



Regeringskansliet
M 1992:A Kärnavfallsrådet
Garnisonen
103 33 Stockholm

Bäste rådsordförande,

Vi måste ännu en gång återkomma till det presentationsmaterial från mötet mellan Kärnavfallsrådet och Regeringskansliet den 24 augusti 2021 om "Kunskapsläget vad avser korrosion av metallisk koppar i syrgasfritt vatten" som rådsmedlemmen Ingmar Perssons hade sammanställt. Tyvärr måste vi konstatera att sammanställningen är undermålig och inte kan anses vara uppdaterad vad avser kunskapsläget om kopparkorrosion.

Följande referenslista (kolumn 1) anfördes för att försöka motbevisa Gunnar Hultquists (KTH) tes om syrgasfri kopparkorrosion samt att ge stöd för SKB:s och Uppsala universitet (UU) avvikande uppfattning i denna fråga. I kolumn 2 beskrivs orsaken till eventuell avvikelse från Gunnar Hultquists resultat.

Referens	Orsak till eventuell avvikelse från G. Hultquists resultat
1) Simpson, J. P.; Schenk, Corros. Sci. 1987, 27, 1365–1370.	Syrgas närvarande
2) Eriksen, T.; Ndalamba, P; Grenthe, Corros. Sci. 1989, 29, 1241-1250 samt SKB 88-17.	Syrgas närvarande
3) Bojinov, M.; Betova, I.; Lilja, C. Corros. Sci. 2010, 52, 2917-2927.	För kort studie (2 veckor)
4) King, F.; Lilja, C.; Vähänen. J. Nucl. Mater. 2013, 438, 228-237.	Inga försök utförda
5) Boman, M. et al. Corros. Eng. Sci. Technol. 2014, 49, 431-434	Felaktig utrustning samt felaktig ytbehandling av kopparproverna
6) Cleveland, C.; Moghaddam, S.; Orazem, J. Electrochem. Soc. 2014, 161, C107-C114.	Ingen avvikelse
7) He, X.; Ahn, T.; Gwo, J.-P. Corrosion 2018, 74, 158-168.	Ingen avvikelse
8) Senior, N. A. et al. J. Electrochem. Soc. 2019, 166, C3015-C3017.	Ingen större avvikelse, dock för mycket koppartrådar och för lite vatten (lägre korr. hast.)
9) Ollila, K. SKB R-13-34	Ingen större avvikande. Pd-membranen exponerades dock inte systematiskt mot luft (syre).



Ingmar Persson inkluderar rapporter som beskriver "begränsad korrosion" av koppar i syrgasfritt rent vatten som indikation på att Gunnar Hultquist tes skulle vara felaktig. Det är anmärkningsvärt då den uppmätt kopparkorrosion i rent syrgasfritt vatten är i intervallet 0.1-1 mikrometer per år, beroende på försöksuppställning och temperatur. Detta är att betrakta som "begränsad korrosion" i gängse mening och absolut inte "termodynamisk immunitet" som SKB har hävdad genom åren. Detta leder oss osökt in på den helt oberoende och därmed viktigaste studien, nämligen den av professor Mark Orazems grupp på University of Florida (**Ref. 6**). Forskargruppen bestrider SKB:s invändningar och i slutrepliken skriver gruppen (J. of The Electrochem. Society, 163 (3) Y5-Y11, 2016):

"The comment that the difference in estimated corrosion rates between our system and that of Hultquist (KTH) somehow invalidates our results is shown in the present work to be without basis. The difference in estimated corrosion rates is the natural consequence of scale and transport differences between the two systems."

Hur Ingmar Persson har lyckats få publikationerna från Mark Orazems grupp att stödja SKB/UU och inte KTH är en gåta, särskilt som forskarna på universitetet i Florida mätte upp korrosionshastigheter i det nämnda intervallet (1nm/dag).

Av de övriga åtta referenserna är sju av dem kopplade till SKB och dess konsulter samt samarbetspartners. Den enda av dessa åtta återstående referenser som kan sägas vara oberoende är den av Southwest Research Institute, USA (**Ref. 7**). Det intressanta med detta arbete är att författarna är ärligt förvånade över att kopparkorrosion faktiskt tycks ske i syrgasfritt vatten:

" Assuming the residual O_2 concentration in the 2 L vessel from incomplete deaeration is 10 ppb, which is the resolution of the Oakton† O_2 probe, and assuming Cu reacts with O_2 through Reaction (3), **the consumption of Cu by residual O_2 was estimated to be 0.28 nm, which is only 0.3 percent of the overall metal loss.** This suggests that Cu consumption by residual O_2 is significantly less than Cu corrosion in O_2 -free water. Thus, the entire weight loss was used to estimate the average corrosion rate over 6 months, which is equal to 0.2 $\mu\text{m}/\text{y}$. This corrosion rate is in the same range as the majority of the instantaneous corrosion rate computed with EIS data, shown in Figure 6."

Här kan tilläggas att författarna spekulerar i huruvida den detekterade vätgasen kan komma från autoklavmaterialet (Ni-baslegering) vilket i detta sammanhang inte spelar någon roll då en signifikant kopparkorrosion de facto uppmätts och det går inte att förklara denna kopparkorrosion med syre-inläckage, då närvaron av detekterbara mängder vätgas garanterar syrgasfrihet.

Under alla omständigheter kan inte Ingmar Persson använda denna artikel för att stödja SKB/UU. Artikeln stödjer rakt av Gunnar Hultquist (KTH) tes om att



kopparkorrosion i syrgasfritt vatten vida överstiger den som förväntas av ren oxidbildning (Cu_2O).

Bland de SKB-kopplade publiceringarna bör de två första direkt strykas från referenslistan då de aldrig uppnådde syrgasfrihet, vilket redan konstaterades under Kärnavfallsrådets kopparkorrosionsseminarium 2009. Publiceringen i Corrosion Science av Eriksen, Ndalamba och Grenthe (**Ref. 2**) är bedräglig då information om syreinläckage (som enligt Gunnar Hultquist förväntas ha skett genom den tunna gummituta som användes i försöksuppställningen) undanhölls tidskriften men avslöjades i motsvarande SKB-rapport, SKB 88-17 (se Figur 2).

Simpson och Schenk's publikation (**Ref. 1**) har inget med syrgasfritt vatten att göra då man använt ett kontinuerligt högt flöde av argon som har en viss föroreningshalt av syre.

Frasier King är en av SKB:s mest anlitade konsulter. Han är huvudförfattare till **Ref. 4** och inga studier eller undersökningar har gjorts i den översiktsrapporten. **Ref 4** tillför således inga vetenskapliga data och kan självklart inte representera "ett laboratorium som ej kunnat upprepa Gunnar Hultquists försök".

Martin Bojinov är en annan flitigt anlita SKB-konsult (**Ref. 3**). Från slutsatserna i publikationen: "Of course, the present data obtained in a relatively short exposure (336h) of Cu to a deoxygenated borate buffer solution in a closed system cannot be directly extrapolated to the situation that is supposed to prevail in the environment in which final disposal of nuclear waste will be undertaken. Thus, longer term experiments in which a way for the hypothetically produced hydrogen to escape from the system is provided are paramount for the verification of the proposed hypothesis. Experiments of that type are on-going, and the data obtained will be communicated in the near future."

Det finns inget bevisvärde efter så kort exponeringstid som två veckor med tanke på den långsamma syrgasfria kopparkorrosionen och således bör även denna referens strykas från referenslistan.

SKB R-13-34 författad av Ollila (**Ref 9**). Syrgasfri kopparkorrosion detekterades när glasbehållare med koppar och vatten förseglade med Pd-membran visade på i sammanhanget kraftig korrosion. Motsvarande glasbehållare omgärdat av kvävgas uppvisade mycket mindre korrosion vilket är förväntat då Pd-membranet knappt släpper igenom väte vid dessa låga väteaktiviteter såvida inte syre (luft) får reagera med vätet på palladiumytan enligt Gunnar Hultquist. Rapporten indikerar snarast att Gunnar Hultquist har rätt, men det är en svag rapport med lågt bevisvärde.

Angående forskarna Boman et al på UU, **Ref. 6**, så lyckades de aldrig kopiera Gunnar Hultquists försöksuppställning på ett adekvat sätt vilket vi kommenterat i Corrosion Science, Volume 142, September 2018, Pages 305-307. Bevisvärdet i UU-



rapporterna måste anses vara svagt även för en person som vill stödja KBS-3 modellen och närmast obefintligt om man ser det strikt vetenskapligt.

Ref. 8 av Senior et al, har vi redan kommenterat i ett dokument daterat 2018-01-30, vilken bifogas. Studien påvisar vätgasutveckling från korroderande koppar i rent vatten. En stor mängd koppartrådar i en minimal mängd vatten gör att kopparkorrosionshastigheten skall förväntas vara extremt låg, vilket förklaras i detalj i bifogat dokumentet. Denna studie utgör ändå ett starkt stöd för Gunnar Hultqvists tes om att koppar reagerar med vatten med ett vätgasjämviktstryck som vida överstiger det för en ren och vätefri kopparoxid (Cu_2O -vätejämviktstrycket är ca 10^{-12} bar).

Summering av läget blir då att **Ref 1-4** bör strykas, tre referenser, **Ref 6-8**, ger ett starkt stöd för Gunnar Hultquists tes om syrgasfri kopparkorrosion. **Ref. 9** har ett lågt vetenskapligt bevisvärde men ger ändå ett visst stöd för Gunnar Hultquist. Återstår **Ref 5** som är utfört av UU i nära samarbete med SKB och där kopparn är ytbehandlad enligt "*Uppsala method*", se vidare nedan.

Det finns fler grupper/publikationer som konstaterat att koppar korroderar i syrgasfritt vatten, här adderas några ytterligare referenser:

Referens	Eventuell avvikelse från G. Hultquists resultat
10) R. Becker, H-P Hermansson. "Evolution of hydrogen by copper in ultrapure water without dissolved oxygen" SSM 2011:34	Ingen avvikelse
11) A. Bengtsson, A. Chukharkina, L.Eriksson, B. Hallbeck, L. Hallbeck, J. Johansson, L. Johansson, K. Pedersen, Development of a method for the study of H ₂ gas emission in sealed compartments containing canister copper immersed in O ₂ -free water. MICANS AB. SKB TR 13-13	Ingen avvikelse
12) Kaufhold, S ; Dohrmann, R ; Gröger-Trampe, J. "Reaction of native copper in contact with pyrite and bentonite in anaerobic water at elevated temperature" Corrosion engineering, science, and technology, 2017-07-04, Vol.52 (5), p.349-358	Ingen avvikelse
13) Q. F. Xu, W. Wang, X. L. Pang, Q. L. Liu and K. W. Gao* "Investigation of corrosion behaviors of high-level waste container materials in simulated groundwater in China" Corrosion Engineering, Science and Technology 2014 VOL 49 No. 6.	Ingen avvikelse

Studsvikstudien, SSM 2011:34 (**Ref. 10**), har Ingmar Persson redan tagit upp som stöd för Gunnar Hultquists försök och tes om syrgasfri kopparkorrosion.



Ref. 11. Vidare har prof. Karsten Pedersens grupp i Göteborg (Micans) påvisat ny vätgasutveckling efter repeterad vätgasevakuumering i mbar-området då koppar exponerats för syrgasfritt vatten i provrör, citat från sammanfattningen, SKB TR 13-13:

”Försöken i utvecklingsfas II utformades för att upprepa de experiment i utvecklingsfas I som visade H₂-utveckling från koppar vid 70 °C. Försöken genomfördes vid 30, 50 och 70 °C. H₂-utvecklingen som iakttagits vid 70 °C under utvecklingsfas I kunde upprepas i tre oberoende experiment. **Det finns därför inte längre något tvivel om att H₂ kan avgas från koppar i O₂-fritt vatten.** Utvecklingsfas II experimenten visade att H₂ avgavs också vid lägre temperaturer än 70 °C, men i betydligt långsammare takt. Utvecklingen av H₂ verkade avstanna vid ett par mbar H₂ men det exakta partialtryck vid vilket H₂ utvecklingen avstannade skilde sig åt mellan de olika experimenten men också mellan de olika rören.”

Dessutom kommenteras känsligheten i dessa försök vad avser kopparens yttillstånd vilket vi skriver under på. Det förklarar nämligen varför den kopparytbehandling som kallas för ”*Uppsala method*” inte alls fungerar för denna typ av känsliga korrosionsförsök i ultrarent vatten. Metoden inkluderar en värmebehandling på 400°C som resulterar i en passivering av kopparytan vilket förklarar att den inte genererade någon vätgas i Micanslabets försök. Slutsatsen är att Micanslabbet har bekräftat upprepad vätgasutveckling i mbar-området för normal, icke-passiverad (slipad) koppar vilket således är ett mycket starkt stöd för att Gunnar Hultquists tes är helt korrekt.

Ref. 12. Kaufhold, S ; Dohrmann, R ; Gröger-Trampe, J. “Reaction of native copper in contact with pyrite and bentonite in anaerobic water at elevated temperature” Corrosion engineering, science, and technology, 2017-07-04, Vol.52 (5), p.349-358.

I avsnittet om detektion och analys av korrosionsprodukter efter exponering i syrgasfritt (anaerobic) grundvatten beskriver författarna följande:

“Cuprite and native copper were found. Native Cu indicates the reducing conditions, but the cuprite, on the other hand, indicates that either traces of oxygen were present in the test or reacted with the surface after the pellets were transferred out of the glove box.”

Fakta om korrosionsprodukterna visar entydigt att korrosionen har varit strikt anoxisk med utfällning av metallisk koppar samt Cu₂O. Det författarna inte tycks vara medvetna om (geologer) är att Cu₂O är en termodynamiskt stabil fas i syrgasfritt vatten, så slutsatserna blir inte skarpa i det avseendet. Kopparkorrosionshastigheten i anaerobiskt grundvatten uppmättes till ca 3 mikrometer per år vid 90°C, med och utan bentonit.

Dessa data stödjer återigen Gunnar Hultquists tes om mätbar kopparkorrosion i syrgasfritt vatten, förvisso överstiger korrosionshastigheterna 0.1-1 mikrometer per år



men det kan enkelt förklaras med den höga temperaturen (90°C) samt att Kaufhold et al. använde grundvatten i stället för rent vatten.

Ref. 13. Q. F. Xu, W. Wang, X. L. Pang, Q. L. Liu and K. W. Gao* "Investigation of corrosion behaviors of high level waste container materials in simulated groundwater in China" Corrosion Engineering, Science and Technology 2014 VOL 49 No. 6.

I detta arbete jämförs olika material i syrgasfritt resp. syresatt grundvatten under ett år. Koppar drabbas av lokala angrepp på upp till 6.4 mikrometer per år i det syrgasfria grundvattnet.

En föredömlig screeningstudie med olika metaller och legeringar som visar att olegerad koppar inte är ett bra materialval och som tydligt stödjer Gunnar Hultquists tes om korrosion i syrgasfritt vatten.

Bland de här totalt 13 diskuterade referenserna är fem undermåliga av olika skäl. Av de åtta återstående referenserna så stödjer de experimentella resultaten Gunnar Hultquists tes om syrgasfri kopparkorrosion, även om några av författarna inte förmått eller förstått att skriva det explicit i sina slutsatser.

Avslutningsvis vill vi återigen påminna om att denna (sub-)mikrometerkorrosion per år i syrgasfritt rent vatten experimentellt sett är mycket utmanande då resultaten är ett komplicerat samspel mellan ytbehandling av kopparn, tillgång eller frånvaro av syre i vattnet samt partialtrycket väte i vattnet. Samtidigt är denna form av korrosion indirekt mycket allvarlig då den möjliggör de snabba inre korrosionsprocesserna med försprödning och sprickbildning i grundvattenmiljö som följd (väteförsprödning och spänningsskorrosion). Dessa processer i sin tur är kopplade till indiffusion av väte, hydroxyljoner och/eller svavel i kopparmetall som är helt omsluten av en syrgasfri miljö, vilket i allra högsta grad gäller slutförvaret.

Stockholm den 15 oktober 2021

Tekn. Dr. Peter Szakalos

Prof. em. Christofer Leygraf