

Uppsala 2013-10-27, Ångströmlaboratoriet

Peter Szakálos och Gunnar Hultquist har i brev adresserade till SKBs referensgrupp för koppars korrosion i syrefritt vatten, Jan Linder SSM och Johan Swahn MKG, angett att de avser att sluta i referensgruppen.

Forskargruppen på Ångströmlaboratoriet beklagar detta. Ett flertal orsaker till avhoppet har angetts i tre brev (när detta skrivs) till ovanstående personer och till Peter Wikberg. Eftersom det förekommer felaktigheter (i vissa fall grova sådana) i de brev som ovanstående grupper och personer har fått ta del av, ser vi oss föranlåtna att kommentera de påståenden som anförs.

Det är viktigt att påpeka att forskargruppen på Ångströmlab (se nedan) beslutade att anta uppdraget att studera koppars korrosion i rent vatten under följande förutsättningar:

- Att det var en oberoende undersökning, dvs att vi hade full frihet.
- Att vi fick göra undersökningen under rena förhållanden.
- Att det skulle göras välkontrollerade ytanalyser utan exponering till luft, vilket tidigare inte gjorts.

Vi har ingivit en rapport som täcker tiden t.o.m. 6-månadersförsöken och där tydligt deklarerat att: "Denna undersökning skiljer sig i väsentliga stycken från liknande som strävat efter att ge klarhet i om koppar kan korrodera i syrgasfritt vatten genom att vattnet där agerar som oxidationsmedel. Uppdraget gavs en grundforskningskaraktär varför yttersta vikt har lagts vid att arbeta med så rena komponenter som möjligt och utförandemässigt på ett sådant sätt att ingen kontamination borde kunna äga rum att förändra renheten eller att markanta förändringar i materialegenskaper induceras".

Förutsättningarna för experimenten och de första resultaten redovisas i denna första rapport som skrevs under maj och skickades in till SKB i juni 2013. Från dessa försök kan vi klart säga att en mycket plan, mekaniskt avspänd och ren kopparyta korroderar avsevärt långsammare än kopparbleck med en kiselkarbidslipad yta. Efter det att vi skrev rapporten har vi fått fler resultat och analyser, och på senaste referensgruppsmötet (4/10 2013) redovisades pågående undersökningar och ytterst preliminära resultat från 15-månadersförsöket, där det kan finnas en svag indikation på oxiderad koppar. Peter Szakálos och Gunnar Hultquist anser det mycket betydelsefullt att även dessa resultat borde finnas med i rapporten trots att denna svarar mot data för enbart de första experimenten.

Szakálos uppger att Uppsalagruppen har en exceptionellt hög bakgrunds nivå av vätgas i försöken, med angivande av vätgasstryck på 1.3 mbar. Det är inget värde som vi känner till. Vi kritiseras för att använda undermålig rostfri kvalitet i försöken, men de material som har använts är rostfritt stål (i huvudsak 316L). Dessa stålsorter är standard för UHV detaljer. De nyligen uppmätta urgasningshastigheterna ligger på en nivå som är normal för rostfria stål i 300-serien. Allt detta har redovisats vid de återkommande referensgruppsmötena. Alla experiment har skett vid tryck som ligger under ca 0.1 mbar, dvs mycket under det jämviktstrycket på ca 1 mbar som Hultquist och Szakálos har uppnått. Sålunda bör inte en korrosionsreaktion avstanna pga att jämviktstrycket uppnåtts.

I de fem experiment som utfördes för att undersöka koppars korrosionsprodukter var vätgastrycket mycket lågt eftersom där vätgasen diffunderar direkt ut i handskboxen via palladiumfiltret. Exakt vad vätgasens partiella tryck är är svårt att uppskatta men torde vara långt under 0.1 mbar eftersom strömningen ut genom filtret är effektiv med ett yttre vätgastryck av cirka 0.4 mTorr. Trots sådana låga tryck ser vi efter 6 månader ingen mätbar korrosion av kopparmetallen.

Vi påstås ha introducerat väte i våra kopparprover och att detta inte har redovisats. Kopparprovernas vätehalt har undersökts med två metoder, ERDA och smältanalys. ERDA ger vätehalten i de första 200 nm av provet medan smältanalys ger en genomsnittlig halt i hela kopparprovet. I rapporten finns redovisat hur mycket väte som finns direkt ifrån leverantör, efter elektrolytpolering, efter vätgasbehandling och UHV (av Hultqvist benämnt "otillräckligt vakuum"), samt efter exponering i ultrarent vatten. Mängden väte har inte ändrats signifikant under något av dessa steg till experimentets slut och ligger på ca 3-5 ppm, högre än analyscertifikatets värde (vilket skulle kunna stamma från en kvalitetsbestämning före valsningen till tunna bleck). Elektrolytpolering som Szakálos och Hultqvist avrått från kan inte gärna ge inlösning av väte, ty kopparn är anod: Litteraturen är helt samstämmig att etsning sker samtidigt som kopparoxider på ytan bildas.

Szakálos anser dessutom att vi har använt en felaktig glaskvalité som innehåller antimon. Han grundar sina slutsatser på att vi har hittat mycket små mängder antimon på kopparytan. Vi har naturligtvis analyserat glaset men inte hittat antimon i det. Varifrån detta antimon kommer vet vi inte. Vi kan därför inte finna någon saklig grund för Szakálos' påstående. Att glasskivan var opak kan ha skett då den rengjordes i salpetersyra vilket dock återstår att utreda.

Szakálos och Hultquist anser att ett väteläckage i kanten av palladiummembranet utgör ett allvarligt fel. Det är sant att vi inte förutsett detta läckage eftersom vi utformade palladiummembranets fastsättning på ett liknande sätt som det i Studsviksrapporten och redogjorde för i referensgruppen utan protester. Konstruktionen ändrar inte det faktum att försöket faktiskt är användbart! Man kan se det som en analogi med en tryckkokare: Vid ett visst tryck läcker vätgasen ut i handskboxen. Man får därmed ett högsta tryck som beskriver kinetiken hos försöken. Fördelen är att den process där vätgas genereras (vilken den än må vara) inte stannar av utan fortgår hela tiden. Försökets tryckförändring beskriver dessutom flödet av vätgas som genereras.

Gunnar Hultquists påstående att vi har ignorerat hans åsikter stämmer inte. Försöken startade för ca 1.5 år sedan (inte 3.5). Då startades 8 parallella försök som innebar att de inte utan vidare kunde ändras innan de bröts. Det har förekommit många bra förslag från referensgruppen, t.ex. att använda plastbägare istället för glasbägare. Men om vi ska ändra typ av bägare måste vi göra en utredning av vilken plastkvalitet vi ska använda, och testa den för att se vilka nya typer av föroreningar vi kanske får. Först när detta är klart kan nya experiment startas, vilket tar ca 6 månader. Vi är inte klara med den analysen ännu. Det är en orsak till att det ser ut som om vi inte har tagit till oss erfarenheter och råd ifrån referensgruppen.

Mats Boman
Prof. oorganisk Kemi

Fredrik Björefors
Docent i elektrokemi

Yvonne Andersson
Prof. oorganisk kemi

Maria Hahlin
Dr. i fysik

Mikael Ottosson
Dr. oorganisk kemi

Torbjörn Gustavsson
Docent oorganisk kemi

Rolf Berger
Prof. oorganisk kemi