektriska värmare. Detta innebär att de har genomföringar för kablage genom kopparlocket, samt att detta är löstagbart. Den principiella uppställningen av kapslar i Prototypförvaret visas i figur 3-3. Detaljer kring utformningen av själva kapslarna redovisas i nästa avsnitt.

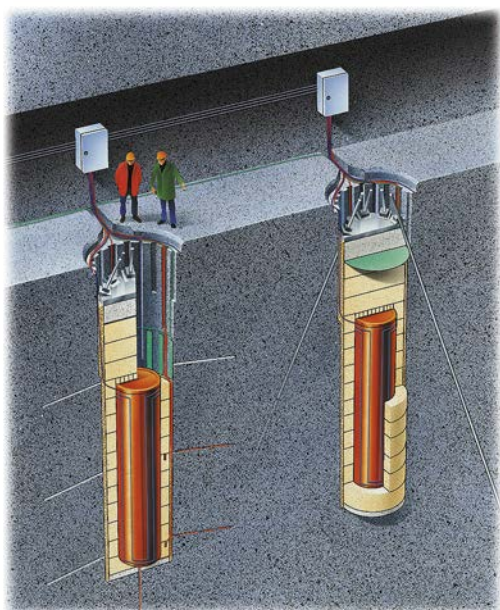
Kapslar installerade från mars år 2003 är utformade på ett delvis annorlunda sätt. Detta redovisas i avsnitt 10.



Figur 3-1. Geologisk slutförvaring av använt kärnbränsle enligt KBS-3 metoden. (SKB 2001, figur 1-2).



Figur 3-2. Kopperhöljet är 50 mm tjockt och kapseln har formen av en cirka 4,8 meter hög cylinder med en diameter av 1,05 meter. (SKB 2001, figur 5-1).

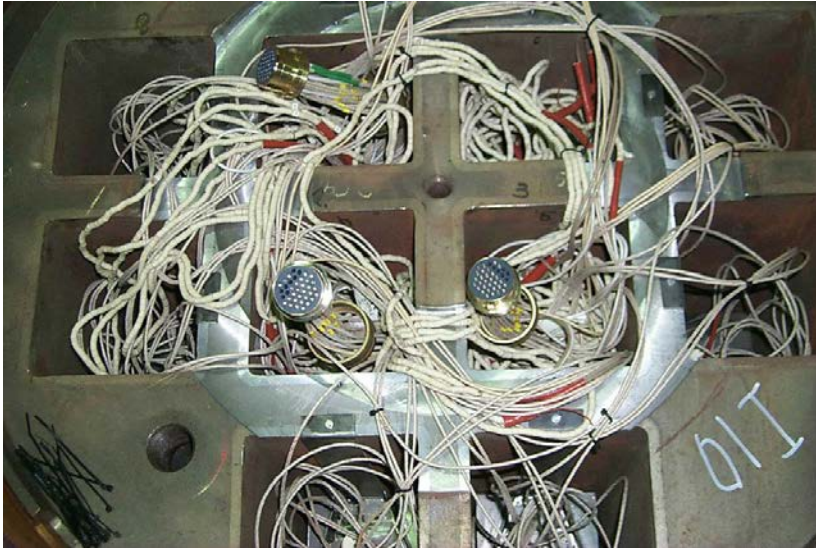


Figur 3-3. Skiss av experimentuppställningen i prov av återtag i Äspölaboratoriet. De två bilderna visar olika delar av utformning och installation i samma hål. (SKB 2001, figur 12-5).

3.2 Utformningen av kapslarna

Den detaljerade utformningen av de kapslar som används i Prototypförvaret samt i försöken med återtag framgår av ritningar som finns i SKB:s ritningsarkiv. I det följande beskrivs vissa detaljer som kan tänkas ha betydelse för syftet med denna rapport.

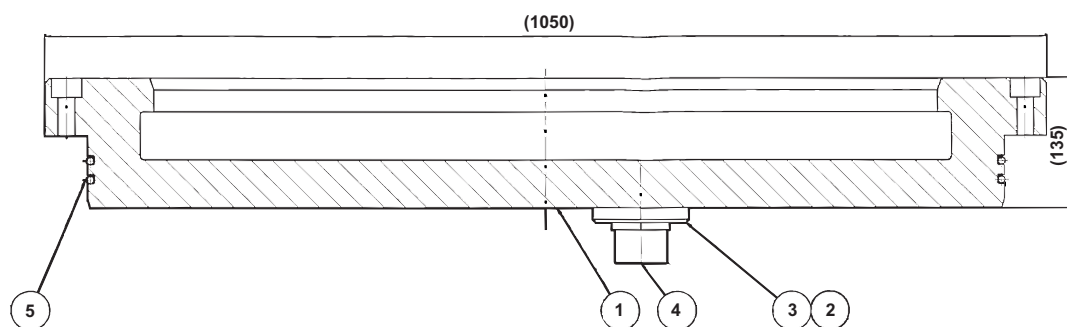
En öppen koppar/järnkapsel strax efter installation av själva värmarelementen visas i figur 3-4. Situationen efter montage av stållocket visas i figur 3-5. Som framgår av figuren hålls stållocket på plats av en centrumbult. Kablarna på bilderna skall sedan monteras på ena delen av en gismaplugg. Den andra delen av kontaktdonet (gismapluggen) sitter på underdelen av kopparlocket, alldeles under genomföringen, se figurerna 3-5 till 3-7.



Figur 3-4. Koppar/järnkapsel direkt efter installation av själva värmarelementen. Kablarna från värmarna som syns på bilden har kopplats till delar av de tre gismapluggarna.



Figur 3-5. Koppar/järnkapsel efter installation av själva värmarelementen samt stållocket men före det att kablarna kopplats till gismapluggarna (se figur 3-8).



Figur 3-6. Locket till koppardelen av koppar/järnkapslen. Vid (4) på figuren syns en av gismapluggarna med elektriska kontakter och vid (5) syns de tätande o-ringarna i sina säten.



Figur 3-7. Locket till koppardelen av koppar/järnkapslen efter installation av genomföring och gisma-plugg. Locket är vänt upp och ner. Spåren med o-ringarna runt kanten av locket framgår också av bilden. (Fotografiet är taget efter fullskaleförsöket hos Kockums Industrier AB.)

3.3 Särskilt om genomföringar, kablage och värmare

3.3.1 Genomföringar

Det bör observeras att utformningen innebär att det uppkommer en spalt mellan stållocket och kopparlocket samt att utrymmet i denna spalt är förbundet med järnbehållarens innantäta via de tre öppningarna för kablage i stållocket.

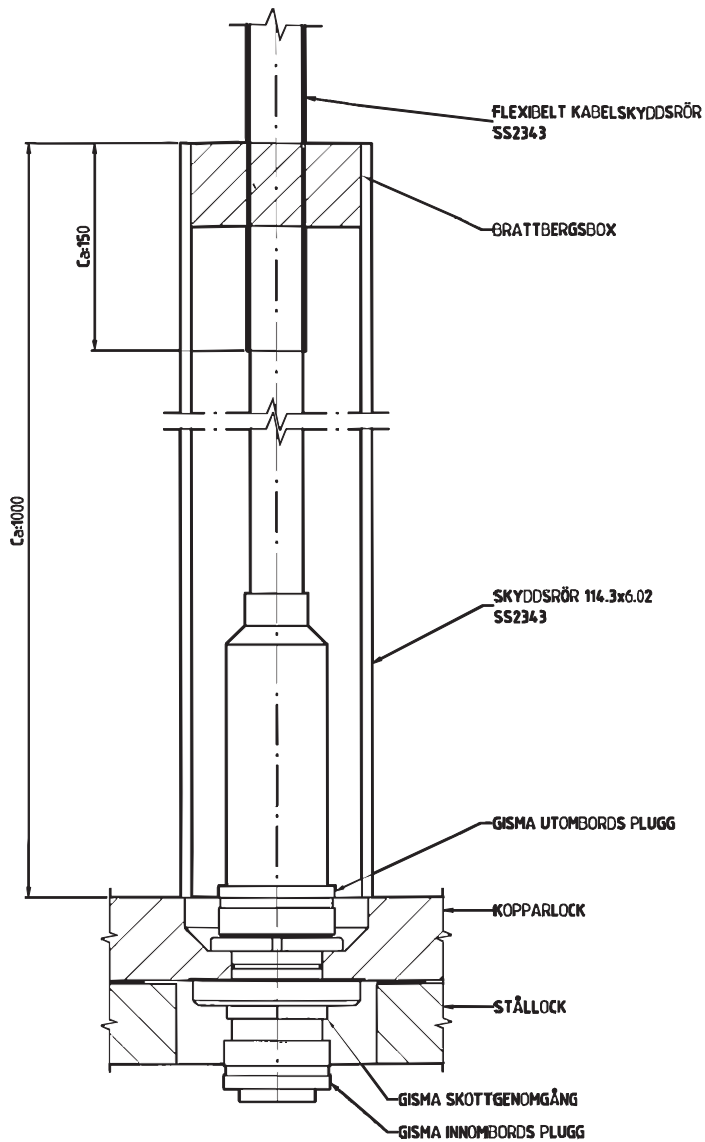
Gismapluggar svarar mot väl etablerad teknik för överföring av elektrisk matning och elektriska signaler genom bland annat undervattensbåtsskrov, det vill säga mellan utrymmet inne i en u-båt och havet utanför. Närmare information återfinns bland annat på leverantörens hemsida, se <http://www.gisma-connectors.de>. Därifrån är figuren 3-8 hämtad. Pluggen där är inte identisk med de komponenter som SKB använder, men visar utformningsprincipen.

Enligt uppgift är kontaktdonen fyllda med epoxi, och enligt SKB:s instruktion för tillverkning av försökskapslarna är utrymmet mellan donen och kopparlocket fyllt med silikongummi.

Ett exempel på en kabelgenomföring visas i figur 3-9, vilken gäller försökskapseln hos Kockums Industrier AB. För kapslarna i Äspölaboratoriet är utgående kontaktdon vinklat 90° av praktiska skäl.



Figur 3-8. Exempel på en gismaplugg, det vill säga en komponent med vars hjälp kvalificerade elektriska genomföringar kan göras till trycksatta våta system. Figuren hämtad från informationsmaterial från leverantören, GISMA Steckverbinder GmbH.



Figur 3-9. Exempel på genomföring genom kopparlocket med hjälp av komponenter från Gisma.

3.3.2 Kablage

Isoleringen till kablaget inuti kapseln har uppgivits bestå främst av isolering av silikongummi, vilket har en mycket god temperaturbeständighet.

En särskild genomgång har hållits vid K I Maskinverkstad AB för att få fram vilka material som använts i samband med elektriska montage. Särskilt gäller detta PVC efter det att analyskemister från OKG (se avsnitt 5.4) funnit klor i gasen som var i kapseln. (Detta visade sig dock senare vara ett falsklarm). Vid genomgången identifierades följande polymera material:

Buntband i nylon. Dessa användes i samband med montaget, men togs bort före förslutningen. Något enstaka kan tänkas ha blivit kvar trots detta.

Isolerslang av silikongummiimpregnerad glasfiberstrumpa som använts vid kopplingar. Denna förekom i ringa mängd. (Slangen träs över enskilda ledare, vilket innebär säkerställande av elektrisk isolering mellan dem).

Wire to wire splicing, dvs skarvhylsa, av polyvinylidenfluorid (teflon). Används i mycket liten mängd i vikt räknat (sex stycken per kapsel).

Tätningen i o-ringen samt i genomföringen för gismapluggen har smorts in med ”silikonpasta”, Art nr 120 013/367, från Klüber lubrication. Enligt datablad från tillverkaren består detta smörjfett av cirka 90 % metylsilikonolja (dvs polydimetylsiloxan) och cirka 10 % ”oorganisk konsistensgivare” i form av ”silikat”. Den senare komponenten kan vara en lera.

Ovanstående detaljer förekommer alltså i små mängder i varje kapsel.

De två o-ringarna i tätningen mellan locket och kapseln är av Kalrez som tillverkas av DuPont. Kalrez har en extrem beständighet gentemot temperatur och kemikalier och bedöms inte påverka miljön i kapseln i övrigt. O-ringarna har en godsdiameter på 10 mm och en diameter på cirka 1 meter. Volymen Kalrez är således cirka 0,5 liter.

Kalrez är en s k perfluoroelastomer, dvs ett tvärbundet fluor-klor-kolväte, besläktat med teflon som finns i stekpannor, men Kalrez har gummiegenskaper. Under hela arbetet har det inte framkommit något som pekar på att Kalrez skulle ha förändrats på något sätt, och detta material kommer därför att diskuteras endast kortfattat i det följande.

Större kvantiteter polymer finns i isoleringen (silikonpolymer) till kablarna som går mellan kapslarna och gismapluggen, typkod H05SJ-K. Ledarnas sammanlagda längd kan uppskattas till cirka 150 meter i en kapsel. Vikten av isoleringen kan uppskattas till cirka 1,8 kg. Isoleringen består av glasfiberväv som impregnerats med silikonpolymer och därefter härdats (antagligen till ett silikongummi, dvs tvärbundits).

Sladdarna mellan värmeelementen och gismapluggen har analyserats av Polymerkemi, Institutionen för Materialkemi, Uppsala Universitet, se avsnitt 6.3. Isoleringen består till cirka 60 % av kvarts, som är fyllmedel, och till cirka 40 % av polydimetylsiloxan. Totala innehållet av polydimetylsiloxan i en kapsel kan därmed bestämmas till cirka 0,72 kg. Detta oräknat den obetydliga mängd polydimetylsiloxan som tillförts i form av ”silikonpasta” från Klüber lubrication, jfr ovan.

3.3.3 Värmare

Värmarna är av fabrikat Watlow, IRCA och Backer. I varje kapsel finns redundans med avseende på fabrikat och antal värmare. Det senare innebär att värmarna kan användas vid effekter långt under det som de är dimensionerade för utan att föreskriven effekt för kapseln som helhet behöver underskridas.

Ytterligare konservatism har inorporerats i uppvärmningssystemet genom att en högre temperaturbeständighet har valts än vad som svarar mot förväntade drifttemperaturer. Detta innebär bland annat att pluggningen i elementrörsändarna (se nedan) består av silikon i stället för epoxi som är det ordinarie materialet. Silikon är normalt mera temperaturlågt än epoxi.

Backervärmarna har således pluggar av silikon. Detta material är mycket temperaturbeständigt men genomsläppligt för vattenånga. Detta innebär att vatten från magnesiumoxiden i ett värmelement

kan diffundera ut i kapselatmosfären. Silikonerna i pluggarna härdar med hjälp av en mekanism som styrs av tillgången till fukt. Reaktionen innebär att ättiksyra bildas. Största mängden av på detta sätt bildad ättiksyra i en kapsel är cirka 1 gram, se avsnitten 4.3.4 och 4.4.1.

Försök har också utförts med att koka kabeln som används mellan värmarna och gismapluggarna i vatten. Efter några timmars kokning i alkalisk vattenlösning extraherades en mängd ättiksyra och myrsyra som svarar mot drygt 0,2 gram per kapsel. Totala mängden organiskt kol i vattnet uppmättes till motsvarande cirka 1,6 gram per kapsel. Kokning under längre tid kan naturligtvis tänkas innebära större mängder.

3.4 Tidiga drifterfarenheter

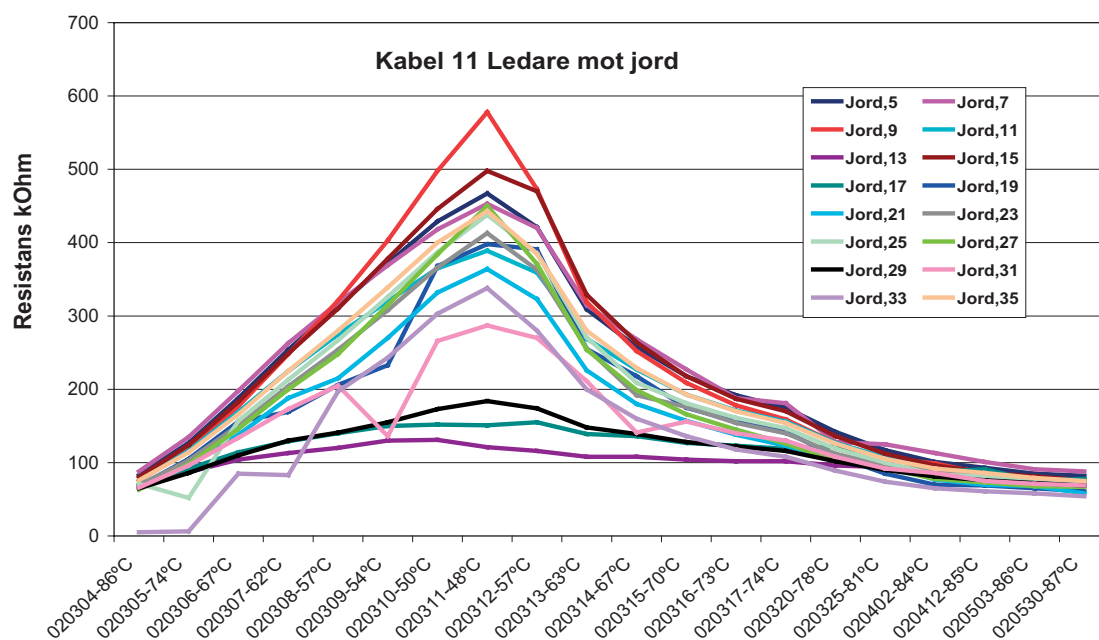
Den 6 november 2001 gick säkringen till tyristorstyrningen för ett av värmeelementen i kapseln för återtagsförsöket. Skälet var kortslutning i (eller vid) kapseln. I samband med avbrottet gjordes kontrollmätning av isolernivån mellan de olika ledarna i systemet. Initialt hade denna legat på mer än en megaohm. Alla mätningar av detta slag utfördes vid cirka 500 V DC och pågick under några sekunder. Vid kontrollmätningen konstaterades att samtliga stift uppvisade kraftigt minskad resistens till jord, och värdena låg i intervallet 100–150 kiloohm, det vill säga minst en tiopotens lägre än avsett. Läckström observerades även för kontakter som inte var anslutna till något inuti kapseln.

Det inträffade föranledde att motsvarande kontrollmätningar utfördes även på de kapslar som ingår i Prototypförvaret, vilka varit i drift ett par månader. Liknande effekter upptäcktes efter hand även i dessa kapslar.

För att få underlag till utredning av orsaken till det observerade utfördes en mätkampanj med variation av effekten till kapseln, det vill säga värmarna var naturligtvis fränkopplade just vid de tidpunkter när själva mätningarna gjordes. Exempel på resultat från dessa mätningar redovisas i figur 3-10.

Som framgår av figuren närmade sig läckresistensen den ursprungliga när värmarna inte varit påslagna på ett tag. Beteendet var likartat för flera pluggar och kapslar.

Det var efter det att dessa resultat hade kommit fram som SKB beslutade sig för att utföra tester i en fullstor kapsel uppställd hos Kockums Industrier AB i Malmö samt att utföra den studie vars resultat redovisas i denna rapport.



Figur 3-10. Läckresistans som funktion av tid och temperatur för återtagskapseln. Data från mars–april 2002. Spänningen var storleksordningen 500 volt.

3.5 Temperaturförhållandena i en kapsel

Det nämndes inledningsvis att temperaturen på ytan av kockumskapseln reglerades till 80 °C) under de nio månader den var i drift under tiden april 2002–januari 2003. Driftförhållandena valdes så att förhållandena i Äspölaboratoriet efterliknades.

Under arbetets gång har det visat sig att även temperaturfördelningen har betydelse, och därför refereras i det följande en beskrivning från SKB (2010b), vilken i sin tur grundar sig på Carslaw och Jaeger (1959).

Beskrivningen i fråga gäller ett slutförvar i vilket temperaturen på kapselytan, dvs ytterytan på kopparbehållaren, ges av värmeeffekten hos bränslet, initialtemperaturen i buffert och berg, värmekapaciteterna hos dessa, samt hur effektivt värme kan transporteras bort från kapseln genom spalter och fast material. Dimensioneringen görs så att kapseln ska erhålla en temperatur som inte överstiger cirka 100 °C på utsidan.

Vidare anges att temperaturskillnaden mellan kopparbehållarens ytteryta och järnbehållarens inneryta kan approximeras med värmeövergångsmotståndet i spalten mellan kapslarna. Denna approximation svarar mot antagandet att värmeledningsförmågan i koppar och gjutstål är oändligt stor.

Övergångsmotståndet i spalten ges av summan av överföringen till följd av konvektion, värmeledning och värmestrålning. Här kan konvektion försummas eftersom det handlar om en smal spalt där det turbulenta flödet är litet, och det laminära flödet måste strömma en lång sträcka innan det kan värma respektive kyla den andra sidan av spalten.

Temperaturskillnaden över spalten ges av formel (3-1). Den första termen i högerledet avser ledning och den andra avser värmestrålning.

$$\frac{P}{\pi DL} = \frac{\lambda_{gas} (T_{Fe} - T_{Cu})}{\Delta r} + \epsilon_{tot} \sigma (T_{Fe}^4 - T_{Cu}^4) \quad (3-1)$$

där

P = värmeeffekten inne i kapseln

$\pi = 3,14159$

D = medeldiametern för spalten mellan kapslarna

L = längden hos kärnbränsleelementen som genererar värme

λ_{gas} = värmeledningsförmågan hos gasen i spalten

Δr = spaltvidden

ϵ_{tot} = det kombinerade strålningstalet (emissionsförmågan²) hos de två material som omger spalten

σ = Stefan-Boltzmanns konstant

T_{Fe} = temperaturen hos järnytan (dvs absoluta temperaturen)

T_{Cu} = temperaturen hos kopparytan (dvs absoluta temperaturen)

Utgående från en antagen temperatur hos kopparbehållaren kan temperaturen hos järnbehållaren beräknas analytiskt eller numeriskt med hjälp av formel (3-1).

Exempelvis blir järnbehållarens temperatur 117 °C under följande antaganden:

P = 1 700 W	$\Delta r = 0,00175$ m
D = 0,9505 m	$\epsilon_{Fe} = 0,6$
L = 3,68 m	$\epsilon_{Cu} = 0,020$
$\lambda_{gas} = 0,0178$ W/m·K (argon)	$T_{Cu} = 102$ °C

² Enligt författarnas svensk-engelska ordbok, men man säger nog också emissiviteten på svenska. Det handlar om den ena ytans förmåga att kunna avge värmestrålning, och den andra ytans förmåga att absorbera denna strålning.

Vid insättning av dessa värden i formel (1) kan man lätt konstatera att värmeöverföringen i detta och liknande fall domineras av värmeledningen.

Det bör observeras att det som sagts ovan gäller för argon, medan kockumskapseln fyllts med luft som enligt Lide (2003) har en värmeledningsförmåga som uppgår till 0,0262 W/m·K. Detta borde leda till en sänkning av temperaturskillnaden i exemplet ovan från 15 °C för argon till (nedåt) 10 °C för luft.

I och med att värmeöverföringen domineras av värmeledningen kan temperaturskillnaden komma att vara beroende av variationerna i spaltvidd. Mot detta bör anföras att det ovan antagits att värmeledningsförmågan hos koppar och järn är oändligt stor (som approximation).

För analyser i denna rapport antas att värmeskillnaden mellan kopparbehållare och järnbehållare kan uppgå till cirka 10 °C.

Denna temperaturskillnad kan ha betydelse för kondensation av gasformiga ämnen i spalten mellan kopparbehållaren och järnbehållaren. För vattenånga, och för en temperatur på kopparbehållaren som uppgår till 80 °C innebär temperaturskillnaden att om vatten skulle kondensera på kopparbehållarens inneryta så blir den relativa fukthalten trots detta bara 68 % på den motstående ytterytan av järnbehållaren. Ångtrycksdata för vatten finns exempelvis hos Lide (2003).

Om mängden gasformigt ämne som kan kondensera är begränsad, så kommer kondensationen i första hand att ske där spalten är som störst och kopparytan som kallast. Där är också temperaturskillnaden till järnbehållaren som störst, och den relativa fukthalten på järnbehållarens ytteryta lägre i motsvarande grad.

Analysen ovan har gjorts med avseende på förhållandena i en kapsel efter en kort tid. Angivelserna beträffande temperatursprång i spalten mellan järnbehållare och kopparbehållare har ingen eller ringa betydelse för förhållandena under lång tid i ett slutförvar eftersom de mest värmeavgivande radionukliderna då har avklingat till obetydliga nivåer.

4 Förstudien

4.1 Om förstudien

Förstudien drevs från någon månad efter det att kockumskapseln installerats och värmarna slagits på i april år 2002 och till januari 2003, då resultaten förelåg och användes för mätningar i samband med samt efter öppning av kapseln.

Syftet var i första hand att få fram vad som borde mätas, samt vilka metoder som skulle användas för detta. Syftet var naturligtvis också att söka svara på frågan om vad som hänt med värmarna i Äspö-laboratoriet, se avsnitten 2 och 9.

Förstudien har i huvudsak avsett informationssökning, men även vissa mätningar har ingått. Informationssökning har utförts även senare i projektet, se särskilt avsnitt 7 (nedbrytning av silikongummi) samt avsnitt 9.3 och bilaga B (impedansspektroskopi).

Studien av silikongummi i avsnitt 7 pekar på att ingående siloxaner trots en hög termisk stabilitet i vanliga fall är känsliga för hydrolys vid förhöjd temperatur i närvaro av vattenånga. Att vatten kan vara problematiskt vid förhöjda temperaturer förutsattes emellertid redan i förstudien.

I avsnitt 4.3 konstateras att den troligaste ursprungliga källan till vatten i kapseln (förutom vatten i den inneslutna luften) är värmarna. Därför görs en särskild genomgång av detta i avsnitt 4.5.

4.2 Identifiering av frågeställningar

Ett första steg i arbetet var att söka identifiera och översiktligt värdera tänkbara förklaringsmodeller på ett systematiskt sätt.

Utgående från de tidiga diskussionerna kunde konstateras att följande typer av förklaringsmodeller inte kunde uteslutas i ett tidigt skede av förstudien:

- 1 Inläckage av vatten (flytande eller i form av vattenånga) samt mobilisering av ämnen som leder ström.
- 2 Utveckling av flyktiga ämnen inuti kapseln där dessa ämnen har sådana egenskaper att de kan ge upphov till den observerade ökade ledningsförmågan (d. v. s. kan kondensera samt vara elektriskt ledande).
- 3 Spridning av sådana ämnen som kan leda ström över ytorna inuti kapseln.

Tänkbara exempel på dessa alternativ är som följer

- 1 Inläckage av porvatten från bentonit samt att detta vatten innehåller elektrolyt (alternativt inläckage av vattenånga som kondenserar och löser något ämne som kan bilda elektrolyt).
- 2 Utveckling av organiska jonbildande ämnen till följd av den förhöjda temperaturen i vissa ingående polymera material.
- 3 Smörjfett med låg ytspänning samt låg viskositet vid förhöjd temperatur som innehåller ledande ämne, t ex grafit.

Ledning genom gas bedöms inte kunna bidra. Inte heller bedöms några förändringar i helt fasta material direkt kunna ge upphov till ökade läckströmmar. Arbetet bör således inriktas mot effekter på ytor.

En systematisk genomgång och analys har gjorts av materialet från SKB (se avsnitt 3) – samt efterhand av det material som kom fram genom informationssökningen. Arbetet har bl a resulterat i att följande mekanismer inte kunnat uteslutas som orsak – direkt eller indirekt – till de observerade läckströmmarna:

- A Inläckage av vatten genom de stora o-ringarna som löper runt kopparlocket.
 - B Inläckage av vatten i genomföringen för elkabel.
 - C Kvarvarande vatten i spalten mellan järnbehållare och kopparbehållare.
 - D Avgång av vatten m m från värmeelementen.
 - E Avgång av nedbrytningsprodukter från kablagen.
 - E Spridning över ytorna av ämnen som kan tänkas bildas enligt någon av mekanismerna A–E.
- Mekanismerna A–E genomgås översiktligt i det följande.

4.3 Informationssökning och analys

4.3.1 Läckage genom o-ringarna

Underlag för informationssökningen avseende läckage genom o-ringarna utgjordes främst av de genomgångar av tätningar, inklusive o-ringförband, som en av författarna utfört på uppdrag av Svensk Fjärrvärme (Sjöblom 2003, Sjöblom och Hilborn 2004), se även Brown (1995) Brink et al. (1993). Av genomgången framgick att följande faktorer är av stor betydelse för tätningen i ett o-ringförband:

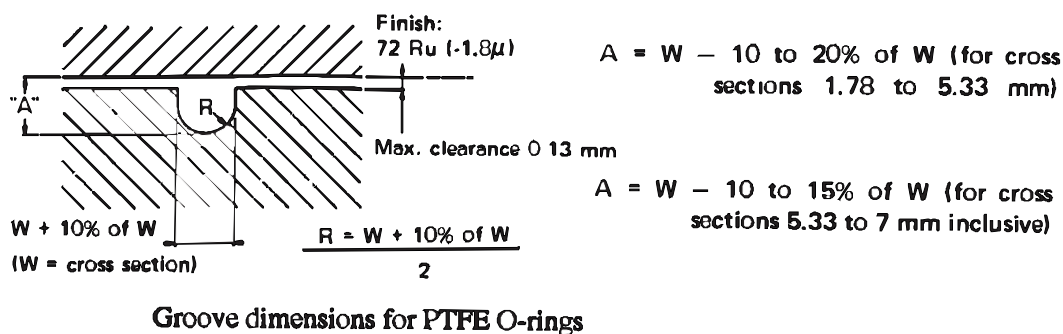
- 1 Mekanisk last och tätningsfunktion ska vara separerade (så är fallet med kapsellocket i figur 3-6).
- 2 Tätningen ska antingen vara fix eller i rörelse, och det skall inte förekomma små rörelser vid enstaka tillfällen.
- 3 O-ringtätningar ska hållas i god kondition genom god tillgång till lämplig vätska; de skall inte torka ut.
- 4 Deformationen av en o-ring i en tätning ska vara begränsad; detta gäller särskilt för förändringar av deformationsmönstret över tid (alternativt mätnadsgrad/mechanisk last vilka ger upphov till liknande effekter).
- 5 Rörelsemönstret skall vara detsamma över o-ringens hela omkrets, annars kan o-ringen bli vriden och tätningen börja läcka.
- 6 Mättnad av materialet i o-ringen med vätska kan ta lång tid.
- 7 Det är välkänt från polymerlitteraturen att den kombinerade effekten av temperatur och mekanisk påkänning är mycket större än från någon av dem ensam.

I ett o-ringförband är det o-ringen som både deformeras mot sätet och som åstadkommer det tryck som behövs. Därför är en korrekt geometrisk utformning av o-ringsäten av mycket stor betydelse. Här skall ju hela tiden deformationsegenskaper gentemot sätet och tryckegenskaper stämma för aktuella temperaturer och tryck, även efter lång tid. Man räknar med att en vanlig o-ring inte får tryckas samman mer än 35 % räknat på diametern (Brink et al. 1993). O-ringar för högttemperaturändamål är mindre elastiska och rekommendationerna för användning avser därför snävare intervall jämfört med vad fallet är för vanligare typer.

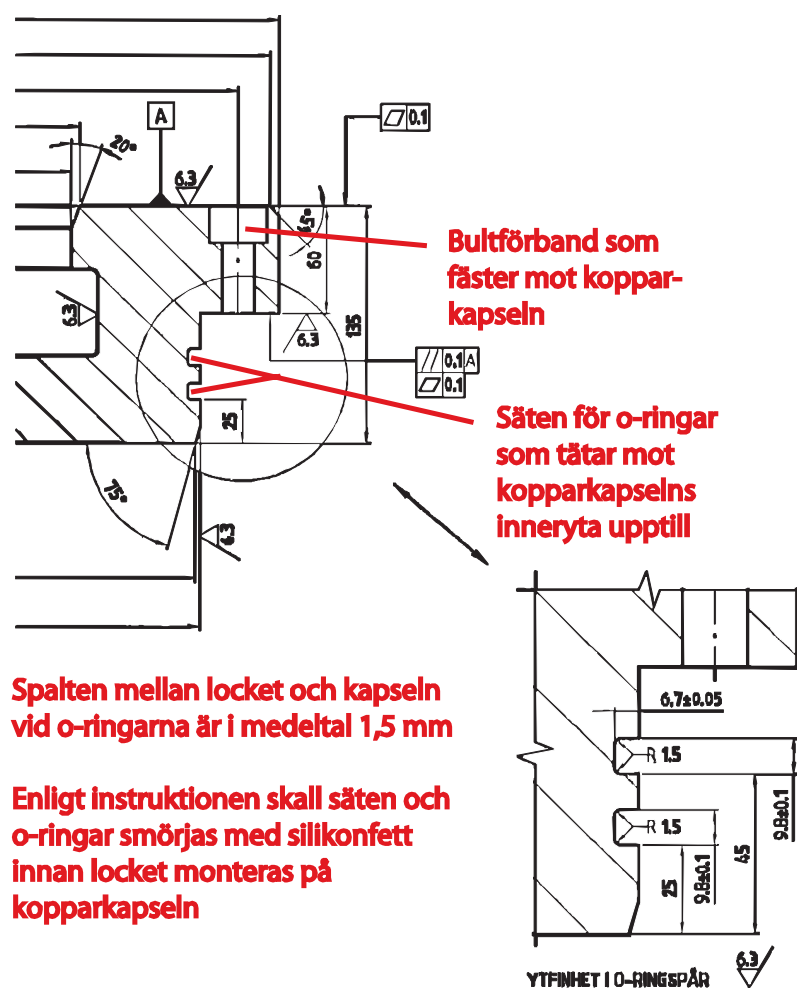
Varje seriös tillverkare har rekommendationer för hur deras produkter skall användas, inklusive temperaturområde och geometri för spår och säte. Ett exempel på detta redovisas i figur 4-1.

SKB:s utformning av o-ringförbandet mellan kopparlock och kopparbehållare framgår av figur 4-2, se även figur 3-6.

För tätningen kring kapsellocket har SKB valt att använda ett av de mest kvalificerade, beständiga och temperaturtåligen icke metalliska material som finns, nämligen Kalrez som tillverkas av DuPont. Det rekommenderade användningsområdet omfattar hela -35 till $+500$ °C. O-ringarna verkar skräddarsys från fall till fall. Med all sannolikhet har o-ringarna levererats tillsammans med specifikationer för användning, och rimligen har dessa instruktioner följts i samband med konstruktion och montage. SKB:s utformning enligt figur 4-2 förefaller stämma mycket väl med exemplet från litteraturen enligt figur 4-1.



Figur 4-1. Exempel på specifikation av geometri för o-ring av polytetrafluoretylen (PTFE). Figuren hämtad från Brown (1995, s 190).



Figur 4-2. Utformning av o-ringtätningen mellan kopparlock och kopparbehållare.

Tänkbara invändningar innefattar att o-ringmaterialet används kring den nedre temperaturgränsen vilket torde innebära att det då blir känsligare för deformationer, särskilt vid långvarig belastning. Om utformningen är i enlighet med tillverkarens rekommendationer så skall detta ändå inte innebära att något läckage kan uppkomma.

En annan effekt som skulle kunna tänkas uppträda är den differentiella termiska expansion som kopparlocket kan genomgå i förhållande till kopparbehållaren. Som mest uppskattas denna kunna uppgå till 0,5 mm, dock förutsatt att skillnaden uppträder likformigt över hela periferin. Huruvida fenomenet över huvud taget uppträder beror på om bultförbanden (se figurerna 3-6 och 4-2) kan tänkas släppa. Om dessa släpper över endast en del av periferin så kan effekten bli större.

Någon ytterligare utredning av detta scenario har inte skett eftersom det framstår som osannolikt av följande skäl:

- 1 Det finns ett stort antal bultar vilka säkerställer att kopparlocket förankras till kopparbehållaren. Den kraftiga anläggningen innebär att en mycket hög friktion säkerställs. Även om ingen beräkning av detta har utförts görs ändå bedömningen att det är osannolikt att lock och kapsel rör sig i förhållande till varandra till följd av skillnader i temperatur.
- 2 Vattenmättnadsprocessen för bentoniten har inte gått tillräckligt långt – i vart fall inte för de flesta kapslar – för att det skall kunna finnas något vatten som är tillgängligt för inträngning.
- 3 Effekten i fråga borde vara kraftigt olikformig mellan olika kapslar, vilket inte är fallet, se avsnitt 3.4. Även om bultar dras till samma moment i alla kapslar så förekommer ändå olikheter i anläggningen mellan ytorna som innebär att man knappast kan förvänta sig att förbanden ”släpper” vid samma temperaturfördelningar hos kapslarna.

4.3.2 Läckage genom kabelgenomföringen

Läckage genom kabelgenomföringen kan tänkas uppkomma till exempel om ytor är dåligt rengjorda före gjutningen eller om det är något allvarligt fel på material eller process.

Materialen epoxi och silikon är emellertid mycket väl beprövade och används rutinmässigt i ett stort antal applikationer för liknande syften.

Eftersom tekniken är så pass beprövad är ett läckage osannolikt. Att likartade läckor skulle uppstå samtidigt i flera kapslar så som observerats enligt avsnitt 3.4 är närmast uteslutet. Med detta uteslöt läckage genom kabelgenomföringen från fortsatta studier. Detta skedde tills vidare, se avsnitt 9.

4.3.3 Kvarvarande vatten i spalten mellan kapslarna

Intervjuer med personer som handhaft kapseldelarna före leverans till SKB har visat att hanteringen åtminstone delvis skett i lokaler som varit miljöskyddade (dvs skyddade mot regn) men att temperaturen kunnat variera och utbytet med uteluft kunnat vara relativt fritt. Det kan således inte uteslutas att kalla kapslar kunnat komma i kontakt med fuktig luft så att kondens uppkommit samtidigt som det alltid sker ett visst luftutbyte mellan kapselns inneryta och den omgivande luften till följd av atmosfärens tryckförändringar. Av ytspänningsskäl skulle sådan fukt kunna hamna i spalten mellan kapslarna.

Vidare har viss hantering skett utomhus och det kan heller inte uteslutas att en kapsel nåtts av regn under en kort tid.

Sådana effekter enligt ovan bedöms dock som mindre troliga. Kondens uppkommer främst på utsidor av föremål. Av allt att döma har all hantering skett omsorgsfullt varför även regnscenariot framstår som mindre sannolikt.

Eftersom de olika kapslarna hanterats vid olika tidpunkter förväntar man sig knappast någon samvariation mellan olika kapslar. Som framgår ovan har detta emellertid observerats, se avsnitt 3.4. Mot bakgrund av dels att effekten i sig är osannolik, dels att läckströmmarna inte uppträder på ett sätt som man i så fall förväntar sig framstår scenarier med kvarvarande vatten som osannolikt, i vart fall som enda orsak.

Scenariot med kvarvarande vatten uteslöts därför för fortsatta studier, i vart fall tills vidare. Dock kvarstår en rekommendation om ett tydligare säkerställande av att inget vatten kan finnas i någon av kapslarna vid förslutning.

4.3.4 Avgång av vatten m m från värmeelementen

Informationssökning i litteraturen

De olika värmarna består av en motståndstråd som är monterad i ett rör med magnesiumoxid mellan tråden och röret. Röret är den del man ser i form av till exempel grillelement i en vanlig hushållsugn.

Värmarna har väl beprövad utformning, och av samma typ som används inuti elektriska värmelement samt på altaner och balkonger som strålningsvärmare.

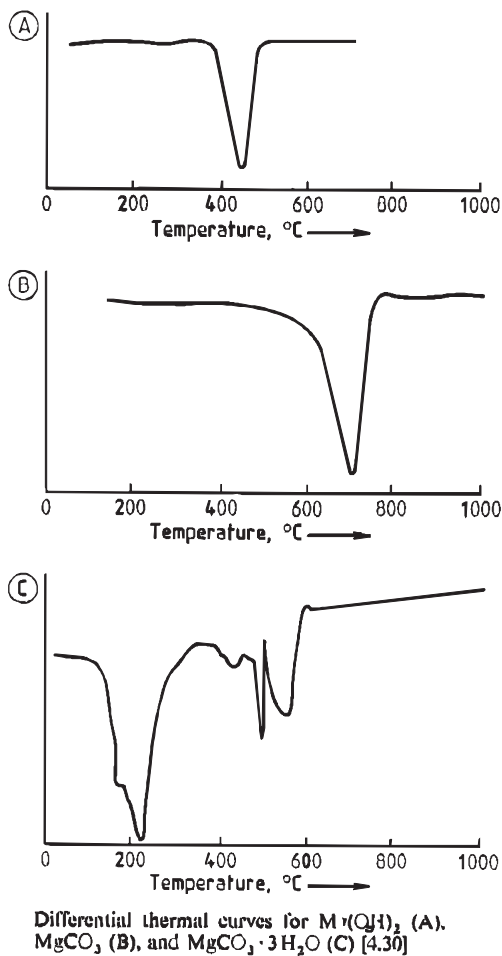
Det har vidare nämnts ovan att värmarna är av fabrikaten Watlow, IRCA och Backer, samt att SKB valt en särskilt temperaturtålig typ med silikongummi som tätningsmaterial i rörändarna. Detta trots att belastningen på värmarna ligger långt under den som de är dimensionerade för.

Informationssökningen inleddes med genomgång av standardverk, bland andra Pietch (1939), Kirk et al. (1967), Bloor och Cahn (1994), (Arpe 1990, 1993a), samt i Alper (1970). Bland annat följande har framkommit.

Magnesiumoxid har den högsta smältpunkten av alla måttligt prissatta oxider och ingår därför i stor utsträckning i högtemperaturmaterial av olika slag (Arpe 1990). Detta gäller såväl termiskt isolerande material i vilka porösa strukturer eftersträvas som elektriskt isolerande material i kombination med hög termisk ledningsförmåga för vilka tätsintrade material används. Det är således det tätsintrade materialet som används i värmarelement av den typ som SKB använder.

Tätsintrad magnesiumoxid (magnesia, mineralnamn periklas) är stabil upp till cirka 2 200 °C under oxiderande betingelser och till cirka 1 700 °C under reducerande betingelser (avgång av elementärt magnesium).

Analogt med kalcium reagerar magnesium med vatten varvid magnesiumhydroxid bildas. Reaktionen är dock mycket trögare, och hydroxidvattnet avgår också vid lägre temperatur jämfört med den kanske mera välkända kalciumhydroxiden. Resultat från differentialtermisk analys av bland annat magnesiumhydroxid visas i figur 4-3. Som framgår av figuren avgår vatten från magnesiumhydroxid vid temperaturer kring strax över 400 °C.



Figur 4-3. Differentialtermisk analys av $Mg(OH)_2$ (A), $MgCO_3$ (B) och $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ (C). Från Arpe (1990).

Det omnämns i Arpe (1990) att tätsintrad magnesiumoxid har en väsentligt lägre benägenhet att ta upp vatten och hydratiseras jämfört med mera poröst material. Polerade ytor av mineralet periklas uppges börja förlora sin lyster först efter flera veckor i luft, beroende på luftens temperatur och fukthalt. Upptag av koldioxid sker på motsvarande sätt också efter veckor till månader.

Genom att reaktionen mellan magnesiumoxid och vatten endast sker långsamt kan tillfört vatten finnas i två olika former, dels som hydrattvatten, det vill säga kemiskt bundet som $Mg(OH)_2$, dels som absorberat fritt vatten, det vill säga i form av H_2O (Pietch 1939). I praktiken kan absorberat vatten bestämmas genom torkning vid 105 °C och summan av absorberat och bundet vatten bestämmas efter kalcinering vid cirka 500 °C.

Det just anförda innebär att vatten kan absorberas primärt som fritt vatten för att senare bindas som hydroxid. Om en del av ingående magnesiumoxid i ett värmarelement har hydratiserats kan bildning av vattenånga ske när elementet i fråga matas med elektrisk ström.

Magnesiumoxid är elektriskt isolerande med en elektrisk konduktivitet som uppgår till $< 10^{-17} \text{ S cm}^{-1}$ vid rumstemperatur och till \approx eller $< 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ vid 1 200 °C (Bloor och Cahn 1994). Mekanismen är huvudsakligen jonledning. Enligt Arpe (1990) är den termiska ledningsförmågan hos rena kristaller av magnesiumoxid $22 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ vid 200 °C och $7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ vid 1 000 °C.

Information från tillverkare

Backer BHV AB i Sösdala

Med stöd av de uppgifter som redovisats i föregående avsnitt togs kontakt med Lars Gunnar Ström vid Backer BHV AB i Sösdala.

Han hade inga uppgifter på fukthalter i magnesiumoxiden men berättade att kvalitetskontrollen sker med elektriska mätningar vilka är mycket känsliga för de egenskaper som är av intresse. Ledningsförmågan hos magnesiumoxid ökar kraftigt med ökat upptag av vatten .

Lars Gunnar Ström berättade också att man märkt av fuktproblem i vissa värmare på uteplatser till fritidshus vilka inte använts på flera månader. När man efter en sådan bortaperiod kommer tillbaka och slår på elementen slår moderna jordfelsbrytare ofta från till följd av läckströmmar. Mekanismen är som följer. Även om magnesium reagerar trögt med vatten så är den ändå termodynamiskt sett starkt vattenupptagande. Till saken hör också att det är silikongummi som används som tätning i rörändarna för dessa högttemperaturlämplingar. Silikongummi är mycket tätt gentemot flytande vatten, men släpper igenom vattenånga. Detta innebär att fukt från den omgivande luften går in i magnesiumoxiden och ger upphov till ökad elektrisk ledningsförmåga vilket ger läckströmmar till rören.

Lars Gunnar Ström meddelade att de element som SKB upphandlat innehåller en motståndstråd i centrum som har ett cirkulärt tvärsnitt med en diameter som uppgår till 2,5 mm. Motståndstråden är placerat i ett rör som har en diameter som uppgår till 14 mm och har en godstjocklek på 0,75 mm. Pluggarna vid rörändarna består av silikongummi och tjockleken hos pluggen är cirka 3–4 mm. Effekttätheten räknat på rörets ytteryta är 0,1 Watt per kvadratcentimeter för de värmare som SKB inhandlat medan värmeelement i till exempel bostäder har en effekttäthet som uppgår till 5–7 Watt per kvadratcentimeter.

Lars Gunnar Ström uppgav vidare att silikongummit som används av Backer är av kvaliteten Silica Elastosil E10 som säljs av Wacker-Kemi AB.

Lars Gunnar Ström uppgav också att magnesiten de använder innehåller 94–96 % magnesiumoxid³. Kornstorleken ligger i intervallet 0,01–0,4 mm. Skrymdensiteten är 2,4 g/ml och densiteten hos det kompakta materialet 3 g/ml.

³ Denna uppgift måste avse förhållandena efter kalcinering. Mineralnamnet magnesit avser magnesiumkarbonat, som avger koldioxid vid upphettning så att magnesiumoxid bildas.

Under tillverkningsprocessen glödgas magnesiumoxidmaterialen vid cirka 1 000 °C, vilket innebär att allt bundet vatten och all bunden koldioxid drivs av. Senare under processen kan emellertid återabsorption ske, dock drivs fritt vatten av genom att uppvärmning till över 100 °C sker senare i processen.

Wacker-Kemi AB

Peter Gustavsson vid Wacker-Kemi AB samt Lars Gunnar Ström vid Backer BHV har bland annat meddelat följande.

Silica elastosil E10 är en enkomponentsprodukt som härdar genom upptag av vatten från omgivningen under bildande av ättiksyra. Silica elastosil E10 tillverkas av Wacker-Chemie GmbH vilka representeras i Sverige av Wacker-Kemi AB. Enligt deras datablad för Elastosil R 10 avgår ättiksyra motsvarande 3 % av polymerens totalvikt. Vulkaniseringshastigheten uppges uppgå till 1 mm på 12–24 timmar vid 23 °C och 50 % relativ fuktighet. En del av den ättiksyra som bildas kan emellertid förväntas diffundera in i magnesiumoxiden inuti röret och bilda magnesiumacetat.

Enligt uppgift från Peter Gustavsson släpper ett 2 mm tjockt membran med en yta på 1 kvadratmeter igenom 20 gram vatten per dag om skillnaden i partialtryck för vatten är 1 bar.

Analys

Vatten tillsammans med små mängder ättiksyra kan tänkas förångas från värmarna och kondensera på kallställe i en kapsel, det vill säga vid gismapluggarna, under förutsättning av att mängden vatten är tillräckligt stor för att kondensation skall kunna ske.

Observerade variationsmönster hos läckströmmarna stämmer med ett sådant scenario. Det kan alltså inte uteslutas från fortsatta studier med mindre än att någon diskriminerande omständighet kan identifieras, till exempel att mängderna vatten kan visas vara alltför små. Sådana överslagskalkyler görs i avsnitt 4.5.

4.3.5 Avgång av nedbrytningsprodukter från kablagen

Som framgår av figurerna 3-4 och 3-5 finns det en hel del kablage inuti kapslarna. Isoleringen består till stor del av silikongummi som har en mycket god temperaturbeständighet men är känsligt för hydrolys vid förhöjd temperatur. För hydrolys åtgår vatten som alltså måste komma till genom någon alternativ mekanism, till exempel avgång av vatten från värmelementen.

Mot denna bakgrund har inte någon ytterligare analys utförts inom ramen för förstudien. Däremot noteras att frågan om hydrolysisprodukter från isolermaterial är av stort intresse för det fortsatta arbetet, återigen under förutsättning att vatten kan tänkas genereras enligt någon annan mekanism. (Som det senare kommer att visa sig återbildas vatten som åtgått vid hydrolys vid bildning av ringformade föreningar, se avsnitt 7).

Mera uppgifter om kablagen ges i avsnitt 3.3.2.

4.3.6 Spridning över ytorna

Genomgången har visat att en noggrann hygien har upprätthållits i hela tillverkningsprocessen för kapslarna. Försiktighet har iakttagits i samband med introduktion av olika ingående material. De material som ingår i diverse tillverkningsprocesser är i de flesta fall inte elektriskt ledande. Undantag utgörs av vatten samt vissa fetter som innehåller grafit. Det har emellertid inte varit möjligt att identifiera något scenario enligt vilket sådana material kan tänkas ha kommit i kontakt med elektriska ledare och i synnerhet inte de skyddade kontakterna i gismapluggarna. Det gick ju läckströmmar även från kontakter i dessa vilka inte var förbundna med något element. Om det trots detta ändå skulle äga rum en sådan kontamination av ytor så skulle man förvänta sig att effekten skulle bli mycket olika mellan olika kapslar. Detta gäller emellertid inte för de effekter som observerats. se avsnitt 3.4.

Mot denna bakgrund bedöms scenariot med spridning över ytorna av något ingående elektriskt ledande material som osannolikt, och studeras därför inte vidare.

4.4 Avgång av vatten m m från värmeelementen, analys

4.4.1 Överslagskalkyl

I avsnitt 4.3 görs en genomgång av olika tänkbara orsaker till de läckströmmar som observerats. Slutsatsen är att samtliga scenarier kan uteslutas som primär eller enda orsak utom avgång av vatten med mera från värmeelementen⁴. Detta scenarium analyseras därför i det följande i form av ett räkneexempel.

Ungefärlig volym för luften i en kapsel: 12 kanaler med dimensionerna cirka 0,15×0,15×4 meter = **1,08 kubikmeter**.

Ungefärlig volym magnesiumoxid: 36 element med innerdiameter 12,5 mm och en längd som uppgår till 3,65 meter => $(1,25/2)^2 \times 3,14 \times 36 \times 365 = 16\ 000\ \text{ml} = 16\ \text{liter}$. Skrymdensitet 2,4 g/ml => **ungefär 38 kg magnesiumoxid i varje kapsel. Ett hypotetiskt vatteninnehåll på 0,1 % skulle innebära totalt 38 gram vatten.**

Sambandet mellan vattenhalt i atmosfären och kondensationspunkten för vatten visas i tabell 4-1. Ur tabellen kan exempelvis utläsas att vid 30 °C krävs att en kapsel behöver innehålla cirka 36 gram vatten i luften innan kondensation av vatten kommer till stånd. Vid 10 °C och 100 % relativ fuktighet fås i stället 12 millibar, vilket svarar mot cirka 10 gram.

Total volym polymer i pluggarna till värmarna = $2 \times 36 \times 0,5\ \text{ml} = 36\ \text{ml}$, det vill säga cirka 36 gram. Eftersom **genereringen av ättiksyra** svarar mot cirka 3 % av polymerens vikt (se avsnitt 4.3.4) innebär detta **maximalt $36 \times 0,03 =$ ungefär 1 gram**.

Kokpunkten för ättiksyra är 118,5 °C, det vill säga den ligger nära den för vatten som är 100 °C. Ångtrycken för de rena ämnena redovisas i tabell 4-1. Vätskorna samverkar positivt och är obegränsat blandbara. Koncentrationen vatten i förhållande till koncentrationen ättiksyra blir högre i gasfas jämfört med vätskefas. En närmare genomgång av tabell 4-1 visar att halterna i själva verket bör bli ganska lika dem i gasfasen.

Tabell 4-1. Partialtryck* för ättiksyra (HAc) och vatten vid mättnad vid olika temperaturer. Antal gram per kapselvolym vid mättnad visas också i tabellen. Data från Lide (2003).

Temperatur °C	Partialtryck HAc vid mättnad, millibar	Partialtryck vatten vid mättnad, millibar	Antal gram vatten per 1,08 m ³ gas vid mättnad
0	4	6	5
10	8	12	10
20	15	23	20
30	27	42	36
40	46	74	64
50	76	123	107
60	121	199	173
70	188	311	270
80	284	473	410
90	420	701	608
100	608	1 013	879
110	863	1 432	1 243
120	1 204	1 989	1 726
130	1 653	2 700	2 343
140	2 234	3 612	3 135
150	2 976	4 758	4 129

* Endast data för de rena substanserna har påträffats. De verkliga partialtrycken för blandningar av vatten och ättiksyra blir lägre än vad som svarar mot viktade medelvärden.

⁴ Gasanalyserna skulle senare visa att koldioxid bildats genom oxidation av pyrolysisprodukter. Dessa reaktioner innebär sannolikt att även vatten bildas samtidigt.

Hastigheten med vilken vatten diffunderar genom ändpluggarna kan uppskattas för rumstemperatur från data från leverantörer i avsnitt 4.3.4 för ett vattenångstryck som uppgår till 1 bar. Uppgifterna svarar mot en permeabilitet på 0,04 dagar \times meter. Den totala tvärsnittsarean av 2×36 ändpluggar är $2 \times 36 \times 1,2 = 86$ kvadratcentimeter (och tjockleken är 0,4 cm). Detta ger $0,04 \times 0,0086 \times 365 / 0,004 =$ **31 gram under ett år vid rumstemperatur**. Överföringshastigheten ökar kraftigt med ökande temperatur.

Antag vidare att magnesiumoxiden i värmarna innehåller fritt eller bundet vatten. I normala fall innebär detta inga problem eftersom sådant vatten diffunderar ut ur värmarna med tiden. Detta gäller även ättiksyran.

I det aktuella fallet migrerar vattenånga och ättiksyra emellertid till atmosfären inne i kapseln. Det är mycket svårt att uppskatta vattenångstrycket inne i värmarelementen. Det är tänkbart att detta tryck är självreglerande på så sätt att om frigörelsen från magnesiumoxiden är snabb så blir utdiffusionen genom silikonpluggen det också.

Det bör noteras att det vatten som frigörs från värmarna utgör ett tillskott till det vatten som redan finns i atmosfären i kapseln från början. (Om förslutningen skedde en varm (30 °C) och regnig dag så kan partialtrycket för vatten initialt uppgå till 40 millibar, vilket motsvarar 24 gram, se tabell 4-1.)

Till detta kommer eventuellt vatten som kan finnas i spalten mellan järn- och kopparbehållaren, se avsnitt 4.3.3.

Om vatten kondenserar i kapseln så sker detta i någon kallpunkt. När värmarna är påslagna kan kallpunkten tänkas ligga utanför järnbehållaren och vid en punkt med god extern kylning samt där strömning av gas sker långsamt. En position som väl uppfyller dessa kriterier är området kring gismapluggarna.

När värmarna slagits av kan andra punkter/områden bli mera gynnade. Exempelvis kan den effektiva bortledningen av värme genom botten på kapseln – som ju ligger nära det termiskt högkonduktiva berget – bli en dominerande faktor så att kondensationen av vatten sker preferentiellt i detta område.

Kan ovanstående falsifieras? Följande frågor kan ställas:

- Räcker mängden fukt? Vid en kondensationstemperatur på till exempel 50 °C, krävs ungefär 107 gram vatten. Detta svarar mot en total halt tillgängligt vatten i magnesiumoxiden i värmarna på mindre än 0,3 %, detta utan att något övrigt vatten behöver räknas med. Huruvida detta är rimligt kan relativt enkelt testas experimentellt, se avsnitt 4.4.2. Innan det fanns tillgång till experimentella data gjordes bedömningen att en sådan fukthalt inte är orimlig.
- Är transporten genom pluggarna tillräckligt snabb? Om man antar att pluggarna befinner sig i rumstemperatur kommer utläckaget att ta cirka två år. Vid högre temperatur sker transporten snabbare. Mycket approximativt kan man räkna med en fördubbling av utläckaget för varje ökning av temperaturen med 20–30 °C. Rimligen bör effekterna av ett utläckage visa sig inom några månader.
- Hur kan fukt kondensera på elektroderna i gismapluggen? Beskrivningen ovan av kondensationsprocessen i kombination med observationer från förtester, se figur 4-4, visar att sådan kondensation sker. Om osäkerhet kvarstår kan detta testas såväl experimentellt som teoretiskt.
- Hur kan läckströmmar uppkomma när destillerat vatten har en låg elektrisk konduktivitet? Eftersom vatten kondenserar tillsammans med ättiksyra kommer det att innehålla joner och därför leda elektrisk ström. Detta förväntas inträffa även för den händelse att ättiksyra reagerar med metall och bildar salter eftersom alla acetater är lösliga och därmed ger upphov till en hög elektrisk ledningsförmåga.

Som framgår av ovanstående är en nyckelfråga för trovärdigheten av scenariot med avgång av vatten från värmeelementen om magnesiumoxiden innehåller vatten. Detta redovisas i avsnitt 4.4.2.



Figur 4-4. Resultat av förtester. Bilden visar förhållandena efter försöksdrift i laboratorium.

4.4.2 Jämförelse med experiment

Studsvik Nuclear AB har mätt total vattenhalt i magnesiumoxid från värmare vilka levererats av Watlow och resultatet är att vattenhalten varierar mellan 0,09 och 0,57 viktsprocent, det vill säga de ligger precis på sådan nivå att kondensation kan tänkas förekomma i kapseln. Värdena motsvarar 34–217 gram vatten per kapsel.

Studsvik Nuclear AB har också utfört impedansspektroskopiska mätningar på värmarelement. Dessa har visat att resistens och kapacitans varierar starkt med temperatur och tid. Studsvik tolkade dessa förändringar som förflyttning av vatten genom förångning och kondensation.

Studsvik har vidare utfört karakterisering av ytor av ett kopparlock som vid försök hos Kockums utsatts för betingelser lika som dem i en prototypkapsel i Äspölaboratoriet. De drar slutsatsen att det antagligen förekommit en vätskefilm på ytorna i gismapluggen.

Ytterligare resultat från Studsvik avser avgång av ättiksyra från kablage. Avgången var obetydlig i torrt tillstånd men signifikant i närvaro av fukt.

Huvudscenariot med avgång av vatten med mera från värmeelementen stöds således på samtliga punkter av de resultat som erhållits av Studsvik Nuclear AB.

4.5 Sammanfattning av slutsatser från förstudien

Undersökningarna före kapselöppning visade bl a följande:

- Atmosfären i kapseln vid förslutningen var luft med dess naturliga innehåll av vatten.
- Vatten kan eventuellt ha förekommit i spalten mellan järn- och kopparbehållaren.
- Värmeelementen innehåller magnesiumoxid som kan ta upp vatten såväl i fri som bunden form, och således kan ha innehållit sådant vatten. Bundet vatten omvandlas till fritt när värmarna slås på. För åtminstone vissa av värmarna kan ändpluggarna släppa igenom vatten i gasfas.
- Det polymera materialet i ändpluggarna härdar långsamt under upptagning av vatten, och avger då ättiksyra.
- Det avgivna vattnet kan bidra till nedbrytning av kablaget (se vidare nedan).
- Det avgivna vattnet kan tillsammans med ättiksyran och kvarvarande syre ge upphov till korrosion av såväl järn som koppar.
- Isoleringen består till stor del av silikongummi, som enligt litteraturen visserligen har en mycket god temperaturbeständighet vid hög temperatur under torra förhållanden, men som hydrolyseras vid hög temperatur under fuktiga förhållanden, varvid bl a lågmolekylära hydrolysisprodukter bildas. (Se avsnitt 7).
- De primärt bildade hydrolysisprodukterna kondenserar enligt litteraturen snabbt till främst lågmolekylära cykliska föreningar, varvid hydrolysvattnet återbildas. Vatten kan således i stor utsträckning fungera som katalysator för bildning av lågmolekylära och flyktiga föreningar. (Se avsnitt 7).
- Den höga temperaturen på värmerytorna kan innebära nedbrytning av gasformiga föreningar.
- Vissa av nedbrytningsprodukterna kan ha korrosiva egenskaper.
- Gismapluggarna befinner sig vid en kallpunkt vid vilken såväl vatten som lågmolekylära nedbrytningsprodukter företrädesvis kan kondensera.

En omständighet som skulle visa sig vara av stor betydelse för fokuseringen på icke orealistiska scenarier var att avvikelserna uppträdde systematiskt för flertalet av stiftet och för flera kapslar, se avsnitt 3.4.

Följande scenarier identifierades och undersöktes:

- A Inläckage genom de stora o-ringarna som löper runt kopparlocket.
- B Inläckage i genomföringen för elkabel.
- C Kvarvarande vatten i spalten mellan järnbehållare och kopparbehållare.
- D Avgång av vatten m m från värmeelementen.
- E Avgång av nedbrytningsprodukter från kablaget.
- F Spridning över ytorna av ämnen som kan tänkas bildas enligt någon av mekanismerna A–E.

Undersökningarna visade att scenarierna A, B, C och F bör ge upphov till betydligt mindre systematiska effekter än de som observerats. Slutsatsen är därför att ingen av dem bör kunna utgöra den huvudsakliga förklaringen till det som inträffat. Scenarium E kan vara beroende av att vatten för hydrolysis finns tillgängligt enligt något annat scenarium.

Slutsatsen är därför att scenarierna A, B, C och F tills vidare bör ges en lägre prioritet inför det fortsatta arbetet.

Slutsatserna för det fortsatta arbetet⁵ är som följer:

- 1 Det fortsatta utredningsarbetet bör fokusera mot scenarierna D och E, samtidigt som övriga scenarier inte bör avfärdas helt.
- 2 Utredning av scenarierna D och E kan förväntas ge viktig information inför deponering av nya försökskapslar. Förhoppningsvis kan denna information också vara tillräcklig för framgångsrik drift av sådana kapslar.
- 3 Utredning av scenarierna D och E kan tänkas ge viktig information även inför den fortsatta driften av befintliga kapslar. Prognosen för framtida drift är inte lika god som för nya kapslar, men bedömningar av eventuellt förtida avbrytande bör anstå tills det finns mera resultat.

Med stöd av ovanstående upprättades detaljerade planer, dels för kapselöppningen som helhet, dels för provtagning och mätningar. Dessa avsåg bl a följande.

Mätningar före öppningen av kockumskapseln:

- Mätningar av resistens mellan kontakter.
- Impedansspektroskopi.
- Analys av permanenta gaser baserad på prov från borrarat hål (gaskromatografi).

Provtagningar och mätningar i samband med och efter öppning av kockumskapseln:

- Fukthalt.
- Kondenserbara gaser från gasprov på kolfilter (gaskromatografi i kombination med masspektrometri).
- Kondenserbara gaser från strykprov (gaskromatografi i kombination med masspektrometri).
- Karakterisering av kabelisolering med termovåg och differentialtermisk analys.
- Karakterisering av strykprov och skrapprov med ramanspektroskopi och elementaranalys med svepelektronmikroskop med energidispersiv elektronpektroskopi.

Dessutom identifierades behovet av att göra en informationssökning kring nedbrytning av silikon-gummi vid förhöjd temperatur samt en kompletterande inventering av ingående isolermaterial.

Vidare konstaterades att kapseln möjligen kunde innehålla brännbara gaser tillsammans med kvarvarande luftsyre, varför risken för deflagration inte kunde uteslutas.

Planeringen av arbetena var särskilt viktig mot bakgrund av att provtagningen avsåg ett långtids-försök, och att en andra chans knappast skulle kunna finnas om det första försöket inte lyckades.

⁵ Dvs det arbete som redovisas i det följande i denna rapport.

5 Kockumskapseln – drift, mätning och provtagning

5.1 Om driften av kockumskapseln

Kockumskapseln var utformad på samma sätt som de kapslar som vid samma tid fanns i Äspölaboratoriet (Prototypförvaret och kapseln för återtagsförsöket), se avsnitt 3.

Kapseln var i drift från den 16 april år 2002, då värmarna spänningssattes, till den 16 januari 2003, då locket lyftes av. Värmarna hade dock slagits av några dagar före locklyftet.

Kapseln stod uppställd vid K I Maskinverkstad AB i Malmö, som hade utrustning och expertis för hantering av kapslar.

Kapseln var försedd med isolering. Temperaturen hölls konstant vid 80 °C, vilket registrerades med hjälp av en givare på utsidan av kopparmanteln, men innanför isoleringen. Effekten till värmarna styrdes utgående från denna temperatur med hjälp av ett fasvinkelstyrt tyristordon. Total installerad effekt för kapseln var 10,8 kW och nyttjad effekt vid start var 1,8 kW.

Den högsta temperaturen i kapseln fanns på ytorna av värmarna, vilket vid full effekt enligt uppgift från en av tillverkarna innebär cirka 300 °C. Värmarna har dock inte drivits med full effekt varför denna temperatur har varit lägre.

Temperaturskillnaden mellan kopparbehållare och järnbehållare avhandlas i avsnitt 3.5.

Inför kapselöppningen hade en ställning byggts runt kapseln för åtkomlighet. Denna ställning hade byggts in och försetts med utrustning för klimatkontroll. Dessa arbeten utfördes av KI Maskinverkstad som också svarade för lyftjänster och elektriska tjänster, m m. En del av uppställningen visas i figur 5-1.

5.2 Resistensmätningar

Tidiga mätningar avseende återtagskapseln finns redovisade i avsnitt 3.4.

Liknande mätningar utfördes på kockumskapseln sex dagar före den öppnades, och medan värmarna fortfarande var påslagna. Resultatet av mätningarna redovisas i tabell 5-1.



Figur 5-1. Övre delen av kockumskapseln samt omgivande väderskydd. Bilden är tagen i samband med att kopparlocket avlägsnas, och visar hur en del av gasprovtagningsutrustningen demonteras. Baktill i bilden från höger: Gunnar Ramqvist och Hans-Peter Hermansson. Isoleringen runt kapseln hade avlägsnats i detta skede.

Tabell 5-1. Resultat av resistensmätningar på kockumskapseln 2003-01-10, dvs en kort tid före det att försöket avbröts. Mätningen gjordes under några sekunder vid spänningen 1 000 volt. "Plugg med kabel" avser mätning mellan jord och ledare i kabel förbunden med motståndstråd i värmare via stift i en gismaplugg. "Kabel" avser mätning mellan jord och ledare i kabel ansluten endast till ena delen av en gismaplugg.

Värmare nr/ Mohm	Plugg 1 med kabel	Plugg 2 med kabel	Plugg 3 med kabel	Kabel 1	Kabel 2	Kabel 3
1	12	10	15	200	200	200
2	6	8,0	7,0	200	200	200
3	5	1,0	0,6	200	200	200
4	12	0,5	0,9	200	200	200
5	2,5	0,8	1,1	200	200	200
6	3,5			200		
7	5	5	5	200	200	200
8	15	15	14	200	200	200
9	40	0,7	0,8	200	200	200
10	15	0,5	0,7	200	200	200
11	11	0,8	0,9	200	200	200
12		0,6			200	

5.3 Impedansspektroskopiska mätningar (EIS)

Tidigt i arbetet insågs att impedansspektroskopi (EIS) är den enda metodik (vid sidan av enkla mätningar med universalinstrument) som är tillgänglig för uppföljning av utvecklingen i en kapsel. Därför startades EIS-mätningar på samtliga kapslar i ett tidigt skede. Dock dröjde det innan vi kunde tolka de data som upptogs. Ett avgörande hinder för detta var att vi inte hade tillgång till en gismaplugg med kondens separat. Tolkningar kunde dock göras i ett senare skede.

Vidare har impedansmätningar även använts för uppföljningsändamål.

Mot denna bakgrund redovisas metodiken för EIS i bilaga B, samt mätningar och tolkningar i avsnitt 9.3.

5.4 Gasmätningar utförda av OKG:s laboratorium

OKG förfogar över utrustning och metodik för att mäta bl a syre och väte i gaser, och SKB hade gett kemisterna Lars Ljungquist och Bo Arnborg i uppdrag att mäta dessa gaser på plats.

För detta ändamål hade en särskild genomföring inrättats på överdelen av kockumskapseln, se Figur 5-2. Ett hål hade borrats genom kopparbehållaren med hjälp av en anordning som separerade kapselns atmosfär från omgivningens. Samma anordning kunde därefter användas för provtagning av gaser.

Mätningarna av syre och väte utfördes vid två tillfällen, och resultaten redovisas i tabell 5-2.

I anslutning till dessa gasmätningar gjordes även försök i vilka gas fick bubbla genom avjonat vatten som därefter analyserades kvalitativt i en jonkromatograf. Klorid, acetat och formiat kunde identifieras. (Acetat och formiat är de anjoner som bildas vid dissociation av ättiksyra respektive myrsyra).

Tabell 5-2. Resultat från gasprovtagning och gasmätning före öppnandet av kockumskapseln.

Datum	Syrgaskoncentration %	Vätgaskoncentration %
2002-11-19	9,2	6,4
2003-01-09	7,6	6,6

I ett e-postmeddelande daterat 2003-03-17 meddelas emellertid att 10 stycken strykprov tagna i samband med kapselöppningen visat att tillgänglig klorid på ytan bara uppgick till obetydliga < 0,1 gram per kvadratmeter räknad som Cl. Vidare visade omgjorda analyser av proverna med avjonat vatten genom vilket gas fått bubbla ingen förekomst av acetat.

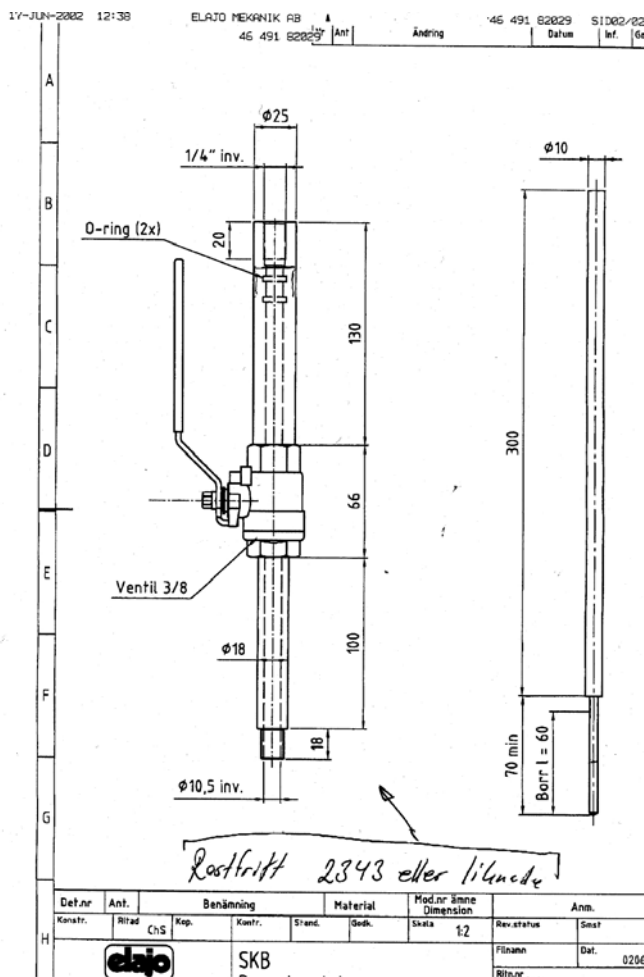
Vätgaskoncentrationerna ovan faller inom gränserna för blandningar med luft som kan ge upphov till deflagrationer, i dagligt tal ofta benämnda explosioner. Formellt sett är emellertid ordet explosion förbehållet sådana förlopp som utbreder sig med en hastighet som är högre än ljudhastigheten i luft. Sådana hastigheter kommer gasblandningar sällan upp i, och då är den korrekta benämningen i stället deflagration.

Blandningar med vätgas i luft anses dock explosiva om antändningsenergin ligger under 10 kJ, och det gör den i intervallet 4,0–76 % (Lamnevik 1999). För stökiometrisk koncentration av vätgas i luft ligger antändningsenergin på 1 mJ. En uppfattning om hur lite som krävs kan man få genom att beakta att 1 mJ = 1 mWs = en tusendels watt under en sekund (t ex en milliampere och en volt under en sekund), något som man lätt kan komma upp i när spänningsskillnaderna allmänt ligger på storleksordningen hundratals volt.

Med stöd av dessa data tog SKB därför beslutet att inte utföra några ytterligare resistensmätningar, jfr avsnitt 4.1 ovan, samt att atmosfären i kapseln skulle bytas till kvävgas innan locköppningen. Impedansmätningar med en högsta spänning på 0,1 V bedömdes däremot vara acceptabla.

Kapseln spolades därför med kvävgas några gånger före öppning av locket till kapseln, men efter det att all gasprovtagning var slutförd.

Frågor kring deflagration avhandlas i avsnitt 9.4 och i bilaga C.



Figur 5-2. Gasprovtagningsanordningen på kockumskapseln.

5.5 Fukthaltsmätningar

OKG utförde försök med att bestämma fukthalten i gasen genom absorption på kiselgel. Detta lyckades emellertid inte eftersom det ”*hela tiden kom vattendroppar i provtagningen*”. Det bildades således kondens trots att gasen togs ut ur en uppvärmd kapsel.

Mot denna bakgrund utfördes ny analys med en annan metod, nämligen med hjälp av en Rotronic A2 hygrometer. Den utfördes 2003-01-08. Fukthaltsmätningen utfördes efter det att prov tagits för analys av permanenta och kondenserbara gaser, se nedan.

Den mätsond som använts är enligt leverantören känslig för närvaro av diverse organiska ämnen. Vidare har leverantören inte velat lämna ut uppgifter om ens huvudsaklig kemisk sammansättning hos mätsonden, annat än att den består av en organisk polymer. En sådan kan antas ha väl så stor affinitet till nedbrytningsprodukter av polysiloxaner som till vatten, varför något särskilt värde inte kan tillmätas dessa fukthaltsmätningar. Som närmare redovisas i avsnitt 6.3 så har en betydande nedbrytning skett av de mer än 0,7 kg polydimetylsiloxan som ursprungligen fanns i isoleringen till kablarna i kapseln.

Det konstaterades emellertid i samband med uttaget av gas att det uppstod kondens i gasledningen. Vi hade inte tillgång till någon kontaktermometrar, varför det inte gick att fastställa något mera precist värde på temperaturen. I stället kände tre personer på uttagsröret och bedömde den ungefärliga temperaturen, och resultatet blev 50 °C. Denna temperatur svarar mot ett mättnadstryck för vatten på 123 millibar. Eftersom kapselvolymen är 1,08 kubikmeter så svarar detta mot ungefär 107 gram.

Försöken med fukthaltsmätningar gjordes innan omfattningen av nedbrytningen av silikongummi-isoleringen blivit känd.

Vid den tidpunkten konstaterades emellertid att mätdata stämde med de observationer som kemisterna från OKG gjort, men inte med observationen om att kondens bildades vid så hög temperatur som cirka 50 °C.

Det konstaterades därför att det fanns anledning att misstänka att kondensatet inte bestod av rent vatten. Prov på detta togs därför ut för senare analys. En sådan utfördes en vecka senare och den indikerade att kondensatet huvudsakligen bestod av vatten.

Senare försök som utförts av kemisterna på OKG indikerade också att huvuddelen av vätskan sannolikt bestod av vatten och de bestämde vattnets pH-värde till 7,5. OKG:s kemister påpekar att detta värde inte ska uppfattas exakt eftersom buffertkapaciteten kan vara låg och eftersom sedvanliga renlighetsåtgärder inte kunnat tillämpas.

Om syra bildats, t ex genom nedbrytning av någon polymer som innehåller klor eller genom oxidation av organisk nedbrytningsprodukt, så måste den i så fall ha reagerat med järn eller koppar och neutraliserats.

Slutsatserna från fukthaltsmätningarna är att atmosfären i kapseln innehöll minst några tiotals gram vatten.

Denna slutsats stämmer väl med den som drogs beträffande innehållet av vatten initialt, se avsnitt 4.4.

5.6 Provtagning för analys av gaser

5.6.1 Förberedelser

Efter den i avsnitt 5.4 redovisade initiala gasmätningen konstaterades med hjälp av såpvatten att kulventilen för gasprovtagning inte låg i helt stängt läge p g a mekaniska hinder i locket. Vidare var inte gängan närmast kapseln helt åtdragen.

Efter det att utrustning för enkelt uttag skruvats på behövdes inte kulventilen, och det blev möjligt att dra åt gängan närmast kapseln. Med hjälp av såpvatten kunde nu verifieras att anslutningarna var gastäta.

Därefter monterades en manometer till systemet och trycket avlästes till 0,28 bar (avläst som övertryck), vilket kan jämföras med det tidigare uppmätta övertrycket vilket uppgick till 1,1 bar.

Det konstaterades att även om huvuddelen det tidigare övertrycket försvunnit så var kvarvarande övertryck betryggande med hänsyn till behovet av gas för de olika analyser som skulle utföras. Någon tillförsel av gas behövdes således inte i detta skede.

5.6.2 Provtagning för analys av permanenta gaser

Uttrycket permanenta gaser ska tolkas pragmatiskt i denna rapport. Uttrycket avser gaser som vid 1 atmosfärs partialtryck inte kondenserar vid temperaturen hos kolsyreis (dvs $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Provtagningen för analys av permanenta gaser utfördes 2003-01-08.

I samband med provtagningen av gas försökte vi (författarna) att bedöma vad lukten liknade. Huvudkomponenten luktade som vattenspädbar målarfärg. Dessutom fanns en lukt som liknade den hos trä som eldas med dålig förbränning.

Provtagningen för analys av permanenta gaser skedde i särskilda diffusionstäta plastpåsar med påfyllningsslang och ventil. Före fyllningen sköljdes systemet med cirka 200 ml gas som inte användes. Varje påse hade en volym av cirka en liter och vi fyllde cirka 10 påsar. Dessutom överlämnades kanske lika mycket gas i en sopsäck. Denna hade blivit över i samband med provtagningen för kondenserbara gaser, se vidare nedan.

Gaspåsar lades i en låda vilken överlämnades till TPS (TPS Termiska Processer AB, då verksamt på studsviksområdet, numera nedlagt) 2003-01-10. Analysen av proverna redovisas i avsnitt 6.1.

5.6.3 Provtagning för analys av kondenserbara gaser

Uttrycket kondenserbara gaser ska tolkas pragmatiskt i denna rapport. Uttrycket avser gaser som vid 1 atmosfärs partialtryck kondenserar vid temperaturen hos kolsyreis (dvs $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Kondenserbara gaser kondenserades på kolpulver. Detta finns i färdiga glasampuller som innehåller två ”proppar” med kolpulver åtskilda med ett glasfiberliknande material. Den större proppen används för absorption av provet. Den mindre proppen ligger efter den större i flödet och används för kontroll av om filtret blir övermättat.

Gasflödet genom filtret styrdes med hjälp av en liten kolvpump.

För kalibreringen användes en byrett med en liten gummibehållare med såpvatten. Arrangemanget var så utformat att när gas strömmade genom byretten kunde flödet följas med hjälp av en såpbubblehinna. Med hjälp av avläsning mot skalan samt tidtagning med tidur kunde gasflödets hastighet bestämmas. Genom samtidig avläsning av räknaren av kolvslagen, som sitter på pumpen, kunde volymen per slag bestämmas. Det är denna senare kvantitet som har stabilast värden och som används för bestämning av provtagens volym.

Kalibrering utfördes enligt följande. Vid kalibreringen ingick ett kolpulverfilter i flödet så att pumparbetet blev nära detsamma vid kalibrering som vid provtagning.

Uppmätta storheter				Härledd storhet
Kolvslag, antal		Tid, sekunder	Volym, ml	Milliliter/slag
Början	Slutet			
2 021	2 077	16,69	20	0,357
2 158	2 213	16,59	20	0,364
2 249	2 304	16,59	20	0,364
2 337	2 392	16,53	20	0,364

Medelvärde för kalibreringen är 0,362 milliliter per pumpslag.

Två upptagningar av gas utfördes enligt följande:

Pumpavläsning början, antal slag	Pumpavläsning slut, antal slag	Volym gas som gått genom filtret, milliliter
703 083	721 311	6 599
721 311	793 192	26 021

Det första provet togs upp mellan 9,45 och 23,45 2003-01-08. ”Buffring” mellan uttag från kapseln och pumpen utfördes med hjälp av en plastpåse. Under provtagningen stannade pumpen vid tre tillfällen. Vid varje driftstopp gick det dock att återstarta pumpen.

Maximal provvolym för upptagning av prov hade av Alcontrol uppgivits vara 50 liter. Planeringen av upptagningarna var sådan att ett prov med uppemot denna volym skulle erhållas och ett prov med väsentligt mindre volym. Genom att använda dessa två prover skulle man förhoppningsvis kunna säkerställa dels att inte mätning behövde ske på substans som övermättats i kolfiltret, dels att känsligheten skulle bli hög.

För det större provet uttogs därför cirka 60 liter prov i en sopsäck och pumpen sates på för att gå över natten. Den stannade dock och fick lov att köras fortsättningsvis nästa dag. Efter ytterligare några stopp hade en tillräckligt stor volym gas gått igenom filtret och upptagningen av provet avbröts. Upptagningarna skedde under tiden 00.05–11.30, 2003-01-09.

De två proverna lämnades till Alcontrol i Nyköping för analys 2003-01-10. Alcontrols laboratorium i Nyköping är numera flyttat till Linköping. Analysen av proverna redovisas i avsnitt 6.2.

5.7 Provtagning efter kapselöppning

5.7.1 Kapselöppning

Kapselöppningen utfördes efter det att mätningar på kockumskapseln samt gasmätning och gasprovtagning slutförts, se ovan.

Kapsellocket lyftes 2003-01-16 klockan 9.40. Överdelen av kapseln strax före det att locket lyftes visas i figur 5-1. Lukten som observerades i samband med lyftet var densamma som tidigare noterats i samband med gasprovtagningen, nämligen lukt av vattenspädbar målarfärg något blandad med den av bränt trä.

Omedelbart efter locklyftet noterades en mycket tydlig fuktig (vätskeformig) beläggning på samtliga innerytor. Detta gäller såväl kablage som metalltytor. Den effektbelastade pluggen hade tydliga beläggningar.

Cirka 35 minuter efter locklyftet konstaterades att ”fukten” torkade på elkablarna inne i kapseln, men att det också blev kvar en återstod med en klibbig eller ”kådig” konsistens.

Gismapluggarna skruvades isär så att locket blev därmed separerat från kapseln, se figurerna 3-8a och 3-9 samt figurerna 4-4 och 5-1. Därefter lyftes kopparlocket undan med travers och placerades med kvarsittande mellandelar av sina gismapluggar upp och ned på en lastpall

Därefter lyftes stållocket av. Kontakterna till gismapluggarna och anslutande kablage monterades bort och lades i förslutna plastpåsar.

De båda locken kringbyggdes med ett mindre tält av kraftig plastfolie och transporterades tillsammans de nyss nämnda plastpåsarerna omgående till Studsvik för provtagning och efteranalys.

Kanalerna för bränsleelementen inspekterades och fotograferades/filmades. Skrapprov togs från ytor i kanalerna.

Slutligen lyftes järnbehållaren ut ur kopparbehållaren, varefter ytterytan av järnbehållaren och insidan av kopparbehållaren fotograferades. Från dessa ytor togs även ett antal skrapprover.

5.7.2 Strykprovtagning för analys av flyktiga ämnen

Strykprovtagningen föregicks av kapselöppning samt efterföljande transport till Studsvik, vilken skedde samma dag, 2003-01-16. Locken hade transporterats med ovansidan ner samt med överbyggnad av plastfolie så att kondens och beläggningar på ytorna inte skulle påverkas av transporten.

Strykprovtagningen för analys med GC-MS (gaskromatografi-masspektrometri) skedde dagen efter, fredagen den 17 januari 2003.

Proverna togs på särskilt papper med hjälp av en liten gummicylinder som gav plan yta, lagom ytryck (lagom eftergivlighet) samt kunde roteras så att färsk pappersyta togs fram hela tiden.

Materialet på ytan hade förångats något men provmängden bedömdes ändå tillräcklig för att analys skulle kunna genomföras. Pappersremorna rullades och lades i engångsampuller av glas som förslöts omedelbart med gummipackning. Vid analysen placeras ampullen i ugn vid 130 °C och en kanyl stacks genom packningen. Det gick åt en milliliter gas för varje GC-MS upptagning.

Som framgår av figurerna 5-3 (kopparlocket) och 5-4 (stållocket) togs tre prover. "Cu hål" är från smygen mellan plugganordningen (som hade bortmonterats vid provtagningen) och locket. Där fanns det mest material men det kan ju tänkas att det också finns något tätningsmedel med. "Cu yta" är från kopparytan. Den såg torr ut men genererade ändå prov som syntes tydligt på pappret. På järnytan föreföll det vara mera prov och ett område valdes som såg ut att ha mer beläggning än andra ytor.

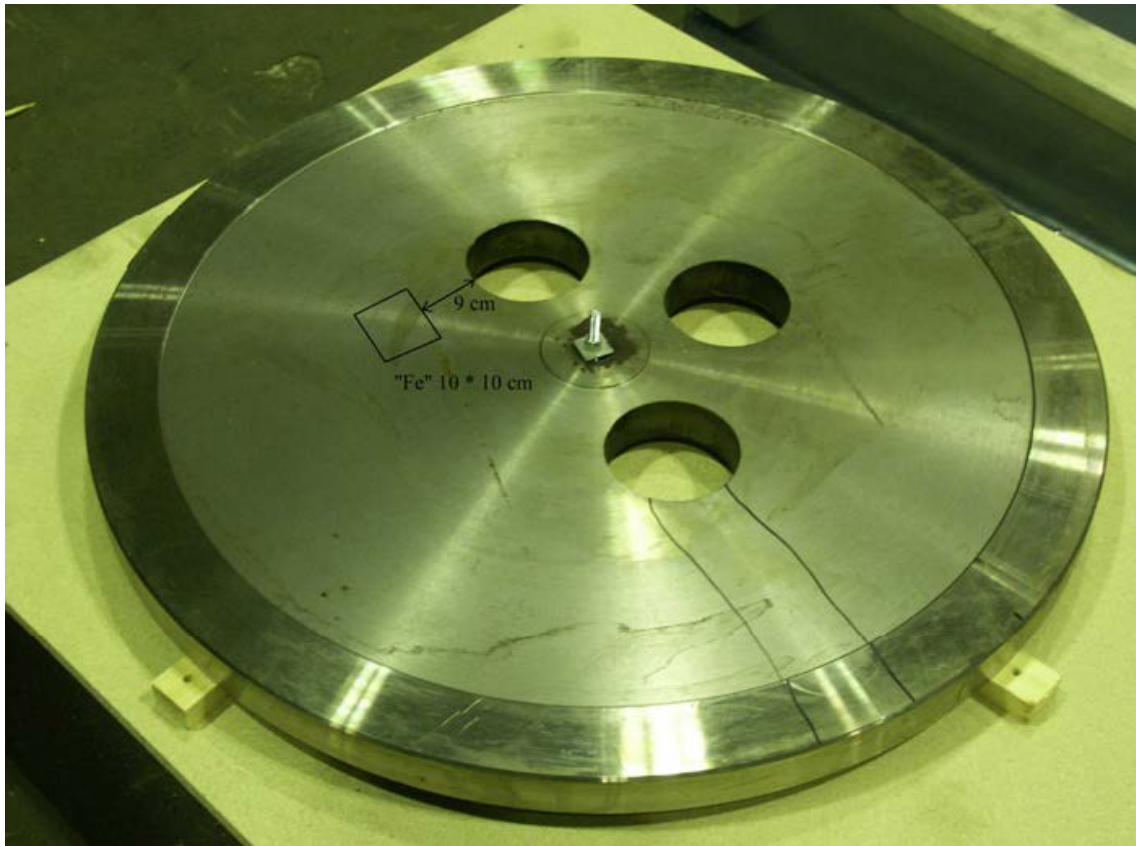
Materialet hade tidigare innehållit flyktiga komponenter som avdunstat samt haft högre temperatur vilket gjort beläggningen mera lättflytande då.

I samband med kapselöppningen observerades att smygar, dvs skrymslen och spalter, innehöll mer kondensat än öppna ytor.

Strykproverna lämnades samma dag till Alcontrol i Nyköping för analys. Analysen av proverna redovisas i avsnitt 6.2.



Figur 5-3. Undersidan av kopparlocket till kockumskapseln med områdena för strykproverna "Cu yta" och "Cu hål" inritade.



Figur 5-4. Undersidan av stållocket till kokkumskapseln med området för strykprovet "Fe" inritat.

5.7.3 Provtagning för karakterisering av korrosionsprodukter

Provtagning för karakterisering av korrosionsprodukter togs dels i samband med kapselöppningen, se avsnitt 5.6 ovan, dels efter det att locken med tillhörande gismapluggar körts till Studsvik.

Följande prover togs för analys av korrosionsprodukter:

- Väggbeläggningar från gjutjärnsinsatsens kanaler.
- Stryk- och skrapprover av korrosionsprodukter från olika delar av kopparlockets insida.
- Stryk- och skrapprover av korrosionsprodukter från olika delar av stållockets insida.
- Stryk- och skrapprover av korrosionsprodukter från olika delar av kopparcylinderns inneryta.
- Stryk- och skrapprover av korrosionsprodukter från gismaschakten i det äldre halva locket.
- Stryk- och skrapprover av korrosionsprodukter från gismamuttrar, exponerade för den inre atmosfären.

6 Resultat från mätningar på prover från kockumskapseln

6.1 Analys av permanenta gaser

6.1.1 Metod och utförande

Analys av permanenta gaser har utförts av Birgitta Strömberg vid TPS Termiska Processer AB. Hon är nu vid Värmeforsk.

Analysen har utförts med gaskromatografi, Gas Chromatography på engelska, och ofta benämnd GC. Provet injiceras i en ström av gas som flödar genom ett (glas)rör. I kapillärkolonner finns beläggning på insidan av kapillärerna, och packade kolonner är fyllda med material. Olika molekyler separeras genom att de har olika affinitet till materialet i en kolonn. De kan därför detekteras efter olika tider som är karakteristiska för varje ämne.

För ämnen som innehåller grundämnet kol används vanligen en flamjonisationsdetektor, som är mycket känslig.

För permanenta gaser som inte innehåller kolväteföreningar används vanligen en varmrådsdetektor, vars funktion grundar sig på att olika gaser har olika värmeledningsförmåga.

I det aktuella fallet har båda typerna av detektorer använts för att dels få med alla gaser, dels kunna mäta även låga halter kolväten. Argon är dock inte med eftersom denna gas användes som bärgas.

Eftersom flödet i en kapillärkolonn är för litet för att medge användning av en varmrådsdetektor har en packad kolonn använts i det fallet.

Kapillärkolonner är vanligt förekommande, men det är bara ett fåtal laboratorier som har gaskromatografer med packade kolonner.

Kapillärkolonnen som användes tillsammans med flamjonisationsdetektorn var 30 meter lång och hade en inre diameter som uppgick till 0,53 millimeter. Som bärgas användes helium.

Den packade kolonnen som användes tillsammans med varmrådsdetektorn var 1,8 meter lång och hade en inre diameter omkring ett par millimeter.

6.1.2 Resultat

Provtagningen har beskrivits i avsnitt 5.6.

Totalt sju påsar lämnades för analys. Påse nummer två har uteslutits eftersom det kunnat konstateras att det läckt in luft i den.

Resultat för mätningarna med packad kolonn och varmrådsdetektor visas i tabell 6-1.

Halterna i gasen adderar inte upp till 100 %. Efter tillägg för luftens innehåll av argon och fukt kommer man upp till cirka 96 %.

Analysen av gasen med flamjonisationsdetektor har en mycket högre känslighet jämfört med varmrådsdetektorn. Ett flertal toppar/gaser identifierades, men inga som ger något särskilt stort bidrag till totalsammansättningen.

Denna analys utfördes bara på gasen i påse nummer 1, och resultaten redovisas i tabell 6-2.

Tabell 6-1. Resultat från mätningarna av permanenta gaser med varmtrådsdetektor.

Analys av permanenta gaser	Ar [%]	CO ₂ [%]	H ₂ [%]	O ₂ [%]	N ₂ [%]	CH ₄ [%]	CO [%]
Påse nummer 1	Ej analyserat	1,41	5,30	4,83	82,8	< 0,3	< 0,3
Påse nummer 3	Ej analyserat	1,46	6,39	4,46	82,4	< 0,3	< 0,3
Påse nummer 4	Ej analyserat	1,45	5,24	4,94	82,7	< 0,3	< 0,3
Påse nummer 5	Ej analyserat	1,28	3,43	5,87	82,7	< 0,3	< 0,3
Påse nummer 6	Ej analyserat	1,42	5,01	4,99	82,7	< 0,3	< 0,3
Påse nummer 7	Ej analyserat	1,46	6,71	4,47	81,8	< 0,3	< 0,3
Medelvärde, 6 prover	Ej analyserat	1,41	5,3	4,9	82,5	< 0,3	< 0,3
Luft (som jämförelse)	0,9	0,04	Ca 0	20,9	78,1	Ca 0	Ca 0

Tabell 6-2. Resultat från mätningarna av permanenta gaser med flamjonisationsdetektor. Se text för förklaringar.

	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	Bensen
Halt i ppm	46,2	15,8	3,2	15	120	220	70	63,2
Antal mg i kapseln	35	21	5	31	316	703	263	232

Med exempelvis C₄ avses summan av butan, isobutan (= 2-metylpropan), buten och isobuten. Approximativt har ansatts att kapseln har en gasvolym av en normalkubikmeter, dvs cirka 47 moler.

Dessa ämnen bedöms ligga långt från sina respektive kondensationspunkter redan vid rumstemperatur. Detta innebär att gasen innehåller summan av alla ämnen av ifrågavarande slag som bildats. Totala mängden av dessa ämnen i en kapsel enligt tabellen är 1,6 gram.

Halten eten i förhållande till halten etan i tabellen anger en hög grad av omätnad vilket pekar på termisk sönderdelning som bildningsorsak. Polymerer som kan tänkas ge sådana mönster innefattar polyolefiner (t ex polyeten och polypropylen) och silikongummi (i vilka tvärbindingsskedjorna kan ha alifatiska karakteristika).

6.2 Analys av kondenserbara gaser och strykprover

6.2.1 Metod och utförande

Analys av kondenserbara gaser samt strykprover har utförts av Kristofer Warman vid Alcontrol Laboratories AB i Nyköping. Denna verksamhet har numera uppgått i Alcontrols verksamhet i Linköping.

Analystekniken som tillämpats kallas i dagligt tal för GC-MS där GC = Gas Chromatography, dvs gaskromatografi, och MS = Mass Spectrometry, dvs masspektrometri.

Här används gaskromatografi för separation av de olika molekylerna och masspektrometri för identifiering. Vanligtvis används en flamjonisationsdetektor parallellt för kvantifiering. Signalen från en flamjonisationsdetektor är nämligen i stort sett proportionell mot antalet ingående atomer kol i organiska föreningar.

Mängden substans som behövs för masspektrometri är liten och därför används vanligen kapillärkolonner. Så även i detta fall.

Gaskromatografi med kapillärkolonn och flamjonisationsdetektor har beskrivits i avsnitt 6.1.

Masspektrometri innebär att inkommande molekyler slås sönder i vakuum med hjälp av en elektronstråle. Fragmenten accelereras i ett elektriskt fält varefter de separeras efter förhållandet mellan massa och laddning i ett magnetiskt fält. Instrumentet med tillhörande datorutrustning registrerar

intensitet som funktion av masstal per enhet laddning. Upptagningen är i stort sett unik för varje ämne. Därefter jämförs data i en upptagning med ett stort antal upptagningar för olika organiska föreningar som finns i en databas. Slutligen redovisar instrumentet vilken förening som identifierats samt hur stor mängden är (egentligen kan man få flera förslag).

Provtagningen för analys med GC-MS finns beskriven i avsnitt 5.6.2.

Som framgår av detta avsnitt går emellertid de prover som lämnats till Alcontrol inte att injicera i någon gaskromatograf eftersom de vare sig är flytande eller gasformiga.

Därför har såväl provmaterialet som uppsamlats på kolfilter som det som absorberats på papper extraherats med diklormetan varefter lösningarna analyserats med högupplösande gaskromatografi samt masspektrometri.

6.2.2 Resultat

Kondenserbara gaser på kolfilter

Resultaten för proverna upptagna på kolfilter, se avsnitt 6.2, redovisas i tabell 6-3. Tabellen redovisar resultatet för det prov som innehöll de största mängderna.

Totalhalten i gasen i en kapsel av flyktiga specier som absorberats på kolroren är cirka 0,1 mg. Vid bedömningen av vad detta innebär bör man tänka på att många av ämnena i tabell 6-3 är svårflyktiga, och att mängden av en viss förening kan vara betydligt större på ytor i kapseln jämfört med i gasfas. En annan aspekt är att det antagligen etablerat sig någon slags jämvikt mellan små och stora molekyler, och att en stor del – kanske en huvuddel – av nedbrytningsprodukterna har en hög molekylvikt och har låga ångtryck, varför de kanske inte kommer med i tabell 6-3.

Tabell 6-3. Förekomst av ämnen i prov i vilket organiska ämnen i gasen i kapseln absorberats på kolfilter, se texten.

Topp nr	Retentionstid, minuter	Halt, mikro-gram/m ³	Ämne
1	4,185	0,843	n-Butyaldehyd
2	4,285	3,4	Metyletylketon
3	5,759	0,965	Bensen
4	5,826	1,5	Cyklohexan
5	6,068	16,0	Hexametyldisiloxan
6	6,394	2,2	Propanon
7	7,055	3,5	Trimetylpenten
8	8,463	2,1	Toluen
9	8,784	10,8	Alkylerad disiloxan
10	9,077	0,877	Butoxytrimetylsilan
11	9,376	13,1	Hexametylcyclotrisiloxan
12	10,596	5,9	Oktametyltrisiloxan
13	11,023	3,3	Heptanon
14	12,448	5,9	Alkylerad siloxan
15	12,696	12,9	Oktametyltetracyklosiloxan
16	13,324	1,7	n-Dekan
17	14,229	17,6	Alkylerad siloxan
18	14,666	0,866	Alkylerad siloxan
19	15,100	1,8	n-Undekan
20	15,376	13,0	Alkylerad siloxan
21	16,603	8,8	Alkylerad siloxan
22	16,743	2,0	Alkylerad siloxan
23	17,883	2,4	Silan
24	18,810	0,891	Silan

Fördelningen av ingående ämnen i gasen bedöms emellertid vara mera rättvisande, i vart fall om jämförelsen görs mellan ämnen med ungefär samma ångtryck.

Värdena i tabell 6-3 är emellertid utmärkta som ”fingerprint” avseende vilken typ av föreningar som kan ha brutits ner.

Analyserna från kolrören (dvs kondenserbara gaser i atmosfären i kapseln) med GC-MS visar att huvudkomponenterna i gasen är cykliska föreningar av formen $(\text{OSiMe}_2)_n$, där $n = 3$ och 4 , samt linjära föreningar av formen $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{OSiMe}_3$ där $n = 0$ och 1 . (Se föreningar i tabellen vilkas namn slutar på ”siloxan”).

Enligt litteraturen kan sådana ämnen bildas till följd av hydrolys av silikonpolymer. Isoleringen kring ledarna mellan gismaploggarna och värmarna består av denna typ av polymer. Detta beskrivs närmare i avsnitt 7.

I tabell 6-3 finns även vissa rena kolväten representerade. Dessa kan tänkas ha uppkommit till följd av nedbrytning av de tvärbindingsskedjor som finns mellan silikonkedjorna i silikongummit. Detta beskrivs också närmare i avsnitt 7.

Strykproverna

Som närmare beskrivs i avsnitt 5.7.2 togs tre strykprover: Från ytor på järnbehållaren och kopparbehållaren samt från hålet där gismapluggen suttit.

Provmängderna var små och topparna i kromatogrammen betydligt färre än i tabell 6-3 ovan. Identifikation kunde emellertid ändå göras enligt följande.

Ytorna på såväl järnbehållaren som kopparbehållaren hade samma ”fingerprint” som proverna som upptagits på kolfilter. De har således samma ursprung.

Provet från där gismapluggen suttit avvek emellertid. För jämförelse gjordes även en upptagning med Klüber lubrication, ”silikonpasta”, Art nr 120 013/367, se avsnitt 3.3.2 Dessa upptagningar pekar på att strykprovet i fråga bestod av ”silikonpasta”.

6.3 Analys av polymera isolermaterial med TGA

6.3.1 Metod och utförande

Termogravimetrisk analys av kabelisolering har utförts av Jöns Hilborn och Fredrik Nederberg vid Polymerkemi, Institutionen för Materialkemi, Uppsala Universitet.

Termogravimetrisk analys, eller termovåg, kallas ofta TGA efter namnet på engelska som är Thermo-Gravimetric Analysis.

Som namnet antyder består instrumentet av en våg, vars vågskål omsluts av ett gasflöde, vars temperatur ändras kontinuerligt under analysens gång. De aktuella försöken har utförts med kvävgas eller argon som bärgas.

Provmaterialet kallas nedan ”vit isolering” respektive ”brun isolering”. Båda avser isoleringen kring ledarna mellan gismaploggarna och värmarna i kockumskapseln, se avsnitt 3.3.2. ”Vit isolering” är ett referensmaterial som inte använts, men som är identiskt med det som använts. ”Brun isolering” är tagen från övre delen av kockumskapseln efter det att den öppnats.

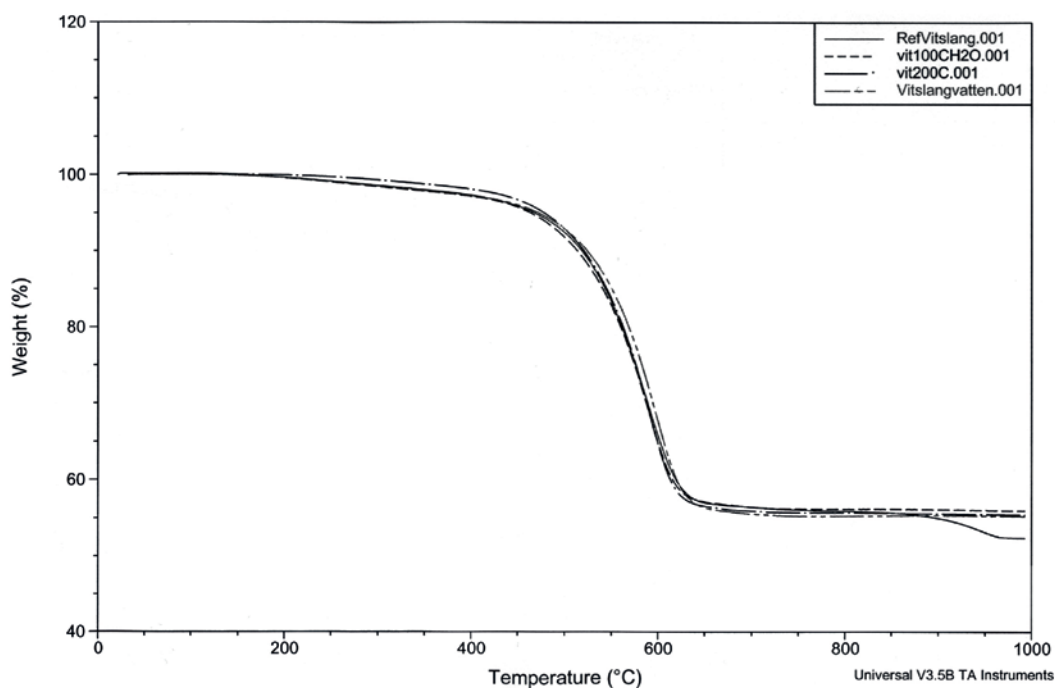
6.3.2 Resultat

Proverna behandlades enligt följande:

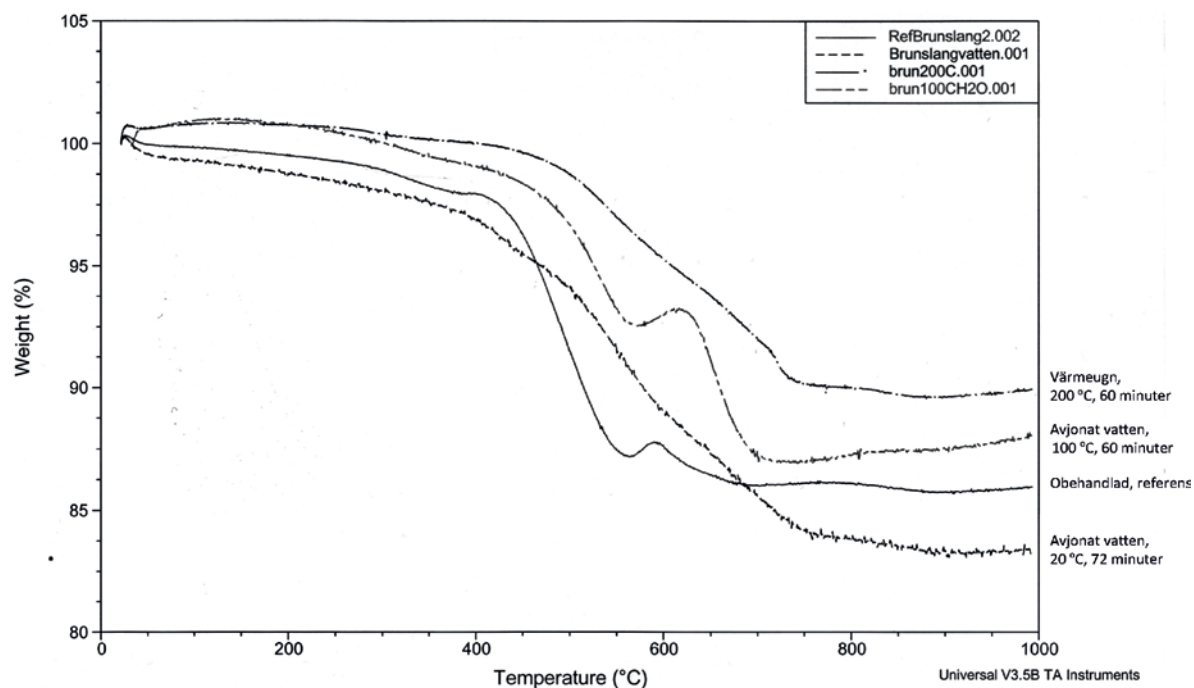
- Värmeugn, 200 °C, 60 minuter.
- Avjonat vatten, 100 °C, 60 minuter.
- Avjonat vatten, 20 °C, 72 minuter.

Undersökning med termovåg utfördes med prover av ”vit” respektive ”brun” isolering, dels obehandlat prov, dels prover enligt behandlingarna ovan. Resultatet visas för ”vit isolering” i figur 6-1 och för ”brun isolering” (dvs vit isolering efter åldring i kockumskapseln) i figur 6-2.

Undersökningar av ny vit isolering visade att viktsförlusten blir ungefär densamma oberoende av om proverna utsatts för simulerad åldring eller inte.



Figur 6-1. Undersökningar med termovåg. Vit isolering före och efter simulerad åldring.



Figur 6-2. Undersökningar med termovåg. Vit isolering efter åldring i kockumskapseln samt före och efter simulerad åldring.

För brun isolering var dock skillnaderna stora. Proverna som behandlats vid förhöjd temperatur tappade mindre i vikt än referensprovet. Detta indikerar att de tappat vikt i samband med uppvärmningen. Provet som behandlats med vatten vid rumstemperatur minskade emellertid mera i vikt jämfört med referensprovet.

Slutsatsen av detta är att simulerad åldring har en stor effekt på ett tidigare åldrat prov, men en ringa påverkan på ett färskt prov. Beteendet pekar på att nedbrytningen kan ha ett accelererande förlopp.

Jämförelse mellan ny isolering och isolering som varit i kockumskapseln visar vidare att medan ny isolering har en askhalt strax under 60 % (se figur 6-1), så har åldrad isolering en askhalt kring 85 % (se figur 6-2) ”obehandlad referens”). Vid de höga temperaturer som uppnåddes i försöket kan man räkna med att allt organiskt kol, väte och syre har övergått i gasfas. Detta innebär att isoleringen från kockumskapseln under DTA-analysen förlorat cirka 11 % av den vikt som den hade när den var ny, vilket kan jämföras med totala viktsförlusten som ju var cirka 40 %. Drygt 70 % av ingående organiskt material har således övergått i gasfas. Eftersom isoleringen väger totalt cirka 1,8 kg totalt innebär detta att så mycket som drygt 0,5 kg organiskt material kan ha övergått i gasfas.

6.4 Karakterisering av korrosionsprodukter m m

6.4.1 Metod och utförande

Provtagningen för korrosionsundersökningarna finns beskriven i avsnittet 5.7.3.

Provtagning och undersökningar av proverna har utförts av Studsvik AB.

Korrosionsproverna har undersökts med följande metoder:

- Röntgendiffraktion, XRD.
- Svepelektronmikroskopi med energidispersiv analys.
- Ramanspektroskopi med laser.

XRD står för X-ray diffraction, på svenska röntgendiffraktion. Fasta ämnen som är kristallina (dvs ofta kristalliserar med ytor som förhåller sig till varandra med vissa bestämda vinklar) är ordnade över avstånd som är stora i förhållande till avstånden mellan närliggande atomer. Oftast finns en grundenhetscell vars innehåll repeteras. Repetitionen motsvarar translationer med heltalsmultipler av enhetscellens basvektorer. Translation innebär att en enhet förflyttas utan vridning och utan skalning. Monokromatisk röntgenstrålning vars våglängd är ungefär lika stor som längden hos enhetscellens kanter sprids i vissa vinklar och för vissa orienteringar, och detta bestämt dels av enhetscellens dimensioner, dels av orienteringen av kristallen i fråga i förhållande till röntgenstrålen. Intensiteten hos reflexerna beror av innehållet i enhetscellerna (dvs innehållet i en cell eftersom innehållet – i idealfallet – är detsamma i alla celler). Vid diffraktion av ett finmalet pulver fås ett antal band på grund av att de olika reflexerna från de individuella kornen blir överlagrade. Metoden utgör ett kraftfullt verktyg för att bestämma vilken eller vilka s k faser som ingår i ett prov. Ett exempel på en fas kan ofta vara ett visst mineral med en viss ideal kemisk sammansättning. För identifiering av faser jämför man ofta med data i en databas.

XRD ger i första hand kvalitativa faskarakteristiska diffraktogram när infallande röntgenstråle interagerar med kristallint material i provet. Relativt stora provmängder (cirka en spateludd) behövs för bra resultat. Detta innebär att provtagning måste ske över en relativt stor yta om ytkoncentrationen av korrosionsprodukter är låg. Det kan därför ibland vara svårt att få positionsspecifika resultat. Om provet är amorft (upprepningen av grundmönstret för atomernas packning är begränsad) ger metoden resultat endast med svårighet. Halvkvantitativa analyser kan göras i somliga, ideala fall.

SEM står för Scanning Electron Microscopy, på svenska svepelektronmikroskopi. En elektronstråle sveper över provet i vakuum. Upptagningen ser ut som ett svart-vitt foto, men kan ha mycket högre förstoring än vad som är ens teoretiskt möjligt med ett ljusmikroskop.

EDS, Energy Dispersive Analysis, på svenska energidispersiv spektroskopi. Tillämpas tillsammans med SEM. Man väljer ut en liten yta i elektronmikroskopet. Mot denna riktas en elektronstråle. Man mäter energin hos de elektroner som sprids, och kan ur detta få fram kvalitativa mått på ingående grundämnen.

Ramanspektroskopi går ut på att man skickar in en laserstråle (ofta synligt ljus) mot provet och mäter hur motsvarande strålning från provet (detta kan mätas i olika vinklar) avviker i frekvens. Avvikelsen kan relateras till vissa vibrationer i den molekyl eller det material som undersöks. Vibrationernas frekvenser är karakteristiska för de kemiska förhållandena.

Ramanspektroskopi utförs med hjälp av ett ljusoptiskt mikroskop, där provet placeras på ett mikroskopbord som är rörligt i x-, y- och z-led. Provet belyses med en laserstråle som har en diameter av cirka 1 μm . I detta fall har en röd He/Ne laser med våglängden 632 nm använts. Det laserbelysta provet emitterar karakteristisk ramanstrålning som detekteras i en spektrometer. Samhörande videobild med god upplösning i positioneringen kan erhållas. Faskarakteristiska ramanspektra kan därför i det ideala fallet registreras för detaljer i provet ner till en upplösning av cirka 1 μm , samtidigt som den videoptiska funktionen möjliggör kontroll och elektronoptisk avbildning av det undersökta området.

6.4.2 Resultat

Kopparlocket

På koppardetaljer i kockumskapseln finns bl a elementen koppar, aluminium, kisel, kol och syre. Malakit, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ uppträdde i nästan alla prov av grönaktiga korrosionsprodukter från undersökt gismaplugg. I vissa gismaprov registrerades även CuO och Cu_2O och kanske även azurit, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$.

På den inre lockytan fanns CuO (svart) och Cu_2O (rödbrun). En allmän skiftning i olivgrönt kunde också iaktas, och detta är karakteristiskt för oorganiska kopparsalter och för organiska koppar-komplex. Det fanns ringar av grönaktiga, lätt "smetiga" (kondensation), korrosionsprodukter runt varje gismaplugghål. Den smetiga konsistensen kan antyda att korrosionsprodukten förutom tvåvärd koppar innehöll en organisk komponent. Gismaområdena har sannolikt under driften varit kylda relativt omgivningen och därför utsatta för kondensationsfenomen med sammanhängande korrosionsangrepp. Se också figur 6-3.



Figur 6-3. Det avlyfta kopparlockets undersida med hålmarkeringar A–C. Litet hål för gasprovtagning långt till höger i bilden.

Stållocket

Det framgår av färgskiftningarna på kockumskapselns stållock att den öppna lockytan verkar vara täckt med en tunn passiverande oxid. På vissa ställen finns stråk av brunaktiga korrosionsprodukter och i centrumhålet finns dessutom ett kraftigt korrosionsangrepp där bruna korrosionsprodukter bildats och avlagrats. Centrumhålets korrosionsprodukter har sannolikt uppstått i en spaltmiljö, där angrepp pågått under längre tid eller under hela drifttiden. Den mer rödbruna färgen hos belägningarna i centrumhålet antyder förekomst av hematit/lepidokrokit (åldrat) och den gulaktiga färgen under kopparlockets provtagningsutrustning antyder götit (färskt). Se figur 6-4.

Enligt Cornell och Schwertmann (2006) har de angivna faserna följande kemiska beteckningar: hematit Fe_2O_3 , lepidokrokit $\gamma\text{-FeOOH}$ och götit $\alpha\text{-FeOOH}$.

Gismapluggarna

Det konstaterades att gismapluggen som suttit i position B enligt figur 6-3 på kockumskapselns kopparlock hade "brännmärken" på den del av isoleringsmaterialets yta som suttit i spaltutrymmet mellan yttre och inre kontaktplugg, se figur 6-5. I spalten kan kondensation tänkas ha skett lättare än på öppna ytor. Detta kan i sin tur ha lett till ökad ledningsförmåga med efterföljande överledning, uppvärmning och förkolning som följd. Det kan också ha gjort gismapluggen mera känslig i förhållande till transienter i elnätet.



Figur 6-4. Stållockets centrumhål (detalj, översida) med korrosionsangrepp.



Figur 6-5. Brännmärken i gismapluggen, sannolikt bildade av ljusbågar.

Observationer på mantelytorna

Som ett sista led i studiet av korrosions- och andra fenomen på kockumskapselns olika detaljer lyftes segjärnsinsatsen ur. Detta möjliggjorde ett detaljerat studium av angrepp och andra fenomen som uppträtt i spalten mellan kopparhölje och segjärnsinsats. Det framgår tydligt att en rad olika färgskiftningar och sektionbildningar i höjdlängd förelåg på kopparytan. Färgerna varierade från svart CuO-färg, via rödbrun Cu₂O-färg till metallisk kopparfärg. Det fanns en detaljstruktur i angreppen/beläggningarna på kopparytan. De svarta beläggningar var relativt homogena ”radiellt”, dvs i skärningar med plan som var vinkelräta mot axeln, men varierade axiellt. I den övre tredje/fjärde delen av cylindern fanns en stor mängd punktformiga angrepp/beläggningar. Fördelningen av punkter var relativt homogen axiellt sett. Somliga punktformiga områden utgjorde tydliga angrepp i kopparytan. Se figur 6-6.

Till skillnad från kopparytorna var segjärnsytorna mycket blanka och såg närmast välpolerade ut. Ramananalys visar att passivfilmen på segjärnet består av magnetit, Fe₃O₄. Någon motsvarighet till de punktformiga angrepp som uppträdde på kopparytorna kunde ej återfinnas på segjärnsytorna. Förekomsten av grafit på koppar kan förklaras av att grafitpartiklar som ursprungligen funnits på gjutjärnsytan kommit över på kopparytan. Gjutjärnet blir därvid välpolerat på sätt som observerats vid inspektionen och motsvarande kopparyta koppar/grå/svart färgad. Se figur 6-7.



Figur 6-6. Detaljer på kopparbehållarens innervägg.



Figur 6-7. Den urlyfsta segjärnsinsatsens cylinderyta.

Kanalerna

Prover för analys med SEM-EDS och LRS togs på flera ställen på ytorna av de 12 kanalerna i gjutjärninsatsen.

SEM-EDS analysen visar att elementen Fe, Si, Mn, Cu, K, O och Ti dominerar.

Ramananalysen visar att faserna hematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), FeOOH , CuO , Cu_2O , CuCl och MgFe -silikat finns i proven.

Proven innehåller sannolikt till största del gjuterisand som till någon del förorenats med korrosionsprodukter av järn och koppar.

Materialkaraktisering

Som redan antytts, se avsnitt 6.4.2, var den inre kopparlockytan belagd med olivgröna, smetiga beläggningar. Elementen Cu, C, O, Cl, S, Si, Fe, Ca, Ba, Zn påvisades, samt faserna $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ och Cu_2O , möjligen med övervikt av $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$. Dessutom fanns delar av Ramanspektra som ej kunde tolkas fullt ut. På kopparcylinderns inre ytor visar sig de allmänna mörka beläggningarna till största delen bestå av grafit med viss inblandning av magnetit, Fe_3O_4 . De rent rödbruna ytorna är överdragna med passiverande $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, se figur 6-5. Substansen i centrum på de mer utvecklade punktangreppen består av $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Det fanns mörkbruna beläggningar bl a i stållockets centrumhål. SEM-EDS på prover av dessa korrosionsprodukter visade elementen Fe, Cu, Mn, C, O, Cl, Si, Ca och Zn. Fasanalys visade FeOOH (lepidokrokit?) och hematit, Fe_2O_3 . I kanalerna där värmarna stått fanns till största del gjuterisand som till någon del förorenats med korrosionsprodukter av järn och koppar.

Enligt Cornell och Schwertmann (2006) bildas magnetit kring rumstemperatur i princip bara i frånvaro av fritt syre. Magnetit kan samtidigt vara mycket stabil i rumstemperaturmiljö trots att den inte är termodynamiskt stabil i kontakt med vatten och syre. Det är därför rimligt att anta att magnetiten bildats i samband med gjutningen av stål kapseln. Magnetiten har således inte oxiderats till järn-III-oxid trots att en sådan reaktion är termodynamiskt sett gynnsammare än oxidation av koppar.

Både acetat och formiat förefaller förekomma i miljön, kanske i form av ättiksyra och myrsyra. Ursprunget kan vara härdningsprocesser i isoleringsmaterial samt som hydrolysisprodukt från vattnets reaktion med de i annat sammanhang påvisade siloxanerna. Andra observationer i samband med öppningen styrker att siloxanbeläggningen ("smetet") är kemiskt reaktivt och orsakar angrepp på koppar/kopparoxid och därvid bildas under relativt kort tid en grönaktig kopparförening som sannolikt består av $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ och/eller $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ och/eller närbesläktade föreningar. Förekomsten av på kallzoner kondenserande siloxan/vattensystem stärks också av de punktangrepp som observerades på kopparcylinderns inre väggar. Korrosionsprodukterna består även här av $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ och/eller $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ och/eller närbesläktade föreningar. Dessa väggar har varit kylda och dessutom utgjort del av ett spaltutrymme, där kondensation sannolikt sker lättare än på öppna ytor.

Ursprunget till ättikssyran och framförallt myrsyran (inklusive acetat och formiat) kan också (och kanske till och med snarare) vara pyrolys av gasformiga specier på de heta värmerytorna och med denna sammanhängande oxidation av pyrolysisprodukter. Som närmare redovisas i avsnitt 7.4 bildas formaldehyd, som har den kemiska formeln H_2CO , vid nedbrytning av polydimetylsiloxan (den kanske vanligaste siloxanen). Denna oxideras relativt lätt av luftsyre till myrsyra.

7 Informationssökning avseende nedbrytning av silikongummi

7.1 Inledning

Informationssökning avseende nedbrytning av silikongummi har utförts parallellt med undersökningarna av kockumskapseln och återtagskapseln. Möjligheterna till hydrolys och termisk nedbrytning har därför kunnat beaktas i dessa arbeten. Viss kompletterande informationssökning har dock bedrivits även efter dessa undersökningar. Här presenteras hela den bild som framkommit.

7.2 Om silikoner

Materialet i detta avsnitt är huvudsakligen hämtat från Bikales (1970), Clarson och Semlyen 1993, Clarson et al. (2000, 2003), Arpe (1993b), Malik et al. (1998) och Owen och Klosowski (1998).

PDMS = PolyDiMetylSiloxan = $((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_n$

Siloxaner har följande formel:



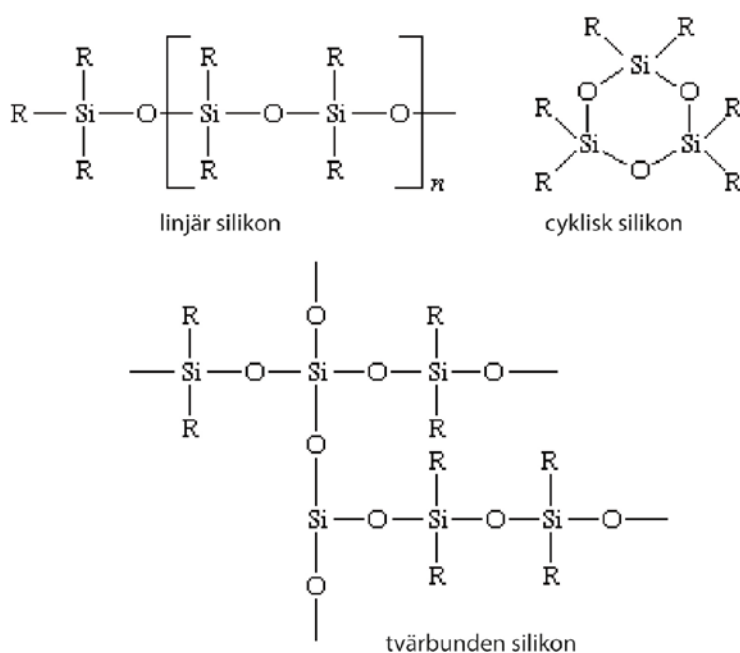
Där R är en kolväteradikal. I vårt fall troligen $-\text{CH}_3$, se nedbrytningsprodukterna i avsnitten 6.2 och 8.1.3.

Siloxaner med hög molekylvikt är fasta polymerer och kallas vanligen silikoner. De kan ha lite olika egenskaper beroende på vilka sidogrupper som förekommer samt på om det finns tvärbindingar mellan kedjorna och i så fall hur ofta. Exempelvis har silikongummi tvärbindingar.

Siloxaner med lägre molekylvikt är ofta flytande vid vanliga temperaturer och kallas vanligen silikonolja.

Silikonolja och modifierade silikonföreningar kan användas i form av silikonfett.

Silikoner kan se ut som visas i figur 7-1.



Figur 7-1. Exempel på silikoner.

Silikoner kan framställas genom reaktion mellan vatten och organoklorosilaner med den allmänna formeln R_2SiCl_2 genom en elimineringsreaktion i vilken saltsyra avgår samt en polymeriseringsreaktion enligt ekvation (7-2).



Här kan eventuellt förekommande oreagerad klor i närvaro av vatten bilda saltsyra vid förhöjd temperatur. Detta skulle i så fall kunna förklara (av OKG) observerad mycket liten mängd klor, jfr avsnitten 3.3.2 och 5.4.

Silikoner karakteriseras av en mycket god termisk resistens och en mycket god elektrisk isolationsförmåga. Vidare har silikonoljor en mycket låg ytspänning på de flesta material vilket bland annat gör dem mycket lämpliga att ingå i smörjmedel.

Dessa egenskaper innebär emellertid också att silikonoljor är mycket olämpliga att använda i elektrisk utrustning. När en av författarna (Rolf Sjöblom) arbetade på ASEA (nu ABB) i slutet av 1970-talet var silikonoljor ”totalförbjudna”. Orsaken till detta var att silikonoljor till följd av sin låga ytspänning med tiden flyter ut över ytor och når därmed så småningom elektriska kontaktytor. Där ger de genom sin goda isolerförmåga upphov till resistensökning och med denna sammanhängande utveckling av små ljusbågar (elektriska urladdningar i gasfas, plasmaurladdningar). Dessa urladdningar leder till korrosion på kontaktytorna samt erosion, och ibland så småningom till haveri.

Arpe et al. (1993b) berättar följande om ytegenskaper hos silikonoljor:

“Surface activity. As indicated in the general discussion (p517), silicone fluids have very low surface tensions, typically 20–25 dyn/cm. This characteristic permits them to spread readily on most substrates and to resist displacement by other materials.”

Hur fukt på kontaktytor kan leda till överslag finns beskrivet i Malik et al. (1998, avsnitt 8.6)

Hur problem kan förekomma i samband med silikon i elektrisk utrustning i slutna utrymmen framgår av Bikales (1970):

“In hermetically sealed systems, although the high thermal stability of silicones is particularly valuable, gradual loss of volatiles from the resins may lead to deposition of a non-conducting silicone layer on contacts and on commutator brushes. The rapid brush wear encountered under these conditions has been partially overcome through special brush design for this class of electrical equipment.”

Litteraturen kring åldrande och beständighet hos silikoner är mycket mindre än den för framställning och användning. Bl a följande (se avsnitten 7.3 och 7.4) finns dock dokumenterat i litteraturen (Bikales et al. 1970, Clarson och Semlyen 1993, Arpe 1993b, Malik et al. 1998, Owen och Klosowski 1998).

Man kan särskilja två typer av reaktioner:

- hydrolys, dvs reaktion med vatten, och
- oxidation med luftsyre.

Dessutom kan pyrolys förekomma, men sådana reaktioner är troligen av mindre betydelse jämfört med hydrolys och oxidation.

7.3 Hydrolys

Silikoner med den generella formeln $(OSiMe_2)_n$, polydimetylsiloxan, PDMS, där Me står för CH_3 , jämför ovan, kan omlagras till ringar med samma formel, samt mindre molekyler med formeln $Me_3Si(OSiMe_2)_n OSiMe_3$. Den huvudsakliga mekanismen för detta är genom hydrolys, dvs reaktion enligt t ex



I närvaro av vatten är jämvikten i denna reaktion förskjuten starkt åt vänster. Detta innebär att det finns alltför få hydroxygrupper för att man skall se dem med vanliga analytiska metoder, men tillräckligt många för att de som finns skall ha en hygglig sannolikhet att träffas och reagera genom kondensation.

Kinetiken beror av de vanliga faktorerna för hydrolys, dvs närvaro av syra eller bas samt joner. Reaktioner går nästan alltid snabbare vid högre temperaturer jämfört med lägre. Inte sällan handlar det – mycket grovt – om en fördubbling för var tjugonde grad.

Clarson och Semlyen (1993) berättar följande i avsnitt 2.18 (PDMS = polydimetylsiloxan):

“Polymerization and depolymerization of siloxanes in the presence of water are equilibrium reactions. Water causes PDMS to undergo slow reversion to low molecular weight species at temperatures as low as 150°C, even in the absence of a catalyst (154). Sealed tube experiments, conducted to assess the hydrolytic stability of PDMS, demonstrated that the equilibrium was not reached after three months. However, this does point out the fundamental hydrolytic instability of the siloxane bond. Addition of acidic or basic catalysts reduces the time required to reach the equilibrium molecular weight. The position of the equilibrium depends only on the square root of the vapor pressure of water (155).

In a comparison of the hydrolytic stability of siloxane homopolymers and copolymers, the polymers were subjected to hydrolysis by four weight percent water in sealed tubes for one hour (156). The limiting temperature of hydrolytic stability was taken as the temperature at which a 5% decrease in intrinsic viscosity was observed. It was estimated that this corresponded to the condition where approximately one chain scission occurred for every 10 polymer molecules. The presence of large alkyl or aryl groups on the siloxanes increased the hydrolytic stability of the siloxanes. For example, in the series of dimethylsiloxane polymers containing 0, 5, 33 and 100 mole percent methyltrifluoropropylsiloxane, the limiting temperatures of hydrolytic stabilities of 198, 210, 215, and 246°C respectively were found. Similar increases were observed for copolymers containing diethyl-, methylphenyl-, and diphenylsiloxane. Comparison of the hydrolytic stabilities of a series of copolymers with various substituents leads to the conclusion that the increase in hydrolytic stability was predominantly a steric effect. One would expect the ultimate hydrolytic stability of the copolymers would be the same as the hydrolytic stability of the weakest link, the siloxane bond in the PDMS segments. It is of interest to note that the most hydrolytically stable polymers were those containing ladder segments which required two siloxane bond cleavages in order to break the chain.”

Som framgår av texten är silikoner känsliga för vatten och genomgår lätt hydrolys redan vid relativt måttliga temperaturer.

Hydrolysen leder till att det bildas nya molekyler med lägre molekylvikt. Detta innebär att om silikonen är en olja så minskar viskositeten.

Liknande uppgifter som i Clarson och Semlyen (1993) finns i Arpe (1993b), se avsnitten ”thermal properties” och ”steam, chemicals and oil”.

Hydrolysen innebär också något som i Owen och Klosowski (1988) beskrivs som ”reversion problem”, vilket innebär att ursprungsförhållanden inte kan återskapas genom att fukten tas bort. De mindre, ofta cykliska, molekyler som bildats genomgår inte någon återbildning till långa kedjor. Ofta har dessutom de nybildade molekylerna med låg molekylvikt förångats och deponerats på någon plats som har lägre temperatur, eller där de kemiska betingelserna för fastläggning är gynnsammare.

Förångning av lågmolekylärt material i samband med fukt kan vara ett problem i rymdtillämpningar där trycken är låga (Owen och Klosowski 1988).

7.4 Oxidation

Termisk stabilitet och beständighet gentemot oxidation finns beskrivet i bl a Bikales (1970), Clarson och Semlyen (1993), Arpe (1993b), och Owen och Klosowski (1998), och följande citat är hämtat från Bikales (1970):

“Thermal Stability. Dimethyl silicones, as prepared commercially, exhibit excellent resistance to oxidative attack and thermal rearrangement. However, at temperatures above 150°C in air, a gradual increase in viscosity occurs, leading to eventual gelation; this occurs in a few hundred hours at 250°C. In the process, methyl groups are oxidized to formaldehyde, and crosslinking through siloxane bridges takes place. The oxidation can be significantly slowed by addition of various compounds of iron or other metals; the mechanism of this protective effect is not completely understood. In the absence of air, dimethylsiloxane fluids undergo thermal equilibration at 300°C to yield volatile cyclic and lower-molecular-weight linear compounds. Stability to both oxidative and thermal change is greater when some of the dimethylsiloxy units are replaced with methylphenyl- or diphenylsiloxy groups. Acidic or basic contaminants or methylhydrogensiloxy groups in the polymer increase the susceptibility of the siloxane to attack. The high-temperature resistance of silicone fluids is particularly important in such applications as coolants for electrical systems, working fluids in aircraft hydraulic systems, and heat-transfer media in laboratory oil baths, although other characteristics of silicones play important roles also.”

Som framgår av texten är silikoner, trots temperaturlågheten, känsliga för syre och oxideras redan vid relativt måttliga temperaturer. För silikonoljor ger detta sig till känna genom en ökad viskositet (dvs tvärt om som för hydrolys). För fasta silikoner ger oxidation upphov till en ökad sprödhet.

I citatet ovan omnämns att metylgrupperna i dimetylsiloxaner kan oxideras till formaldehyd som har formeln H_2CO . Denna oxideras relativt lätt vidare i luftatmosfär till myrsyra, $HCOOH$. Myrsyra har nästan samma kokpunkt som rent vatten, nämligen 100,7 °C. Den förångas och kondenserar därmed tillsammans med vatten. Vidare protolyseras den i vatten och ger därmed upphov till starkt ökad elektrisk ledningsförmåga även i låga halter.

Liknande uppgifter som i Bikales (1970) finns i Arpe (1993b), se avsnitten ”thermal properties” och ”hot-air and oxidation resistance” samt i Owen och Klosowski (1988), avsnitt ”oxygen and ozone”.

Enligt Malik et al. (1998) katalyseras oxidativ nedbrytning av isoleroljor av närvaro av koppar.

8 Återtagskapseln

8.1 Analys av permanenta och kondenserbara gaser

8.1.1 Provtagning

Provtagning avseende permanenta gaser

Provtagningen avseende permanenta gaser utfördes på liknande sätt som i avsnitt 5.6.2.

Det visade sig att gasen i kapseln låg under ett svagt undertryck. Det blev därför nödvändigt att tillföra argon till ett övertryck på 0,1–0,2 bar vilket uppskattades motsvara 100–200 liter.

Argon hade valts som drivgas främst för att dess halt kan mätas oberoende av övriga gaser och blandningsförhållandena spåras.

Bedömningen gjordes att inkommande argon skulle blanda sig med gasen i kapseln så att övriga gaser skulle kunna mätas på prover som tas ut. Bedömningen gjordes också att blandningen inte skulle bli homogen, utan variera bl a med volymen som uttagits.

Därför utfördes provtagningen enligt följande. Första provet togs ut 2006-06-07 klockan 19,05. Provmärkning ”nr 24”. Därefter togs 30 liter gas ut för att skapa viss omsättning.

Andra provet för bestämning av permanenta gaser togs ut klockan 19.20. Provmärkning ”nr 2”.

Under tiden 19.57–22.06 togs det första provet för kondenserbara gaser. Flödet var initialt 60 ml/minut och mot slutet 44 ml/minut. Total tid var 129 minuter och den totala gasvolymen bestämdes med dessa uppgifter till 6,71 liter. Provmärkning ”nr 1”

Klockan 22,40 togs det tredje provet för bestämning av permanenta gaser. Ingen provmärkning gjordes.

Följande flöden uppmättes:

Tid	Antal minuter	Flöde ml/min
22,37	0	300
23,04	27	280
24,35	118	260
02,52	255	220

Tabellen ger stöd åt en bestämning av medelflödet till 255 ml/minut. Total volym gas 255×265 ml = 67,6 liter. Provmärkning ”2”.

Klockan 03,00 (2006-06-08) togs det fjärde provet för bestämning av permanenta gaser. Provmärkning ”03,00”.

Proverna uppsamlades liksom tidigare i särskilda diffusionstäta plastpåsar med påfyllningsslang och ventil. Före fyllningen sköljdes systemet med cirka 200 ml gas som inte användes. Varje påse hade en volym av cirka en liter och 4 påsar fylldes.

Gaspåsarna lades i en låda vilken överlämnades till TPS 2006-06-08.

Provtagning avseende kondenserbara gaser

Provtagningen av kondenserbara gaser utfördes med självtryck, men i övrigt på samma sätt som för kockumskapseln, se avsnitt 5.6.3. Detta innebar att ingen ”buffert” behövdes mellan kapsel och pump, utan gasen gick från kapsel till kolfilterrör och vidare till pump och ut i luften.

8.1.2 Analys av permanenta gaser

Analys av permanenta gaser utfördes liksom tidigare av Birgitta Strömberg vid TPS Termiska Processer AB.

Eftersom argon tillförts som ”drivgas” utfördes särskilda mätningar, enligt vilka halten argon i gasen bestämdes till cirka 34,5 %.

Halten argon från luften i kapseln antogs ha samma argon/kväveförhållande som i luft, dvs 0,93/78,8. Eftersom kvävehalten bestämts till 75,8 % kunde halten ursprunglig argon uppskattas till 0,89 %. Halten tillförd argon blir då $34,5 - 0,89 = 33,6$ %, vilket innebär att de uppmätta halterna bör multipliceras med 1,51 för att man ska få fram halterna före utspädningen.

Ett sådant förfarande skulle emellertid ge en kvävgashalt i kapseln som uppgår till 114 %, vilket är orimligt. Att kvävehalten inte skulle stämma särskilt väl är inte förvånande eftersom TPS i sin redovisning deklarerat att de normalt inte mäter argonhalter, och att osäkerheterna med dessa mätningar därför är stora.

Därför utfördes i stället korrektion för argontillsatsen genom antagandet att det ursprungliga innehållet i kapseln kan approximeras med halterna av syrgas och vätgas, samt en halt argon som svarar mot innehållet av kvävgas. Eftersom luft innehåller 0,93 % argon och 78,8 % kväve så bör den halt argon som härrör från luften vara $(0,93/78,8) \cdot 75,8 = 0,89$ %. Summan av halterna väte, syre, argon och kväve blir med detta antagande $1,9 + 1,8 + 1,89 + 75,8 = 81,39$ %, vilket innebär att halterna i rapporteringen från TPS bör multipliceras med $100/81,39 = 1,23$. Denna siffra stämmer ganska väl med den ovan angivna uppskattningen av hur mycket argon som tillförts.

På detta sätt justerade värden från bilaga E redovisas i tabell 7-1.

Tabell 7-1. Resultat från mätningarna av permanenta gaser.

Analys av permanenta gaser	CO ₂ [%]	H ₂ [%]	O ₂ [%]	N ₂ [%]	CH ₄ [%]
Medelvärde, 4 prover, ojusterat.	< 0,1	1,9	1,8	75,8	< 0,1
Medelvärde, 4 prover, justerat för utspädning med argon, se text.	< 0,1	2,3	2,2	93,2	< 0,1
Luft (som jämförelse).	0,04	Ca 0	20,9	78,1	Ca 0

Enligt mätningar som utförts av OKG var vätgashalten 2,7 % och syrgashalten 0,3 %.

8.1.3 Analys av kondenserbara gaser

Analys av kondenserbara gaser har utförts av Kristofer Warman vid Alcontrol Laboratories AB i Linköping.

Resultaten för proverna upptagna på kolfilter redovisas i tabell 7-2. Tabellen redovisar resultatet för det prov som innehöll de största mängderna.

En jämförelse med tabell 6-3 visar att halterna i gasen i återtagskapseln förefaller vara mycket högre, totalt cirka 0,2 gram per kubikmeter, jämfört med cirka 0,1 milligram per kubikmeter för kockumskapseln.

Kalkylerna har kontrollerats, och kontakt har även tagits med analyslaboratoriet som meddelat att en viss skillnad kan tänkas ha uppkommit genom att man gått över från kalibrering med C7 till kalibrering med C18. Detta kan dock inte alls förklara den stora skillnaden.

En annan tänkbar förklaring är att kolrören tappat material medan de lagrats i avvaktan på analys, och det är okänt hur länge de legat i de olika fallen. (Analyserna vid TPS gjordes omgående).

Det är också tänkbart att fel gjorts i samband med provtagningen.

Tabell 7-2. Förekomst av ämnen i prov i vilket organiska ämnen i gasen i kapseln absorberats på kolfilter. Se texten.

Topp nr	Halt, mikro-gram/m ³	Ämne
1	184 615	Oktametylcyclotetrasiloxan*
2	1 308	Dekametyltetrasiloxan†
3	11 846	Dekametylcyklopentasiloxan*
4	431	Dodekametylpentasiloxan†
5	111	Tetradekametylhexasiloxan†
6	385	Tetradekametylheptasiloxan*
7	70,8	Oktametyltrisiloxan†
8	215	Hexadekametyloktasiloxan*

* Cyklisk siloxan.

† Linjär siloxan.

Liksom vid analysen av resultaten för kondenserbara gaser i kockumskapseln kan emellertid konstateras att ”fingerprints” är tydliga, och att data kan användas för att identifiera vilka typer av kemiska reaktioner som inträffat i återtagskapseln.

Det framgår således av de kemiska sammansättningarna hos proverna som tagits att de är mycket olika. Proverna från återtagskapseln innehåller enbart siloxaner, dvs huvudsakligen hydrolysisprodukter. Proverna från kockumskapseln visar däremot sammansättningar som indikerar kraftig termisk nedbrytning.

Skillnaden i halt i gasfasen skulle därmed kunna hänga samman med att molekylerna i kockumskapseln i betydligt högre grad brutits ner till lågmolekylära ämnen, vilka inte detekterats i undersökningarna av kolfilter.

Antalet mätningar, och kontroller är alltför litet för att några bestämda kvantitativa slutsatser ska kunna dras. Däremot är det otvetydigt att nedbrytningsmönstren varit mycket olika och att det förekommit betydligt mera termisk nedbrytning i kockumskapseln.

Detta bör rimligen hänga samman med att temperaturerna i återtagskapseln varit lägre, och tiden betydligt längre.

8.2 Karakterisering av korrosionsprodukter m m

Metodiken för undersökningarna var densamma som den som beskrivs i avsnitt 6.4.

Provtagning och materialundersökningar har utförts av Studsvik AB.

När kopparlocket lyftes av återtagskapseln luktade det ”bränd elmotor”. Detta var klart annorlunda jämfört med erfarenheten med kockumskapseln, där det istället luktade vattenbaserad målarfärg. Fukten torkade kort tid (timmar) efter öppnandet.

Angreppen på de olika insatsdelarna var måttliga. Det fanns angrepp runt kabelgenomföringarna (pluggarna) som var ganska kraftiga. Se figur 8-1.

Kopparcylinderns innerytor bar spår av kontakt med järninsatsen, där koppar (Cu_2O) fallit ut på insatsens yta och sannolikt magnetit (Fe_3O_4) på kopparytan. Korrosionsprodukter av järn torde av färgen att döma vara magnetit Fe_3O_4 (svart) och hematit Fe_2O_3 (röd)/lepidokrokitt $\gamma\text{-FeOOH}$ (brun)/götitt $\alpha\text{-FeOOH}$ (gul). På koppar är Cu_2O (rödbrun) och CuO (gråsvart) förhärskande. Det finns en grön kopparinnehållande korrosionsprodukt som ej säkert kan identifieras från färginformation. Alla prover innehåller C, O och förmodligen även H.

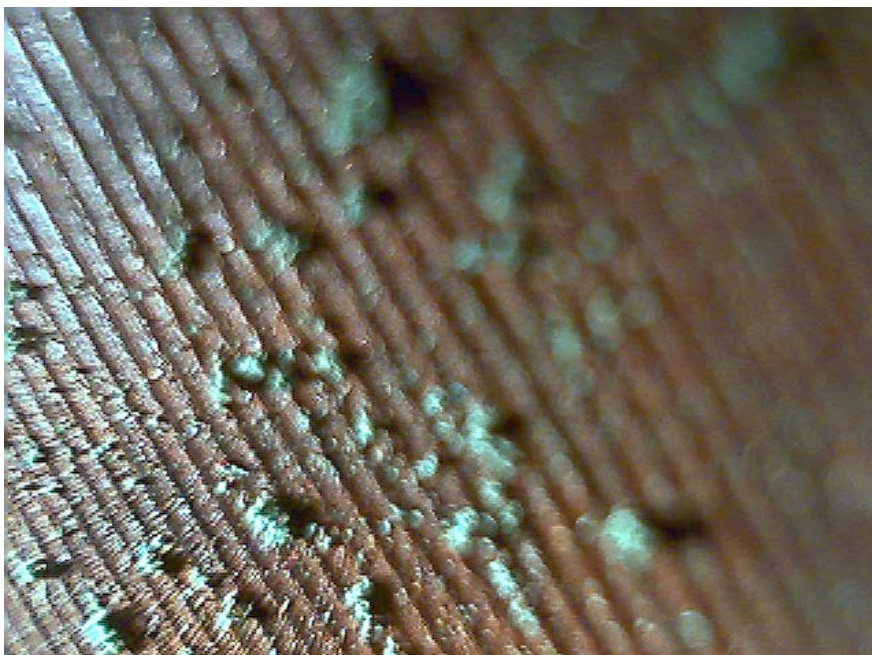
Korrosionsprodukter från en rostfri ståltråd i anslutning till undersökt kabel innehöll förutom C, O även Fe, Cr och Ni.



Figur 8-1. Kopparlockets undersida, korrosionsbeläggningar runt plugg för kabel 5.

Korrosionsprodukterna från stållockets mittenbult (gjord av stål 8.8FZB) innehöll Fe, Zn, C och O. De kopparinnehållande faserna i kapseln är Cu_2O (brunröd), CuO (svart), möjligen $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ (kopparformiat, grön), och möjligen CuCl_2 . Däremot har anmärkningsvärt nog inte $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (kopparacetat, också grön) kunnat påvisas i något prov från återtagskapseln, trots att ättiksyra påvisats vid kabelanalyser. Faserna magnetit (Fe_3O_4 , gråsvart), götit ($\alpha\text{-FeOOH}$, gul) och kromit (ungefär FeCr_2O_4) har också påvisats.

Fasanalysen med LRS (Laser Raman Spektroskopi) stämde oftast bra med elementaranalysen med SEM-EDS för motsvarande prov samt dessutom med erfarenhetsmässiga färgupplevelser. Se figur 8-2.



Figur 8-2. Närbild på kopparcylinderytans gröna korrosionsprodukter som sannolikt mest innehåller kopparformiat.

Analysresultaten stämmer också bra med provtagningsläget med hänsyn taget till att direktkontakt mellan koppar och stålmaterial förekommit i vissa av dessa lägen. Detta innebär sammantaget att kablage och/eller elkopplingar alternativt kortslutningsvägar till jord sannolikt varit så värmebelastade att avgivning/nedbrytning/omvandling av organiskt material och klorid har förekommit. Detta styrks även av analysen med avseende på ättiksyra på kablagen som visar att kabelisoleringen avgett detta ämne. Även andra organiska ämnen som myrsyra kan ha frigjorts. Dessa organiska ämnen kan reagera med metallerna i systemet, exempelvis koppar och särskilt aggressiva korrosionsprocesser kan då gärna uppträda, oftast av lokal karaktär. Åtminstone kopparformiat ($\text{Cu}(\text{HCOO})_2$), som kan ha sin grund i denna typ av process, har sannolikt påvisats vid LRS analyserna och styrker på så sätt denna bild av kapselmiljön. Se figur 8-2.

Den inre ytan av kopparlocket var generellt sett täckt med kopparoxid, men förmodligen också av järnets korrosionsprodukter (magnetit, m m). Dessa har i så fall sannolikt bildats från materialet i kabelpluggarna som var ganska svårt angripna. Övriga delar av järninsats och kopparcylinder är däremot relativt förskonade från åtminstone lokala angrepp. Dock har kopparcylindern lokala angrepp i dess övre delar, likartat med i kockumsfallet. Se figur 6-5. Denna bild förstärker intrycket av fukt som drivits uppåt, kondenserat och tillsammans med sura produkter från kabelisolering (ättiksyra m m) skapat en korrosiv miljö i de övre delarna. Den totala relativa fuktigheten verkar dock minska med tiden, vilket är positivt för den interna miljöutvecklingen i kapseln.

Homogeniteten hos de observerade effekterna antyder att spalten mellan kopparcylinder och järninsats i stor omfattning varit fuktig. Om så var fallet skulle nedbrytningsprodukter från kablageisolering ha kunnat kondensera ut tillsammans med vattnet i den relativt sett kyllda spalten mellan koppar och gjutjärn. Där skulle kunna ha bildats en miljö med ättiksyra/acetat och/eller myrsyra/formiat och/eller andra ämnen som ökar ledningsförmågan i elektrolyten. Eftersom det är kallare uppåt i spalten ger detta en uppåt drift av kondenserat, korrosivt material. Detta kan orsaka att miljön i den övre delen blir aggressivast med de observerade stegrade allmänangreppen och punktangreppen på koppar i detta område som följd.

Denna kemiska miljö kan naturligtvis också tänkas förekomma i andra kyllda spaltområden som runt kablagepluggar och i kontakterna vid anslutningarna till värmarna, vilket kan ge upphov till minskande resistenser.

Vatten m m har således kondenserat på kallställena, främst innerytorna på kopparbehållaren där det bildats bl a oxider, hydroxider, och sannolikt även acetater och/eller formiater. Järnytorna har varit förvånansvärt opåverkade. Detta förhållande har kunnat kopplas till den stora temperaturskillnaden mellan ytorna i spalten mellan de två kapslarna, vilken uppgår till cirka 15 grader C, och vilket motsvarar 100 % (kopparytorna) respektive < 60 % (järnytorna) relativ fukthalt, se avsnitt 3.5.

Efter det att ovanstående arbete avslutats påträffades uppgifter i litteraturen om att formiat bildas på fuktiga kopparytorna i närvaro av vätgas och koldioxid (Cano et al. 2001, Eggert et al. 2011, López-Delgado et al. 2001, Jeziorowski och Moser 1989). Detta gäller redan vid sådana låga halter av vätgas och koldioxid som kan finnas i atmosfären.

Som framgår av de olika gasanalyserna finns det en god tillgång till dessa ämnen i de kapslar som undersökts, och därmed också förutsättningar för att koppar ska korrodera enligt en process som innebär att formiat bildas på ytorna.

Detta kan således mycket väl vara den huvudsakliga orsaken till det formiat som sannolikt observerats. Andra processer har dock också sannolikt medverkat enligt ovan (jfr avsnitt 7.4).

9 Driftförhållanden och drifterfarenheter

9.1 Inledning

Först ska sägas att de problem med driften av kapslarna i Äspölaboratoriet som observerats helt och hållet hänger samman med driften av de elektriska värmeelementen som finns där för att simulera den värme som skulle ha avgetts om kapslarna innehållit använt kärnbränsle. Problemen i fråga kopplar således på intet sätt till den långsiktiga säkerheten.

Driften av kapslarna i Äspölaboratoriet ligger egentligen utanför arbetet som beskrivs i denna rapport, men det finns ändå mycket viktiga beröringspunkter:

- Tolkningen av data beror av driftförhållandena, och särskilt av avvikelser under driften i Äspölaboratoriet.
- EIS-mätningar avseende kapslarna i Äspölaboratoriet utgör den viktigaste grunden för en bedömning av teknikens användbarhet för monitorering av kapslar i drift.

Som närmare redovisas i avsnitt 10 har resultatet av arbetet använts för utformning av rekommendationer dels inför utformningen av nya kapslar, dels för den fortsatta driften av redan befintliga.

Som framgår av avsnitt 9.3 har EIS-mätningar visserligen använts för karakterisering av tillståndet för magnesiumoxid i en värmare, men den huvudsakliga nyttan ligger ändå i de möjligheter som metoden erbjuder för driftuppföljning. Därför redovisas arbetet med EIS i avsnitt 9.3 nedan.

Under arbetets gång visade det sig att risken för deflagration behöver beaktas. Detta är inte någon fråga som direkt kopplar till integriteten för testkapslar. Dock måste den beaktas i samband med drift, som här alltså omfattar även återtag av kapslar. Därför behandlas frågor kring deflagration kortfattat i avsnitt 9.4 nedan samt i bilaga C.

Allmänna frågor kring kapslarna i Äspölaboratoriet och deras drift genomgås i avsnitt 9.2, se även avsnitten 3.1 till 3.3.

9.2 Drift av kapslarna i Äspölaboratoriet

9.2.1 Den initiala kortslutningen

Bakgrund

I städer finns i allmänhet jordkablar vilket ger en mycket tillförlitlig elförsörjning såväl avseende strömavbrott som problem med kvaliteten. Situationen kan emellertid vara ganska annorlunda på landsorten och i närheten av en större elproduktionsanläggning.

Det är främst två typer av störningar som kan påverka försök och försöksutrustning: omkopplingsöverspänningar och åsknedslag.

Som namnet antyder uppkommer omkopplingsöverspänningar i samband med omkopplingar. Överspänningsnivån är vanligen någon eller några gånger driftspänningen, men varaktigheten kan vara lång, och vara ett antal millisekunder.

Transienter som uppkommer i samband med åsknedslag kan ha spänningsnivåer som ligger tiopotenser över nätspänningen. Varaktigheten är dock ofta kort, och nära nedslagspunkten kan det handla om någon mikrosekund. Pulsen som uppstår breddas dock efterhand om den rör sig genom en luftledning, varvid spänningen minskar.

Inga transmissionssystem för el skulle fungera utan överspänningsskydd, eftersom kraven på isolernivåer annars skulle bli orimliga. Därför förses transformatorer och annan utrustning med så kallade ventilavledare, vilka kortsluter överspänningen gentemot jord.

Huruvida jordledningen också verkligen har jordpotential beror bl a på kvaliteten hos jordtaget. Ett jordtag består i det vanligaste fallet av en kvadratmeterstor kopparplåt som är nergrävd på en plats där jorden normalt är fuktig och därmed har en viss elektrisk ledningsförmåga.

Områdena kring Äspölaboratoriet framstår knappast som idealiska ur jordtagssynpunkt eftersom det är ringa nederbörd i kombination med ett tunt jordtäckte.

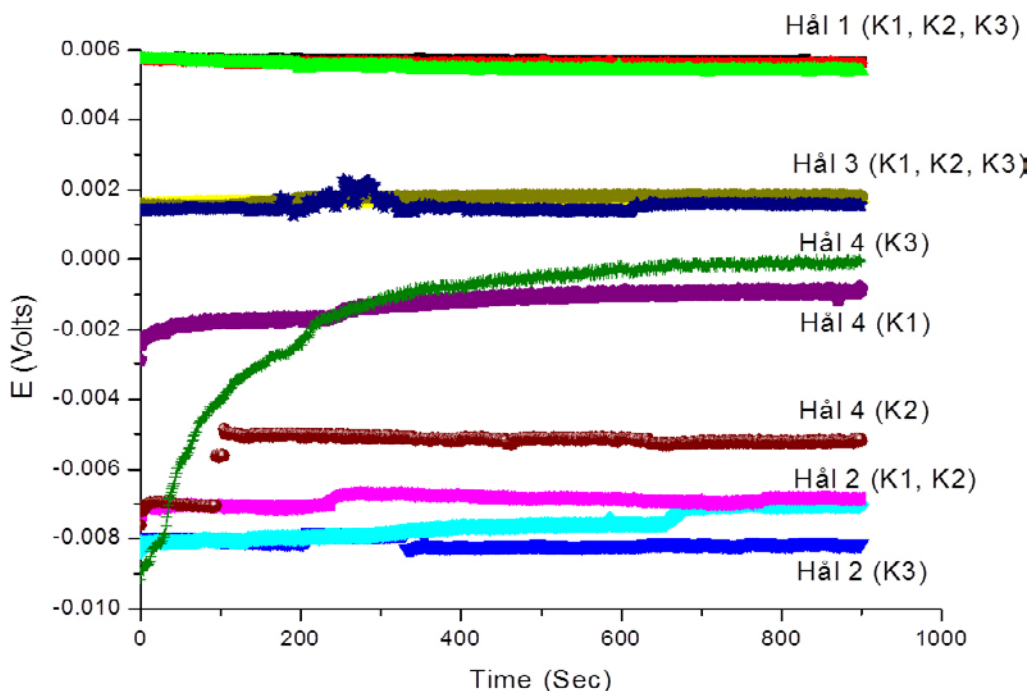
Åsknedslag kan orsaka transienter inte bara genom nedslag i en luftledning som är strömförande. Kring de strömförande ledningarna finns ofta jordledningar. Det kan vara frestande att anta att nedslag i en jordledning knappast kan ge problem eftersom sådana är förbundna med jordtag. Men om ett närliggande jordtag inte tar upp hela transienten (t ex på grund av uttorkning) så går en del av den vidare. Detta kan även gälla fall där en transient fångas upp av en ventilavledare, och går vidare till en jordledning. Dock får man i sådana fall en breddning av pulsen eftersom ventilavledare ofta har en avsevärd kapacitans.

Förhållandena i Äspölaboratoriet är särpräglade även genom närheten till kärnkraftverket och överföringen av högspänd likström (HVDC) till Gotland. För en sådan överföring krävs ett omfattande jordtag som löper utmed en lång sträcka för att eventuell ström ska fördelas väl över jorden.

I en överjordsanläggning är det ofta givet vad som är jord, nämligen jordledningen i elnätet. I en underjordsanläggning kan också elnätets jord vara jord, men i många fall kan det vara frågan om lokala jordtag på plats. Testkapslarna i Äspölaboratoriet har en egen gemensam jord som är elektriskt förbunden med elnätets jord. Denna jord är gemensam för hög- och lågspänning. Detta är tillåtet i en underjordsanläggning, men förbjudet ovan jord. Kopplingssättet innebär att kapslarna är tillgängliga för störningar på högspänningsnätet på ett sätt som inte skulle kunna vara fallet ovan jord.

”Jordtaget” är dock inte identiskt lika för de olika kapslarna, vilket framgår av de mätningar av potentialerna som gjorts med fränkopplade anslutningar i övrigt, se figur 9-1.

För installationer som ligger i en ändpunkt av en ledning (som t ex längst ner i Äspölaboratoriet) finns särskilda risker eftersom transienter inte kan gå vidare. Detta är en elektrisk analog till den kanske mer kända företeelsen vattenslag som ju kan slå sönder komponenter i ett vattenlednings-system.



Figur 9-1. Jordnivåer för de olika kapslarna i Äspölaboratoriet. Nätjorden är referensnivå. (Beteckningarna avser olika positioner i gismapluggen).

Inträffad händelse

Det är mot ovanstående bakgrund som man ska se den tidigare i avsnitt 3 omnämnda händelsen den 6 november år 2001 då säkringen gick till tyristorstyrningen till ett av värmarelementen i återtagskapseln. Den observerade och utlösande orsaken var kortslutning i (eller vid) kapseln, och detta visade sig vid en kontrollmätning av isolernivåerna.

Vissa undersökningar gjordes därför inom ramen för projektet med att söka identifiera under vilka förutsättningar elektriska genomslag kan uppkomma i en gismaplugg. Inga sådana förutsättningar kunde identifieras med undantag av om något elektriskt ledande material skulle avsättas i pluggen i fråga. En sådan avsättning skulle hypotetiskt kunna utvecklas till en ledande kolbana. Detta scenario bedömdes dock mindre sannolikt eftersom en läckström genom flyktiga avsättningar borde leda till uttorkning och förlust av elektrisk ledningsförmåga.

Brännmärken, troligen orsakade av ljusbågar, har dock observerats för kockumskapseln, se figur 6-5. Enligt de mätningar som gjorts mellan ledarna förefaller dock dessa brännmärken inte ha inneburit någon (permanent) kortslutning, se tabell 5-1.

Något senare upptäcktes dock att även andra skador på elektrisk utrustning uppkommit vid samma tillfälle, nämligen elektriska genomslag i statorlindningen i en elektrisk motor. Sådana skador är ovanliga och kräver i allmänhet att man tillfört en spänning över lindningen som överstiger vad isoleringen kring ledarna klarar (dvs betydligt högre spänning än driftspänningen).

För transienter gäller naturligtvis inte att man först får en uppvärmning så att det som kondenserar hinner avdunsta, utan i sådana fall kan man få ett elektrisk genomslag genom kondensatet och med detta sammanhängande bildning av grafit (som ju är en god ledare för elektrisk ström).

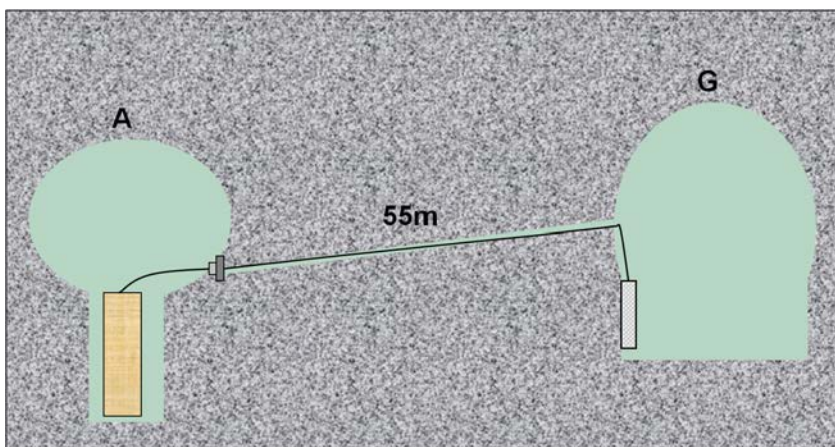
9.2.2 Den löpande driften

Kapslarna

Kapslarna i Prototypförvaret är placerade i en särskild tunnel, vilken återfyllts efterhand. Parallellt med denna tunnel ligger en annan tunnel för matning av el samt för avläsning av de många sensorer som finns på och nära kapslarna. Principutformningen framgår av figur 9-2.

Totalt har sex kapslar placerats i Prototypförvaret, fyra av den ”gamla” typen, inplacerade före år 2002, och två av den nya typen inplacerade efter år 2002. Syftet med försöken är att demonstrera tillämplighet och ändamålsenlighet med SKB:s metod. Kapslarna är numrerade efter hur de lagts på plats, dvs den äldsta kapseln ligger längst in och de två yngsta, som återtagits år 2011, låg längst ut.

I närheten, i en separat nisch, låg återtagskapseln, vilket ställts på plats före år 2002. Den var också omgiven av svällande bentonitbuffert, men saknade återfyllning. I stället hade deponeringshålet försetts med ett lock som hölls på plats med hjälp av wirrar som förankrats i borrhål. Den återtog år 2007.



Figur 9-2. Principutformning av Prototypförvaret.

Driften

Det har nämnts ovan i avsnitt 9.2.1 att återtagskapseln drabbades av en kortslutning redan efter något års drift. Eftersom det fanns ett stort mått av redundans kunde emellertid driften fortsätta med användande av övriga värmare i kapseln.

Fram till hösten år 2004, när samtliga sex prototypkapslar installerats, hölls kapselpositionerna torra med hjälp av en dränagepump. Men under hösten stängdes pumpen för att medge att inträngande vatten skulle tas upp av bentoniten så att den kunde svälla och fylla hela utrymmet kring kapslarna.

Denna svällning påverkade emellertid kablarna nära deras anslutning till kapslarna så att de skadades.

Varje kapsel är försedd med tre matningskablar, vilka var och en är kopplade till 12 värmare. Genom detta finns en mycket stor redundans såväl beträffande vilka värmare som ska matas och till vilken effekt, för att sammantaget ge den totaleffekt som önskas.

Utslagning av flera värmare eller en hel kabel har därför knappast någon direkt betydelse för möjligheterna att fortsätta försöken som avsett, men ger ändå en signal om att något fel uppträder, och att effekter som stör försöken eventuellt kan uppkomma i ett senare skede.

Följande observationer har gjorts (i stark förenkling):

Kapsel 1: Kabel 3 ur drift, och endast tre ledare i kabel 1 är OK.

Kapsel 2: Ingen värmare inkopplad sedan tryckhöjningen under hösten 2004.

Kapsel 3: Kabel 1 har 6 element i drift, kabel 2 har ingen värmare ansluten, kabel 3 har ingen värmare inkopplad men ledare 3 och 4 är OK.

Kapsel 4: 24 element i 12 Backervärmare är inkopplade. De är fördelade på samtliga tre kablar.

Kapsel 5*: Samtliga kablar är OK.

Kapsel 6*: Kabel 1 har 7 ledare som är OK, Kabel 2 är helt utslagen sedan hösten 2004 (dvs vid tryckhöjningen), Kabel 3 har en ledare som är OK.

* Dessa kapslar har installerats efter år 2002. De saknar gismapluggar. Det finns också andra skillnader mellan gamla och nya kapslar, se avsnitt 10.

Drifterfarenheten är således att de gamla kapslarna fortsatt att fungera, och att de tidigare driftproblemen minskat. Dock har nya tillkommit till följd av tryckhöjningen.

Drifterfarenheten med nya kapslar är att de fungerar som avsett med undantag för effekterna av tryckhöjningen.

9.3 Impedansspektroskopi

9.3.1 Inledning

Mätningarna med impedansspektroskopi har utförts av Studsvik AB.

Impedansspektroskopi innebär att man mäter resistens och kapacitans som funktion av frekvens. Metodbeskrivning avseende impedansspektroskopi, i det följande kallad EIS, återfinns i bilaga B.

Impedansspektroskopi (som ju innefattar resistensmätningar) är den enda mätteknik⁶ som är tillgänglig för att få information om tillståndet i en kapsel och dess omedelbara närhet.

⁶ Detta påstående behöver preciseras något eftersom en liknande teknik används rutinmässigt för inspektion av läckage till isoleringen från fjärrvärmare. Här sänds en högfrekvent puls genom två trådar som går parallellt genom isoleringen och vilka har ett konstant avstånd mellan sig. Vid ett eventuellt läckage upplever pulsen en förändrad impedans, varför en del av pulsen reflekteras tillbaka. Mätning av pulsens gångtid ger information om läget för läckaget med en noggrannhet på cirka en meter. Att tillämpa pulsteknik kunde ha fördelar om information önskas från enheter på olika avstånd. Så är inte fallet, inte ens för problem med matningskabeln eftersom den i händelse av skada troligen har den nära kapseln. Pulsteknik kan dessutom visas vara ekvivalent med kontinuerlig teknik. Av ovan nämnda skäl kommer pulsteknik inte att beröras i det följande.

Därför har en stor del av arbetet i projektet avsett impedansspektroskopi. Vidare har vi varit angelägna att säkra mätdata från såväl kockumskapseln som från kapslarna i Äspölaboratoriet för senare komplettering innan någon närmare information förelåg beträffande typen av respons från olika delar av de system som vi mätte på.

Kunskapen om dessa system har byggts upp under olika tider, och en viktig pusselbit kom så sent som under återtagandet av kapsel nummer 6, vilket gjordes år 2011, då det visade sig att matarkabeln var allvarligt skadad nära men utanför kapseln till följd av svällning av bentoniten.

I vetenskapliga framställningar liksom i tekniska rapporter är det kutym att man redovisar företeelser sekventiellt och resultat före tolkningar. För EIS-arbetet skulle detta emellertid bli mycket omständligt. För ökad enkelhet och tydlighet redovisas därför den bild som finns i dag, varefter följer exempel på data som illustrerar detta. Dock redovisas i förekommande fall variationer i data och alternativa tolkningar.

Som närmare framgår av bilaga B kan data från impedansspektroskopi variera beroende på följande faktorer:

- Impedansen mellan motståndstråd och kapsling för värmeelementen.
- Impedansen mellan ledare i gismapluggen.
- Impedansen i skadad matningskabel, och eventuellt även från oskadad.
- Störningar.

Ett antal mätningar har gjorts på delar av värmare och hel värmare efter olika typer av ”konditionering”. EIS-upptagningarna varierar beroende på de faktorer som varierats. En viktig observation är att samtliga upptagningar uppvisar diagram av nyquisttyp, se bilaga B. Detta innebär att uppträdandet kan beskrivas med en enkel ekvivalensrets bestående av ett par motstånd och en kondensator med konstant kapacitans (dvs för varje mätfälle).

Uppträdandet pekar på växelverkan av huvudsakligen dipolkaraktär.

Förekomst av vatten i en struktur innebär ökad polariserbarhet. Som framgår av avsnitten 4.4, 9.3 och 10 är förekomsten av vatten i magnesiumoxid komplicerad. Vatten absorberas snabbt, men övergår med tiden tillsammans med magnesiumoxid till magnesiumhydroxid. När motståndstråden tillförs elektrisk ström blir det emellertid så varmt att magnesiumhydroxiden åter sönderdelas till magnesiumoxid, och det vatten som bildas överförs i form av ånga till kallare ställen, där det åter absorberas. Kallare ställen kan vara dels magnesiumoxid nära kapslingsröret, dels området nära ändpluggen. Vidare är åtminstone vissa av ändpluggarna genomsläppliga för vatten i gasfas. Detta innebär att vatten kan transporteras bort från ett värmeelement när det är påslaget, men in i ett element när det är avstängt.

Detta komplicerade uppträdande ger naturligtvis upphov till variationer i impedansen, men typen av uppträdande är detsamma, nämligen överensstämmelse med nyquistdiagram.

I vissa av upptagningarna finns även delar som pekar på jontransport, se bilaga B.

I mätningar på testkapslar har emellertid betydligt mera komplicerade diagram erhållits, och dessa kan inte förklaras med dipolära interaktioner. Bland annat har kraftigt negativa resistenser erhållits. Enligt litteraturen (Macdonald 2006, Orazem et al. 2008, Slemnik et al. 2002) föreligger två typer av orsaker till sådana uppträdanden:

- Elektrokemiska reaktioner.
- Störningar.

I en gismaplugg med kondens innehållande bl a vatten och joner råder utmärkta förutsättningar för elektrokemiska reaktioner. Detta är det delsystem som har de allra bästa förutsättningarna för att ge upphov till upptagningar med utseende som avviker från ”nyquistmodellen”.

Inga mätningar har utförts på enbart skadad kabel. Det kan därför vara svårt att spekulera i hur en motsvarande EIS-upptagning skulle kunna se ut. Det kan inte uteslutas att elektrokemiska reaktioner påverkar förloppet. Det är känt att vatten har läckt in till kabelanslutningsområdet i vissa fall, jfr avsnitt 9.2.2 ovan, samt att bentonit innehåller ämnen som bildar joner vid tillsats av vatten.

Även här är det rimligt att anta att EIS-kurvorna är starkt beroende av förekomsten av vatten. Denna har rimligen varierat under driften, varför mätningar i efterhand knappast skulle ha gett något entydigt svar på frågan om skadans betydelse för de tidigare mätningarna.

Under arbetet har bedömts att intakt kabel inte påverkar resultatet på något avgörande sätt. Ett sådant antagande framstår som särskilt rimligt om alla kablarna omges med likartat material. Om inkommande vatten fördelas ojämnt mellan de närmaste omgivningarna till kablarna kan detta eventuellt ha betydelse för högre frekvenser och vid höga impedanser i övrigt. Inför eventuella nya försök föreslås därför att matningskablers impedans mäts upp separat, samt att dessa mätningar görs med olika relevanta medier kring kablarna.

Beträffande störningar kan sägas att metoden generellt sett är mycket känslig för störningar. Normalt utförs impedansspektroskopi på laboratorium, med skärmade kablar och med provet i en Faradays bur. Jordning av buren görs endast till instrumentet, eftersom jordning till elsystemets jord kan ge upphov till flera problem inklusive att man fångar upp störningar i elnätet.

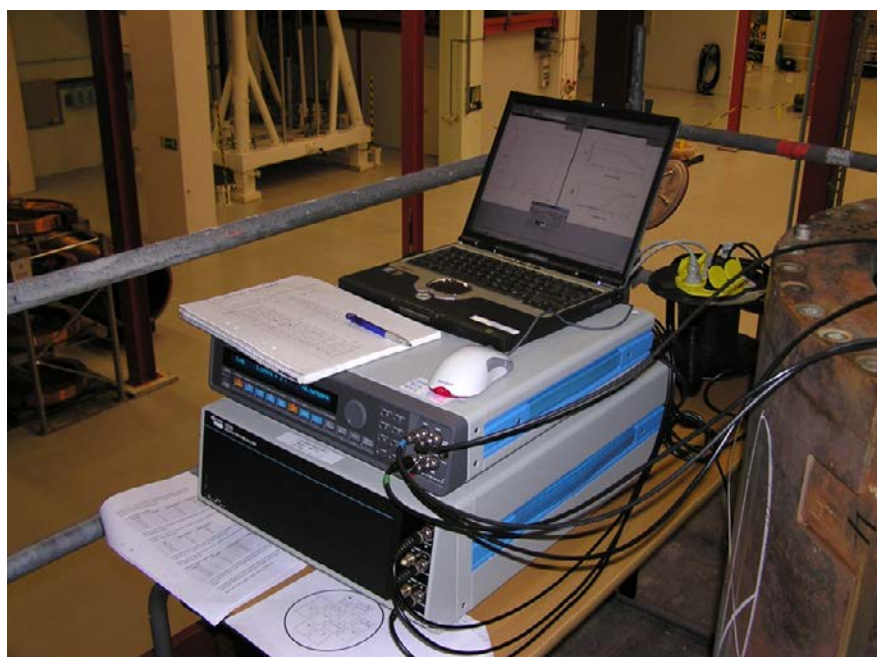
Generellt kan sägas att högfrekventa störningar kräver endast små kapacitanser för att föras vidare in i ett instrument, och att lågfrekventa störningar kräver tjocka väggar hos eventuella elektriska skyddsburar.

Ändå görs bedömningen att upptagningarna i det följande i huvudsak inte är resultat av störningar. Däremot förekommer i många fall värden som plötsligt avviker från jämna kurvor, och dessa bedöms ofta utgöras av störningar.

Egentligen utgör berget ovanför kapslarna i Äspölaboratoriet en god skärm som bara släpper igenom mycket låga frekvenser. Däremot kan transienter lätt fortplantas genom elnätet om inte särskilda föranstaltningar görs.

9.3.2 Mätningar

Utrustningen som visas i figur 9-3 har använts vid samtliga mätningar. Den utgörs av en ”Solartron 1287 Electrochemical Interface” (Potentiostat) och en ”Solartron 1255 Frequency Response Analyser” samt programpaketet Zplot. EIS upptagningar gjordes alltid i frekvensområdet 50 kHz till 0,1 Hz. Amplituden var 1 V, vilket är mycket högt normalt sett. I de aktuella systemen, där resistansen är hög bedöms dock detta vara ett rimligt värde.



Figur 9-3. Utrustning och uppkoppling för EIS mätningar i detta fall på återtagskapseln uppställd i Kapsellaboratoriet i Oskarshamn.

Vid EIS mätningar på kapslarna vid Kockums och i Äspölaboratoriet (återtag och prototyp) gjordes uppkopplingen så att en potential i form av en sinusvåg överlagrades mellan kabeln som är ansluten till motståndstråden i mitten av respektive värmare (inuti MgO-fyllningen) och jord. Mätningar utfördes även mellan tråd som avslutas öppet i gismapluggen (ingen värmare ansluten) och jord. Värmarnas rostfria skal var alltid anslutet till jord.

9.3.3 Några exempel på resultat

Eftersom resistansen var mycket hög ($G\Omega$) var det svårt att genomföra EIS mätningar på obelastad gismaplugg vid rumstemperatur. Mätningar på gismaplugg med kondens kunde ej utföras eftersom detta kräver en särskild uppställning specifikt för ett sådant ändamål.

Däremot har det gått utmärkt att ta upp nyquistdiagram för värmare och delar av värmare, och exempel på upptagningar visas i figur 9-4. Man kan se att impedansen ökar när värmaren värmdes under längre tid, då en lägre vattenhalt förväntas. Impedansen är lägre vid rumstemperatur eftersom vattenhalten är högre i början. Det förefaller som att magnesiumoxid fungerar mer som ett polärt medium än som ett isoleringsmaterial i detta fall.

På kockumskapseln utfördes EIS mätningar på alla anslutningskablar. Systemet var komplicerat och resultaten kan bero på flera orsaker och kombinationer av dessa. Några typiska resultat från kockumskapseln redovisas i figur 9-5.

I Äspölaboratoriet kan läckströmmar förekomma som påverkar EIS mätningarna på nedsatt kapsel (Återtag och Prototyp), vilket man måste ta hänsyn till vid utvärdering av mätresultat. När strömmätområdet kalibrerats kan läckströmmar mätas med en anpassad millivoltmeter ansluten mellan de inre ledarna och en korrektionsfaktor i A/V kan beräknas och användas för korrigering av resultaten. I övrigt har mätningar i Äspölaboratoriet utförts som i kockumskapseln. Som redan nämnts har mätningarna i Äspölaboratoriet omfattat såväl återtags- som prototypkapslarna. Några typiska resultat för återtagskapseln redovisas i figur 9-6.

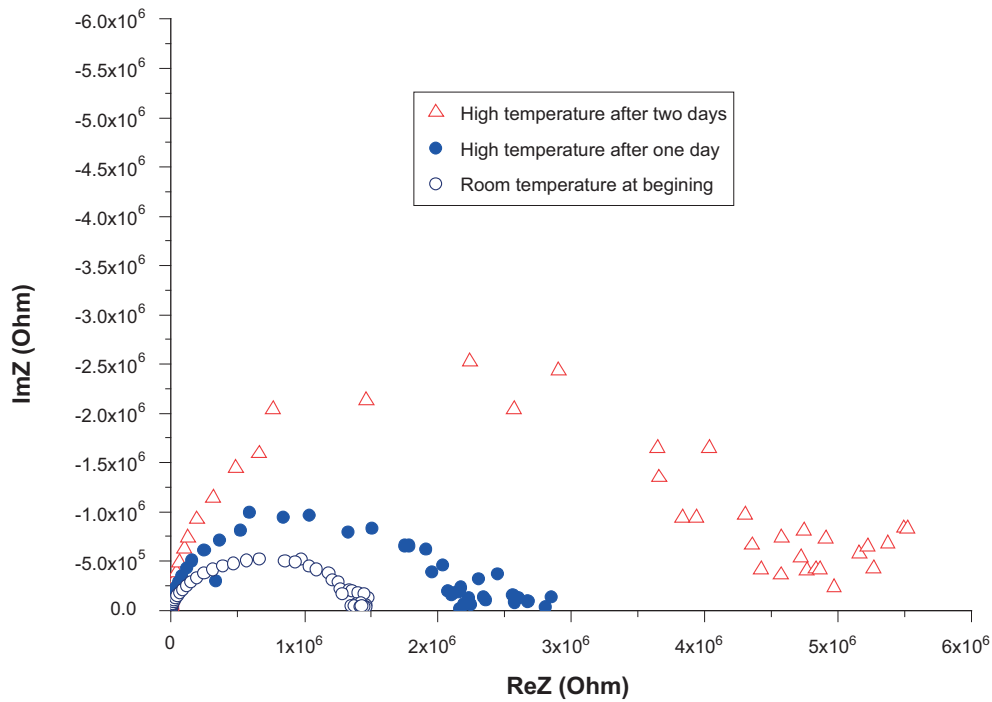
Nyquistdiagrammen i figur 9-6 är uppmätta mellan de ledningar som avslutas i gismapluggen på återtagskapseln i Äspölaboratoriet (dvs matarkabeln är inte med såsom är fallet vid mätning in situ i Äspölaboratoriet). EIS kurvorna antyder någon typ av elektrolyt, men med ett relativt högt motstånd när man jämför med motståndet i värmarnas magnesiumoxid. Motståndet i gismapluggens polymera material är av storleksordningen tiotals $M\Omega$ enligt figur 9-6. Detta innebär att motståndet i gismapluggens polymermaterial minskat från $G\Omega$ till tiotals $M\Omega$.

I figurerna 9-7 till 9-9 visas en serie mätningar utförda i Äspölaboratoriet på prototypkapsel 1 och ledningarna i kabel 1. Ledningarna går till motståndstråden i respektive värmare eller avslutas i gismapluggen. Mätningarna är gjorda mot jord. Det är ett års mellanrum mellan mätningarna (december 02, november 03 och december 04). Några värmare är i funktion och några är det inte.

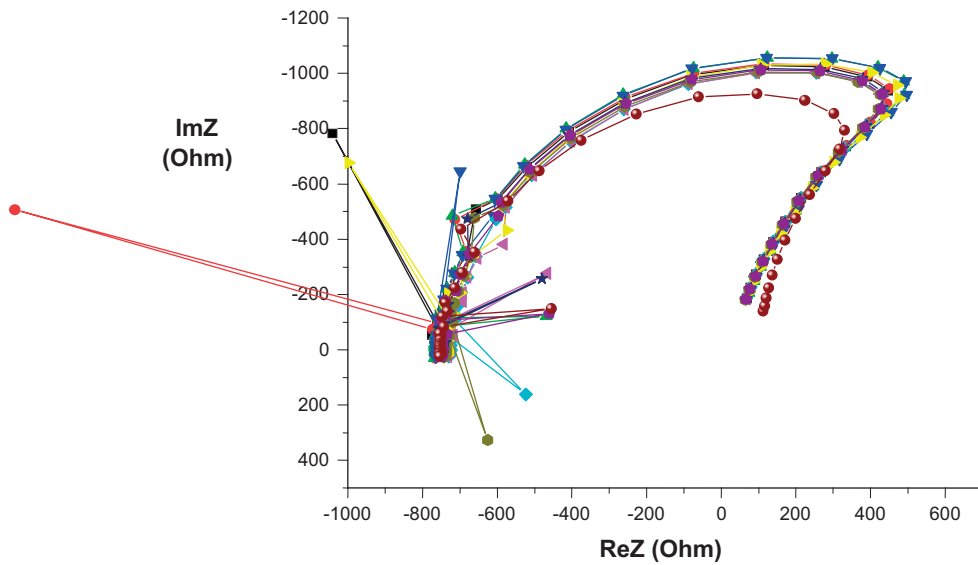
Man kan se en kraftig utveckling av EIS med tiden. EIS kurvor som erhöles i december år 2004 liknar de som erhöles i november år 2003. Dessa skiljer sig dock kraftigt från EIS som registrerades i december år 2002. Genom att jämföra de olika EIS mätningar som utförts under de två åren ser man en tydlig positiv utveckling (ökande motstånd) under det första året. Däremot finns det en trend under senare delen (2 senare mätningarna) att EIS stabiliseras.

Det är ingen signifikant skillnad mellan värmare som varit i drift och de som inte varit det.

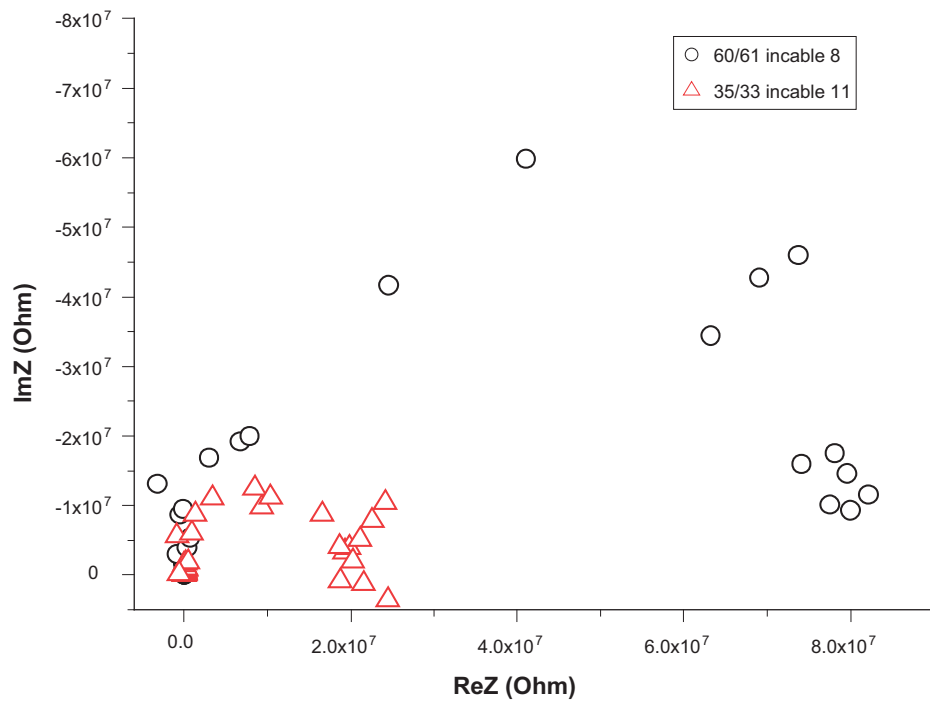
Som närmare diskuteras i avsnitt 9.3.4 visar resultaten sammantaget att EIS kan vara en utmärkt metod för att följa miljöutvecklingen inuti slutna kapslar.



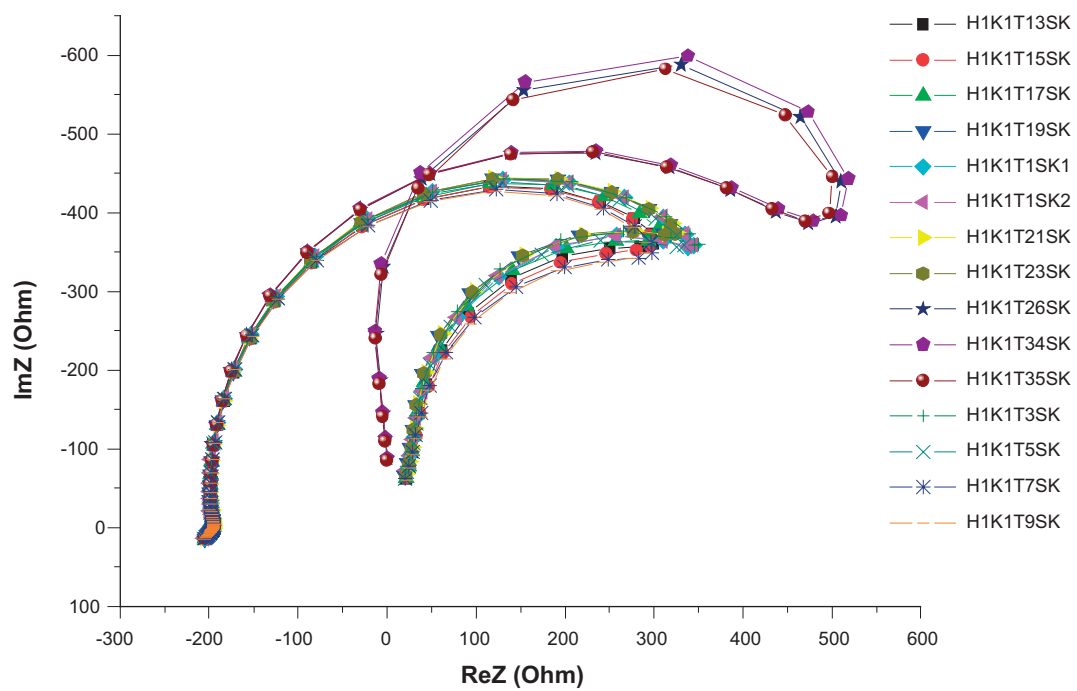
Figur 9-4. Nyquistdiagram för värmaren fylld med MgO som isoleringsmaterial och värmeledande material. Mätningarna utfördes mellan motståndstråden i mitten och den rostfria kapslingen.



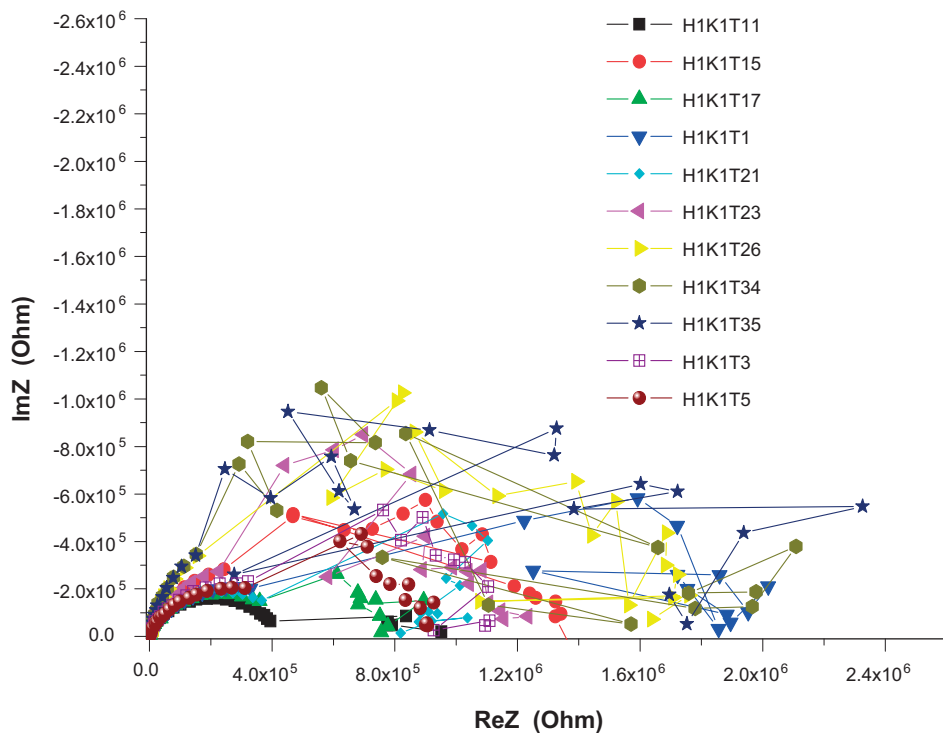
Figur 9-5. Några exempel på Nyquistdiagram, alla för kabel 1 på kockumkapseln uppmätt 2002-08-22. Mätningarna gjordes mellan motståndsledningarna genom kabel 1 till jord. Arbetselektroden är den tråd som är förbunden med kantalträden, dvs motståndstråden inuti magnesiumoxiden. Referens- och motelektroden är jordade. Utformningen av kapslarna finns beskriven i avsnitt 3.2.



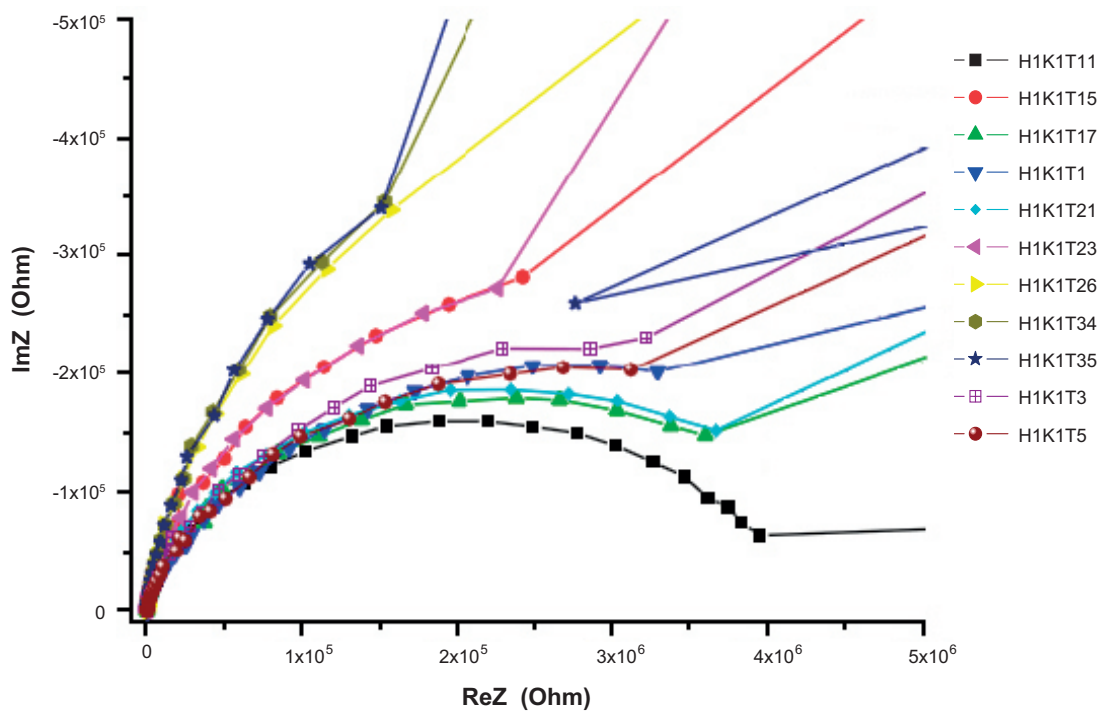
Figur 9-6. Nyquistdiagram för återtagskapseln i Äspölaboratoriet.



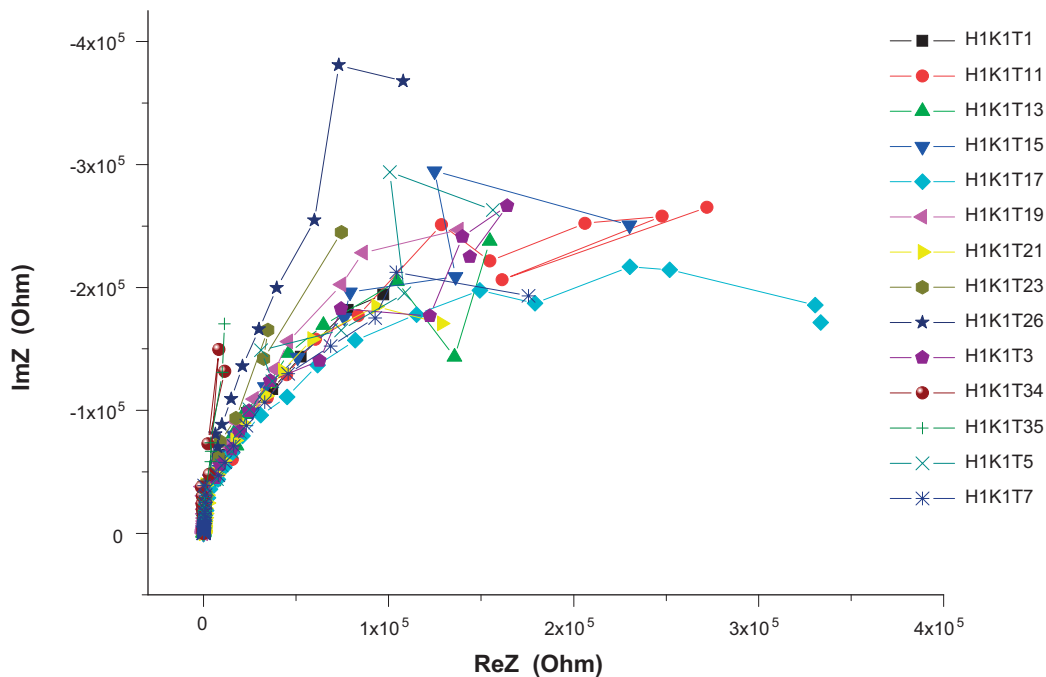
Figur 9-7. Nyquistdiagram upptagen december år 2002 för prototypkapsel 1, ledningarna i kabel 1 mot jord. De tre översta kurvorna svarar mot stift som inte är förbundna till någon motståndstråd i någon värmare.



Figur 9-8a. Nyquistdiagram upptagna i november år 2003 för prototypkapsel 1, ledningarna i kabel 1 mot jord.



Figur 9-8b. Nyquistdiagram upptagna i november år 2003 för prototypkapsel 1, ledningarna i kabel 1 mot jord. Del av figur 9-8a avseende högre frekvenser.



Figur 9-9. Nyquistdiagram upptagen december år 2004 för prototypkapsel 1, ledningarna i kabel 1 mot jord.

9.3.4 Tolkningar och slutsatser

Som framgår av föregående avsnitt har undersökningarna av enbart värmare visat att man med hjälp av impedansspektroskopi kan bedöma och bestämma status i en värmare. Bland annat gjordes EIS-upptagningar efter olika tider och detta återspeglar axiella och radiella fuktvandringar genom magnesiumoxiden, samt övergångar mellan fritt porvatten och bundet vatten i form av magnesiumhydroxid.

Mätningar på fullstora kapslar med kondens vid gismapluggen i kombination med pyrolys av material på ytorna mellan stiften i pluggen gav resultat som tydligt visar att en stor del av responsen härörde från pluggen.

EIS-mätningarna utfördes innan övriga mätningar kunde utföras, och därmed kunde många av de tolkningar som redovisas i tidigare avsnitt i denna rapport inte användas som grund för val av mätbetingelser. I stället fokuserades mot att registrera huruvida det är värmarnas eller gismapluggens elektriska egenskaper som registrerats, samt om signalerna kan tänkas ge information om tillståndet i kapslarna. Pluggarna är så utformade att man kan välja mellan sådana stift som är förbundna med någon värmare och sådana som inte är det. Därmed finns goda möjligheter att välja vad man vill registrera. Dessutom kan signalens styrka styras, i vart fall i viss mån, genom att välja fönster för mätning med avseende på termisk historik. Värmarnas egenskaper är starkt beroende av denna.

9.4 Bedömning av risker i samband med deflagationer

När kockumskapseln öppnades så kom det som en överraskning att det fanns hela 5,3 % vätgas i atmosfären i kapseln samtidigt som det fanns 4,9 % syrgas kvar. Gasblandningar med sådana sammansättningar kan antändas och eventuellt oraska skada. Eftersom man inte visste vilken sammansättning som skulle påträffas så utfördes de första provtagningarna med stor försiktighet, varefter kapseln spolades med kvävgas.

Inför öppningen av återtagskapseln var situationen emellertid en annan. Det fanns nu möjlighet att närmare undersöka riskerna med blandningar av syre och vätgas, samt vidta lämpliga åtgärder.

I bilaga C redovisas en första genomgång av dessa frågor, dels utgående från de tekniska förutsättningarna, dels utifrån olika myndighetsregler.

En viktig slutsats är att säkerheten och eventuella skyddsåtgärder bör bedömas av expertis på området.

10 Diskussion och slutsatser

10.1 Inledning

Det var inte någon trivial beslutsfråga som dåvarande chefen för Äspölaboratoriet, Christer Svemar, ställdes inför i slutet av år 2001 när det kom rapporter om att värmare i testkapslar havererat redan efter något års drift. Den omedelbara reaktionen var att nu fick man lov att gräva upp kapslarna igen och lägga dit nya (eller renoverade), vilket skulle kosta åtskilliga miljoner samt avsevärt försena programmet.

Alternativet var att ta fram kunskap om vad som inträffat och söka göra prognoser, samt – under förutsättning av att prognoserna var positiva – driva befintliga kapslar vidare. Kunskap om vad som inträffat kunde också tänkas ligga till grund för beslut om förtida återtag.

Ytterligare en fråga gällde ytterligare kapslar som ingick i planerna men som då ännu inte hunnit lyftas på plats.

Installationerna av de då fyra prototypkapslarna samt en återtagskapsel hade föregåtts av minutiösa förberedelser. Materialval och dimensioneringar i övrigt hade skett med stor försiktighet och stora marginaler. Därför kunde slutsatsen dras redan initialt att det inträffade knappast torde ha sin grund i några triviala orsakssamband.

Beslutsfattarna på SKB hade emellertid oförvägenheten att satsa på att finna orsakerna och att med stöd av kommande kunskap dels driva befintliga kapslar vidare, dels justera utformningen av nya kapslar.

En försvårande omständighet för sådana undersökningar har naturligtvis varit att kapslarna varit placerade i borrhål i berget med svällande bentonitlera mellan berget och kapslarna. Möjligheterna att mäta vad som pågick inne i kapslarna har varit begränsat till vad man kunnat få fram genom ledarna för matning av el.

Arbetet har därför inriktats på följande områden:

- Impedansspektroskopiska mätningar med användande av de elektriska ledarna för matning av kapslarna i Äspölaboratoriet.
- Uppställning av en försökskapsel för ändamålet (kockumskapseln).
- Kompletterande informationssökning och mätningar.

Nu, i januari år 2013 och cirka tio år senare, kan konstateras att det val av inriktning som SKB gjorde inledningsvis lett till framgång. Som närmare redovisas i avsnitt 9.2.2, är det av de sju kapslarna som installerats i Äspölaboratoriet bara kapsel nummer 2 som inte haft den värmning som planerats. För den kapseln uppstod ett avbrott under hösten 2004, samtidigt med att dräneringen stängdes av. Den troligaste orsaken till detta avbrott bedöms därför vara bentonitens expansion och dess påverkan på kabeln. Det inträffade är således knappast relaterat till de problem som upptäcktes under hösten 2001.

Det bör tilläggas att de problem som observerats med värmarna enbart avser simulering av värmeavgången från det använda bränslet, och har således ingen som helst koppling till frågan om den långsiktiga säkerheten.

10.2 Resultat och slutsatser av undersökningar

10.2.1 Inledning

Denna rapport utgör en syntes av ett antal olika undersökningar vilka tjänat samma syfte. Därför har resultat och slutsatser redovisats i de olika respektive delarna av rapporten. Här redovisas resultat och slutsatser därför bara i stark sammanfattning, och för detaljer hänvisas till respektive avsnitt.

Härutöver dras vissa övergripande slutsatser, och det sker också en viss komplettering med material som kommit till i ett sent skede.

10.2.2 Förstudien och scenarierna

Inför undersökningar av kockumskapseln i samband med och efter dess öppnande behövdes en plan beträffande vad som borde mätas. Därför identifierades ett antal scenarier för orsakerna till det under hösten år 2001 observerade avbrottet i matningen till en av värmarna i återtagskapseln.

Följande scenarier kunde inte enkelt uteslutas:

- A Inläckage genom de stora o-ringarna som löper runt kopparlocket.
- B Inläckage i genomföringen för elkabel.
- C Kvarvarande vatten i spalten mellan järnkapsel och kopparkapsel.
- D Avgång av vatten m m från värmarelementen.
- E Avgång av nedbrytningsprodukter från kablaget.
- F Spridning över ytorna av ämnen som kan tänkas bildas enligt någon av mekanismerna A–E.

Slutsatsen var också att scenarierna A, B, C och F tills vidare kunde ges en lägre prioritet inför det fortsatta arbetet. Ett av huvudskälen till detta var att läckströmmarna uppträdde systematiskt för olika värmare och för fler kapslar.

Ingenting har framkommit i det senare arbetet som pekar på att dessa scenarier (dvs A, B, C och F) skulle utgöra väsentliga förklaringar till det som inträffat. I stället kan konstateras att de processer som visats äga rum utgör fullgoda förklaringar till samtliga observationer.

Det bedöms vidare som osannolikt att A, B och C skulle gälla. Därmed dras slutsatsen att o-ringarna sannolikt varit täta, liksom genomföringen för elkabel.

Även om någon särskild kontroll av frånvaro av vatten mellan kapslarna inte dokumenterats är det ändå rimligt att anta att man knappast satt samman järn- och kopparkapslarna under våta förhållanden. Ett mindre osannolikt scenario är att en kall kompositkapsel (dvs en kapsel med både koppar- och järn behållare) i kallt tillstånd blivit utsatt för fuktig luft så att kondens uppstått, samt att en mindre del av detta vatten kunnat hamna mellan kapslarna eller inuti järnkapseln.

Det är däremot visat att vatten sannolikt har avgått från värmarelementen och att betydande mängder hydrolysisprodukter och andra nedbrytningsprodukter avgått från kablaget. Vatten har även funnits i atmosfären i kapseln, och visst vatten kan som redan nämnts också tänkas ha tillkommit i form av kondens.

Vatten uppträder på ett komplicerat och förbryllande sätt inne i den magnesiumoxid som finns i värmarna. Vatten absorberas snabbt i magnesiumoxid, men initialt bara som fritt vatten. Så småningom reagerar magnesiumoxid med vattnet och bildar magnesiumhydroxid. Denna är emellertid inte stabil vid full effekt hos en värmare eftersom magnesiumhydroxid sönderdelas till magnesiumoxid och vatten vid strax över 400 °C. Vatten diffunderar således inom värmarna beroende på temperaturförhållandena. Vidare är ändpluggarna för värmarna genomsläppliga för vatten i gasfas. Vatten avgår därför från påslagna värmare, medan vatten kan upptas till avslagna. Vid låg effekt kan det hända att temperaturen i delar av magnesiumoxiden ligger under den för sönderdelning av magnesiumhydroxid. I sådana fall blir partialtrycket för vattenånga lägre än en atmosfär och drivkraften för avgång genom ändpluggen i motsvarande grad lägre.

Senare i arbetet uppdagades att vatten sannolikt också bildas i samband med oxidation av pyrolysisprodukter.

10.2.3 Processerna

De huvudsakliga processerna som lett till elektrisk felfunktion har visats vara som följer:

- Vatten har tagits upp i och avgivits från magnesiumoxiden i värmarna på ett i vart fall till synes svårförutsägbart sätt, se den detaljerade beskrivningen i slutet av föregående avsnitt.
- Vatten har bildats i samband med oxidation av pyrolysisprodukter.
- Vatten enligt ovan (se avsnitt 10.2.1) har hydrolyserat silikongummit (polydimetylsiloxan troligen tvärbundet med alkankedjor) i kabelisoleringen. Upp till hälften av ingående 0,72 kg material kan ha förflyktigats.

- Initialt bildade hydrolysisprodukter har kondenserat till lågmolekylära ringformade produkter, varvid hydrolysvattnet har återbildats.
- Silikongummi innehåller dessutom viss andel – kanske 15 % – lågmolekylära och flyktiga andelar från tillverkningen. Dessa har troligen förflyktigats.
- De förångade hydrolysisprodukterna har brutits ner termiskt, under oxidation med kvarvarande syre, nära och/eller på de heta värmartyorna. Därvid har bl a lågmolekylära alkaner och alkener samt bensen bildats (från nedbrytning av tvärbindingsskedjorna), och dessutom myrsyra samt vätgas.
- Flyktiva ämnen, huvudsakligen silikoner och vatten, har kondenserat på kallställena, dvs på och omkring gismapluggen med de elektriska genomföringarna, samt mellan koppar- och järnkapslarna.
- Kondens i gismapluggarna (vilka utgjorde kallställen) i kombination med transienter som förekommit i den elektriska matningen har lett till uppkomsten av elektriskt ledande banor. I några fall har elektriska urladdningar i anknytning till dessa banor lett till bildning av ett förkolnat och elektriskt ledande material, vilket inneburit kortslutning.
- Vatten och syre samt bildad myrsyra m. fl. syror har reagerat med järn och koppar, företrädesvis på ytor med ämnen som kondenserat.
- I ett sent skede i arbetet har upptäckts genom kompletterande informationssökning att koppar har en särskild affinitet till myrsyra och även ättiksyra. Arkeologiska kopparföremål har t ex ofta en beläggning som innehåller formiat.
- Järn i fuktig miljö kan bilda såväl oxid som hydroxid. Båda typerna av reaktionsprodukter har observerats. En del av förekommande syre och vatten har bundits i form av korrosionsprodukter av koppar och järn.
- Ytterytan av järnkapseln har varit förvånansvärt opåverkad. Detta förhållande har kunnat kopplas till den stora temperaturskillnaden mellan ytorna i spalten mellan de två kapslarna, vilken uppgår till cirka 15 grader C, och vilket motsvarar 100 % (kopparytan) respektive < 60 % (järnytans) relativ fukthalt. Även den ovan nämnda höga affiniteten för koppar gentemot myrsyra och ättiksyra kan ha bidragit.

10.3 Rekommendationer för gamla och nya kapslar

Resultaten ovan ledde under våren 2003 till att rekommendationer kunde formuleras avseende fortsatt drift av befintliga kapslar samt utformning och drift av nya kapslar. De återges nedan i sammandrag.

10.3.1 Fortsatt drift av gamla försökskapslar

De scenarier och processer som redovisats i sammandrag i avsnitten 10.2.2 och 10.2.3 ger stöd för antagandet att kapslarnas funktion kan tänkas påverkas genom körsättet (intermittent, en eller flera värmare samtidigt, etc.). Det finns också behov av att kunna göra prognoser beträffande återstående drifttid med adekvat värmarfunktion.

Exempelvis kan användning av många värmare till låg effekt innebära att sönderdelningstemperaturen för magnesiumhydroxid kan underskridas, i vart fall i en del av den magnesiumoxid som finns i en värmare. Med detta driftsätt kan avgivningen av vatten från en värmare bli lägre, och i stället finns det grundad anledning att hoppas på att vatten kan komma att absorberas i värmarna.

En lägre yttemperatur hos värmarna bör också innebära att den termiska nedbrytningen av flyktiga ämnen nära värmarnas ytor reduceras avsevärt. Detta bör innebära minskad generering av sura ämnen kanske främst genom minskad bildning av sådana pyrolysisprodukter som kan oxideras till syror med kvarvarande luftsyre.

Det finns grundad anledning att förmoda att fortsatt drift kan komma att innebära förbättrade förhållanden avseende kallstället vid gismapluggarna. Fortsatt värmning kan förmodas innebära att flyktiga ämnen så småningom tar sig till de allra kallaste delarna av kapseln nämligen över- och underdelarna av spalten mellan järn- och kopparbehållarna.

Mot detta kan dock ställas att fortsatt drift kan tänkas ge upphov till ytterligare bildning av flyktiga ämnen.

Utvecklingen över tid kan följas upp med hjälp av impedansspektroskopi.

10.3.2 Nya försökskapslar

Rekommendationerna ovan beträffande gamla kapslar är i stort tillämpliga även för nya kapslar.

De rekommendationer som formulerats för nya kapslar redovisas i sammandrag i tabell 10-1.

10.4 Uppföljning av utfallet

Som närmare redovisas i avsnitt 9.2, se även 10.1, har värmningen fungerat för samtliga kapslar utom kapsel 2 i Prototypförvaret. Felfunktionen hos den kapseln bedöms dock hänga samman med företeelser utanför kapseln och kopplar således troligen inte till det som (främst) avhandlas i denna rapport.

Uppföljningen har utförts på följande två sätt:

- Löpande kontroll av funktionen hos matningen av elström till värmarna. Detta arbete innefattar vissa mätningar av läckresistenser med konventionellt universalinstrument.
- Mätningar vid vissa tillfällen med impedansspektroskopi (EIS).

Genom att EIS ger data för såväl reaktans (dvs kapacitans/induktans) som resistans för ett stort antal frekvenser kan bidrag från olika delar av systemet som man mäter på särskiljas. För en kapsel ger svaret från värmarna ett utseende som väl svarar mot ett nyquistdiagram, medan svaret från en gismaplug med kondens får ett helt annat utseende med bl a negativ resistens. Det senare utseendet är typiskt för när man har att göra med likriktning och elektrokemiska processer.

EIS-mätningarna på kapslarna i Äspölaboratoriet pekar tydligt på att förhållandena i kapslarna har förbättrats med tiden.

I arbetet har således kunnat verifieras att EIS är en fungerande övervakningsmetod.

10.5 Arbetsmiljöfrågor

I samband med öppnandet av kockumskapseln upptäcktes att gasen i den innehöll såväl vätgas som syrgas. En kontroll över antändningsegenskaper visade att sammansättningen var sådan att en brand skulle kunna fortgå utan stödvärmning.

Risken för deflagationer har därför undersökts, se avsnitt 9.4 och bilaga C.

Slutsatsen är att riskerna bör bedömas av behörig expertis.

Tabell 10-1. Rekommendationer avseende åtgärder för nya kapslar.

Syfte	Åtgärd
Undvika elektriska kontakter vid genomföringsstället	Eliminera gismapluggen
Undvika ämnen som kan generera vattenånga	Värmebehandla järnkapsel och värmare
Undvika ämnen som kan generera andra ångor	Välja lämpligt isolermaterial, ej silikon
Undvika luftsyre och vattenånga	T ex torr argonfyllning
Undvika ämnen som kan breda ut sig över ytor	Undvika silikonolja som har låg ytspänning
Möjlighet att följa upp miljön inuti kapseln	Rörledningar för transport och analys av gas
Långtidsuppföljning	EIS-mätningar
Tolkning och utvärdering av långtidsuppföljning	Referenskapsel + kompletterande försök

Referenser

Publikationer utgivna av SKB (Svensk Kärnbränslehantering AB) kan hämtas på www.skb.se/publikationer.

- Alberty R A, Silbey R J, 1997.** Physical chemistry. 2. uppl. New York: Wiley.
- Alper A M, 1970.** High temperature oxides. Part I. Magnesia, lime and chrome refractories. New York: Academic press.
- Arpe H-J (red), 1990.** Magnesium compounds. I Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 5. uppl. Vol A 15, Isotopes, natural to magnesium compounds. Weinheim: VCH.
- Arpe H-J (red), 1993a.** Refractory ceramics. I Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 5. uppl. Vol A 23, Refractory ceramics to silicon carbide. Weinheim: VCH.
- Arpe H-J (red), 1993b.** Silicones. I Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 5. uppl. Vol A 24, Silicon compounds, inorganic to starch and other polysaccharides. Weinheim: VCH.
- Bard A J, Faulkner L R, 2001.** Electrochemical methods, fundamentals and applications. 2. uppl. New York: Wiley.
- Barsoukov E, Macdonald J R (red), 2005.** Impedance spectroscopy, theory, experiment and applications. 2. uppl. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience.
- Bikales N M (red), 1970.** Silicones. I Encyclopedia of polymer science and technology: plastics, resins, rubbers, fibers. Vol 12, Reinforced plastics to starch. New York: Interscience.
- Bloor D, Cahn R W (red), 1994.** Magnesium oxide. The encyclopedia of advanced materials. Vol 2. Oxford: Pergamon Press.
- Brink R V, Czernik D E, Horve L A, 1993.** Handbook of fluid sealing. New York: McGraw-Hill.
- Brown M, 1995.** Seals and sealing handbook. 4. uppl. Oxford: Elsevier.
- Cano E, Torres C L, Bastidas J M, 2001.** An XPS study of copper corrosion originated by formic acid vapour at 40% and 80% relative humidity. Materials and Corrosion 52, 667–676.
- Carslaw H S, Jaeger J C, 1959.** Conduction of heat in solids. 2. uppl. Oxford: Clarendon Press.
- Clarson S J, Semlyen J A (red), 1993.** Siloxane polymers. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall.
- Clarson S J, Fitzgerald J J, Owen M J, Smith S D (red), 2000.** Silicones and silicone-modified materials. Washington, DC: American Chemical Society. (ACS Symposium Series 729)
- Clarson S J, Fitzgerald J J, Owen M J, Smith S D, Van Dyke M E (red), 2003.** Synthesis and properties of silicones and silicone-modified materials. Washington, DC: American Chemical Society. (ACS Symposium Series 838)
- Cornell R M, Schwertmann U, 2006.** The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. 2. uppl. Weinheim: Wiley-VCH.
- Eggert G, Haseloff S, Euler H, Barbier B, 2011.** When glass and metal corrode together. III: the formation of dicoppertrihydroxy-formate. I Janet Bridgland (red). Preprints of the ICOM-CC 16th Triennial Conference, Lisbon, 19–23 September 2011, WG 09: Metals, Paper 901. Conference CD.
- Gladkov S O, 2003.** Dielectric properties of porous media. Springer Verlag.
- Jezirowski H, Moser B, 1989.** Characterization of formate complexes formed as corrosion products on copper by Raman spectroscopy. Mikrochimica Acta 98, 101–107.
- Kirk R E, Othmer D F, Standen A (red), 1967.** Magnesium compounds. I Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology. 2. uppl. Vol 12, Iron to manganese. New York: John Wiley & Sons.
- Lamnevik S, 1999.** Brand som kemisk reaktion: kunskap om det förebyggande arbetet. Kungälv: Intresseföreningen för processäkerhet.
- Lide D R (red), 2003.** Handbook of chemistry and physics. 84. uppl. Boca Raton, FL: CRC Press.

- López-Delgado A, Cano E, Bastidas J M, López F A, 2001.** A comparative study on copper corrosion originated by formic and acetic acid vapours. *Journal of Materials Science* 36, 5203–5211.
- Macdonald J R (red), 1987.** Impedance spectroscopy emphasizing solid materials and systems. New York: Wiley.
- Macdonald D D, 2006.** Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 51, 1376–1388.
- Malik N H, Al-Arainy A A, Qureshi M I, 1998.** Electric insulation in power systems. New York: Dekker.
- Orazem M E, Tribollet B, Pintauro P (red), 2008.** Tutorials in electrochemical technology: impedance spectroscopy. Pennington, NJ: Electrochemical Society.
- Owen M J, Klosowski J M, 1988.** Durability of silicone sealants. I Lee L-H (red). Proceedings of an International Symposium on Adhesives, sealants and coatings for space and harsh environments, Denver, Colorado, US, 7–9 April 1987. New York: Plenum Press.
- Pietch E (red), 1939.** Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System-Nummer 27. Magnesium Teil B. Die Verbindungen des Magnesiums. Berlin: Verlag Chemie.
- Reynolds J M, 1997.** An introduction to applied and environmental geophysics. Chichester: Wiley.
- Rogstadkjernet L, 2004.** Combustion of gas in closed, interconnected vessels: pressure piling. Akademisk avh. University of Bergen.
- Runt J P, Fitzgerald J J (red), 1997.** Dielectric spectroscopy of polymeric materials. Washington, DC: American Chemical Society.
- Schmitt R, 2002.** Electromagnetics explained: a handbook for wireless/RF, EMC, and high-speed electronics. Amsterdam: Newness.
- Sjöblom R, 2003.** Presskopplingar med o-ring – tillämplighet i fjärrvärmesystem. FVF nr 03 11 01, Svenska Fjärrvärmeföreningen.
- Sjöblom R, Hilborn J, 2004.** Kopplingar i fjärrvärmesystem – inventering av alternativ och utvecklingspotential. Rapport FOU 2004:107, Svensk Fjärrvärme.
- SKB, 2001.** Fud-program 2001. Program för forskning, utveckling och demonstration av metoder för hantering och slutförvaring av kärnavfall. Svensk Kärnbränslehantering AB.
- SKB, 2010a.** Fud-program 2010. Program för forskning, utveckling och demonstration av metoder för hantering och slutförvaring av kärnavfall. Svensk Kärnbränslehantering AB.
- SKB, 2010b.** Fuel and canister process report for safety assessment SR-Site. SKB TR-10-46, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Slemnik M, Doleček V, Gaberšček M, 2002.** Impedance measurements on the passive layers of stainless different heat treated steels. *Acta Chimica Slovenica* 49, 613–621.
- Sumner J S, 1976.** Principles of induced polarization for geophysical exploration. Amsterdam: Elsevier Scientific.
- Zhu B, Hermansson H-P, Sjöblom R, Ramqvist G, 2004.** Investigations of resistance variations in electrically heated canisters for deep repository. I Oversby V M, Werme L O (red). Scientific basis for nuclear waste management XXVII: symposium held in Kalmar, Sweden, 15–19 June 2003. Warrendale, PA: Materials Research Society. (Materials Research Society Symposium Proceedings 807)

Ordförklaringar

Deflagration	En deflagration innebär förbränning som breder ut sig med en hastighet som är lägre än ljudhastigheten. Vanligtvis sker utbredningen till följd av att värme leds till nytt material. Man skiljer mellan deflagration och detonation, där den senare breder ut sig genom att angränsande material antänds till följd av en tryckvåg.
Demonstrationskapslar	Prototypkapslarna samt återtagskapseln (kapseln som använts för försök med återtag).
EDS	Energy Dispersive Analysis. Energidispersiv analys. Tillämpas tillsammans med SEM. Man väljer ut en liten yta i elektronmikroskopet. Mot denna riktas en elektronstråle. Man mäter energin i elektroner som sprids, och kan ur detta få fram kvalitativa mått på ingående grundämnen.
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy, dvs impedansspektroskopi på svenska. Man mäter impedans (se impedans) som funktion av frekvensen.
GC	Gas Chromatography, dvs gaskromatografi på svenska. Provet injiceras i en ström av gas som flödar genom ett (glas)rör (kolonn). I kapillärkolonner finns beläggning på insidan av kapillärerna, och packade kolonner är fyllda med material. Olika molekyler separeras genom att de har olika affinitet till kolonnmaterialen. De kan därför detekteras efter olika retentionstider som är karakteristiska för varje ämne.
Gismaplugg	Kopplingsdon i kopparlocket. Det överför för matning av el till värmarna.
Impedans	Det elektriska motståndet för en växelström kallas impedans. Det består av resistens, som inte påverkar fasen (t ex är spänning och ström lika med noll samtidigt), och reaktans som påverkar fasen i ena eller andra riktningen (kapacitiv respektive induktiv reaktans).
Kockumskapseln	Den kapsel som ställts upp vid K I Maskinverkstad AB med syfte att reproducera de ströresistenser som observerats för kapslar i Äspölaboratoriet. Den var i drift april 2002–januari 2003.
Kondenserbara gaser	Ska tolkas pragmatiskt i denna rapport. Uttrycket avser gaser som vid 1 atmosfärs partialtryck inte kondenserar vid temperaturen hos kolsyreis (dvs $-78,5\text{ °C}$). Jfr permanenta gaser.
MS	Mass Spectrometry, dvs masspektrometri på svenska. Molekylerna slås sönder i vakuum med hjälp av en elektronstråle. Fragmenten accelereras i ett elektriskt fält varefter de separeras efter förhållandet mellan massa och laddning i ett magnetiskt fält.
Permanent gaser	Ska tolkas pragmatiskt i denna rapport. Uttrycket avser gaser som vid 1 atmosfärs partialtryck kondenserar vid temperaturen hos kolsyreis (dvs $-78,5\text{ °C}$). Jfr kondenserbara gaser.
Prototypkapslar	Kapslar 1–6 i tunneln för prototypkapslar.
Ramanspektroskopi	Man skickar in en laserstråle mot provet och mäter hur motsvarande strålning från provet (detta kan mätas i olika vinklar) avviker i frekvens. Avvikelsen kan relateras till vissa vibrationer i den molekyl eller det material som undersöks. Vibrationernas frekvenser är karakteristiska för de kemiska förhållandena.
Röntgendiffraktion	Se XRD.
SEM	Scanning Electron Microscopy. Svepelektronmikroskopi. En elektronstråle sveper över provet i vakuum. Upptagningen ser ut som ett svart-vitt foto, men kan ha mycket högre förstoring än vad som är ens teoretiskt möjligt med ett ljusmikroskop.

TGA	ThermoGravimetric Analysis, dvs termovåg på svenska. Mätning av viktsminskning som funktion av temperaturen.
XRD	X-ray diffraction, på svenska röntgendiffraktion. Fasta ämnen som är kristallina (dvs ofta kristalliserar med ytor som förhåller sig till varandra med vissa bestämda vinklar) är ordnade över avstånd som är stora i förhållande till avstånden mellan närliggande atomer. Oftast finns en grundenhet, en s k enhetscell vars innehåll repeteras. Repetitionen motsvarar translationer med heltalsmultipler av enhetscellens basvektorer. Translation innebär att en enhet förflyttas utan vridning och utan skalning. Monokromatisk röntgenstrålning vars våglängd är ungefär lika stor som längden hos enhetscellens kanter sprids i vissa vinklar och för vissa orienteringar, och detta bestäms dels av enhetscellens dimensioner, dels av orienteringen av kristallen i fråga i förhållande till röntgenstrålen. Intensiteten hos reflexerna beror av innehållet i enhetscellerna (dvs innehållet i en cell eftersom innehållet är detsamma i alla celler). Vid diffraktion av ett finmalet pulver fås ett antal band på grund av att de olika reflexerna från de individuella kornen blir överlagrade. Metoden utför ett kraftfullt verktyg för att bestämma vilken eller vilka s k faser som ingår i ett prov. Ett exempel på en fas kan ofta vara ett visst mineral med en viss ideal kemisk sammansättning. För identifiering av faser jämför man ofta med data i en databas.
Återtagskapseln	Kapsel som installerats i Äspölaboratoriet. Syftet var främst att demonstrera SKB:s metod för återtag av det använda kärnbränslet. Kapseln återtog år 2007.

Impedansspektroskopi – metodbeskrivning

För generella referenser till denna bilaga hänvisas till Bard och Faulkner (2001), Barsukow och Macdonald (2005), Gladkov (2003), Macdonald (1987, 2006), Orazem et al. (2008), Reynolds (1997), Runt och Fitzgerald (1997), Schmitt (2002) och Sumner (1976).

B1 Grundläggande teori

Impedansspektroskopi grundar sig på hur ett material reagerar på elektrisk spänning.

För många material gäller Ohms lag, dvs strömmen genom en kropp liksom strömtätheten i ett volymselement i kroppen är proportionell mot den pålagda spänningen.

Det finns material med mycket stora avvikelser från Ohms lag. Exempelvis förekommer material i elektriska spänningsskydd där en ökning med pålagd spänning med 50 % kan innebära att strömmen ökar med mer än en miljon gånger. En vanlig orsak till avvikelse från Ohms lag är elektrokemiska reaktioner på elektroder. I många tillämpningar gäller emellertid Ohms lag.

För en pålagd likspänning gäller följande enligt Ohms lag:

$$I = U/R \quad (\text{B-1a})$$

där

I = strömmen i ampere

U = spänningen i volt, och

R = resistensen i ohm

Om en isolator placeras mellan elektroderna blir resistensen mycket hög och ingen mätbar ström passerar genom materialet. Vid själva inplaceringen uppkommer dock en liten tillfällig ström genom kretsen genom att polariserbarheten i det som finns mellan elektroderna ändras. Man kan få denna effekt att upprepas hela tiden genom att i stället slå på och av strömmen, eller genom att applicera växelström. Kretsen med elektroderna och mellanliggande material bildar då en kondensator som laddas upp när spänningen ökar och som laddas ur när den minskar. Vid högsta och lägsta värde på spänningen är alltså strömmen noll.

Kondensatorn skiljer sig här fundamentalt från motståndet. Denna släpper igenom mest ström vid högsta absoluta spänningen (motsatt strömriktning vid negativ spänning). Man säger att kondensatorn och resistensen ligger i 90 grader fasskillnad i förhållande till varandra. För ett motstånd ligger strömmen i fas med den pålagda spänningen, medan för en kondensator så ligger strömmen 90 grader före i fas.

För pålagd växelspanning, liksom när man lägger på och slår av en spänning över ett par elektroder med ett material emellan så reagerar materialet i fråga oftast både som ett motstånd och som en kondensator.

Vid kalkyler som innefattar växelström är det ändamålsenligt att använda komplexa tal eftersom man då kan få med såväl resistiva som kapacitiva effekter samtidigt. Ohms lag lyder då i sin generaliserade form som följer:

$$I(w) = U(w)/Z(w) = U(w)/[Z'(w) + Z''(w)i] \quad (\text{B-1b})$$

där

$U(w)$ = den pålagda spänningen

$Z(w)$ = impedansen

w = vinkelfrekvensen⁷ för den pålagda spänningen

⁷ Denna är 2 gånger pi (dvs $2 \times 3,14159$) gånger större än frekvensen i Hertz (cykler per sekund).

$I(\omega)$ = den resulterande elektriska strömmen

$Z'(\omega)$ = den reella (dvs resistiva) delen av impedansen, och

$Z''(\omega)$ = den imaginära (vanligen kapacitiva) delen av impedansen

$i = \sqrt{-1}$, dvs kvadratroten ur (-1) ⁸

Vidare gäller följande:

$$|Z(\omega)| = \sqrt{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2} \text{ och} \quad (\text{B-2})$$

$$\tan \varphi(\omega) = Z''(\omega)/Z'(\omega), \quad (\text{B-3})$$

där⁹

$|Z(\omega)|$ = det absoluta beloppet av den komplexa impedansen $Z(\omega)$

$\varphi(\omega)$ = fasvinkeln

$Z'(\omega)$ = den reella delen av den komplexa impedansen $Z(\omega)$,
dvs den vanliga resistensen R

$Z''(\omega) = -i/\omega C$, där

C = den ekvivalenta kapacitansen

Ofta betraktar man resistensen R och kapacitansen C som frekvensoberoende. Elektriska komponenter som man kan köpa kommersiellt har ofta värden på resistens respektive kapacitans som är nära lika för stora intervall i frekvens (Schmitt 2002). Kapacitanser baserade på luftgap mellan elektroder har också ett stort frekvensberoende.

Impedansmätningar sker emellertid över många tiopotenser i frekvens samtidigt som materialegenskaperna ofta är komplexa. Därför bör man räkna med att såväl resistensen (R) som kapacitansen (C), och särskilt kapacitansen, är frekvensberoende och således bör skrivas som $R(\omega)$ och $C(\omega)$. Ofta varierar den ekvivalenta kapacitansen (jfr formel B-3 ovan) så mycket att det i praktiken kan vara enklare att arbeta med fasvinkeln.

B2 Om ekvivalensketsar och representationer i diagram

Texten i föregående avsnitt förutsätter att man mäter resistens och kapacitans mellan elektroderna på ömse sidor av ett materialprov med en god elektrisk kontakt mellan elektroderna och materialet i fråga. I praktiken får man då olika resistens och kapacitans beroende på vid vilken frekvens man mäter.

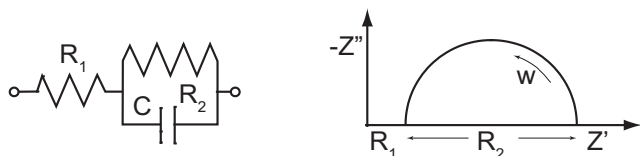
Dessa variationer kan naturligtvis beskrivas med betydligt färre parametrar med användande av diverse matematiska funktioner och uttryck. För personer som arbetar med elektricitet och elektronik ligger det naturligtvis nära till hands att arbeta med ekvivalensketsar, dvs elektroniska kretsar bestående av resistenser och kapacitanser som ger nära samma respons vid olika frekvenser som en verklig provkropp.

En enkel ekvivalenskets visas i figur B-1 tillsammans med hur real- och imaginärdelarna av impedansen varierar med ökad frekvens.

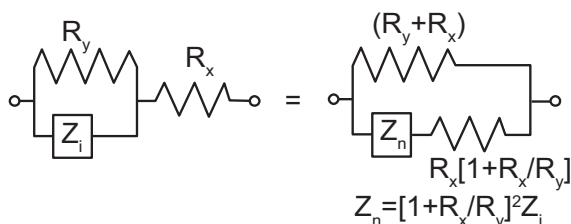
Man kan simulera provrespons med ganska komplicerade kretsar i vilka man försöker beskriva företeelser såväl på elektrodytorna som i ett kanske inhomogent prov. Man bör dock tänka på att ekvivalensketsar inte är unika, se figur B-2.

⁸ Med andra ord är $i \times i = -1$.

⁹ I en rätvinklig triangel kallas den sida som är motstående till den räta vinkeln för hypotenusan, och övriga sidor för kateter. Tangens för en vinkel (förkortat "tan") är motstående katet dividerat med närliggande katet. Vinkeln kan anges antingen i grader (360 grader på ett varv) eller i radianer (två gånger π , dvs $2 \times 3,14159$ radianer på ett varv).



Figur B-1. Till vänster visas en enkel ekvivalenskrets. Till höger visas hur real- och imaginärdelarna för denna krets varierar med ökad frekvens. Man kan visa att de följer begränsningsytan för en halvcirkel. En plot som den till höger kallas för ett nyquistdiagram, se figur B-4, och används ofta för att försöka identifiera delar av ekvivalenskretsar.



Figur B-2. Kretsen till vänster ger exakt samma respons för samtliga frekvenser som den till höger. Figuren illustrerar att ekvivalenskretsar inte är unika.

Förutom nyquistdiagram, se figurerna B-1 och B-4, används ofta Bodediagram med absoluta beloppet av impedansen samt fäsvinkeln som funktion av logaritmen av frekvensen, se figur B-3a respektive B-3b. De har räknats fram för en hypotetisk ekvivalenskrets enligt den i figur B-1. Parametrarna är som följer:

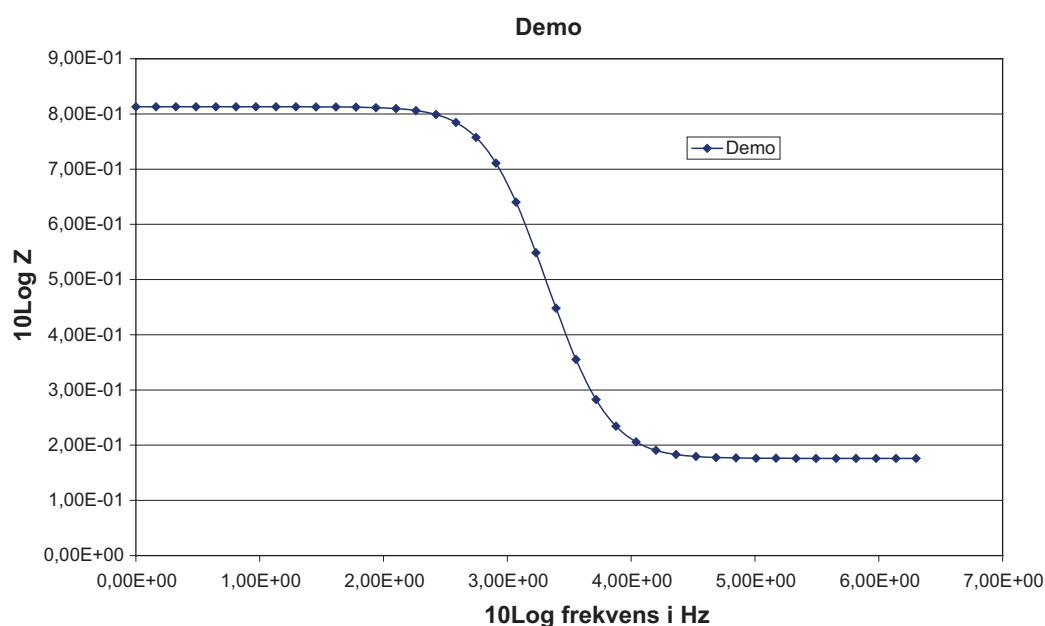
$$R_1 = 1,5 \text{ ohm}$$

$$R_2 = 5 \text{ ohm}$$

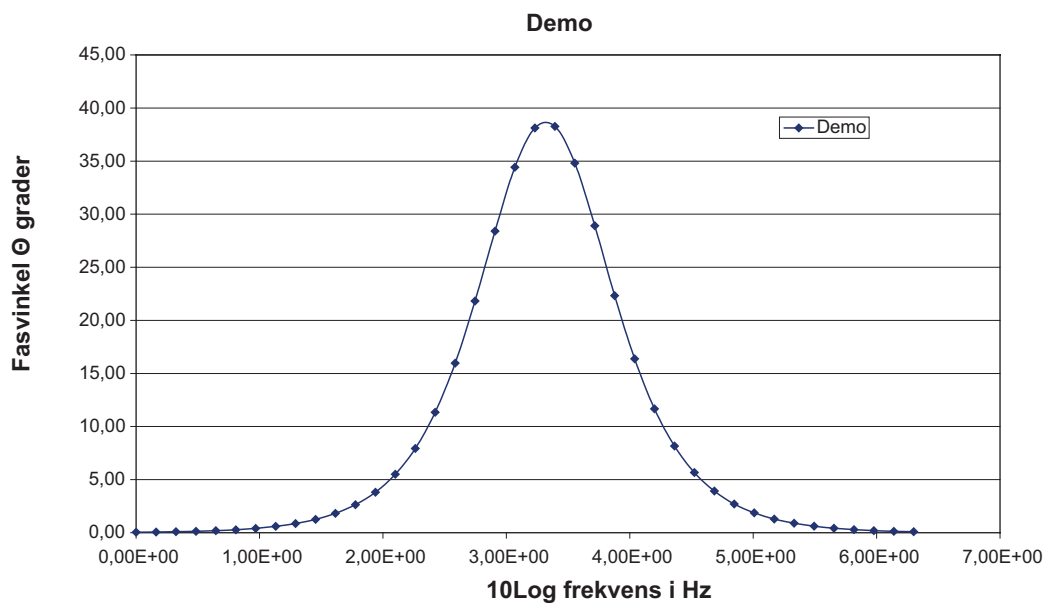
$$CR_2/(2 \times \pi) = 0,001, \text{ dvs } C = 1,2566 \text{ mF}$$

Ekvivalenskretsen i figur B-1 har följande totala impedans (för beteckningar se avsnitt 4.1.1):

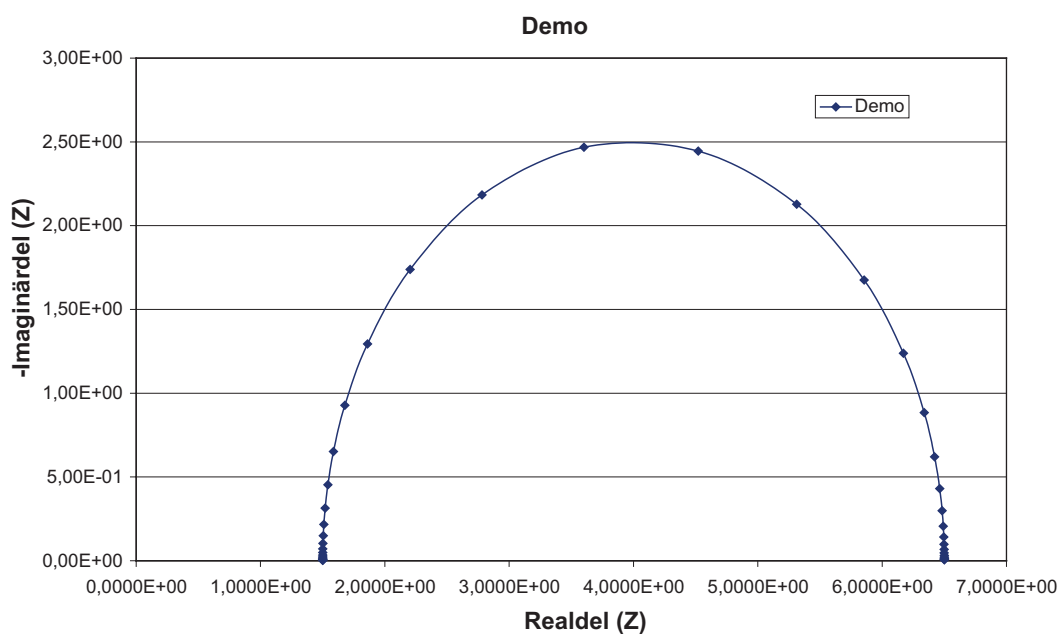
$$Z(w) = R_1 + R_2 \frac{1}{1 + w^2 C^2 R_2^2} + R_2 \frac{i w C R_2}{1 + w^2 C^2 R_2^2} \quad (\text{B-4})$$



Figur B-3a. Bodediagram med logaritmen av absoluta beloppet av impedansen som funktion av logaritmen av frekvensen. För detaljer, se texten.



Figur B-3b. Bodediagram med fasvinkeln som funktion av logaritmen av frekvensen. För detaljer, se texten.

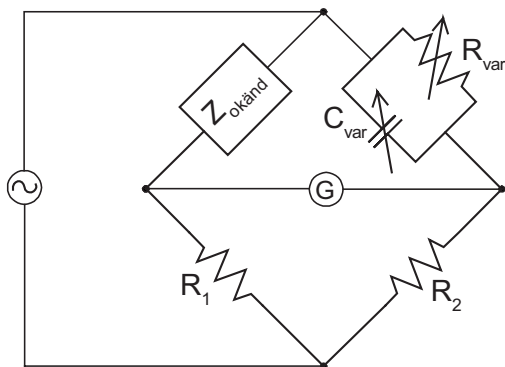


Figur B-4. Nyquistdiagram framräknad utgående från samma förutsättningar som för Bodediagram i figurerna B-3a och B-3b. För detaljer, se text.

B3 Mättekniken

I princip är impedansmätningar mycket enkla att genomföra. Man behöver som minst tre motstånd, varav ett variabelt, en variabel kondensator och en galvanometer, se figur B-5. Som framgår av figuren justeras resistensen i det varierbara motståndet och kapacitansen i den varierbara kondensatorn tills galvanometern blir strömlös. Den okända impedansen räknas sedan ut genom att den är R_1/R_2 gånger impedansen i delkretsen med de varierbara komponenterna.

Generellt sett ska man räkna med att kapacitans och resistens hos provet varierar och måste bestämmas för varje frekvens.



Figur B-5. En växelströmsbrygga för uppmätning av en okänd (kapacitiv och resistiv) impedans. Resistenserna i motstånden R_1 och R_2 är fixa medan motståndet i resistensen R_{var} och kapacitansen i kondensatorn C_{var} kan varieras. Den okända resistensen kan bestämmas genom att R_{var} och C_{var} justeras tills galvanometern G blir strömlös.

För några decennier sedan utfördes också mätningar manuellt på liknande sätt eller med hjälp av oscilloskop. Känsligheten blev måttlig liksom antalet mätpunkter. För mätningar över större frekvensintervall krävdes byte av komponenter samt område på tgenerator och oscilloskop.

I dag görs mätningar praktiskt taget uteslutande med kommersiella instrument som är tillverkade speciellt för uppgiften. Dessa medger att man kan mäta på ett stort antal punkter inom ett mycket stort frekvensområde. Instrumentets funktionssätt är dock olika inom olika frekvensområden, vilket man dock knappast märker av som användare.

Mätningarna kan påverkas av störningar utifrån. Vid mätningar i laboratorieskala brukar man därför placera det prov man mäter på i en s k Faradays bur, dvs i en burk eller låda med ledande plåt eller nät, och där detta ledande material kopplas samman med skärmen till de koaxialkablar som för signalerna mellan provet och spektrometern.

I fält kan signalen störas av telluriska strömmar som inducerats av partiklarna från solen, samt diverse antropogena störfält, t ex läckande elledning. Störningarna kan avse såväl växelström som likström.

Mätningarna kan också påverkas av olika ytfenomen, t ex elektrokemiska reaktioner. Vid försök i laboratorieskala brukar man därför lägga sig på spänningar kring någon hundradels volt. I Summer (1976) rekommenderas vidare att man håller sig under en strömtäthet på $0,001 \text{ A/m}^2$, åtminstone för låga frekvenser. I annat fall blir signalen olinjär.

I fältskala kan det dock vara svårt att hålla sig kring någon hundradels volt, och Summer (1976) rekommenderar att man håller sig mellan 1 och 10 volt.

Både i laboratoriet och i fält kan det vara svårt att få en tillräckligt god kontakt mellan elektrod och testmaterial. Därför använder man ofta saltlösningar för att underlätta detta.

B4 Förutsättningar för inducerad polarisation i olika ämnen

Inför tolkning av impedansspektra är det viktigt att förstå skillnaden mellan sådana ändringar som hänger samman med dynamiska förlopp vilka sker med frekvenser i närheten av den applicerade, och ändringar som enbart kopplar till fördelningen av olika ämnen och material i mikrostrukturen samt till geometrin (förhållandet tjocklek/yta).

Ett exempel på en mikrostruktur, som inte har några molekyl- eller jonrörelser som ger upphov till ändring av polarisationen, men som ändå uppvisar ändrad impedans kan vara en elektronhalvledare där kristalliterna av huvudmaterialet omges av ett material med högre resistivitet. Ett sådant material får en hög polarisation vid låga frekvenser genom att elektroner leds genom halvledaren och

ackumuleras på ömse sidor av skikten mellan kristalliterna. Vid högre frekvenser hinner emellertid denna uppladdning inte att ske till följd av begränsningen i ledningsförmåga hos det halvledande materialet.¹⁰

För jordmaterial hänger dock huvuddelen av polarisationen i det pålagda externa elektriska fältet samman med rörelser för molekyler och joner. Dessa rörelser är av två principiellt skilda slag, vilka också ger olika effekter med avseende på utseendet hos motsvarande impedansspektra.

- 1 Translationsrörelser hos laddade specier (joner).
- 2 Reorientering av polära molekyler och andra specier (defekter och diskontinuiteter).

Translationsrörelserna för laddade specier liknar elektronledningen i exemplet ovan, men med den skillnaden att mobiliteten (migrationshastigheten) är lägre, och för samma resistivitet är antalet partiklar som rör sig större.

Joner i en lösning hoppar mellan jämviktslägen med en hastighet som ofta beskrivs utgående från en första ordningens reaktionshastighet. Om det finns en koncentrationsgradient så utjämnas denna med en hastighet som är proportionell mot gradientens storlek, dvs flödet är lika med minus diffusionskoefficienten gånger koncentrationsgradienten (Alberty och Silbey 1987).

På liknande sätt fungerar en elektrisk gradient, dvs en elektrisk fältstyrka, genom att joner förflyttar sig (makroskopiskt) med en hastighet som är proportionell mot fältets styrka. Dock leder transport av joner till uppbyggnad av laddning på elektrodytor, eller på ytor av isolerande material i mikrostrukturen. Dessa uppladdningar leder till motriktade fält som helt eller delvis eliminerar det externa fältet. Det som driver laddningsbärarna i lösning är bara nettofältet.

Det är emellertid inte alltid som laddning byggs upp på elektroderna. Om spänningen mellan elektroderna är tillräckligt hög kan även (eller i stället) kemiska reaktioner äga rum. I dessa fall "byts" jonladdningarna mot elektroner som tar bort laddning genom att ledas genom elektroder och elektriska ledningar.

De flesta enkla oorganiska joner som inte är komplexbundna har diffusionshastigheter i vatten inom samma storleksordning. Undantag till detta inkluderar oxonium¹¹ – och hydroxidjoner, vilka rör sig cirka tio gånger snabbare än övriga¹².

Den faktor som har den största betydelsen för polariseringens frekvensberoende är emellertid diffusionslängden. Den diffusionslängd i olika riktningar som mikrostrukturen medger varierar mycket kraftigt mellan t ex olika metalloxidmaterial, korrosionsprodukter och pyrolysisprodukter. Polarisationen till följd av jonledning är proportionell mot koncentrationen och det polariserande fältet. Vid låga frekvenser uppkommer motriktade fält som eliminerar denna polarisation.

Polarisation till följd av reorientering av molekyler och andra specier med ett elektriskt dipolmoment förekommer inom stora frekvensintervall. Molekyler som inte är alltför symmetriska har i allmänhet en ojämn laddningsfördelning även om de totalt sett är elektriskt neutrala. På grund av neutraliteten migrerar de inte i externa homogena elektriska fält. Däremot fördelas laddningarna så att delar av molekylen med överskott på positiv laddning lägger sig närmare minuselektroden, och på motsvarande sätt för delar med övervägande negativ laddning. Omorienteringen innebär att man upplever en ökad kapacitans i provet.

Effekten är frekvensberoende. Om den externa fältriiktningen byts alltför ofta hinner omorienteringen inte komma till stånd. Då blir polarisationen betydligt lägre.

¹⁰ En av författarna, Rolf Sjöblom, har arbetat med sådana system under några år vid vad som i dag heter ABB Corporate Research. De används i ventilavledare och andra överspänningsskydd och består av halvledande kristalliter av zinkoxid vilka omges av andra oxider med en lägre elektrisk ledningsförmåga.

¹¹ Oxoniumjoner har den kemiska formeln H_3O^+ , och kallas i dagligt tal för vätejoner, H^+ , vilket dock är oegentligt.

¹² Skälet för detta är att diffusion av oxonium- och hydroxidjoner inte kräver att syret förflyttar sig. Det räcker med att de små väteatomerna hoppar mellan angränsande syreatomer (samt att syre med tillhörande väteatomer reorienterar genom ren rotation).

Det finns emellertid en restpolarisation som uppkommer av andra orsaker, t ex polarisering av valens-elektronerna. Sådan polarisation finns t ex för synligt ljus, och manifesterar sig genom att ljus bryts i en glaslins.

Reorienteringsrörelser ger ofta upphov till nyquistdiagram som liknar dem i figurerna B-1 och B-4. Translationsrörelser som inte är förknippade med kemiska reaktioner vid elektroderna manifesterar sig ofta genom ett linjärt uppträdande i ett nyquistdiagram för låga frekvenser, och där såväl resistens som kapacitiv impedans ökar med avtagande frekvens.

Elektrokemiska reaktioner kan ge upphov till spektra som kraftigt avviker från de två nyss beskrivna typerna. Inte sällan kan negativ resistens observeras (utan att man för den skull har upptäckt något perpetuum mobile) (Barsoukov och Macdonald 2005, Macdonald 2006, Orazem et al. 2008, Slemnik et al. 2002).

Säkerhet inför hantering och öppning av kapslar

C1 Bakgrund

När kockumskapseln öppnades så kom det som en överraskning att det fanns hela 5,3 % vätgas i atmosfären i kapseln samtidigt som det fanns 4,9 % syrgas kvar. Gasblandningar med sådana sammansättningar kan antändas och eventuellt oraska skada. Eftersom vi inte visste vilken sammansättning som skulle påträffas så utfördes de första provtagningarna med stor försiktighet, varefter kapsel spolades med kvävgas.

Inför öppningen av återtagskapseln var situationen en annan. Det fanns nu möjlighet att närmare undersöka riskerna med blandningar av syre och vätgas, samt vidta lämpliga åtgärder. I det följande redovisas en första genomgång av dessa frågor.

C2 Allmän genomgång av säkerhet med hänsyn till brännbarhet hos gas

C2.1 Inledning

Blandningar av vätgas och luft är antändbara inom ett intervall som uppgår till 4–75 % vätgas. Det kan alltså inte uteslutas att gasen i den tidigare öppnade kapseln är antändbar (sammansättningen framgår av tabellen ovan). Det är inte känt hur vätgasgenererande korrosion och syrekonsumtion varierar mellan olika kapslar. Därför måste man utgå från att gasen i den aktuella kapseln kan vara antändbar.

Detta innebär att riskbedömningar behöver göras liksom bedömningar av åtgärder som kan behöva vidtas för att undvika skada.

C2.2 Utförare av utredningar

Professionella sådana utredningar och bedömningar kan göras av bl a:

GexCon AS	Intressentföreningen för Processsäkerhet
Fantoftvegen 38	Ersta
P.O. Box 6015 Postterminalen	640 51 STJÄRNHOV
N-5892 Bergen, Norway	Telefon 0158-430 37
Phone: +47 55 57 43 30	http://www.ips.se
http://www.gexcon.com/index.php	

C2.3 Myndighetsregler

Arbete som innebär att det föreligger potential för explosion styrs av följande föreskrifter från Arbetsmiljöverket:

- AFS 1995:5: *Arbetarskyddsstyrelsens kungörelse med föreskrifter om utrustningar för explosionsfarlig miljö samt styrelsens allmänna råd om tillämpningen av föreskrifterna.*
- AFS 2003:3: *Arbetsmiljöverkets föreskrifter om arbete i explosionsfarlig miljö samt allmänna råd om tillämpningen av föreskrifterna.*

Dessutom gäller som alltid AFS 2001:1: *Arbetsmiljöverkets föreskrifter om systematiskt arbetsmiljöarbete och allmänna råd om tillämpningen av föreskrifterna.*

AFS 2003:3 anger att ” *dessa föreskrifter gäller där någon i arbetet kan utsättas för fara orsakad av explosionsfarlig miljö ...*”. Föreskriften anger vidare bl a följande:

- ”3 § *Utrustningar, installationer, skyddssystem, komponenter, anordningar, verktyg och material skall*
- *vara riskbedömda och lämpliga för den explosiva atmosfär de används i och*
 - *underhållas så att avsett explosionsskydd upprätthålls.*

4 § Byggnader, lokaler och arbetsplatser skall vara utformade så, att så långt det är möjligt inte någon person utsätts för risk att skadas om en explosiv atmosfär antänds.

5 § Hantering med tillhörande instruktioner och rutiner skall vara riskbedömda och lämpliga för den explosiva atmosfär de är avsedda för.

6 § Arbetsgivaren skall se till att den som vistas i explosionsfarlig miljö eller utför arbete som kan påverka explosionssäkerheten skall ha lämplig utbildning, kunskap om explosionsrisker och skyddsåtgärder samt färdigheter i säkert handhavande.

Riskbedömning

7 § Riskbedömning skall vara dokumenterad och ha utförts av någon som har lämplig utbildning och kunskap för att göra riskbedömningar av explosiv atmosfär. I riskbedömningen skall finnas uppgifter om

- explosionsbenägenhet hos blandningen,
- förekommande tändkällor,
- sannolikheten för att explosiv atmosfär uppstår samt dess varaktighet,
- sannolikheten för att en explosiv atmosfär antänds och konsekvenserna av explosionen samt om
- utrymmen, utrustningar, installationer, material eller liknande som har bedömts ha betydelse för explosionsrisken.

Riskbedömningen skall även omfatta

- rutiner för säker hantering i explosionsfarlig miljö,
- erforderlig skyddsutrustning och säkerhetsåtgärder för respektive riskkälla,
- områden som genom öppningar har eller som kan få förbindelse med områden där explosiv atmosfär kan uppstå,
- rutiner för säkert omhändertagande av spill och läckage samt
- lämpligt släckmedel och släckförfarande vid brand för att förebygga explosion.

Riskbedömningen skall omfatta såväl normalt arbete och drift som förväntade avvikelser och fel.

8 § Förnyad riskbedömning och uppdatering av explosionskyddsdocument enligt 16 §, skall göras

- innan en ändring av utrustning, rutiner, recept, råvaror, organisation eller förhållanden i övrigt som kan påverka risken med explosiv atmosfär genomförs samt
- efter inträffad olycka eller tillbud.

Förebyggande skyddsåtgärder mot explosioner

9 § För att förebygga explosioner skall lämpliga tekniska och organisatoriska åtgärder vidtas, i nedan angiven ordning, för att

- förhindra att explosiv atmosfär bildas eller där verksamhetens art inte medger detta,
- undvika att explosiv atmosfär antänds och
- begränsa de skadliga effekterna om en explosiv atmosfär antänds så att risken för personskador minimeras.

Vid behov skall åtgärder vidtas för att förhindra att explosiv atmosfär som antänts sprids i byggnader eller processenheter via rör och ledningar eller på annat sätt.

10 § Ämnen som vid hanteringen kan förekomma i form av gas, ånga, aerosol eller damm skall betraktas som material som kan bilda explosiv atmosfär om inte en undersökning har visat att de inte kan orsaka en explosion.”

C2.4 Diskussion

Explosion brukar indelas i två delar, deflagration och detonation. Deflagration innebär att förbränningsreaktionen sprider sig med underljudshastighet i det medium där explosionen äger rum, för luft cirka 300 m/s. Flamhastigheten och tryckstegringen fortplantar sig lika i alla riktningar vid en deflagration.

För ”gynnsamma” gasblandningar, under instängda förhållanden samt när geometrin är sådan att turbulens gynnas kan deflagrationen övergå till detonation. Detta innebär – enkelt uttryckt – att förbränningsfronten rör sig med överljudshastighet. Särskilda förhållanden med extra höga tryck kan uppkomma just när ljudhastigheten överskrids.

Det har gjorts och pågår (bl a EU-projektet HYSAFE) stora insatser för att förstå just förhållandena för väte. Detta beror bl a på att blandningar av vätgas och luft är synnerligen lättantändliga, förbränningsenergin är hög, strålningsförlusten liten och benägenheten till övergång till detonation hög jämfört med andra gasblandningar.

Författarna till denna rapport gör dock av olika skäl bedömningen att detonation i kapseln kan utelämnas. Därför diskuteras bara deflagration i det följande. *Denna bedömning är dock okvalificerad och bör göras av en person med särskild kompetens på området.*

Författarna till denna rapport gör av olika skäl också bedömningen att en eventuell deflagration i kapseln endast leder till konsekvenser avseende möjligheter att undersöka och tolka kapseln, dvs inga personskador. *Denna bedömning är också okvalificerad och bör göras av personer med särskild kompetens på respektive områden.* Sådan kompetens innefattar gasexplosioner (inklusive intensitet hos ljud och eventuell risk för skada till följd av detta) samt den mekaniska integriteten hos kapseln.

Bedömningen grundar sig på dels bedömningen att trycket i en deflagration inte kan förväntas överstiga 20 bar samt att kapseln med god marginal klarar ett sådant tryck.

Det underliggande resonemanget är som följer.

Den lägsta tändenergin för en blandning av vätgas och luft är 0,02 mJ. Energimängden svarar mot att bli påflugen av en fluga som väger 40 mg och rör sig med en hastighet av en meter per sekund. Energimängder överstigande denna genereras i form av elektriska urladdningar i kläderna när man rör sig samt när man tappar ett föremål.

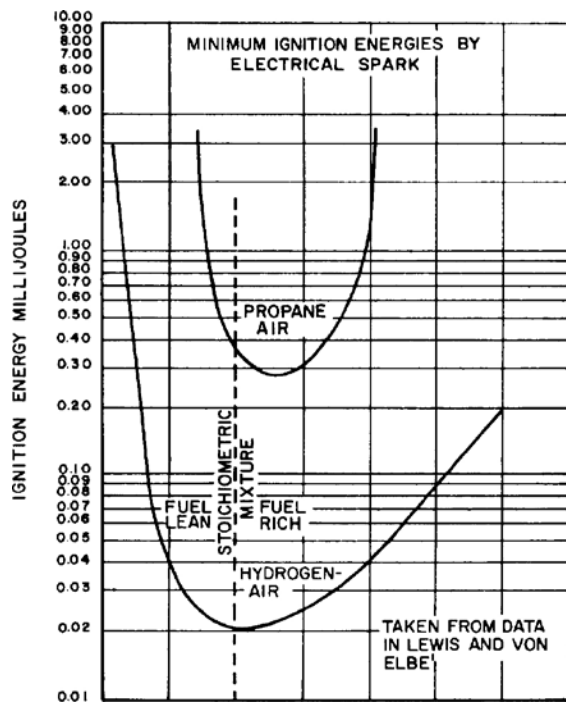
Den energi som krävs för antändning varierar kraftigt med de stökiometriska förhållandena. Den kan vara tre tiopotenser högre nära gränserna för när gasblandningen kan antändas, se figur C-1.

Ett villkor för antändning är att man också uppnår antändningstemperaturen vilken för en optimal blandning av vätgas och luft uppgår till 585 °C. Detta villkor är alltid (eller i vart fall ofta) uppfyllt för elektriska urladdningar men i mycket varierande grad för kollisioner med föremål. I det senare fallet krävs det att man lokalt i kollisionspunkten eller i en avspjälkad del – gnista – uppnår denna temperatur. Stål och korrosionsprodukter av stål är ogynnsamma i detta avseende medan koppar har gynnsamma egenskaper.

Man bör räkna med att gas som lämnar kapseln därmed blir tillgänglig för tändning genom elektriska urladdningar. Man bör också räkna med (alternativt utreda förutsättningarna för) att mekaniska kollisioner kan inträffa inuti kapseln så snart den förflyttas, och att dessa kan leda till antändning.

Över huvud taget bör arbete i närheten av kapseln inte förekomma förrän säkerheten har värderats eftersom detta skulle bryta mot en av grundreglerna för säkert arbete med gaser. GexCons ”*Gas explosion handbook*” anger nämligen under rubriken ”9.4 Guidelines” att man ska ”*Avoid combustible mixtures that can cause internal explosions. It is bad practice to rely solely on elimination of sources of ignition.*”

Det tryck som kan tänkas uppkomma i samband med en deflagration är maximalt 8,0 bar i det enkla fallet (se Rogstadkjernet 2004). Detta svarar mot det högre tryck som erhålls till följd av den högre temperaturen. I praktiken kan dock väsentligt högre tryck uppkomma (förutom det som ovan nämns beträffande detonation) genom att deflagrationen kan trycka samman ännu inte antänd gas i trånga utrymmen. En kapsel med sina kanaler har en geometri som ger förutsättningar för detta. Med stöd av nyss angivna källa, figur 5,14, uppskattas effekten dock inte kunna ge upphov till tryck som överskrider 20 bar. (Som redan framhållits är denna slutsats inte dragen utifrån egen expertis på området).



Figur C-1. Antändningsenergien som funktion av innehåll av brännbar gas i luft (troligen i mol- och volymprocent).¹³

Slutsatser i sammanfattning

- Arbete i närheten av en frilagd kapsel bör undvikas tills dess att säkerheten har utvärderats.
- Arbete bör utföras i enlighet med Arbetsmiljöverkets regler avseende bl a explosiva gasblandningar.
- Utredning av beträffande risker och åtgärder med hänsyn till antändbar gas bör göras av person/organisation med lämplig kompetens.
- Troligen bör denna utredning kompletteras med en utredning avseende kapselns mekaniska integritet för de tryck som kan tänkas uppstå.
- Dessa insatser bör utföras i samverkan med personer som är förtrodda med förutsättningarna (utformning av kapslar m m).
- En icke-professionell genomgång pekar på att antändning av antändbar gasblandning kan ske om kapseln flyttas (mekanisk interaktion) eller om gas tas ut (elektriska urladdningar).
- En icke-professionell genomgång pekar också på att inga personskador skulle uppstå om gasen inuti kapseln skulle antändas, dock skulle det vara svårare att undersöka kapseln och dra slutsatser beträffande elektrisk integritet under drifttiden.

C3 Återtagskapseln och tryckkärlsreglerna

Aktuella föreskrifter är som följer:

AFS 2005:02 Tillverkning av vissa behållare, rörledningar och anläggningar.

AFS 2005:03 Besiktning av trycksatta anordningar.

AFS 2002:01 Användning av trycksatta anordningar.

AFS 1999:04 Tryckbärande anordningar.

De finns att ladda ner från <http://www.av.se/lagochratt/afs/>.

¹³ Från Caras. *Prevention, detection, and suppression of hydrogen explosions in aerospace vehicles*. Redstone Scientific Information Center, Alabama.

AFS 1999:04 handlar om det som faller under EU:s tryckkärlsdirektiv (PED) och kopplar till fritt utbyte av varor och tjänster inom EU, d v s hur standardutrustningar och armaturer skall vara konstruerade, tillverkade och kvalitetssäkrade. AFS 2005:02 handlar om det som faller utanför PED och är inte harmoniserad inom EU. Arbetsmiljöverket har dock valt likartade regler.

Följande strecksats återfinns i §3 i AFS 1999:4:

”Anordningar som omfattar höljen eller maskindelar för vilka dimensioneringen, valet av material och konstruktionsreglerna i huvudsak baseras på krav på tillräcklig hållfasthet, styvhet och stabilitet mot statisk och dynamisk påkänning under drift eller på andra egenskaper som hänger samman med deras funktion och där trycket inte har väsentlig betydelse för konstruktionen.”

Citatet visar att en kapsel är undantagen från AFS 1999:4.

Återstår att utröna förhållandet till AFS 2005:2 (dvs icke-PED). Här finns inte något motsvarande undantag för mekaniska konstruktioner. Enligt Prevents senaste databas (version 12.0) över kemiska ämnen är en gas huvudsakligen innehållande väte mycket brandfarlig, vilket gör att fluiden enligt §3 skall klassas som 1a. Enligt §4 gäller krav G om innehållet är 1a och volymen över 1 000 liter. Enligt tidigare PM (2003-02-03) är innervolymen 1,08 kubikmeter, vilket skulle innebära att kapseln bör klassas som krav G. Däremot är det inte aktuellt med krav K eftersom volymen är mindre än 5 000 liter. Att volymen hos de olika kanalerna i kapseln skall räknas samman framgår av §5.

Naturligtvis finns det anledning att fråga sig om en så apart, ovidkommande och tillfällig användning under tryck som den aktuella verkligen skall innebära klassning som tryckkärl. Frågan finns belyst i det tillhörande allmänna rådet där det i kommentarerna till §5 (sidan 39) anges som följer: *”En behållare bör dock inte anses vara avsedd för eller konstruerad för ett visst ändamål eller visst innehåll om det som gör att den kan klassas som avsedd för detta ändamål bara förekommer ytterst tillfälligt och har ringa betydelse för säkerheten.”*

Vi hamnar därmed under de krav som innebär att god industriell praxis är tillämpbar och att det inte krävs en omfattande särskild kvalitetssäkring, säkerhetsanalys och dokumentation.

Det kan ändå vara klokt att undersöka vad som står i bilaga 1 till AFS 2005:02 liksom vad det står om besiktning i AFS 2005:3 och användning i AFS 2002:01.

Det viktigaste i detta avseende finns nog egentligen redan i texten ovan, nämligen att undersöka att kapseln klarar de tryck som kan komma i fråga utan att någon kan komma till skada. Detta innebär inte nödvändigtvis att kapseln måste hålla. Det kanske går att visa att den går sönder på ett kontrollerat och acceptabelt sätt. Koppar är ju mycket duktilt, vilket kan tänkas innebära att kapseln inte fläks upp eller spricker sönder i bitar, utan bara öppnar sig i en spricka så att gasen kan läcka ut och trycket sänkas. Här är det dock viktigt att tänka på att kunna ta hand om gasen utan att den antänds. Det framgår av texten ovan att frågor kring den mekaniska integriteten bör värderas av en specialist (och inte av författarna som här).