

Kvarvarande osäkerheter som inte går att ignorera för att få ett säkert slutförvar:

NACKA TINGSRÄTT
Avdelning 4

INKOM: 2017-09-14
MÅLNR: M 1333-11
AKTBIL: 690

- Innebörden av kopparkorrosion i rent syrgasfritt vatten
- Korrosionseffekten av vattenmolekyler + salter (1+1=3 effekt)
- Korrosionsökning pga ”Saunaeffekten”
- Korrosion i gasfas under omättade förhållanden
- Korrosion av kopparkapseln orsakad av strålning/radiolys samt värme från kärnbränslet
- Korrosion orsakad av jordströmmar
- Risken för lokal korrosion
- Risken för spänningskorrosion
- Risken för väteförsprödning
- Risken för krypsprickor
- **Samt alla kombinationseffekter av ovanstående som i de flesta fall är helt outforskade**

ASM Handbook: Copper and Copper Alloys 2001

Vad går att läsa om KBS-3 modellen in "Kopparbibeln?"

From section

"Underground Nuclear Waste Containment"

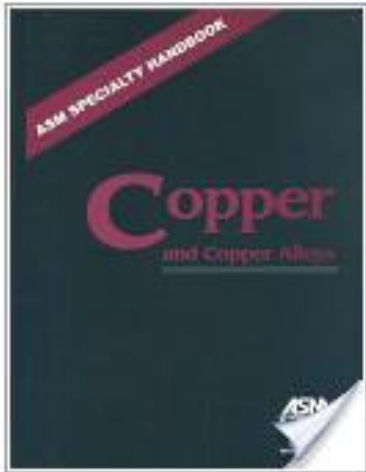
One (theoretical) study suggests that under such (repository) conditions uniform corrosion of oxygen-free copper would only amount to 1.1 mm in 10^6 years (1 nm/yr).⁹

Experimental results indicate that the clay may reduce the corrosion rate by about a factor of ten over that in bulk solution, although these results suggests a corrosion rate of about 1 $\mu\text{m}/\text{yr}$.¹⁰

Copper and Copper Alloys

Edited by
J. R. Davis
Davis & Associates

Prepared under the direction of the
ASM International Handbook Committee



ASM Handbook references:

9. "Final Storage of Spent Nuclear Fuel," Publication KBS3, Swedish Nuclear Fuel Supply Company, 1983
10. J.P. Simpson, "Experiments on Container Materials for Swiss High-Level Waste Disposal Projects," Part II, Technical Report 84-01, National Cooperative for the Storage of Radioactive Waste, 1984

Comment: Published studies in Äspö HRL confirms the ASM Handbook statement, such as the LOT studies and the Prototype Repository studies. The copper corrosion rates are always in the $\mu\text{m}/\text{yr}$ -range.

Spänningskorrosion i slutförvarsmiljö

- State of the art

Hydrogen absorption in copper as a result of corrosion reactions in sulphide and chloride containing deoxygenated water at 90 °C in simulated spent nuclear fuel repository conditions *(Med i Ab 590)*

Antti Forsström¹, Richard Becker², Johan Öijerholm², Yuriy Yagodzinsky¹, Hannu Hänninen¹ and Jan Linder³

¹Aalto University School of Engineering, Espoo, Finland

²Studsvik Nuclear AB, Sweden

³Swedish Radiation Safety Authority, Sweden

REF: EUROCORR, ICC Prague, 3-7 September 2017

Recently, copper corrosion in anoxic conditions in pure water has been claimed to take place by hydrogen evolution. Part of this hydrogen is expected to absorb in copper. However, the most important source of hydrogen in copper is sulphide corrosion, which is the main form of copper corrosion during the long-term deposition of spent nuclear fuel. In this study stress corrosion cracking of copper in sulphide and chloride containing deoxygenated water was studied at 90 °C at sulphide concentrations from 0.001 to 0.00001 M using a slow strain rate testing (SSRT) method up to 9% strain. Intergranular cracks were detected in specimens exposed at 0.001 M sulphide concentration. Hydrogen is generated due to sulphide corrosion reactions and therefore the hydrogen content of SCC specimens was measured. A noticeable increase of hydrogen content in the copper specimens was observed even at the lowest sulphide level in the test. The occurrence of sulphide-induced SCC of copper in deoxygenated water is discussed based on hydrogen-enhanced intergranular cracking mechanism.

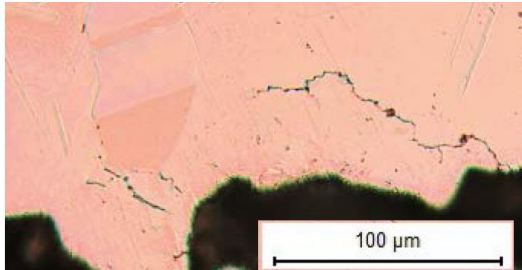
“ The fact that SCC occurred at sulphide concentrations close to the expected Forsmark-values makes studying sulphide-induced SCC of copper in reducing, anoxic repository conditions important.”

Korta försök i laboriemiljö ger spänningskorrosion i SKB-koppar med en svavelhalt som kan förväntas i Forsmarks slutförvarsmiljö redan med en svag ”Saunaeffekt”. Detta innebär att vi kan, på goda grunder, anta att vissa kapslar kommer att börja haverera redan inom de första 100 åren.

Spänningskorrosion i Forsmarks slutförvar

MiniCan-försöken

Spänningskorrosion i kapselmaterialet exponerat i Äspölaboratoriet



“These smaller cracks were notable as some of them were seen to be travelling perpendicular to the direction of the pre-crack (i.e. parallel to the load applied when fatiguing the specimens) and had more branches. These features are consistent with SCC but it is not possible to say if these smaller cracks are due to SCC in this instance or if they occurred during the original fatiguing of the samples.”

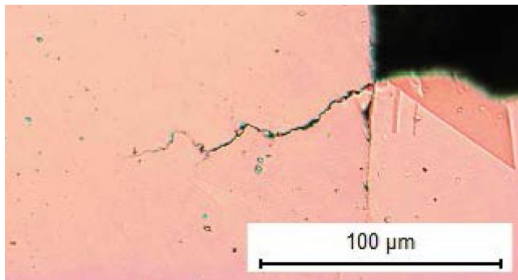


Figure 4-7. Middle part of pre-crack of WOL sample M4 4:1, showing smaller cracks emanating perpendicular to the direction of the main crack.

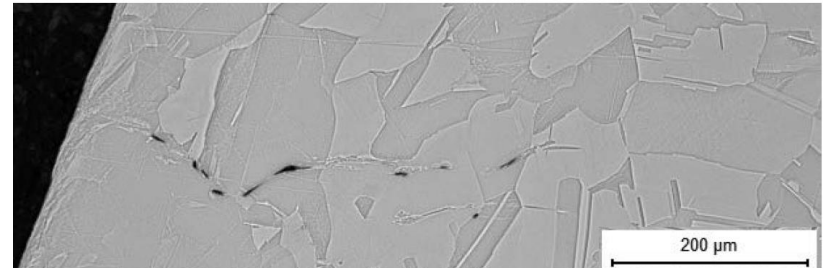


Figure 4-5. U-bend sample M4 1.1 had an area of cold deformation near the surface, but also present were pores which appeared to be aligned along the grain boundaries.

”De spänningskorrosionsprover som fanns i MiniCan 4 analyserades med metallografiska metoder. U-böjproverna verkade inte skadade av exponeringen, men innehöll defekter i form av porositet i bulkmaterialet.“

Enligt SSM's egna experter så utgör närvaron spänningskorrosion i kapselmaterialet i slutförvarsmiljön en omedelbar “show stopper”.

REF [22] i Ab 590: A. Gordon, L. Sjögren, C. Taxén och A. J. Johansson, Retrieval and post-test examination of packages 4 and 5 of the MiniCan field experiment, (2017) SKB rapport TR-16-12.

Adam Johannes Johanssons beskrivning av MiniCan försökets ”bevisvärde” för att spänningskorrosion *inte* uppstår i slutförvarsmiljö

Mål nr M 1333-11	KBS-3-SYSTEMET	CLAB – CLINK	KÄRNBRÄNSLEFÖRWARET	2017-09-11	52	
Bakgrund och uppdrag Metodval Platsval Säkerhet efter förslutning MKB och samråd						

Spänningskorrosion – erfarenheter från fältförsök



I Minican-experimentet på Äspö undersöktes prover speciellt gjorda för att studera spänningskorrosion

- Pågick upp till 8,5 år i realistisk förvarsmiljö
- Ingen sprickning av bygelprover
- Ingen spricktillväxt i för-spräckta prover
- Ingen allmän förhöjning av sulfid i materialet eller i korngränser

SKB TR-16-12

Teoretisk förklaringsmodell till att koppar korroderar mer än man tidigare trott

Teoretiskt stöd som bekräftar “Hultquist hypotesen”

- 1) Kopparoxider är mindre stabila än koppar och vatten vid atmosfärstryck och rumstemperatur. Detta var anledningen till att koppar valdes som kapselmateriäl.
- 2) Vid denna tidpunkt visste man inte att vatten dissocierar på en kopparyta – nu vet vi.
- 3) Energivinsten vid dissociation är i överensstämmelse med väteets partialtryck (1 millibar; 100 Pa).
- 4) Dessa resultat har erhållits av såväl oberoende forskare som forskare affilierade med SKB.
- 5) Våra simuleringar (Ab initio molekylar dynamiska simuleringar) av polykristaller visar att väte är mycket mobilt och penetrerar bulk koppar i korngränserna. Därmed skapas ny yta tillgänglig för dissociation av vatten och CuOH bildning. OH dissocierar i korngränserna, det frigjorda väteet går in i metallen och syret reagerar med koppar. Detta innebär att korrosionen kan fortsätta i korngränserna i svagt vätesatt vatten (mindre än ca 1 mbar vätegas). Detta förklarar även varför man inte kan korrelera vätemängd till korrosionsprodukt på kopparytan.

REF [10] från Ab 590: A.B. Belonoshko, A. Rosengren, *Ab Initio Study of Water Interaction with a Cu Surface*, *Langmuir* 26 (2010)16267–16270.

Allan Hedins alternativförklaring till syrgasfri kopparkorrosion går mot alla publicerade data

Allan Hedins alternativa förklaring till kopparkorrosion i syrgasfritt vatten, eg. vätgasutvecklingen, går mot gängse vetenskap och termodynamikens principer. Det finns oss veterligt inte *en enda* publikation som stödjer Hedins teori, tvärtom alla vetenskapliga publikationer på området beskriver ett väteupptag i de flesta metaller (utom guld) när de exponeras i syrgasfritt vatten (pga ökad termodynamisk väteaktivitet).

Vätehalten i koppar är normalt omkring 1 vikts-ppm och då i huvudsak som "trapped hydrogen", dvs låst väte i kristalldefekterna, det finns helt enkelt ingen termodynamisk drivkraft för vätet att spontant lämna metallen. Tvärtom, efter vattenexponering ökar vätehalten i koppar.

Följdriktigt blev det manuskriptet med förste författare Allan Hedin och med bl.a. Uppsala forskarna Mats Boman, Mikael Ottosson som medförfattare REJECTED i "Corrosion Science" (Ms. Ref. No.: CORSCI-D-16-00674)

R. Becker, H.-P. Hermansson, Evolution of Hydrogen by Copper in Ultrapure Water Without Dissolved Oxygen, Swedish Radiation Safety Authority SSM Report 2011:34

Results

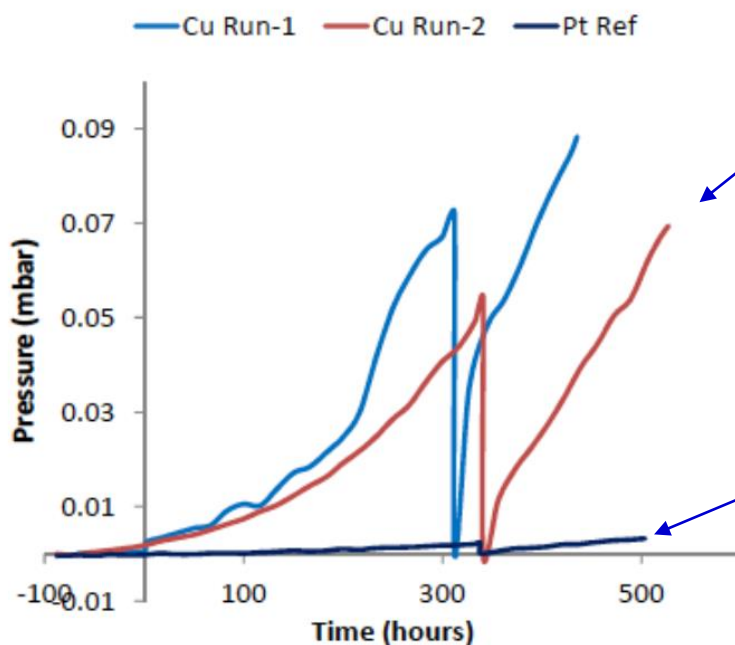
One result from this research was that the experimental difficulties of repeating Hultquist and co-workers work are considerable and were initially underestimated. The main challenge was to obtain satisfactory tightness of all connectors involved in the experimental set-up.

G, Hultquist hjälpte till att lösa de tekniska problemen, R. Becker, H.-P. Hermansson kom på besök och fick guidning.

Confirmation of hydrogen gas formation was achieved by mass spectrometry analysis. A reference test by exposing a platinum foil in anoxic pure water with the same surface area as for the copper was conducted. The exposure of platinum foil did not cause any evidence of gas evolution. This shows that the kind of immersed metal rather than a metal surface itself is important in order for gas to be evolved. **The most obvious explanation for the results in this work is consequently that corrosion of copper occurs in pure anoxic water.**

R. Becker, H.-P. Hermansson, Evolution of Hydrogen by Copper in Ultrapure Water Without Dissolved Oxygen, Swedish Radiation Safety Authority SSM Report 2011:34

Vetenskapligt hög kvalitet på arbetet



Gasanalys är genomförd i alla försök och det rör sig om ren vätgas

Bakgrundsnivå av vätgas är väl under 0.01 mbar. Kurvformen skall vara mycket svagt ökande med tendens att plana ut med tiden, då är försöket bra och utan gasläckage (Kurvan får inte vika tillbaka nedåt, det betyder gas läckage) .

Figure 6 Pressure data for the upper chamber during Cu run-1, Cu run-2 and Pt-ref.

REF: R. Becker, H.-P. Hermansson, *Evolution of Hydrogen by Copper in Ultrapure Water Without Dissolved Oxygen*, Swedish Radiation Safety Authority SSM Report 2011:34 (2011), ISSN: 2000-0456.

SKB's respons blir en Konfidentiell Bolagsrapport

Arbetsrapport - Technical Note

Projektidentifikation – Project identification	Uppdragsnr – Job No.	Datum – Date	Rapport nr – Report No.
Kopparkorrosion	212026	2014-06-25	N-14/263
Titel och författare – Title and author			
Additional measurement regarding corrosion of copper in oxygen free environment			
Jonas Eskhult			
Distribution			
Informationssäkerhetsklass – Information security class			
Skyddad/Protected			
Granskad av – Reviewed by	Datum – Date	Godkänd av – Approved by	Datum – Date
			Antal ex – No. of copies

done with both chambers evacuated. This report summarizes the results obtained during the tests, and comparisons with the previous work have been included for reasons of clarity. However, no attempts to understand, to evaluate or to discuss any similarities and/or differences (and origins of any such) between the results obtained in this work to the results obtained in the original SSM project has been included in this work.

“Allan Hedin, SKB, is acknowledged for fruitful discussions throughout this work.”

Allan Hedin hänvisade till denna rapport i Miljödomstolen 11 September såsom förklaring till varför försöken och resultaten i rapporten SSM 2011:34 inte skulle var korrekta.

SKB redovisar oseriöst exempel på uppmätt korrosionshastighet

Mål nr M 1333-11

KBS-3-SYSTEMET

CLAB – CLINK

KÄRNBRÄNSLEFÖRVARET

2017-09-11

29



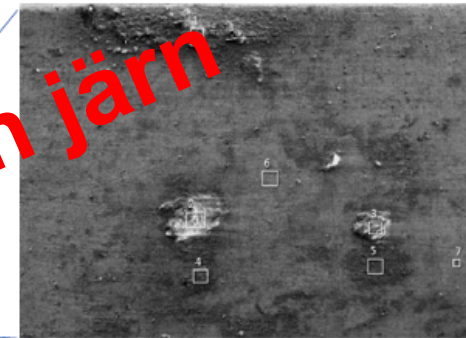
Bakgrund och uppdrag Metodval Platsval Säkerhet efter förslutning MKB och samråd

Om korrosionshastigheter – ett exempel

Total massförlust

- motsvarar 0,17 μm
- Exponeringstiden var 8,5 år
- $0,17 \mu\text{m}/8,5 \text{ år} = 0,02 \mu\text{m}/\text{år}$

O₂ förbrukas på <4 mån



Galvaniskt skydd från järn

SKB refererar fortfarande till underkända rapporter

Mål nr M 1333-11	KBS-3-SYSTEMET	CLAB – CLINK	KÄRNBRÄNSLEFÖRVARET	2017-09-11	18	
Bakgrund och uppdrag Metodval Platsval Säkerhet efter förslutning MKB och samråd						

Hultquists hypotes – försök till upprepning



Prof. Karsten Pedersens studier , hög vetenskaplig nivå

slutsats från nya arbeten

Tre tidiga försök att reproducera Hultquists observationer, lyckades inte (Simpson 1987, Eriksen 1989, Möller 1995)

Försök vid VTT i Finland kunde inte heller påvisa korrosion (Ollila 2013)

Flera nya experiment och teoretiska studier av SKB under 2009-2016

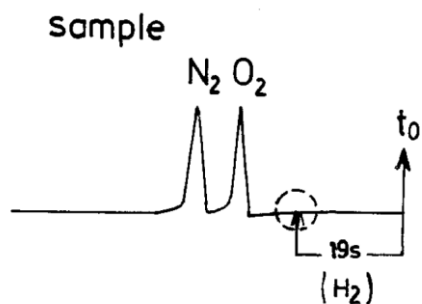
- Upprepning av försök med bättre kontroll på syre, väte och kopparytans renhet
- Alternativt experiment där man undviker andra metaller som kan korrodera eller släppa ifrån sig väte från tillverkningsprocessen
- Experimentella och teoretiska försök att identifiera hittills okända kopparföreningar som skulle kunna utgöra drivkraft för korrosion

- Inte i något av de mer välkontrollerade experimenten har vätgas orsakad av korrosion eller andra korrosionsprodukter (t ex kopparoxider) kunnat observeras.
- Saknas såväl experimentellt som teoretiskt stöd för korrosion av koppar i rent syrgasfritt vatten (utöver den oerhört ringa omfattning som förutsägs av den kemiska jämvikten)

Seriosa referenser

SKB refererar fortfarande till underkända rapporter

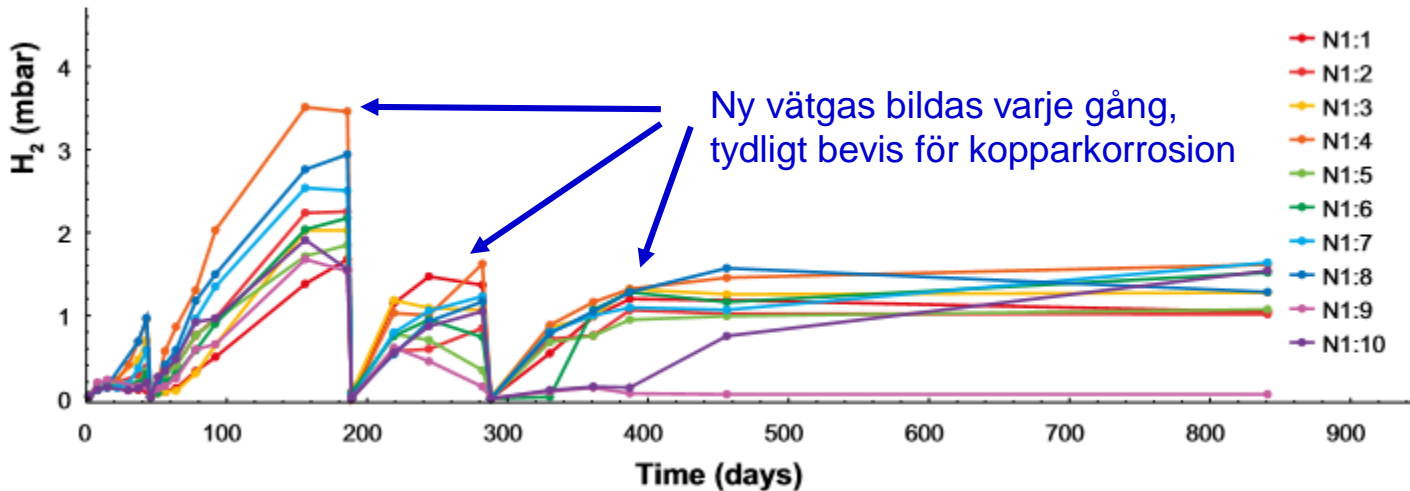
Simson (1987), Eriksen (1989) och Möller (1995) rapporterna underkändes redan 2009 på Kärnavfallsrådets internationella seminarium om kopparkorrosion och även i en vetenskaplig publikation av T. Åkermark "Some scientific considerations on the article: 'Scientific basis for corrosion of copper in water and implications for canister lifetimes' published by F. King and C. Lilja "Corrosion Engineering, Science, and Technology, Sep 2013, Vol.48(6), p.475.



Från figur 3 i SKB rapporten TR 88-17. Tydlig syresignal som därmed diskvalificerar studien såsom syrgasfri.

En förutsättning för att studera syrgasfri kopparkorrosion är just att ingen syrgas får närvara, detta förstår även en lekman. I rapporten SKB rapporten TR 88-17 detekterades dock en tydlig syrgastopp i gasanalysen vilket kort och gott diskvalificerar studien. **Trots detta publicerades arbetet i den vetenskapliga tidskriften "Corrosion Science" där man då tagit bort den besvärande gasanalysen och hävdade att man nu hade vetenskapliga bevis för att kopparkorrosion inte sker i syrgasfritt vatten, referens: T.E. Eriksen, P. Ndalamba and I. Grenthe, Corrosion Science, Vol. 29, No 10, pp. 1241-1250 (1989)**

Micans (prof. Karsten Pedersens) arbete håller hög vetenskaplig kvalitet, del I



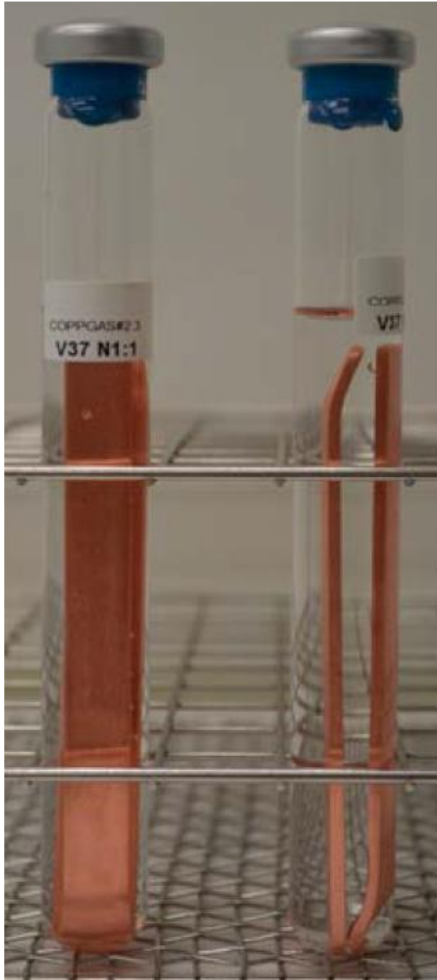
I TR 15-03 har ett hundratal kopparprover uppvisat liknande beteende med upprepad vätgasutveckling som stabiliseras omkring 1 mbar, dvs det väte tryck som experimentellt och teoretiskt förväntas enligt "Hultquist hypotesen".

SKB (A. Hedin) försöker bortförklara detta med en hypotes som är refuserad av vetenskapssamhället.

Varför ser kopparytan ganska blank ut i Micans försök? Svar: Kopparmetallen är i ca 90% av exponeringstiden utsatt för jämviktstrycket av vätgas och **då bildas mest kopparjoner samt CuOH i monolager på ytan samt i kopparbulkens korngränser. Detta kan man observera med SIMS-analyser. Dessutom kan Cu⁰ partiklar bildas.**

I några få fall sker ingen vätgasutveckling, varför? **Vissa kopparytor är något mer passiverade från leverans eller så är de modifierade vid hög temperatur ("Uppsala behandlad koppar") och i dessa känsliga försök i rent vatten kan de klara sig i långa tider utan att korrosionen hinner komma igång.** Ett referenstillstånd som används inom korrosionsvetenskapen är en "färskt" vattenslipad yta, även där uppstår en nybildad atom-tunn "passivfilm" som normalt sett bryts ned vid syrgasfri vatten exponering. (Eventuella aluminiumoxid/SiC slippartiklar är helt inerta till skillnad från glaset som används i försöken)

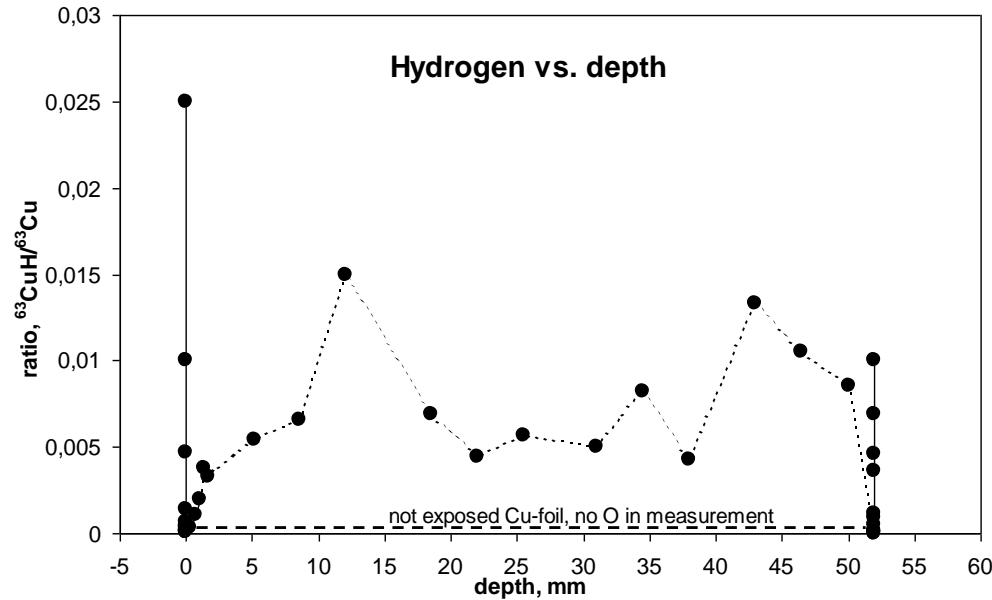
Micans (prof. Karsten Pedersens) arbete håller hög vetenskaplig kvalitet , del II



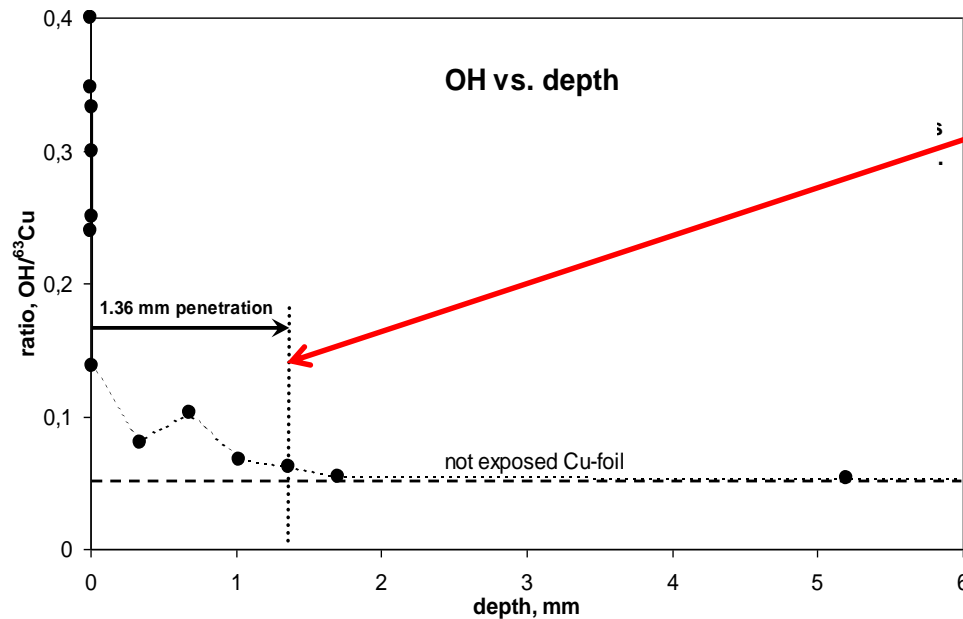
- Important results since the study confirms that the hydrogen originates from a copper-water reaction (not from stainless steels or other metals).
- The study confirms that the equilibrium hydrogen pressure at 70°C is in the mbar-range. This value should be compared with the thermodynamically expected value of 10^{-9} mbar for a pure copper oxide (Cu_2O), i.e. a factor of one billion in difference.
- The study confirms that when the oxygen dissolved in water is consumed, hydrogen production starts.
- The study confirms that the H_2 -production continues when H_2 was removed in the same rate order as was observed before H_2 removal. This is important since it excludes a surface reaction as an explanatory theory.

“ Citat från rapport TR 15-03 ...it appears as if copper may be susceptible to water-induced corrosion under O_2 -free conditions in pure water.”

Profiles from SIMS-measurement of 50 mm thick Cu after 7 years, 500 m underground near Oskarshamn (Äspö HRL)

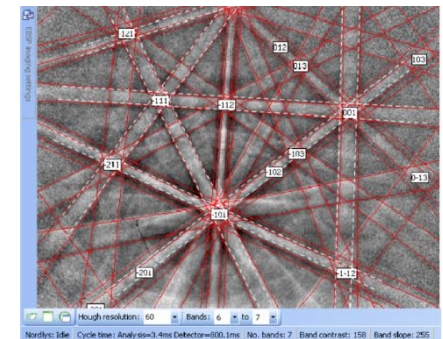
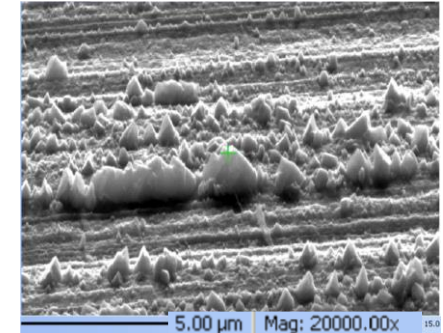


- Hydrogen is higher throughout the 50 mm Cu-thickness relative to hydrogen in an unexposed Cu-foil.

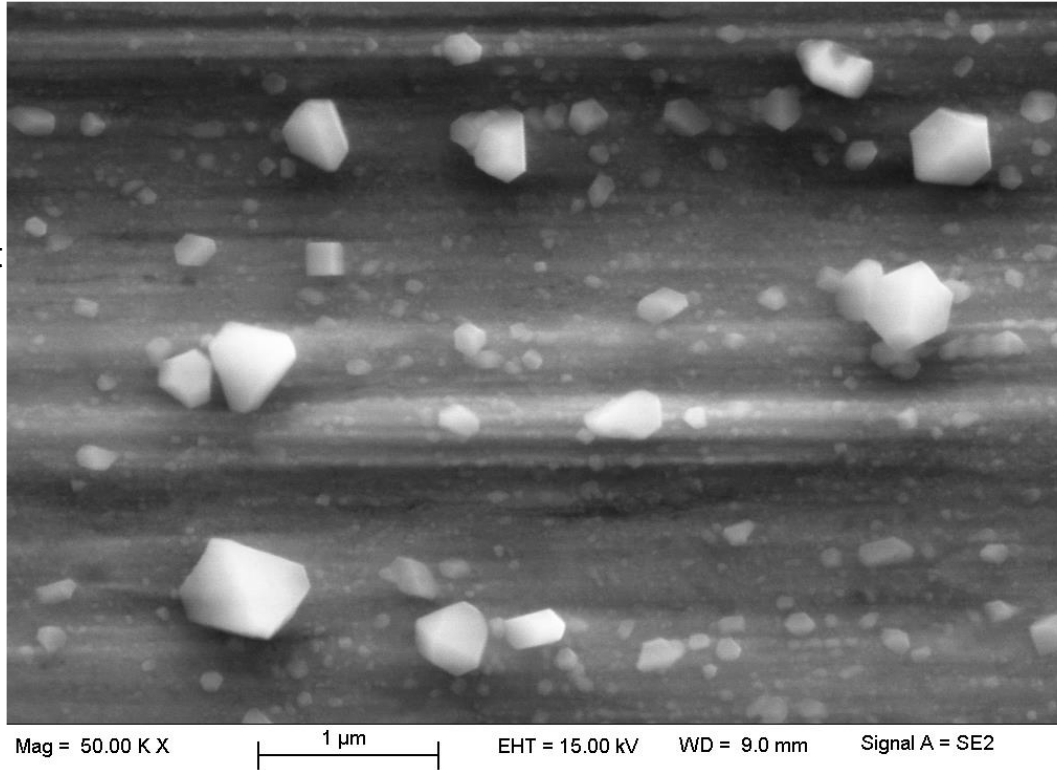
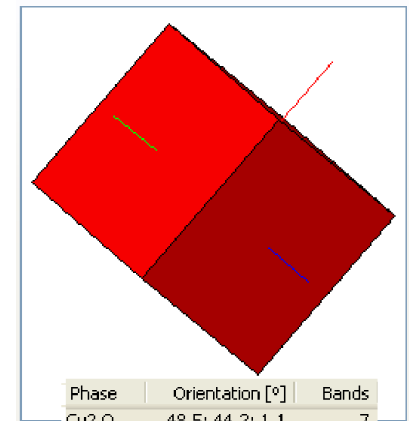


- 1.36 mm penetration during the 7 years exposure makes a penetration through the 50 mm Cu-thickness in 250 years based on a constant penetration rate.

Koppar reagerar med vattenmolekyler under bildning av en fast korrosionsprodukt



Electron backscatter diffraction (EBSD)



Syrgasfri kopparkorrosion i rent vatten vid 50°C under 12 månader med upprepade gasevakueringar. Kristallerna liknar kuprit (Cu₂O) men innehåller samtidigt hög halt av väte.

(Provet flyttades direkt från vattnet in i elektronmikroskopet)

Makroskopiskt är ytan fortfarande kopparfärgad

Mål nr M 1333-11	KBS-3-SYSTEMET	CLAB – CLINK	KÄNSLANSLEFÖRVÄR	2017-09-11	25	
Bakgrund och uppdrag	Metodval	Platsval	Säkerhet efter förslutning	MKB och samråd		

Andra försök – Hultquisthypotesen 3(3)

Cleveland et al. 2015

- Utvecklade en teoretisk modell för korrosion av känsliga elektronikkomponenter
- Modellen förutsäger korrosion motsvarande 1 nm/dag
- Notera att i denna studie försökte man inte att mäta vätgas eller andra korrosionsprodukter

Den teoretiska modellen

- Är densvare inte baserad på data från syrgasfria försök

Saknar de jämviktsbegränsningar för koppar i vatten som tidigare nämnts och modellen kan därför ge osämliga resultat vid extrapolering

SKB och Mark Orazem som lett arbetet vid University of Florida är idag överens om dessa båda brister i modellen och förutsättningarna för att utveckla en mer korrekt korrosionsmodell undersöks nu i samarbete mellan Mark Orazem och SKB

I detta sena skede startar SKB ett nytt samarbete med en professor inom korrosionsvetenskap. Detta markerar en tydlig osäkerhet i koppar korrosionsfrågan.

Angående "Uppsalaforskarnas" senaste publicering i Corrosion Science (2017):



**SKB har anlitat forskare från Ångströmlaboratoriet
(Uppsala universitet) i 6 år nu för att studera om koppar
korroderar i rent vatten**

*M. Ottosson, M. Boman, P. Berastegui, Y. Andersson, M. Hahlin, M. Korvela, R. Fejfar, Copper
in ultrapure water; a scientific issue under debate. Corrosion Science 122 (2017) 53–60.*

I deras senaste publikation i "Corrosion Science" erkänner Ottosson, Boman m.fl. att de
har så höga halter av väte i sin utrustning redan från början att eventuell kopparkorrosion
inte går att studera(!)

Dessutom har Ottosson, Boman m.fl. valt att specialbehandla kopparytorna i fosforsyra
samt med olika värmebehandlings vid 300°C och 400°C på ett sådant sätt att
korrosionsreaktionen med vattenmolekylerna försvåras eller förhindras. Vi KTH-forskare
har påpekat detta i flera år i den av SKB initierade "Referensgruppen för kopparkorrosion"
där Ottosson och Boman deltagit, men utan resultat. (Det kan tilläggas att i enstaka försök
med normalt slipad kopparyta så får Uppsalaforskarna resultat som stödjer våra rön med
ökad vätegasutveckling)

Då Ottosson, Boman m. fl. systematiskt vägrar ta till sig experimentella vetenskapliga
fakta har vi KTH-forskare känt oss nödgade att skicka in ett manuskript till "Corrosion
Science" där vi förklarar missförhållandena med deras experiment. Manuskriptet
kommer att publiceras inom snar framtid.

P. Szakálos et al. Miljödomstolen 8 sept. 2017

1

Angående "Uppsalaforskarnas" senaste publicering i *Corrosion Science* (2017):



UPPSALA
UNIVERSITET

Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Korrosion av koppar i syrgasfritt vatten: Påstående 1 av Szakalos

"I deras senaste publikation i "Corrosion Science" erkänner Ottosson, Boman m.fl. att de har så höga halter av väte i sin utrustning redan från början att eventuell kopparkorrosion inte går att studera(!)"

Detta är ett falskt påstående.

Vad vi säger i vår uppsats (Corr. Sci. Vol. 122 (2017) p 53) är att vi har drivit upp känsligheten på mätningarna (högst 0.03 mm korrosion på 100000 år). Vid så låga korrosions-hastigheter är det bättre att titta på oxiderad (korroderad) koppar inte vätgas.

FELAKTIGT

Att mäta mängden oxiderad (korroderad) koppar är känsligare och direkt relaterad till koppars eventuella korrosion.

...då bildas mest kopparjoner samt CuOH i monolager på ytan samt i kopparbulkens korngränser. Detta kan man observera med SIMS-analyser. Dessutom kan Cu⁰ partiklar bildas.

Vätgastrycket i försöken var ca 0.03 mbar (dvs lågt).

I kopparförsöken eller bakgrundstryck?

Från "Uppsalaforskarnas" senaste publicering i *Corrosion Science* (2017):

M. Ottosson, M. Boman, P. Berastegui, Y. Andersson, M. Hahlin, M. Korvela, R. Berger, Copper in ultrapure water, a scientific issue under debate. *Corrosion Science* 122 (2017) 53–60.

“The main equipment and procedures used here are described in previous papers [11-12]”

[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 Nuclear Fuel and Waste Management Co) 2014.

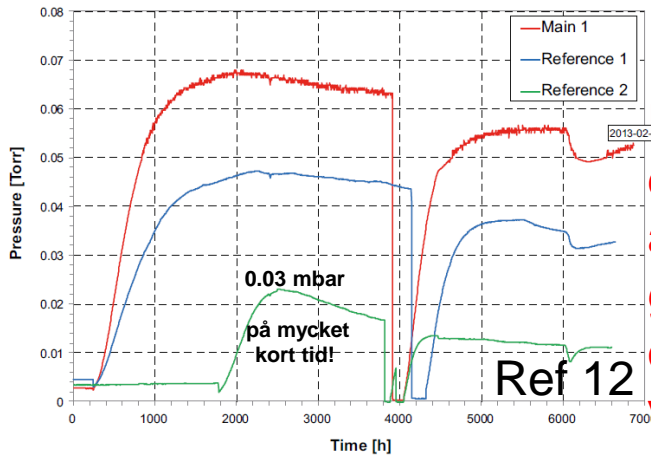
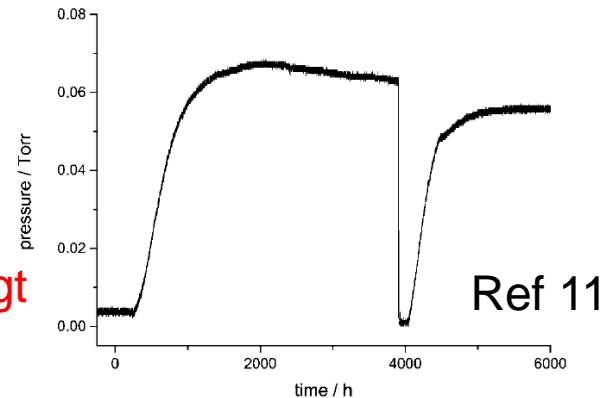


Figure 5-2. Gas pressure as a function of time in the three arrangements that were connected to pressure-measurement systems. Reference 2 was added at a later stage because it was equipped with another seal.

Formen på dessa kurvor avslöjar tydligt gas läckage och för hög vätebakgrund!



3 Pressure evolution in setup with copper: slow descent is a sign of lateral leakage through palladium membrane: a sudden drop indicates pumping out (of all three setups) to equalise them regarding hydrogen content before main measurements

Referens 11 och 12 visar gamla försök som bevisligen var gjorda innan alla tekniska fel uppdagades i referensgruppen för kopparkorrosion. Det är nu av vetenskaps-etiska skäl mycket viktigt att Uppsalaforskarna så fort som möjligt kan komplettera och redovisa vätgastrycken som funktion av tiden i kopparförsöken (29 månader), antal gasevakueringar samt vätegasbakgrunden i utrustningen för de försök som nu är publicerade i *Corrosion Science*.

Strålningens inverkan på kopparkorrosion.

*Syrefritt vatten.
Ingen bestrålning.*

*Syrefritt vatten.
Stråldos 62 kGy.*

*Syrefritt vatten.
Stråldos 129 kGy.*



Den vänstra kopparbiten representerar utgångspunkten för de flesta studier som utförts om kopparkorrosion. De bägge högra bitarna har utsatts för exponering i syrefritt vatten och strålning motsvarande 50-100 år i slutförvaret. Deras yta och framför allt innehåll är väsensskilt från den vänstra kopparbiten.

Fotot från Å. Björkbacka, S. Hosseinpour, C. Leygraf and M. Jonsson, Electrochemical Solid-State Letters, 15 (2012) C5

Frågor utan svar i kopparkorrosionsproblematiken.

Låt oss börja med en av SKB-replikens övergripande slutsatser från 11 sept 2017:

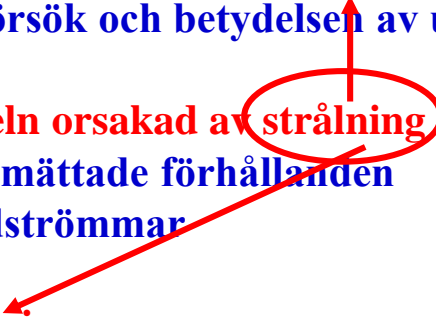
”I denna replik kommer jag att visa att SKB beaktat samtliga av de anförda processerna, samt analyserat konsekvensen av var och en med slutsatsen att ingen av dessa processer påverkar kapselns integritet eller Kärnbränsleförvarets långsiktiga säkerhet”.

Anförda korrosionsprocesser i repliken:

- Hypotesen om korrosion av koppar i rent syrgasfritt vatten (Hultquists hypotes)
- Tolkningar av SKB:s fältförsök och betydelsen av uppmätta korrosionshastigheter
- Korrosion av kopparkapseln orsakad av strålning från kärnbränslet
- Korrosion i gasfas under omättade förhållanden
- Korrosion orsakad av jordströmmar
- Risken för lokal korrosion
- Risken för spänningskorrosion
- Utvalda synpunkter på Peter Szakálos presentation
- Slutsatser om framlagda synpunkters betydelse för säkerhetsanalysen av Kärnbränsleförvaret

Men, dessa processer kan verka samtidigt på ett sätt som ingen idag har tillräcklig kunskap om. Exempel på okända samverkans effekter:

Anförda processer i SKB-repliken:

- **Hypotesen om korrosion av koppar i rent syrgasfritt vatten (Hultquists hypotes)**
 - **Tolkningar av SKB:s fältförsök och betydelsen av uppmätta korrosionshastigheter**
 - **Korrosion av kopparkapseln orsakad av strålning från kärnbränslet**
 - **Korrosion i gasfas under omättade förhållanden**
 - **Korrosion orsakad av jordströmmar**
 - **Risken för lokal korrosion**
 - **Risken för spänningskorrosion**
 - **Utvalda synpunkter på Peter Szakálos presentation**
 - **Slutsatser om framlagda synpunkters betydelse för säkerhetsanalysen av Kärnbränsleförvaret**
- 

Exempel på samverkans effekter utan tillräckliga svar:

- **Strålning av koppar i rent syrgasfritt vatten.**
- **Strålningens inverkan på risken för spänningskorrosion.**

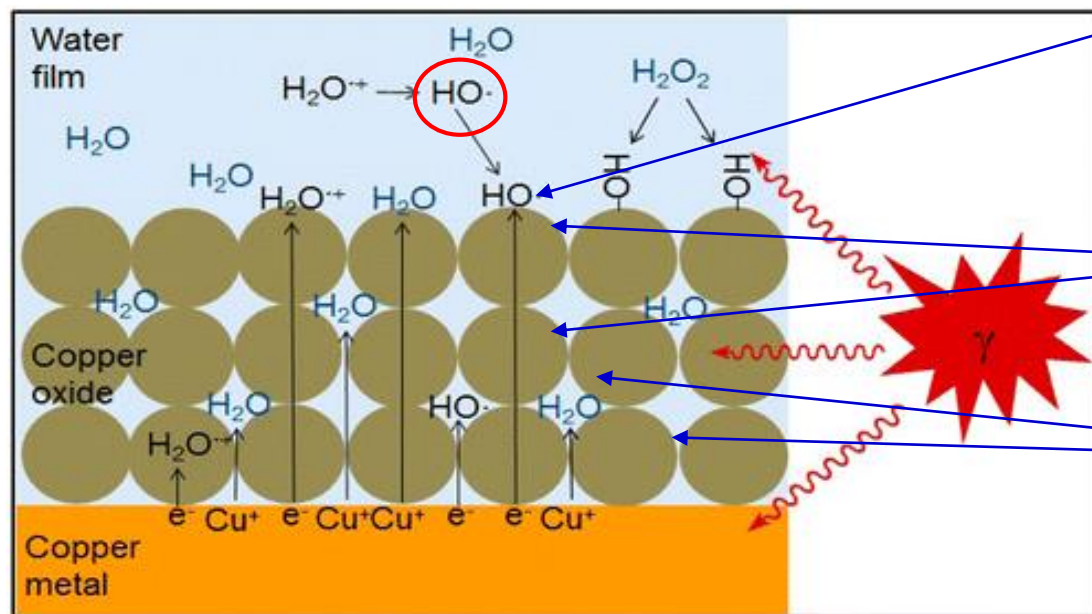
Okänd samverkansseffekt 1: Strålning av koppar i rent syrgasfritt vatten.

Citat ur abstractet i Åsa Björkbackas Dr-avhandling från 2015:

“The production of oxidative species caused by radiation absorption of water is hundreds of times too low to explain the amount of oxidized copper. A possible explanation for this mismatch is an enhanced radiation chemical yield of HO· on the copper surface. Another explanation is an increased surface area due to oxidation of copper. One speculation is that HO· interacting with the copper oxide can cause oxidation of the metal. ... A dramatic increase in surface area together with an increased interfacial yield of HO· might explain the radiation enhanced corrosion process.”

Å. Björkbacka, Dr-avhandling vid KTH (2015), Radiation induced corrosion of copper, TRITA-CHE Report 2015:57

Föreslagen mekanism för strålningseffekt av kopper i syrefritt vatten.



Stark växelverkan mellan hydroxyl-radikaler ($\text{OH}\cdot$) och koppinoxiden (Cu_2O).

Växelverkan ökar med koppinoxidens verkliga yta.

Intensifierad växelverkan (G-värde) mellan hydroxyl-radikaler och koppinoxiden vid särskilda platser på ytan.

Fråga utan svar: De föreslagna korrosionsprocesserna blir sannolikt än mer komplicerade om vi blandar in andra salter i vattnet under strålning, såsom sulfider, klorider och karbonater. Hur ser Saunaeffekten ut med strålning?

Å. Björkbacka, C.M. Johnson, C. Leygraf and M. Jonsson, J. Physical Chemistry C, 120 (2016) 11450

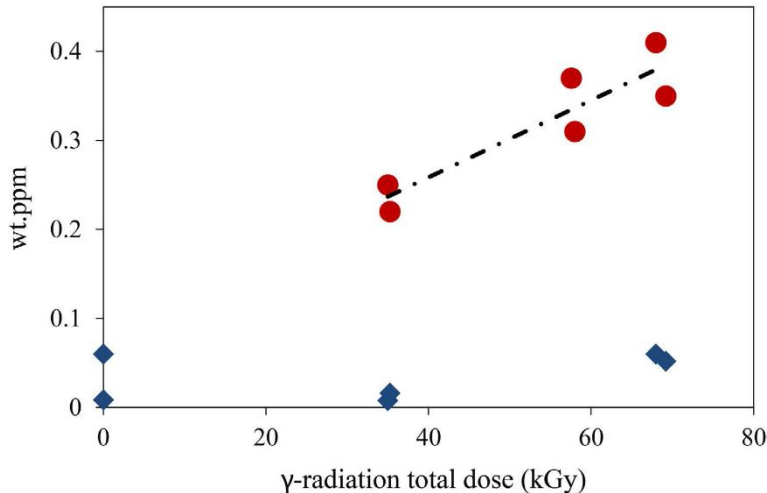
Okänd samverkansseffekt 2: Strålning inverkan på risken för spänningskorrosion.

Citat ur abstract i Scientific Reports 6. 24234 av Claudio M. Lousada etal (2016)

“...Here we show that copper metal immersed in water uptakes considerable amounts of hydrogen when exposed to γ -radiation...

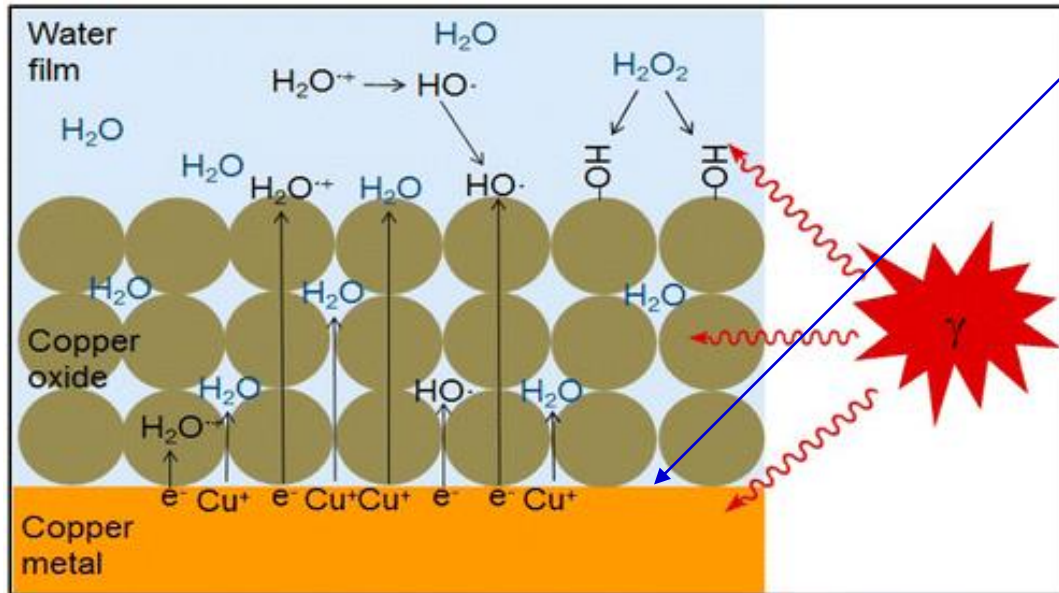
...irradiation of copper in water causes corrosion of the metal and the formation of a variety of surface cavities, nanoparticle deposits, and islands of needle-shaped crystals....

...radiation enhanced uptake of hydrogen by spent nuclear fuel encapsulating materials should be taken into account in the safety assessment of nuclear waste repositories.”



Amounts of H₂ (red) and H₂O (blue) measured in samples of copper metal irradiated in water as a function of the total dose of γ -radiation deposited (D) (kGy). The measurements of H₂ and H₂O were performed after irradiation.

Okänd samverkansseffekt 2: Strålning inverkan på risken för spänningskorrosion.



*Produktion av väte under strålningsinducerad kopparkorrosion.
Upptag av väte i kopparn.*

Väteupptaget troligen en kombination av flera processer, främst atomärt väte vid kopparytan pga γ -strålningen av vatten vid ytan.

”Additional phenomena to consider are the formation of defects in the bulk solid when it undergoes γ -radiation annealing and structural alterations of the surface and subsurface layers of copper of copper enhancing the diffusion of H-atoms into the bulk”.

Fråga utan svar: vilka effekter har det ökade väteintaget i koppar och den ökade vätediffusionen i koppar för inverkan på risken för spänningskorrosion på kort och lång sikt?

C.M. Lousada, I.L. Soroka, Y. Yagodzinsky, N.V. Tarakina, O. Todoshchenko, H. Hänninen, P-A. Korzhavyi & M. Jonsson, Scientific Reports, 6. 24234 (2016)

P. Szakálos, C. Leygraf m.fl., Miljödomstolen 14 sept. 2017

Summering: strålningens oklara inverkan på koppars långsiktiga mekaniska integritet.

De flesta studier av kopparkorrosion har utförts utan strålning.

De här redovisade studierna, i närvaro av γ -strålning, visar att koppars efter en sammanlagd dos motsvarande de första 100 åren (ca 100 kGy) har helt andra egenskaper än den har i vid starten av djupförvaret.

Ökad väteinträngning, vätetransport och annorlunda defektstrukturer efter de första 100 årens bestrålning leder sannolikt till ökad grad av spänningskorrosion, troligen även av andra degraderingsformer såsom väteförsprödning.

- Frågor utan svar: vilka effekter har detta på kopparmaterialets integritet på längre (100 000 års) sikt?*
-

Dosrat

