

29 Februari 2008

Hannu Hänninen samt Willis Forsling  
Kärnavfallsrådet  
Kv Spektern  
103 33 STOCKHOLM

Bästa forskarkollegor,

Tack för ert brev daterat februari 2008. Naturligtvis hade ni fått nedanstående information om Hänninen hade hört av sig till oss efter våra kontaktförsök redan i september 2007. Vi har besvarat era frågor i anslutning till artikeln "Oxidation of Copper by Water" (P. Szakálos et al., *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 10 (11) C63-C67 2007) och även lagt till viss bakgrundsinformation. Er text är inlagd i *italic* medan våra svar är i **fet stil**.

*Vi har tagit del av Ert brev till Miljöminister Andreas Carlgren daterat den 23 januari 2008. Det är helt naturligt att Kärnavfallsrådet intresserar sig för en studie (P. Szakálos et al, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 (11) C63-C67 2007) vars slutsats är att kopparkapseln skulle kunna korrodera i den miljö där den ska innesluta använt kärnbränsle i mer än 100 000 år. Detta arbete utgjorde underlag för publicering av en artikel i SvD (21 januari) som medförde en del kritik mot SKB och KBS-3 konceptet. Det är också naturligt att vi inom forskarsamhället ska ha beredskap för att våra publicerade arbeten kritiskt granskas och att underlaget till våra slutsatser kan ifrågasättas. Detta utgör egentligen grunden för att publicera all forskning och publikationen bör innehålla tillräckligt mycket information (t.ex. avseende experimentell metodik) att det ska vara möjligt för en intresserad läsare att granska och vid behov ifrågasätta slutsatserna. Att vårt yttrande i detta fall medförde en ny artikel i SvD är inte heller konstigt och inte något som Kärnavfallsrådet beklagar eftersom vi också strävar efter att väcka ett intresse och engagemang för denna viktiga fråga bland allmänheten. Mot den bakgrunden är syftet med Ert brev till Miljöministern svårt att förstå.*

**Svar 1:** Vi finner det anmärkningsvärt, som vi beskrev i vårt förra svarsbrev, att kärnavfallsrådets sakkunnige Hannu Hänninen trots våra kontaktförsök både mail- och brevlades, har undvikit att svara/kontakta oss i denna viktiga fråga. Vi hade gärna gått igenom resultaten med Er och även visat upp vår experimentella utrustning om Ni så önskat. I stället väljer Ni att skicka ett brev exklusivt till Svenska Dagbladet den 22 december 2007 med önskan om en snabb publicering. Vi fick först i slutet på januari 2008 formellt ta del av skrivelsen, som då var riktad till miljödepartementet där vi berörda forskare bara var upptagna på distributionslistan. Dessutom kan tilläggas att vi försökt få till en seriös diskussion med SKB under mer än ett års tid utan framgång. Vi har lagt ner flera månår på denna för Sverige så viktiga forskning utan att få några forskningspengar, dvs vi har finansierat allt själva. Mot denna bakgrund är det nu mycket glädjande att forskarkollegorna Hänninen och Forsling vill föra den vetenskapliga debatten framåt i denna viktiga fråga.

*Till sakfrågan: Er föreslagna reaktionsmodell innebär alltså att vattnet reduceras t.ex. enligt reaktionen  $H_2O + e^- \Rightarrow H_{ads} + OH^-$  vilket då skulle oxidera metalliskt koppar enligt  $Cu \Rightarrow Cu^+ + e^-$ . Vilket oxidationstal har Cu i Era föreslagna korrosionsprodukter? Av de angivna formlerna att döma verkar det vara Cu(I). Detta skulle dock innebära att totalreaktionen inte är termodynamiskt motiverad. Därför bör Ni ge förslag på varför termodynamiken i detta fall är satt ur spel, vilket är ett rimligt krav med hänsyn till att så mycket talar emot en oxidation av koppar med vatten som oxidationsmedel.*

**Svar 2:** Varken "Corrosion Science" eller "Electrochemical and Solid-State Letters." (ESL) samt aktuella granskare har gjort eran tolkning angående termodynamik. Ni har försökt att analysera våra resultat i termer av konventionella elektrokemiska reaktioner medan vi anser att det är mer relevant och givande att diskutera resultaten i termer av vattnets autoprotolys. Vid rumstemperatur är jonprodukten  $[H^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$  och vid  $100^\circ C$  är den  $10^{-12,3}$ , vilket betyder att termodynamiken för vätskevatten är starkt temperaturberoende och väsensskild från den i gasfasvatten. Denna skillnad har inte någon nämnvärd betydelse i praktiken avseende korrosion av oädla metaller men väl för den halvädla metallen koppar. Angående korrosionsprodukternas oxidationstal är det inget vi studerat men generellt dominerar Cu(I) korrosionsprodukter i tunna korrosionsskikt medan andelen Cu(II) korrosionsprodukter ökar med ökad filmtjocklek. Detta kan enkelt förstås av en minskande kopparaktivitet som funktion av avståndet från metall/produkt-gränsskiktet. För att studera oxidationstal i detalj på en kopparyta krävs en in-situ metod, se vidare nedan. Alla metaller som redan korroderar i fuktig luft, dvs de flesta metaller inklusive koppar (men inte t.ex. guld och platina), kan korrodera även i rent vatten på grund av dess autoprotolysprodukter. Hitintills har man bara tittat på termodynamiska jämvikter med de "torra" och vätefria korrosionsprodukterna  $Cu_2O$  och  $CuO$ , för systemet koppar och rent syrgasfritt vatten i neutrala vattenlösningar. Vi har visat att verkligheten är mer komplicerad än så då korrosionsprodukten innehåller höga vätehalter och därmed har också de termodynamiska förutsättningarna ändrats. Termodynamiken är naturligtvis inte satt ur spel. Inom materialteknisk forskning är det vanligt att termodynamiska data är bristfälliga eller saknas helt för vissa faser. I fallet kopparkorrosion fanns det starka indikationer redan för 22 år sedan att så är fallet, Pyun et al., *J. Echem. Soc.* 133, p. 2024, 1986. Författarna visade med in-situ spektromerti i syrgasfritt vatten att vätehaltiga korrosionsprodukter, i första hand  $CuOH$ , existerar i jämvikt med  $Cu_2O$  på en kopparyta. De fann att kopparhydroxider som var stabila i syrgasfritt vatten omvandlades spontant till kopparoxider i luft. Detta kan vara en förklaring till att koppars korrosionsprodukter är svåra att studera samt att termodynamiska data är bristfälliga.

*Det är dessutom allmänt känt att koppar inte är en väteutdrivande metall och att koppar därför endast kan oxideras i syror som salpetersyra och svavelsyra och då inte genom vätgasutveckling.*

**Svar 3:** Detta är ett alldeles för enkelt sätt att se på en komplex verklighet. Koppar oxideras redan vid rumstemperatur av luftens fuktighet under frigörande av väte vilket i sin tur katalytiskt reagerar med syre till vatten. Detta reaktionsförlopp är visat i detalj med isotopmärkta molekyler, G. Hultquist, et al., *Corros. Sci.*, 36, p. 1459, 1994. Samma process sker på koppar i syresatt vatten vilket förklarar att man inte har observerat någon vätgasutveckling, men som beskrivits i vår artikel, så kan detta väte detekteras i en syrgasfri miljö.

*Det finns många exempel på fynd av gedigen koppar i naturen som har funnits där i tusentals år och längre. Hur anser Ni detta vara möjligt med utgångspunkt från Era slutsatser?*

**Svar 4:** Om man läser hela vår ESL-artikel så kan man notera att vi redan har diskuterat detta, se första stycket sidan C66. Det stämmer mycket väl med våra resultat, nämligen att koppar kan nå termodynamisk immunitet i ett vätesatt vatten. Här kan tilläggas att vätehalten tyvärr är för låg i de föreslagna svenska slutförvarsplatserna, åtminstone så länge som temperaturen på kopparytan är högre än ca  $50^\circ C$ . Endast några promille av all koppar i naturen är gedigen och den återfinns på ytterst få geologiska platser på jorden. På dessa platser har vätehalten varit tillräckligt hög,

alternativt har tillgången på syre, vatten och svavel varit så begränsad att metallisk kopparkorrosion har kunnat "överleva" under geologiska tidsåldrar.

*Är en syrefri miljö farligare ur korrosionssynpunkt än en syrehaltig?*

**Svar 5:** Ja, troligtvis vid förhöjd temperatur, vilket beror på att den syrgasfria kopparkorrosionen resulterar i en kontinuerlig väteladdning av metallen, vilket kan vara förödande både ur hållfasthets och korrosionssynpunkt, s.k. väteförsprödning och vätesjuka. Den syrgasfria kopparkorrosionen skulle troligen kunna vara ofarlig i slutförvaret om några tusen år då kopparkapseln svalnat. Detta givet att de nu rådande vätehalterna i slutförvaret består. Sammanfattningsvis, syresatt vatten kan vara farligare vid lägre temperaturer och syrgasfritt vatten kan vara farligare vid förhöjda temperaturer.

*Ni har fortfarande inte gett något svar på var (i Sverige?) SIMS-mätningarna är gjorda och hur provberedningen har gått till och vilka åtgärder har gjorts för att förhindra luftoxidation av prover från experiment i anoxisk miljö?*

**Svar 6:** Den SIMS-mätning som är redovisad i vår artikel rörande syrgasfritt vatten har utförts i Singapore. Motsvarande SIMS-analyser har även utförts i Stockholm med överensstämmande resultat. SIMS analyserna från de två övriga miljöerna i Figur 3 är gjorda i Stockholm. Alla SIMS-analyser är utförda direkt efter avslutad exponering utan någon som helst provberedning. Detta innebär att inverkan av luftoxidation har varit försumbar.

Ytterligare bakgrundsinformation angående SIMS och vätedetektion

Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS, är oftast en ex-situ metod vid analys av en reaktionsprodukt. Detta förstås lätt då reaktionsprodukten oftast är bildad i en vätska eller atmosfär vid  $10^5$  Pa, medan SIMS kräver ett vakuum i storleksordningen  $10^{-4}$  Pa. En svårighet med SIMS är vanligtvis att få en kvantitativ kemisk analys, medan en styrka är att metoden är väte- och isotopkänslig<sup>1</sup>. Detta öppnar möjligheten att i ett stängt system få information om källan till syre i en reaktionsprodukt genom att märka t.ex. vatten med  $^{18}\text{O}$ -syre. Dessutom kan i ett stängt system väteinnehåll i en reaktionsprodukt fås genom att analysera förändringar i gasfasen<sup>2</sup>. I ett "Round Robin"-projekt har SIMS-metodens noggrannhet och repeterbarhet studerats<sup>3</sup>. Proverna i detta projekt, med känt  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -förhållande, har tagits fram på KTH och sedan analyserats med SIMS i Stockholm, Lausanne, Singapore och Bristol. Vidare har G. Hultquist utvecklat en analysmetod av reaktionsprodukter (tjocklek  $< 1\text{nm}$ ) som bildas under SIMS analys och i dessa fall ses SIMS-analysen som en in-situ metod<sup>4-6</sup>. Som redan sagts kan väte detekteras i SIMS, till skillnad från exempelvis X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) och Auger Electron Spectroscopy (AES). Ett sätt att detektera hur starkt vätet är bundet i olika material fås via kvantifierad urgasning i vakuum vid olika temperaturer. Även denna metod har utvecklats och använts av bl.a. G. Hultquist<sup>7-9</sup>.

*Att korrosionsprodukterna på kopparkorrosion innehåller syre från både vatten och syrgas och att korrosionsprodukterna innehåller väte tycker vi fortfarande inte utesluter att reaktionen  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{CuO} + 2\text{H}_{\text{ads}}$  är dominerande ev. följd av  $2\text{CuO} \Rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_{\text{ads}}$ .*

**Svar 7:** I vårt försök med absoluttryckmätare kan man konstatera att den lilla mängd väte från Er föreslagna reaktion ( $2\text{H}_{\text{ads}}$ ) knappast kan motsvara den mängd väte som vi detekterat. Den lilla mängd löst syre som fanns tillgängligt vid försökets start skulle inte räcka till för att bilda så mycket  $\text{Cu}_2\text{O}$  som i sin tur skulle behövas för att i reaktion med vatten bilda den mängd vätgas vi detekterat. Som vi redan påpekat tidigare kunde vi också mäta ett signifikant väteupptag i kopparmetallen som en följd av exponeringen.

Det bildade vätet återfanns i gasfasen, vattnet, korrosionsprodukterna samt inte minst i kopparmetallen. De uppskattade mängderna bildat väte i korrosionsprocessen är fem till tio ggr större än den som detekterades i gasfasen. Detta faktum räcker för att man kan bortse från de föreslagna reaktionerna. Dessutom undrar vi varför de etablerade termodynamiska data för de ”torra” och vätefria oxiderna CuO och Cu<sub>2</sub>O icke gäller i er föreslagna alternativa förklaring? Dvs dessa oxider bör inte bildas utan reduceras till kopparmetall.

*Det vore ju ganska enkelt att utesluta ovanstående modell genom att upprepa experimentet utan metallisk koppar men med Cu(I)O i syrefri miljö och analysera om vätgas genereras eller ej. I Era föreslagna korrosionsprodukter förekommer  $H_{ads}$  vilket betyder att den totala ytan av metallisk koppar måste vara en kritisk parameter. Genom att göra experiment med kopparpulver skulle man kunna öka ytan på ett dramatiskt sätt och få ett ännu säkrare underlag till era slutsatser.*

**Svar 8:** Ni har förslagit ett experiment för att utesluta att kopparoxiden reagerar med vatten under vätgasutveckling. Ett annat mer generellt och samtidigt mer kritiskt experiment är att exponera koppar vid högre temperatur under längre tid vilket slutligen ger så stora siffror på både vätgasutveckling och viktsökning att alla andra alternativa förklaringar kan uteslutas med stor marginal. Vi har för avsikt att publicera resultat från ett sådant experiment inom den närmaste framtiden.

*Man bör också komma ihåg att i Era experiment används ”obundet vatten” vilket betyder att vattnet har en hög aktivitet som direkt påverkar de föreslagna reaktionernas kinetik och omfattning. I slutförvaret kommer vattnet att vara bundet i bentoniten vilket bör sänka vattenaktiviteten avsevärt.*

**Svar 9:** Det är osäkert om man kan dra slutsatsen att ett fullt vattensatt slutförvar med ca 50 bar vattentryck i bentonitlera kommer att ha lägre vattenaktivitet än vatten vid en bars tryck. Dessutom kan grundvattenströmmar i bergssprickor ”lösa upp” eller erodera bort leran med kanalbildning som följd. I ett sådant scenario uppstår direktkontakt mellan koppar och strömmande grundvatten med 50 bars övertryck. Det bör här tilläggas att ett annat problem med leran är att de bildade kopparjonerna p.g.a. syrgasfri korrosion kontinuerligt kommer att fångas upp och bindas till leran vilket då ökar korrosionskinetiken samtidigt som lerans egenskaper förstörs.

*Avslutningsvis vill vi påpeka att Kärnavfallsrådet är en oberoende vetenskaplig kommitté som lämnar råd till regeringen i kärnavfallsfrågan. Vi gör våra granskningar och drar våra slutsatser helt utifrån den vetenskapliga kompetens som vi besitter vilket i många fall också innebär att vi kritiserar SKB:s forskningsprogram. Man måste dock ha förståelse för att även SKB måste utgå från vissa grundläggande fakta och dit hör (åtminstone än så länge) att koppar är en tillräckligt ädel metall för att inte korroderas av vatten i en syrefri miljö.*

**Svar 10:** Det är just denna situation med kopparkorrosion som gör att vi inte har förståelse för SKB's agerande. Redan för ca 20 år sedan publicerades en serie artiklar som beskrev att koppar inte är en så ädel metall som man dittills hoppats och trott. Trots detta har SKB, än till dags dato, inte gjort några vetenskapligt hållbara undersökningar som visar att koppar tål syrgasfritt vatten. Speciellt bör det göras vid förhöjd temperatur. Vetenskapligt har dessa rön, att koppar inte är så motståndskraftigt mot korrosion, bara stärkts med åren, vilket har indikerats tydligt av författarna till rapporterna SKI 99-52, SKI 99-27 och SKI 2004-56, våra publicerade rön i ESL 2007 och 2008 samt av Al Kharafi et al., *Electrochem. and Solid-State Lett.* 11(4) G15-G18 2008. Tilläggas bör att SKB endast teoretiskt har kommit fram till att

**kopparkorrosionshastigheten är så låg som 3 nm/år (3 miljondels mm/år) och då endast styrd av sulfidkorrosion i slutförvaret. Experimentella korrosionsdata i rapporter från SKB, POSIVA, SKI samt oberoende vetenskapliga publikationer indikerar avsevärt högre korrosionshastigheter än 3 nm/år. Det är förmodligen första gången en naturlig miljö, som antas vara stabil i årtusenden, inte kan återskapas i ett laboratorium. Även detta har vi icke förståelse för.**

Generellt anser vi, och många med oss, att varje modell måste verifieras med experiment som är vetenskapligt utförda för att modellen ska kunna användas. Speciellt då KBS-3 bygger på en modell med möjliga irreparabla konsekvenser anser vi att det är ytterst viktigt med en sådan verifiering. Detta har varit en drivkraft för vårt agerande. Att vi är pessimistiska för utfallet av en sådan verifiering av KBS-3 konceptet är mindre viktigt. Med våra nya rön samt med de här anförda referenserna rörande kopparkorrosion är det mycket osäkert för att inte säga orimligt att förlita sig på koppar som enda korrosionsbarriär. Vi tror att forskarkollegorna Hänninen och Forsling på Kärnavfallsrådet har samma mål och avsikter som vi har, nämligen att söka säkerställa ett säkert svenskt slutförvar. En förutsättning för detta är att oberoende forskning utförs.

Med vänlig hälsning

Ph D. Peter Szakálos  
Szakalos Materials Science AB  
KTH, korrosionslära

Docent Gunnar Hultquist  
KTH, korrosionslära

#### Referenser angående SIMS och vätedetektion:

1. "Influence of Deuterium and Platinum on the Thermal Oxidation of GaAs" G. Hultquist, G. I. Sproule, S. Moisa, M. J. Graham and U. Södervall. *J. of the Electrochem. Soc.* 150 10 G617 (2003)
2. "The Analysis of Gas Consumption in the Reaction of Fe and Cu in H<sup>18</sup>O/H<sup>16</sup>O/O<sub>2</sub> Gas mixtures" G. Hultquist, L. Gråsjö, Q. Lu and T. Åkermark. *Corros. Sci.* 36, 1459 (1994)
3. "Secondary Ion Mass Spectrometry Analysis of Iron Oxides with known <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O contents" G. Hultquist, H. J. Mathieu, R. Gopalakrishnan, C. Yones, Q. Lu. *Surf. and Interface Anal.* 21, 800 (1994)
4. "A calculation Method for Analysis of SIMS-spectra from Oxidation of Metals in H<sub>2</sub><sup>18</sup>O/H<sub>2</sub><sup>16</sup>O/<sup>16</sup>O<sub>2</sub> gas Mixtures" Q. Lu, G. Hultquist, K. L. Tan and T. Åkermark, *Surf. and interface Anal.* 20 (1993)
5. "Surface reactions at 300-750 K in the iron-oxygen-water system studied by SIMS" G. Hultquist, M. Seo, Q. Lu, G.K. Chuah and K.L. Tan. *Appl. Surf. Sci.* 59 135 (1992)
6. "Investigation of the initial reaction of the alloy Co<sub>86</sub>Cr<sub>14</sub> and its constituent metals with oxygen using secondary ion mass spectrometry" A. Siddle, J. E. Castle, G. Hultquist, K.L. Tan. *Surf. and Interface Anal.* 33, 807 (2002)
7. "Release of water and hydrogen during outgassing of some materials" T. Åkermark, G. Hultquist and Q. Lu, *J. of Materials Engineering and Performance* 5, 516 (1996)
8. "Concentration-dependant hydrogen diffusion in vitreous silica" J. Rundgren, Q. Dong and G. Hultquist, *J. of Appl. Phys.* 100, 104902, (2006)
9. "Response to the comment on "Corrosion of Copper by water" P. Szakalos, G. Hultquist and G. Wikmark. *Electrochemical and Solid State Letters* 11, S2, (2008)

*Kopia till:*

Miljöminister Andreas Carlgren  
Miljödepartementet, Registrator  
Miljödepartementet, Ansi Gerhardsson  
Länsstyrelsen i Kalmar län  
Länsstyrelsen i Uppsala län  
Oskarshamns kommun  
Östhammars kommun  
SKI  
SSI  
SKB  
MKG  
MILKAS  
Mats Hillert, KTH  
Seshadri Seetharaman, KTH  
Olle Grinder, PM Technology och KTH  
Eva Selin Lindgren, Riksdagsledarmot  
Kristina Glimelius, SLU  
Rune Lagneborg  
Björn Malmström, Svenska Dagbladet  
Nilofar Saidi, SVT/Rapport  
Kim Lundin, Dagens Industri