

Analyser av koppar från prototypkapsel 5 och 6

Claes Taxén, Martin Lundholm, Dan Persson,
Dan Jakobsson, Miroslava Sedlakova, Mats Randelius,
Oskar Karlsson, Pontus Rydgren
Swerea Kimab

December 2012

Svensk Kärnbränslehantering AB

Swedish Nuclear Fuel
and Waste Management Co

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



ISSN 1651-4416

SKB P-12-22

ID 1390541

Analyser av koppar från prototypkapsel 5 och 6

Claes Taxén, Martin Lundholm, Dan Persson,
Dan Jakobsson, Miroslava Sedlakova, Mats Randelius,
Oskar Karlsson, Pontus Rydgren
Swerea Kimab

December 2012

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

'Prototyp' är en försöksserie där SKB, Svensk Kärnbränslehantering AB, exponerar fullskaliga koppar-kapslar under förhållanden avsedda att vara representativa för ett förvar för använt kärnbränsle, dock utan radioaktivitet (SKB 2012). Koppar från en av dessa installationer, deponeringshåll 5, har undersökts avseende korrosion. Prover har också tagits från kapseln som varit exponerad i deponeringshåll 6. Borrkärnor tvärs igenom kapselväggen har dokumenterats avseende mikrostruktur. Samtliga prover har varit exponerade omkring sju år i prototypförvaret.

Gjorda undersökningar föranleder följande slutsatser:

Avseende ringen ovanpå kapseln från deponeringshåll 5: Lokala korrosionsangrepp med djup av 3–5 µm finns. Den allmänna eller jämna korrosionen som skett kan inte kvantifieras. De relativt skarpa spåren efter bearbetning av materialet före exponering tyder dock på att den allmänna korrosionen varit ringa. Små mängder korrosionsprodukt har detekterats vid ytanalys. Malakit, en basisk koppar(II)-förening, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ samt koppar(I)oxiden Cu_2O identifierades. Ytprofilen på kopparytan är, bortsett från spåren efter bearbetning och områden med lokal korrosion, relativt jämn. Metallografisk undersökning av ett tvärsnitt visar inte någon tendens till groppfrätning eller interkristallin korrosion. Analys med avseende på väte genom att smälta en viss mängd metall visar inte någon förhöjd vätehalt.

Avseende materialet i kapseln från deponeringshåll 6: Kapseln har inte specifikt undersökts avseende korrosion. Tvärsnitt av borrkärnor genom kopparkapseln har dokumenterats metallografiskt och uppvisar inget anmärkningsvärt.

Contents

1	Bakgrund	7
2	Experimentellt	9
2.1	Provtagning	9
2.1.1	Provtagning från kapsel exponerad i deponeringshåll 5	9
2.1.2	Provtagning från kapsel exponerad i deponeringshåll 6	10
2.2	Provpreparering	11
2.2.1	Koppar från deponeringshåll 5	11
2.2.2	Koppar från deponeringshåll 6	11
2.3	Analysmetoder	12
2.3.1	Ljusoptisk mikroskopi (LOM)	12
2.3.2	Konfokal mikroskopi	12
2.3.3	Fourier Transform InfraRöd spektroskopi, FTIR	12
2.3.4	Röntgendiffraktion, XRD	12
2.3.5	Svepelektronmikroskopi, SEM	12
2.3.6	Analys med Laser ICP-MS	13
2.3.7	Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, GDOES	13
2.3.8	Väteanalys	13
2.3.9	Metallografiska tvärsnitt	14
3	Resultat	15
3.1	Ljusoptisk mikroskopi	15
3.2	Konfokal mikroskopi	15
3.3	FTIR-analys	17
3.4	XRD analys på kopparytor	22
3.5	Svepelektronmikroskopi	24
3.5.1	Ytanalyser med SEM	25
3.5.2	Profilanalyser med SEM	27
3.6	Analys med Laser ICP-MS	28
3.7	GDOES	29
3.8	Analys av väte i koppar.	30
3.9	Metallografisk undersökning	31
3.9.1	Koppar från deponeringshåll 5	31
3.9.2	Koppar från kapsel från Prototyp deponeringshåll 6	31
4	Diskussion	41
5	Slutsatser	43
	Referenser	45
	Appendix 1 Bilder från svepelektronmikroskopi	47

1 Bakgrund

'Prototyp' är en försöksserie där SKB, Svensk Kärnbränslehantering AB, exponerar fullskaliga kopparkapslar under förhållanden avsedda att vara representativa för ett förvar för använt kärnbränsle, dock utan radioaktivitet. Det primära syftet med försöksserien har varit att studera bentonitens uppträdande men det bedöms meningsfullt att också undersöka kopparen med avseende på korrosion och korrosionsprodukter. Swerea-Kimab har av SKB fått i uppdrag att genomföra en sådan korrosionsundersökning. I uppdraget ingår också att bestämma vätehalten i kopparmetallen samt att utföra en metallografisk studie av kopparmetallen. Väte i koppar kan eventuellt försämra metallens mekaniska egenskaper. En källa till väte skulle kunna vara korrosion av koppar till kopparsulfid med vatten som oxidationsmedel. En annan källa är väte som bildats på insidan av kapseln vid korrosion av komponenter i de elektriska värmelement som använts för att hetta upp kapseln.

En relativt bred uppsättning av analysmetoder har använts för att karaktärisera korrosion och korrosionsprodukter. Provtagningen för korrosionsundersökningen gjordes i anslutning till att de övre delarna av kapseln i deponeringshål 5 frilades från bentonit.

En serie metallografiska tvärsnitt från en kapsel som exponerats i deponeringshål 6 har också studerats. Eftersom denna kapsel förvarats i tunnelsystemet vid Äspö under några månader bedömdes det inte meningsfullt att undersöka denna kapsel med avseende på korrosion. Tabell 1-1 visar kronologi för kapslarna i deponeringshål 5 och 6.

Tabell 1-1. Kronologi för kapslarna.

	Kapsel 5	Kapsel 6
Start datum (återfyllnad klar)	jun-2004	jun-2004
Upptag ur deponeringshål	dec-2011	jul-2011
Till markytan	dec-2011	nov-2011

2 Experimentellt

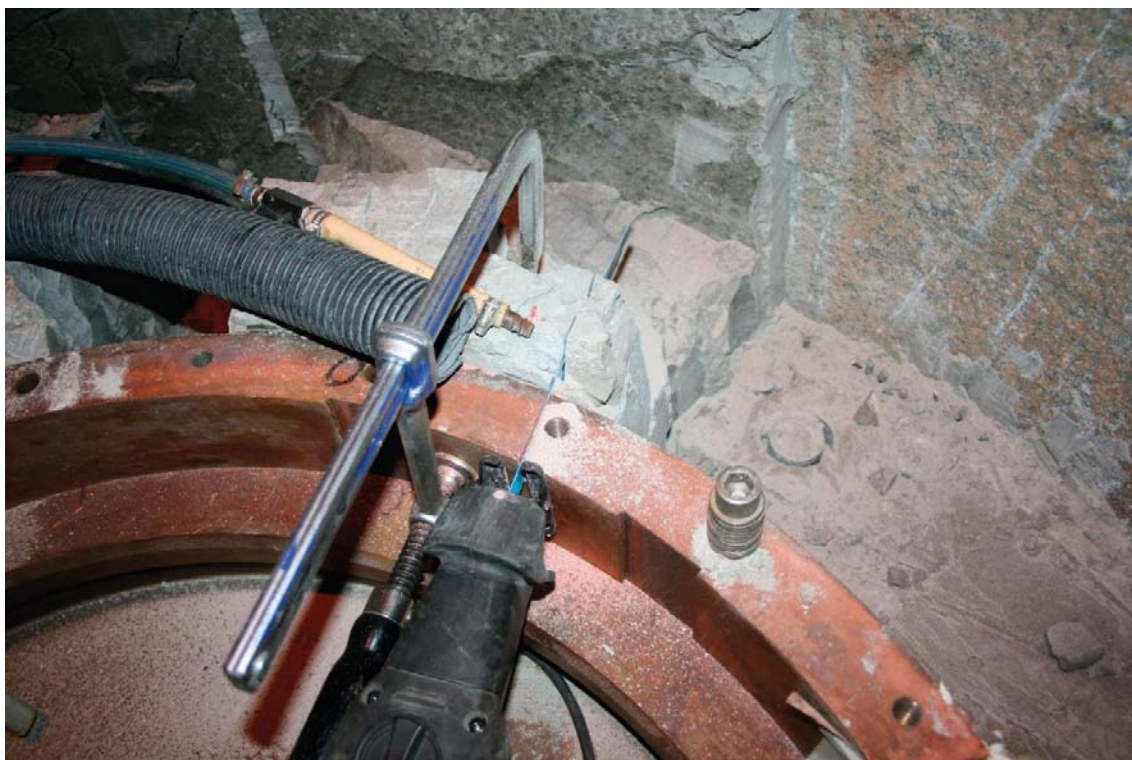
2.1 Provtagning

2.1.1 Provtagning från kapsel exponerad i deponeringshål 5

Kopparprov togs från en distansring som placerats ovanpå kapseln i deponeringshål 5 och inte från själva kapseln. Kopparkapslarna i prototypförvaret har varit elektriskt uppvärmda och försedda med olika sensorer. Utförandet skiljer sig därmed något från det utförande som kapslar avsedda för använt kärnbränsle kommer att ha. Direkt ovanpå varje kapsel i prototypförvaret ligger en kopparring som distans till ett extra kopparlock. Syftet med dessa dubbla lock är att skydda genomföringen för kablar mot skador.

Provtagning skedde 2011-10-20 i samband med att de övre delarna i kapseln frilagts från bentonit. Figur 2-1 visar ett foto från tillfället. Syftet var att förutom koppar också ta en bit av den närliggande bentoniten i ett stycke. Flera olika prov från kopparringen togs ut och förslöts under vacuum i aluminiumpåsar. Bentoniten i kontakt med kopparen föll ibland sönder vid sågningen. Bland annat för att möjliggöra analys av kopparhalt i bentonit önskade man ett sammanhängande block av bentonit. Analyser av bentoniten utfördes av Clay Technology och redovisas inte i denna rapport. I samråd med Lars-Erik Johannesson, Clay Technology beslöts att kopparprov märkt 270° skulle analyseras. En borrkärna med bentonit togs också för att användas som referensmaterial vid ytundersökningar av koppar med XRD och FTIR.

Enligt önskemål och i samråd med Christina Lilja överlämnades ett stycke koppar från ringen till Gunnar Hultquist. Samtliga här redovisade analyser från deponeringshål 5 avser kopparprov märkt 270°.



Figur 2-1. Foto från provtagning av ringen ovanpå kapseln i deponeringshål 5.

2.1.2 Provtagning från kapsel exponerad i deponeringshåll 6

Kopparprov från själva kapseln som tidigare exponerats i Prototyp deponeringshåll 6 togs 2011-11-28–2011-11-29. Kärnborr användes för att ta ut cylindriska prov från kopparkapseln. Avsikten var att ta prov från:

En provbit från locket.	Id nr-Prov 1
En provbit långt upp på mantelytan.	Id nr-Prov 2
En provbit i mitten av mantelytan.	Id nr-Prov 3
En provbit långt ner på den mantelytan.	Id nr-Prov 4
En provbit från de svetsade delarna på mantelytan.	Id nr-Prov 5
En provbit från botten nära svetsen.	Id nr-Prov 6
En provbit från bottenplattan.	Id nr-Prov 7

Ett 28 mm kärnborr användes för uttag av provbitar. Fäste för magnetborrmaskin monterades på kapselvaggan för aktuell borrarposition. Under borrarningen mättes temperaturen i koppargodset. Någon märkbar temperaturhöjning noterades inte. Både det omgivande godset och borkärnan kändes svala vid beröring. Kopparkärnan togs ur borret och lades i en påse av den typ som användes vid provtagningen i sektion 2.1.1. Figur 2-2 visar ett foto från provtagningstillfället.

Inget prov från bottenplattan nära svetsen kunde tas. På grund av kapselns konstruktion var godstjockleken där 10 cm istället för 5 cm. Borrutrustningen hade valts för 5 cm godstjocklek. Det bedömdes att tillräcklig information kunde erhållas från proverna 1–5 samt 7 och att prov med Id nr-Prov 6 fick utgå ur serien.



Figur 2-2. Foto från provtagning av kapseln som varit exponerad i Prototyp deponeringshåll 6.

2.2 Provpreparering

2.2.1 Koppar från deponeringshål 5

Samtliga här redovisade analyser avser kopparprov märkt 270°. Delprov från detta togs ut enligt skissen i figur 2-3. Blocket sågades upp i mindre bitar med en vattenkyld såg.

Prover som togs ut för att analyseras avseende ytans topografi med hjälp av konfokal mikroskopi betades först i lösning 1 för att avlägsna korrosionsprodukter från ytan. Prover som togs ut för att visa korngränser i kopparmetallens struktur (metallografi) etsades i lösning 2.

Lösning 1: (betning av ytteryta för rengöring)

50 g amidosvavelsyra (H_3NSO_4) per 1 000 ml vattenlösning

Lösning 2: (etsning av inre ytor för att visa korngränser)

40 g CrO_3

7,5 g NH_4Cl

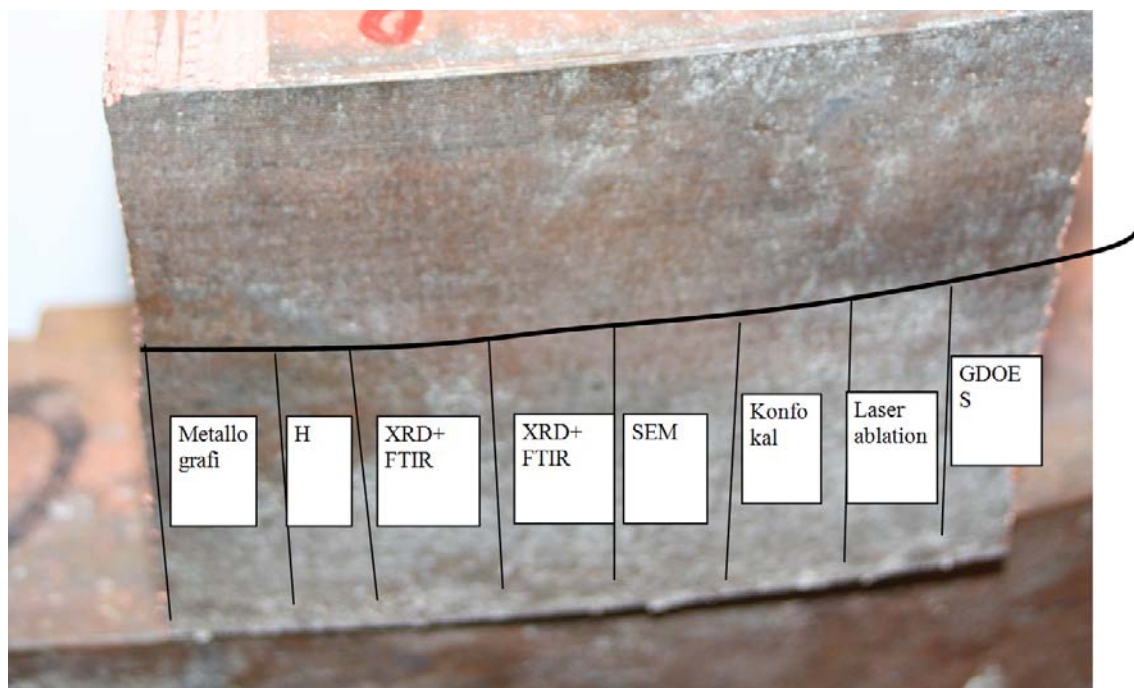
50 ml H_2SO_4

50 ml HNO_3

1 900 ml H_2O

2.2.2 Koppar från deponeringshål 6

Borrkärnorna från kapseln sågades itu på längden. Den ena halvan slipades och betades i lösning 2.



Figur 2-3. Kopparblocket med id-märkning 270° och en approximativ indelning för delprov för de olika analysmetoderna.

2.3 Analyismetoder

2.3.1 Ljusoptisk mikroskopi (LOM)

Ljusoptisk mikroskopi utfördes med mikroskop Askania, MZM 1 för låg förstoring (10–50x förstoring) och Leica DM IRM för hög förstoring (50–1 000x förstoring). Båda mikroskoperna är försedda med digitalkamera Kappa DX 40.

2.3.2 Konfokal mikroskopi

Konfokal mikroskopi användes för att avbilda en ytprofil av metallytan. Det använda instrumentet är Olympus LEXT laserscannande konfokalmikroskop med inkluderat ljusoptiskt mikroskop. Upplösningen i z-led är bättre än 0,01 μm .

Konfokal mikroskopi gjordes efter rengöring och betning av ett kopparstycke för att avlägsna bentonitresten och vidhäftande korrosionsprodukter. Avbildning och mätningar gjordes med 10x, 20x samt 50x förstoring.

2.3.3 Fourier Transform InfraRöd spektroskopi, FTIR

Fourier Transform InfraRöd spektroskopi användes för att identifiera korrosionsprodukter som inte är fullständigt kristallina. Korrosionsprodukterna analyserades med flera metoder: FTIR-mikroskopi, ATR-FTIR (ATR=Attenuated Total Reflectance) analys direkt på ytan samt ATR-FTIR analys och KBr-transmissionsanalys som gjordes på pulver som avlägsnats från ytan. Bentonit från deponeringshål 5 analyserades också för att användas som referens.

FTIR-mikroskopimätningar gjordes omedelbart efter att proven mottogs men också efter att XRD analysen var gjord. Analysen av pulvret gjordes 2 veckor efter att proven mottogs.

FTIR-mätningar gjordes med en Biorad 175 C spectrometer utrustad med ett UMA 500 mikroskop. ATR-FTIR och KBr transmissionsspektra registrerades med en DTGS detektor (DTGS = Deuterated TriGlycine Sulfate) i området 230 till 4 000 cm^{-1} medan en MCT detektor (MCT = Mercury Cadmium Telluride) med lågt vågtal 'cut-off' av 430 cm^{-1} användes för FTIR-mikroskopi. Alla spektra registrerades med en upplösning av 8 cm^{-1} .

2.3.4 Röntgendiffraktion, XRD

Röntgendiffraktion, XRD, användes för att identifiera kristallina föreningar. Här utfördes undersökningen direkt på den exponerade ytan. Pulverdiffraktion gjordes med utrustning benämnd 'D8 Discovery': parallell strålgång genom Göbbelspegel, 1,2 mm divergensslit, och lång sollerslit på detektorsidan. Strålning med Cu K α med energidispersiv detektor, SolX. Undersökningen gjordes med goniometer i θ - θ uppställning vilket innebär att provet är fixt och horisontellt. Den studerade ytan hade en storlek av 1 \times 12 mm.

Diffraktogrammen matchade mot ICCDs "PDF 4+" (version 2009) med elementfilter på H, B, C, O, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn och Mo då dessa identifierades med Laser ICP-MS. Matchning utfördes med EVA-mjukvara (från Bruker).

2.3.5 Svepelektronmikroskopi, SEM

Svepelektronmikroskopi, SEM, användes för att ge mikroskopbilder och fördelningen av olika grundämnen lokalt på ytorna. Det använda instrumentet är ett svepelektronmikroskop JSM 7000F med detektorer för tillbakaspridda elektroner (BSD) och sekundära elektroner (SE). Instrumentet har energidispersiv spektrometer (EDS) och våglängdsdispersiv spektrometer (WDS) från Oxford Instruments. Mikroskopet används för högupplösta undersökningar av mikrostrukturdetaljer genom karakterisering av deras morfologi och kemi. Inträngningsdjupet för ytanalyser på koppar är omkring 0,5 μm .

Svepelektronmikroskopi användes både för att studera den exponerade kopparytan 'uppifrån' dvs. vinkelrätt mot ytan och på tvärsnitt som gjorts vinkelrätt mot ytan.

2.3.6 Analys med Laser ICP-MS

LA-ICP-MS står för Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry. Material avlägsnas från provet med hjälp av en kraftig laserstråle. Partiklarna förs med hjälp av helium in i ett argonplasma, i vilket atomerna joniseras. De olika jonerna sorteras med avseende på massa och laddning i en masspektrometer. Metoden är mycket känslig och kan bestämma halter i ppm-nivå. De vanliga grundämnena i atmosfären kan dock inte bestämmas pga. bakgrundsproblem. Analysbredder är 25–250 μm och inträngningsdjupet $\sim 1 \mu\text{m}$. Strålen kan svepas över ytan och upprepade svep kan göras över samma yta. En fördel med tekniken är att man kan analysera provets sammansättning och även genom att göra ett svep över ytan kan man se om provets sammansättning varierar. För att kunna bestämma provets sammansättning kvantitativt analyseras parallellt även ett referensmaterial med känd sammansättning. Som referens för denna analys användes ett referensprov ”BAM –M385” som är ett kopparprov. Detta material har inte känd halt klor och därför använde vi för bestämning av klor ett referensprov ECRM 882-1.

2.3.7 Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, GDOES

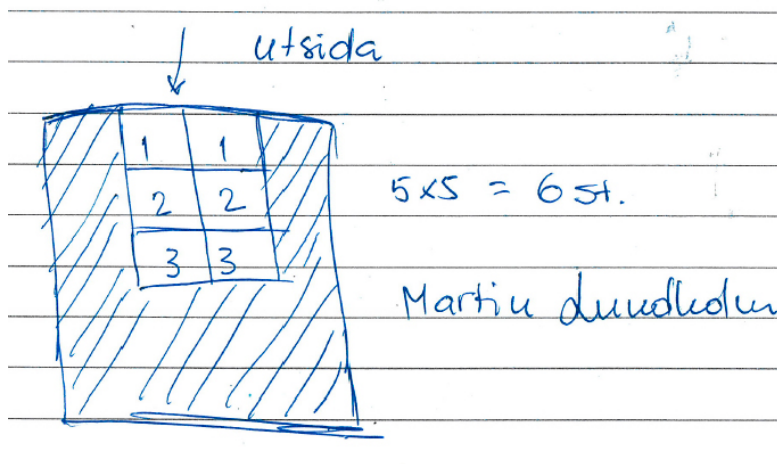
En elektrisk gnista förångar ett ytskikt och gasen analyseras avseende grundämnen. Analysen ger en djupprofil på upp till omkring 50 μm , ibland djupare. Fördelen med metoden är att man erhåller en djupprofil för aktuella grundämnen. Absoluthalten är dock inte exakt utan bygger på en kalibrering. Använd utrustning: Leco GDS 850 glimurladdningsspektrometer

2.3.8 Väteanalys

Utrustningen som användes vid analysen av koppar med avseende på väte betecknas LECO Rhen 602. Totalt sex delprover analyserades. Storleken på delproven av koppar var omkring $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}$ och massan omkring 1,3 gram per prov. Skissen nedan visar hur delproven togs ut.

Utsida anger den yta som exponerats mot bentonit. Samtliga delprov avgradades manuellt efter sågning och delproven från utsidan slipades för hand till en blank yta. Proven smältes i en grafitdegel. Frigjorda gaser fångades upp i en atmosfär av en ädelgas och innehållet av bildad vätgas bestämdes.

Exakt temperatur vid vilken vätet avgår kan inte utläsas av metoden. Analysen omfattar allt väte som avgått vid en temperatur av 2500°C . Analyserna utfördes 2011-10-25. En referensanalys av ett prov med känd vätehalt gjordes i direkt anslutning till provanalyserna. Detta referensprov hade beteckningen Leco 501-529, och bestod av 6 ppm väte i stål och användes som kalibrering. Före och efter kopparanalyserna gjordes referensanalyser av väte i titan. Nominellt har detta prov halten $11,0 \pm 1,2 \text{ ppm H i Ti}$. Analysen utförd före kopparanalyserna visade 11,1 ppm H i Ti och analysen efter visade 11,6 ppm H i Ti. Referensanalyserna av väte i titan tyder inte på någon onormal drift i instrumentets kalibrering under den tid analyserna av koppar gjordes. En detaljerad beskrivning av analysmetoden ges av Lawrenz och Hawkins (2012).



Figur 2-4.

2.3.9 Metallografiska tvärsnitt

Tvärsnitt av metallprovet göts in i en harts som normalt används för detta ändamål.

Metallytan slipades på en roterande skiva med successivt finare slippapper med kiselkarbid ned till finhetsgrad 1 200. Efter detta polerades proverna på en roterande skiva med successivt finare diamantpasta ned till 1 μm . Ytan studerades och fotograferades i mikroskop enligt sektion 2.3.1.

Tvärsnitten förlades så att profilen, d.v.s kanten på tvärsnitten, kom att återspegla de lokala korrosionsangreppen och ge information om tendens till gropfrätning och interkristallin korrosion. Profilen studerades endast från kopparprov från koppar i deponeringshål 5 medan de studerade områdena valdes så att kanten inte syntes för koppar från deponeringshål 6. Tvärsnitt av koppar från både deponeringshål 5 och 6 betades lätt enligt sektion 2.2.1 så att kristallstrukturen framträdde tydligt.

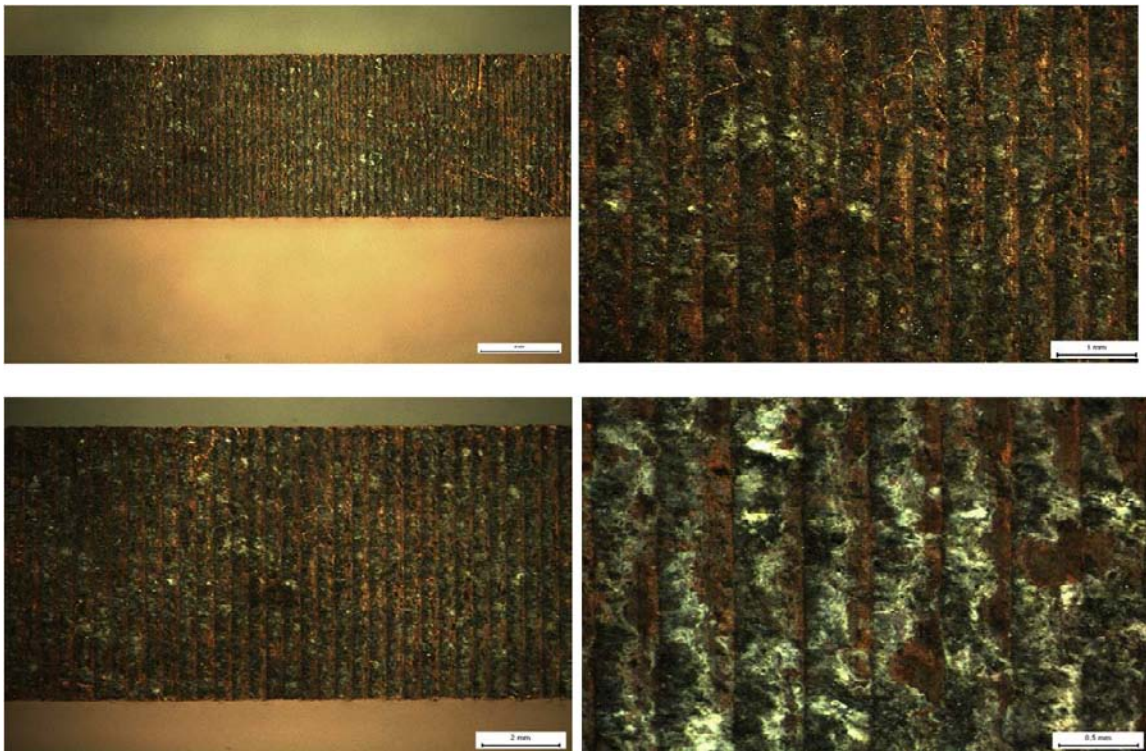
3 Resultat

3.1 Ljusoptisk mikroskopi

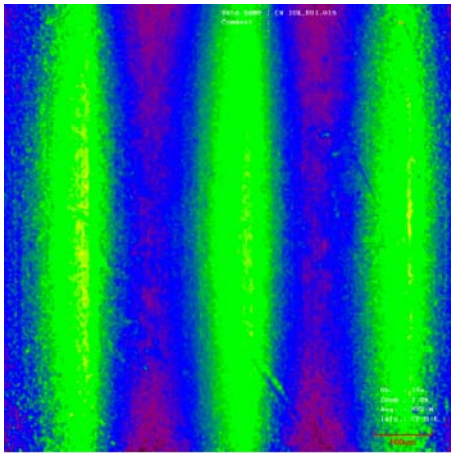
Ljusoptisk mikroskopi, LOM, utfördes både före och efter betning. Här visas detaljerade bilder av kopparytan före rengöring och betning. Figur 3-1 visar mikroskopbilder med successivt finare upplösning.

3.2 Konfokal mikroskopi

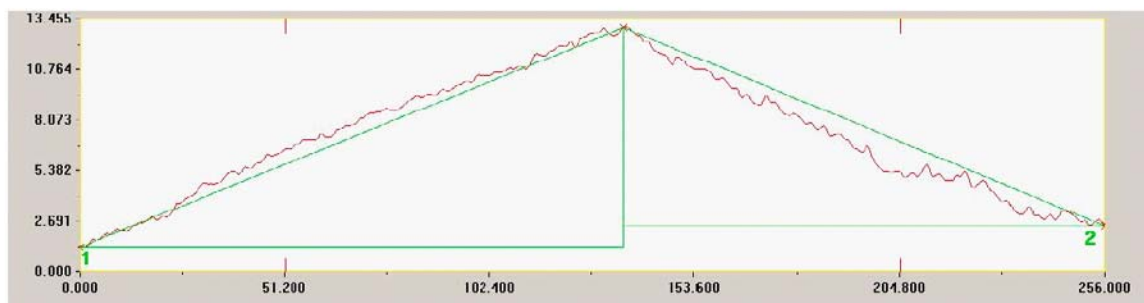
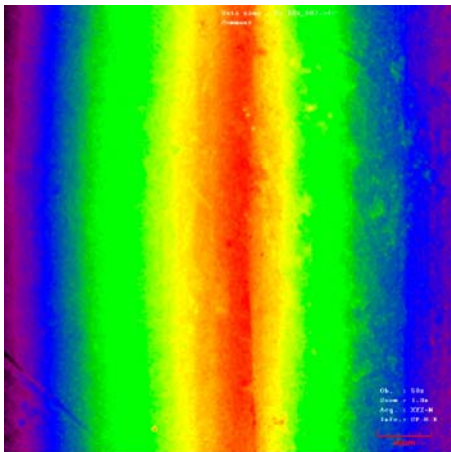
Figur 3-2 och 3-3 visar ytprofiler av prov från ringen på kapseln i deponeringshåll 5 vid 10x och 50x förstoring. Figur 3-2 och 3-3 visar att ytan är relativt jämn, bortsett från spåren efter bearbetning av materialet. De färgskiftningar som framträder i figurerna 3-2 och 3-3, grönast på mitten i figur 3-2 och rödast på mitten i figur 3-3 beror på att den avbildade ytan inte är plan utan en del av en cylinder med diametern 1,0 m. Av figurerna framgår också att den ursprungliga ytan verkar vara intakt, åtminstone på denna skala, 1–10 μm .



Figur 3-1. Ett delprov från ringen på kapseln i deponeringshåll 5 i successivt högre förstoring.



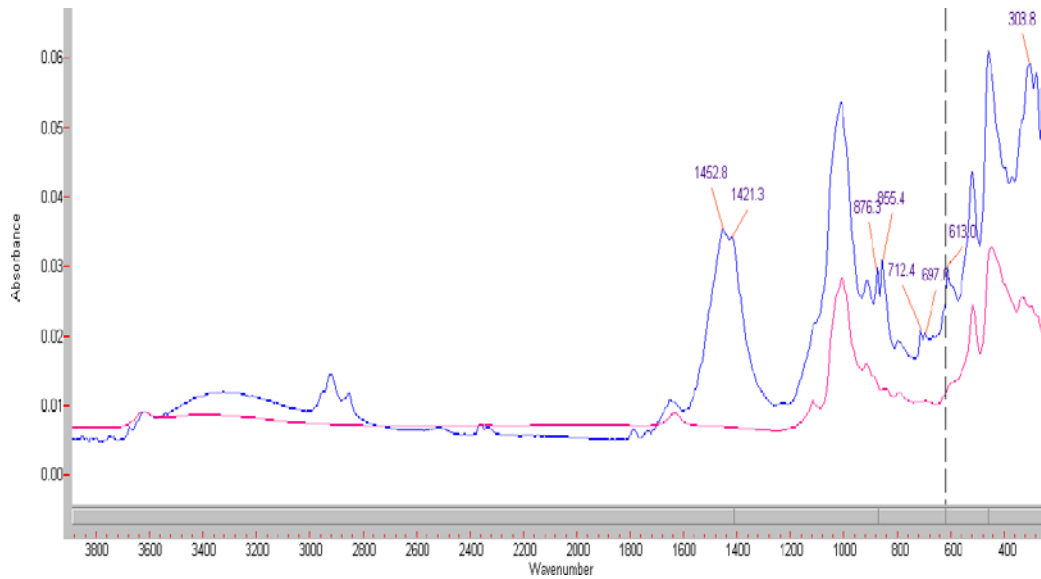
Figur 3-2. Ytprofil från konfokalmikroskopi av prov från ringen på kapseln i deponeringshål 5. Förstoring 10x. Måttkala i mikrometer.



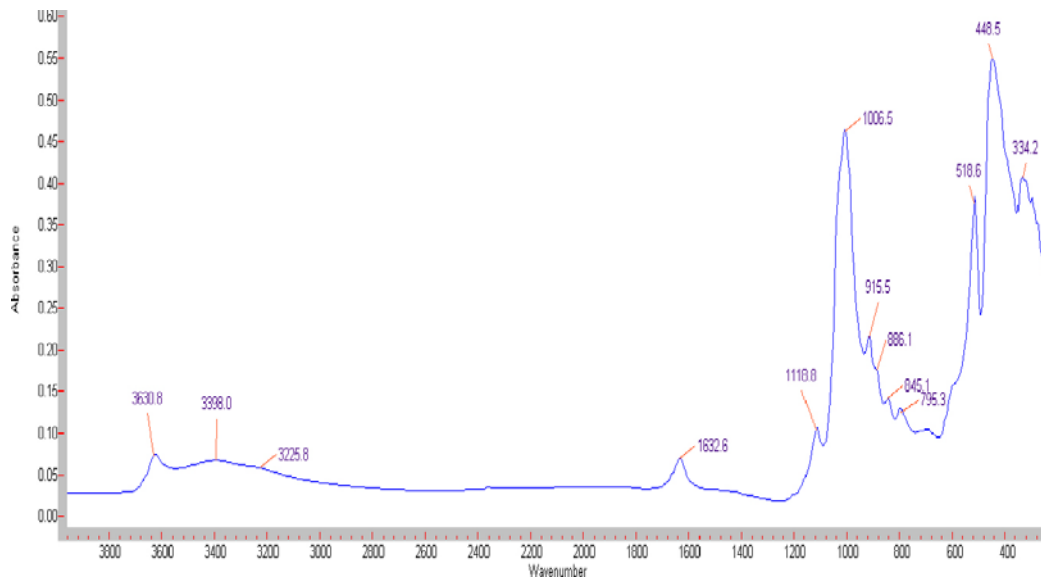
Figur 3-3. Ytprofil från konfokalmikroskopi av prov från ringen på kapseln i deponeringshål 5. Förstoring 50x. Måttkala i mikrometer.

3.3 FTIR-analys

Analys med ATR-FTIR och FTIR mikroskopi visar att sammansättningen hos ytfilmen varierar över ytan. Starka band från bentonit observerades dock på alla platser. Figur 3-4 visar infraröd-spektra genom ATR-FTIR direkt från ytan tillsammans med ett spektrum för bentonit. ATR-FTIR spektrum för endast bentonit visas i figur 3-5, med högre upplösning. Spektrum för bentonit (montmorillonit) domineras av starka band från Si-O sträckningsvibrationer i området $700\text{--}1\,200\text{ cm}^{-1}$ och ett karaktäristiskt högt vågtal för OH sträckningsvibration vid $3\,630\text{ cm}^{-1}$. Spektrumet liknar det för montmorillonit som getts av Farmer (1974). (De vertikala streckade linjerna i figur 3-4, 3-6, 3-7 och 3-8 har ingen signifikans i sammanhanget.)



Figur 3-4. ATR-FTIR spektrum från ytan på prov 1 (blå kurva) och på bentonit (röd kurva).



Figur 3-5. ATR-FTIR spektrum av bentonit.

Ett detaljerat spektrum i området från 200 till 2 100 cm^{-1} visar förekomsten av andra band än bentonitens, figur 3-6. The tilldelningen av topparna i spektrum kan göras på följande sätt:

CaCO_3 (kalcit): 1 421, 876, 712, 308 cm^{-1}

CaCO_3 (aragonit): 1 453, 855, 712, 697 cm^{-1}

Bentonite (montmorillonite): 1 005, 915, 886, 845, 795, 519, 449, 334 cm^{-1}

Organiska föreningar (kolväten), C-H sträckning i CH_2 , CH_3 : 2 954, 2 922, 2 852 cm^{-1}

Cu_2O : 613 cm^{-1}

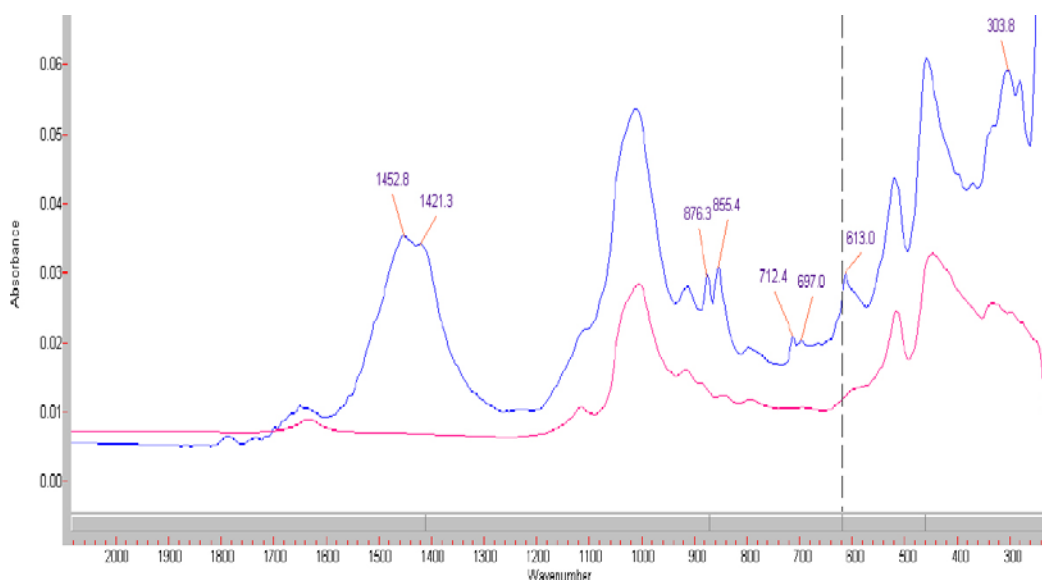
Det är uppenbart att spektra har starka band från karbonater och positionerna för dessa överensstämmer väl med litteraturdata för kalcit och aragonit (Farmer 1974). Det finns toppar från organiska ämnen i spektra vilket framgår av C-H i området 2 800–3 000 cm^{-1} . Basisk kopparkarbonat, malakit $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ identifierades på några punkter på ytan.

Figur 3-7 visar ett spektrum där banden från malakit är dominerande komponenter, men det finns också bidrag från bentonit och kolväten. Figur 3-11 visar referensspektra för malakit.

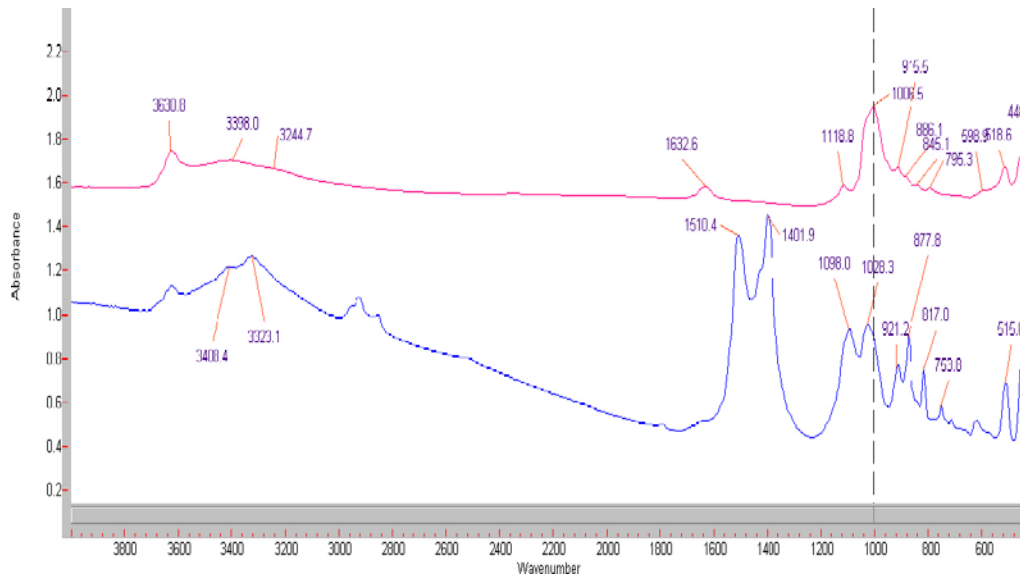
På andra plaster observerades starka band omkring 1 100 cm^{-1} . Dessa band kommer troligen från sulfatjoner, se figur 3-8. Detta spektrum har toppar från CaCO_3 , både kalcit och aragonit, och band från bentonit och organiska ämnen. Förutom bidraget från sulfat runt 1 100 cm^{-1} finns där ett band vid 600 cm^{-1} som skulle kunna komma från sulfat. Men det senare bandet kan ha bidrag från Cu_2O också (Farmer 1974, Chen 2005). Det var svårt att tilldela sulfattopparna till någon specifik kopparförening. Referensspektrum från en basisk kopparsulfat, brokantit, visas i figur 3-12.

ATR-FTIR och KBr transmissionsspektra av korrosionsprodukter som avlägsnats från ytan och analyserats som pulver visas i figur 3-9. Spektra domineras av band från bentonit och från kalciumkarbonaterna. C-H sträckningsvibrationer syns och en liten topp vid 620 cm^{-1} , som kan komma från Cu_2O . Spektra indikerar att korrosionsprodukter från koppar utgör en mindre del av filmen på ytan.

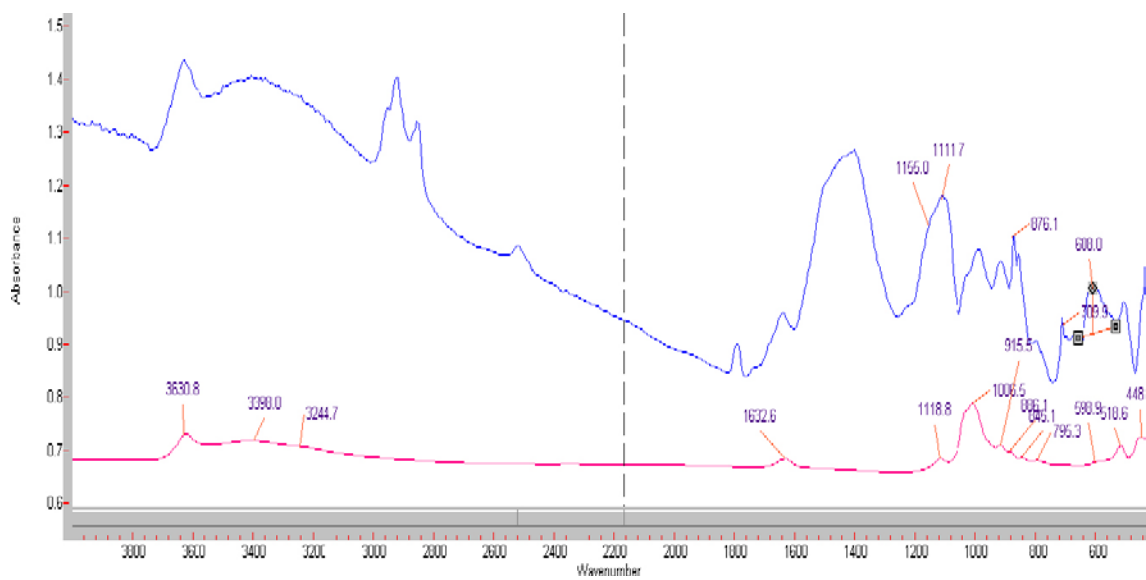
Två exempel på spektrum med malakit och sulfat närvarande visas i figur 3-10. Det övre spektrumet är från en plats dominerad av malakit medan det undre har bidrag från sulfat, kalciumkarbonat och bentonit.



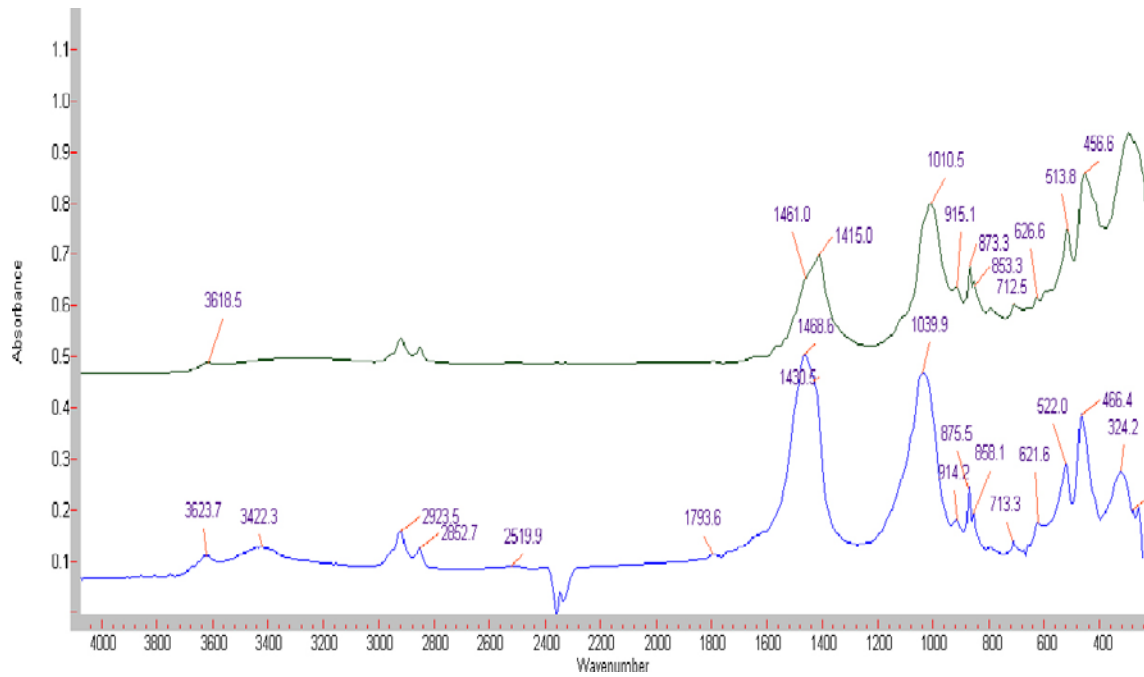
Figur 3-6. ATR-FTIR spektrum från ytan av prov 1 and bentonit (undre spektrum), i området 200–2 100 cm^{-1} . Detaljer från spektra i figur 3-4.



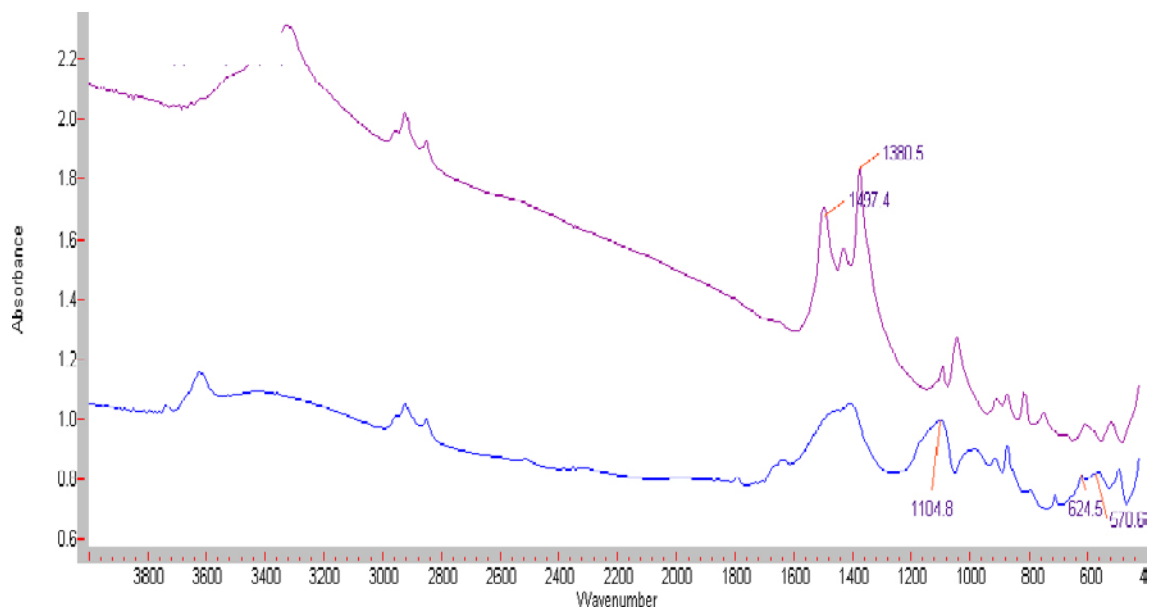
Figur 3-7. FTIR-mikrospektra från en yta där malakit identifierats (undre spektrum) och referensspektrum för bentonit (övre spektrum).



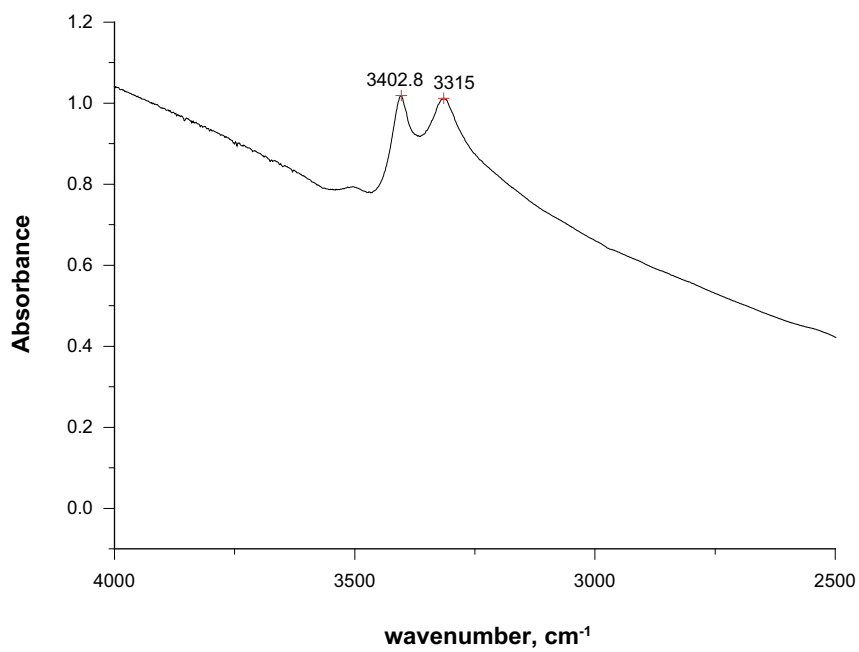
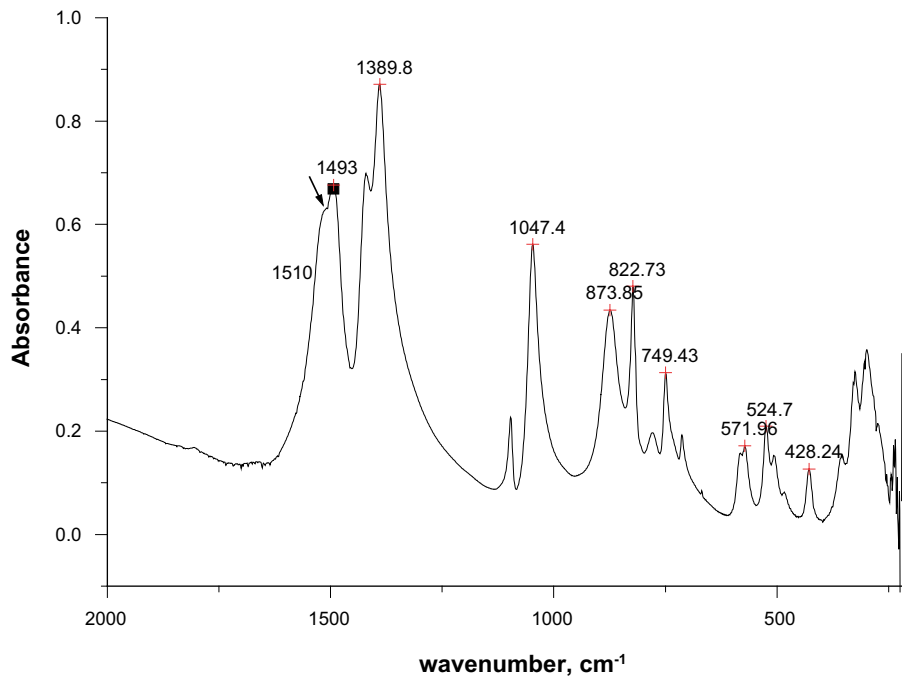
Figur 3-8. Spektrum för kopparsprov(övre spektrum) med möjliga sulfatband och referensspektrum för bentonit (undre spektrum).



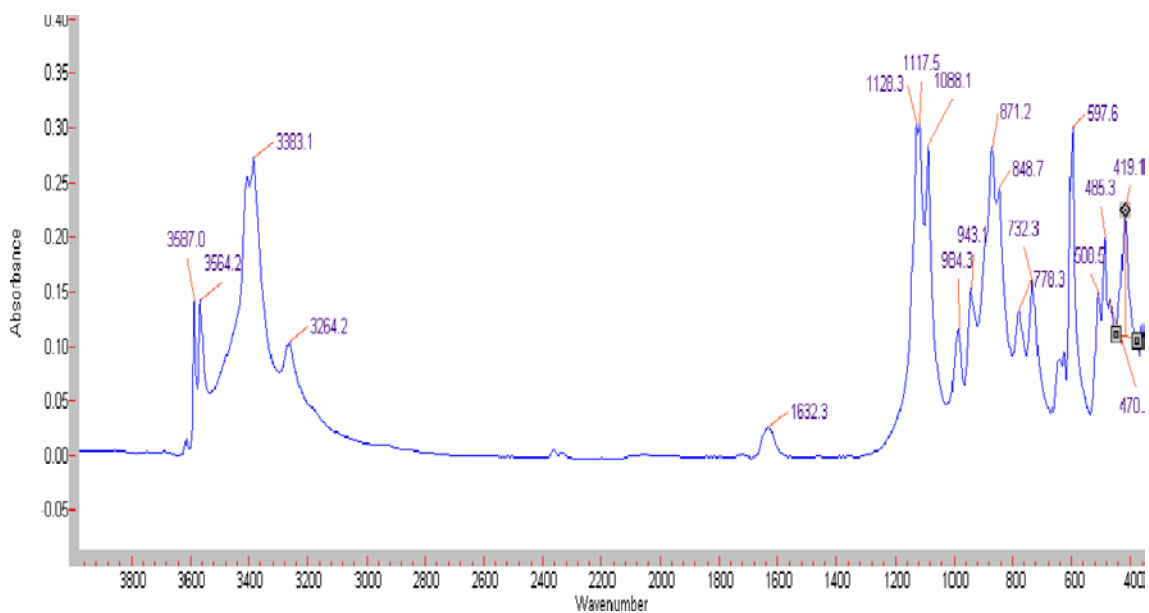
Figur 3-9. ATR-FTIR (övre spektrum) och KBr transmissionsspektra (undre spektrum) av korrosionsprodukter som avlägsnats från ytan (analyserat i form av pulver).



Figur 3-10. FTIR-mikrospektra från kopparytor där malakit (övre spektrum) and sulfat detekterats (undre spektrum).



Figur 3-II. Referensspektrum för malakit, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$.



Figur 3-12. Referensspektrum för brochantit, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$.

Sammanfattningsvis kan sägas att FTIR-analysen av proven visade att produkterna på ytorna huvudsakligen bestod av bentonit och kalciumkarbonater, kalcit och aragonit. Små mängder korrosionsprodukter av koppar identifierades på proven. Tvåvärd koppar i form av basisk kopparkarbonat, malakit, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, identifierades klart på några platser och möjligen också koppar(I)oxid, Cu_2O . Där fanns band i spektra på flera platser på proven som troligen kan hänföras till sulfat. Det var dock svårt att hänföra dessa toppar till någon specifik kopparförening.

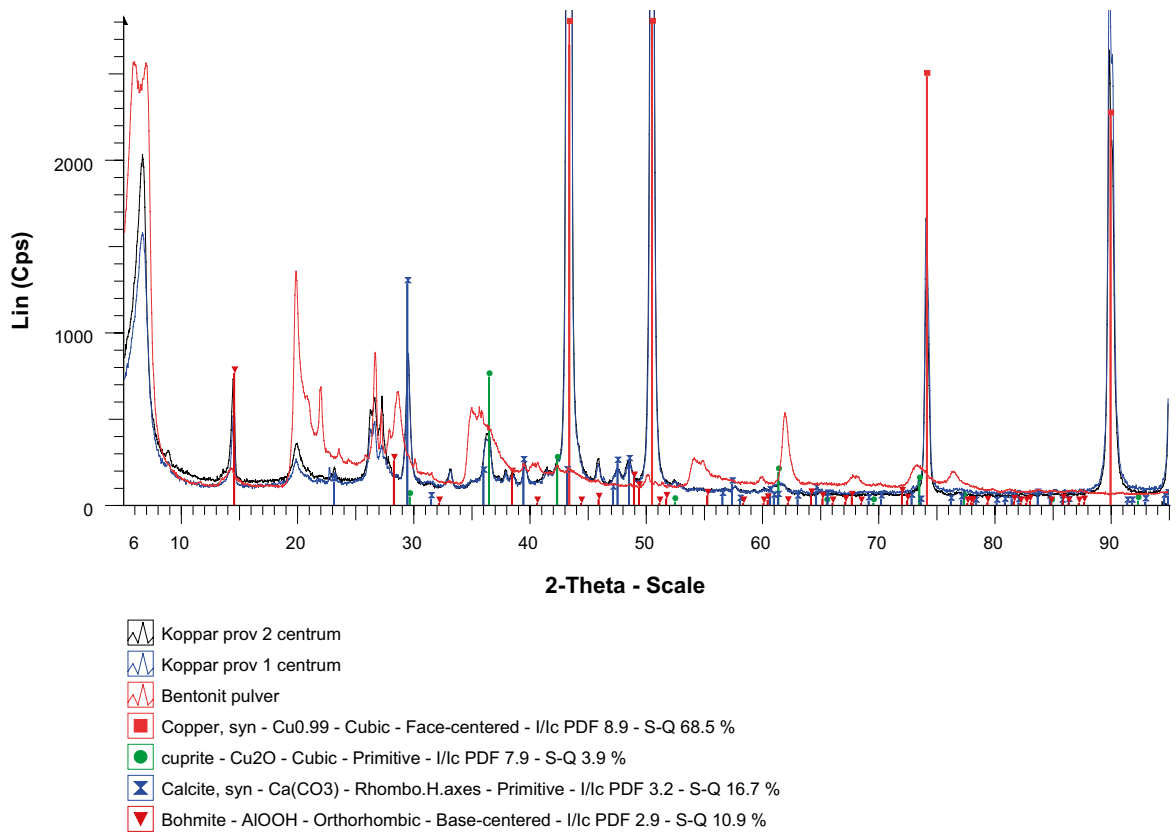
Dessutom identifierades organiska föreningar genom de relativt starka topparna från C-H sträckningsvibrationer i CH_2 och CH_3 grupper.

3.4 XRD analys på kopparytor

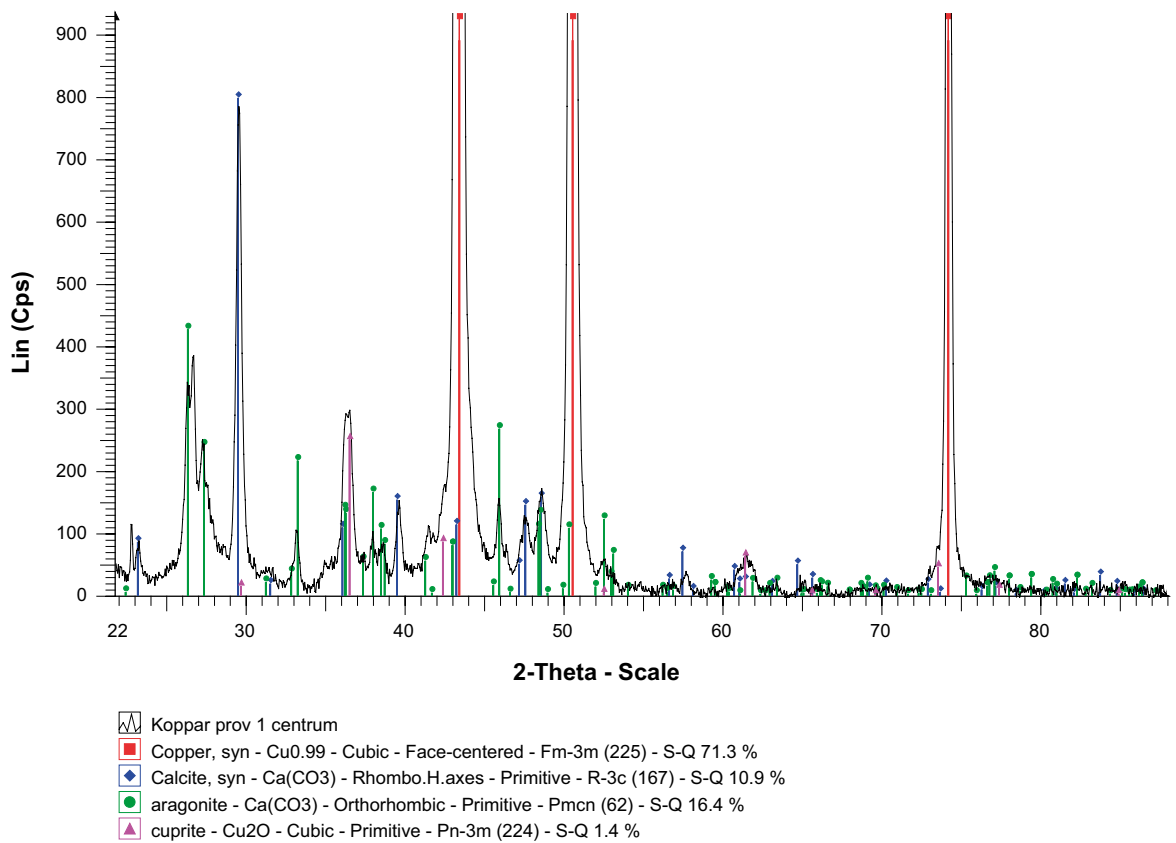
Resultaten från analys med XRD visas i figur 3-13, 3-14 och 3-15. Figur 3-13 visar tre olika spektra, två från olika platser på kopparytan (svart och blå kurva) samt ett spektrum för ren bentonit från deponeringshål 5 (röd kurva). Kända intensiteter för några rena ämnen visas också i figuren. En jämförelse mellan kurvorna visar att spektra för kopparytan har stora likheter med spektrumet för bentonit vilket tyder på att bentonitrester sitter kvar på kopparytan. I figur 3-13 har ren bentonit (från förpackning), röd kurva, tagits med för att identifiera de diffraktionstoppar som härrör från bentonitrester på kopparytorna. För identifiering av korrosionsprodukter från kopparytan ska inte "bentonittopparna" beaktas. Lösningförslaget i figur 3-13, identifierar faser med Cu , Cu_2O , $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ och AlOOH som inte härleds till bentonitrester.

Diffraktionsmönster kan ha många förklaringar p.g.a. att många faser har samma kristallstruktur. FTIR-analys har tolkats så att kopparytorna kan innehålla kalcit, aragonit, malakit och cuprit. I detaljanalys av diffraktionsmönstren från kopparytan, figur 3-14 och figur 3-15, ses att kalcit, aragonit och cuprit är högst möjliga vilket inte är fallet för malakit.

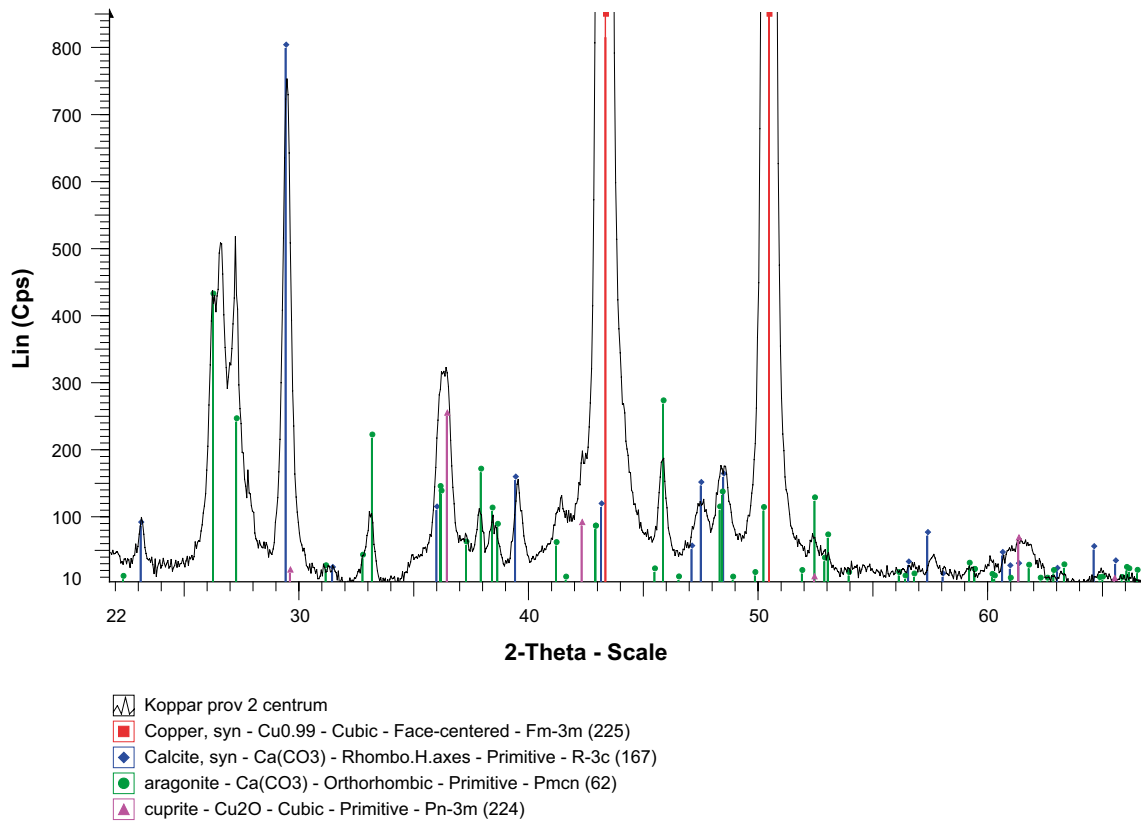
Slutsats: XRD-analysen bekräftar den identifiering som erhållits med FTIR-analys förutom att ingen kristallin malakit-fas kan ses med XRD. Möjligt är att malakit-kristallerna är för små för att ge upphov till diffraktion, dvs att ur diffraktionssynpunkt uppträder malakiten som amorf fas.



Figur 3-13. Röntgendiffraktionsmönster för bentonit som referens och 2 analyser på kopparytor där bentonit avlägsnats i görligaste mån.



Figur 3-14. Detaljanslys av röntgendiffraktionsmönster för kopparsprov 1.



Figur 3-15. Detaljanslys av röntgendiffraktionsmönster för kopparprov 2.

3.5 Svepelektronmikroskopi

Svepelektronmikroskopi, SEM, användes både för att studera den exponerade kopparytan 'uppifrån' dvs vinkelrätt mot ytan och på tvärsnitt som gjorts vinkelrätt mot ytan. Vi benämner undersökningarna som är gjorda vinkelrätt mot ytan som 'ytanalyser' och de undersökningar som gjorts på tvärsnitt 'profilanalyser'.

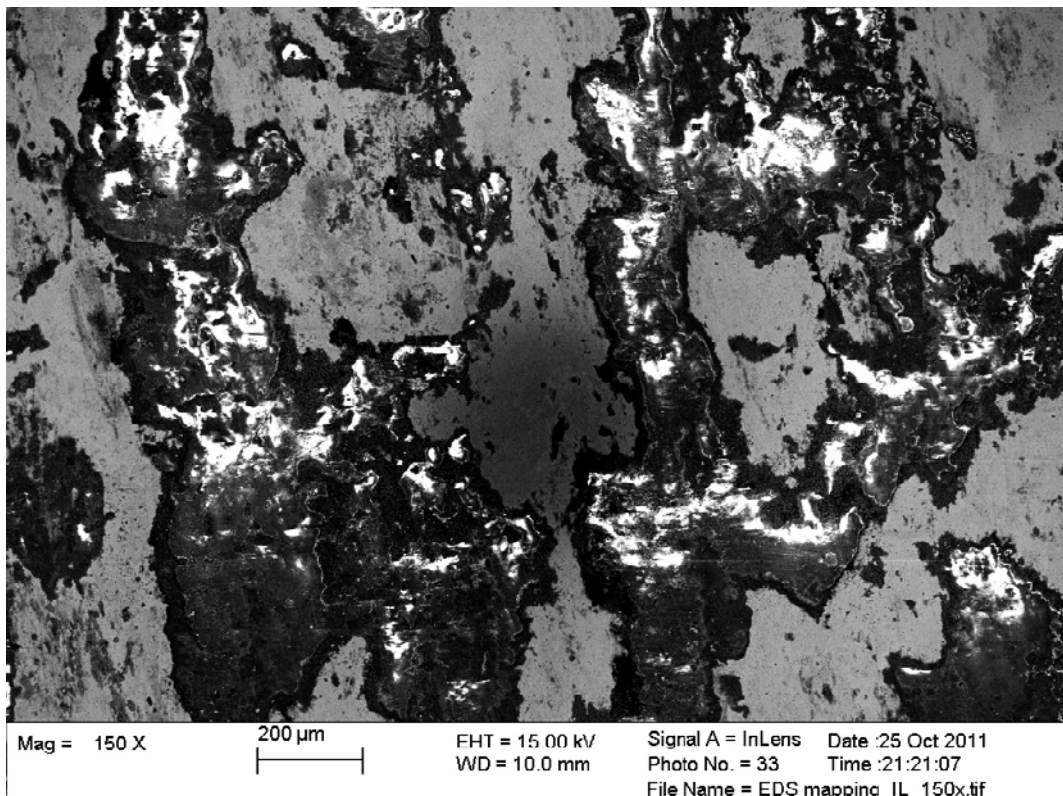
3.5.1 Ytanalyser med SEM

Figur 3-16 visar en SEM bild av en del av kopparytan i 150 gångers förstoring.

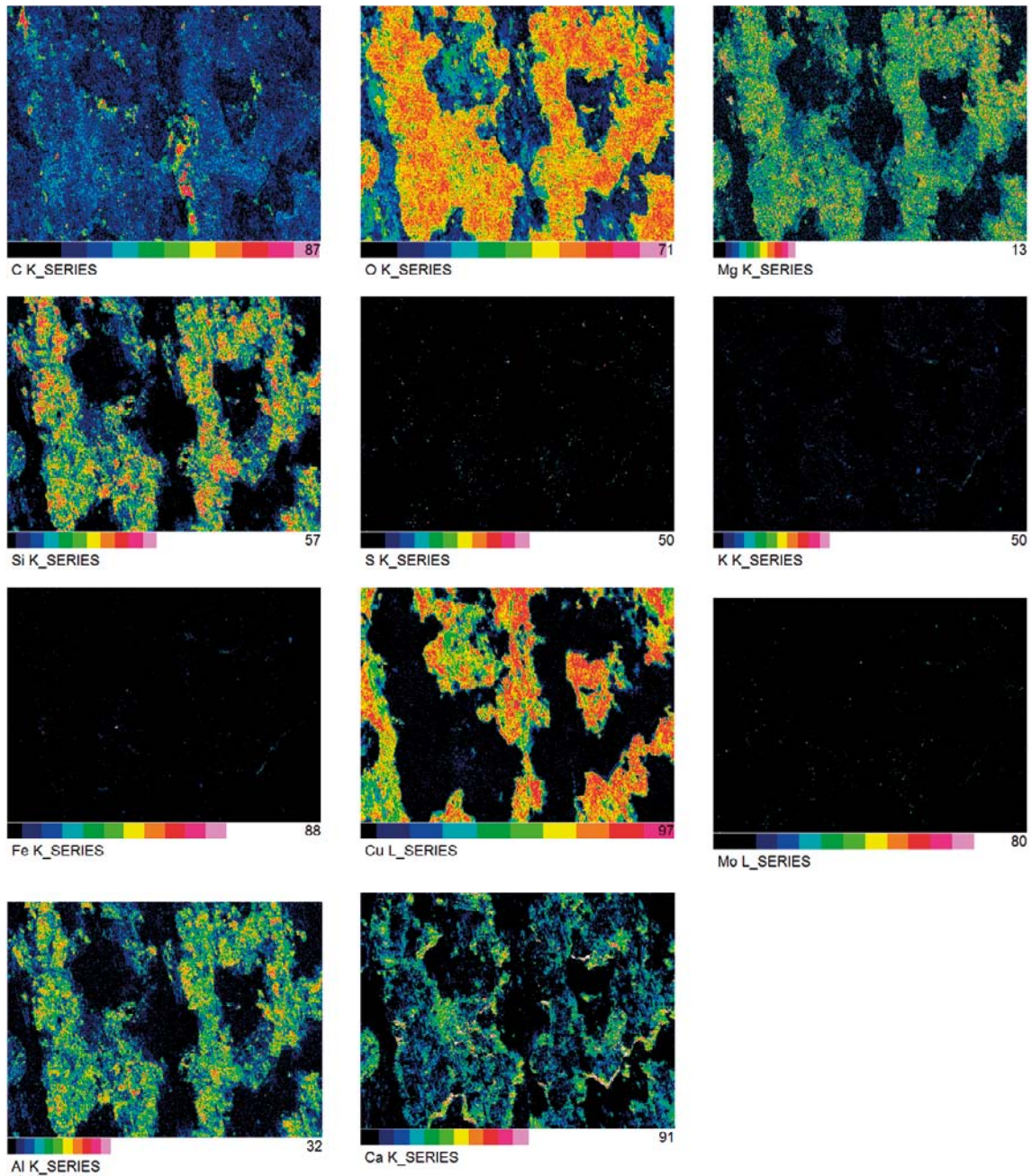
SEM kan också mäta fördelningen av de olika grundämnena på ytan. Figur 3-17 nedan visar samma yta avbildad med en färgskala som anger förekomsten av ett visst grundämne.

Siffrorna till höger under varje bild anger maximal halt i vikt% på en linjär skala som börjar vid bildens vänstra nedre hörn. Figur 3-17 visar resultat för kol, syre, magnesium, kisel, svavel, kalium, järn, koppar, molybden, aluminium och kalcium.

Konturerna för syre och koppar, i figur 3-17, liknar varandra men där signalen för syre är hög så är signalen för koppar låg. Det syre som detekteras tycks till största delen komma från bentonitresten på ytan och inte från kopparoxid. Där syrehalten är hög så är halterna kisel och aluminium också höga.



Figur 3-16. SEM bild av en del av kopparytan i 150 gångers förstoring.

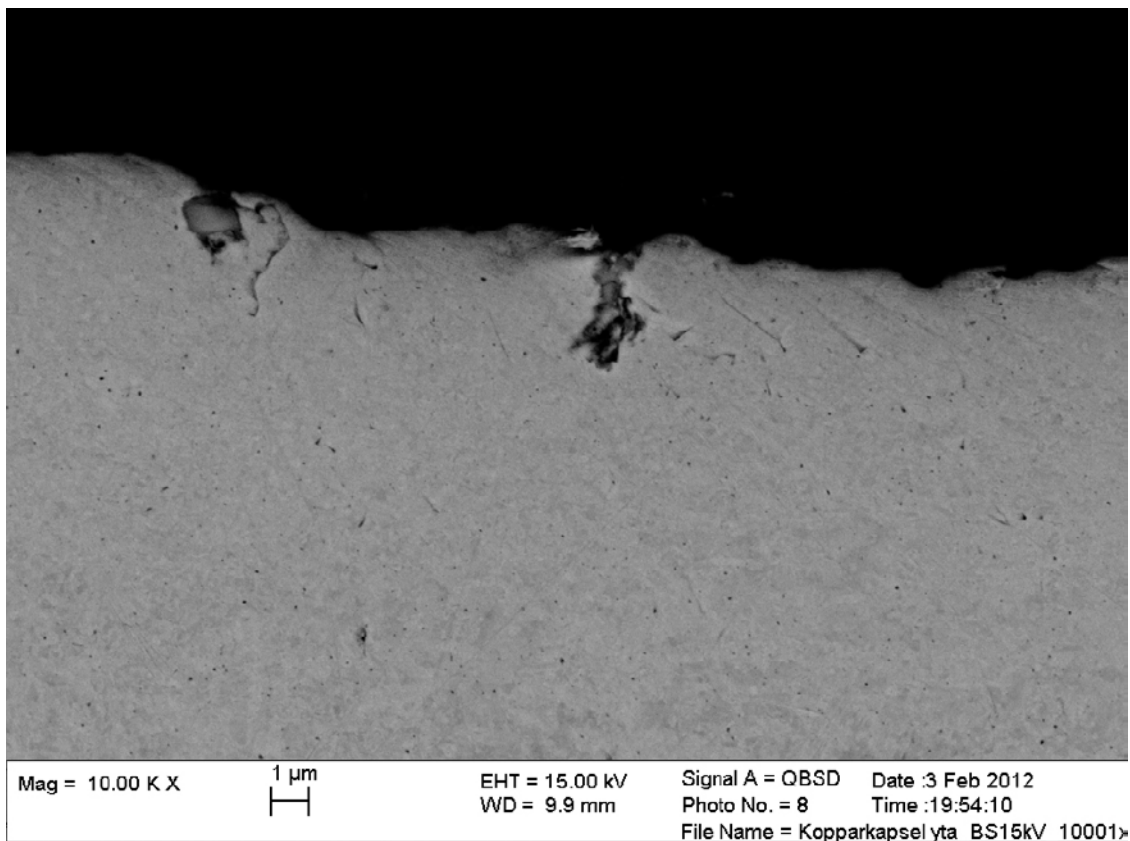


Settings: Ap 60 μ , 15kV HC, WD10mm, Fully inserted, Speed 4, DT ca 50. Duration: 270min, Frames 400st, 355M counts; Image: 1024, medium, 1frame, 8bit; Site lock: No; Smart Map: Res 512, 0-10, 2K (By 0)

Figur 3-17. SEM-bilder för olika grundämnen på samma yta.

3.5.2 Profilanalyser med SEM

En provbit göts in i en harts genom så kallad varminbakning. Provet slipades och polerades så att den exponerade ytans profil kan studeras. Figur 3-18 visar ett exempel där man kan urskilja tre olika typer av angrepp eller skador. I bildens mitt finns ett förgrenande angrepp och lång till vänster i bild finns en närmast halvsfärisk grop. Omedelbart till höger om denna finns något som ser ut som en trådformad skada. Där detta trådformade objekt skär ytterytan svänger formen så att det ger intryck av att metallen smetats och vikts över sig själv. Fler bilder och bilder med lokala elementanalyser visas i appendix 1.



Figur 3-18. Svepelektronmikroskopi över en del av ett tvärsnitt av ringen ovanpå kapseln från deponeringshål 5.

3.6 Analys med Laser ICP-MS

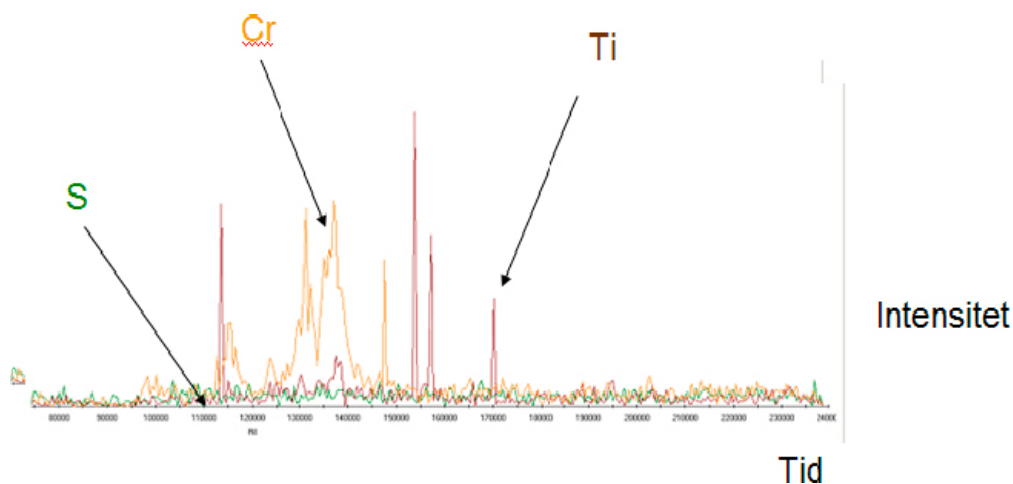
Mätningar gjordes på olika ställen av kopparprovet. För att se hur sammansättningen varierar kördes också några svep över ytan. Resultat från några svep över ytan visas i figur 3-19, 3-20 och 3-21. Provets sammansättning i vikt% visas i tabell 3-1 nedan. Tabellen visar medelvärden för varje element och svep. Provet innehåller också bor, vanadin och molybden men halterna kunde inte kvantifieras. Svepen över ytan visar att elementen inte är homogent fördelade.

Laserns parametrar:

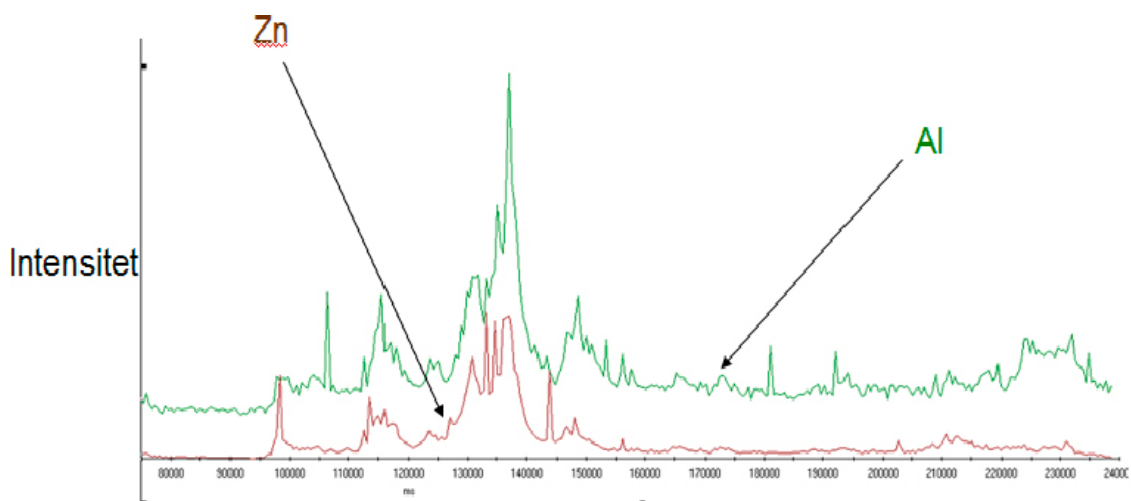
Laserns stråle sveptes med hastighet 10 $\mu\text{m/s}$

Strålens diameter var 200 μm ,

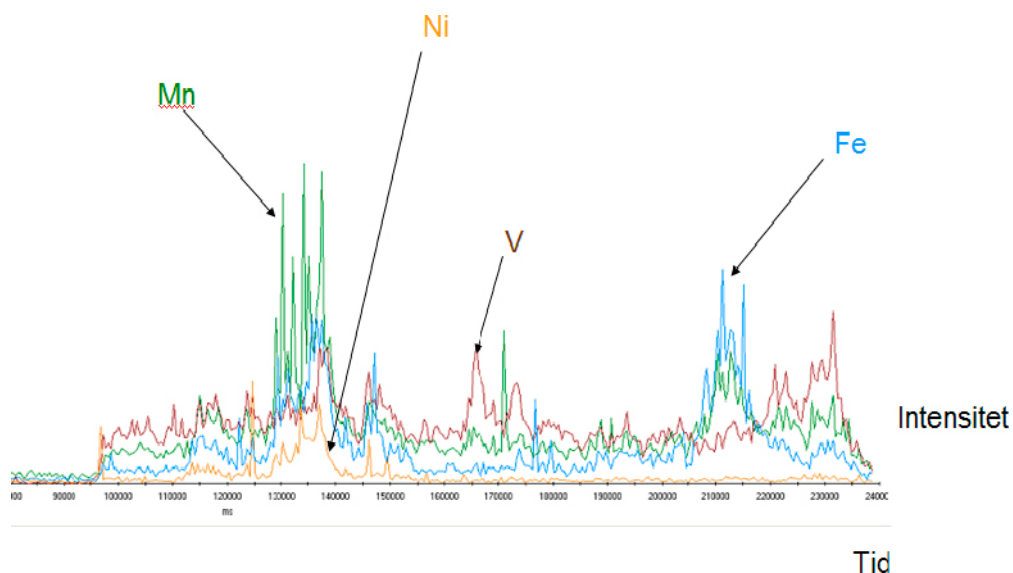
Laserns frekvens: 10 Hz.



Figur 3-19. Intensitet för olika grundämnen för ett svep över ytan med en laserstråle. Tidsskalan täcker 140 s vilket motsvarar 1,4 mm längdskala.



Figur 3-20. Intensitet för olika grundämnen för ett svep över ytan med en laserstråle. Tidsskalan täcker 160 s vilket motsvarar 1,6 mm längdskala.



Figur 3-21. Intensitet för olika grundämnen för ett svep över ytan med en laserstråle. Tidsskalan täcker 160 s vilket motsvarar 1,6 mm längdskala.

Tabell 3-1. Förekomst av olika element på ytan vid tre olika spår, medelvärden i procent.

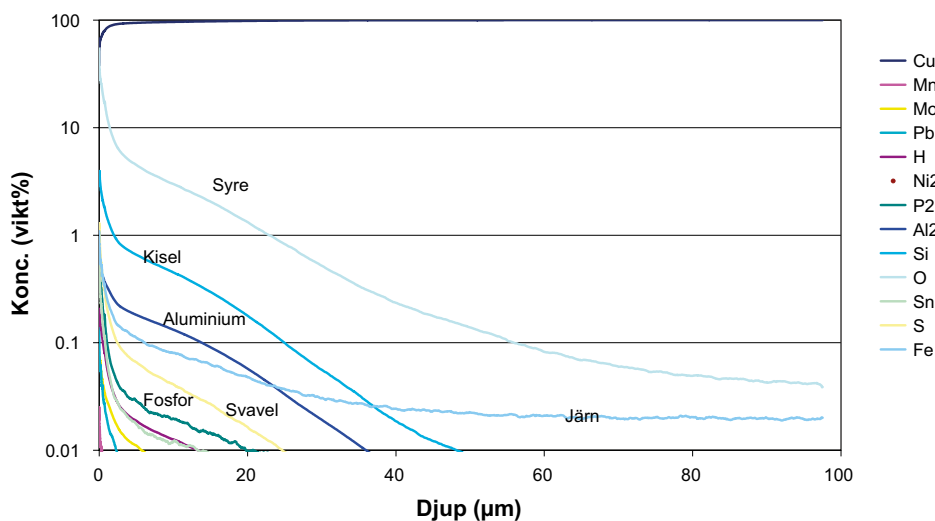
	Al	Si	Cl	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn	P	S
Spår 1	0,005	0,002	0,04	0,0005	0,003	0,004	0,17	0,009	0,014	0,019	0,014
Spår 2	0,005	0,002	0,04	0,0005	0,006	0,004	0,14	0,009	0,012	0,006	0,009
Spår 3	0,006	0,002	0,03	0,0005	0,001	0,0008	0,06	0,007	0,008	0,005	0,006

3.7 GDOES

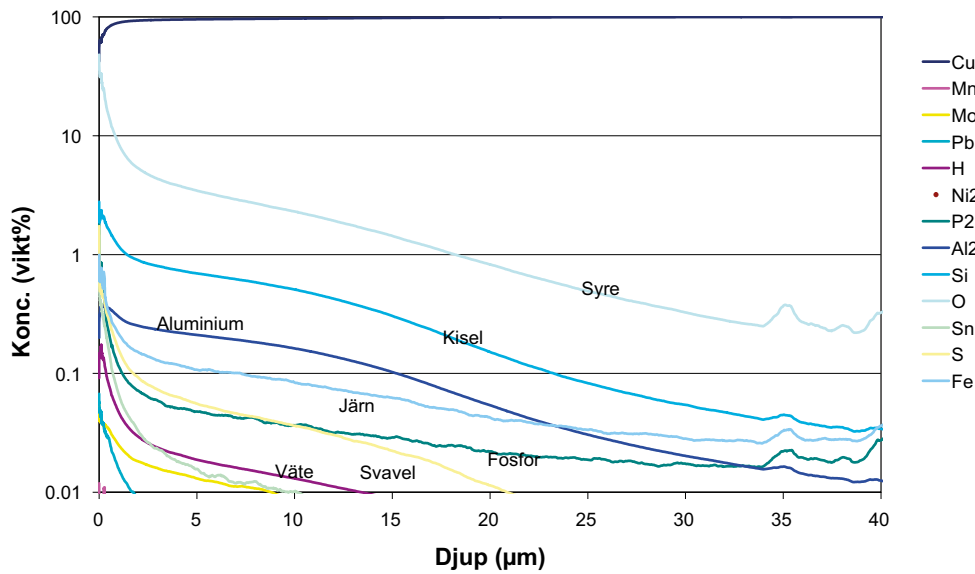
Mindre delprover togs ut och placerades i en särskild hållare för GDOES-analys.

Resultat från tre olika delprov redovisas i figur 3-22, 3-23 och 3-24.

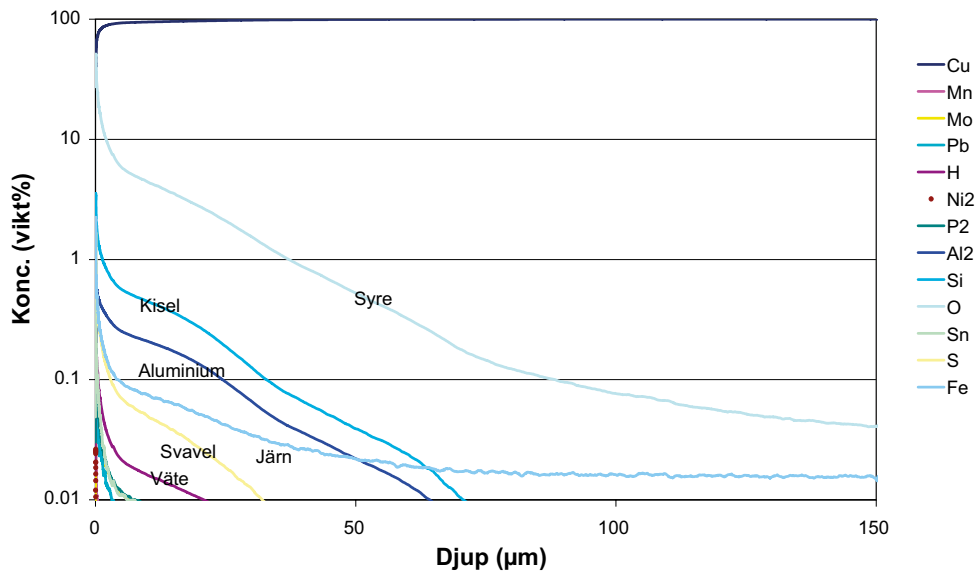
De olika delproven ger relativt samstämmiga resultat. GDOES-metoden anses tillförlitlig ned till halter av omkring 0,1 %. Spektra för samtliga element i förklaringen till figur 3-22 – 3-24 registrerades men flertalet faller under nivån av 0,01 % och syns därför inte i diagrammen.



Figur 3-22. Grundämneshöjning på olika djup in i kopparprovet enligt GDOES, delprov 1.



Figur 3-23. Grundämnesfördelning på olika djup in i kopparprovet enligt GDOES, delprov 2.



Figur 3-24. Grundämnesfördelning på olika djup in i kopparprovet enligt GDOES, delprov 3.

3.8 Analys av väte i koppar.

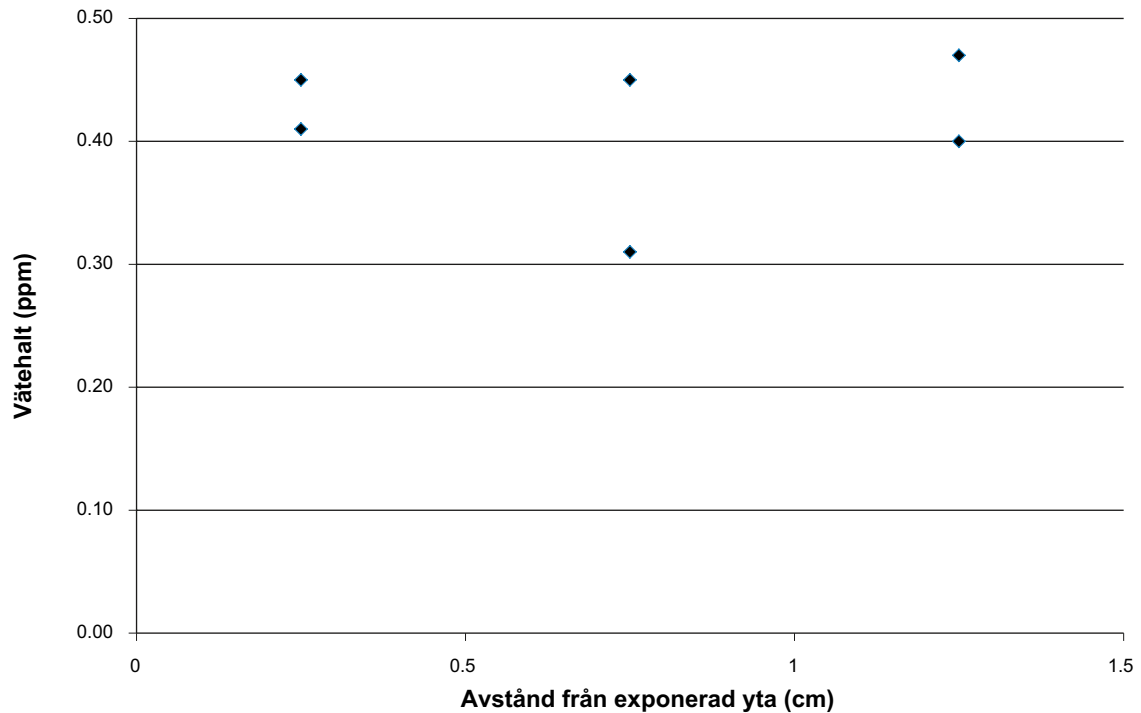
Resultaten från analys av vätehalten visas i tabell 3-2 nedan. Platsen för de olika delproven framgår av skissen i sektion 2.3.8.

Diagrammet i figur 3-25 visar uppmätta vätehalter i koppar som funktion av delprovets medelavstånd från den yta som exponerats mot bentonit.

Vätehalten är alltså homogen på denna skala med ett medelvärde av omkring 0,43 ppm. Vätehalter mellan 0,3 och 0,6 ppm tycks vara normalt för materialet i nytillverkade kopparkapslar (SKB 2010).

Tabell 3-2. Provresultat avseende vätehalter i sex olika delprov.

Delprov ID	Massa (g)	H i bulk (ppm)
Degel	1,0000	0,00
1:1	1,3544	0,41
1:2	1,3472	0,45
2:1	1,2501	0,45
2:2	1,2376	0,31
3:1	1,3938	0,40
3:2	1,3496	0,47



Figur 3-25. Uppmätta vätehalter i koppar som funktion av delprovets medelavstånd från den yta som exponerats mot bentonit.

3.9 Metallografisk undersökning

3.9.1 Koppar från deponeringshål 5

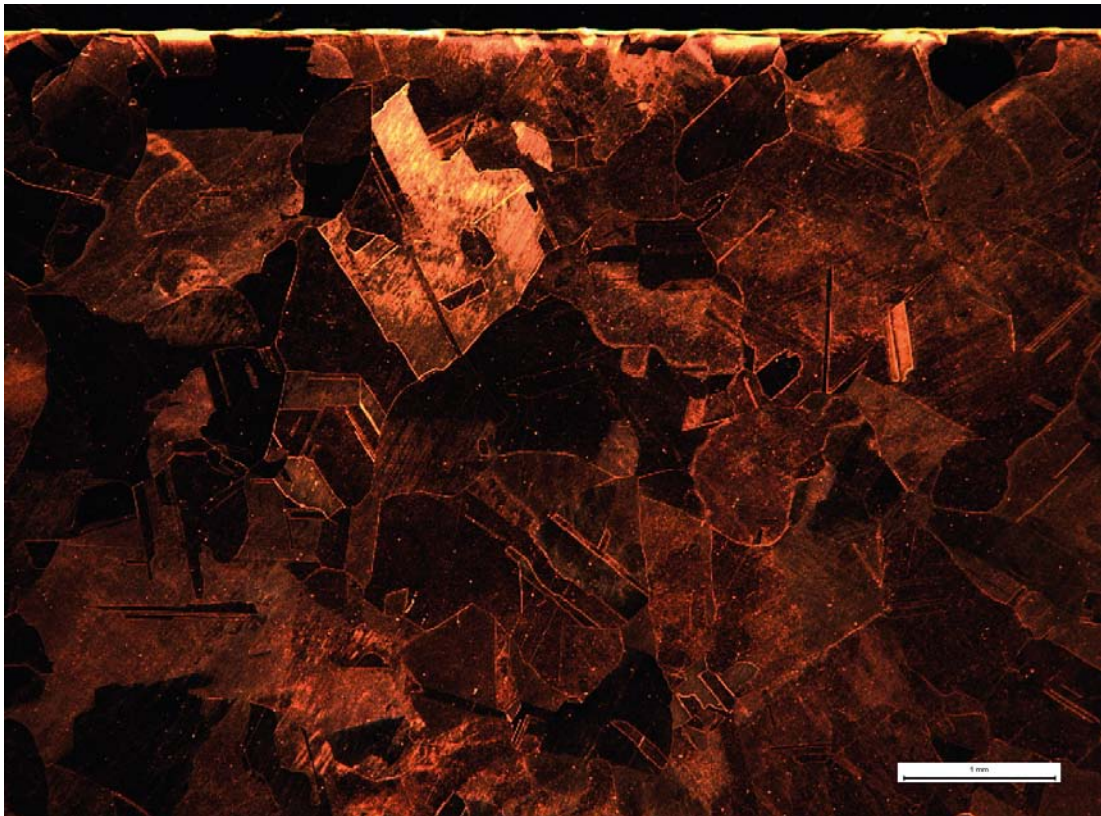
Kanten på en kopparbit samt kristallkornen studerades efter en lätt elektrolytbetning enligt sektion 2.2.1. Denna betning utfördes för att kristallstruktur och kornstorlek skall framträda. Kanten på den yta som exponerats mot bentonit i prototyp-förvaret syns längst ned i figur 3-26 och högst upp i figurerna 3-27 – 3-30. Kanten tycks relativt jämn och uppvisar, på denna skala, inga tecken på lokal korrosion eller korngränsfrätning.

3.9.2 Koppar från kapsel från Prototyp deponeringshål 6

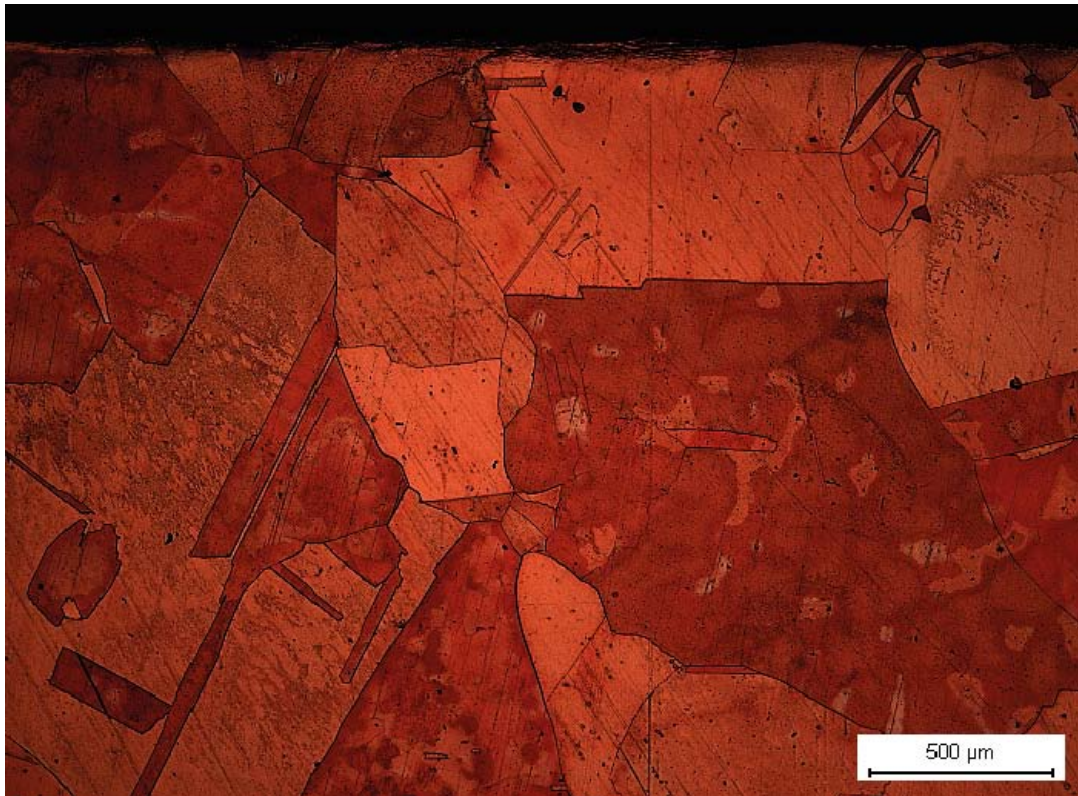
Borrkärnorna delades på längden. Den ena delens yta fänpolerades och betades lätt enligt sektion 2.1.1. Samtliga sex prover fotograferades i mikroskop med 1 gång samt 50 gångers förstoring. Bilderna visas i figurerna 3-31 – 3-42.



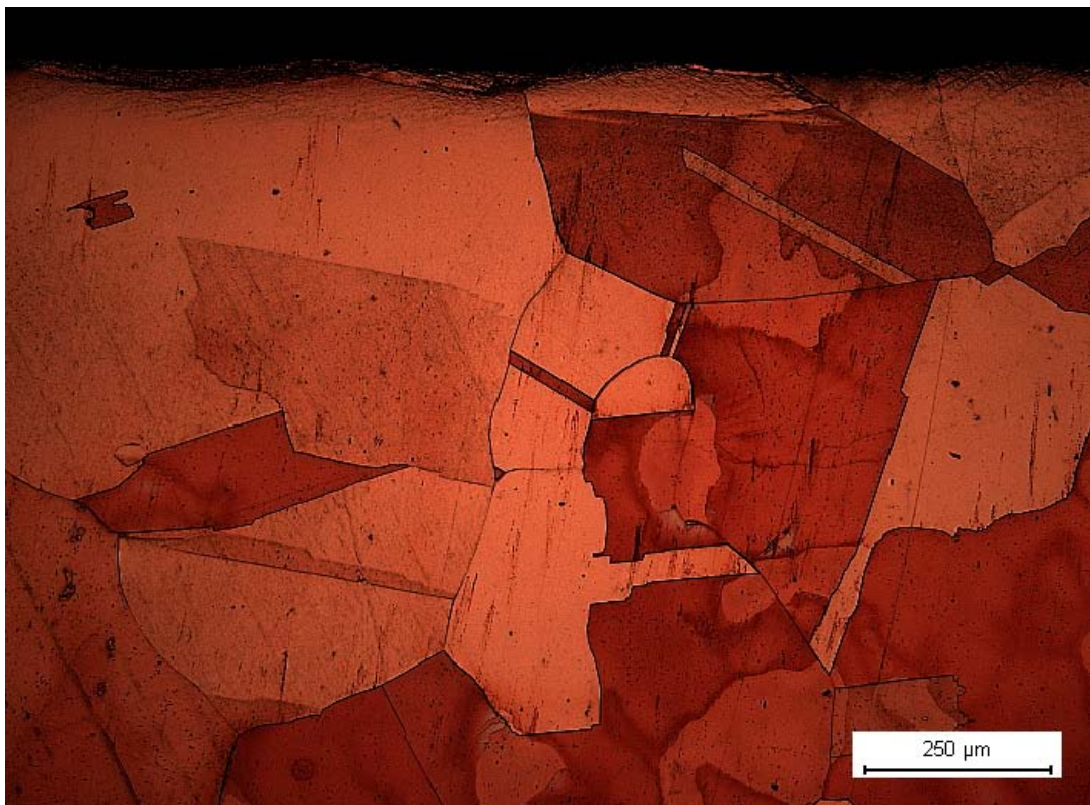
Figur 3-26. Metallografiskt tvärsnitt på kopparprov från ringen på kapseln i deponeringshål 5. Jämförelseskalan är 2 mm lång.



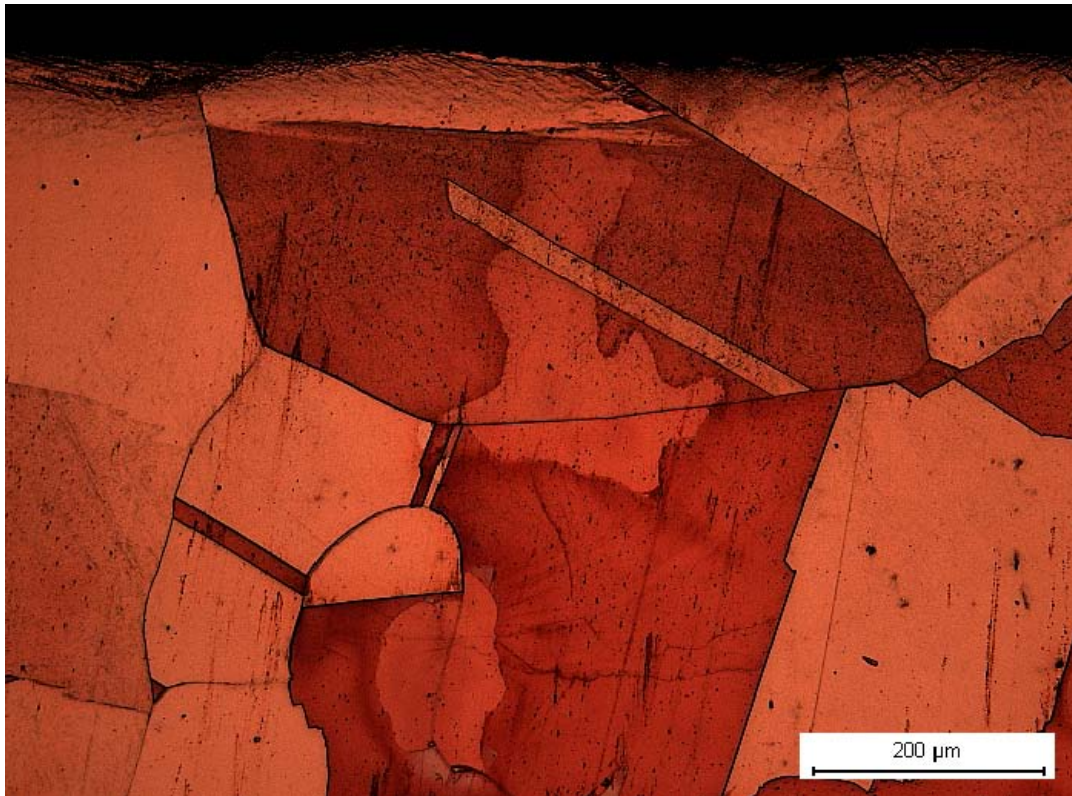
Figur 3-27. Metallografiskt tvärsnitt på kopparprov från ringen på kapseln i deponeringshål 5. Jämförelseskalan är 1 mm lång.



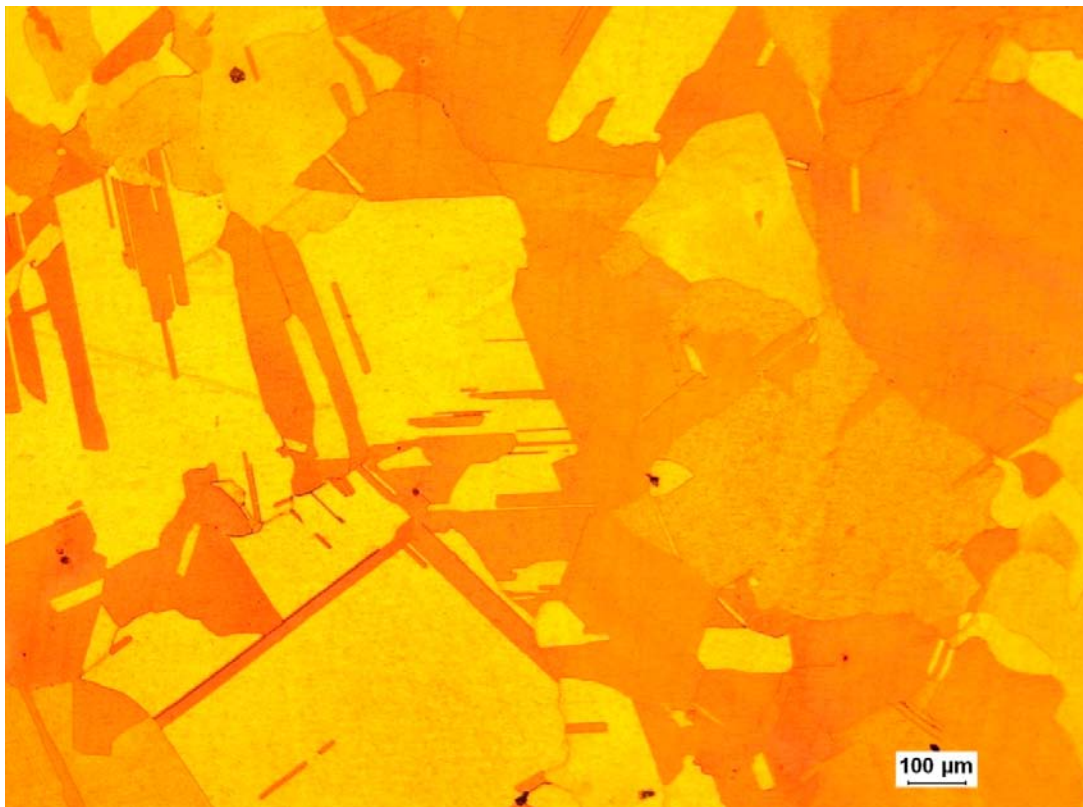
Figur 3-28. Metallografiskt tvärsnitt på kopparprov från ringen på kapseln i deponeringshåll 5. Jämförelseskalan är 0,5 mm lång.



Figur 3-29. Metallografiskt tvärsnitt på kopparprov från ringen på kapseln i deponeringshåll 5. Jämförelseskalan är 0,25 mm lång.



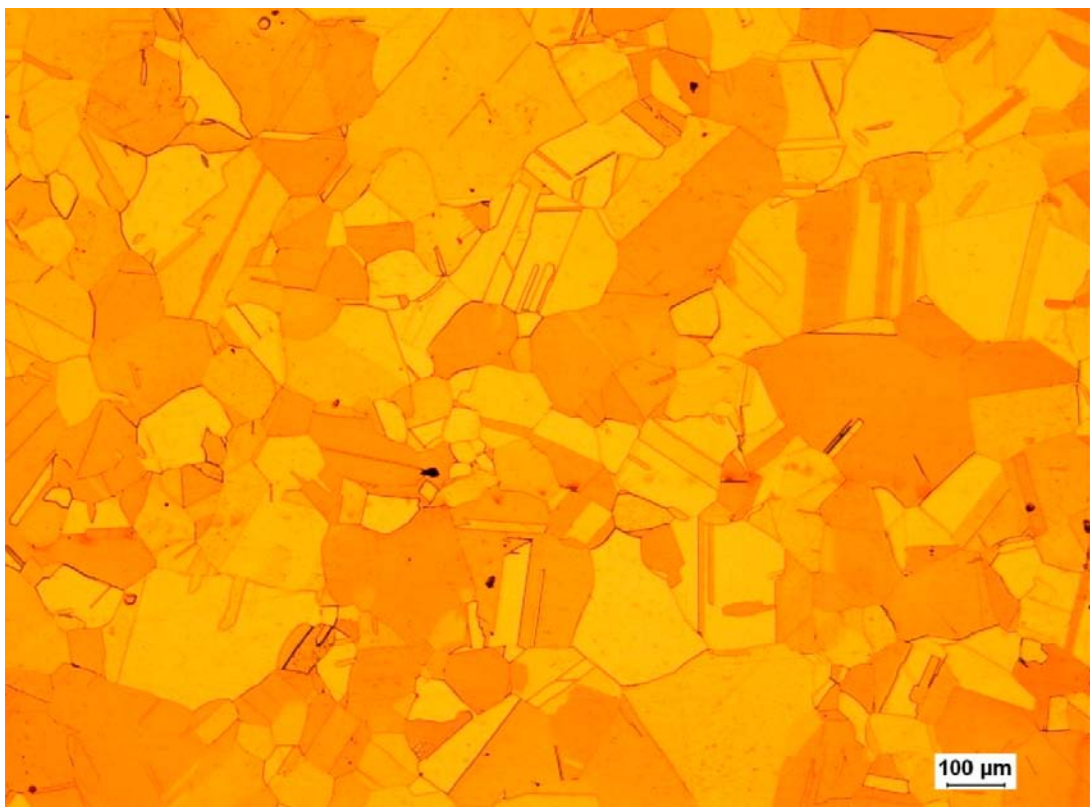
Figur 3-30. Metallografiskt tvärsnitt på kopparprov från ringen på kapseln i deponeringshåll 5. Jämförelseskalan är 0,2 mm lång.



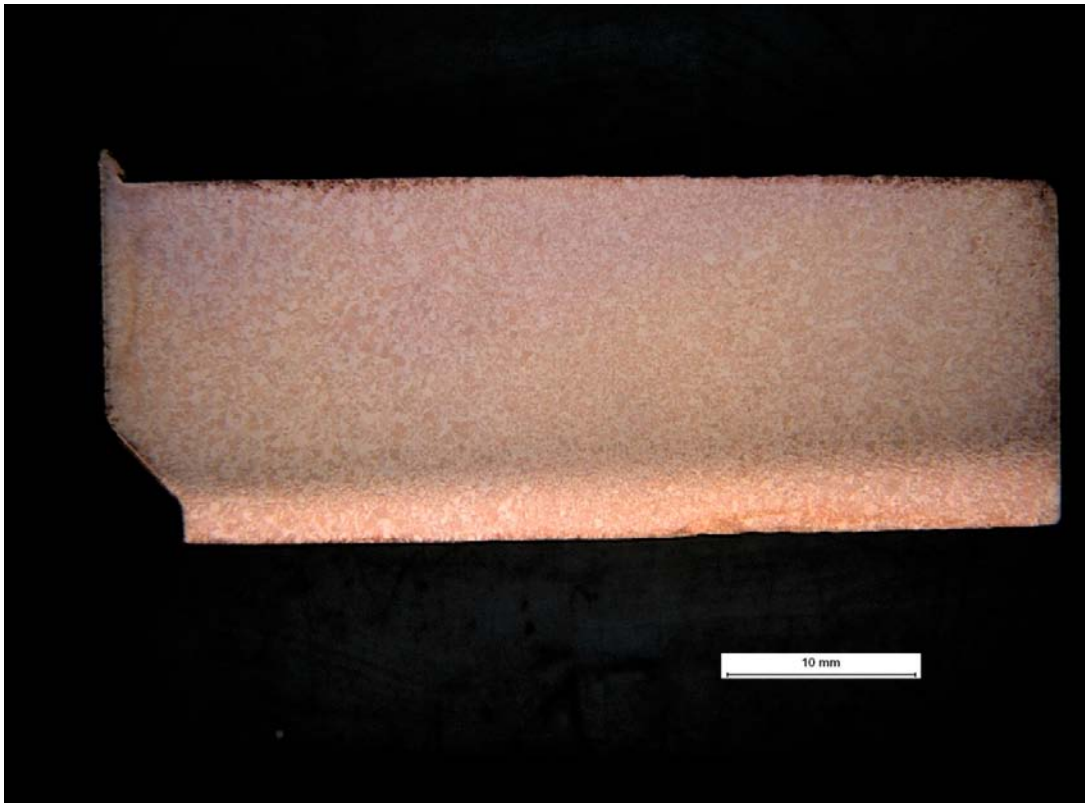
Figur 3-31. Metallografiskt tvärsnitt på kopparprov från kapseln i deponeringshåll 6 Id nr-Prov 1, Provbit från locket. Jämförelseskalan är 0,1 mm lång.



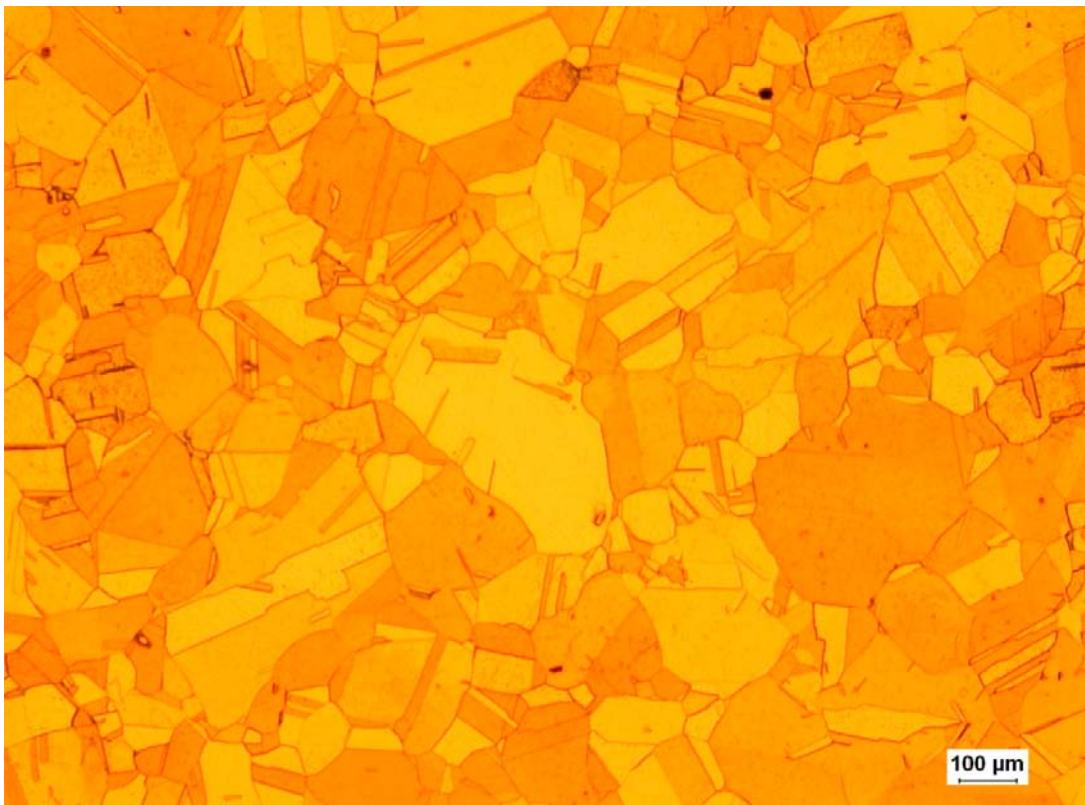
Figur 3-32. Metallografiskt tvärsnitt på kopparprov från kapseln i deponeringshål 6 Id nr-Prov 1, Provbit från locket. Jämförelseskalan är 10 mm lång.



Figur 3-33. Metallografiskt tvärsnitt på kopparprov från kapseln i deponeringshål 6 Id nr-Prov 2, Provbit från cylinderns övre del. Jämförelseskalan är 0,1 mm lång.



Figur 3-34. Metallografiskt tvärsnitt på kopparprov från kapseln i deponeringshål 6 Id nr-Prov 2, Provbit från cylinderns övre del. Jämförelseskalan är 10 mm lång.



Figur 3-35. Metallografiskt tvärsnitt på kopparprov från kapseln i deponeringshål 6 Id nr-Prov 3, Provbit från mitten av den cylindriska ytan. Jämförelseskalan är 0,1 mm lång.



Figur 3-36. Metallografiskt tvärsnitt på kopparprov från kapseln i deponeringshål 6 Id nr-Prov 3, Provbit från mitten av den cylindriska ytan. Jämförelseskalan är 10 mm lång.



Figur 3-37. Metallografiskt tvärsnitt på kopparprov från kapseln i deponeringshål 6 Id nr-Prov 4, Provbit från cylindern långt ned. Jämförelseskalan är 0,1 mm lång.



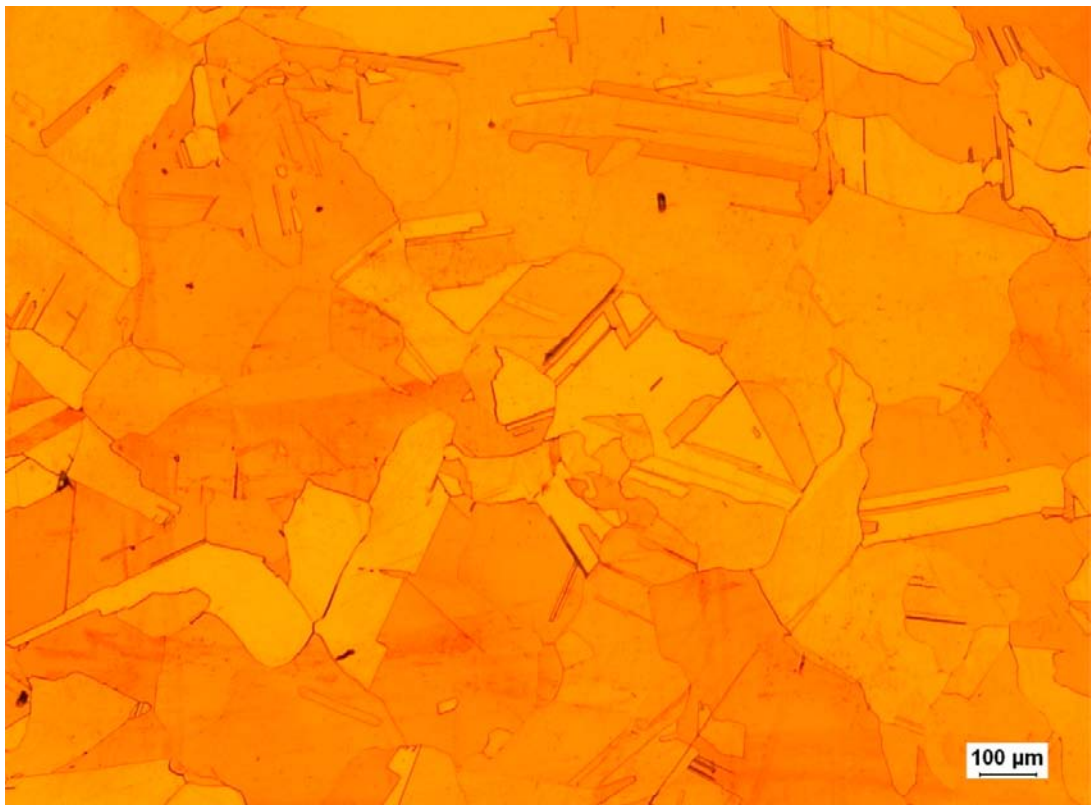
Figur 3-38. Metallografiskt tvärsnitt på kopparprov från kapseln i deponeringshål 6 Id nr-Prov 4, Provbit från cylindern långt ned. Jämförelseskalan är 10 mm lång.



Figur 3-39. Metallografiskt tvärsnitt på kopparprov från kapseln i deponeringshål 6 Id nr-Prov 5, Provbit från cylinderns svetsade del. Jämförelseskalan är 0,1 mm lång.



Figur 3-40. Metallografiskt tvärsnitt på kopparprov från kapseln i deponeringshål 6 Id nr-Prov 5, Provbit från cylinderns svetsade del. Jämförelseskalan är 10 mm lång.



Figur 3-41. Metallografiskt tvärsnitt på kopparprov från kapseln i deponeringshål 6 Id nr-Prov 7, Provbit från bottenplattan. Jämförelseskalan är 0,1 mm lång.



Figur 3-42. Metallografiskt tvärsnitt på kopparprov från kapseln i deponeringshål 6 Id nr-Prov 7, Provbit från bottenplattan. Jämförelseskalan är 10 mm lång.

4 Diskussion

Ytprofilmätningar gjorda efter rengöring och betning visar tydliga spår efter bearbetningen av materialet. Spåret har en höjd av omkring 10 µm och är relativt skarpt. Detta tyder på att det, i dessa områden, förekommit endast ringa korrosion och att denna varit relativt jämn. Profilanalys med SEM uppvisar dock områden med ett stort antal gropar med varierande form. Halvsfäriska gropar och förgrenade gropar finns med inträngningsdjup på 3–6 µm. Det förekommer också vad som tycks vara angrepp med en form som liknar nålstick ”pinhole corrosion”. De djupaste av dessa uppskattas till omkring 6 µm.

Korrosionsprodukterna malakit och möjligen cuprit (Cu₂O) identifierades på ytan med hjälp av FTIR. Röntgendiffraktion (XRD) påvisade cuprit men dock inte malakit. Skillnaden kan vara att FTIR-mätningen gjorts mera lokalt och att en signal från en lokal förekomst av malakit inte slår igenom på medelvärdet över den yta som omfattats av XRD.

Elementaranalys på ytan med SEM visar, förutom koppar, ämnen som tros komma från bentonit: syre, magnesium, kisel, aluminium, kalium och kalcium. Svavel kan komma från flera källor: sulfat och sulfid från bentonit och grundvatten. Men som det verkar finnas en relativt stark korrelation mellan förekomst av molybden och svavel så torde en del av svavelhalten härröra från molybdensulfid som använts som smörjmedel när bentonitblocket tillverkades.

Elementaranalys med laser ablation på något större djup ~1 µm visar oväntade halter av metaller som krom, nickel och zink. Förekomsten och den lokala fördelningen av dessa grundämnen kan tyda på att materialet förorenats under provtagning, bearbetning och provpreparering. Det kan inte uteslutas att de främmande metallerna funnits på kapselytan redan vid deponering.

Djupprofiler med GDOES påvisar framför allt syre, kisel, järn, väte och aluminium. Idealt skall materialet avverkas i form av en cylinder vid GDOES-analys. Det finns dock en tendens till halvsfärisk avverkning vilket kan utgöra en förklaring till den skenbara förekomsten av vissa element långt in i kopparen. Element från ytan kan alltså komma med i en analys som skall motsvara ett visst djup in i metallen. Syre, kisel och aluminium som enligt figurerna 3-22 – 3-24 påvisas långt in i proven kan alltså härröra från bentonit på ytan. Järn och svavel kan också härröra från ytan.

Smältanalys av vätehalten på tre olika djup in i metallen tyder inte på att väte skulle tagits upp under exponeringen i Prototypförvaret. Vätehalten är homogen i materialet, på denna skala, med ett medelvärde av omkring 0,43 ppm. Detta värde är i överensstämmelse med analysdata för koppargöten som anger ett intervall på mellan 0,3 och 0,8 ppm H (SKB 2010).

De metallografiska mikroskopbilderna av kopparen från deponeringshål 5 visar inget anmärkningsvärt. Den kant som exponerats mot bentonit är relativt jämn och uppvisar, på denna skala, inga tendenser till lokal korrosion eller korngränsfrätning. Starkare förstoring med SEM visade dock lokala korrosionsangrepp.

Färgen på mikroskopbilderna för kopparen från deponeringshål 5 skiljer sig något från färgen från kopparen i deponeringshål 6. Detta är normalt när bilder tas vid olika tillfällen och beror endast på preferenser avseende ljus och inställningar. Kornstorleken på proverna från kopparen i kapseln från deponeringshål 6 varierar relativt mycket mellan de olika borkärnorna. Locket och botten synes ha större kristallkorn än cylindern.

5 Slutsatser

Gjorda undersökningar föranleder följande slutsatser:

Avseende ringen ovanpå kapseln från deponeringshåll 5

- Korrosionen som skett på ringen ovanpå kapseln från deponeringshåll 5 kan inte kvantifieras. De relativt skarpa spåren efter bearbetning av materialet före exponering tyder dock på att korrosionen i allmänhet varit ringa.
- Små mängder korrosionsprodukt har iakttagits. Malakit, en basisk koppar(II)-förening, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ samt koppar(I)oxiden Cu_2O identifierades.
- Ytprofilen på kopparytan är, bortsett från spåren efter bearbetning, relativt jämn. Inga tendenser till lokal korrosion påvisades med optisk mikroskopi.
- Metallografisk undersökning av ett tvärsnitt visar inte någon tendens till korngränsfrätning eller interkristallin korrosion.
- Svepelektronmikroskopi visar dock att gropfrätning har förekommit till ett djup av några mikrometer ($<10 \mu\text{m}$), det förekommer gropar med olika form; halvsfäriska, förgrenande samt närmast cylindriska angrepp, så kallade "pinholes".
- Analys av väte genom att smälta en viss mängd metall påvisar inte någon förhöjd vätehalt. Vätet tycks vara homogent fördelat i metallen, åtminstone på den undersökta skalan.

Avseende materialet i kapseln från deponeringshåll 6:

- Kapseln har inte specifikt undersökts avseende korrosion.
- Tvärsnitt av borrhärlor genom kopparkapseln har dokumenterats metallografiskt.

Referenser

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

Chen X Y, 2005. The role of particles on initial atmospheric corrosion of copper and zinc : lateral distribution, secondary spreading and CO₂-/SO₂-influence. Doktorsavh. Kungliga Tekniska högskolan. Institutionen för materialvetenskap.

Farmer V C (ed), 1974. The infrared spectra of minerals. London: Mineralogical Society.

Lawrenz D, Hawkins J, 2012. Simultaneous oxygen, nitrogen and hydrogen determination of metals. St Joseph, MI: LECO Corporation. Tillgänglig: http://www2.leco.com/resources/application_notes/pdf/analytical_tips/O-N-H%20Determination%20209-141-004.pdf [2012-12-12].

SKB, 2010. Design, production and initial state of the canister. SKB TR-10-14, Svensk Kärnbränslehantering AB.

SKB, 2012. Äspö Hard Rock laboratory, Annual Report 2011. SKB TR-12-03, Svensk Kärnbränslehantering AB.

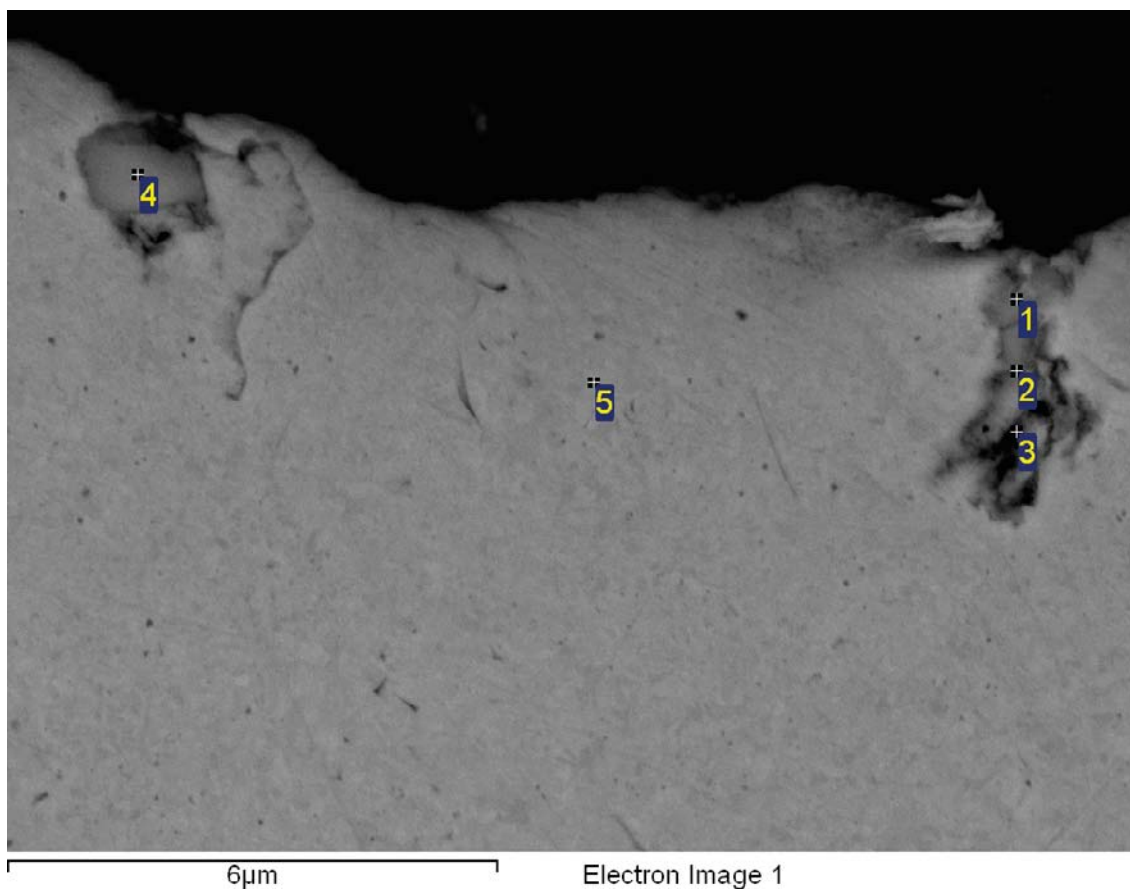
Bilder från svepelektronmikroskopi

Ett relativt stort antal bilder av korrosionsangreppens profil togs med SEM. Endast resultat från ringen ovanpå kapseln i deponeringshåll 5 redovisas. I vissa fall gjordes lokala grundämnesanalyser på utvalda platser. Detta appendix utgör en komplett samling av de bilder som tagits och de lokala grundämnesanalyser som gjorts. Vissa platser har studerats mer i detalj än andra och flera bilder har ibland tagits över samma område.

Figur A-1 visar en SEM bild där några olika grundämnesanalyser gjorts punktvis. Grundämnet kol, C, återfinns på samtliga platser som analyserats. Detta tycks vara genomgående för alla grundämnesanalyser som gjorts med denna metod och vi gör ingen annan tolkning av resultatet och fördelningen än att kol tycks vara en förorening som inte har något med koppametallen eller med korrosion att göra. Sannolikt rör det sig om så kallat ”adventitious carbon” som man i XPS spektra alltid ser på preparat som varit i luft (Werme 2012, personal communication). Förekomsten av syre, O, däremot tycks känneteckna korrosionsangrepp. Sannolikt förekommer syre i form av kopparoxid vid lokala korrosionsangrepp. I figur A-1 finns relativt mycket syre på platser som ser ut att vara korroderade (1, 2, 3 och 4) men inte på en plats mitt på kopparytan (5). Små mängder av aluminium, kalcium, klor och järn återfinns vid de flesta platser och tolkas som föroreningar. Högre halter av aluminium och kisel kan tolkas som kommande från bentonit och gör det sannolikt att platsen där dessa element finns exponerats för bentonit. Om dessa element finns i förhöjda halter i en hålighet så är det sannolikt att det rör sig om ett korrosionsangrepp. Vid analyser där ett grundämne inte påvisats visas heller inte någon kolumn för halterna av detta grundämne. Svavel återfinns endast i yttersta mätpunkterna i figur A-1 och A-8. Tabellerna för analysdata innehåller ingen kolumn för svavel där svavel inte påträffats.

Detaljerna i figur A-1 visas också i figur A-11 och A-12 med lokala elementanalyser samt i figur A-28, A-29 och A-40. Den trådformade formationen strax till höger om mätpunkt 4 visas i detalj i figur A-11. Vid mätpunkt 1 i figur A-11 ser det ut som om metall har smetats ut över cylinderns yta och ett stycke metall har vikts över ett annat. Figur A-24 och A-25 visar en annan plats där det ser ut som om metall har smetats, till exempel i samband med en skärande bearbetning.

Andra lokala korrosionsangrepp visas i figur A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-8 samt A-10. Tolkningen av figur A-7 är något osäker. Det kan röra sig om ett trådformigt korrosionsangrepp men det skulle kunna vara spår av mekanisk åverkan på ytan i samband med eller efter provberedning. Mätpunkterna 1 och 2 visar klar förhöjda syrehalter medan punkterna 3 och 4 endast har någon enstaka procent syre. Exempel på vad som tolkas som mekanisk åverkan på ytan i samband med eller efter provberedning visas i figur A-9. Samma del av ytan visas också i figur A-36 och A-37. Avgörande för tolkningen att det rör sig om mekanisk åverkan är att det inte påvisas något syre och att konturer och skuggning tyder på att metall trycks upp vid borte kanten av märket så att ytan inte är plan. Utbredningen mot kanten i figur A-37 utgör då en fortsättning på samma skada.

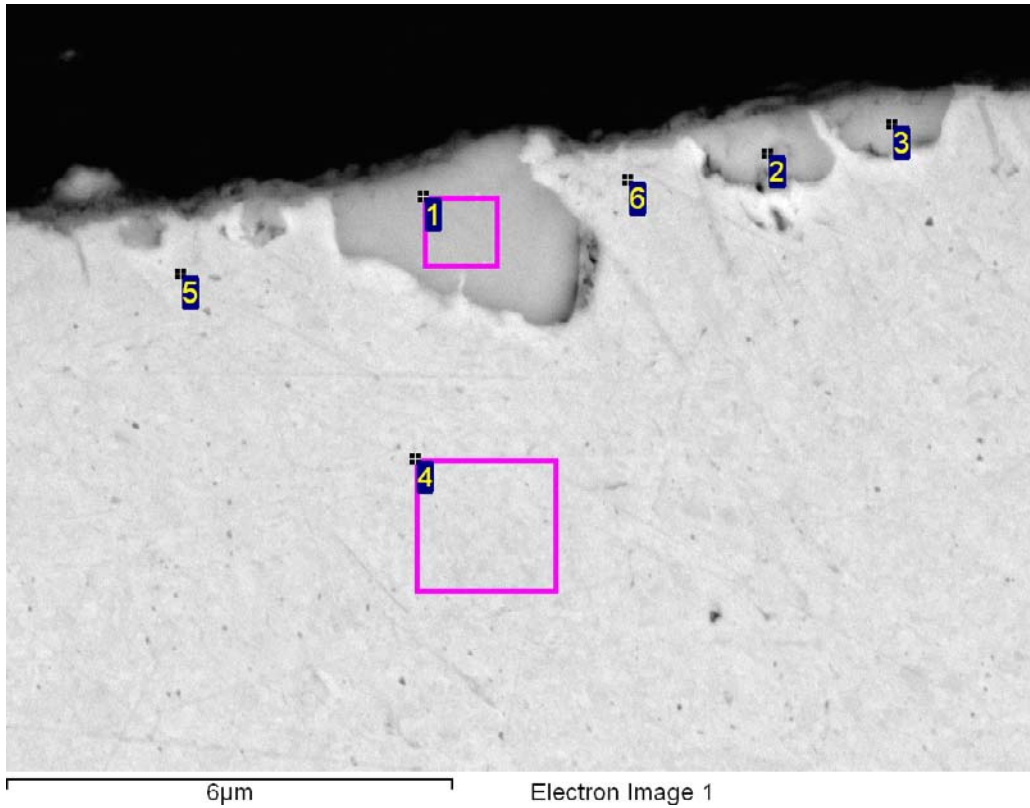


Figur A-1. Området eller delar av området visas också i figur A-11 och A-12 med lokala elementanalyser samt i figur A-28, A-29 och A-40.

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	C	O	Al	S	Cl	Ca	Fe	Cu
1	25.79	25.88	0.61	0.24	0.45	0.24	0.46	46.33
2	23.38	21.37	0.70		0.23		0.56	53.76
3	27.21	12.02	0.69				0.82	59.25
4	27.56	28.68	0.62		0.61	0.12	0.43	41.98
5	38.26		0.89			0.16	0.54	60.16

All results in atomic%

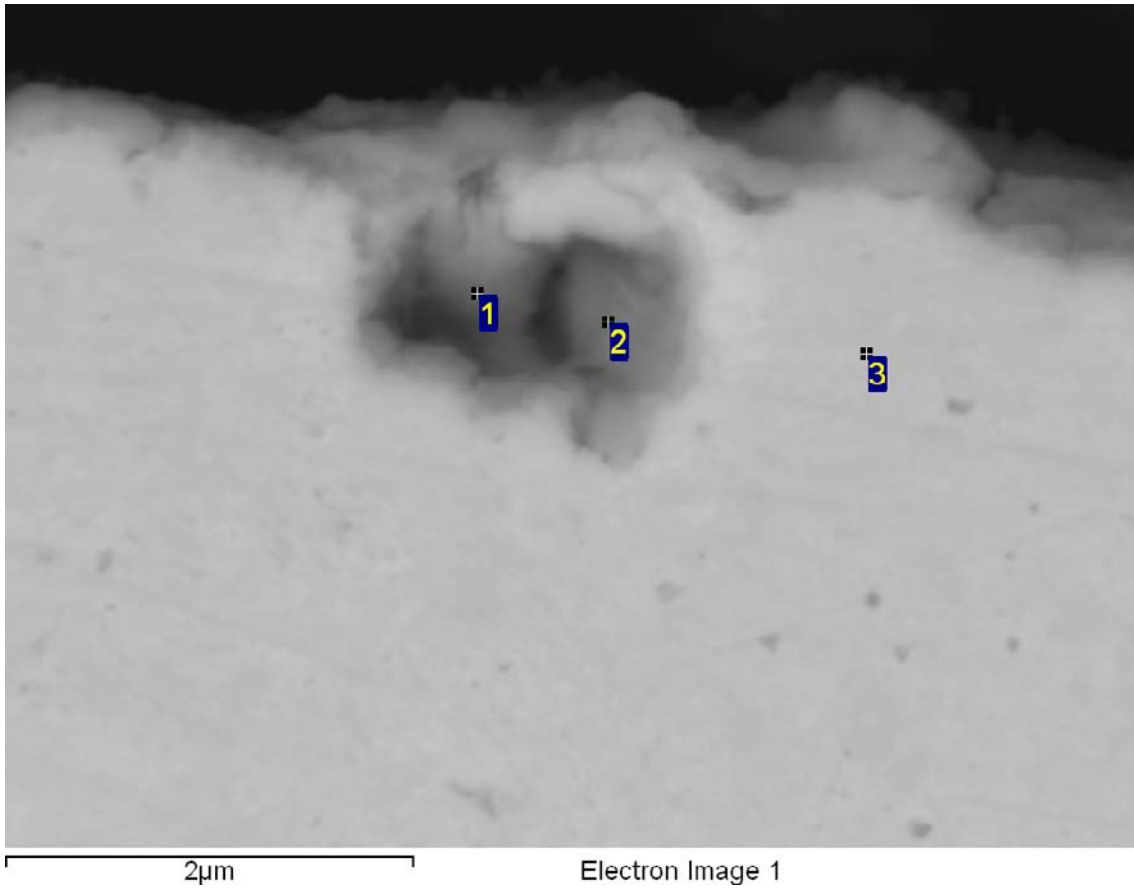


Figur A-2. Området visas också i figur A-27.

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	C	O	Al	Si	Cl	Fe	Cu
1	28.29	29.19	0.66	0.15	0.34	0.40	40.97
2	36.32	26.37	0.51	0.12	0.32	0.32	36.02
3	44.17	24.27	0.52	0.20	0.24	0.26	30.34
4	25.43	1.17	0.77			0.38	72.24
5	32.72	2.95	0.97			0.66	62.70
6	48.65	3.60	0.68			0.41	46.66

All results in atomic%

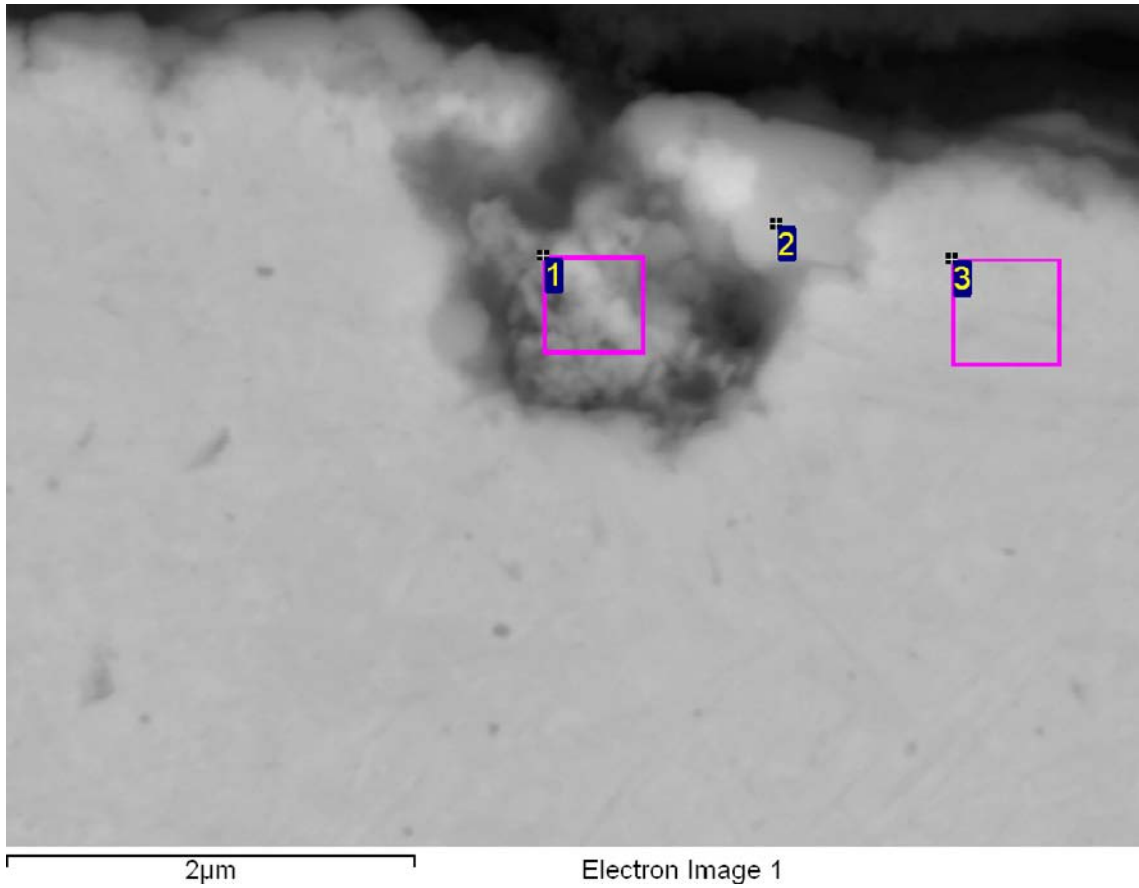


Figur A-3.

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	C	O	Si	Ca	Fe	Cu
1	46.68	22.91	0.22	0.15	0.40	29.65
2	43.69	23.20	0.17	0.10	0.44	32.40
3	26.16	1.62	0.17	0.11	0.80	71.14

All results in atomic%

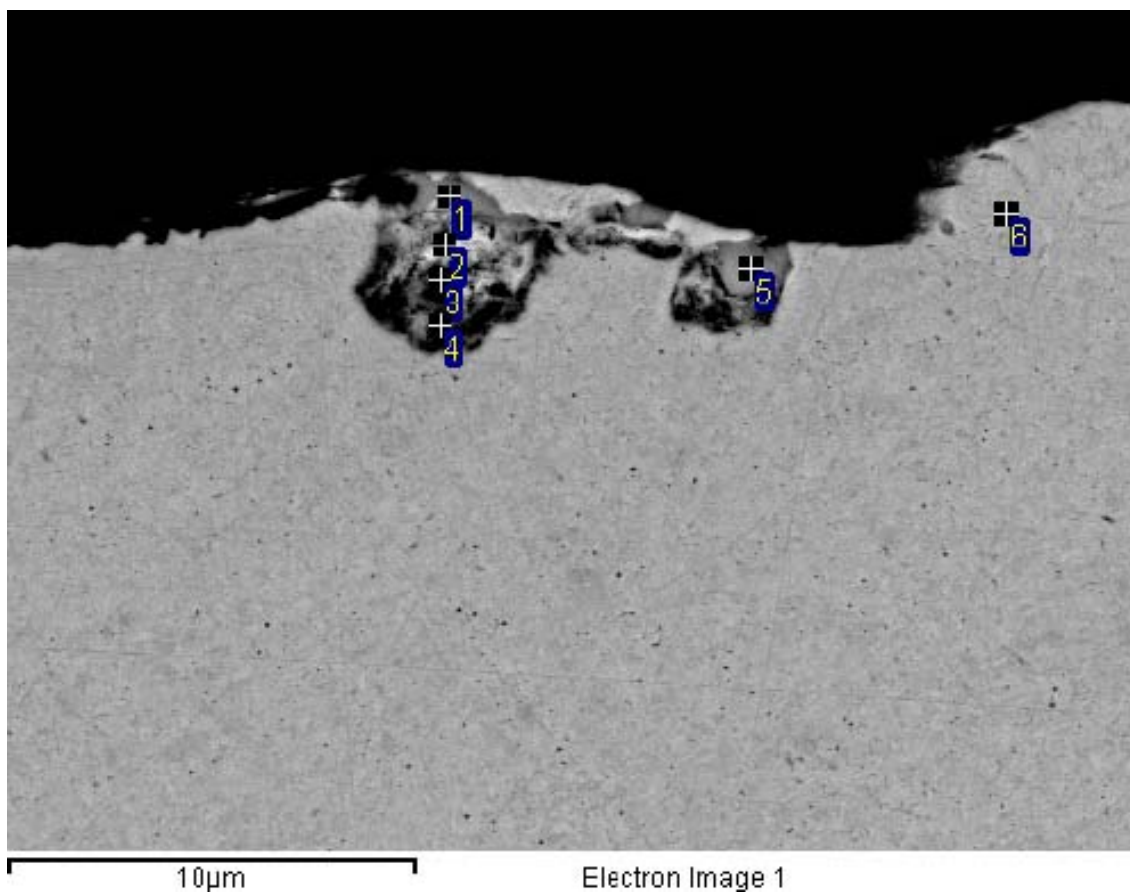


Figur A-4.

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	C	O	Si	Ca	Fe	Cu
1	44.32	21.00	0.65	0.06	0.86	33.11
2	36.77	23.53	0.68	0.06	0.61	38.35
3	24.69	2.22	0.21		0.74	72.13

All results in atomic%

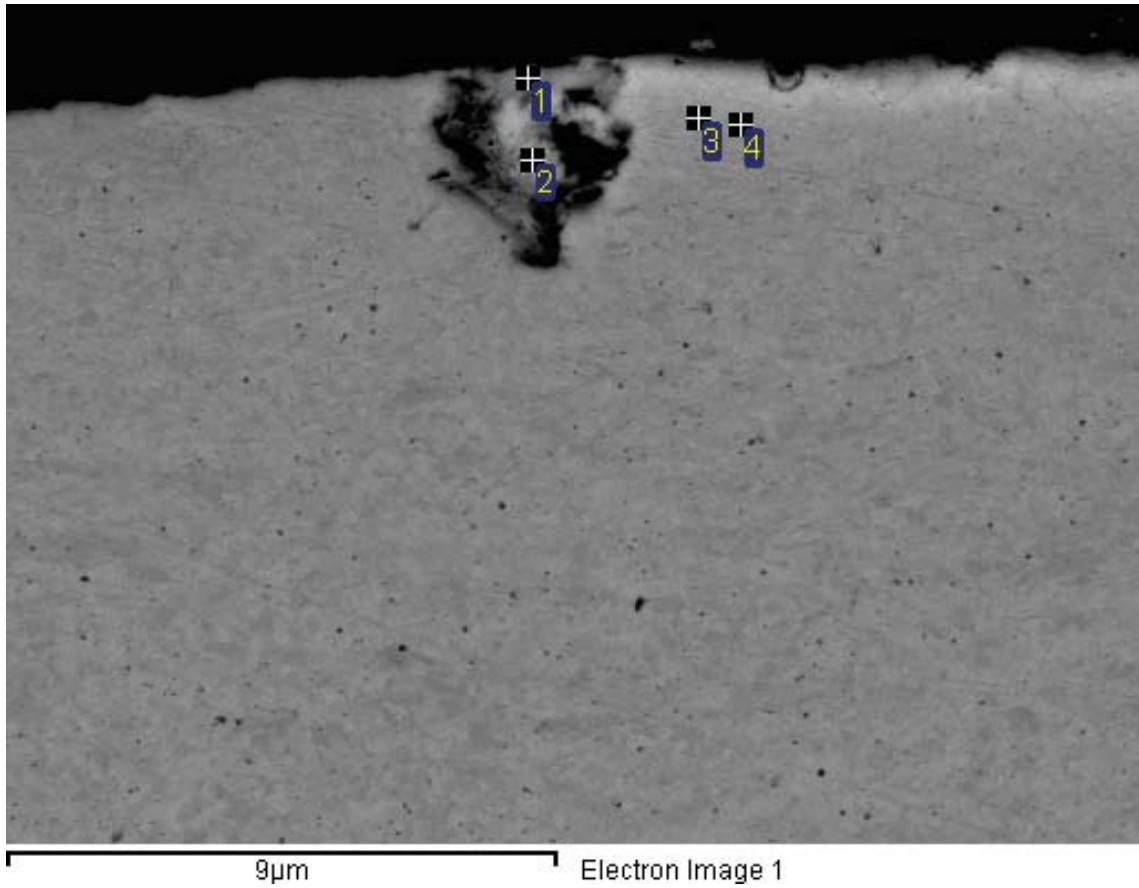


Figur A-5. Området visas också i figur A-31.

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	C	O	Al	Si	Cl	Fe	Cu
1	16.23	38.58	0.49	0.35	0.99	0.45	42.92
2	21.42	19.11	0.40	4.79		1.04	53.25
3	20.75	28.89		9.42		1.17	39.77
4	27.59	16.60	0.51	6.04		0.47	48.79
5	15.94	32.46		0.76	0.73	0.70	49.42
6	23.83		0.55			0.71	74.90

All results in atomic%

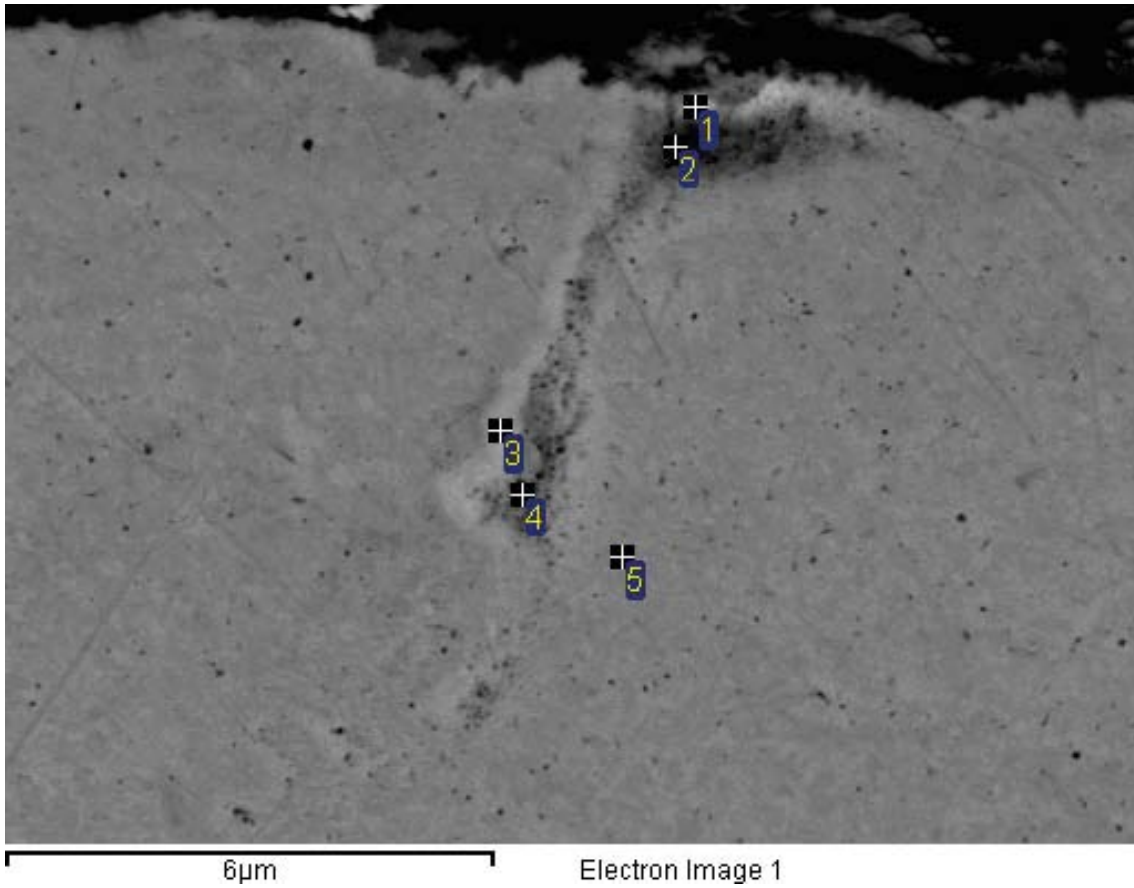


Figur A-6.

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	C	O	Mg	Al	Si	Cl	Ca	Fe	Cu
1	21.19	41.57	1.18	1.21	3.05	0.63	0.18	0.77	30.21
2	19.10	6.20			0.93			1.34	72.43
3	22.29	5.64						1.20	70.87
4	25.42	5.43		0.77				1.14	67.24

All results in atomic%

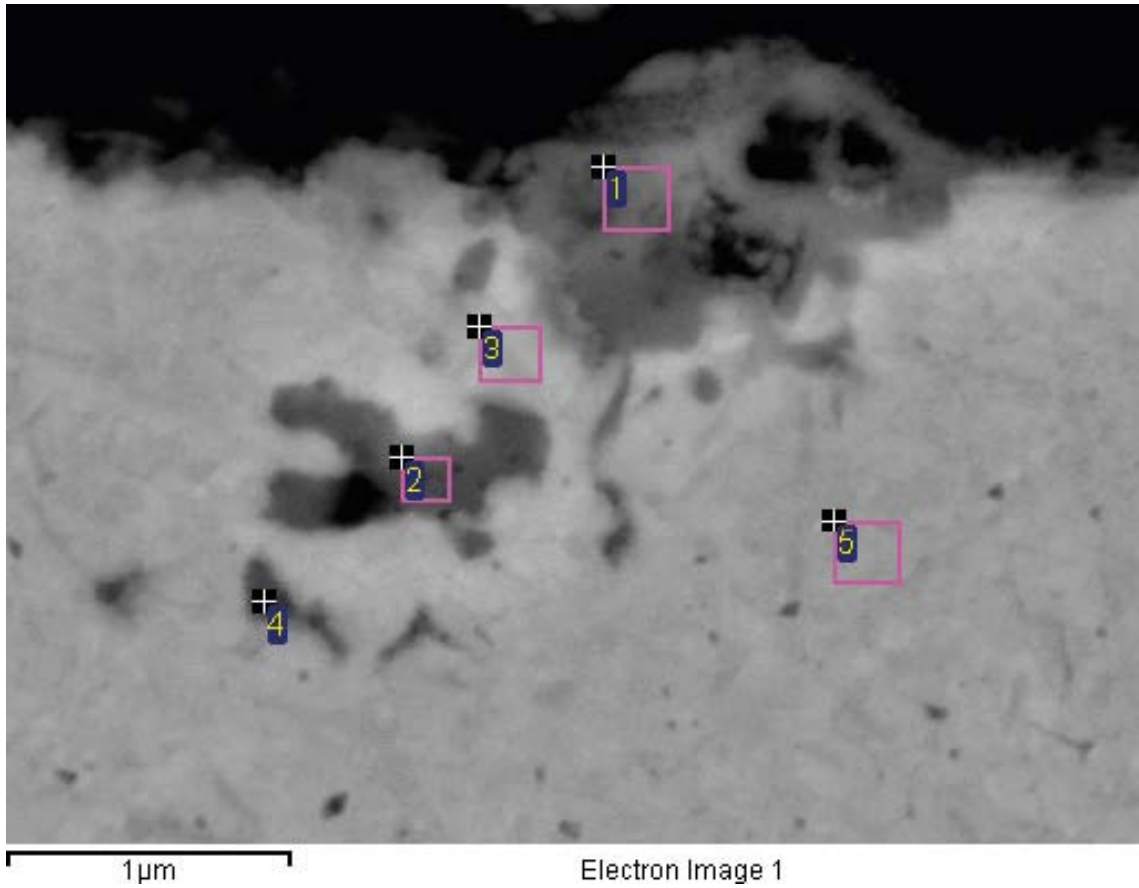


Figur A-7.

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	C	O	Al	Si	Fe	Cu
1	17.80	25.47		2.14	1.94	52.64
2	22.70	12.17		2.24	1.74	61.16
3	21.62	2.76	0.51		1.40	73.71
4	17.19	3.52			1.31	77.99
5	35.28		0.44		0.70	63.58

All results in atomic%

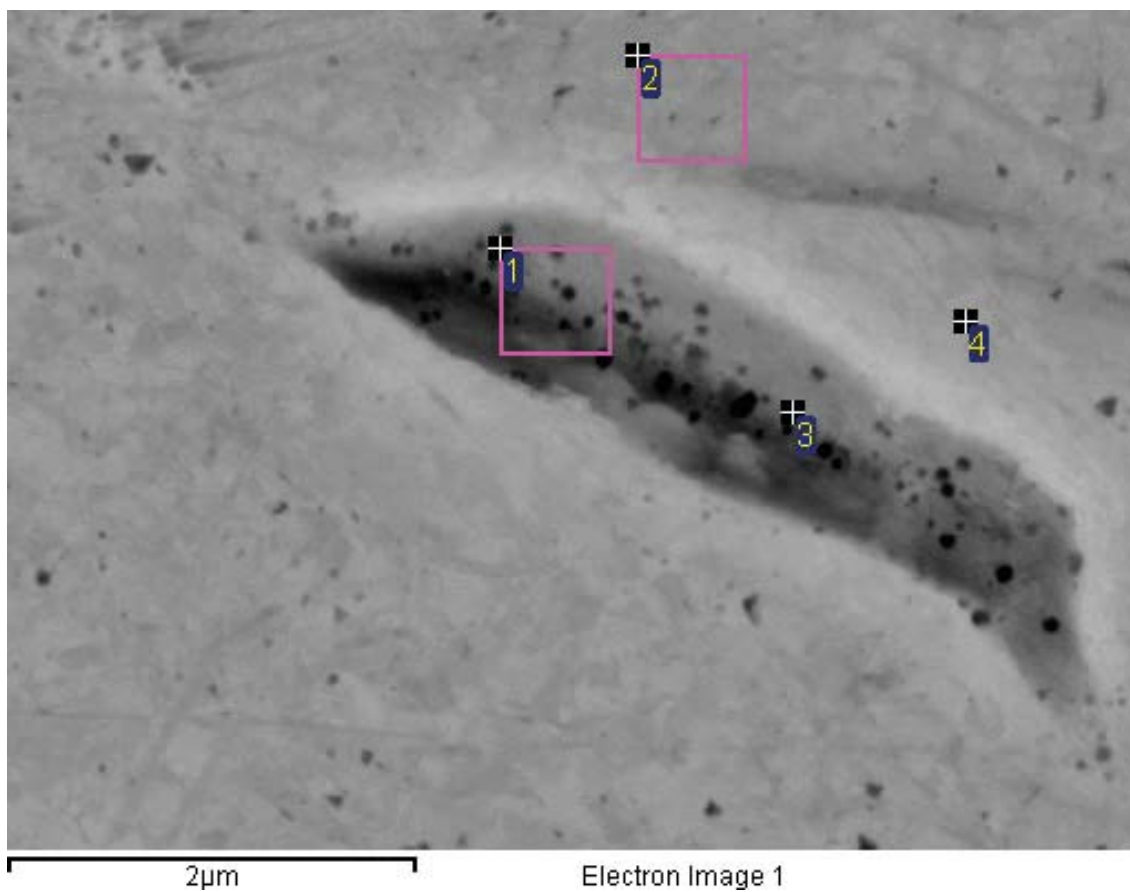


Figur A-8.

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	C	O	Al	S	Cl	Fe	Cu
1	28.19	34.11	0.40	1.13	0.24	1.16	34.77
2	16.86	23.43			0.32	1.21	58.18
3	22.75	16.68	0.50			1.34	58.72
4	17.58	16.96	0.47			1.29	63.69
5	23.53					1.57	74.91

All results in atomic%

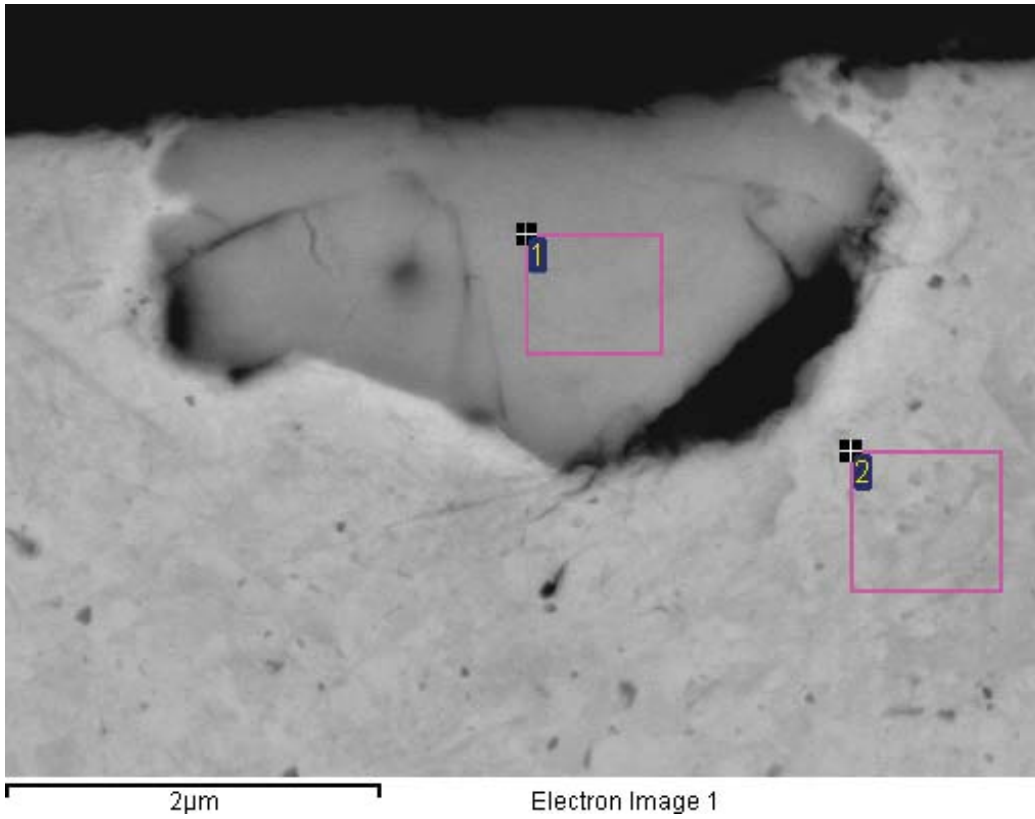


Figur A-9. Området eller delar av det omfattas också av figur A-36 och A-37.

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	C	Al	Fe	Cu
1	12.13		0.57	87.30
2	22.27		0.50	77.23
3	47.56		0.34	52.11
4	20.67	0.55	0.60	78.18

All results in atomic%

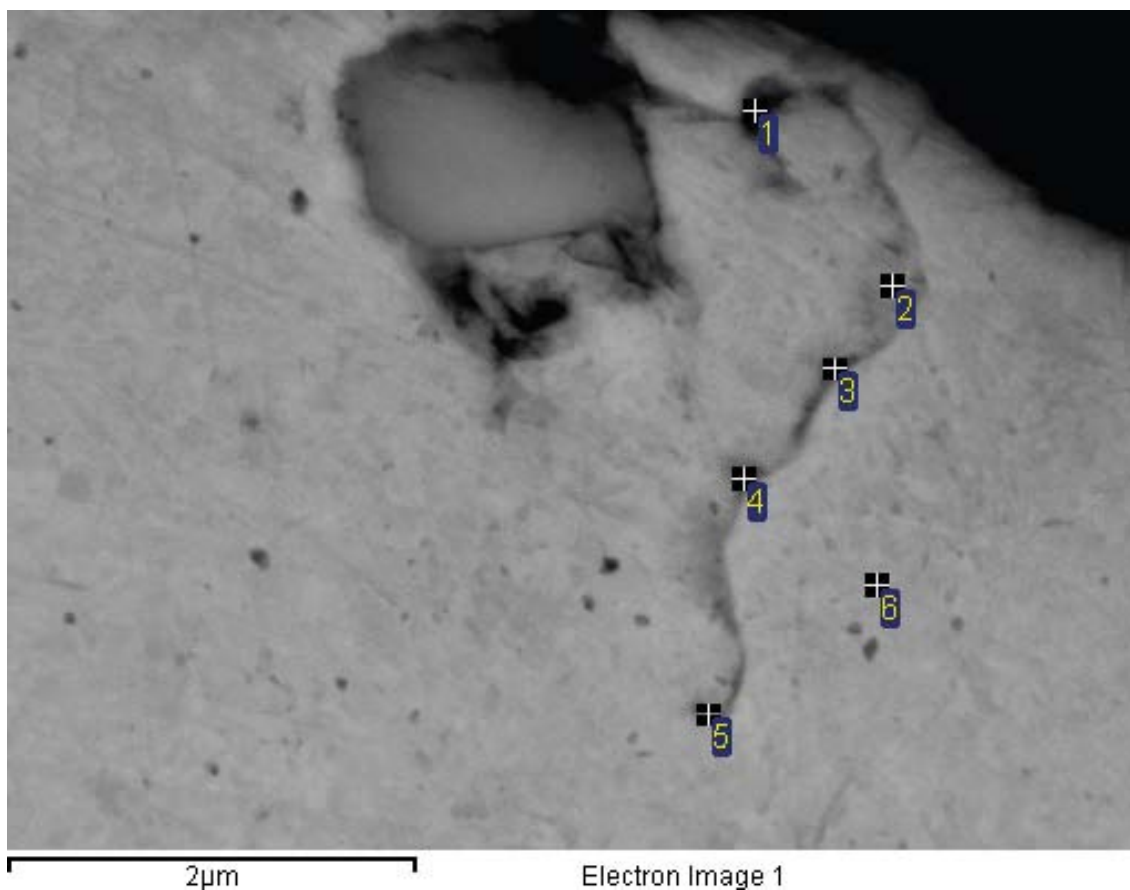


Figur A-10.

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	C	O	Cl	Fe	Cu
1	15.48	37.93	0.88	1.11	44.61
2	25.00			1.49	73.51

All results in atomic%

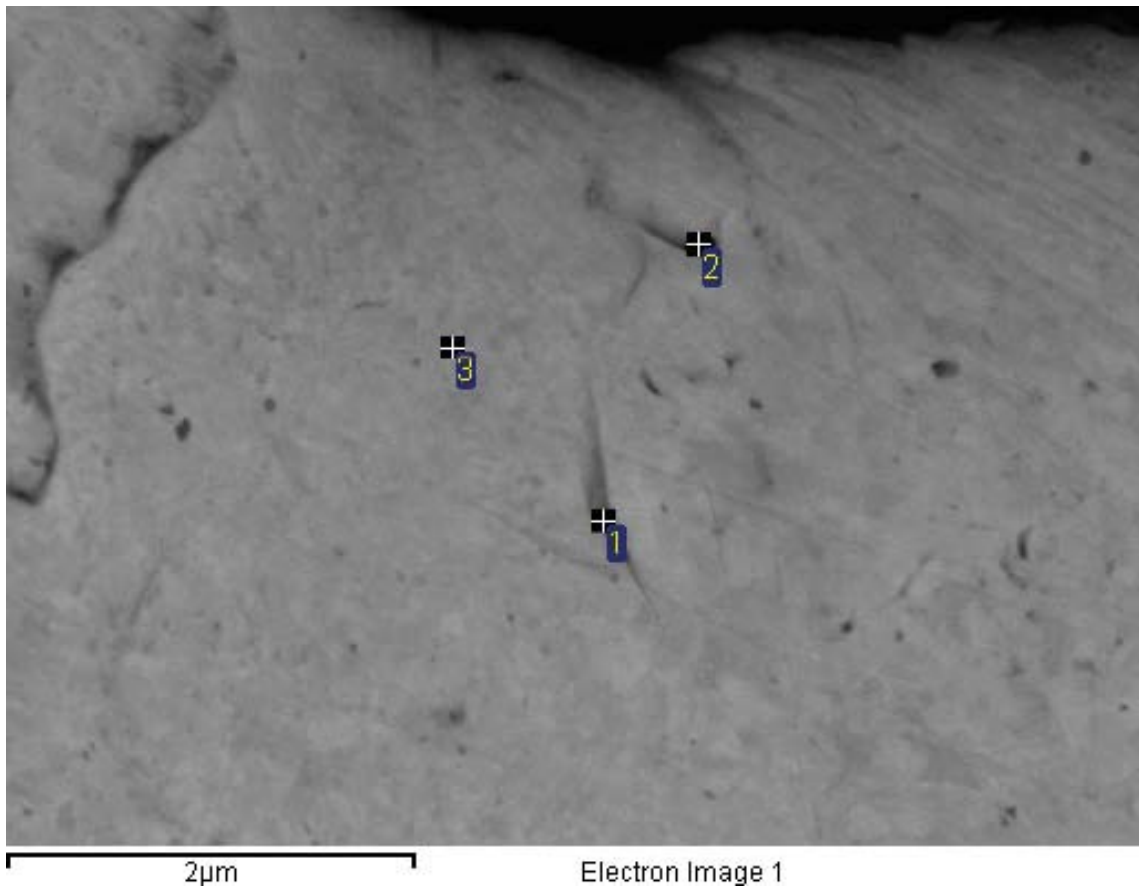


Figur A-11. Området eller delar av området visas också i figur A-1, A-12, A-28, A-29 och A-40.

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	C	O	Al	Si	Fe	Cu
1	31.01	13.51	0.67	0.76	0.86	53.19
2	30.43	7.32	0.53		0.94	60.77
3	27.11	9.61	0.51		0.87	61.91
4	26.66	6.42			0.75	66.18
5	25.30	2.99	0.60		0.72	70.39
6	27.29		0.68		0.67	71.36

All results in atomic%

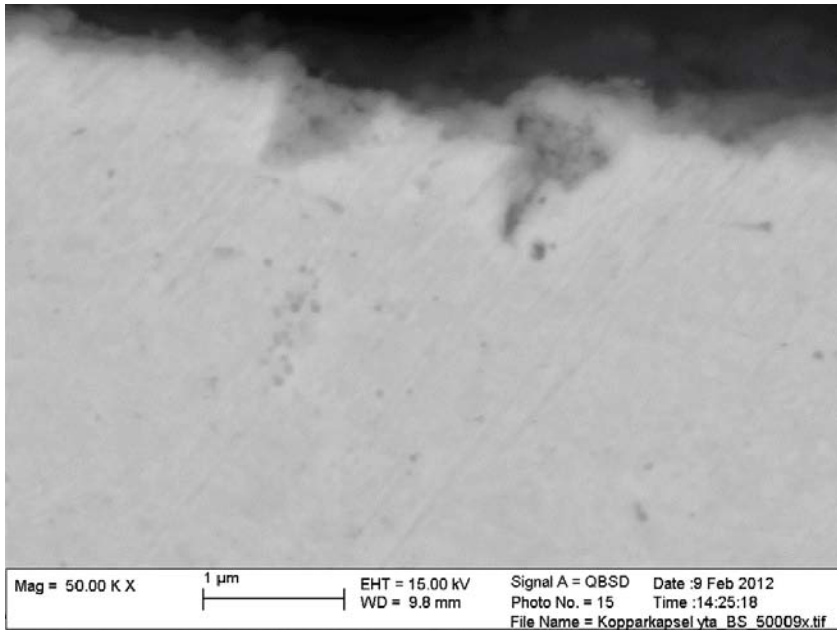


Figur A-12. Området eller delar av området visas också i figur A-1, A-11, A-28, A-29 och A-40.

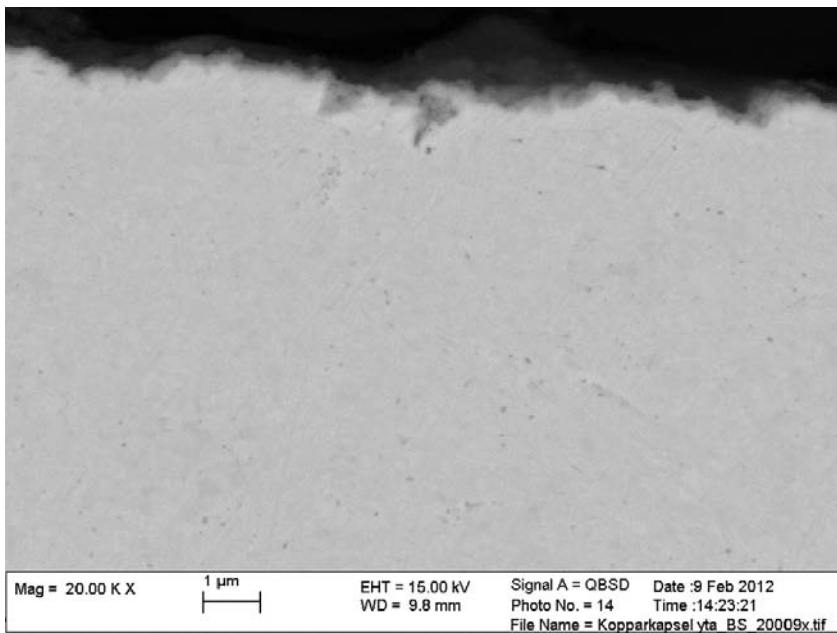
Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	C	O	Al	Si	Fe	Cu
1	27.26	5.01		0.86	0.90	65.97
2	32.37	5.67		0.75	0.86	60.35
3	26.40		0.67		0.91	72.02

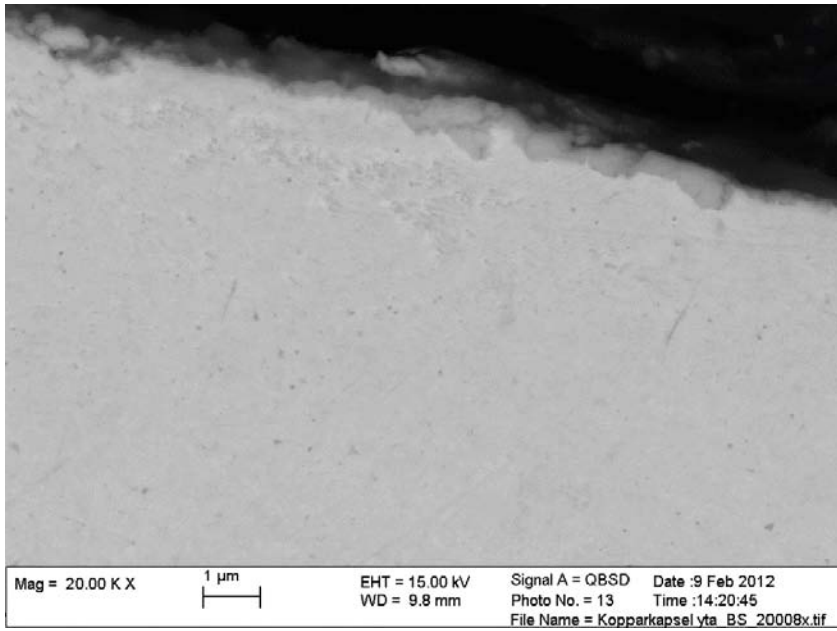
All results in atomic%



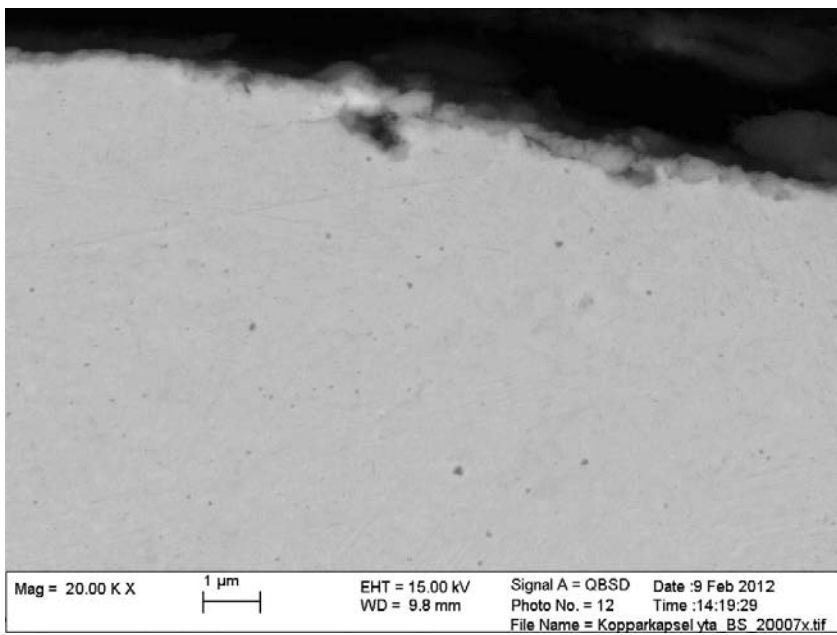
Figur A-13.



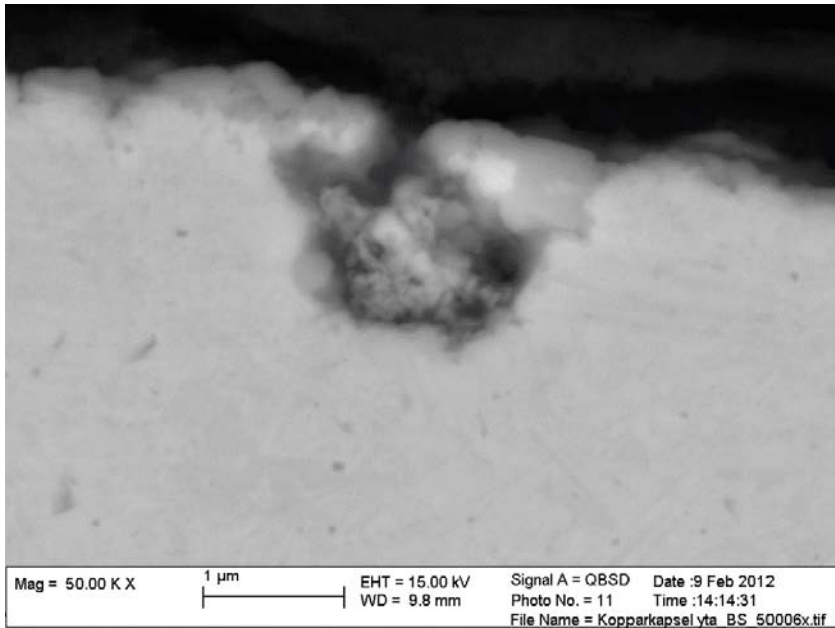
Figur A-14.



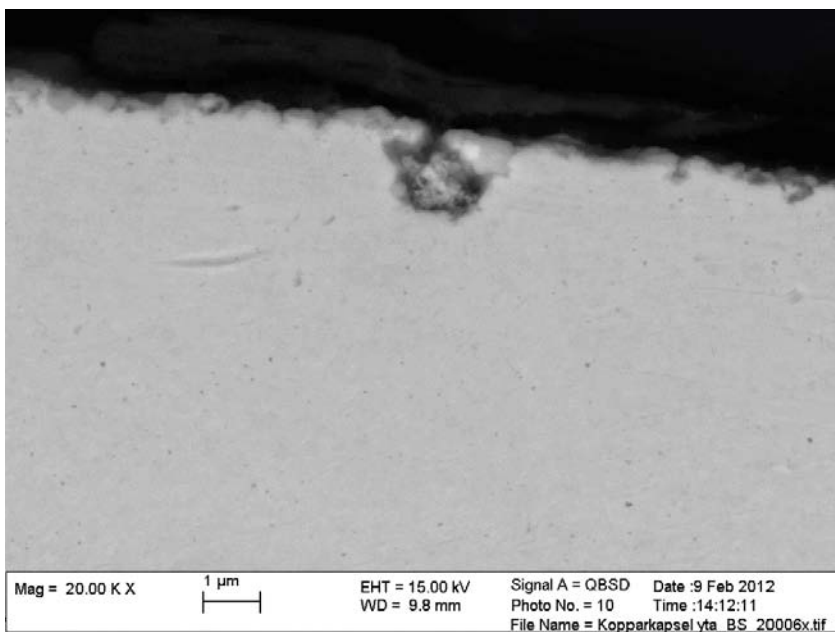
Figur A-15.



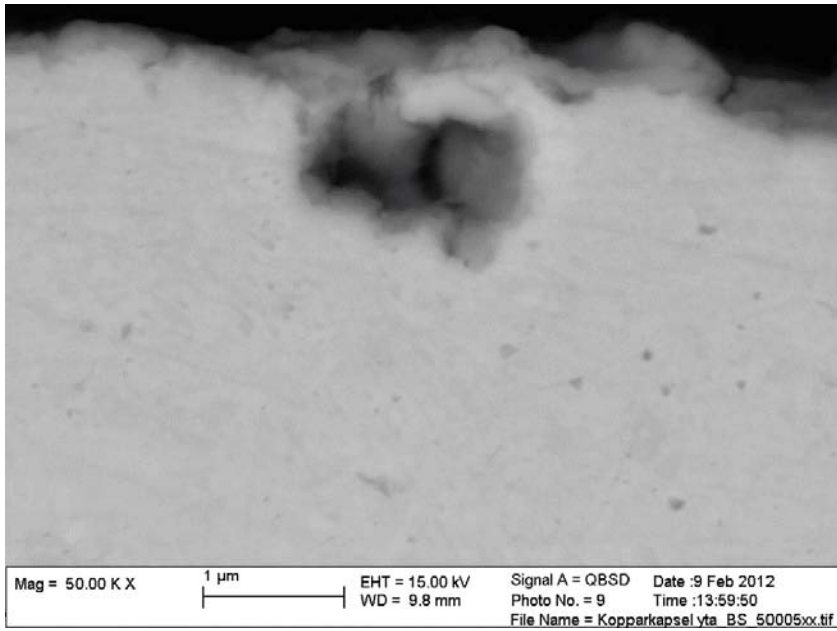
Figur A-16.



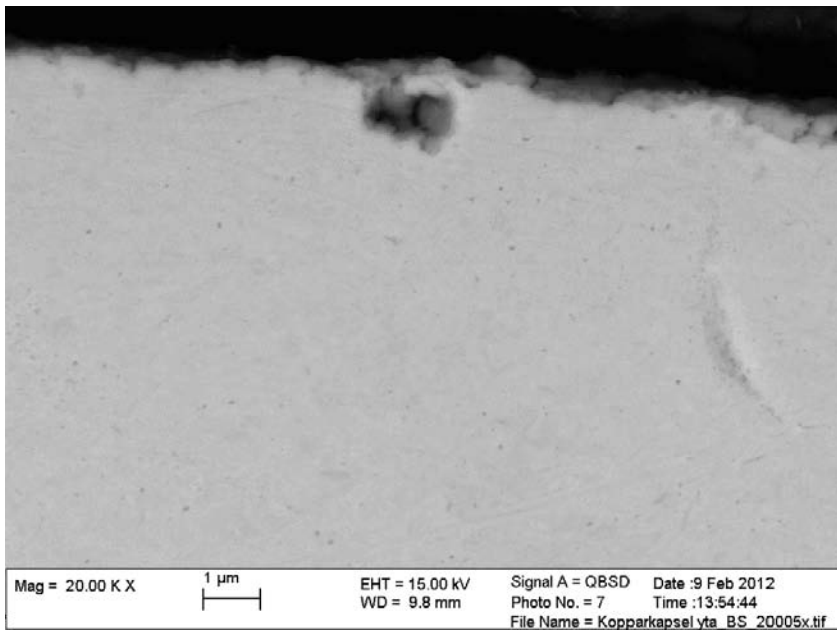
Figur A-17. Området visas också i figur A-18.



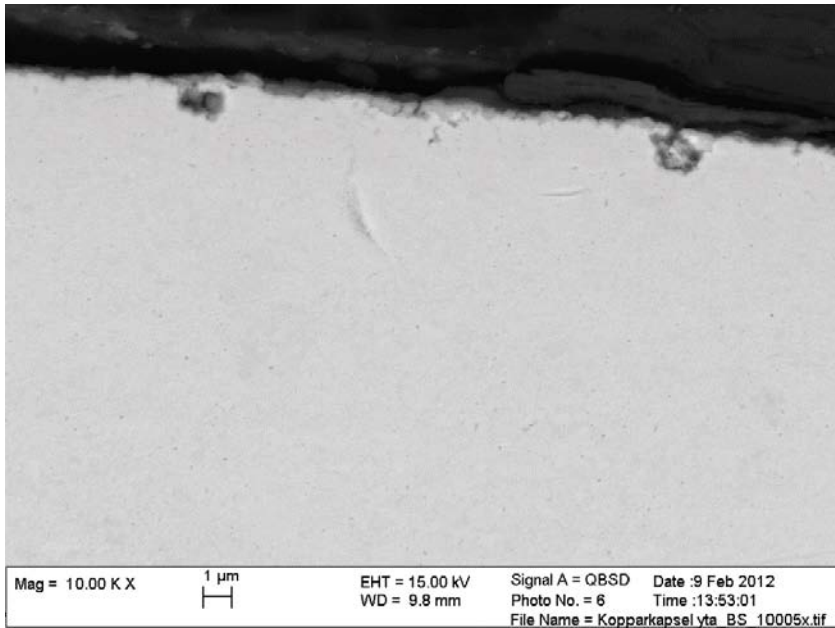
Figur A-18. Delar av området visas också i figur A-17.



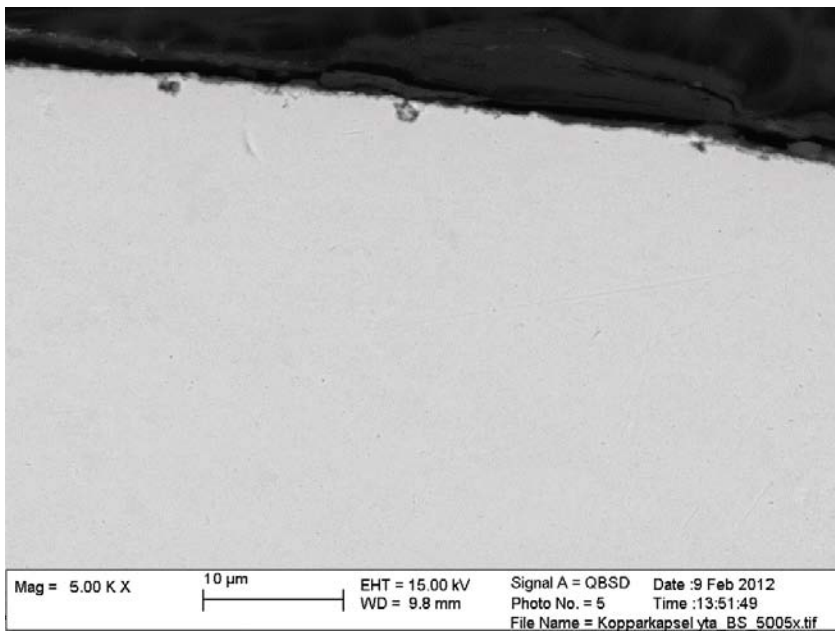
Figur A-19. Området eller delar av området visas också i figur A-20, A-21 och A-22.



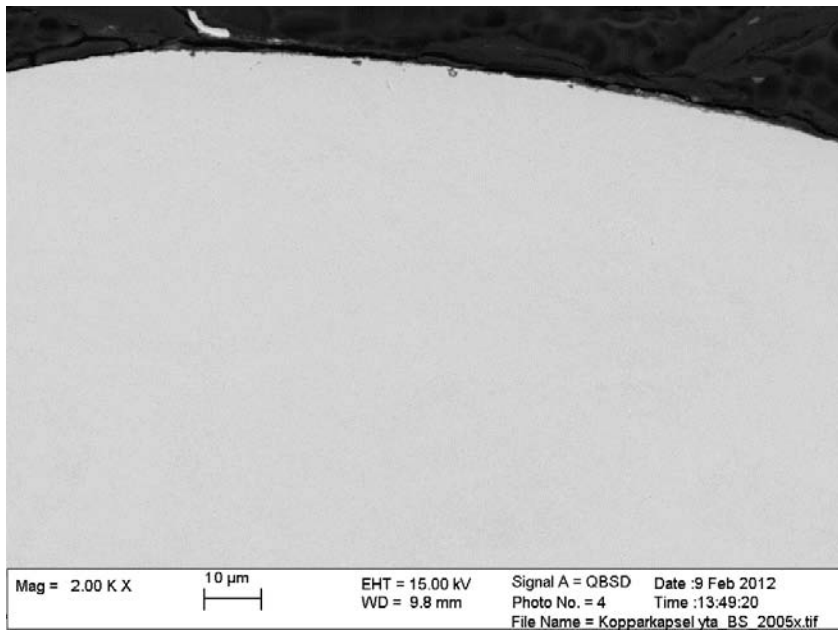
Figur A-20. Området eller delar av området visas också i figur A-19, A-21 och A-22.



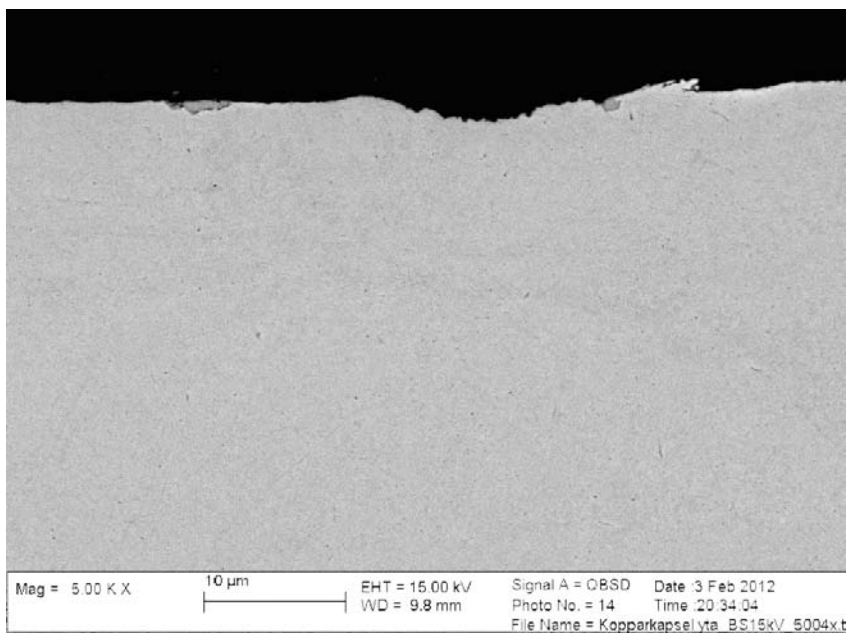
Figur A-21. Området eller delar av området visas också i figur A-19, A-20 och A-22.



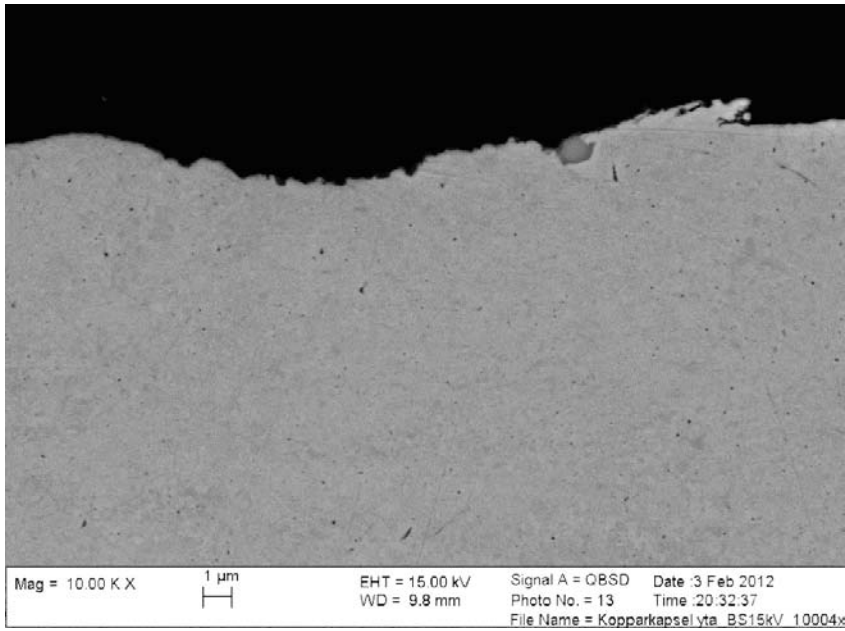
Figur A-22. Området eller delar av området visas också i figur A-19, A-20 och A-21.



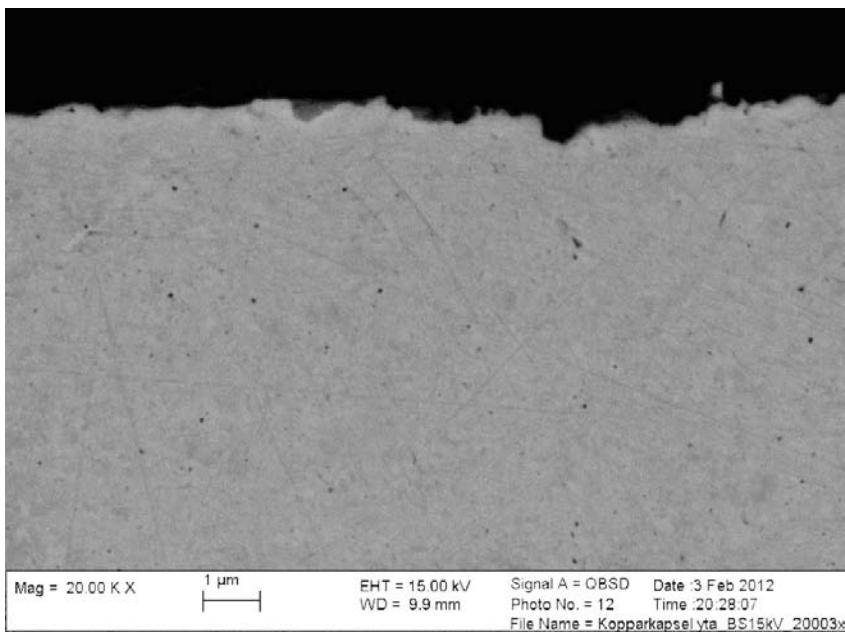
Figur A-23.



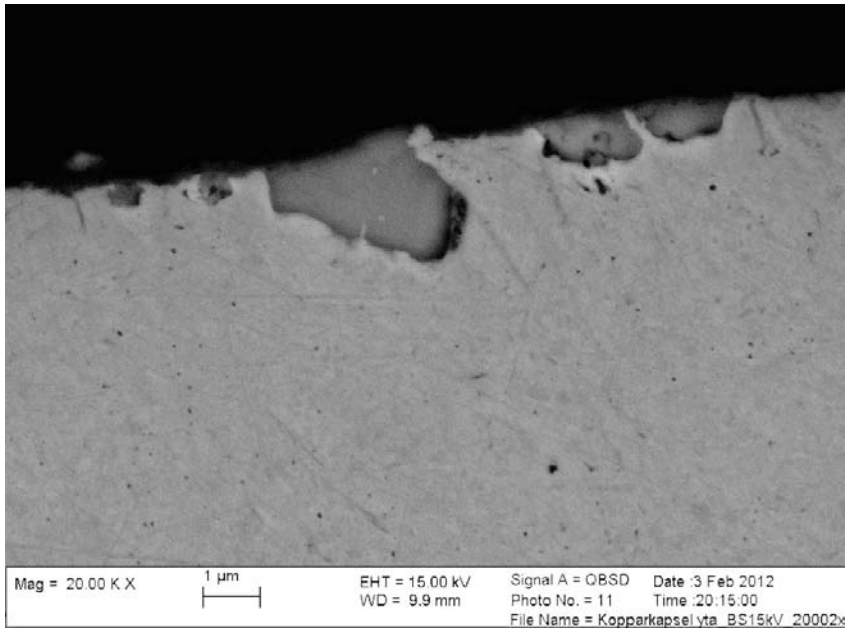
Figur A-24. Området eller delar av området visas också i figur A-25.



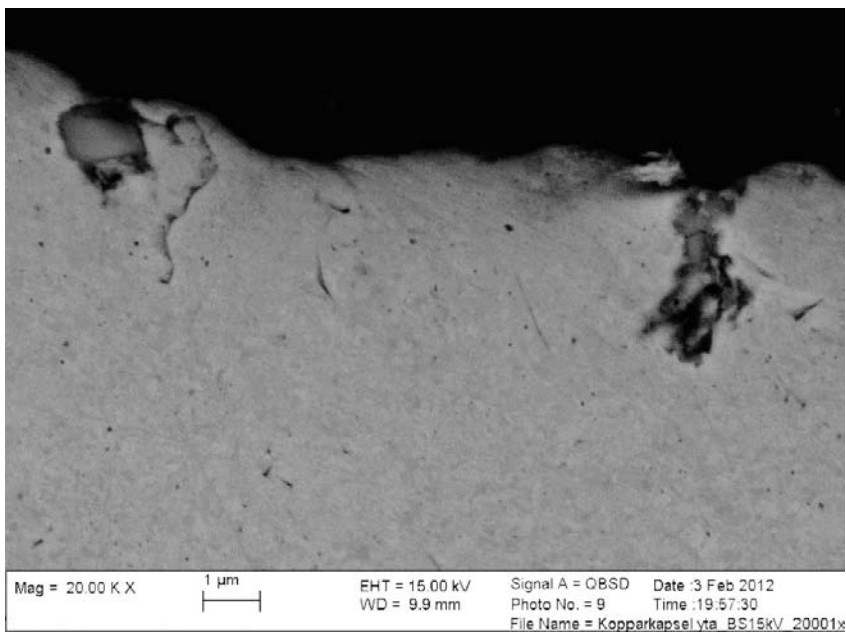
Figur A-25. Området eller delar av området visas också i figur A-24.



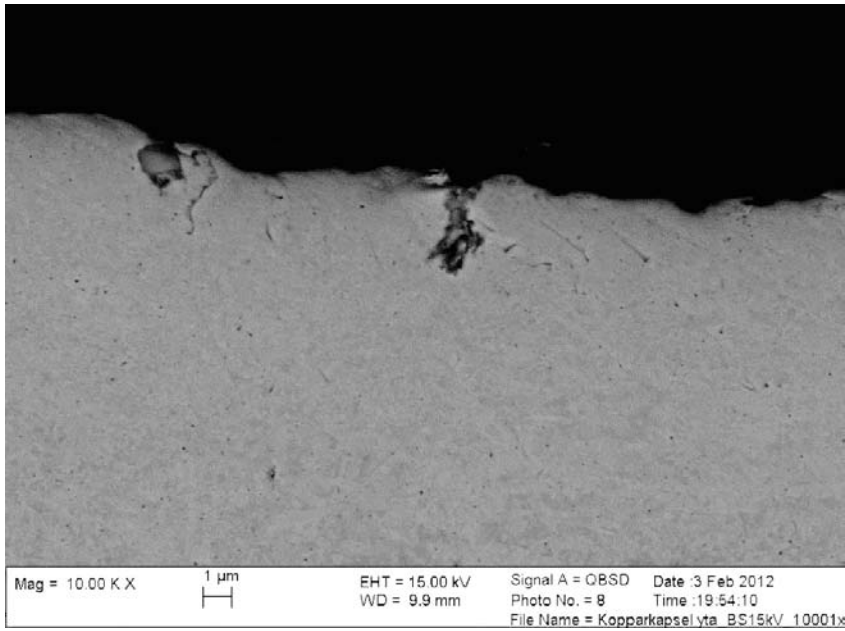
Figur A-26.



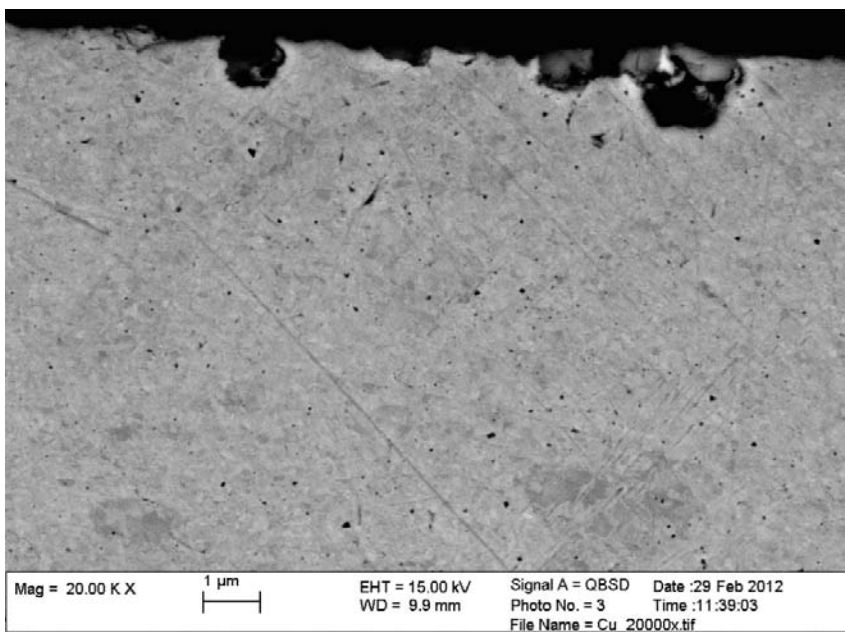
Figur A-27. Området visas också i figur A-2.



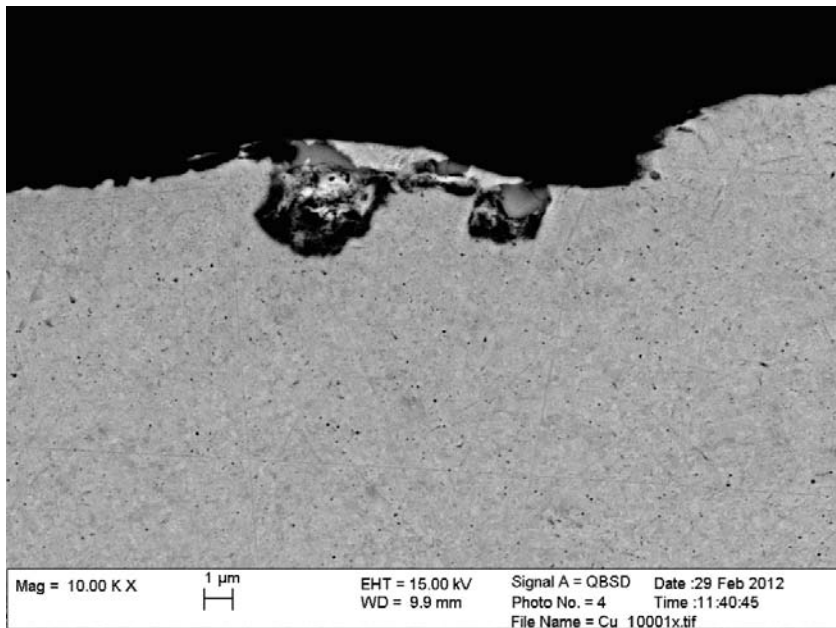
Figur A-28. Området eller delar av området visas också i figur A-1, A-11, A-12, A-29 och A-40.



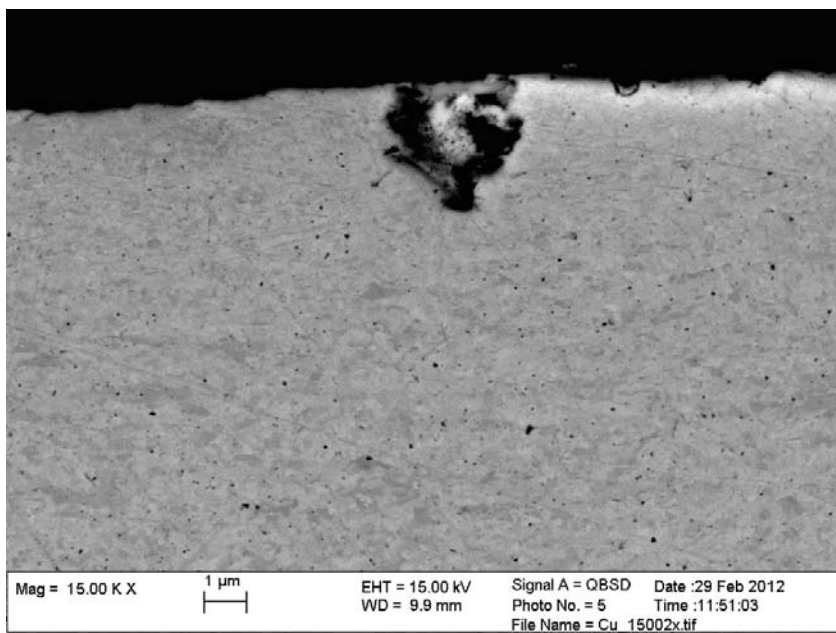
Figur A-29. Området eller delar av området visas också i figur A-1, A-11, A-12, A-28 och A-40.



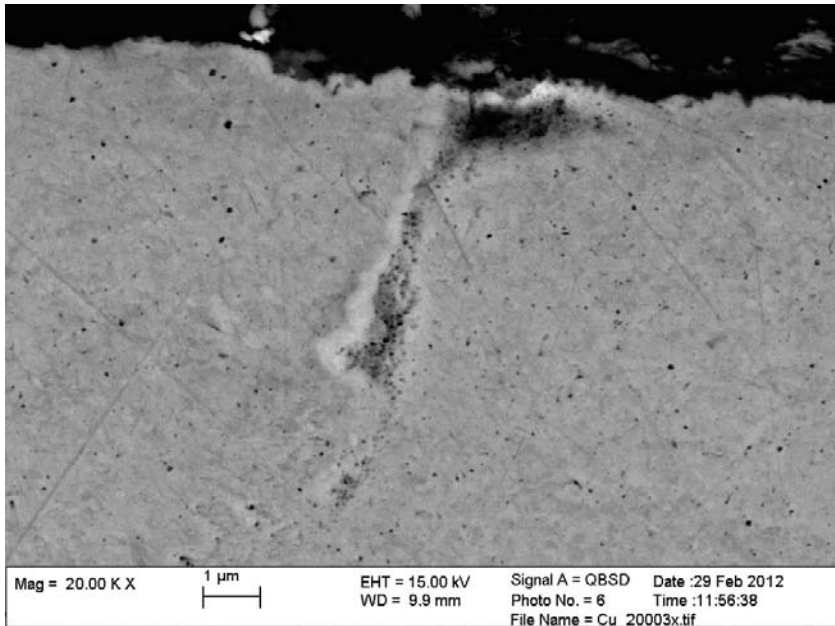
Figur A-30.



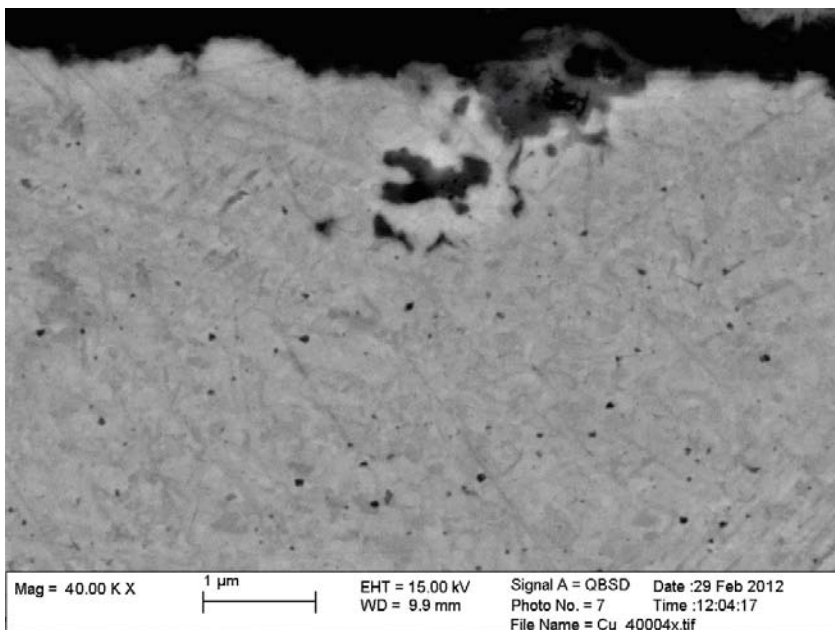
Figur A-31. Området eller delar av området visas också i figur A-5.



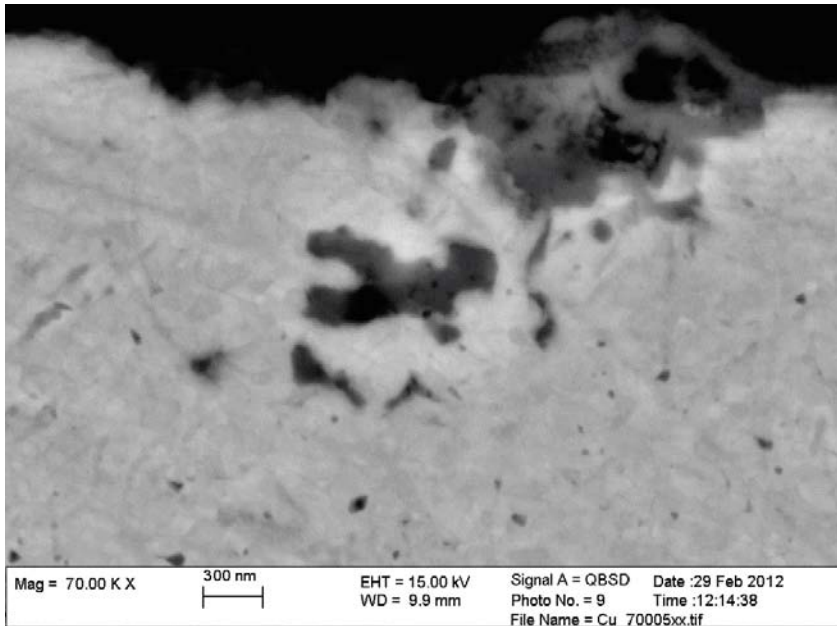
Figur A-32.



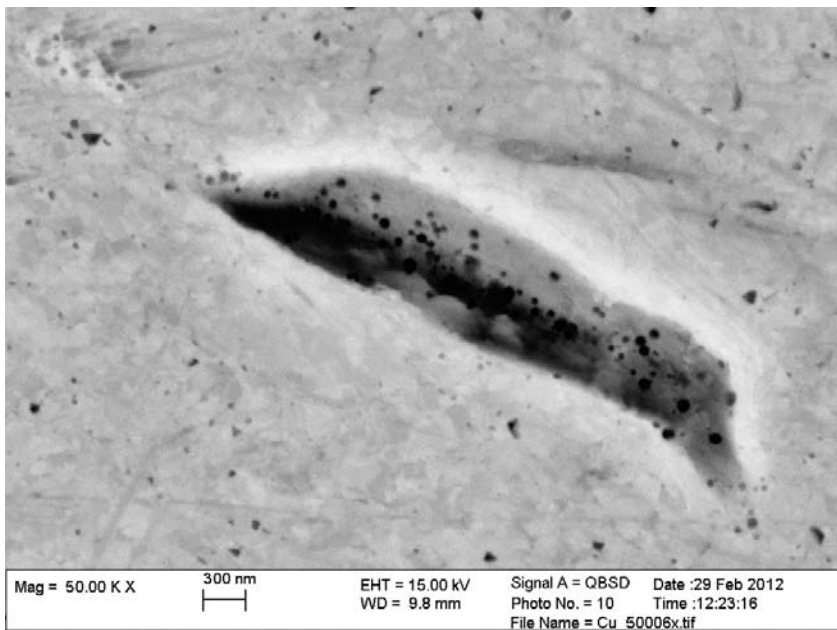
Figur A-33.



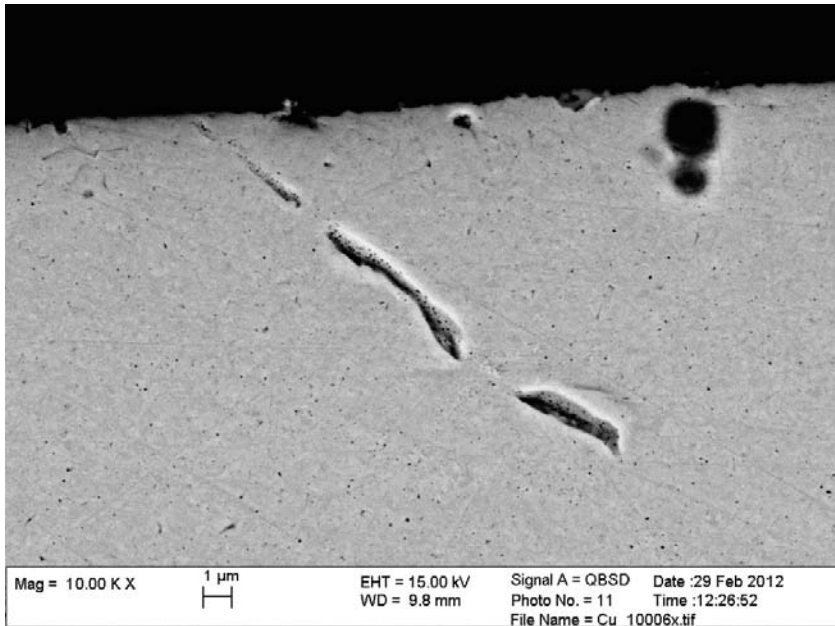
Figur A-34. Området eller delar av det omfattas också av figur A-35.



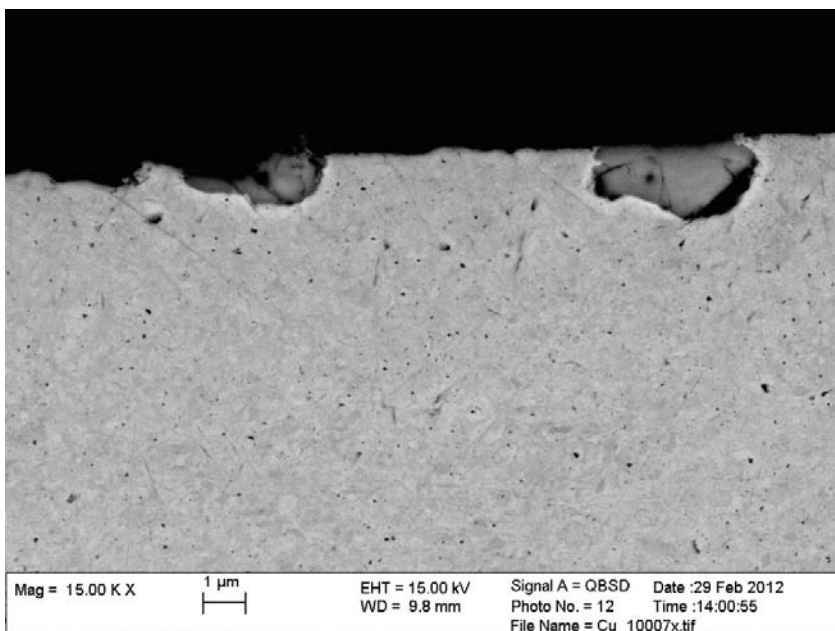
Figur A-35. Området eller delar av det omfattas också av figur A-34.



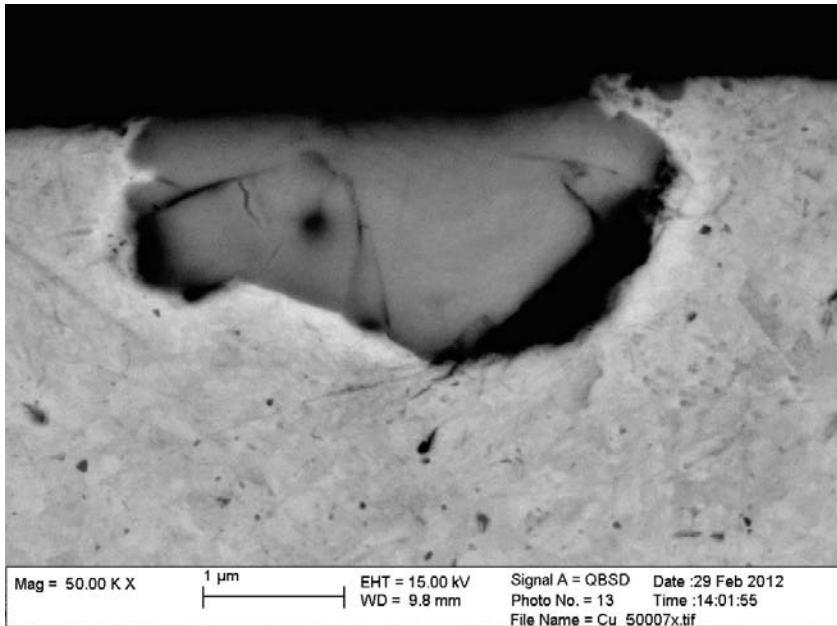
Figur A-36. Området eller delar av det omfattas också av figur A-9 och A-37.



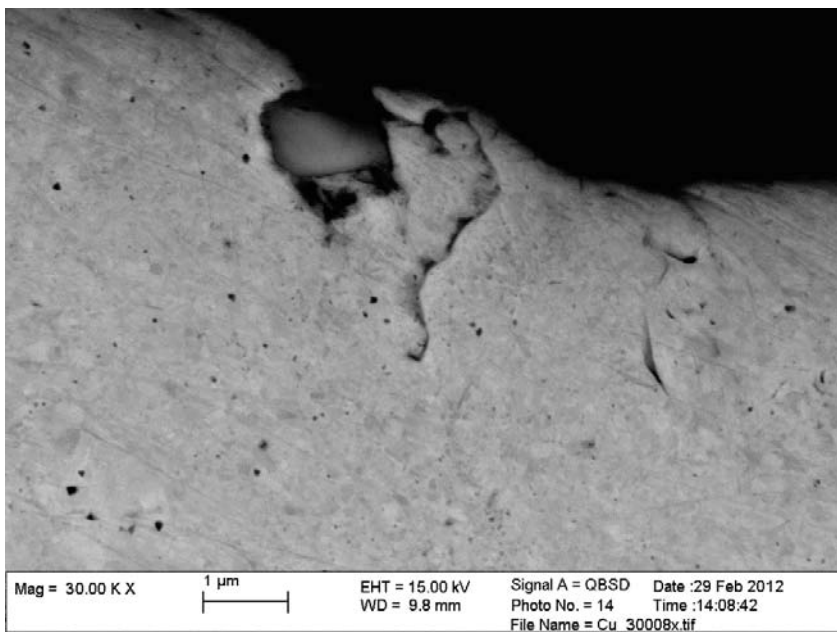
Figur A-37. Området eller delar av det omfattas också av figur A-9 och A-36.



Figur A-38.



Figur A-39.



Figur A-40. Området eller delar av området visas också i figur A-1, A-11, A-12, A-28 och A-29.