

Mål nr M 1333-11    KBS-3-SYSTEMET    CLAB - CLINK    KÄRNBRÄNSLEFÖRVARET    2017-10-23    2    SKB

Bakgrund och uppdrag    Metodval    Platsval    **Säkerhet efter förslutning**    MKB och samråd

## Överblick

- SKB har gått igenom och kommenterat samtliga 29 bilder i Peter Szakálos presentation den 14 september. Kommentarererna finns samlade i ett dokument som om så önskas kan inges till domstolen.
  - I tre av bilderna diskuterar Szakálos Uppsalagruppens försök. Eftersom Uppsalagruppen ingivit en egen skrivelse till domstolen har SKB bara kortfattat kommenterat dessa.
- I det följande ges kommentarer på 9 av bilderna för att ge prov på utfallet av SKB:s genomgång
- Slutligen ges en sammanfattning som omfattar samtliga bilder.

## Bild 1; om kvarvarande osäkerheter

- Samtliga processer i blått är hanterade i SKB:s säkerhetsanalys.
- Även kombinationseffekter hanteras vilket utvecklas i SKB:s svar på fråga 5c ställd av domstolen 2017-10-02.



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

- Innebörden av kopparkorrosion i rent syrgasfritt vatten
- Korrosionseffekten av vattenmolekyler + salter (1+1=3 effekt)
- Korrosionsökning pga "Saunaeffekten"
- Korrosion i gasfas under omöjliga 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 väteförspredning
- Risken för krypsprickor
- **Samt alla kombinationseffekter av ovanstående som i de flesta fall är helt outforscade**

## Bild 2; om "kopparbibeln"

- I bilden citeras den s k kopparbibeln.
- KBS 3-rapportens korrosionshastighet 1/1000  $\mu\text{m}/\text{år}$  ställs i bilden mot experimentella resultat som visar 1  $\mu\text{m}/\text{år}$ , dvs 1000 en gånger högre hastighet (båda är hämtade ur handboken).
- Källan till 1  $\mu\text{m}/\text{år}$  är en studie av Simpson m fl där syrgas varit närvarande. Denna studie är därför inte relevant för förhållandena på förvarsdjup.
- Detta är omöjligt att veta för en oinsatt åhörare.
- SKB har i domstolen tydligt redogjort för varför resultat från fältförsök är förenliga med korrosionsberäkningar i säkerhetsanalysen



### ASM Handbook: Copper and Copper Alloys 2001

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

From section

"Underground Nuclear Waste Containment"

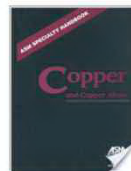
One (theoretical) study suggests that under such (repository) conditions uniform corrosion of oxygen-free copper would only amount to 1.1 mm in  $10^6$  years (1 nm/yr).<sup>9</sup>

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  $\mu\text{m}/\text{yr}$ .<sup>10</sup>

Copper and Copper Alloys

Edited by  
J. & E. 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.

## Bild 4; om spänningskorrosion

- Av de lösryckta citaten i bilden kan man få intrycket att spänningskorrosion observerats i SKB:s MiniCan-försök.
- I SKB:s rapport förs en betydligt mer nyanserad diskussion som leder till andra slutsatser.
- I bilden finns också en referens till SSM:s experter som SKB inte kan finna i något av SSM publicerat dokument.
- Det finns ytterligare tre rapporter om spänningskorrosionsprover från MiniCan som inte heller de påvisar någon initiering eller tillväxt av sprickor (TR-12-09, R-13-35, R-15-11).
- Detaljerade synpunkter finns i SKB:s sammanställning av synpunkter på presentationen.

### Spänningskorrosion i Forsmarks slutförvar MiniCan-försöken

Spänningskorrosion i kapselmaterialet exponerat i Äspölaboratoriet

**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 4-8.** 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.

\*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.\*

\*De spänningskorrosionsprover som fanns i MiniCan 4 analyserades med metallografiska metoder. U-böjprova verkar 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. Texén 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.

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

4

## Bild 8; om Studsviks försök kring kopparkorrosion i rent vatten

Bilden åberopar resultat från experiment där miljön inte varit tillräckligt väl kontrollerad för att dra de slutsatser som framförs.

- SKB har i komplettering i KTL-ärendet påtalat bland annat att den restmängd syrgas som finns initialt i experimentet kan var av avgörande betydelse för tolkningen av tryckökningarna i experimentet och därmed för slutsatserna.
- Rapportförfattarna skriver "The results obtained from the chemical analyses of the water after the exposures revealed small amounts of impurities which could influence the process of hydrogen evolution in this system. The origin and role and of these impurities should be investigated further before any definite conclusions are drawn from the results."

### 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.

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

8

## Bild 9; om Studsviks försök kring kopparkorrosion i rent vatten

Påståendet om gasanalys är direkt fel.

- Tvärtom sägs följande: "The gas mass spectrometry analyses of the samples revealed large levels of  $O_2$  and  $N_2$  in the gas together with some water."

Påståendet att försöket är tätt mot väteläckage är fel.

- Experimentalisterna var medvetna om detta läckage. Szakálos tycks inte förstå när läckor av detta slag blir ett problem.
- Bakgrundsmätningen i försöket kan ifrågasättas starkt. Detta har SKB redogjort för till SSM.



### 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

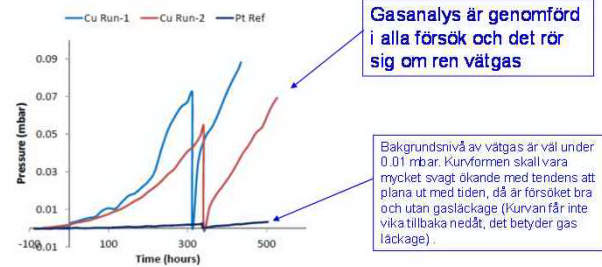


Figure 6 Pressure data for the upper chamber during Cu run-1, Cu run-2 and Pt-ref.

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.

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

9

## Bild 10; om Studsviks försök kring kopparkorrosion i rent vatten

- Påståendet att detta är en konfidentiell bolagsrapport är felaktigt. Rapporten är ingiven till SSM som bilaga (SKBdoc 1448658) till en komplettering (SKB doc 1448824) och är därmed ett offentligt tillgängligt dokument.
- Det i rött understruken påståendet speglar att uppdraget hade en begränsad omfattning. Avsikten var inte att utreda alla detaljer i Studsviks försök.
- Påståendet att Allan Hedin hänvisade till denna rapport för att förklara varför resultaten i Studsviks försök inte skulle var korrekta är också felaktigt. Det väsentliga resultatet som redovisas i rapporten är ju att Studsviks mätningar inte kunde upprepas vid en kontrollmätning, inte att de var felaktiga.



### SKB's respons blir en Konfidentiell Bolagsrapport

#### Arbetsrapport - Technical Note

Projektidentifikation - Project identification	Uppdrag nr - 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			
Informationsklassificeringsklass - Information security class			
Skyddad/Protected			

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 Miljödömsstolen 11 September såsom förklaring till varför försöken och resultaten i rapporten SSM 2011:34 inte skulle var korrekta.

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

10

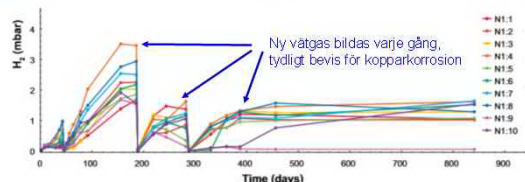
## Bild 14; om Micans försök kring kopparkorrosion i rent vatten

Den tolkning som Szakálos gör av försöksresultaten är osammanhängande på många punkter.

- De konstanta trycken förklaras kvantitativt av en balans mellan frigörelse av vätgas från det studerade provet och utträning av vätgas genom de korkar som förseglar provröret.
- Vätgas frigörs i samma takt från ett provrör med enbart koppar, vilket helt motsäger att vätgasen skulle härröra från en korrosionsprocess mellan koppar och vatten.
- Inte heller resonemanget kring påstådda jämviktstryck är förenliga med det Hultquist m fl säger.



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



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

SKB (A. Hedén) 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 Cu<sup>2+</sup> 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 hinns 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 glaslet som används i försöken)

14

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

## Bild 15; om Micans försök kring kopparkorrosion i rent vatten (1/2)

Påståendena i svart är felaktiga eller stöder inte att en korrosionsprocess observeras:

- Den första strecksatsen i svart motsägs helt av att en lika kraftig vätgasutveckling observeras med bara koppar i provröret, dvs utan närvaro av vatten.
- Den andra strecksatsen motsägs dels av att det finns en annan förklaring än korrosion till vätgasutvecklingen, dels av att t ex samma koppar som användes i KTH:s försök (och flera ytterligare kopparkvaliteter) inte ger någon vätgasutveckling alls över bakgrund.
- Den tredje strecksatsen är inte korrekt på så sätt att den förbiser möjligheten att syre kan reagera med väte och därigenom dölja en vätgasutveckling medan syre finns kvar i systemet.
- Den fjärde strecksatsen är i princip korrekt, vätet i försöken med kapselkoppar härrör inte från någon ytreaktion, men inte heller från någon korrosionsreaktion.



### 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<sup>-9</sup> mbar for a pure copper oxide (Cu<sub>2</sub>O), 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<sub>2</sub>-production continues when H<sub>2</sub> was removed in the same rate order as was observed before H<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>-free conditions in pure water."

15

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

## Bild 15; om Micans försök kring kopparkorrosion i rent vatten (2/2)

Citatet i rött som sägs vara från TR-15-03 är förvrängt och blir därigenom direkt vilseledande:

- I TR-15-03 står i inledningen, då man talar om resultaten från projektets utvecklingsfas: "So far, it appeared as if copper may be susceptible to water-induced corrosion under O<sub>2</sub>-free conditions in pure water".
- Tempus är alltså utbytt i citatet, tydligen för att ge intryck av att det är en slutsats från slutrapporten, och inte från utvecklingsfasen. Resultaten från slutrapporten talar emot en korrosionsprocess.



### 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<sup>-9</sup> mbar for a pure copper oxide (Cu<sub>2</sub>O), 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<sub>2</sub>-production continues when H<sub>2</sub> was removed in the same rate order as was observed before H<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>-free conditions in pure water."**

15

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

## Bild 21; om Uppsalas försök kring kopparkorrosion i rent vatten

- Påståendet och kommentarerna är inte relevanta för det arbete som publicerats av Uppsalagruppen i Corrosion Science, där försöken gjorts i en kammare där väte via ett Pd-membran ständigt kan avges till en kväveatmosfär. Bakgrunden är där några tusendels millibar.
- Szakálos tycks inte ha uppmärksammat att studien i Corrosion Science gäller ett enkammarexperiment!
- Även vätebakgrunden i de så kallade tvåkammarförsök är redovisad, bland annat till domstolen 14/9 (nästa bild)



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

M. Ottosson, M. Boman, P. Berastegui, Y. Andersson, M. Hahlin, M. Korvab, 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 11 Nuclear Fuel and Waste Management Co) 2014.



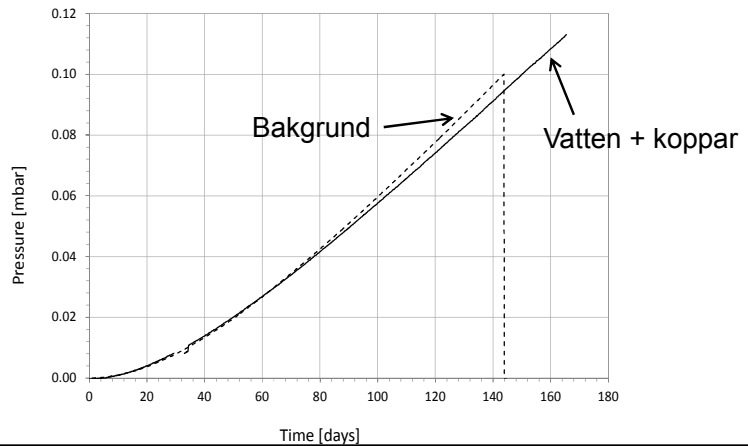
Referens 11 och 12 visar gamla försök som bevisligen var gjorda innan alla tekniska fel uppdagades i referensgruppen för kopparkorrosion. Det är nu av vetenskaps-etiska skäl mycket viktigt att Uppsalaforskarna så fort som möjligt kan komplettera och redovisa vätgasttrycken som funktion av tiden i kopparförsöken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

21

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

## Några kommentarer kring Szakálos m fl replik 23/10

- Bild till höger med bakgrund redovisad av Mats Boman 14/9.
- Efter omkring 6 månader är bakgrunden cirka 0,1 mbar.
- Szakálos m fl har kommenterat Uppsalagruppens artikel i Corrosion Science
  - Väsentliga delar av Szakálos presentation 23/10 finns i den kommentaren
- Uppsalagruppen har svarat på kommentaren i Corrosion Science
  - Där finns således detaljerade svar på de synpunkter som framfördes



## Bilder kommenterade i andra sammanhang

- Bilderna 19-21 rör Uppsalagruppens resultat. Uppsalagruppen har i en egen inlägga till domstolen kommenterat Szakálos synpunkter på deras arbeten. Endast bild 21 kommenteras här.
- Bilderna 22 samt 24-29 handlar om samverkans effekter vilket diskuterats i SKB:s svar 23/10 på fråga 5c ställd av domstolen den 2/10. Bilderna kommenteras därför inte vidare här.

## Sammanfattning

- I genomgången av Szakálos presentation 14/9 har SKB funnit
  - Felaktiga eller förvanskade citat/referenser eller citat/referenser ryckta ur sina sammanhang, t ex Bild 2, Bild 4, Bild 15, Bild 23
  - Direkt felaktig information, t ex Bild 6, Bild 8, Bild 9, Bild 10, Bild 11, Bild 14, Bild 17, Bild 19, Bild 21, Bild 22
  - Påståenden som kullkastas med enkla vetenskapliga argument, t ex Bild 7
  - Långtgående spekulativa slutsatser från enstaka försök, där andra, mer välkontrollerade försök givit andra resultat, eller där andra tolkningar är fullt möjliga och rimliga, t ex Bild 4, Bild 5, Bild 8, Bild 9, Bild 14, Bild 15, Bild 16, Bild 17
  - Spekulative resonemang utan stöd i vetenskaplig litteratur, t ex Bild 24, Bild 26, Bild 29
  - Godtyckliga omdömen om andra grupperns forskningsresultat, t ex Bild 9, Bild 12, Bild 13, Bild 14, Bild 18