

Till: Mats Boman  
Ångströmlaboratoriet  
Uppsala universitet  
mats.boman@uu.se

## Öppet brev efter Kärnavfallsrådets symposium den 20-21/11 om barriärernas funktion

Bäste Mats!

Jag skriver till dig med anledning av en diskussion jag hade med Johannes Johansson från SKB mot slutet av första dagen på Kärnavfallsrådets symposium i förra veckan om barriärernas funktion. Eftersom Johannes förstod att jag fortfarande inte var klar över några frågor som rörde den forskning du och dina kollegor bedriver vid Ångströmlaboratoriet så sökte vi efter dig för att få klargöranden. Tyvärr hade du redan gått och du var ju inte heller närvarande den andra dagen av symposiet.

Johannes och jag var dock överens om att det vore bra om jag kunde få svar på de frågetecken som jag hade. Dessutom uppmuntrade han mig att komma med förslag, om jag hade några, på vad som ytterligare kunde göras för att ge klarhet i frågan om kopparkorrosion i rent syrgasfritt vatten. Därför skriver jag detta öppna brev till dig. Du får ha förståelse för att jag inte är någon korrosionsexpert eller har någon egen erfarenhet av att arbeta experimentellt med vakuumsystem eller liknande. Därför kan någon av frågeställningarna nedan bygga på att jag inte förstått tillräckligt. Samtidigt är det väldigt komplicerade system och processer vi talar om.

1. Jag vill börja med att för det första få klarhet i hur mycket vätgas som finns i och släpps ut från stålet i den utrustning som från början använts i försöken i Uppsala. Om jag har förstått saken rätt så har det kunnat göras mätningar på en tät och tom försöksutrustning av samma stål som finns i de försök som utförts<sup>1</sup>. Därmed borde det finnas utgasningskurvor för vätgas ur stålet jag skulle vilja att du redovisar. Dessa mätningar kan ge en bild av den vätgasmiljö som kopparbitarna utsatts för både i de tre försöken med vätgasmätning och i de fem försöken utan mätning av vätgas.

---

<sup>1</sup> Allan Hedin från SKB anger på sidan 23 i sin presentation från Kärnavfallsrådets symposium att vätgasbakgrunden i era försöksutrustningar är  $\sim 10^{-3}$  mbar/dag i 100 cm<sup>3</sup> gasvolym. Presentationerna från symposiet finns här: <http://www.karnavfallsradet.se/utfragningar-seminarier/new-insights-into-the-repository-s-engineered-barriers-2013>.

Dessutom kan kurvorna jämföras med de första vätgaskurvor som presenterades på det trettonde mötet med referensgruppen den 24 augusti 2012<sup>2</sup>.

Jag vill passa på att få klarhet om vilket stål som använts i försöken. Du hade en ordväxling på Kärnavfallsrådets symposium med Peter Szakálos från KTH där han ifrågasatte att rätt stål använts för försöket medan du sa att det inte var något problem. Ni diskuterade om stålet var av UHV-kvalitet, dvs för användning i ultrahögt vakuum. Om jag har förstått rätt ska ett stål som benämns 316L<sup>3</sup> användas för att minimera vätgasbakgrunden. På sidan 13 i det utkast till rapport "SKB R-13-31 Koppars korrosion i ultrarent vatten" som skickades för granskning till SKB:s referensgrupp för forskning om kopparkorrosion i en syrgasfri miljö i juni 2013 sägs att materialet i metallbehållarna utgjordes av rostfritt stål 316L, men att materialet i de flesta byggdelarna för vakuumkammaren i kontakt med reaktionskammaren utgjordes av rostfritt stål 304<sup>4</sup>. Men på sidan 3 i den delrapport som beskriver experimentuppställningen som SKB:s referensgrupp för forskning om kopparkorrosion i en syrgasfri miljö fick ta del av på gruppens tolfte möte den 7 maj 2012 står det att glasbägaren med ultrarent vatten innesluts i en rostfri behållare gjord i ett stycke av 304 rostfritt stål<sup>5</sup>. Delrapporten är framtagen före det att försöken startades, men försöken måste ha startats strax efter referensgruppsmötet eftersom mätningar som pågått minst 2 200 timmar redovisades på det trettonde referensgruppsmötet den 24 augusti 2012. Vad jag förstår är stål som betecknas 304, utan L, det enklaste rostfria stålet – även kallat 18-8 – utan krav på låga halter interstitiella föroreningar t.ex. kol, kväve och väte). När startades försöken och var det verkligen rostfritt stål 316L i behållarna? Finns det i så fall inköpsverifikat som visar det?

På symposiet frågade jag dig i diskussionen efter Allan Hedins presentation om ni hade fått ordning på vätgasbakgrunden från stålet i de nya försök som startats vid laboratoriet. Du sa att så var fallet och det står så på sidan 41 i din presentation. Jag antar att det då finns motsvarande mätkurvor att redovisa från utgasning av vätgas ur stålet som nu används och jag ber dig göra det.

Det verkar som det kan anses visat – se min tredje punkt nedan – att det i första hand är "Uppsala-behandlingen" av kopparproven, d.v.s. ytbehandling och efterbehandling som i era försök, som begränsar vätgasutvecklingen från kopparytan. Därmed är vätgasbakgrunden i behållarna kanske mindre viktig att förstå. Avsikten med Uppsalaförsöken var dock från början att både använda elektrolytpolerad koppar och koppar som polerats mekaniskt<sup>6</sup>. Försök med mekaniskt polerat koppar som mer liknar slutförvarskoppar samt försök i andra miljöer än rent

---

<sup>2</sup> Se sidan 6-7 i bilaga A på <http://www.mkg.se/trettonde-motet-for-referensgruppen-for-skbs-kopparkorrosionsforskning>. Resultaten finns även på sidan 36-38 i din presentation på rådets symposium. Presentationerna från symposiet finns här: <http://www.karnavfallsradet.se/utfragningar-seminarier/new-insights-into-the-repository-s-engineered-barriers-2013>.

<sup>3</sup> Bokstaven L efter sifferbeteckningen anger att det är fråga om ett så kallat syrafast rostfritt stål med extra låg halt av interstitiella föroreningar

<sup>4</sup> Utkastet finns här: <http://www.mkg.se/forskare-lamnar-skbs-referensgrupp-om-syrgasfri-kopparkorrosion>. Skälet för att publicera utkastet redovisas på sidan.

<sup>5</sup> Delrapporten finns här: <http://www.mkg.se/tolfte-motet-for-referensgruppen-for-skbs-kopparkorrosionsforskning>.

<sup>6</sup> Någon gång mellan hösten 2010/våren 2011 och september 2011 bestämde sig Uppsalagruppen att endast utföra försök med elektrolytpolerad koppar. I Uppsalapresentationen på det nionde referensgruppsmötet den 21 september finns för första gången endast elektrolytpolering med i beskrivningen av försöken. Tidigare har angetts att försök ska göras med både elektrolytpolerad och mekaniskt polerad koppar.

vatten är förmodligen aktuella i framtiden. Då måste vätgasbakgrunden i försöksutrustningen var känd och låg.

Jag passar under denna punkt på att fråga om vätgashalten i handskboxen som ju har en kväveatmosfär. Vätgashalten i luft är ca 0,5 ppm. I utkastet till rapport "SKB R-13-31 Koppars korrosion i ultrarent vatten" som skickades för granskning till referensgruppen i juni 2013 står det att kvävgasen har en garanterad renhet av 99.9999 % men är normalt sett i själva verket en tiopotens renare. Dessutom står det att gasen renas i handskboxen med avseende på syrgas och vatten. Men, vad är vätgashalten i handskboxen med tiden? Finns det källor som gör att den kan öka med tiden? Vätgas från de öppna försöken? Vätgas som läcker ut ifrån all försöksutrustning yttre ytor? Kan det komma vätgas från reningsprocessen? Vad är det för partialtryck av väte inne i handskboxen?

Dessutom har jag funderat på om det är ett problem att det inte finns syrgas ovanför palladiummembranet i de "öppna" försöken. Kan det inte vara så att det är syrgas mot den yttre palladiumytan som reagerar med vätgas som ger en drivkraft för att föra ut väte ur behållaren om den står i luft och inte i en kvävgasmiljö? Självklart kan ett vakuum på utsidan av membranet driva vätgas genom det som i de slutna försökssystemen. Men kan det finnas något problem med ett palladiummembran som inte har syre på utsidan. Särskilt om det byggs upp ett partialtryck av vätgas i handskboxen enligt ovan. Hur fungerar egentligen palladiummembranet? Kan vätgastransport stoppas genom bildandet av palladiumhydrider om det inte finns syre på utsidan? Denna fråga borde naturligtvis utredas. Hur stor skillnaden mellan att använda luft eller en kväveatmosfär utanför palladiummembranet?

2. Det andra jag skulle vilja få klarhet i är frågan som uppstått om elektrolytpoleringen skulle kunnat föra in vätgas i kopparytan<sup>7</sup>. Behandlingen av koppar i Uppsala innan försök genomförs skiljer sig från alla andra försök som gjorts för att undersöka hur koppar beter sig i rent syrgasfritt vatten. Behandlingen beskrivs kortfattat för första gången på sidan 8-9 i den delrapport som SKB:s referensgrupp för forskning om kopparkorrosion i en syrgasfri miljö fick ta del av på gruppens tolfte möte den 7 maj 2012<sup>8</sup>. En lite utförligare beskrivning finns på sid 11 och 73-75 i det utkast till rapport "SKB R-13-31 Koppars korrosion i ultrarent vatten" som skickades för granskning till referensgruppen i juni 2013<sup>9</sup>. Själv beskrev du processen på sidan 15 i din presentation på Kärnavfallsrådets symposium.

Efter elektrolytpoleringen har provbitarna med Uppsalakoppar behandlats i en ultravakuumugn. Proverna har upphettats till 300° i vätgas för att ta bort oxider från ytan och sedan har temperaturen höjts till 400° för att försöka driva ut eventuell vätgas i provet. På sidan 75 i utkastet till rapport "SKB R-13-31 Koppars korrosion i ultrarent vatten" visas hur vätgas, kvävgas och vatten försvinner ur ugnen. Det är svårt att läsa av det nedre diagrammet, men det övre diagrammet återkommer på

---

<sup>7</sup> Vad jag har förstått är det ett välkänt problem i industrin att elektrolytpolering kan ge väteladdning/väteförsprödning även på anodmetallen. Detta p.g.a. att molekyllärt väte (elektriskt neutralt) bildas i stora mängder och löses i elektrolyten vilket sedan dissocierar och tränger in i både anod och katod. En industriell metod har utvecklats som innebär att man lägger på så mycket spänning att en extra kraftig syrgasbubbling sker på anoden. Då och endast då kan man garantera att väteupptag och väteförsprödning inte sker. Elektrolytpoleringen i Uppsalaförsöket beskrivs på sidan 73 i utkastet till rapport "SKB R-13-31 Koppars korrosion i ultrarent vatten". Poleringen verkar vara utförd på ett enkelt sätt och inte så att väteupptag skulle hindras.

<sup>8</sup> Delrapporten finns här: <http://www.mkg.se/tolfte-motet-for-referensgruppen-for-skbs-kopparkorrosionsforskning> .

<sup>9</sup> Utkastet finns här: <http://www.mkg.se/forskare-lamnar-skbs-referensgrupp-om-syrgasfri-kopparkorrosion> . Skälet för att publicera utkastet redovisas på sidan.

sidan 15 i din presentation. Frågan är dock om det som visas bara är att ugnen töms på vätgas. Att vätgas som kan ha förts in i kopparproverna vid elektrolytpoleringen skulle försvinna genom ett par timmars värmebehandling vid 400° är kanske inte troligt.

På symposiet redovisade du dessutom olika vätgasmätningar på kopparproverna vid olika tidpunkter men jag uppfattade att de alla gäller bulkmätningar<sup>10</sup>. Det som är intressant är att få en bild av hur vätgasprofilen ser ut innanför kopparytan. Sådan information försvinner ju i en bulkmätning. Jag föreslår därför att det görs ett utgasningsförsök där vätgasmängderna registreras med tiden så att en profil på vätgasinnehållet i kopparprovet erhålls. Vad jag har förstått har Gunnar Hultquist och Hannu Hänninen använt sig av sådan teknik, en stegvis upphettning av Cu i vakuum och registrering av vätedesorption som funktion av temperatur och tid. Denna typ av mätningar är tydligen något som kräver erfarenhet för att tolka resultaten men det är kanske Gunnar Hultquist kan hjälpa till med.

Ett alternativ skulle kunna vara att utföra en SIMS-mätning av vätgas på ett tvärsnitt för att få en vätgasprofil. Detta har Gunnar Hultquist gjort åt SKB på koppar från prototypförvaret så även här skulle han kunna hjälpa till.

Jag har även några funderingar om de bulkmätningar som redovisas på sidan 27, "Result solid phase: Gas fusion analysis of Cu", i din presentation på Kärnavfallsrådets symposium. Det står att mätningarna gjorts med en utrustning som heter Bruker G8 Gallileo. Utrustningen finns beskriven på Brukers hemsida och det står att en nominell mängd på 0,5 g behövs för att mäta vätgas i ppm-området<sup>11</sup>. Bara om mätningar ska göras av låga ppb-halter behövs prov på 10 g eller mer. Alla mätvärden i din presentation ligger kring 1 ppm. I din presentation står även att de övre värdena inte är riktiga eftersom provet var för litet. Men använde ni verkligen prover på mycket mindre än 0,5 g? Det står sedan att den undre mätningen gjordes med "adequate amounts of Cu". Vad betyder det för mängder i så fall? Resultaten verkar väldigt konstiga. De borde inte kunna fås en sådan minskning av vätgas i koppar om det inte handlade om prover som avsiktligt behandlats för att driva ut väte ur dem.

Innan jag fortsätter undrar jag även om du kan förklara varför det finns så stora förekomster av andra ämnen än koppar i tabell 1, "XPS-analys av kopparsubstraten, värden i atomprocent", på sidan 20 i delrapporten som SKB:s referensgrupp för syrgasfri kopparkorrosion fick ta del av på gruppens tolfte möte den 7 maj 2012<sup>12</sup>. Det står i texten att "fosfor kom troligtvis ifrån elektrolytpoleringen", men det finns ju även fosfor i det obehandlade provet. Det verkar märkligt att 99,9999% ren koppar innehåller så stora mängder av andra ämnen än koppar. Ni skriver att "XPS är en ytkänslig metodik som inte ger en bild av bulksammansättningen och att dressa värden avspeglar således inte den totala renheten". Men jag är ändå lite fundersam.

3. Det tredje jag vill diskutera är hur det går att gå vidare med försök på koppar för att förstå varför det inte utvecklas vätgas från koppar som ytbehandlas som i Uppsala. På Kärnavfallsrådets symposium presenterade Allan Hedin från SKB mätningar gjorda på "Uppsalakoppar" av Karsten Pedersen m.fl. på Microbial Analytics Sweden,

---

<sup>10</sup> Sidorna 26-27 i din presentation på Kärnavfallsrådets symposium. Presentationerna från symposiet finns här: <http://www.karnavfallsradet.se/utfragningar-seminarier/new-insights-into-the-repository-s-engineered-barriers-2013> .

<sup>11</sup> <http://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/csonh-analysis.html>

<sup>12</sup> Delrapporten finns här: <http://www.mkg.se/tolfte-motet-for-referensgruppen-for-skbs-kopparkorrosionsforskning> .

Mican, i Mölnlycke<sup>13,14</sup>. Det är då tydligt att all koppar som behandlats som kopparproverna som använts i Uppsalaförsöken, d.v.s. elektrolytpolering med efterföljande behandling, inte ger någon vätgasutveckling, åtminstone till att börja med. Det gäller både 99,99% koppar och 99,9999% koppar (se sidan 26). Kopparens renhet är tydligen inte avgörande, trots att det verkar som om Allan Hedin på sidan 27 i sin presentation ser det som en möjlighet att det är föroreningar som ger vätgasproduktionen från mindre ren koppar när den inte är Uppsalabehandlad.

Vad kan då göras ytterligare för att förstå frågan om syrgasfri kopparkorrosion i vatten?

För det första måste ytan på 15-måndersprovet undersökas med avseende på korrosionsprodukter. Vad jag har förstått förekom uppgifter på sjuttonde mötet för referensgruppen för forskning om kopparkorrosion i en syrgasfri miljö den 3 oktober 2013 att det kan ha förekommit mätningar som kan visa på korrosionsprodukter på kopparytan i detta provpaket.

För det andra måste naturligtvis försöken som redovisas i Allan Hedins presentation fortsätta vid Mican för att se om vätgas börjar utvecklas med tiden i de båda kvaliteterna av Uppsalabehandlad koppar. Detta för att avgöra om Uppsalabehandlingen bara ger ett tillfälligt skydd mot vätgasutveckling.

För det tredje måste naturligtvis ytan på de prov med mekanisk polerad koppar i Mican-försöken som producerar vätgas studeras noga. Förekommer kopparkorrosionsprodukter på de ytorna? Eftersom Mican saknar utrustning för sådana undersökningar kan de göras i Uppsala eller någon annanstans. Men de måste naturligtvis redovisas.

För det fjärde säger Allan Hedin själv på sidan 27 i sin presentation på Kärnavfallsrådets symposium att det måste uteslutas att det inte finns vätgas i ytan på Uppsalabehandlad koppar som kan ha tillförts under ytbehandlingen. Denna fråga behandlar jag ovan i frågeställning nummer två där jag föreslår hur detta skulle kunna undersökas.

Om frågan om effekter av vätgas i den Uppsalabehandlade kopparytan kan avfärdas återstår att undersöka hur slätheten av koppar påverkar vätgasutvecklingen. Du tar själv upp frågan på din näst sista bild i din presentation vid Kärnavfallsrådets symposium. Den kurva du visar där gäller för vanlig korrosion i luft, men korrosionshastigheten sjunker mot noll när ytan blir helt slät. Nu är naturligtvis aldrig en kopparyta helt slät, men en vattenmolekyls reaktionen mot kopparytan, om den sker, måste vara betydligt mer komplicerad än en "vanlig" kemisk reaktion. Så yteffekten kan vara större vid syrgasfri korrosion i vatten. Det innebär att för det femte så bör ett försök göras där Uppsalabehandlad koppar av olika renhetsgrad används i Mican-försök efter att först ha genomfört en lätt mekanisk polering av ytorna. För att se hur det påverkar möjligheten att få en vätgasproduktion från Uppsalakoppar.

---

<sup>13</sup> Se sidan 25-26 i Allan Hedins presentation på Kärnavfallsrådets symposium. Presentationerna från symposiet finns här: <http://www.karnavfallsradet.se/utfragningar-seminarier/new-insights-into-the-repository-s-engineered-barriers-2013> .

<sup>14</sup> Det försök från Mican som det jämförs med i diagrammen finns redovisade i rapporten "SKB TR-13-13, Development of a method for the study of H2 gas emission in sealed compartments containing canister copper immersed in O2-free water, Bengtsson m.fl., June 2013 (<http://www.skb.se/upload/publications/pdf/TR-13-13.pdf>)

Slutligen angav Allan Hedin på symposiet att det skulle finns tecken på att koppar i Micanförsöken "tröttnade" på att producera vätgas vid upprepade evakueringar. För det sjätte måste detta naturligtvis redovisas och orsaken undersökas. Trots allt visar inte de långtidsförsök som Gunnar Hultquist vid KTH utfört att vätgasavvecklingen från kopparytor i rent syrgasfritt vatten skulle avta.

Frågor som rör hur försök utförs vid Mican är naturligtvis inte sådana som du kan besluta om, men jag antar att det har utvecklats ett samarbete mellan Uppsalagruppen och Mican som skulle kunna vidareutvecklas.

Och allra sist ber jag dig verka för att SKB ser till att de presentationer som Mikael Ottosson och Karten Pedersen gjorde på det sjuttonde referensgruppsmötet den 3 oktober skickas till referensgruppen med kopia till SSM, Kärnavfallsrådet och MKG så fort som möjligt. Det hemlighållande av presentationer fram till att protokollet är klart som SKB började med när MKG lämnade referensgruppen skapar bara oklarheter och omöjliggör att de som var med på mötet kan kontrollera om de minns rätt. Detta helt i onödan.

Jag har förstått att du har varit irriterad på att MKG haft kunskap om vad som händer på referensgruppsmötena även efter vi lämnat gruppen. Jag vill där för meddela dig att för det första så vidarebefordrar Milkas, som observatör i gruppen, all den korrespondens som sker inom gruppen till mig. För det andra har jag som rutin att efter varje möte ringa upp flera deltagare för att få en beskrivning av vad som hänt. Eftersom det aldrig funnits några sekretessregler för gruppen – avsikten med projektet var ju öppenhet – så ser jag inget problem med detta.

Jag har konsulterat Olle Grinder, PM Technology AB, när jag skrivit detta öppna brev. För att undvika att jag uppfattat olika vetenskapliga frågor fel har jag även haft kontakt med Peter Szakálos och Gunnar Hultquist vid KTH. Detta sagt är detta brev helt mitt eget ansvar och eventuella felaktigheter och missförstånd ligger helt på mig.

Med vänlig hälsning,

Johan Swahn

Kanslichef

070-467 37 31

[johan.swahn@mkg.se](mailto:johan.swahn@mkg.se)

Kopia:

Johannes Johansson, SKB

Jan Linder, Clara Anghel, Strålsäkerhetsmyndigheten

Willis Forsling, Hannu Hänninen, Kärnavfallsrådet

SKB:s referensgrupp för syrgasfri kopparkorrosion, samt Milkas som observatör

Gunnar Hultquist, Christoffer Leygraf, Peter Szakálos, KTH

Karsten Pedersen, Microbial Analytics Sweden, Mican

Olle Grinder, PM Technology AB