

Från: Christofer Leygraf christl@kth.se

Ämne: SV: Reviderad version (Fwd: Nytt öppet brev från MKG till UU)

Datum: 28 februari 2014 17:37

Till: Johan Swahn johan.swahn@mkg.se

Kopia: Johannes Johansson johannes.johansson@skb.se, Jan Linder jan.linder@ssm.se, Clara Anghel clara.anghel@ssm.se, Willis Forsling Willis.Forsling@ltu.se, Kjell Andersson kjell.andersson@karita.se, Yvonne Brandt Andersson yvonne.andersson@kemi.uu.se, Christer Bohlin christer.bohlin@askskyddskonsult.se, Marie Berggren marie.berggren@osthammar.se, Rolf Persson rolf.persson@oskarshamn.se, Tobias Faccini tobias.facchini@rfkl.se, Roland Davidsson roland.davidsson@telia.com, Christina Lilja christina.lilja@skb.se, Peter Wikberg peter.wikberg@skb.se, Miles Goldstick milesg@milkas.se, Gunnar Hultquist gunnarh@kth.se, Peter Szakalos szakalos@kth.se, Karsten Pedersen karsten.pedersen@micans.se, Olle Grinder grinder@algonet.se, Torbjörn Fkermark torbjorn@organ.su.se, Christine Anvegård christine.anvegard@mkg.se, Mats Boman mats.boman@kemi.uu.se

Hej Johan,

Och stort tack för den oerhört detaljerade genomgång du gjort av läget kring kopparsproblematiken, med utgångspunkt från Uppsalagruppens SKB-rapport. Jag önskar att jag själv hade orkat göra något liknande, men har hela fastnat därför att vital informationen funnits utspridd på flera olika håll, läs minnesanteckningar. Med ditt utförliga brev har du verkligen serverat allt på ett silverfat för mig, säkerligen även för andra som vill ta del av och försöka förstå problemställningen.

Jag överlåter åt andra, mer insatta, att uttala sig om väte-utgasningen från försöksuppställningen, val av rostfri stålsort och förutsättningar för att kunna mäta korrosionsförlopp baserade på väteproduktion mot så pass hög väte-bakgrund. Det jag däremot har tillräcklig kompetens för att kunna uttala mig om gäller själva ytbehandlingen av kopparsproverna.

Vad jag närmare redogör för nedan stöder din misstanke att koppar genom ytbehandlingen erhållit en helt annan karaktär ("Uppsalakoppar"), som sannolikt påverkat mätresultaten.

Under de senaste två åren har min forskargrupp på KTH i samarbete med en forskargrupp på Chalmers (Bengt Kasemo och medarbetare) genomfört en unik serie mätningar, där vi har lyckats följa extremt långsam oxidation av koppar under in situ förhållanden med tre oberoende analystekniker, som alla räknas till de absolut mest masskänsliga mät-tekniker som korrosionsforskningen känner till (Nanoplasmonic sensing, Sum Frequency Generation och Kvartskristallmikrovågen). Det är betydelsefullt i sammanhanget hur dessa rätt avancerade tekniker fungerar, men vi har slagit fast att vi kan kvantifiera oxidtillväxthastigheter under pågående oxidation motsvarande ca 0,5 Å (0,05 nm) per timme (M. Schwind et al, Langmuir, 2013, 29, 7151-7161).

En viktig observation i mätningarna är betydelsen av ytans tillstånd för själva reaktionsförloppet under så pass milda korrosionsbetingelser. Minsta lilla ändring av ytan kan leda till stora ändringar av oxidationshastigheten för koppar, och ju svagare oxidationsbetingelserna är desto större inverkan får ytans tillstånd, så som den bestäms av dess kemiska sammansättning, atomära struktur, yttopografi, defekttäthet etc. Det här är i och för sig ingenting nytt, men man kan säga att den allmänna erfarenheten nu kunnat underbyggas bättre, genom att vi kunnat sätta siffror på långsamma oxidationshastigheter på ett sätt som inte var möjligt tidigare.

Baserat på våra erfarenheter, som är framtagna helt oberoende av SKB-projektet, blir en omedelbar slutsats att med en så pass kraftig specialbehandling av kopparytan som gjorts i Uppsala blir möjligheterna till jämförelse med koppar som inte specialbehandlats på detta vis obefintliga. Vi måste komma ihåg att de korrosiva betingelser som gäller för syrefritt vatten i Uppsala-, KTH, eller Studsvik-försöken är ännu mycket mildare än de exponeringsbetingelser vi använt oss av vid KTH-Chalmers försöken med de tre ytkänsliga mätmetoderna (ren luft med < 0.5 % relativ fuktighet), vilket för med sig att ytans tillstånd blir ännu mycket viktigare i det förra fallet än i det senare.

Så länge jag var med i referensgruppen- och jag vet att frågan diskuterades där under något möte där jag deltog- levde jag i tron att samma ytbehandling (dvs samma slags slipning) skulle göras i Uppsala som tidigare gjorts vid KTH. När det nu visar sig vara en kraftigt annorlunda ytbehandling är, enligt min bestämda uppfattning, alla möjligheter till jämförelse med tidigare försök helt borta.

Den rimliga slutsatsen är därför att Uppsalaförsöken måste upprepas med i möjligaste mån samma ytbehandling (slipning) som i tidigare försök.

Än en gång, stort tack Johan, för din detaljerade genomgång!

Bästa hälsningar

Christofer Leygraf

Professor i Korrosionslära, KTH

Från: Peter Wikberg peter.wikberg@skb.se

Ämne: SV: Reviderad version (Fwd: Nytt öppet brev från MKG till UU)

Datum: 6 mars 2014 15:04

Till: Christofer Leygraf christl@kth.se

Kopia: Johannes Johansson johannes.johansson@skb.se, Jan Linder jan.linder@ssm.se, Clara Anghel clara.anghel@ssm.se, Willis Forsling Willis.Forsling@ltu.se, Kjell Andersson kjell.andersson@karita.se, Yvonne Brandt Andersson yvonne.andersson@kemi.uu.se, Christer Bohlin christer.bohlin@askskyddskonsult.se, Marie Berggren marie.berggren@osthammar.se, Rolf Persson rolf.persson@oskarshamn.se, Tobias Faccini tobias.facchini@rfkl.se, Roland Davidsson roland.davidsson@telia.com, Christina Lilja Christina.Lilja@skb.se, Miles Goldstick milesg@milkas.se, Gunnar Hultquist gunnarh@kth.se, Peter Szakalos szakalos@kth.se, Karsten Pedersen karsten.pedersen@micans.se, Olle Grinder grinder@algonet.se, Torbjörn Kermark torbjorn@organ.su.se, Christine Anvegård christine.anvegard@mkg.se, Mats Boman mats.boman@kemi.uu.se, Allan Hedin allan.hedin@skb.se, Johan Swahn johan.swahn@mkg.se

Hej Christofer,

Det är intressant att följa hur en mejlkonversation tar sig vidare i olika och kanske oanade riktningar. Jag kan bara göra den reflektionen att om vi fortfarande hade träffats inom den referensgrupp för kopparkorrosion som SKB bildade, kunde vi ha fört dessa diskussioner där med de offentliga protokoll som också ingick. Det visar väl att referensgruppen hade sin givna roll så länge det varade.

Med detta sagt vill jag också blanda mej i mejlväxlingen och konstatera att de pågående experimenten i Uppsala verkar ge ny kunskap om ytstrukturens betydelse vid korrosionsförlopp. Jag tror att alla som i någon utsträckning följt experimenten vet att det i vissa fall produceras vätgas i system med rent vatten och koppar, men inte i de fall då kopparprov förbehandlats med elektrolytpolering. Ett annat faktum är också att det inte bildas kopparoxid i tillnärmelsevis samma omfattning som det bildas vätgas. Då måste vätgasen ha en annan källa än oxidation av koppar.

SKB:s fråga, och den fråga som är intressant för analysen av långsiktig säkerhet, är om det finns en reaktionen mellan vatten och koppar (annan än den som är termodynamiskt känd) som kan leda till att all koppar kan oxideras till kopparoxid. Sådär långt pekar försöken i Uppsala och hos Micans på att så inte verkar vara fallet.

Johan Swahns genomgång om vätgasbildning i olika experimentuppställningar är omfattande. Vi har dock invändningar på avgörande punkter, och kommer att återkomma om detta. Jag kan i sammanhanget också nämna att det är SKB som begärt av Uppsalagruppen att skriva den nyligen utkomna rapport R-13-31. Det är en statusrapport från ett pågående projekt som kommer att följas av fler. Vi har inte för avsikt att dra tillbaka den, något som ju Johan Swahn begär, delvis baserat på vad som tycks vara hans egen tolkning av en del av innehållet i rapporten.

Vi delar förstås i princip din syn att ytförhållandena är viktiga för korrosionsbetingelserna, men menar också att Mats Boman och hans kolleger gått mycket långt i att säkerställa att deras ytor verkligen är rena efter behandlingen. Detta finns dokumenterat i deras rapport och ytterligare rapportering kommer. Eftersom du särskilt nämner repad koppar hoppas vi att du noterat att kopparn i Gunnar Hultquists långtidsförsök inte var repad. Författarna skriver i publikationen i *Catalysis Letters* 2009: "In the present study the as-received copper was stored at room-temperature for more than a year in paper with relatively dry (30–40% relative humidity) air. 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. This surface finish was different from the one used in [10] (polished with 1,000 mesh SiC paper) and therefore the measured phenomenon of hydrogen evolution is not dependant on the surface finish of copper, nor low levels of impurities in the copper metal." Det är således inte nödvändigtvis just en rening som är det centrala att upprepa. Som Allan Hedin framförde vid Kärnavfallsrådets seminarium arbetar vi nu med att finna ursprunget till den vätgas som observerats vid försöken vid såväl KTH, Studsvik som Micans. Ett antal hypoteser testas och reningen är en faktor i experimentplanen. Rapportering kommer framåt sommaren.

Med vänlig hälsning/

Peter Wikberg

Forskningschef SKB