

Kvalitetssäkring

2016-04-14 Johan Andersson (Tillstyrkan)

2016-04-14 Saida Engström (Tillstyrkan)

2016-04-14 Helene Åhsberg (Godkänd)

Kommentar

Ytterligare information om kopparkorrosion i rent vatten

SKB lämnade i mars 2015 en samlad redovisning om kopparkorrosion i rent, syrgasfritt vatten till SSM (SKBdoc 1473304). SKB vill med detta brev informera SSM om utvecklingen av frågan efter den redovisningen.

SKB-stödda projekt

Fortsättningen av studierna av kopparkorrosion i syrgasfritt vatten vid Uppsala universitet rapporterades i redovisningen i mars 2015 i form av ett PM (SKBdoc 1470267). Detta PM är nu vidareutvecklat till en SKB-rapport (Ottoson et al. 2016) som beräknas publiceras i april 2016. Merparten av innehållet är identiskt med det i PM:et. XPS-analyserna i avsnitt 3.3.1 och 3.3.2 är utvidgade. Ytprofilanalyser har tillkommit (avsnitt 3.6.2). Analyskapitlet 3 stöds av nytt material i Appendixen F och G. Diskussionskapitlet 4 är nyskrivet. Slutsatserna (kapitel 5) är något utvecklade, medan de övergripande slutsatserna är oförändrade. Inga ytterligare experiment hos Uppsala universitet är planerade.

Studierna av kopparkorrosion i syrgasfritt vatten hos Microbial Analytics AB, Micans, rapporteras, som omnämnt i SKB:s samlade redovisning i mars 2015, i Bengtsson et al. (2013) och Johansson et al. (2015). Två kompletterande analyser har nu genomförts:

1. Ytterligare analyser av koppar i vattnet i några av provrören hos Micans har bekräftat att den kopparn till övervägande del föreligger i centrifugerbar partikelform. Detta är förenligt med hypotesen som nämns i SKB:s samlade redovisning, att denna koppar är metallisk och att därmed de små mängder koppar i vattnet hos Micans prover som rapporteras i bland annat Tabell 3-2 i SKB:s samlade redovisning inte härrör från korrosion.
2. Urgasningsmätningar av kapselkoppar som exponerats för vatten vid 70 °C i omkring 3 år hos Micans indikerar att dessa har ett betydligt lägre väteinnehåll än oexponerad kapselkoppar. Detta stöder ytterligare att den vätgasutveckling som observeras från kapselkoppar hos Micans kommer från kopparn i sig och inte härrör från någon korrosionsprocess.

De båda kompletterande studierna beräknas redovisas som PM i april 2016. Inte heller hos Micans är några ytterligare experiment planerade.

Resultat från mätningarna av vätgasutveckling vid de elektrokemiska experimenten vid Bulgarian Hydrogen Society är nu publicerade (Lilja et al. 2015). Resultaten överensstämmer med de preliminära resultat som nämns i SKB:s samlade redovisning (SKBdoc 1473304), dvs vätgas kan uppmätas men halten avtar efter ett maximum vid några hundra timmars exponering. Den frigjorda mängden vätgas efter mer än 500 timmars exponering svarar mot mindre än ett monolager koppar om vätgasen skulle tolkas som ett resultat av kopparkorrosion. Detta experiment är ytterligare en metod att bestämma vätgasutveckling från koppar i syrgasfritt vatten och där de erhållna mängderna är försumbara i jämförelse med de som rapporteras i t ex Hultquist et al. (2015a).

Ytterligare några vetenskapliga publikationer och SKB-rapporter har tillkommit från de experimentella och teoretiska studierna av Cu-O-H-systemet och från studierna av ytreaktioner mellan vatten och koppar respektive kopparoxid. Dessa kommer att redovisas i SKB:s Fud-program 2016. Slutsatserna i SKB:s lägesredovisning i mars 2015 påverkas inte av dessa tillkommande rapporteringar.

Vetenskapliga publikationer

I den vetenskapliga litteraturen har det sedan redovisningen i mars 2015 tillkommit några publikationer kring frågan om kopparkorrosion i syrgasfritt vatten.

Hultquist et al. (2015a)

Efter att SKB lämnat den samlade redovisningen i mars 2015 publicerades Hultquist et al. (2015a). Stora delar av materialet i den studien är identiskt med innehållet i SSM-rapporten Hultquist et al. (2013) och kommenterades därför i SKB:s samlade redovisning.

Som känt avled Gunnar Hultquist i januari 2016. SKB beklagar detta, liksom det faktum att det härigenom blir svårare att klargöra frågor kring Hultquists vetenskapliga arbete.

I augusti 2015 skickade SKB till *Corrosion Science* en kommentar om Hultquist et al. (2015a). Kommentaren publicerades i januari 2016 (Hedin et al. 2015) liksom ett svar (Hultquist et al. 2015b) från författarna till ursprungsartikeln. Dock hade Gunnar Hultquist själv inte bidragit till svaret p g a sjukdom.

I kommentaren (Hedin et al. 2015) framförs synpunkter på och kritik mot redovisningen och slutsatserna i Hultquist et al. (2015a) vad gäller *i*) redovisningen av de experimentella betingelserna, *ii*) slutsatser kring korrosionsprocesser på djupet i ett material baserade på studier av ytreaktioner samt *iii*) författarnas föreslagna korrosionsmodell. Flera av frågorna har tidigare ställts direkt till Gunnar Hultquist inom ramen för den numera nedlagda referensgruppen för kopparkorrosion i syrgasfritt vatten, utan att några klargörande svar lämnats.

I författarnas svar på SKB:s kommentar behandlas huvuddelen av kritiken inte alls. Vidare citeras i svaret dels Cleveland et al. (2014), dels två andra vetenskapliga arbeten (Dortwegt et al. 2001, 2002) som sägs stödja slutsatserna i Hultquist et al. (2015a).

Studien av Cleveland et al. kommenteras nedan. Vad gäller de två studierna av Dortwegt et al. är det felaktigt att de skulle stödja att koppar korroderar i syrgasfritt vatten eftersom det tydligt framgår att arbetena är gjorda under oxiderande förhållanden. Dortwegt et al. påstår inte heller något annat än att den observerade korrosionen orsakas av små mängder löst syrgas.

SKB skrev därför en ytterligare kommentar till *Corrosion Science* (Hedin et al. 2016) där det påpekades att studierna i Dortwegt et al. (2001, 2002) är irrelevanta för den aktuella frågan. Även studien av Cleveland et al. kommenterades, se nedan. Baserat på detta och framför allt på att det mesta av kritiken inte var besvarad konstaterades i den andra kommentaren att slutsatserna i den första kvarstår. De återstående författarna till ursprungsartikeln har på fråga från *Corrosion Science* meddelat att de inte avser att ge någon ytterligare respons på kommentarerna.

SKB beklagar att frågorna i den första kommentaren inte har kunnat besvaras. Flera av frågorna rör de experimentella betingelserna i Hultquist et al. (2015a), och på punkter där de SKB-stödda studierna vid Uppsala universitet och vid Microbial Analytics AB arbetat under mer renodlade och kontrollerade förhållanden. Andra rör fundamentala frågor kring korrosionsmekanismer, där SKB har avgörande invändningar mot resonemangen i Hultquist et al. (2015a).

Cleveland et al. (2014)

I en artikel i *Journal of the Electrochemical Society* hävdar Cleveland et al. (2014) att koppar i vatten med en syrgashalt av 1 ppb korroderar med en hastighet av 1 nm/dag. Författarna redovisar Pourbaix-diagram, experimentella resultat och beräkningar med en kinetisk modell. Författarna citerar Gunnar Hultquists arbeten och hävdar att deras modellberäkningar visar att koppar korroderar i vatten också under helt syrgasfria förhållanden.

SKB uttryckte i en kommentar (Spahiu och Puigdomenech, 2015) flera invändningar mot redovisningen, bland annat att försöken inte är gjorda under strikt syrgasfria förhållanden och oklarheter i beräkningarna av Pourbaix-diagrammen.

I ett svar (Cleveland et al., 2016) klargör författarna att deras uppskattning av en övre gräns för kopparkorrosion i Cleveland et al (2014), inte bygger på de experimentella resultaten, utan på modellberäkningar baserade på litteratordata. I svaret redovisas ytterligare omfattande beräkningar baserade på litteratordata.

SKB konstaterar att resultaten i den utökade modelleringen inte alls är förenliga med termodynamiska data för systemet ifråga, i motsats till vad författarna tycks mena. Avvikelsen från såväl SKB:s beräkningar som de i Macdonald och Sharifi-Asl (2011), som återopas i Cleveland et al. (2014), är 8 storleksordningar för vätgastryck och 12 storleksordningar för Cu^{2+} -jonkoncentrationen. Beräkningarna ger också ett vätgastryck som med mer än en faktor 100 överskrider det som Hultquist et al (2015a) hävdar. Beräkningsresultatets överensstämmelse med termodynamiska data diskuterar överhuvudtaget inte i Cleveland et al. (2016), fastän sådana data citeras i artikeln. Saken har påpekats i en andra kommentar till tidskriften, men denna publicerades inte med motiveringen att man inte tar in ”kommentarer på kommentarer” i *Journal of the Electrochemical Society*. Eftersom Cleveland et al. (2014) citeras i Hultquist et al (2015b) kunde dock SKB kommentera saken kort i den andra kommentaren (Hedin et al. 2016) till Hultquist et al (2015a).

SKB konstaterar att det finns åtskilliga kvarstående oklarheter kring studierna i Cleveland et al. (2014, 2016) och att det inte är primärt SKB:s uppgift att bringa klarhet i dessa.

Macdonald och Sharifi-Asl (2011)

I flera arbeten, t ex Hultquist et al (2015b) och Cleveland et al (2014), citeras Macdonald och Sharifi-Asl (2011), med påståendet att studien visar att kopparkorrosion kan förekomma i syrgasfritt vatten. SKB upprepar att resultaten i Macdonald och Sharifi-Asl (2011) entydlig visar att kopparkorrosion i syrgasfritt vatten endast förekommer i den mycket ringa omfattning som etablerade termodynamiska data förutsäger. Resultaten stämmer också väl överens med SKB:s jämviktsberäkningar. Macdonald och Sharifi-Asl ger alltså inget stöd för slutsatserna i Cleveland et al (2014, 2016) eller i Hultquist et al. (2015b).

Publiceringar av SKB-stödda projekt

Såväl SKB som forskargruppen vid Uppsala universitet avser att under april 2016 sända in vetenskapliga artiklar om de SKB-stödda studierna av kopparkorrosion i syrgasfritt vatten.

SKB:s kommentarer till utvecklingen sedan den samlade redovisningen lämnades

SKB:s tidigare slutsats, att det inte finns något vetenskapligt stöd för en korrosionsprocess för koppar i syrgasfritt vatten, som fortgår i en omfattning som överskrider den som förutsägs av termodynamiska data, står fast. Den utförligare motiveringen finns i SKB:s samlade redovisning i frågan från mars 2015 (SKBdoc 1473304).

De fåtal nytillkomna resultaten i de SKB-finansierade studierna stöder de tidigare slutsatserna.

De invändningar SKB har mot slutsatser i andra studier, som genomförts under mindre kontrollerade förhållanden, kvarstår också efter ovan redovisade diskussioner i den vetenskapliga litteraturen.

Med vänlig hälsning

Svensk Kärnbränslehantering AB
Avdelning Kärnbränsle

Helene Åhsberg
Projektledare Tillståndsprövning

Referenser

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.

Cleveland C, Moghaddam S, Orazem M E, 2014. Nanometer-Scale Corrosion of Copper in De-Aerated Deionized Water, J. Electrochem. Soc. 161, C107.

Cleveland C, Moghaddam S, Orazem M E, 2016. J. Electrochem. Soc., 163, Y5-Y11.

Dortwegt R, Maughan E, 2001. The chemistry of copper in water and related studies planned at the advanced photon source, in Proceedings of the Particle Accelerator Conference, PAC 2001 volume 2, 1456–1458, IEEE.

Dortwegt R, Putnam C, Swetin E, 2002. Mitigation of copper corrosion and agglomeration in APS process water systems, 2nd Intl. Workshop on Mechanical Engineering Design of Synchrotron Radiation Equipment and Instrumentation (MEDSI2002), 462–468.

Hedin A, Johansson A J, Werme L, 2015. Comment on corrosion of copper in distilled water without oxygen and the detection of produced hydrogen, Corrosion Science, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.12.026>.

Hedin A, Johansson A J, Werme L, 2016. A further comment on corrosion of copper in distilled water without oxygen and the detection of produced hydrogen, Corrosion Science, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.03.016>.

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.

Hultquist G, Graham M J, Kodra O, Moisa S, Liu R, Bexell U, Smialek J L, 2015. Corrosion of copper in distilled water without O₂ and the detection of produced hydrogen, Corrosion Science. 95, 162–167.

Hultquist G, Graham M J, Smialek J L, Kodra O, 2015. Response to comment by A. Hedin et al. on corrosion of copper in distilled water without oxygen and the detection of produced hydrogen, Corrosion Science, 106, 306-307, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.12.025>.

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.

Lilja C, Betova I, Bojinov M, 2015. Electrochemical methods to study hydrogen production during interaction of copper with deoxygenated aqueous solution, Electrochimica Acta, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.159>.

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

Ottosson M, Boman M, Berastegui P, Andersson Y, Hahlin M, Korvela M, Berger R, 2016. Copper in ultrapure water, SKB TR-16-01, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Spahiu K, Puigdomenech I, 2016. Comment on “Nanometer-Scale Corrosion of Copper in De-Aerated Deionized Water” [J. Electrochem. Soc., 161, C107 (2014)], J. Electrochem. Soc., 163, Y3-Y4.

Opublicerade dokument

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

SKBdoc 1473304 ver 1.0. Samlad redovisning om kopparkorrosion i syrgasfritt vatten. Svensk Kärnbränslehantering AB.