



Öppen

Promemoria (PM)

DokumentID 1473304	Version 1.0	Status Godkänt	Reg nr	Sida 1 (28)
Författare Allan Hedin, Christina Lilja, Johannes Johansson, Ignasi Puigdomenech			Datum 2015-03-12	
Kvalitetssäkrad av Olle Olsson Saida Engström			Kvalitetssäkrad datum 2015-03-16 2015-03-16	
Godkänd av Martin Sjölund			Godkänd datum 2015-03-16	

Samlad redovisning om kopparkorrosion i syrgasfritt vatten

Innehåll

1	Inledning	2
2	Kunskapsläget	2
2.1	Etablerad termodynamik.....	2
2.2	Existens av tidigare okända faser i Cu-O-H-systemet.....	3
2.3	Reaktivitet hos kopparytor.....	4
2.4	Korrosionsexperiment	5
2.4.1	Typer av experiment.....	5
2.4.2	Förväntade resultat enligt etablerad vetenskap	6
2.4.3	Observationer av vätgasutveckling	7
2.4.4	Observationer av oxiderad koppar	14
2.4.5	Slutsatser från korrosionsexperiment.....	16
2.5	Bedömning av kunskapsläget.....	18
3	Betydelse för slutförvarets säkerhet	19
4	Slutsatser	21
	Referenser	22
	Appendix: Diverse detaljredovisningar	26

1 Inledning

Koppar används som korrosionsbarriär i KBS-3-metoden för slutförvaring av använt kärnbränsle, eftersom koppar enligt etablerade termodynamiska data har gynnsamma korrosionsegenskaper i granitiska grundvatten. Bland annat förutsäger sådana data att koppar korroderar i oerhört låg omfattning i rent, syrgasfritt vatten. Sedan 2007 har denna syn ifrågasatts av forskare vid KTH (Szakálos et al. 2007, Hultquist et al. 2009a, b, 2011, 2013), medan invändningen ursprungligen väcktes 1986 (Hultquist 1986) och också bemöttes vid den tiden (Eriksen et al. 1989). En grund för ifrågasättandet har varit observation av vätgasutveckling i KTH-forskarnas experiment med metallisk koppar i rent vatten. Dessa forskare har tolkat vätgasutvecklingen som en indikation på kopparkorrosion, men har inte presenterat någon förklaring som stöds av termodynamiska data, av vare sig mängden vätgas eller av de vätgasstryck som observerats i experimenten.

SSM har inom ramen för den pågående tillståndsprovningen för ett kärnbränsleförvar vid Forsmark begärt en samlad redovisning avseende kopparkorrosion i rent, syrgasfritt vatten enligt följande:

”För att möjliggöra en heltäckande granskning önskar SSM att SKB gör en samlad redovisning inklusive slutsatser av all information avseende kopparkorrosion i syrgasfritt rent vatten med en utförlig redovisning av kunskapsläget och vilken betydelse korrosionsmekanismen kan ha för slutförvarets långsiktiga säkerhet.

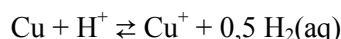
I redovisningen bör ingå vilka osäkerheter som finns i såväl den mekanistiska förståelsen som i ingående data och hur dessa osäkerheter tas om hand i säkerhetsanalysen för slutförvaret.”

I det följande ges den efterfrågade redovisningen. I avsnitt 2 redogörs för kunskapsläget, i avsnitt 3 diskuteras betydelsen för slutförvarets långsiktiga säkerhet och i avsnitt 4 sammanfattas SKB:s slutsatser. Delar av materialet har redovisats i de tidigare kompletteringar och lägesrapporter som SKB lämnat i frågan.

2 Kunskapsläget

2.1 Etablerad termodynamik

I ett slutet system med metallisk koppar i rent, syrgasfritt vatten förväntas koppar reagera tills termodynamisk jämvikt uppnås. Den dominerande reaktionen är



Jämviktskoncentrationen av Cu^+ vid 25 °C i detta system är av storleksordningen 10^{-12} M och partialtrycket för H_2 vid jämvikt är av storleksordningen 10^{-6} mbar, om det slutna systemet initialt endast består av metallisk koppar och vatten.

En jämviktsberäkning av reaktionen ovan finns redovisad i avsnitt 2.2 i SKBdoc 1339678, som bilades SKB:s redovisning av kompletterande information kring kopparkorrosion i april 2012 (SKBdoc 1339716). Dessa värden, som erhöles med enkla beräkningar, överensstämmer med resultatet av en fullständig jämviktsberäkning med alla kända species i Cu-O-H-systemet, genomförd med PhreeqC (Parkhurst och Appelo 1999, 2013). En sådan beräkning ger vattenkoncentrationer av koppar och av vätgas av $3,53 \times 10^{-12}$ M respektive $1,76 \times 10^{-12}$ M. Det senare värdet kan med Henrys lag räknas om till ett vätgasstryck av cirka $4,5 \times 10^{-6}$ mbar. Resultatet stämmer också väl överens med kurvorna som visas i figur 1 i Macdonald och Sharifi-Asl (2011), vilka också bygger på etablerade termodynamiska data. De vätgasstryck som påstås härröra från korrosion i t ex Hultquist et al. (2009b, 2011, 2013) är många storleksordningar högre och inte på något vis förenliga med dessa data. SKB instämmer vidare i den beskrivning av koppers immunitet mot korrosion som ges i Macdonald och Sharifi-Asl (2011). I strikt

mening är koppar inte immunt mot korrosion i rent, syrgasfritt vatten, men omfattningen är oerhört liten och utan praktisk betydelse.

2.2 Existens av tidigare okända faser i Cu-O-H-systemet

Termodynamiska beräkningar av det slag som redovisas i avsnitt 2.1 ovan kan bara genomföras för system med kända ingående föreningar med kända termodynamiska egenskaper. Därför har SKB låtit genomföra experimentella och teoretiska studier med syfte att utreda huruvida en fast förening av koppar, syre och väte skulle kunna vara stabil trots att en sådan inte är känd i den vetenskapliga litteraturen. En sådan förening skulle, om den hade lämpliga termodynamiska egenskaper, kunna orsaka en ökad omfattning av kopparkorrosion då den bildas.

Kvantmekaniska beräkningar har genomförts för att undersöka den termodynamiska stabiliteten hos olika konfigurationer av koppar-syre-väteföreningar. Beräkningar för de kända föreningarna Cu_2O , CuO och CuH har genomförts och resultaten stämmer väl med experimentella termodynamiska data (Korzhavyi och Johansson 2010, Korzhavyi et al. 2011). Olika tänkbara konfigurationer för CuOH har sedan undersökts, och en struktur som påminner starkt om både den hos Cu_2O och kubisk is (is-VII) har föreslagits (Korzhavyi et al. 2012). Beräkningar visar att denna förening är mindre stabil och spontant sönderdelas i Cu_2O och vatten (Korzhavyi och Johansson 2010).

Strukturen hos Cu_2O består av två likadana gitter, invävd i varandra men utan att vara bundna till varandra. I den föreslagna strukturen för CuOH har hälften av Cu^+ bytts ut mot H^+ (protoner). Protonerna kommer att befinna sig på olika avstånd från syreatomerna, så att varje syreatom har en proton nära och en längre bort (Soroka et al. 2013a, Li et al. 2014).

Alla tänkbara konfigurationer av placering av koppar- och väteatomerna i gittret av syreatomer har undersökts med kvantmekaniska beräkningar, för att mer i detalj undersöka tänkbara strukturer hos CuOH . Pågående arbete visar att de energetiskt mest gynnsamma konfigurationerna alla uppvisar en struktur med flera skikt där ett mittenskiikt består av kopparatomer och de omgivande skikten av koppar-väte-syre. Varje sådant treskiktsslager kan liknas vid en polymerkedja av $[\text{CuOH}]_n$. Dessa kedjor bildar antingen spiraler eller viker sig i sicksack-mönster, som sedan binds ihop av vätebindningar, med olika styrka beroende på tänkt konfiguration. En sådan struktur bör ge ämnet en amorf karaktär.

Parallellt har flera olika sätt att framställa CuOH undersökts experimentellt. Genom reduktion av Cu^{2+} med järn(II)EDTA-lösning (etylendiamintetraacetat) erhålls ett gult pulver (Soroka et al. 2013a). Den fasta produkten som bildas har undersökts med XRD (röntgendiffraktion), som visar på låg kristallinitet och förekomsten av flera skikt. Båda dessa iakttagelser stämmer med den beräknade skiktade strukturen. Beräkningarna av elektronstrukturen visar också att vätet ger ett större bandgap i CuOH än i Cu_2O (Li et al. 2014), vilket stämmer med färgskillnaden mellan CuOH (gul) och Cu_2O (röd).

Soroka et al. (2013a) konstaterar också att produkten irreversibelt förlorar i vikt i temperaturintervallet 137-160°C vid uppvärmning, och att färgen övergår från gul till svart. Detta tolkas i studien som kristallisering där vatten avgår. Ett referensprov med Cu_2O uppvisar inte denna förändring vid motsvarande undersökning. Undersökningar gjordes också med infrarödspektroskopi, och resultaten jämfördes med beräkningar. Sammantaget är slutsatsen från de olika analyserna att produkten skulle kunna karakteriseras som en hydratiserad koppar(I)hydroxid, $\text{CuOH}\times\text{H}_2\text{O}$ (Soroka et al. 2013a). Vid exponering i luft oxideras produkten till Cu(II) -föreningar.

Andra sätt att bilda intermediära koppar(I)föreningar har också undersökts. Vid sönderdelning av CuH till Cu(0) och H_2 bildas nanopartiklar av koppar. Sönderdelningen går fortare i luft än i vattenlösning, och orsaken tros vara att ett skyddande skikt av $\text{CuOH}\times\text{H}_2\text{O}$ bildas på CuH i vattenlösningen (Soroka

et al. 2013b). En ytterligare process som ger en intermediär Cu(I)-produkt är reduktion av Cu^{2+} med fria radikaler, i experiment med gammabestrålning (Soroka et al. 2013a).

Sammantaget visar dessa studier att det finns en fast koppar(I)hydroxidförening, men som inte är stabil jämfört med vare sig metallisk koppar och vatten, eller Cu_2O . Föreningen har en struktur som i grunden påminner om den hos Cu_2O och is med kubisk struktur (is-VII, is-VIII), har låg kristallinitet och troligen en skiktad struktur. Föreningen kan bildas som en intermediär produkt, men dess termodynamiska instabilitet gör att den inte kan vara en drivkraft för reaktioner mellan koppar och vatten.

Resultatet stöder den gängse vetenskapliga bilden att de stabila kopparföreningarna med syre och väte är kända.

2.3 Reaktivitet hos kopparytor

Det är känt att ytliga atomskikt hos metallisk koppar kan reagera med rent, syrgasfritt vatten i högre utsträckning än den fasta fasen i övrigt, se Johansson och Brinck (2012) för en översikt. Detta är utan betydelse för koppar som kapselmateriale för ett slutförvar, men kan möjligen ge små mängder vätgas och korrosionsprodukter i experiment med koppar i rent, syrgasfritt vatten. Det är därför viktigt att kartlägga denna typ av ytreaktioner för att utreda om de kan vara av en sådan omfattning att de skulle vara detekterbara i olika typer av korrosionsexperiment, för att bidra till en korrekt tolkning av sådana experiment.

Gränssnittet koppar-vatten har studerats såväl med experimentella ytkemiska metoder som med teoretiska modellberäkningar, vilket har sammanfattats av Johansson och Brinck (2012). Det fanns då två artiklar som gav viss insikt angående omfattningen av koppars ytreaktivitet med vatten. Andersson et al. (2008) visade experimentellt att dissociationen av vatten på Cu (110) avstannar när det bildats ca 0,4 ML (monolager) OH_{ad} , men enligt författarna är det oklart om detta har termodynamiska eller kinetiska orsaker. Ren och Meng (2008) redovisade kvantkemiska modellberäkningar på en ideal (110) yta belagd med ett monolager vatten. Beräkningarna förklarar flera kinetiska effekter som observerats experimentellt av Andersson et al. (2008) men framför allt visar de att dissociationen av 0,5 ML vatten är exoterm ($\Delta H^\circ < 0$). Trots att Ren och Meng (2008) fick viktiga insikter som förklarar en del av Andersson et al.'s (2008) observationer, återstod ett flertal frågor kring reaktiviteten mellan Cu (110) och vatten. Ren och Meng (2008) undersökte inga ytillstånd bortom 0,5 ML OH_{ad} , och de diskuterade inte vad som sker med den adsorberade väteatomen som bildas vid dissociation av vatten. Inte heller beaktades entropieffekter ($-\Delta S^\circ$) eller lösningsmedelseffekter av vatten.

För att klargöra frågan om hur långt dissociation av vatten kan fortgå på Cu (110), samt om vätgas bildas, har SKB låtit genomföra omfattande kvantmekaniska beräkningar på gränssnittet koppar-vatten. Arbetet har utförts av Claudio Lousada och Pavel Korzhavyi vid KTH och ett manuskript skickades för publicering i december 2014. Den modell som används är utformad för att beskriva de lösningsmedelseffekter som förekommer när en kopparyta står i kontakt med vatten. Därför har två lager vatten inkluderats explicit i den kvantmekaniska modellen och dessutom representeras bulkvattnet med en polariserbar dielektrisk kontinuummodell. Denna modell av gränssnittet koppar-vatten är, såvitt känt av författarna till artikeln, större och mer realistisk än någon kvantkemisk modell som tidigare använts. Gibbs fria energi (ΔG°) beräknades för en rad olika ytillstånd som skulle kunna tänkas förekomma när koppar reagerar med vatten, t ex 0,5 ML OH_{ad} , 1 ML OH_{ad} , och 1 ML O_{ad} . Det visade sig att ytillståndet 0,5 ML OH_{ad} är det enda av de undersökta ytillstånden som är exergont ($\Delta G^\circ < 0$) relativt koppar och vatten. Detta betyder att (110)-ytan reagerar med vatten och bildar vätgas till dess att ett halvt monolager hydroxylgrupper bildats. Alla undersökta ytillstånd som skulle svara mot en mer omfattande reaktion med vatten, t ex 1 ML OH_{ad} och 1 ML O_{ad} , är endergona ($\Delta G^\circ > 0$) relativt koppar och vatten, vilket betyder att dissociation av vatten bortom tillståndet 0,5 ML OH_{ad} blir obetydlig. Skillnaden mellan den beräknade täckningsgraden 0,5 ML OH_{ad} och den av Andersson et al. (2008) spektroskopiskt observerade 0,4 ML OH_{ad} förklaras möjligen av att Gibbs fria energi för 0,4 ML OH_{ad} är något lägre än för 0,5 ML OH_{ad} som nyligen beräknats, men skillnaden i täckningsgrad är

i sammanhanget oviktig. Sammanfattningsvis visas att i gränssnittet Cu(110)-vatten sker reaktionen $1 \text{ ML H}_2\text{O(ads)} \rightarrow 0.5 \text{ ML H}_2\text{O(ads)} + 0.5 \text{ ML HO(ads)} + \text{H}_2\text{(g)}$ för att sedan avstanna termodynamiskt, vilket bekräftar såväl observationer av Andersson et al. (2008) som beräkningar av Ren och Meng (2008).

De resultat som diskuterats ovan visar således att ungefär ett halvt monolager OH_{ad} kan förväntas bildas av att vatten reagerar med en ideal (110)-yta. Motsvarande mängd vätgas skulle då bli cirka $1,2 \text{ ng H}_2/\text{cm}^2$ kopparyta (Johansson et al. 2011). Dessutom behöver hänsyn tas till relationen mellan den makroskopiska arean och den större, faktiska, mikroskopiska arean. Litteratordata (Valette 1982) antyder att den faktiska arean kan vara upp till dubbelt så stor som den makroskopiska arean. Således skulle upp till $2,4 \text{ ng H}_2$ kunna bildas per cm^2 kopparyta.

Den glesa (110)-ytan anses allmänt vara det mest reaktiva kristallografiska planet hos koppar. Även om det inte finns studier som på ett tydligt sätt undersöker frågeställningen för andra ideala ytor så finns det både experiment och beräkningar som tyder på att (100) skulle reagera något mindre än (110), samt att den täta (111)-ytan inte reagerar alls med vatten (se Johansson och Brinck (2012), samt referenser däri).

Effekten av ett oxidskikt på kopparytan är i dagsläget något oklar. Experiment av Cox och Schultz (1991) visar att på en kopparterminerad $\text{Cu}_2\text{O(100)}$ -yta dissocierar nästan hela monolagret adsorberat vatten vid rumstemperatur. Det är dock oklart om väte binder till ytan eller avgår som vätgas. Vidare är det oklart hur vatten reagerar med en syreterminerad kopparoxydyta.

Ytterligare teoretiska studier har gjorts för att bättre förstå kinetik och mekanismer för dessa ytreaktioner (Johansson et al. 2011, Halldin Stenlid et al. 2014). Slutsatsen av dessa och andra studier (Johansson och Brinck 2012) är att det inte tycks föreligga några kinetiska/mekanistiska hinder för att jämvikten i gränssnittet koppar-vatten ska kunna inställa sig på en relevant tidsskala.

Det är viktigt att notera att en ytas reaktivitet skiljer sig från en fast fas av samma material. SKB vill därför understryka att den ytreaktivitet mellan koppar och vatten som diskuteras ovan inte ska förväxlas med korrosion, vilket gjorts i Belonoshko och Rosengren (2010) och Hultquist (2009b). Som exempel på ett liknande system vars ytreaktiviteten skiljer sig markant från den fasta fasens kan nämnas guld och syrgas. Guld bildar som bekant inga termodynamiskt stabila oxider med syrgas. Likväl reagerar guldytor med O_2 -molekyler som adsorberar dissociativt, vilket är en av förutsättningarna för att guld ska kunna användas som heterogen katalysator för ett flertal oxiderande reaktioner (Alves et al. 2011, Stephen et al. 2006). Korrosion av koppar i syrgasfritt vatten förutsätter att koppar och vatten bildar en fast fas eller en löst species, vars jämviktskonstant är så stor att det krävs signifikant mer koppar än vad som är tillgängligt i det yttersta lagret atomer för att nå jämvikt. Som framgår av avsnitt 2.1 har ingen av de för vetenskapen kända Cu-O-H-föreningarna (fasta eller lösta) en jämviktskonstant relativt koppar och vatten som skulle kunna leda till någon omfattande korrosion. Det förefaller alltså som att ytreaktivitet i gränssnittet mellan koppar och vatten kan ge ett mindre och begränsat bidrag till observerad vätgas, men det räcker inte för att förklara de tryck på ca 1 mbar som observerats av t ex Hultquist et al. (2009b, 2011, 2013).

2.4 Korrosionsexperiment

2.4.1 Typer av experiment

Sedan frågan om kopparkorrosion i syrgasfritt vatten aktualiserades omkring år 2007 har en rad experiment i syfte att studera denna process genomförts, av vilka några utförts på uppdrag av SKB. Karakteristiskt för flertalet experiment är att omkring 100 cm^2 kopparfolier exponeras för vatten i ett vattenbad i en glasbehållare. Exponeringen pågår typiskt i många månader. Under exponeringen letas evidens på vätgasutveckling som en indikation på en pågående korrosionsprocess, och efter avslutad exponering analyseras systemen med avseende på korrosionsprodukter.

Huvudsakligen två metoder för detektion av vätgasutveckling har använts; dels system där vätgas samlas upp i en initialt evakuerad metallkammare, dels provrörssystem där en gasfas ovanför vatten provtas direkt. Den förra metoden är utvecklad vid KTH, se t ex Hultquist et al. (2009b) och den senare vid Microbial Analytics AB, Micans i Göteborg, se Bengtsson et al. (2013).

Den förstnämnda typen av experimentuppställning består av en nedre och en övre kammare, båda i rostfritt stål, förbundna via ett palladium-membran som tillåter passage av väte, men inga andra gaser, mellan kamrarna. Metallisk koppar läggs i vatten i en glasbehållare i den nedre kammaren. Den övre kammaren är evakuerad initialt och gastrycket mäts över tid i denna kammare. Sammansättningen hos den uppsamlade gasen kan analyseras med masspektrometri. Metoden är utvecklad av Gunnar Hultquist vid KTH och resultat med koppar i denna utrustning presenterades ursprungligen i Szakálos et al. (2007). Varianter av metoden används i Hultquist et al. (2009b, 2011, 2013), av Becker och Hermansson (2011) och av Boman et al. (2013). Fortsatta studier hos Uppsala universitet, efter de som publiceras i Boman et al. (2013), rapporteras i SKBdoc 1470267.

I experiment med provrörssystem (Bengtsson et al. 2013) placeras typiskt två $10 \times 1 \times 0.2 \text{ cm}^3$ kopparbleck i ett provrör, blecken täcks med 16 cm^3 rent, syrgasfritt vatten varvid en cirka 6 cm^3 gasficka som fylls med N_2 bildas i toppen av röret. Rören försluts med butylgummikorkar. Rören bereds i N_2 -atmosfär i handskbox och förvaras i inert atmosfär under experimentet. Gasfasen i rören provtas initialt och sedan i intervall av typiskt ett fåtal veckor genom att en injektionsnål förs igenom korken. Provtagningen sker utanför handskbox; detta är de enda tillfällen då de förseglade rören kommer i kontakt med luft. Gasproverna analyseras i gaskromatograf. Metoden, som har utvecklats och tillämpats hos Micans i Göteborg, finns i detalj beskriven i Bengtsson et al. (2013). Fortsatta studier hos Micans, efter de som publiceras i Bengtsson et al. (2013), rapporteras i Johansson et al. (2015).

I båda metoderna kan systemen analyseras med avseende på korrosionsprodukter. På kopparytan kan detta göras med elektron-spektroskopi (XPS och Auger) och mikroskopi. Sammansättningen av vattnet analyseras företrädesvis med induktivt kopplad plasma och masspektrometri (ICP-MS). Denna metod skiljer dock inte på joniserade och metalliska species varför resultat av ICP-MS analyser behöver tolkas försiktigt t ex när syftet är att mäta korrosionsprodukter i form av joniserad koppar. Eventuella kopparbeläggningar på glasytor kan t ex analyseras genom att lösa ytskiktet i en lämplig syra och sedan analysera lösningen med ICP-MS, eller genom att undersöka ytan med röntgenfluorescens (XRF).

Även andra experimentuppställningar, med koppar i vatten inneslutna i någon typ av celler av glas eller teflon har använts, med förslutning som i vissa fall innehåller ett Pd-membran. Även i dessa uppställningar undersöks korrosionen genom detektion av vätgas och/eller korrosionsprodukter.

Eftersom den förväntade omfattningen av korrosionen är liten ställs stora krav på kontroll av alla källor och sänkor för väte i experimenten där vätgas detekteras.

I experiment där korrosionsprodukter detekteras krävs kontroll av dels initiala halter av oxiderad koppar, dels förekomst av kopparoxidanter, främst molekylärt syre, i gasfas och i vattenlösning.

2.4.2 Förväntade resultat enligt etablerad vetenskap

Bulkreaktioner

Som framgår av avsnitt 2.1 blir partialtrycket av vätgas vid jämvikt och $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ungefär 10^{-6} mbar, i ett system med metallisk koppar och rent, syrgasfritt vatten som initialt är helt fritt från kopparjoner och vätgas, och jämviktskoncentrationen av Cu^+ blir omkring 10^{-12} M. Detta gäller om gasfasens volym är noll. I typiska experimentuppställningar med metallkammare är gasvolymen ungefär lika stor som

vätskevolymen. Då fördelar sig vätgas enligt Henrys lag så att ungefär en procent av massan vid jämvikt finns som löst gas i vätskan och resterande återfinns i gasfas (Sander 1999). Detta betyder grovt att jämviktsförhållandena förskjuts så att kopparjonkoncentrationen blir ungefär 10^{-11} M och partialtrycket vätgas ungefär 10^{-7} mbar. Då en fullständig jämviktsberäkning görs med PhreeqC vid 55 °C, en temperatur där många av experimenten har genomförts, ökar både jämviktstrycket och kopparjonkoncentrationen med ungefär en faktor 10. Samtliga dessa värden är för små för att kunna mätas i något av de experiment som diskuteras nedan. Det är heller inte möjligt att garantera att systemen initialt är så rena som krävs för att mäta dessa små förändringar. Slutsatsen av detta är att de observationer av vätgas och kopparjoner som eventuellt görs i korrosionsexperiment måste komma från andra fenomen än de som beskrivs av etablerad termodynamik för de för vetenskapen kända Cu-O-H-föreningarna.

Ytreaktioner

Som framgår av avsnitt 2.3 skulle upp till cirka 2,4 ng/cm² vätgas kunna bildas i ytreaktioner då en ren kopparyta kommer i kontakt med rent, syrgasfritt vatten. Denna omfattning av vätgasutveckling är i nivå med detektionsgränsen i Micans experiment och inte mätbar i tvåkammar-experimenten vid t ex Uppsala universitet och KTH. Ytreaktionerna bör vidare inte leda till några kopparjoner i vattenfas. På ytan skulle resultatet bli ungefär ett halvt monolager OH_{ad}. Det är oklart om man ska förvänta sig att ett sådant ytskikt skulle bevaras då provet tas ur vattnet och därmed eventuellt kunna vara observerbart i t ex elektronmikroskopi (XPS).

2.4.3 Observationer av vätgasutveckling

Glasinneslutna system

Micans

Metoden för mätning av vätgasutveckling hos en glasinneslutna gasfas har utvecklats (Bengtsson et al. 2013) och tillämpats hos Microbial Analytics AB (Micans) i Göteborg. Metoden beskrivs kort i avsnitt 2.4.1 ovan och finns i detalj rapporterad i Bengtsson et al. (2013). Resultat erhållna fram till september 2014 från mätningar hos Micans av en rad kopparkvaliteter med flera olika ytbehandlingar rapporterades till SSM av SKB i september 2014 (SKBdoc 1448824). Proverna omfattade bland annat ultraren 99,9999 % koppar, 99,95 % koppar av samma kvalitet (med leverantörsbeteckningen 0,125 mm foil temper:hard, leverantör Goodfellow) som användes av Hultquist et al. (2009b, 2011, 2013) samt prover av kapselkoppar från SKB:s kapsellaboratorium. I ett fall repades kopparytan avsiktligt med kiselkarbid (SiC) efter rengöring, i syfte att göra ytan mer reaktiv och därmed eventuellt provocera en reaktion med vatten. Slutsatserna kring orsaker till vätgasutveckling i lägesrapporten var följande:

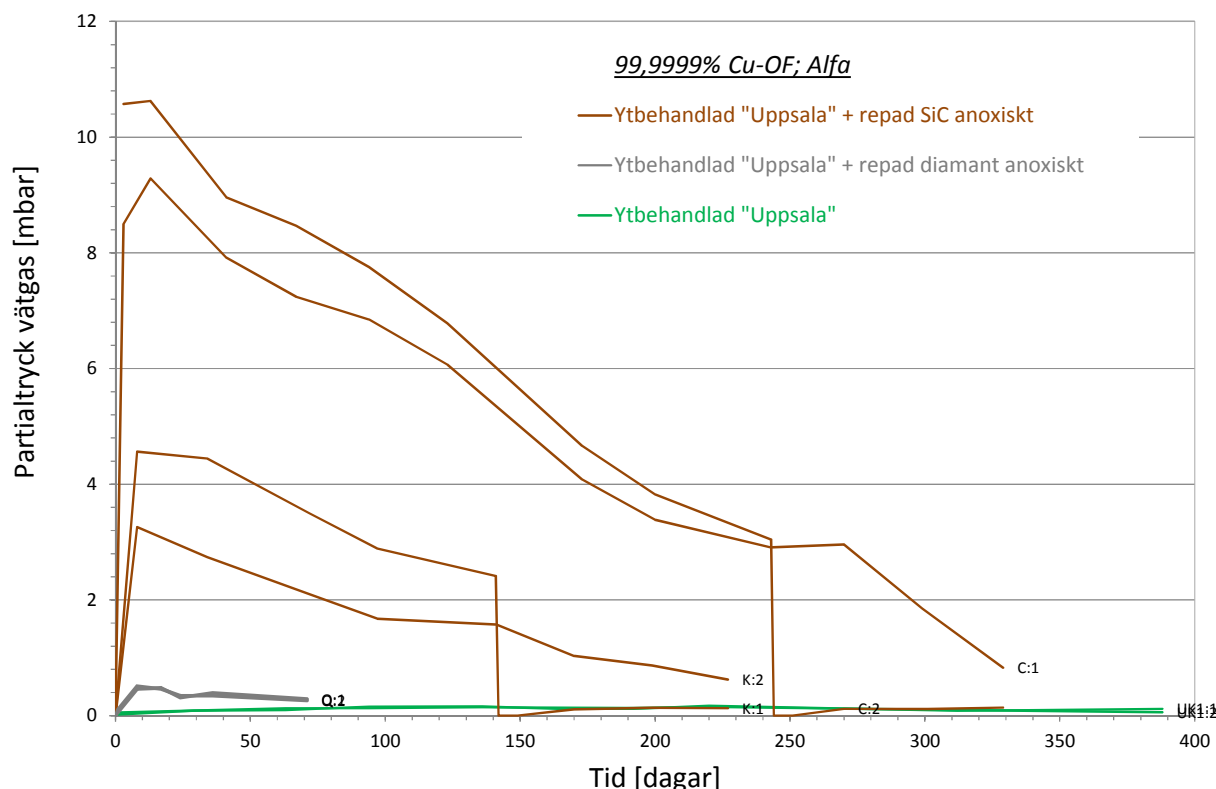
”Den övergripande slutsatsen baserat på de studier som diskuteras i avsnitt 2.1-2.3 [avser SKBdoc 1448824, SKB:s anmärkning] är att det inte finns stöd för att anta att koppar korroderas fortgående av rent, syrgasfritt vatten i en omfattning som överskrider den som förutsägs av etablerade termodynamiska data. Slutsatsen bygger i sammanfattning på följande observationer:

- 1. Endast kapselkoppar kan ge vätgasutveckling som varar längre än några dagar. Den fortgående vätgasutvecklingen uteblir om kopparn värms till 400 °C. Vid värmningen detekteras en avsevärd avgivning av vätgas. Detta visar att vätet kommer från materialet och alltså inte genereras i en korrosionsprocess.*
- 2. I övrigt ger inga kombinationer av kopparkvaliteter och ytbehandlingar vätgasutveckling som varar längre än som mest några dagar. På grund av provtagningsintervallerna kan det inte utslutas att utvecklingen pågår betydligt kortare tid. Omfattningen av denna vätgasutveckling varierar med kopparkvalitet och förbehandling och ger, för material som bara ytrenats och/eller värmts, som mest omkring 0,4 mbar vilket svarar mot reaktion med något monolager Cu.*

3. *En ren kopparyta kan modifieras så att den initiala vätgasutvecklingen ökar markant. En SiC-repning under anoxiska förhållanden av en mycket ren kopparyta tycks ge en vätgasutveckling av omkring 10 mbar. Inte heller denna avgivning varar längre än som mest några dagar.”*

I lägesrapporten meddelades också att slutsatsen i punkten 3 skulle kontrolleras genom att låta evakuera gasfasen i provrören med SiC-repad koppar. Detta har nu genomförts och resultaten visas i Figur 2-1. Där har gasfasen i proven C:2 och K:1 evakuerats. Därefter överstiger inte vätgashalten från dessa prov den från bakgrunden i Micans metod. Detta styrker alltså slutsatsen i punkten 3 ovan, att vätgasutvecklingen inte längre pågår. Som jämförelse är också två gröna kurvor från orepad koppar inlagda i figuren. Dessa uppvisar ingen vätgasutveckling över bakgrunden. Efter lägesrapporten har också försök gjorts med diamantrepad koppar, de två grå kurvorna. Som framgår ger de en betydligt lägre initial vätgashalt. Dock har dessa prover innan mätningen legat i ett öppet vattenbad i inert miljö i 6 dagar, i syfte att huvuddelen av den initiala vätgasutvecklingen skulle vara avslutad innan mätningen av den längre tidsutvecklingen påbörjades. Resultaten från SiC- och diamantrepad koppar styrker också tolkningen i SKB:s lägesrapport i september 2014, att orsaken till vätgasutvecklingen hos dessa prover bör vara den modifierade topografin som åstadkoms av repningen i anoxisk miljö, efter att ytan först rengjorts. Repningen resulterar i att den ordnade kristallstrukturen i de ytliga atomlagren förstörs och att kopparatomerna i dessa lager inte längre är hårt bundna i ett kristallgitter, vilket gör dem mer reaktiva. Tolkningen att föroreningar från SiC-slipningen skulle orsaka vätgasutvecklingen som också nämns i lägesrapporten är också möjlig, men förefaller mindre sannolik som enda förklaring, eftersom effekten också tycks finnas med diamantrepad koppar.

Samtliga försök som genomförts hos Micans efter de som rapporteras i Bengtsson et al. (2013) redovisas i Johansson et al. (2015).



Figur 2-1. Vätgasutveckling hos kopparprover slipade med SiC (bruna kurvor) och med diamant (grå kurvor). Prover med orepad koppar visas också som jämförelse (gröna kurvor).

University of Toronto

Vid University of Toronto (Senior et al. 2013) har vätgasutveckling från koppartrådar i både rent, syrgasfritt vatten och i syrgasfritt vatten med höga kloridhalter studerats. Kopparn och vattnet var inneslutna i glasceller. Gasfasen ovanför vattnet evakuerades och ersattes med ren kvävgas och den evakuerade gasen analyserades med avseende på vätgasinnehåll upprepade gånger under varje experiment. I korthet observerades för koppar i rent, syrgasfritt vatten ingen vätgasutveckling vid 30 °C, och mätvärden vid detektionsgränsen (0,2 ppm H₂ i vattnet) vid 50 °C. Vid 75 °C observerades vätgasutveckling motsvarande en korrosionshastighet av 0,9 nm/år. Mätningarna vid temperaturerna 30 °C, 50 °C och 75 °C hade då försöket dokumenterades pågått i 92, 38 respektive 130 dagar (cirka 2200, 900 respektive 3100 h) och har fortsatt sedan dess. Författarna konstaterar att deras uppmätta hastigheter för vätgasutveckling är betydligt lägre än de som rapporteras av Hultquist et al. (2013). SKB noterar också att Micans i ett tidigare skede observerade vätgasutveckling från koppar vid 70 °C, men inte vid 20 °C eller 50 °C (Bengtsson et al. 2013, Figur A1-4). Den vätgasen visade sig dock senare härröra från kopparmetallen och inte från någon korrosionsprocess, se ovan samt SKBdoc 1448824.

För de högsta kloridhalter som undersöktes, omkring 5 M, vilket är betydligt högre än vad som förväntas på förvarsdjup i Forsmark, drar författarna slutsatsen att vätgasutvecklingen omräknad till förlust av koppar som högst blir 4 nanometer koppar/år och då vid 75 °C. Detta visar att höga halter av kloridjoner i det syrgasfria vattnet, en viktig komponent i grundvatten på förvarsdjup, inte signifikant påverkar omfattningen av den eventuella korrosionen, t ex genom kloridkomplexering av kopparjoner.

Metallinneslutna system

Uppsala universitet

I experimentet vid Uppsala universitet (Boman et al. 2013) observerades vätgasutveckling i tre olika uppställningar, där en innehöll koppar och vatten och de övriga två var referensförsök utan koppar. Försöket med koppar utvecklade mest vätgas, medan det i referensförsöken utvecklades mindre men jämförbara mängder. Författarna konstaterar också att mängden utvecklad vätgas är mycket större än mängden oxiderad koppar som observerades i den första uppställningen. Man rapporterar också starka indikationer på att vätgasutvecklingen i samtliga försök domineras av källor i själva försöksuppställningen (det rostfria stålet och tryckmätarna).

Mätningar efter publikationen av Boman et al. (2013) har bekräftat att den observerade vätgasen härrör från utrustningen (SKBdoc 1470267). Såväl kamrarna av rostfritt stål som tryckmätarna avger i sammanhanget avsevärda mängder vätgas. Två nya uppställningar, kallade Main 2 och Main 3, har byggts och ansträngningar har gjorts för att nedbringa vätgasutvecklingen från apparaturen (SKBdoc 1470267). Dessutom konstaterades i Boman et al. (2013) att infästningen av Pd-folien mellan de två kamrarna var sådan att vätgas kan passera inte bara mellan kamrarna utan också mellan kamrarna och omgivningen. Detta åtgärdades så att de båda nya uppställningarna är helt täta mot omgivningen (SKBdoc 1470267).

Strategin för att undersöka vätgasutveckling från koppar i vatten har också ändrats. I stället för att jämföra utvecklingen hos ett system med koppar med ett annat utan, jämförs nu vätgasutvecklingen hos ett givet system först utan och sedan med koppar i vatten.

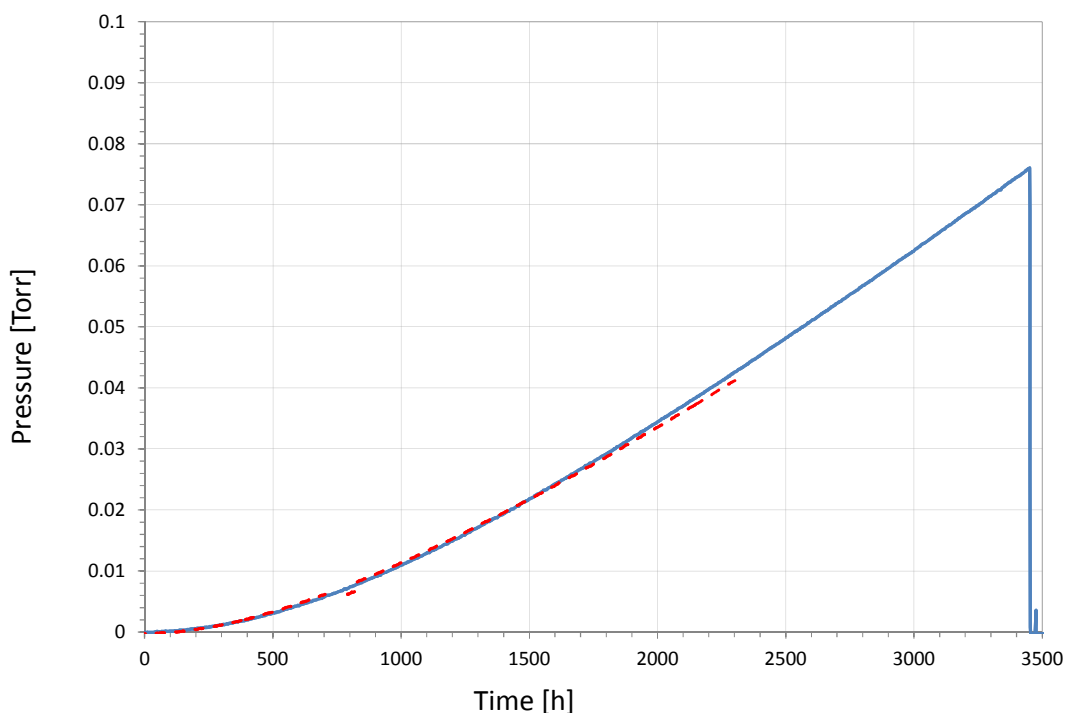
Mätningar med de utvecklade uppsättningarna har genomförts för *i*) ren 99,999 % Cu rengjord med den trestegsprocess som beskrivs i Boman et al. (2013), *ii*) samma kopparkvalitet repad med SiC i inert miljö efter de tre ytreningsstegen och *iii*) samma kopparkvalitet repad med diamant i inert miljö efter de tre ytreningsstegen. De två förra mätningarna gjordes i Main 2 och den senare i Main 3. Resultatet av det senare försöket redovisas i Figur 2-2, som visar vätgasutvecklingen med diamantrepad koppar i vatten (röd, streckad kurva) och med endast vatten (blå kurva). Som synes är de

två kurvorna i det närmaste identiska. Vätgasen härrör i båda fallen från i huvudsak det rostfria stålet i utrustningen (SKBdoc 1470267).

Kurvornas krökning, som är mest påtaglig för låga vätgastryck, beror på inlagring av vätgas i palladiumfolien, ett fenomen som styrs av Sieverts lag som säger att atomandelen väte i palladium beror av kvadratroten ur det omgivande vätgastrycket, upp till en andel av några atomprocent där palladium/väte-systemet genomgår en fasomvandling (Flanagan et al. 1976). Samtliga mätningar vid Uppsala ligger väl under fasgränsen. Med hjälp av Sieverts lag kan en total vätgasutvecklingstakt som tar hänsyn till väte i såväl gasfas som i palladiet skattas. Kurvorna i Figur 2-2 svarar mot en total vätgasutvecklingstakt av omkring 3 $\mu\text{mol}/\text{år}$ (SKBdoc 1470267) som alltså härrör från instrumentet. Som jämförelse kan nämnas att Hultquist et al. (2013) uppskattar vätgasutvecklingen till omkring 30 μmol på 18 800 timmar (drygt två år). Bakgrunden i Uppsalas instrument är således betydligt lägre än den vätgasutveckling Hultquist et al. rapporterar.

Mätningen av bakgrunder och av SiC-repad koppar i Main 2 är svårtolkade. Under en första bakgrundsmätning ökade vätgasutvecklingstakten från omkring 5 $\mu\text{mol}/\text{år}$ till omkring 9 $\mu\text{mol}/\text{år}$ under de cirka 800 timmar mätningen av bakgrunden pågick. Därefter laddades kammaren med SiC-repad koppar och en fortsatt ökning av vätgasutvecklingstakten från omkring 7 $\mu\text{mol}/\text{år}$ till omkring 16 $\mu\text{mol}/\text{år}$ observerades under de cirka 2000 timmar mätningen pågick. När därefter ytterligare en bakgrund uppmättes var vätgasutvecklingstakten i det närmaste konstant omkring 5 $\mu\text{mol}/\text{år}$ (SKBdoc 1470267).

Därefter genomfördes mätningen av orepad koppar i Main 2 och gav ett liknande resultat som för den andra bakgrundsmätningen, dvs omkring 5 $\mu\text{mol}/\text{år}$ (SKBdoc 1470267). Orsaken till den ökande vätgasutvecklingstakten t ex under den första bakgrundsmätningen är okänd, men SKB noterar att den mätningen var den första som gjordes med Main 2 efter att utrustningen värmebehandlats (bakats) och att värmebehandlingen av Main 2 gjordes delvis i luft i motsats till behandlingen för Main 3 som gjordes helt i vakuum (SKBdoc 1470267).



Figur 2-2. Vätgasutvecklingen i Main 3 med diamanrepad koppar i vatten (röd, streckad kurva) och med endast vatten (blå kurva). Figure 3-6 i SKBdoc 1470267, med senaste mätdata inkluderade.

I sammanfattning observeras följande:

- Diamantrepad koppar ger inte vätgasutveckling över bakgrunden i Main 3.
- Vätgasutvecklingstakten i bakgrunden i Main 2 ökar under den första mätningen för att sedan vara stabil och lägre vid den andra.
- Orepad koppar ger inte vätgasutveckling över bakgrunden i Main 2.
- Vid mätning med SiC-repad koppar i reaktionskammaren i Main 2 observerades en ökande vätgasutvecklingstakt. Denna tycks härröra från samma okända källa som ökningen vid den första bakgrundsmätningen med Main 2, men detta är inte säkerställt.

Mätningar i syfte att bättre förstå funktionen hos tvåkammersystemen med rostfritt stål och palladium har genomförts i en ytterligare uppställning. Här observerades bland annat att en liten mängd syrgas i den nedre kammaren kan reagera med vätgas och bilda vatten, troligen katalyserat av palladiumytan. På så sätt undandras vätgas från den övre kammaren. Då 1 Torr luft, dvs 0,21 Torr O₂, tillfördes den ursprungligen evakuerade nedre kammaren observerades en konsumtion av H₂ som ungefär motsvarar mängden tillsatt syrgas om man antar att vatten bildas. Detta visar bland annat att det är viktigt att ha ett syrgasfritt system då vätgasutvecklingen från själva uppställningen bestäms.

Vid Uppsala universitet har också det totala innehållet av väte i kopparprover bestämts genom smältanalys i olika skeden av experimentet (SKBdoc 1470267) enligt Tabell 2-1.

Tabell 2-1. Väteinnehåll i kopparprover bestämd med LECO-metoden efter olika moment i provbehandlingen. EP = elektropolering, R = Reduktion med vätgas vid 300 °C, Vb = värmebehandling vid 400 °C eller 600 °C. Se vidare avsnitt 3.4.1 i SKBdoc 1470267.

Behandling	Obehandlat	EP	EP + R	EP + R + Vb (400 °C)	Vb (600 °C)	EP + R + Vb (400 °C) + Exponering för syrgasfritt vatten i 29 månader
Väteinnehåll (vikts-ppm)	0,7	0,16	0,03	0,03	0,06	0,09

Av tabellen framgår bland annat att en avsevärd del av det initiala vätet finns i ett ytiskt skikt som försvinner med elektropolering, och att ytterligare väte avges då provet värms.

Avgivning av vätgas har också bestämts genom att värma prover till 400 °C och med masspektrometri bestämma sammansättningen av avgivna species. För 99,9999 % koppar bekräftar resultaten de från smältanalysen att en avsevärd del av vätet initialt finns i ett ytiskt skikt, som avges snabbt vid uppvärmningen, och att också en betydande avgivning från djupare liggande väte sker vid längre exponering för 400 °C (SKBdoc 1470267).

KTH

I experimenten vid KTH observeras tydlig vätgasutveckling (Szakálos et al. 2007, Hultquist et al. 2009b, 2011, 2013). Författarna tolkar resultaten som indikation på korrosion av koppar och menar även att de konstanta tryck som efter en tid uppnås i experimenten beror på att den påstådda reaktionen nått kemisk jämvikt. Resultaten står i strid med de som rapporteras av Micans. Där gav bland annat samma kopparkvalitet som användes i Hultquist et al. (2009b, 2011, 2013) ingen vätgasutveckling över bakgrund och något jämviktstryck uppnås därmed inte heller. I rapporteringen av de senaste resultaten från Uppsala universitet ovan framgår att den huvudsakliga utvecklingen av vätgas med säkerhet kan hänföras till källor inom utrustningen hos Uppsala men också att denna

bakgrund av vätgasutveckling är långsammare än den vätgasutveckling som rapporteras av KTH-forskarna.

SKB kan inte förklara vätgasutvecklingen som observeras i KTH-försöken, men vill ändå framföra följande två aspekter av saken.

1. Redovisningarna av bakgrundstryck är mycket knapphändig i KTH:s publikationer. Endast en mätning i Szakálos et al. (2007) redovisas och där anges att bakgrundstrycket ligger under en ospecificerad detektionsgräns. Som framgår av Appendix menar dock SKB att den mätningen är förenlig med en bakgrundstryckökning av storleksordningen 10^{-4} mbar/h. SKB noterar också att det inte står klart hur problemet med att få palladiumkopplingen mellan de båda kamrarna helt tät mot laterala läckage lösts i KTH:s experimentuppställningar. I Fig. 1 i Hultquist et al. (2011) anges att en del av palladiumfolien står i kontakt med luft ("*~0.03 cm² in hydrogen contact with air*") vilket antyder att KTH:s uppställning kunde ha samma typ av lateralt läckage som Uppsalas. SKB har tillfrågat Gunnar Hultquist om detta men inte fått något klagörande svar. Detta kan möjligen ha betydelse för tolkningen av de konstanta tryck som observeras i KTH:s försök.
2. Johansson (2008) framför i en kommentar till Szakálos et al. (2007) hypotesen att vätgasutvecklingen skulle bero på korrosion av rostfritt stål. I ett svar till denna kommentar anser Szakálos et al. (2008) att så inte skulle kunna vara fallet, och anger som skäl att aktiveringsenergin för den observerade vätgasutvecklingen är mycket hög ("*very high*") i det temperaturområde som studerats i Szakálos et al. (2007), och hänvisar till Figur 3 i den publikationen. Det är oklart för SKB hur denna slutsats kan dras, eftersom det är svårt att bestämma reaktionshastighetens temperaturberoende med data i nämnda figur. Däremot bör en aktiveringsenergi för den vätgasgenererande reaktionen kunna skattas baserat på data i Table 1 i Hultquist et al. (2013), där reaktionshastigheter som funktion av temperatur anges. En Arrhenius-plot av data i tabellen antyder en aktiveringsenergi om cirka 50 kJ/mol. Litteraturdata för syrgasfri korrosion av rostfritt stål är mycket knappa men King (2009) redovisar korrosionshastigheter som kan räknas om till mycket låga aktiveringsenergier (47 kJ/mol vid pH 13 och endast 20 kJ/mol vid pH 6,2 och pH 9,1, vilket betyder att reaktionen är diffusionskontrollerad vid låga pH). SKB kan därmed inte se att de data som presenterats av KTH-gruppen skulle motsäga Johanssons hypotes. Den är därmed naturligtvis inte heller bevisad, och det skulle kunna vara så att den av Johansson (2008) föreslagna mekanismen är känslig för t ex hur stålet är behandlat före experimenten. Skillnader i det avseendet tycks kunna iaktas mellan Uppsalas Main 2- och Main 3-försök. Hultquist et al. (2013) redovisar också en mätning av koppar i vatten där rostfritt stål sägs ha ersatts av titan, och argumenterar för att detta ger samma resultat som med rostfritt stål. SKB finner redovisningen av det experimentet för knapphändig för att kunna utvärderas. Experimentuppställningen redovisas inte alls, och det är oklart hur det påstådda uppmätta jämviktstrycket kan läsas ut ur den redovisade figuren i Hultquist et al. (2013).

I en nyligen publicerad artikel (Hultquist 2015) redovisas bland annat urgasningsförsök av koppar av kapselkvalitet. Publikationen är en så kallad Short Communication varför redovisningen med nödvändighet är kortfattad. Man kan konstatera att de vätemängder som initialt gasas ur prover i Hultquist (2015) stämmer rimligt väl med de halter som gäller för kapselkoppar, och att den huvudsakliga urgasningen sker vid ungefär de temperaturer som rapporteras i t ex SKBdoc 1470267.

Urgasningens temperaturberoende tolkas av författaren som indikation på en bindning mellan Cu och H som kräver omkring 250 °C för att brytas. Om så vore fallet skulle man, enligt SKB:s mening, förvänta sig ett urgasningsförlopp som fortgår kontinuerligt och allt snabbare då temperaturen stegvis höjs i försöket (tills allt tillgängligt väte gasats ut). Istället observeras pulser av vätgas vid varje temperaturhöjning och avgivningen minskar sedan drastiskt inför påföljande temperaturhöjning. SKB tolkar detta som att väte sitter bundet på en rad olika sätt i till exempel defekter, vakanser och korngränser, att dessa bindningsformer är olika starka och att väte bundet på olika sätt därför frigörs vid olika temperaturer. Detta står inte i strid med vad som tidigare är känt om väte i koppar.

Proverna har efter urgasning exponerats för vattenånga vid 180 °C och 500 °C, och vätgas samt vatten kan efter exponeringen åter gasas ut ur proverna, i betydligt större mängder efter ångexponering vid 180 °C än vid 500 °C. Författaren tolkar observationen vid 180 °C som indikation på att syre, som antas ha frigjorts genom dissociation av vatten vid kopparytan, gått in i metallen, samt att detta syre vid den efterföljande avgasningen lämnar metallen och åter bildar vatten tillsammans med väte som frigörs från metallen. Det är oklart för SKB hur dissociation av vatten skulle kunna ske i den omfattning som krävs för att bilda de observerade mängderna vätgas. Det är även oklart hur de efterföljande in- och uttransporterna av väte och syre skulle äga rum, samt vilken omfattning dessa eventuella förlopp har. Den mängd väte som gasas ut efter exponeringen för vattenånga är mindre än den som ursprungligen fanns i provet. Ifall omfattningen begränsas av till exempel förekomsten av vakanser eller strukturer i korngränser till vilka väte kan binda, skulle detta inte ändra den termodynamiska synen på koppar (vid 180 °C). Författaren antyder att det skulle finnas en skillnad mellan mono- och polykristallin koppar för de processer som diskuteras i publikationen, vilket enligt SKB:s mening också stöder att förloppen inte är relaterade till koppars termodynamiska egenskaper. För SKB är det också oklart vilken relevans resultaten har för koppar i kontakt med vatten i vätskeform vid rumstemperatur. För att underbygga sin tes att den vätgas som observeras bildas genom korrosion av koppar med vatten refererar Hultquist (2015) till en review-artikel av Thiel och Madey (1987). Det är för SKB oklart varför författaren citerar denna artikel då den endast handlar om hur vatten adsorberar, molekylärt eller dissociativt, på olika metallers ytor, samt hur detta kan avgöras och förstås. Som påpekats i avsnitt 2.3 är en ytas reaktivitet ofta väsensskild från reaktiviteten hos materialet som helhet.

SKB fortsätter i pågående projekt att studera väte i koppar och kommer att beakta också resultaten i Hultquist (2015) i det arbetet.

Studsvik

Också i försöken vid Studsvik, som använder en liknande utrustning som KTH-forskarna och Uppsala universitet, observeras vätgasutveckling (Becker och Hermansson 2011). Vid detta försök görs en bakgrundsmätning med endast vatten i experimentkammaren, en mätning med kopparfolier i vattnet och en mätning med platinafolier i vattnet. Vätgasutvecklingen med koppar i vattnet översteg signifikant den i bakgrundsmätningen, medan så inte var fallet för mätningen med platina i vattnet. SKB kan inte säkert förklara detta resultat men noterar följande: Evakueringen av syrgas i Studsviks försök är inte fullständig; ett syrgasstryck av ungefär 1 mbar kvarstår efter evakuering, se Appendix. Detta syre kan förväntas förbrukas snabbt genom korrosion av koppar då den metallen är närvarande. Vid bakgrundsmätningen och vid mätningen med platina närvarande kan dock inte några snabba förbrukningar av syrgas förväntas med metaller. Däremot kan syrgasen reagera med vätgas från utrustningen och på så sätt ge en felaktig bild av att bakgrunden av vätgas är låg. Fenomenet har tydligt visats vid Uppsala universitet, se avsnitt 2.4.3 och SKBdoc 1470267. En kvantitativ behandling av situationen i Studsviks utrustning finns i Appendix. Denna visar att den kvarvarande mängden syre mer än väl räcker för att förklara skillnaden i vätgasutveckling mellan bakgrundsmätningen och mätningen med koppar närvarande.

Som framgår av SKB:s lägesrapport om kopparkorrosion i september 2014 (SKBdoc 1448824) utförde Studsvik på uppdrag av SKB våren 2014 en mätning i syfte att testa ovanstående hypotes för att förklara vätgasutvecklingen med koppar i vattnet. Då kunde dock inte de ursprungliga låga bakgrundshalterna reproduceras, varför mätningen inte resulterade i någon slutsats kring hypotesen.

Övrigt

Bulgarian Hydrogen Society

I de elektrokemiska försöken vid Bulgarian Hydrogen Society (Betova et al. 2013) har i pågående arbete mätning av vätgaskoncentrationen i vattnet i kontakt med metallisk koppar nu inkluderats. Experimenten utförs i en buffrad boratlösning i teflonkärl. Ingen palladiumfolie används i aktuell

version av utrustningen. I ett blankförsök med endast vatten och mätprober i cellen konstaterades att en initial vätgaskoncentration på cirka 14 $\mu\text{mol/L}$ minskade till cirka 4 $\mu\text{mol/L}$ på cirka 800 timmar vid 20 °C, vilket tolkades som utdiffusion genom teflonväggarna. Blankförsök har också visat att indiffusion av syre sker, vilket måste tas hänsyn till i utvärderingen av dessa försök.

Då cellen laddas med 188 cm^2 Cu blir vattenvolymen cirka 310 cm^3 . I detta system ökar vätgaskoncentrationen i vattnet från initiala värden omkring 0,5 $\mu\text{mol/L}$ (mätgränsen för vätgasproben) till 2,5 $\mu\text{mol/L}$ på cirka 200 h. Experiment utfördes vid 20 °C, 50 °C och 70 °C och ökningen är något snabbare vid högre temperaturer. Efter att maximal vätgaskoncentration uppnåtts avtar den till hälften på ungefär 500 h för 50 °C-experimentet och något långsammare för 70 °C-experimentet.

Den totalt frigjorda mängden vätgas per ytenhet Cu är ungefär $2 \mu\text{mol/L} \times 0,31 \text{ L} / 188 \text{ cm}^2 \approx 3 \text{ nmol H}_2/\text{cm}^2 \text{ Cu} = 6 \text{ ng H}_2/\text{cm}^2 \text{ Cu}$. Om vätgasen antas vara orsakad av reaktioner mellan vatten och kopparytan svarar denna vätgasmängd mot reaktion av omkring ett monolager Cu, enligt uppskattningar i avsnitt 2.3 och dessutom är vätgasutvecklingen avtagande.

Även elektrokemiska mätningar genomfördes, med resultat i överensstämmelse med dem i Betova et al. (2013).

Alla resultat enligt ovan är preliminära och ännu inte publicerade.

2.4.4 Observationer av oxiderad koppar

Micans

För några av de kopparprover som exponerats för vatten i Micans provrörsförsök har kopparhalten i vattnet efter exponeringen bestämts.

Vid Uppsala universitet analyserades vattnet från fyra av Micans prover (SKBdoc 1473479):

1. Kapselkoppar rengjord med Micans metod (Bengtsson et al. 2013), som direkt efter placering i vatten i Micans rör skickades till Uppsala och där förvarades i rumstemperatur i inert miljö i 6 månader innan mätningen genomfördes (beteckning NN1_6)
2. Kapselkoppar rengjord med Micans metod, som exponerats för syrgasfritt vatten vid 70 °C hos Micans i 4 månader, varefter provröret med koppar och vatten transporterats till Uppsala och där förvarades i rumstemperatur i inert miljö i 6 månader innan mätningen genomfördes (beteckning N9_3)
3. 99,9999 % Cu, rengjord med Uppsalas metod och därefter repad med SiC (kurva C:2 i Figur 2-1). Provet exponerades för syrgasfritt vatten vid 70 °C hos Micans i 9 månader, varefter provröret med endast vatten transporterats till Uppsala och där analyserades efter cirka en vecka.
4. 99,9999 % Cu, rengjord med Uppsalas metod (kurva UK1:1 i Figur 2-1). Provet exponerades för syrgasfritt vatten vid 70 °C hos Micans i cirka 13 månader, varefter provröret med koppar och vatten transporterats till Uppsala och där analyserades efter cirka en vecka. Detta rör öppnades dock av misstag i luft vid Uppsala, varvid man iakttog en omedelbar oxidation av kopparn då den låg i vattnet.

Analyserna av de fyra proverna med ICP-MS visade kopparhalter av 168, 442, 23,5 respektive 3340 vikts-ppb. Det senare värdet är dock inte tillförlitligt pga missödet enligt punkt 4.

Vid ett externt laboratorium analyserades proverna G:1 (99,95 % Cu-OF Goodfellow, rengjort med Uppsalas metod (Boman et al. 2013) och därefter exponerat för vatten hos Micans i cirka 10 månader) och J:1 (99,95 % Cu-OFP, kapselkoppar, rengjort med Uppsalas metod och därefter exponerat för

vatten hos Micans i cirka 9 månader). Kopparhalterna (ICP-MS) var 1650 respektive 1813 vikts-ppb (Johansson et al. 2015).

Vid ett externt laboratorium analyserades också proverna UK1:2 (99,9999 % Cu-OF, rengjort med Uppsalas metod och därefter exponerat för vatten hos Micans i cirka 10 månader) samt UK2:1 (99,9 % Cu-OF, rengjort med Uppsalas metod och därefter exponerat för vatten hos Micans i cirka 10 månader). Kopparhalterna var 2081 respektive 1624 vikts-ppb (Johansson et al. 2015).

Skillnaderna mellan de olika mätningarna är betydande. SKB avser att utreda saken vidare i samarbete med Micans och Uppsala universitet. Johansson et al. (2015) nämner som en tänkbar förklaring att kopparblecken kan nötas mot varandra under transporter före och efter exponeringen för vatten och då frigöra partiklar av metallisk koppar som inkluderas i mätningarna. Notera också att vatten som långtidsexponerats för 99,9999 % Cu hos Uppsala och analyserats där (utan möjlighet till nötning) ger betydligt lägre kopparhalter, se nedan. Vattnen innehåller också diverse andra element, särskilt sådana som kan härledas till sammansättningen hos de glasbehållare som används i experimenten. SKB konstaterar också att proverna exponerats för vatten i cirka ett år och att de högsta kopparhalterna svarar mot kopparförluster av cirka 1 nanometer/år, se Appendix för omräkning till kopparförluster.

Micans har också försökt att med lakning extrahera oxiderad koppar från ytorna hos kopparproven (Johansson et al. 2015, avsnitt 5.4). Från 99,9999 % koppar och från kapselkoppar kunde ingen koppar extraheras, medan 99,95 % Cu-OF gav värden som motsvarar ungefär 5 nm Cu. Samtliga dessa prover var rengjorda med Uppsalas metod och inget av proverna gav någon vätgasutveckling vid den långtidsexponering för vatten hos Micans som föregick lakningen. SKB avser att utreda också detta resultat vidare. Också i detta fall användes ICP-MS för kopparmätningen, och också dessa prover hade transporterats mellan Uppsala universitet och Micans i Göteborg.

Uppsala

Vid experimenten vid Uppsala universitet har strävan varit att använda material och metoder av högsta renhetsgrad. Efter exponeringarna för syrgasfritt vatten har kopparytan, vattnet och glasytor i experimenten analyserats med avseende på kemisk sammansättning och särskilt koppar. Metoderna beskrevs i Boman et al. (2013). Slutsatserna i den rapporten var att inga signifikanta mängder oxiderad koppar hittades på koppar- eller glasytorna och kopparhalten i vattnet nådde efter 6 månaders exponering drygt 5 vikts-ppb. Mätningarna har fortsatt och efter upp till 29 månaders exponering hittas fortfarande ingen oxiderad koppar på kopparytorna, halterna på glaset är försumbara, medan halterna i vattnet efter 15 månader var knappt 5 vikts-ppb och efter 29 månader drygt 25 vikts-ppb. Det högre värdet efter 29 månader var inte förväntat, men är ändå mycket lågt. Halten motsvarar förlust av omkring 0,1 nanometer koppar per år, se Appendix för omräkning till kopparförluster. SKB noterar också att vattnet för de två proverna som rengjorts med Uppsalas metod och därefter exponerats för vatten hos Micans håller betydligt högre kopparhalter än vattnet från Uppsalas egna motsvarande exponeringar. SKB vet inte orsaken till skillnaderna, men noterar att de två provserierna hanterats olika före exponeringen för vatten (proverna som exponerats hos Micans har transporterats från Uppsala till Micans i Göteborg), att själva vattenexponeringarna sker i olika miljöer, samt att mätningarna av kopparhalter genomförts med delvis olika metoder och vid olika laboratorier. Som nämns ovan avser SKB att utreda orsaken till skillnaderna.

Studsvik

I vakuumförsöket som utfördes vid Studsvik (Becker och Hermansson 2011) uppmättes omkring 100 ppb Cu i vattnet som kopparbleck legat i under de cirka två veckor experimentet pågick. (Dessutom påvisades kvalitativt att koppar fanns på insidan av väggarna i den glasbägare som användes, men här kunde ingen mängd bestämmas.) Kopparhalten i vatten innan exponering för koppar var under 1 ppb. I Appendix visas att det syre som bör finnas kvar i systemet efter evakueringen i början av experimentet mycket väl räcker för att oxidera den kopparmängd som uppmättes i vattnet med kopparbleck. SKB

finner därför inte att de uppmätta halterna skulle stödja att koppar korroderats av någon annan oxidant än syrgas.

KTH

I Hultquist et al. (2013) ges den mest långtgående diskussionen om korrosionsprodukter bland publikationerna från KTH-gruppen. Kopparytor från olika försök har studerats med SEM, XPS och SIMS. Genomgående för analyserna är dock att proven exponerats för syre mellan exponering för vatten och ytanalyser, vilket också påpekas i Hultquist et al. (2013). Flera av proven tycks komma från det långtidsförsök med koppar i vatten som redovisas i Hultquist et al. (2009b, 2011, 2013), även om detta inte sägs explicit. För detta långtidsförsök finns inte någon tydlig kvantitativ beskrivning av vilka restmängder av syrgas som kan ha funnits kvar efter den initiala evakueringen av experimentet, eller hur syrgas kan ha kommit i kontakt med provet då experimentet bröts. Enligt Hultquist et al. (2009b) fanns en klar beläggning på ytan. Författarna skriver: ”*The copper samples were slightly covered by a reaction product with an approximate thickness of 10 nm when used in the present exposure to pure water*”. Detta visar att initialtillståndet inte är välkontrollerat i experimentet, men inga uppgifter finns om hur man kommit fram till tjockleken 10 nm. Fler oklarheter i analyserna av korrosionsprodukter i Hultquist et al. (2013) diskuteras i SKBdoc 1473303.

VTT

Kopparbleck i syrgasfritt vatten i E-kolvar har studerats av Ollila (2013). Några av kolvarna var förslutna med Pd-folier för att tillåta utpassage av vätgas. Försöket bygger på det som rapporteras av Hultquist et al. (2009a), men är utfört under mer kontrollerade förhållanden, särskilt i så måtto att E-kolvarna förvarades i inert atmosfär (i handskbox), inneslutna i behållare av rostfritt stål. Efter exponering för vatten i cirka två år analyserades koppar- och glasytorna, vattnet och Pd-folien hos en av de Pd-förslutna E-kolvarna. Analyserna visade ett skikt av upp till 6 nm Cu₂O på kopparytan, men det är oklart hur stor del av detta som fanns redan initialt. Vid analyserna påträffades totalt 5,6 µg Cu i vattnet och på E-kolvans väggar. Denna mängd svarar mot cirka $6 \cdot 10^{-7}$ cm³ Cu på 85 cm², dvs cirka 0,07 nm Cu. Den observerade kopparn svarar alltså mot en förlust av maximalt 6 nm Cu på två år eller maximalt 3 nm/år. Detta står i stark kontrast till de omkring 5000 nm/år som rapporteras i Hultquist et al. (2009a). I Hultquist et al. (2009a) förvarades E-kolvarna i luft. Även Ollila (2013) genomförde ett försök där kolven förvarades i luft; här observerades en betydlig påverkan på kopparytorna vilket tolkades som att syrgas läckt in i E-kolvarna. Vidare observerades i Ollila (2013) väte i den Pd-folie som användes för att försluta E-kolven i inert atmosfär samt en fortgående massförlust av totalt omkring 28 mg på två år för kolven med innehåll. Mängden väte i Pd-folien är betydligt större än den som stökiometriskt motsvarar den observerade mängden oxiderad koppar. Den är dock betydligt mindre än den mängd vatten som motsvarar den uppmätta massförlusten hos E-kolven med innehåll. Ollila (2013) anger som en möjlig tolkning att vatten läckt ut och korroderat det rostfria stålet under anaeroba förhållanden. Kopparfolierna i kolven minskade i vikt med omkring 0,4 mg.

2.4.5 Slutsatser från korrosionsexperiment

Vätgasutveckling

Vätgasutveckling har framförts som en viktig indikation på kopparkorrosion i rent, syrgasfritt vatten av t ex Szakálos et al. (2007) och Hultquist et al. (2009b, 2011, 2013). Då SKB låtit Micans studera vätgasutveckling för en rad kopparkvaliteter ytrengjorda på flera olika sätt har i allmänhet ingen vätgasutveckling iakttagits. Ett undantag utgörs av kapselkoppar där vätgasen visade sig härröra från kopparprovet och inte någon korrosionsprocess.

I Micans försök har bland annat samma kopparkvalitet, behandlad på samma sätt före exponeringen för vatten (”as received”) som i långtidsförsöket som rapporteras i Hultquist et al. (2009b, 2011, 2013) studerats. Vid Micans försök kunde ingen vätgas över bakgrundsnivån detekteras, medan samma

avgivning som rapporteras i publikationerna av Hultquist et al. skulle ha givit ett tydligt utslag i Micans försök.

SKB ser Micans provrörsmetod som jämförelsevis enkel och väl kontrollerad, medan metallinneslutna system kompliceras av att inneslutningen avger vätgas och möjligen också kan korroderas av vatten under syrgasfria förhållanden. Också de palladiumfolier som används som vätgasavskiljare i metallinneslutna system komplicerar tolkningen av resultaten från dessa. Det är också viktigt att systemen initialt är syrgasfria för att få korrekta bakgrundsmätningar, något som bara uppfylls av uppställningen vid Uppsala universitet. Nyliga resultat från Uppsala universitet, där dels bakgrunden är välkontrollerad (Main 3), dels systemet initialt är syrgasfritt, påvisar att också de metallinneslutna systemen kan användas för att visa att varken orepad eller repad koppar utvecklar vätgas i syrgasfritt vatten.

SKB:s samlade bild av såväl glas- som metallinneslutna system är att om experimenten görs under tillräckligt välkontrollerade och renodlade förhållanden iaktas ingen vätgasutveckling från koppar i syrgasfritt vatten. För att kunna hävda motsatsen behöver man förklara varför vätgas utöver bakgrunden varken observeras i Micans försök eller i Uppsala universitets senaste experiment, alternativt utveckla ett lika renodlat experiment som motsäger resultaten från Micans och Uppsala.

Oxiderad koppar

För att avgöra om oxiderad koppar bildas då kopparmetall exponeras för rent, syrgasfritt vatten är det avgörande att dels ha ett minimalt och väl kontrollerat initialt innehåll av oxiderad koppar i experimentet, dels säkerställa att inga kända oxidanter av koppar, särskilt syrgas, finns närvarande i experimentet initialt eller tillförs under genomförandet. En principiell svårighet som inte lösts av någon forskargrupp gäller de glasbägare eller provrör i vilka koppar exponeras för vatten. En liten andel av glaset i ytan löses upp och komponenter i glaset frigörs till vattnet, som därmed inte förblir helt rent.

Vid Uppsala universitet har långtgående åtgärder vidtagits för att säkerställa att kopparytorna initialt är helt fria från korrosionsprodukter och hela experimentet genomförs i syrgasfri miljö. Vid övriga försök med metallinneslutna system evakueras syrgas ofullständigt i experimentens inledning och kopparytorna rengörs inte lika fullständigt från oxider. Observationerna av oxiderad koppar efter exponering av metallisk koppar för rent syrgasfritt vatten vid Uppsala universitet påvisar halter som kan omräknas till förlust av omkring 0,1 nanometer koppar per år. Ingen oxiderad koppar hittas på kopparytorna och försumbara mängder på glasytorna.

Vid försöken i Studsvik är den initiala mängden syrgas i experimentet fullt tillräcklig för att förklara de halter av koppar i vatten som uppmäts efter experimentets avslutning.

Vid Micans försök med 99,9999 % koppar rengjord i Uppsala observeras kopparhalter i vattnet som kan omräknas till kopparförluster av omkring 1 nanometer/år. Detta avviker från resultat från försök med samma kopparkvalitet hos Uppsala. Orsaken kan vara att vattenmätningarna är gjorda hos olika laboratorier och/eller att kopparproverna har hanterats olika efter att de rengjorts hos Uppsala. SKB kommer att utreda detta vidare. En tidigare mätning, genomförd hos Uppsala universitet, av vatten som exponerats för kapselkoppar hos Micans gav betydligt lägre kopparhalter i vattnet. Också detta behöver utredas närmare.

I sammanfattning hittas små mängder koppar i försöken. De minsta mängderna hittas i Uppsalas försök, medan Micans försök uppvisar cirka tio gånger högre mängder, räknat per ytenhet exponerad koppar och år. Orsakerna till skillnaderna är inte klarlagda; de kan tänkas bero på skillnader i mätmetoder och/eller skillnader i provhantering. De högre värdena svarar mot förlust av cirka 1 nanometer koppar per år.

SKB noterar i detta sammanhang också att de största mängder koppar som uppmätts svarar mot omkring en miljondels cm^3 metallisk koppar, dvs kopparpartiklar som lossnar från metallytorna och hamnar i vattnet kan göra att resultatet av en mätning blir oanvändbart, samtidigt som ingen av analysprocedurerna som använts gör åtskillnad mellan metallisk koppar i form av små partiklar och oxiderad koppar i jonform. De procedurer som används för att bestämma mängd oxiderad koppar mäter alltså också metallisk koppar i form av små partiklar. Procedurerna kan förbättras genom att införa filtrering av vattnet, varvid partiklar ned till enstaka nanometers storlek kan avskiljas. Detta gjordes t ex av Ollila (2013).

Oförklarade observationer

SKB noterar också att det finns aspekter av korrosionsexperimenten som inte är förklarade. Hit hör den ökande vätgasutvecklingshastigheten vid den första bakgrundsmätningen och mätningen med SiC-repad koppar i Uppsala universitets Main 2-försök, den jämförelsevis kraftiga vätgasutvecklingen som observeras i KTH:s experiment med koppar, skillnaderna i kopparhalter i vattnen i Micans prover vid de olika bestämningar som gjorts vid Uppsala universitet och vid ett kommersiellt laboratorium i Göteborg samt bakgrundshalterna i Studsviks experiment som inte kunde reproduceras.

Detta är i sig inte förvånande; vetenskapliga försök behöver ofta lång tid för att utvecklas till en nivå där resultaten blir tillförlitliga, och detta gäller särskilt försök där höga krav ställs på kontrollerade förhållanden som för fallet kopparkorrosion i syrgasfritt vatten. Det finns flera exempel på en sådan utveckling bland korrosionsexperimenten: De vätgasutvecklingar som ursprungligen konstaterades i Micans försök (Bengtsson et al. 2013) visade sig vid fortsatta studier bero på väte som fanns inlagrad i kopparn, de vätgasutvecklingar som ursprungligen konstaterades i Uppsalas försök (Boman et al. 2013) visade sig vid fortsatta undersökningar bero på urgasning från instrumentet, och de konstanta tryck som tidigare efter en tid uppmättes i Uppsalas försök (Boman et al. 2013) visade sig bero på att väte kunde lämna systemet via palladiumfoliens kanter.

Det kommer aldrig att vara möjligt för SKB att granska och förklara alla experiment om t ex kopparkorrosion i syrgasfritt vatten. SKB:s uppgift är att säkerställa att ett tillräckligt och relevant kunskapsunderlag finns för analysen av förvarets långsiktiga säkerhet. Inriktningen i de försök hos Micans och Uppsala universitet som drivits på uppdrag av SKB har varit att renodla de experimentella betingelserna i tillräcklig utsträckning för att kunna dra väl underbyggda slutsatser kring koppars korrosion i rent syrgasfritt vatten.

SKB konstaterar också att även om man pessimistiskt antar att alla oförklarade experimentella observationer som tas upp i detta PM skulle bero på kopparkorrosion, i strid med etablerad termodynamik, skulle omfattningen av korrosionen ändå vara begränsad, se vidare avsnitt 3. De flesta av dessa mätningar är dessutom gjorda vid betydligt högre temperaturer än de som förekommer långsiktigt i ett slutförvar. De experimentella betingelserna har i många av dessa fall inte heller varit tillräckligt välkontrollerade för att dra säkra slutsatser.

2.5 Bedömning av kunskapsläget

Enligt etablerade termodynamiska data ska omfattningen av kopparkorrosion i rent, syrgasfritt vatten vara så liten att den inte skulle vara mätbar i till exempel något av de experiment som diskuterats i detta PM. SKB har sedan KBS-3-metoden först presenterades 1983 använt bland annat detta som vetenskaplig grund för valet koppar som korrosionsbarriär för slutförvaret. De upprepningar av tidigare beräkningar som redovisas i avsnitt 2.1 bekräftar att omfattningen är mycket liten.

Föranlett av att nya korrosionsexperiment tolkats som att koppar korroderar i syrgasfritt vatten har SKB både teoretiskt och experimentellt undersökt om det skulle kunna finnas någon tidigare okänd kopparförening som skulle kunna kullkasta slutsatsen i det termodynamiska resonemanget. Ingen stabil sådan förening har påträffats trots omfattande studier, se avsnitt 2.2.

Ytan hos kopparmetall har andra egenskaper än materialet på djupet och det är viktigt att klarlägga mekanismer och energetik för ytreaktioner mellan koppar och vatten, bland annat för att rätt kunna tolka resultat av korrosionsförsök. SKB:s kartläggning av området liksom nya teoretiska insatser redovisas i avsnitt 2.3. Genomgången och de nytillkomna beräkningarna visar att omfattningen av ytreaktionerna är begränsade till att gälla delar av ett atomlager.

En rad experiment för att studera kopparkorrosion i rent, syrgasfritt vatten har under det senaste årtiondet genomförts med och utan stöd av SKB. Experimenten har varit inriktade på att detektera vätgas och/eller oxiderad koppar, båda som en indikation på korrosion. SKB:s slutsats av genomgången av observationer av vätgas i avsnitt 2.4.3 är att om experimenten görs under tillräckligt välkontrollerade och renodlade förhållanden iakttas ingen vätgasutveckling från koppar i syrgasfritt vatten. Vad gäller observationer av oxiderad koppar i avsnitt 2.4.4 är slutsatsen att mängderna är små och i allmänhet mindre ju renare experimenten görs, samt att det inte är säkerställt att den observerade koppars är oxiderad. De observerade mängderna svarar mot kopparförlustar av maximalt cirka 1 nanometer per år. Vid genomgången konstateras också att det finns aspekter av korrosionsexperimenten som inte är förklarade. Det kommer aldrig att vara möjligt för SKB att granska och förklara alla rapporterade experiment om kopparkorrosion; uppgiften är i stället att säkerställa att ett tillräckligt kunskapsunderlag finns för analysen av förvarets långsiktiga säkerhet.

SKB bedömer att avsaknaden av fynd av tidigare okända korrosionsprodukter, i kombination med resultaten av de renodlade experimenten vid t ex Uppsala universitet och Micans utgör en tillräcklig kunskapsgrund för att fortsatt anta att kopparkorrosion i rent syrgasfritt vatten styrs av etablerade termodynamiska data.

3 Betydelse för slutförvarets säkerhet

Eftersom SKB enligt avsnitt 2.5 bedömer att det finns en tillräcklig kunskapsgrund för att anta att koppar korroderar enligt kända termodynamiska data i rent syrgasfritt vatten, kan sådana data också användas för att beräkna omfattningen av denna korrosionsprocess i ett slutförvar. Resultatet av den jämviktsberäkning som redovisas i avsnitt 2.1 kan, tillsammans med transportdata för slutförvaret, användas för att beräkna hur snabbt korrosionsprodukter transporteras bort vid jämvikt och detta ger omfattningen av korrosionsprocessen. I säkerhetsanalysen SR-Site antas i det mest pessimistiska korrosionsscenario att omkring 700 liter grundvatten per år (SKB 2010a, Table 4-2) kommer i kontakt med en kapselyta av $\pi \times 52,5 \times 35 \text{ cm}^2 \approx 5800 \text{ cm}^2$ (SKB 2010b, ekvation 4-27), sedan den skyddande bufferten eroderats bort av grundvatten med låg salthalt. Med kopparkoncentrationen $10^{-12} \text{ mol/liter}$ ger detta en omfattning av korrosionen av $10^{-12} \text{ mol/liter} \times 700 \text{ liter/år} \times 63 \text{ g/mol} / 5800 \text{ cm}^2 / 8,9 \text{ g/cm}^3 \approx 8,5 \times 10^{-13} \text{ cm/år}$. På en miljon år ger detta teoretiskt ett korrosionsdjup av omkring en mikrometer medan kopparkapselns tjocklek är 5 cm. Detta teoretiskt beräknade värde tjänar till att visa att processen har försumbar betydelse för slutförvarets säkerhet efter förslutning.

SKB:s uppfattning är enligt avsnitt 2.5 och stycket ovan att det vetenskapliga underlaget är tillräckligt för att hävda att kopparkorrosion i rent syrgasfritt vatten har en försumbar inverkan på slutförvarets säkerhet efter förslutning. Det kan ändå vara av intresse att visa hur observerade och inte fullt ut förklarade effekter i korrosionsexperiment kan omsättas till kopparförluster om man antar att effekterna orsakas av korrosion. En sammanställning av sådana beräkningar, baserade på resultaten i avsnitt 2.4.3 och 2.4.4, ges för vätgasutveckling i Tabell 3-1 och för oxiderad koppar i Tabell 3-2. Notera att många av de observerade effekterna mycket väl kan orsakas av olika artefakter i experimenten enligt diskussionerna i avsnitten 2.4.3 och 2.4.4. Notera också att de flesta mätningarna är gjorda vid en betydligt högre temperatur än de cirka 11 °C som förväntas råda långsiktigt i slutförvaret.

Tabell 3-1. Observerad vätgasutveckling omräknad till kopparförlust om man antar att vätgasutvecklingen orsakas av korrosion.

Försök	Exponerings-tid (timmar)	Temperatur (°C)	Observerad vätgasutveckling över bakgrund	Beräknad kopparförlust (nanometer/år)	Anmärkning	Referens
Uppsala Main 3, diamantrepad koppar	2300 (pågår ännu februari 2015)	50	Ingen	0	Se Figur 2-2	SKBdoc 1470267
Uppsala Main 2, orepad koppar	4800	50	Ingen	0		SKBdoc 1470267
Uppsala Main 2, SiC-repad koppar	2300	50	?	?	Svårtolkat experiment; ökande bakgrundshastighet	SKBdoc 1470267
KTH	18 800 (Totalt tid; temperaturen varierades)	23 23 45 52	5×10^{-5} mbar/h 6×10^{-5} mbar/h 3×10^{-4} mbar/h 4×10^{-4} mbar/h	3,2 3,9 18 24	*Se not nedan	Table 1 i Hultquist et al. (2013)
Studsvik	Cirka 500	60		1,7-2,6	**Se not nedan	Table 4 i Becker och Hermansson (2011)
University of Toronto	2200 900 2100	30 50 70		0 0 0,9		Senior et al. (2013)
Micans 99,95 % Cu-OF 99,95 % Cu-OF 99,9 % Cu-OF 99,9999 % Cu-OF	6000 6840 7440 7440	70 70 70 70	0 0 0 0	0 0 0 0	- Efter urgasning - -	Johansson et al. (2015)

*Följande noteras kring KTH:s mätning:

- Inget bakgrundsvärde anges, varför något sådant inte kan subtraheras.
- Författarna anger att den verkliga vätgasutvecklingen bör vara tre gånger så hög då hänsyn tas till inlagring av väte i palladium och i koppar. SKB:s beräkningar antyder att inlagringen i palladium enligt Sieverts lag kan vara jämförbar med vätemängden i gasfas vid aktuella tryck. Det förefaller dock osannolikt att lika mycket väte skulle kunna lagras in i koppar som i palladium, vilket skulle krävas enligt författarnas antagande. SKB kan inte heller förstå hur data i Table 1 i Hultquist et al. (2013) är förenliga med författarnas påstående att korrosionshastigheten vid rumstemperatur, baserat på vätgasutveckling och kompenserat för inlagring i palladium och koppar, är 10-100 nanometer/år.
- Det är oklart om totala gasvolymen är 120 eller 180 cm³; båda anges på flera ställen i KTH:s publikationer. Här har räknats på 180 cm³ eftersom det ger den högre vätgasmängden.

** Följande noteras kring Studsviks mätning:

- Det finns oklarheter kring Studsviks bakgrundsmätningar, se vidare avsnitt 2.4.3 och SKB:s lägesrapport till SSM i september 2014 (SKBdoc 1448824).
- Endast volymen hos den övre kammaren, 18 cm³, är medtagen i Studsviks beräkning som ligger till grund för Table 4 i Becker och Hermansson (2011). Om också volymen hos den nedre kammaren inkluderas blir värdena cirka fem gånger högre.

Tabell 3-2. Observerade mängder fri koppar omräknade till kopparförlust om man antar att kopparn härrör från korrosion. Samtliga vattenmätningar är genomförda med ICP-MS som också mäter eventuell metallisk koppar.

Försök	Exponerings-tid	Temperatur (°C)	Observerade kopparhalter (vikts-ppb i vatten)	Beräknad kopparförlust (nanometer/år)	Anmärkning	Referens
Micans 99,95 % Cu-OF 99,95 % Cu-OF 99,9999 % Cu-OF	6000 h 6840 h 7440 h	70 70 70	Max 1650 Max 1800 Max 2100	Cirka 1,3*** Cirka 1,2 Cirka 1,3		Johansson et al. (2015)
Uppsala, 29 månaders	Ca 21 000 h	50	25	Cirka 0,1		SKBdoc 1470267
VTT	Cirka 2 år	25		Cirka 3	Baserat på pessimistisk uppskattning av tjockleken hos oxidskiktet på kopparytan.	Ollila (2013)

***Lakning av kopparytan på detta prov gav koppar motsvarande cirka 5 nm/år.

Av de båda tabellerna framgår att kopparförlusterna är som mest enstaka nanometer/år om de alls är mätbara. Hastigheten 1 nanometer/år motsvarar 1 mm på en miljon år. KTH:s mätningar enligt **Tabell 3-1** utgör ett undantag, men även om det värde på 3,9 nm/år för 23 °C (den mest relevanta temperaturen för slutförvaret) multipliceras med 3 i enligt med vad författarna hävdar (se not under **Tabell 3-1**), blir omfattningen av kopparförlusten endast omkring 12 mm på en miljon år. Observera också att KTH:s mätresultat motsägs av dem från Uppsala universitet och Micans, och att bakgrundsdata för KTH:s mätning saknas, se vidare diskussionen i avsnitt 2.4.3.

I sammanfattning ger alltså också en pessimistisk tolkning av alla experimentella resultat kopparförluster som innebär endast en måttlig reduktion av kapselns korrosionsbarriär, också vid slutet av den miljonårsperiod säkerhetsanalysen omfattar.

4 Slutsatser

I sammanfattning ser SKB inget vetenskapligt stöd för att det skulle finnas en korrosionsprocess för koppar i syrgasfritt vatten, som fortgår i en omfattning som överskrider den som förutsägs av termodynamiska data. Denna ringa omfattning är utan betydelse för den långsiktiga funktionen hos kopparkapslar i ett KBS-3-förvar för använt kärnbränsle. Slutsatsen grundas på följande:

- Ingen tidigare okänd kopparförening som skulle kunna kullkasta slutsatsen i det termodynamiska resonemanget har identifierats trots omfattande både teoretiska och experimentella undersökningar.
- Flera korrosionsexperiment med koppar i rent, syrgasfritt vatten ger som förväntat ingen mätbar korrosion. I andra har observerade effekter kunnat förklaras som artefakter eller som processer som inte är relaterade till korrosion.

Några experimentella resultat är inte helt förklarade, och i flera fall saknas där full kännedom om de experimentella betingelserna. Även om dessa pessimistiskt tolkas som korrosion är omfattningen så liten att slutförvarets säkerhet efter förslutning inte hotas.

Referenser

Alves L, Ballesteros B, Boronat M, Cabrero-Antonino J R, Concepción P, Corma A, Correa-Duarte M A, Mendoza E, 2011. Synthesis and stabilization of subnanometric gold oxide nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes and their catalytic activity. *Journal of the American Chemical Society* 133, 10251–10261.

Andersson K, Ketteler G, Bluhm H, Yamamoto S, Ogasawara H, Pettersson L G M, Salmeron M, Nilsson A, 2008. Autocatalytic water dissociation on Cu(110) at near ambient conditions. *Journal of the American Chemical Society* 130, 2793–2797.

Belonoshko A B, Rosengren A, 2010. Ab initio study of water interaction with a Cu surface. *Langmuir* 26, 16267–16270.

Becker R, Hermansson H-P, 2011. Evolution of hydrogen by copper in ultrapure water without dissolved oxygen. Report 2011:34, Strålsäkerhetsmyndigheten.

Bengtsson A, Chukharkina A, Eriksson L, Hallbeck B, Hallbeck L, Johansson J, Johansson L, Pedersen K, 2013. Development of a method for the study of H₂ gas emission in sealed compartments containing canister copper immersed in O₂-free water. SKB TR-13-13, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Betova I, Bojinov M, Lilja C, 2013. Long-term interaction of copper with a deoxygenated neutral aqueous solution. *Journal of Electrochemical Society* 160, C49–C58.

Boman M, Ottosson M, Berger R, Andersson Y, Hahlin M, Björefors F, Gustafsson T, 2013. Koppars korrosion i ultrarent vatten. SKB R-13-31, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Cox D F, Schultz K H, 1991. H₂O adsorption on Cu₂O(100). *Surface Science* 256, 67–76.

Eriksen T E, Ndalamba P, Grenthe I, 1989. On the corrosion of copper in pure water. *Corrosion Science* 29, 1241–1250.

Flanagan T B, Lynch J F, Clewley J D, von Turkovich B, 1976. The effect of lattice defects on hydrogen solubility in palladium: I. Experimentally observed solubility enhancements and thermodynamics of absorption. *Journal of the Less Common Metals* 49, 13–24.

Halldin Stenlid J, Johansson A J, Brinck T, 2014. Searching for the thermodynamic limit – a DFT study of the step-wise water oxidation of the bipyramidal Cu₇ cluster. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, 2452–2464.

Hultquist G, 1986. Hydrogen evolution in corrosion of copper. *Corrosion Science* 26, 173–176.

Hultquist G, 2015. Why copper may be able to corrode in pure water. *Corrosion Science* 93, 327–329.

Hultquist G, Szakálos P, Graham M J, Sproule G I, Wikmark G, 2009a. Detection of hydrogen incorrosion of copper in pure water. In Proceedings of the 17th International Corrosion Congress, Las Vegas, Nevada, 6–10 October 2008. Houston, TX: NACE International, 2378–2386.

Hultquist G, Szakálos P, Graham M J, Belonoshko A B, Sproule G I, Gråsjö L, Dorogokupets P, Danilov B, Aastrup T, Wikmark G, Chuah G-K, Eriksson J-C, Rosengren A, 2009b. Water corrodes copper. *Catalysis Letters* 132, 311–316.

Hultquist G, Graham M J, Szakálos P, Sproule G I, Rosengren A, Gråsjö L, 2011. Hydrogen gas production during corrosion of copper by water. *Corrosion Science* 53, 310–319.

Hultquist G, Graham M J, Kodra O, Moisa S, Liu R, Bexell U, Smialek J L, 2013. Corrosion of copper in distilled water without molecular oxygen and the detection of produced hydrogen. Report 2013:07, Strålsäkerhetsmyndigheten.

Johansson A J, Brinck T, 2012. Mechanisms and energetics of surface reactions at the copper–water interface. A critical literature review with implications for the debate on corrosion of copper in anoxic water. SKB TR-12-07, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Johansson A J, Lilja C, Brinck T, 2011. On the formation of hydrogen gas on copper in anoxic water. *Journal of Chemical Physics* 135, 084709. doi:10.1063/1.3624788

Johansson J, Blom A, Chukharkina A, Pedersen K, 2015. Study of H₂ gas emission in sealed compartments containing copper immersed in O₂-free water. SKB TR-15-03, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Johansson L G, 2008. Comment on “Corrosion of copper by water”. *Electrochemical and Solid State Letters* 11, S1–S1.

King F, 2009. Corrosion resistance of austenitic and duplex stainless steels in environments related to UK geological disposal. A Report to NDA, RWMD QRS-1384C-R1, Version 1.2, Quintessa Ltd, UK.

Korzhevyy P A, Johansson B, 2010. Thermodynamic properties of copper compounds with oxygen and hydrogen from first principles. SKB TR-10-30, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Korzhevyy P A, Soroka I L, Boman M, Johansson B, 2011. Thermodynamics of stable and metastable Cu-O-H compounds. *Solid State Phenomena* 172–174, 973–978.

Korzhevyy P A, Soroka I L, Isaev E I, Lilja C, Johansson B, 2012. Exploring monovalent copper compounds with oxygen and hydrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 109, 686–689.

Li Y, Lousada C M, Korzhavyi P A, 2014. Electronic structures and optical properties of cuprous oxide and hydroxide. In Craciun V, Guilloux-Viry M, Jain M, Jia Q X, Kozuka H, Kumar D, Mathur S, Obradors X, Singh K (eds). 2014 MRS Spring Meeting – Symposium K/RR – Synthesis, characterization and applications of functional materials – Thin films and nanostructures. Warrendale, PA: Materials Research Society. (Materials Research Society Symposium Proceedings 1675). doi:10.1557/opl.2014.862

Macdonald D D, Sharifi-Asl S, 2011. Is copper immune to corrosion when in contact with water and aqueous solutions? Report 2011:09, Strålsäkerhetsmyndigheten.

Ollila K, 2013. Copper corrosion experiments under anoxic conditions. SKB R-13-34, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Parkhurst D L, Appelo C A J, 1999. User’s guide to PHREEQC (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259, vers.2. Denver, Colorado: U.S. Geological Survey.

Parkhurst D L, Appelo C A J, 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3 – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Techniques And Methods, Book 6, Chapter A43. Denver, CO: U.S. Geological Survey. Tillgänglig: <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43>

Ren J, Meng S, 2008. First-principles study of water on copper and noble metal (110) surfaces. *Physical Review B* 77, 054110. doi:10.1103/PhysRevB.77.054110

Sander R, 1999. Compilation of Henry's law constants for organic and inorganic species of potential importance in environmental chemistry. Mainz: Maz-Planck Institute of Chemistry. Tillgänglig: <http://www.henrys-law.org/henry-3.0.pdf>

Senior N A, Newman R C, Abghari B, Keech P G, 2013. Influence of pH, temperature, and salinity upon anoxic copper corrosion. In Proceedings of 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Asheville, North Carolina, 11–15 August 2013.

SKB, 2010a. Radionuclide transport report for the safety assessment SR-Site. SKB TR-10-50, Svensk Kärnbränslehantering AB.

SKB, 2010b. Corrosion calculations report for the safety assessment SR-Site. SKB TR-10-66, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Soroka I L, Shchukarev A, Jonsson M, Tarakina N V, Korzhavyi P A, 2013a. Cuprous hydroxide in a solid form: does it exist? Dalton Transactions 42, 9585–9594.

Soroka I L, Tarakina N V, Korzhavyi P A, Stepanenko V, Jonsson M, 2013b. Effect of synthesis temperature on the morphology and stability of copper(I) hydride nanoparticles. CrystEngComm 15, 8450–8460.

Stephen A, Hashmi K, Hutchings G J, 2006. Gold catalysis. Angewandte Chemie International Edition 45, 7896–7936.

Szakálos P, Hultquist G, Wikmark G, 2007. Corrosion of copper by water. Electrochemical and Solid State Letters 10, C63–C67.

Szakálos P, Hultquist G, Wikmark G, 2008. Response to the Comment on “Corrosion of copper by water”. Electrochemical and Solid State Letters 11, S2–S2.

Thiel P A, Madey T E, 1987. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects. Surface Science Reports 7, 211–385.

Valette G, 1982. Hydrophilicity of metal surfaces: silver, gold and copper electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 139, 285–301.

Weast R C, Astle M J (eds), 1979. CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data. 60th ed. Cleveland, OH: CRC Press.

Opublicerade dokument

SKBdoc 1339678 ver 1.0. Effects of chloride on ”what if” calculation of copper corrosion. Svensk Kärnbränslehantering AB.

SKBdoc 1339716 ver 2.0. Kompletterande information om kopparkorrosion. Svensk Kärnbränslehantering AB.

SKBdoc 1448658 ver 1.0. Additional measurement regarding corrosion of copper in oxygen free environment. Studsvik Arbetsrapport N-14/263.

SKBdoc 1448824 ver 1.0. Lägesrapport om kopparkorrosion i syrgasfritt vatten, september 2014. Svensk Kärnbränslehantering AB.

SKBdoc 1470267 ver 1.0. Copper in ultrapure water. Svensk Kärnbränslehantering AB.

SKBdoc 1473303 ver 1.0. Evaluation of evidence for copper corrosion products presented in Hultquist et al. (2013). Svensk Kärnbränslehantering AB.

SKBdoc 1473479 ver 1.0. Analyses on copper samples from Micans. Svensk Kärnbränslehantering AB.

Appendix: Diverse detaljredovisningar

Bakgrundsmätningar i KTH:s experiment

I Szakálos et al. (2007) redovisas en bakgrundsmätning av vätgastryck och det anges att bakgrundstrycket är lägre än en ospecificerad detektionsgräns. Vid bakgrundsmätningen genomförs tre evakueringar och varje gång reduceras trycket med en faktor 200/11, dvs totalt en faktor $(200/11)^3$. Ursprungligen råder atmosfärstryck och syrets partialtryck är 210 mbar. Efter tre evakueringar bör således det resterande syrgastrycket vara $210 / (200/11)^3$ mbar $\approx 0,03$ mbar. Detta är inte i överensstämmelse med de $<0,01$ mbar som redovisas i publikationen. I själva verket bör syrgasmängden vara större än så eftersom en del syre också finns löst i vattnet, och inte kan antas fullständigt avges vid evakueringarna, även om vattnet i de senare evakueringarna kokar.

Syrgas kan reagera med vätgas under bildning av vatten och på så sätt göra att en bakgrund av vätgas inte blir detekterbar förrän syret är förbrukat. Gasvolymen i den nedre och övre kammaren anges till 50 respektive 40 cm³. De 0,03 mbar O₂ i den nedre kammaren kan då reagera med 0,06 mbar H₂ i den nedre kammaren under bildande av vatten. Detta motsvarar $0,06 \times 50/90$ mbar $\approx 0,034$ mbar H₂ jämnt fördelat i båda kamrarna. Evakueringarna i bakgrundsförsöket i Szakálos et al. pågick i 361 h efter försöksstart och därefter mättes bakgrund fram till 726 h efter start, dvs i 365 h. Den resterande syrgasen efter evakueringarna kan då dölja en tryckökningstakt av H₂ om $0,034/365 \approx 9,2 \times 10^{-5}$ mbar/h.

Tryckmätaren har enligt andra mätningar i försöket ett mätområde som sträcker sig upp till mer än 1 mbar. Det anges att vätgas aldrig detekterades under bakgrundsmätningen och detta måste rimligen betyda att tryckmätaren inte gav något signifikant utslag. Ett tryck på 0,001 mbar skulle mycket väl kunna vara ett sådant insignifikant utslag. Detta tryck motsvarar en vätgasmängd av cirka 3,6 nmol. Mängden väte som enligt Sieverts lag inlagras i palladiumfolien vid detta tryck är uppskattningsvis 100 nmol (räknat som molekylärt väte) och svarar alltså mot ett tryck av omkring 0,03 mbar i en kammare utan palladium. Detta ger ett ytterligare tillskott till en potentiell bakgrundshastighet av $0,03/365 \approx 8,2 \times 10^{-5}$ mbar/h.

Som jämförelse kan nämnas att Uppsalas Main 3 kammare, med liknande dimensioner som experimentuppställningen i Szakálos et al. (2007) uppmäter en tryckökning från bakgrunden av omkring 2×10^{-5} mbar/h, med en initialt helt evakuerad kammare. En sådan tryckökning är också i linje med vad som kan förväntas från värmebehandlat rostfritt stål enligt litteraturdata, se vidare avsnitt 2.1.2 i SKBdoc 1470267.

Ovanstående analys anger ett exempel på en verklig bakgrund som skulle kunna dölja sig bakom mätningen i Szakálos et al. (2007), baserat på de uppgifter som finns i publikationen, men bevisar naturligtvis inte att bakgrunden är så hög.

Vid Uppsala universitet har man också konstaterat att tryckmätarna i sig kan svara för en avsevärd del av bakgrunden (SKBdoc 1470267). Tryckmätare av olika fabrikat har här uppvisat stora skillnader. SKB har tillfrågat Gunnar Hultquist om vilket fabrikat som används i KTH:s mätningar men inte fått något klagörande svar.

För det långtidsförsök som rapporteras i Hultquist et al. (2009b, 2011, 2013) finns inga bakgrundsmätningar alls redovisade.

Studsviks experiment

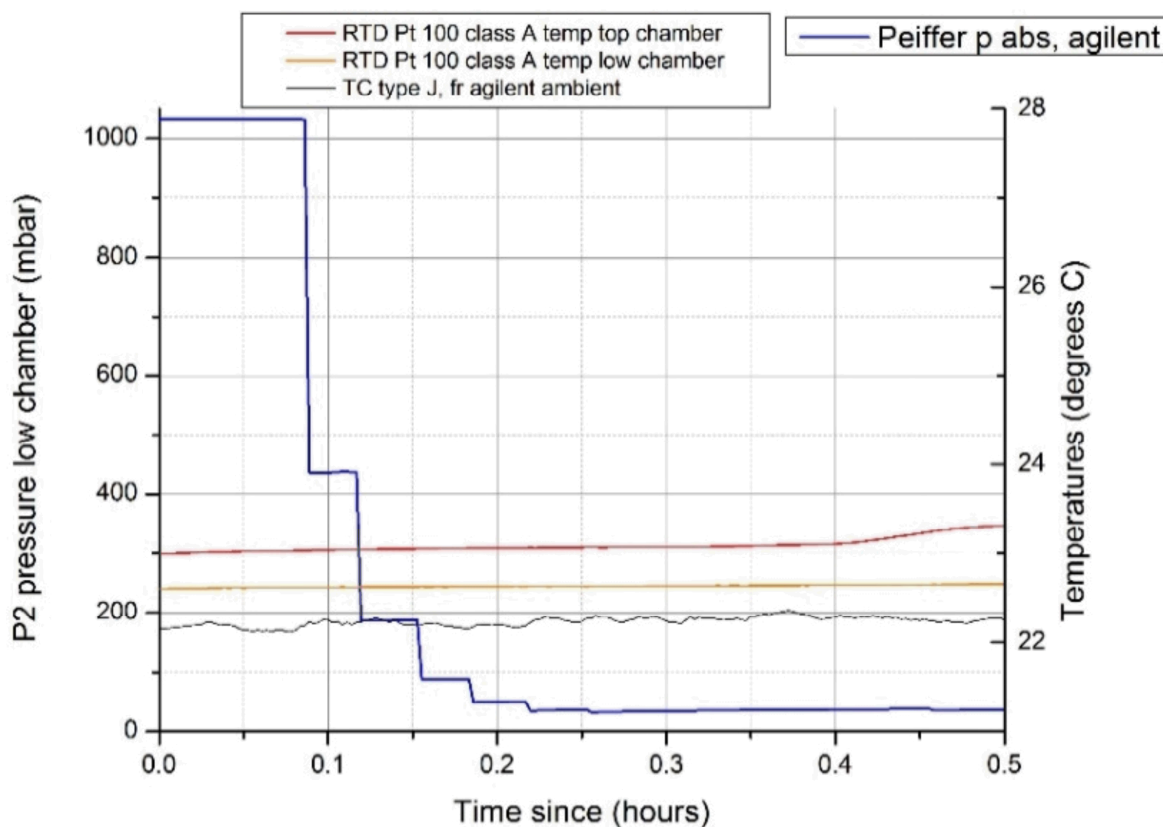
Initialt syre som kopparoxidant i Studsviks Cu-experiment

Evakueringstekniken hos Studsvik ger ett sluttryck av 34 mbar vid knappt 23 °C, se Figur 1 som är hämtad från Studsviks redovisning av bakgrundsmätning, tidigare ingiven till SSM som bilaga

(SKBdoc 1448658) till SKB:s lägesredovisning i september 2014 (SKBdoc 1448824). Vid 23 °C är vattnets ångtryck cirka 28 mbar (Weast och Astle 1979). Resterande 6 mbar måste utgöras av luft. Samma evakueringsmetod med samma sluttryck användes vid de försök som rapporteras i Becker och Hermansson (2011). Vid starten av Studsviks försök finns således omkring 1 mbar O₂ i den nedre kammaren och en okänd mängd O₂ löst i vattnet.

Gasvolymen i nedre kammaren, med vattenfylld glasbägare är cirka 60 cm³ (totalvolym 190 cm³ minus övre kammare 18 cm³ minus vatten 90 cm³ minus glasbägare uppskattad till 20 cm³).

Ett syrgastryck av 1 mbar i gasvolymen 60 cm³ i Studsviks experiment motsvarar cirka 2,2 μmol O₂. Detta svarar således mot cirka 9 μmol Cu⁺ om Cu₂O bildas. Mängden 9 μmol Cu⁺ väger knappt 600 μg. I 90 cm³ H₂O blir det cirka 6000 ppb Cu. Denna halt överstiger vida den som uppmättes i vattnet efter experimentet (något hundratal ppb). En mer fullständig analys av oxiderad koppar i Studsviks experiment skulle också behöva väga in det oxidskikt som måste förväntas finnas på de SiC-slipade kopparytorna vid experimentets början.



Figur A-1. Evakueringsförloppet i Studsviks försök. Från SKBdoc 1448658.

Initialt syre som ”vätgas-scavenger” i Studsviks bakgrundsmätning

Vid mätning med koppar i Studsviks försök förväntas kvarvarande syrgas efter evakuering reagera med koppar. I en kammare utan koppar kan syrgasen i stället reagera med vätgas från instrumentet och på så sätt dölja vätgasutveckling vid en bakgrundsmätning. Syrgas motsvarande ett partialtryck av 1 mbar kan reagera med vätgas motsvarande ett partialtryck av 2 mbar och bilda vatten i Studsviks uppställning. Fenomenet har påvisats vid Uppsala universitet (SKBdoc 1470267, avsnitt C1). Denna syrgasmängd är tillräcklig för att helt dölja den vätgasutveckling som uppmäts med koppar i kammaren (ungefär 0,1 mbar).

Omräkning av kopparhalter i vatten till kopparförluster i Micans experiment

Vid Micans provrörsförsök ställs cirka 45 cm^2 koppar i kontakt med cirka 21 cm^3 vatten (Bengtsson et al. 2013). Om vattnet efter t ex ett års exponering innehåller t ex 100 ppb Cu svarar detta mot en kopparmängd av $100 \times 10^{-9} \times 21 \text{ g} = 2,1 \text{ } \mu\text{gram}$. Detta motsvarar ett korrosionsdjup av $2,1 \times 10^{-6} \text{ g} / 45 \text{ cm}^2 / 8,9 \text{ g/cm}^3 \approx 5,24 \times 10^{-9} \text{ cm}$ eller 0,0524 nm.

Omräkning av kopparhalter i vatten till kopparförluster i Uppsalas experiment

Vid Uppsalas försök med fristående kammare ställs 7 st $1 \times 2 \text{ cm}^2$ kopparbleck, dvs en total exponerad kopparyta av 28 cm^2 , i kontakt med cirka 100 cm^3 vatten (Boman et al. 2013). Om vattnet efter t ex ett års exponering innehåller t ex 100 ppb Cu svarar detta mot en kopparmängd av $100 \times 10^{-9} \times 100 \text{ g} = 10 \text{ } \mu\text{gram}$. Detta motsvarar ett korrosionsdjup av $10 \times 10^{-6} \text{ g} / 28 \text{ cm}^2 / 8,9 \text{ g/cm}^3 \approx 4 \times 10^{-8} \text{ cm}$ eller 0,4 nm.