

Mål nr M 1333-11	KBS-3-SYSTEMET	CLAB – CLINK	KÄRNBRÄNSLEFÖRVARET	2017-09-14	NACKA TINGSRÄTT Avdelning 4 SKB
Bakgrund och uppdrag	Metodval	Platsval	Säkerhet efter förslutning	MKB och samråd	INKOM: 2017-09-14 MÅLNR: M 1333-11 AKTBIL: 687



SKB:s arbete med kopparkorrosion i rent vatten under 2000-talet

Mål nr M 1333-11	KBS-3-SYSTEMET	CLAB – CLINK	KÄRNBRÄNSLEFÖRVARET	2017-09-14	2	SKB
Bakgrund och uppdrag	Metodval	Platsval	Säkerhet efter förslutning	MKB och samråd		

SKB:s arbete med kopparkorrosion i rent vatten under 2000-talet

Koppar + vatten \leftrightarrow Korroderad koppar + vätgas

- Vår syn på frågan sedan tidigare: Koppar korroderar i rent, syrgasfritt vatten så som förutsägs av etablerad vetenskap, dvs i oerhört liten omfattning
- Under 2007-2008 publicerades några experimentella arbeten från en grupp KTH-forskare där man hävdar att omfattningen av korrosionen är ungefär en miljon gånger mer än vad etablerad vetenskap förutsäger.
 - I stor utsträckning baserat på detektion av vätgas
- Frågan diskuterades vid ett internationellt seminarium anordnat av Kärnavfallsrådet 2009.
- Vad göra?

Albert Einstein: "Experiment is the supreme judge"

- SKB:s slutsats: Frågan behöver studeras, i första hand genom experiment

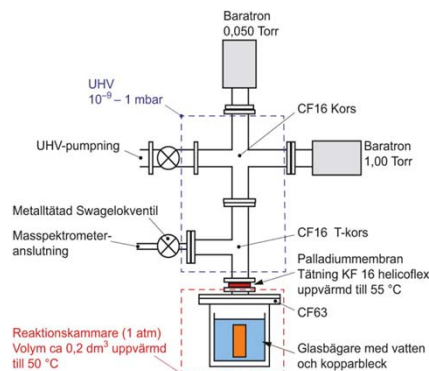
- SKB satte igång ett omfattande både experimentellt och teoretiskt program – i den här presentationen mest fokus på två experiment:
 - En upprepning av KTH-forskarnas experiment under mer kontrollerade förhållanden hos Uppsala universitet
 - Studier av koppar i vatten inneslutet i provrör av glas hos Micans, Göteborg
- Experiment som syftar till att mäta mycket små effekter
 - Viktigt att ha god kontroll på miljön för experimentet och alla ingående material i experimentutrustningen

Koppar + vatten \leftrightarrow Korroderad koppar + vätgas

Uppsalaförsöket

Apparatur liknande KTH-forskarnas

- Metallinneslutet system
- Mycket låg syrgashalt initialt
- Ultraren koppar, 0,1 mm folier
- Väl rengjorda kopparytor
- Extremt rent vatten
- Detekterade
 - Vätgas (bilderna t h)
 - Korrosionsprodukter i förenklad uppställning



Micansförsöket

- Provrör med 2 mm tjocka 1 cm x 10 cm bitar av kapselkopparkoppar i syrgasfritt vatten vid 70 °C
- Gasficka (kväve) ovanför vattnet provtas
- Fördelar:
 - Hög känslighet
 - Inga andra metaller än koppar
 - Lätt att göra många prover
 - Relativt snabba experiment; användbara resultat efter ett par månader



Fas 1, cirka 2011 – 2012

Uppsala

- Vätgasutveckling i ungefär samma omfattning som i KTH-forskarnas experiment!
- Dock inga korrosionsprodukter
- Rapporterat i R-13-31

Micans

- Vätgasutveckling i ungefär samma omfattning som i KTH-forskarnas experiment hos i stort sett alla de tjogtals prover med kapselkoppar som undersöktes!
- Rapporterat i TR-13-13

Fakta i målet: Stöds KTH-forskarnas tes? **Ja**, **Nej**, **Varken** eller

- A. KTH-forskarnas vätgasobservationer i Szakálos et al. (2007)
- B. KTH-forskarnas vätgasobservationer i Hultquist et al. (2009, 2011, 2015)
- C. Uppsalas vätgasobservationer i Fas 1
- D. Uppsalas avsaknad av korrosionsprodukter
- E. Micans vätgasobservationer i Fas 1

Ett par viktiga insikter/genombrott – Uppsala

- Ungefär lika mycket vätgasutveckling **utan koppar** i vattnet!
- Vätgasen måste ha ett annat ursprung
- Denna så kallade **bakgrund** av vätgasutveckling kommer från det rostfria stålet i inneslutningen
- Känt fenomen

Slutsats: Apparaten behöver förbättras om vätgasutvecklingen ska kunna mätas!

- Dock fungerar ändå mätningen av korrosionsprodukter

Ett par viktiga insikter/genombrott – Micans

- Ungefär lika mycket vätgasutveckling **utan vatten** i provrören! (Endast koppar och kvävgas.)
- Vätgasen tycks komma från kopparn!
 - Metaller innehåller väte i varierande utsträckning beroende bland annat på tillverkningsmetod
 - Vätet kan vara mer eller mindre hårt bundet i metallen – och kan drivas ut genom uppvärmning
 - I SKB:s kapselkoppar är ungefär ½ miljondel av vikten väte
 - Frigörs vid uppvärmning till några hundra °C
 - Totalmängd avgörs av totalvikten hos provet
 - I andra material, t ex Uppsalas ultrarena koppar, kan det vara mycket mindre – dessutom uppvärmning till 400 °C vid provpreparationen

Slutsatser

- Driv ut vätet i kapselkopparprover genom uppvärmning och gör sedan om korrosionsförsöket
- Prova andra kopparkvaliteter än kapselkoppar

Fakta i målet: Stöds KTH-forskarnas tes? **Ja**, **Nej**, **Varken** eller

- A. KTH-forskarnas vätgasobservationer i Szakálos et al. (2007)
- B. KTH-forskarnas vätgasobservationer i Hultquist et al. (2009, 2011, 2015)
- C. Uppsalas vätgasobservationer i Fas 1
- D. Uppsalas avsaknad av korrosionsprodukter
- E. Micans vätgasobservationer i Fas 1

Program för Fas 2, cirka 2013 – 2015

Uppsala

- Fortsatta mätningar av korrosionsprodukter
- Förbättring av apparaten för vätgasdetektering, sedan nya mätningar
- Stöd till Micans:
 - Kapselkoppar värms till 400 °C i ugn – tydlig avgivning av vätgas observeras
 - Dessa prover skickas sedan till Micans för studier i provrör

Micans

- Studier av en rad olika kopparprover
 - "Urgasade" kapselkopparprover
 - Ultraren koppar med väl rengjord yta – samma sort som i Uppsalaförsöket
 - Den kopparkvalitet som KTH-forskarna använde, utan rengöring eller repning

Resultat i Fas 2, cirka 2013 – 2015

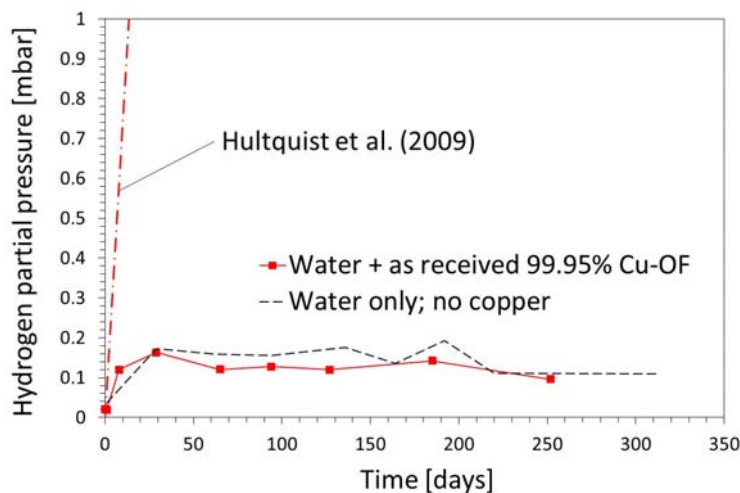
Uppsala

- **Ultraren koppar med ultraren yta ger ingen vätgasutveckling**
- **Ultraren koppar med ultraren yta som därefter slipats med kiselkarbid ger tvetydiga resultat**
 - Oklart om detta beror på föroreningar från slipningen eller instabilitet hos apparaturen
- **Ultraren koppar med ultraren yta som därefter repats med diamantpulver ger ingen vätgasutveckling**
- **Fortsatt ses inga korrosionsprodukter**
- Rapporterat i TR-16-01

Micans

- **Urgasad kapselkoppar + vatten i Micans provrör ger ingen vätgasutveckling!**
- **Ultraren koppar med ultraren yta – samma typ som i Uppsalaförsöket ger ingen vätgasutveckling!**
- **Den kopparkvalitet som KTH-forskarna använde, utan rengöring eller repning ger ingen vätgasutveckling!**
- Rapporterat i TR-15-03

Resultat Fas 2 – Micans mätning med samma kopparkvalitet som KTH-forskarna använde



Fakta i målet: Stöds KTH-forskarnas tes? **Ja**, **Nej**, **Varken** eller

- | | |
|--|--|
| <p>A. KTH-forskarnas vätgasobservationer i Szakálos et al. (2007)</p> <p>B. KTH-forskarnas vätgasobservationer i Hultquist et al. (2009, 2011, 2015)</p> <p>C. Uppsalas vätgasobservationer i Fas 1</p> <p>D. Uppsalas avsaknad av korrosionsprodukter i Fas 1 och 2</p> <p>E. Micans vätgasobservationer i Fas 1</p> <p>F. Micans Fas 2: Ingen vätgas från kapselkoppar</p> <p>G. Micans Fas 2: Ingen vätgas från ultraren koppar</p> <p>H. Micans Fas 2: Ingen vätgas från obehandlad "KTH-koppar"</p> <p>I. Uppsala Fas 2: Ingen vätgas från ultraren koppar</p> | <p>J. Uppsala Fas 2: Tvetydiga resultat för SiC-slipad ultraren koppar</p> <p>K. Uppsala Fas 2: Ingen vätgas från diamantrepad ultraren koppar</p> |
|--|--|

Några ytterligare fakta

(1/3)

- Bakgrundsmätningen i KTH-forskarnas studier i Szakálos et al. (2007) kan ifrågasättas och därmed slutsatserna. Påtalat av SKB i komplettering till SSM i KTL-ärendet mars 2015 samt i kommentar till Hultquist et al. (2015). Kommentaren är publicerad i samma vetenskapliga tidskrift som Hultquist et al. (2015).
- I kommentaren påtalas också en rad andra brister i rapporteringen av Hultquist et al. (2015). Bland annat saknas rapportering av bakgrundsmätningar.
- SKB noterar också att SSM:s konsulter är kritiska till granskningsförfarandet av Szakálos et al. (2007): "We consider that the peer review conducted in the process of the publication of the Szakálos et al. (2007) paper should have been more thorough." (SSM-rapport 2009:30)

Fakta i målet: Stöds KTH-forskarnas tes? **Ja**, **Nej**, **Varken** eller

- A. KTH-forskarnas vätgasobservationer i Szakálos et al. (2007)
- B. KTH-forskarnas vätgasobservationer i Hultquist et al. (2009, 2011, 2015)
- C. Uppsalas vätgasobservationer i Fas 1
- D. Uppsalas avsaknad av korrosionsprodukter
- E. Micans vätgasobservationer i Fas 1
- F. Micans Fas 2: Ingen vätgas från kapselkoppar
- G. Micans Fas 2: Ingen vätgas från ultraren koppar
- H. Micans Fas 2: Ingen vätgas från obehandlad "KTH-koppar"
- I. Uppsala fas 2: Ingen vätgas från ultraren koppar
- J. Uppsala fas 2: Tvetydiga resultat för SiC-slipad ultraren koppar
- K. Uppsala fas 2: Ingen vätgas från diamantrepad ultraren koppar

Några ytterligare fakta

(2/3)

- Vid Studsvik gjordes ett tidigt försök att efterlikna KTH:s experiment
 - Såg vätgasutveckling med koppar i vatten
 - Låg bakgrundsnivå som dock med stor sannolikhet är missvisande eftersom (i sammanhanget) stora mängder syrgas fanns initialt i försöket
 - Därför behöver experimentmetoden utvecklas innan man kan dra några slutsatser
 - Påtalat av SKB i komplettering till SSM i KTL-ärendet september 2014
- SKB har låtit genomföra teoretiska beräkningar av kopparytors interaktion med vatten
 - Visar att ungefär ½ atomlager kan reagera och sedan händer inget mer
 - Kan inte förklara observerad vätgasutveckling hos t ex KTH-forskarna
- SKB har teoretiskt och experimentellt letat efter hittills okända korrosionsprodukter från koppars reaktion med vatten; sådana skulle i princip kunna ge korrosionsreaktioner med vätgasutveckling
 - Inga nya, stabila korrosionsprodukter har påträffats
- Diverse synpunkter från KTH-forskarna på Uppsalaforskarnas experiment har bemötts utförligt av Uppsalaforskarna i vetenskapliga publikationer

Några ytterligare fakta

(3/3)

- Vätgasavgivningen från kapselkopparproverna
 - Snabb urgasning vid 400 °C – tar cirka 1 timme (Urgasningen i ugn hos Uppsala)
 - Mycket långsammare vid 70 °C – tar flera år (Försöken hos Micans)
 - Går att visa beräkningsmässigt att dessa resultat är förenliga
 - Står inte i strid med termodynamik vilket påståtts
- Långtidsförsök med koppar i så kallade E-kolvar (Hultquist et al. 2008) upprepades under mer kontrollerade förhållanden (Ollila 2013) utan att kunna reproducera resultaten

Påståenden och bemötanden

(1/3)

- Påstående: "Kopparkapselns tjocklek är endas 5 cm och kopparkorrosionen kan uppskattas med experimentella data från vetenskaplig litteratur till 0,5-2 cm per 100 år under de första hundralet åren."
 - **Bemötande:** Påståendet kan inte utvärderas utan utförliga redovisningar av vilka data som avses så att bedömningar av relevans för miljön på förvarsdjup kan göras. SKB och systerorganisationer i många länder har studerat kopparkorrosion i förvarsmiljö i decennier och känner inte till relevanta data av den här typen.
- Påstående: Digby Macdonald skriver under på att "Hultquist's copper corrosion results in oxygen free water are not at odds with thermodynamics".
 - **Bemötande:** I termodynamiska beräkningar av Macdonald och medförfattare i SSM-rapport visas att kopparkorrosion i syrgasfritt vatten sker helt enligt etablerad vetenskap.
- Påstående: Mark Orazem skriver under på att "Hultquist's copper corrosion results in oxygen free water are not at odds with thermodynamics".
 - **Bemötande:** Mark Orazems beräkningsresultat står i stark strid med etablerad vetenskap. Detta har påtalats av SKB i kommentar i vetenskaplig artikel. Orazem håller med om SKB:s invändningar. SKB har inlett ett samarbete med Orazem för att få fram en mer realistisk beräkningsmodell.

Påståenden och bemötanden

(2/3)

- Påstående: Graf som visades för MMD 2017-09-11 sägs visa en alltför hög bakgrundsnivå i Uppsalas försök
 - **Bemötande:** Det har per epost 2014-01-15 från Uppsala universitet till MKG gjorts fullständigt klart att så inte är fallet vilket framgår av aktbilaga 302, bilaga 2 med underbilagor. I Hultquist et al. (2009) visas för övrigt att tryck upp till åtminstone 0,9 mbar inte påverkar den påstådda processen. Uppsalas bakgrund är betydligt lägre under enligt TR-16-01.
- Påstående: Kopparkorrosion i rent, syrgasfritt vatten i den utsträckning KTH-forskarna mäter
 - **Bemötande:** Detta motsägs av bland annat de två väl kontrollerade experiment som redovisas ovan.
- Påstående: Massor av kopparkorrosion i Micans försök ger vätagasutveckling, vilket stöder att kopparkorrosion i rent, syrgasfritt vatten
 - **Bemötande:** Bara resultaten från Fas 1 citeras. I Fas 2 förklaras att vätagasutvecklingen i Fas 1 inte härrör från korrosion. En vetenskapligt grundad diskussion av resultatet måste omfatta alla observationer gjorda i försöket.

Påståenden och bemötanden

(3/3)

- Påstående: Kopparkorrosion i kylsystem för t ex accelerators visar att KTH-tesen är sann
 - **Bemötande: I alla åberopade referenser om detta framgår att systemen inte är helt syrgasfria. I flera fall utsågs explicit att observerad kopparkorrosion är direkt relaterad till rester av syrgas.**

SKB:s avslutande kommentarer

- Ovanstående är exempel på alla de illa grundade påståenden kring kopparkorrosion som gjorts i mål M 1333-11.
- Samma bemötanden som ovan har i flera fall gjorts tidigare och mer utförligt; många av påståendena återkommer ändå gång efter gång.

Slutsats

- SKB:s slutsatser kring kopparkorrosion i rent vatten (samma som i presentation om säkerhet efter förslutning)
 - Det vetenskapliga stödet för den alternativa uppfattningen är mycket svagt och motsägs av mer noggranna experiment
 - Omfattningen skulle ändå vara begränsad och inte hota kapseln