

Vad Uppsalaforskarna bör ta till sig för att öka sin trovärdighet, redovisat i 5 punkter

1) Kontroll och redovisning av vätehalter i utrustningen. Detta tar vi upp utförligt i vår "Comment" i *Corrosion Science* [1]. Dessa data måste tydligt framgå i en vetenskaplig publikation. Inte bara hävda att förut var det problem med bakgrundsväte men nu är allt bra som det beskrivs i AB 775. Detta måste redovisas i publikation [2], direkt eller via referenser. Vätehalten bör dessutom mätas i kopparmetallen både före och efter försöket.

SKATTINGSRÄTT
Avdelning 4
KORROSION
Vätehalten
MÅLNR: M 1333-11
AKTBIL: 791

2) Viktigt med koppars ytillstånd. För att resultaten skall vara jämförbara och trovärdiga måste man inkludera normala standardiserade korrosionsprover, dvs inte bara specialbehandlad sk. Uppsalakoppar utan även standard slipad koppar, vilket tas upp i vår "Comment" [1] (Det går inte att jämföra äpplen med päron).

3) Frånvaron av synliga korrosionsprodukter på kopparytan. Om vätehalten är förhöjd i försöken pga felaktig utrustning samt stålqualität så kan kopparkorrosionen avstanna helt eller fortgå långsamt under bildning av hydroxid som bildas i huvudsak i korngränserna. Denna korrosion detekteras inte med vanliga ytanalyser. I Uppsalaförsöken så används dessutom en olycklig ytmodifiering som begränsar korrosionen, se punkt 2.

4) Detektion av mera vätgas än korrosionen anger. Se punkt 3, dessutom skapar hydroxidbildning i korngränserna mer väte än vad korrosionen på kopparytan indikerar, $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CuOH} + \text{H}$. I Uppsalaförsöken så förekommer dessutom "för mycket" väte från utrustningen, se punkt 1 och 3.

5) Bristfällig beskrivning av försöken. I senaste publikationen i *Corrosion Science* [2] beskriver Uppsalaforskarna inte sina båda försöksupställning i detalj och ej heller vätebakgrundstryck etc. utan man hänvisar till en tidigare vetenskaplig publikation samt en SKB-rapport, båda från 2014. Det kan man naturligtvis göra men då måste dessa tidigare beskrivningar stämma, annars bör den nya publikationen i den vetenskapliga tidskriften dras tillbaka, detta återkopplar till punkt 1.

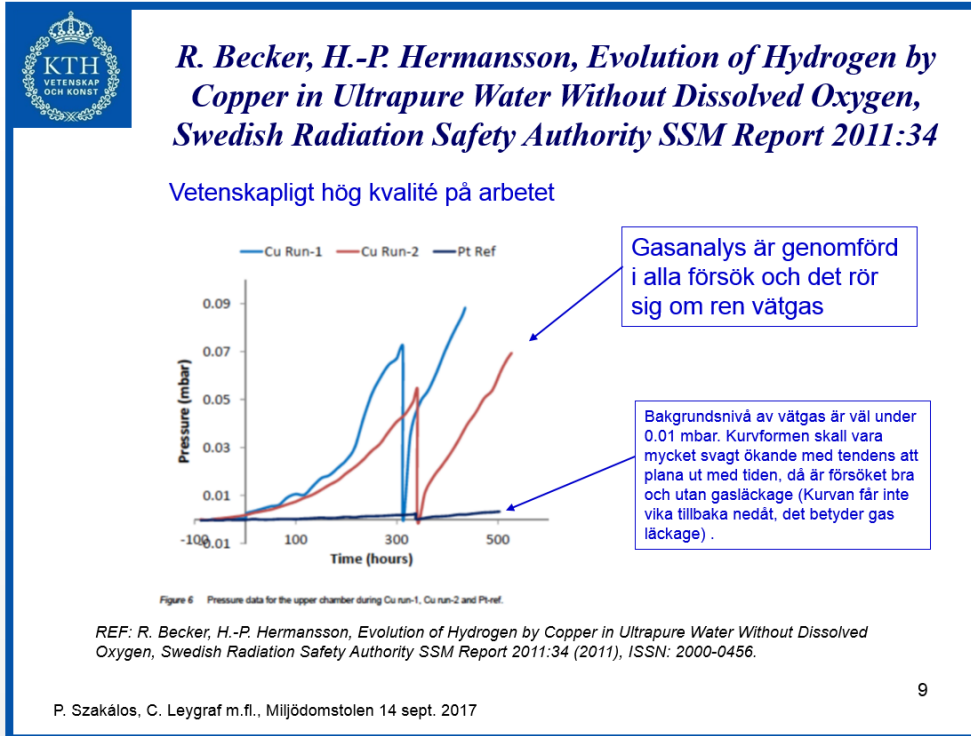
Alla väsentliga kommentarer gjorda av Boman et al. i AB 755 får sin förklaring (konkreta svar alternativt orsak till Uppsalaforskarnas felaktiga ifrågasättande) via dessa fem punkter.

[1] ACCEPTED for publication in *Corrosion Science*, CORSCI_2017_635: Peter Szakálos, Torbjörn Åkermark, Christofer Leygraf "Comments on the paper "Copper in ultra pure water, a scientific issue under debate" by M. Ottosson et al.

[2] Ottosson, M. et al. "Copper in ultrapure water, a scientific issue under debate" *Corrosion Science*, 1 July 2017, Vol.122, pp.53-6

Vad Uppsalaforskarna bör ta till sig för att öka sin trovärdighet : punkt 1

Punkt 1: Kontroll och redovisning av vätehalter i utrustningen



Studsvikforskarna fick efter vissa initiala problem med gasläckage ordning på sin utrustning efter ca ett år, Uppsalaforskarna har ännu efter ca 7 år inte kunnat redovisa trovärdiga kurvor på vätebakgrund i deras utrustning. Detta skulle behöva göras innan de publicerar i vetenskapliga tidskrifter överhuvudtaget. I stället för att redovisa tryckkurvor enligt ovan så hävdar Uppsalaforskarna i AB 775 att deras utrustning nu är bra, citat:

Det måste understrykas att urgasningshastigheten bringats ner till en förväntad nivå som utan tvivel skulle ha medgivit tydliga registreringar av sådana tryck-ökningar som rapporterats av KTH-falangen – om korrosionsfenomenet hade uppträtt i den omfattningen, men så var inte fallet.

Vad Uppsalaforskarna bör ta till sig för att öka sin trovärdighet : punkt 2

Punkt 2, Viktigt med koppars ytillstånd.

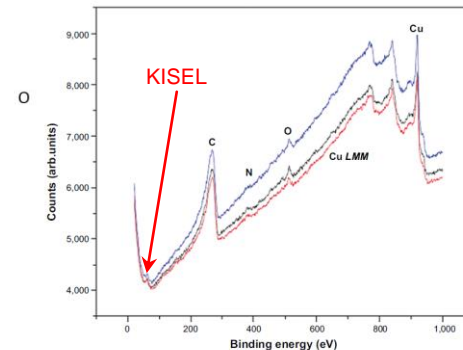
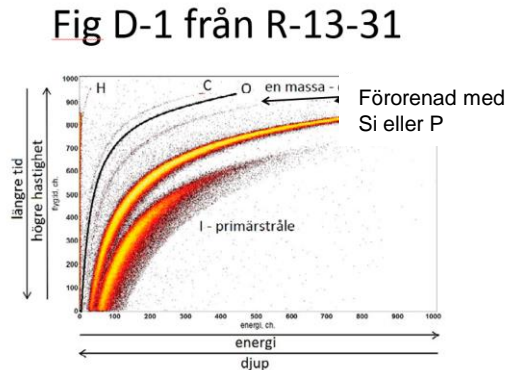
Citat från AB 755: Genom valet av elektroplering avvärijdes också en ovälkommen styrning(!) från KTH. Det gällde ju att undersöka huruvida resultaten var reproducerbara med användning av de bästa metoderna. Att avvika från dåliga råd och anvisningar kan inte kallas ”missförhållanden”.

Ovanstående representerar inte ett särskilt vetenskaplig arbetsmetodik. Uppgiften för Uppsalaforskarna har varit att verifiera eller förkasta våra resultat och det är omöjligt med specialbehandlade ytor. Både elektrokemiskt ytbehandling i fosforsyra samt olika värmebehandlingar har använts i sk ”Uppsalakoppar”. Vi har förklarat i [1] att dessa ytbehandlingar modifierar och påverkar ytpassiveringen samt efterföljande korrosionsförlopp.

Självklart bör normalbehandlad dvs standard slipad och rengjord koppar ingå. Man kan med fördel dokumentera vätehalten före och efter exponering med förbränningsanalys enligt ASTM E 1019.

Uppsalaforskarnas aversion mot inerta slipparticklar (kiselkarbid) är helt obefogad då vi fått identiska resultat med oslipad koppar (En ”gammal” passivfilmen på oslipad koppar kan dock kraftigt fördröja den känsliga anoxiska kopparkorrosionen och bör således undvikas).

Kisel från kvartsglas (lösligt i vatten!) har kontaminerat kopparytorna under exponeringarna vilket ytterligare passiverar ”Uppsalakopparen”:

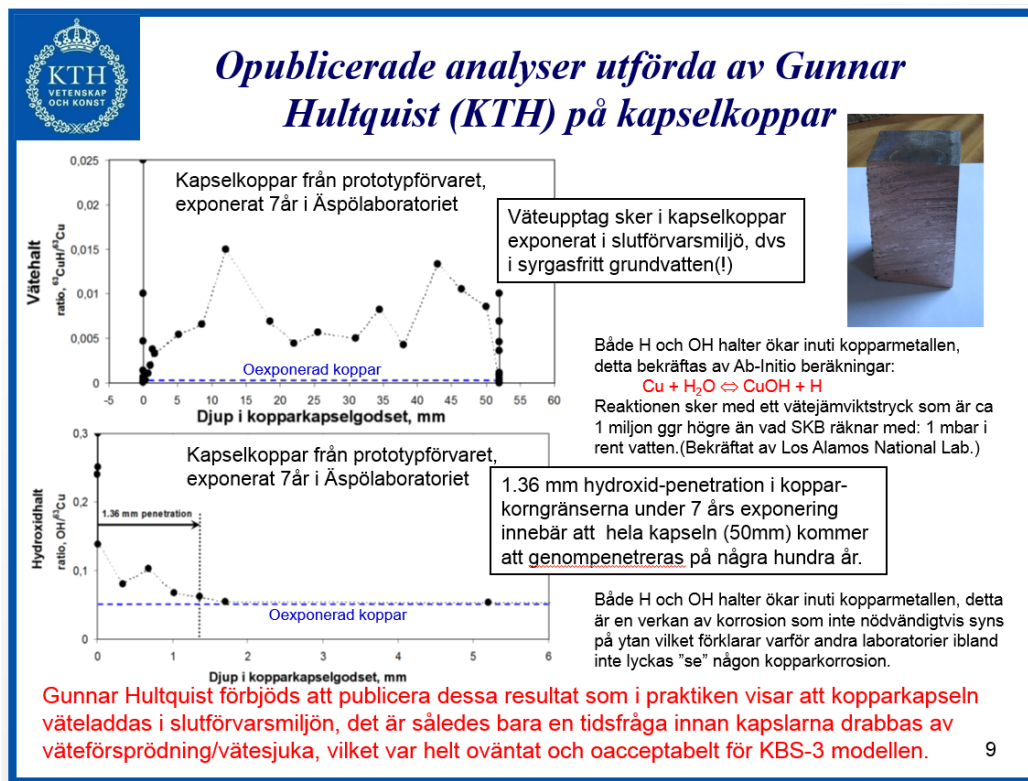


The spectra corresponding to these very spots are given in Figure 3-24, showing that the copper surface is fairly clean (sample container was opened in air before loading).

Figure 3-24. Corresponding AES data from the spots 3-1-2 chosen in Figure 3-19 (number 3-blue, 1-black, 2-red). The middle curve (1-black) comes from the point at the grain boundary. The energy is here given as binding energy for an easier comparison with values from XPS spectra (see Figure 3-11 for proper denotations).

Vad Uppsalaforskarna bör ta till sig för att öka sin trovärdighet : punkt 3 och 4

Punkt 3, Frånvaron av synliga korrosionsprodukter på kopparytan.
samt punkt 4, Detektion av mera vätgas än korrosionen anger.

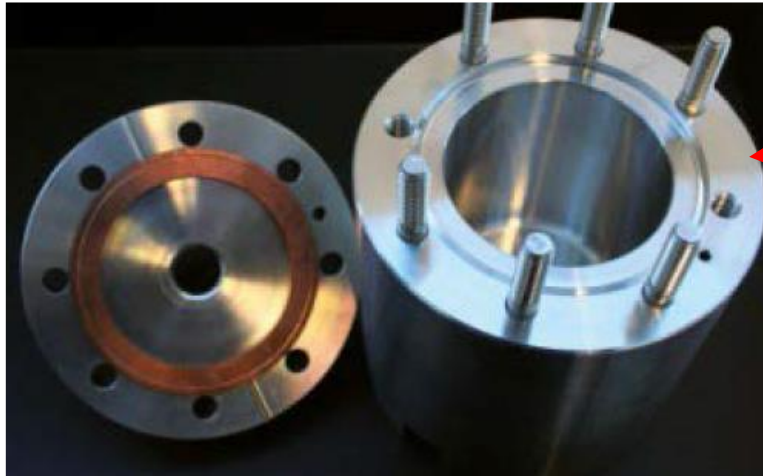


Det korta svaret till punkt 3 och 4 är att den anoxiska kopparkorrosionen även sker under ytan i korngrensarna, detta sker alltid men utgör en större andel av korrosionen när (för mycket) vätgas finns närvarande i försöket. Dessa nya opublicerade rön kommer att diskuteras utförligare i vår slutanförande den 26 oktober.

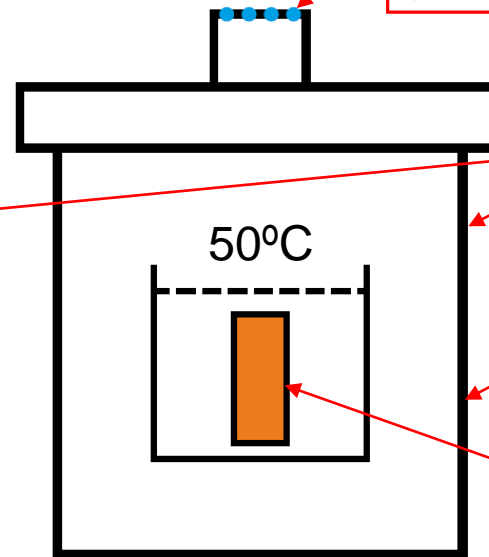
Vad Uppsalaforskarna bör ta till sig för att öka sin trovärdighet : punkt 5

Punkt 5, Bristfällig beskrivning av försöken.

I detta fall [2] är beskrivningen undermålig liksom själva utrustningen, åtminstone för att studera känslig syrgasfri koppkorrosion.



Foto, REF [12]



Principskiss, REF [12]

Ouppvärmt palladiummembran.
Kondensvatten vid 50°C hindrar borttransport av väte
(Detta diskuteras utförligt i referensgruppen)

Tjockväggigt stål som avger mycket väte
(även punkt 1 och 4)

Felaktig stålqualität som är känslig för korrosion (ännu mer väteavgivning (även punkt 1 och 4)

"Uppsalakoppar".
Felaktig behandling av kopparytan om man vill studera korrosion

Beskrivning av försöket med fristående burk utan vätetryckmätning för att studera kopparkorrosion långa tider vid förhöjd temperatur, 50°C [2], baserat på de angivna referenserna [11] och [12]. Hög bakgrundshalt av väte i kombination av begränsad väte-transport i Pd-membranet samt modifierad kopparyta innebär att kopparkorrosionen troligtvis avstannat vilket beskrivs i [2] som "bevis" för att koppar inte korroderar.

[2] Ottosson, M. et al. "Copper in ultrapure water, a scientific issue under debate" Corrosion Science, 1 July 2017, Vol.122, pp.53-6

[11] M. Boman, R. Berger, Y. Andersson, M. Hahlin, F. Björefors, T. Gustafsson, M. Ottosson, Corrosion of copper in water free from molecular oxygen. Corr. Eng. Sci. Techn.49, (2014) 431-434.

[12] M. Boman, M. Ottosson, R. Berger, Y. Andersson, M. Hahlin, F. Björefors, T. Gustafsson, Corrosion of copper in ultrapure water. SKB report R-14-07 (Swedish)

Vad Uppsalaforskarna bör ta till sig för att öka sin trovärdighet : punkt 5, fortsättning

Slutligen vill vi, med ett enda exempel, visa hur Szakálos m.fl. felaktigt använder referenser. Referenserna ska ju styrka ett påstående. I aktbilaga 590 till Miljödomstolen (motsvarande B ovan, bild 5) påstår KTH-forskarna följande:

” I referens [19], Kaufhold m.fl., så var det med ’god marginal’ syrgasfritt i deras försök då även utfällning av metalliska kopparp Partiklar kunde detekteras (Viktigt att förstå är att monovalenta korrosionsprodukter som Cu_2O är termodynamiskt förväntade i både syrgasfritt vatten och syresatt vatten). Dessa forskare har över 30 års erfarenhet med syrgasfria (anaeroba) experiment och utrustningar då de även studerar mikrober som inte tål syresatt vatten.”

Men tolkningen är en annan om man verkligen läser vad som står skrivet i deras referens 19! Försöken beskriver hur koppars interagerar med en blandning av två sorters bentonitlera och vatten (inte rent vatten). I slutsatsen skriver författarna Kaufhold m.fl. (våra understrykningar, svensk översättning i fetstil):

1 ...”*Cu corrosion is affected by the presence of sulphides (the present study).*”

[Kopparkorrosion påverkas av närvaron av sulfider (denna studie)]

2. *“The difference between the corrosion of different solutions and bentonites was low pointing towards the absence of any specific Cu–bentonite interaction. Furthermore, no specific reaction of Cu with either sulphate or chloride was observed. The mass loss and*

7

Mycket märkligt angrepp, eftersom vi använder Kaufhold et al. referensen helt korrekt, då syrgasfria försök i rent vatten ingick i studien.

Korrosionshastigheten uppmättes i storleksordningen mikrometer per år i destillerat vatten, vilket borde vara mycket problematiskt för SKB (och få Uppsalaforskarna att ifrågasätta sina försök!).

Vad Uppsalaforskarna bör ta till sig för att öka sin trovärdighet : sammanfattning

För att Uppsalaforskarna skall bli trovärdiga bör dom åtminstone någon gång utföra experiment som försöker efterlikna de som är utförda på både KTH och Studsvik. Dvs med rätt stålqualität i utrustningen samt normalbehandlad, standard slipad och rengjord koppar (inte värme- och ytbehandlad koppar), samt redovisa bakgrunds nivåer av vätgas (tryckkurvor), kort och gott följa råden och beskrivningarna i denna presentation.

Efter att Uppsalaforskarna utfört dessa försök för vi gärna en seriös vetenskaplig diskussion om eventuella avvikelser i resultaten och inverkan av bl.a. ytillstånd.