

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

Nytt öppet brev som svar på ditt svar daterat 2014-01-09

Bäste Mats!

Tack för ditt svar daterat den 9 januari¹. Det har dröjt en stund innan jag återkommer, men som du vet har jag bl.a. haft en utdragen kommunikation med din kollega Mikael Ottosson för att få klarlagt hur stor utgasningen av väte varit i det stål ni har använt i er försöksutrustning. Jag återkommer till den frågan nedan, men det som föranledde kommunikationen med Mikael var att er uppdragsgivare, SKB, den 7 januari slutligen, tillsammans med protokollet, offentliggjorde den presentation som Mikael höll på SKB:s referensgruppsmöte den 3:e oktober². Därmed kan alla ta del av det även i media omdiskuterade diagrammet som visar med hur stor hastighet vätgas läcker in i era försöksutrustningar.

I dagarna har SKB publicerat er rapport med resultaten av vad ni anser vara sex månaders försök – egentligen någon slags delrapport. Men, jag menar att rapporten måste reflektera all den kunskap som ni haft till och med hösten 2013. Det går inte att bortse från kunskap som framkommit efter de sex första månaderna om den borde påverkat er analys av resultaten. Det har inte skett.

Jag anser att detta är djupt olyckligt. Jag hade trott att ni själva skulle ha både den vetenskapliga skickligheten och den vetenskapliga integriteten och etiken att antingen stoppa publiceringen eller skriva om rapporten för att redovisa på ett korrekt sätt det ni har kommit fram till, eller borde förstått att ni kommit fram till. Om jag har förstått vad som är, eller kan vara, fel borde ni också kunna gjort det.

Nu har ni i vissa avseenden modifierat texten jämfört med det utkast som referensgruppen fick ta del av i juni 2013. Men det hela ger ett märkligt intryck. Ni konstaterar i slutversionen på fler ställen jämfört med i utkastet till exempel att det läcker vätgas som kan förklara olika fenomen. Men ni tar inget helhetsgrepp på vätgasproblematiken.

Ni har tydligen inte förstått, eller vägrar redovisa, hur stort problemet med en hög vätgasbakgrund är för att kunna dra några slutsatser av ert arbete. Eller för den delen vilket

¹ Ditt svar är på ett öppet brev jag skickade till dig den 6 december förra året: <http://www.mkg.se/mkg-skriver-oppet-brev-till-uppsalaforskare>

² För den utomstående, så är referensgruppen den grupp som SKB våren 2010 skapade för att bl.a. följa Uppsalaförsöken. Gruppen har regelbundet träffats och har getts möjligheter att ge synpunkter på de försök som följts. I gruppen satt inledningsvis forskare (Christofer Leygraf, Peter Szakálos och Gunnar Hultquist från KTH), representanter från kommuner och från miljörörelsen, bl.a. undertecknad. MKG lämnade gruppen hösten 2012. Forskarna lämnade gruppen i höstas.

problem kan ha orsakats genom att ni valt att genomföra den särskilda ytbehandling av koppar som ni gjort för att skapat s.k. "Uppsalakoppar".

För mig är det tydligt att slutsatserna i rapporten i stort sett saknar vetenskaplig relevans. Jag går i brevet genom ett antal faktorer som jag menar visar det.

Jag vet inte om det är oskicklighet, nonchalans eller otur som gjort att ni har hamnat i den situation ni är i. Ni har för det första inte haft kontroll på vilket stål ni har använt i utrustningen, eftersom ni inte verkar ha ansett att det spelat någon roll. Ni har inte undersökt, eller inte lyckats med att undersöka hur mycket vätgas som utgasas från stålet in i mät delen eller in i försöksdelarna i era utrustningar innan ni påbörjat försöken. Ni har använt därför använt ett stål som har alldeles för hög vätebakgrund för att era försök överhuvudtaget skulle ha kunnat bli relevanta.

Ni har dessutom inte upptäckt vätgasproblemet eftersom ni har haft ett betydande läckage av väte ut ur er utrustning, kanske orsakat av hur ni behandlat utrustningen innan ni kört igång försöken. Detta har lett till flera fel.

Ni har dessutom varken haft kunskap om hur ett palladiummembran fungerar i en kvävgas miljö eller haft tillräcklig kvalitetssäkring för hur ni använt glas i era utrustningar.

Men, det som förmodligen är viktigast av allt är att ni har genomfört en specialbehandling av kopparytorna i era försök på ett sätt som kan påverka resultaten. Jag går mot slutet av brevet igenom denna fråga i detalj. Det är fortfarande en hypotes, men det finns en betydande möjlighet att ni passiverat kopparytan mot korrosion. Detta måste utredas.

Jag går igenom dessa frågeställningar en efter en i brevet. Du får ha förbiseende med att jag ibland i brevet beskriver saker som är uppenbara för både dig och mig. Detta är ett öppet brev och jag måste försöka se till att även de som inte är lika initierade får en chans att följa med i de relativt komplicerade frågor som vi diskuterar.

Brevet har också blivit långt. Även om det finns mycket av vikt att läsa på vägen är det jag säger mot slutet förmodligen det viktigaste eftersom jag tror att det rör en fundamental fråga för att förstå de resultat ni fått i era försök. Den om vad ni åstadkommit vid ytbehandlingen av era kopparbitar. Jag har redan i mitt förra brev föreslagit enkla försök för att avslöja om så är fallet. Jag insisterar på att ni gör dessa nu och redovisar resultaten så fort som möjligt.

Men frågan om ytbehandlingen, som behöver utredas mera, är i sig inte avgörande för att er tolkning av resultaten i er rapport i stort sett ska sakna vetenskaplig relevans. Det räcker med vätegasbakgrundsproblemet för att omkullkasta er analys av de resultat ni redovisar. Enligt min mening du bör se till att SKB drar tillbaks publicering av rapporten SKB R-13-31³. Det är viktigt inte minst med tanke på att det vetenskapliga ryktet som den institution som du arbetar på inte ska undergrävas.

Felaktigt val av rostfri stålsort

Låt oss börja med ert val av stål för att bygga era försöksutrustningar. Från ditt brev, och från min kommunikation med Mikael, har jag förstått att ni tror att i stort sett allt stål är användbart för utrustningen i de försök ni utfört. Bara det var en stålsort som normalt används i system för

³ Boman m.fl., "Koppars korrosion i ultrarent vatten", SKB rapport R-13-31, november 2013. Rapporten finns för nerladdning här: <http://www.mkg.se/mkg-skriver-nytt-oppet-brev-till-uppsalaforskare> .

[En direktlänk till rapporten.](#)

Det finns ett utkast till denna rapport som referensgruppen fick ta del av den 26 juni 2013. Jag refererar till den vid några tillfällen i texten. Även den finns för nerladdning på samma sida.

[En direktlänk till rapporten.](#)

Slutligen hänvisar jag ibland till den delrapport från projektet från april 2012, innan försöken påbörjades, som referensgruppen fick ta del av på referensgruppsmötet 2012-05-07. [En direktlänk till rapporten.](#)

ultrahögt vakuum. Således skulle det inte ha spelat någon roll om ni använde stålsort 304L eller 316L, eller vilken leverantör ni köpte det ifrån.

Ni har antagit att de nivåer på utgasningen av väte som ni mätt upp, när ni äntligen brytt er om att mäta hur stora de är, är representativa för allt stål. Så är det naturligtvis inte. För att få de korrosionsförsök som ni utfört att fungera så måste utgasningen av väte i stålet vara väldigt lågt. Därför måste en leverantör väljas som kan leverera sådant stål. Det kan till och med vara svårt att få tag på rätt stål. Och sedan måste det naturligtvis ha verifierats att utgasningen av väte är så låg i det stål som inköpts att den inte stör den korrosionsprocess ni skulle undersöka. Detta ska självfallet göras experimentellt innan korrosionsförsöken påbörjas.

Sedan till valet mellan stålsorterna 304L och 316L. Den vanligaste och enklaste rostfria stålsort som finns på marknaden är 304L, vanligen kallad 18/8. 316L är mer legerat och avsevärt mer korrosionsresistent och kallas ofta för syrafast rostfritt stål. I mitt första brev bad jag dig kontrollera om ni verkligen använt 316L i utrustningen såsom var redovisat i utkastet till rapporten SKB R-13-31 "Koppars korrosion i ultrarent vatten". I ditt svar och i slutversionen av rapporten, redovisar du tydligt att så inte var fallet. Ni har använt stålsorten 304L och du skriver dessutom att det var det ni eftersträvade att ha i hela utrustningen. I ditt brev får du det att verka som om det inte spelat någon roll.

Detta är anmärkningsvärt. Du och din grupp har redan från projektets början fått information från referensgruppen att det är viktigt att välja rätt stål. Det måste vara stål men mycket låg utgasning av väte och det ska vara stålsorten 316L. Skälet till att det ska vara 316L i utrustningen är att den legeringen skiljer sig från 304L i att den innehåller molybden. Genom att använda molybdenlegerat stål minskar riskerna för mikroskopisk pittingkorrosion (punktfrätning) i närvaro av vatten/vattenånga. Pittingkorrosion genererar vätgas, och påverkar därigenom direkt möjligheten att mäta en eventuell korrosion av koppar. Även villkoren för korrosionsprocessen påverkas.

Frågan om vilket stål ni använt har dessutom blivit en fråga för offentlig kontrovers. Du har på Kärnavfallsrådets möte från podiet markerat åt Peter Szakálos i auditoriet att ni minsann använt rätt stål. Trots att ni inte har haft en tillräcklig kvalitetssäkring för att säga det. Jag tycker att du är skyldig Peter en ursäkt.

Hög utgasning av väte i den rostfria utrustningen

Ni har alltså använt stål av fel sort i ert försök. Ni har dessutom eftersträvat att använda en stålsort, 304L, som kan generera vätgas vid kontakt med vatten eller fuktig luft. Men detta är ändå ett mindre problem i det stora hela. Ett mycket större problem är att ni har använt ett stål med hög utgasning av väte. Och inte undersökt det. Både 304L och 316L kan ha hög eller låg utgasning av väte, det är en fråga om leverantör. Men det måste kvalitetssäkras att utgasningen av väte är låg.

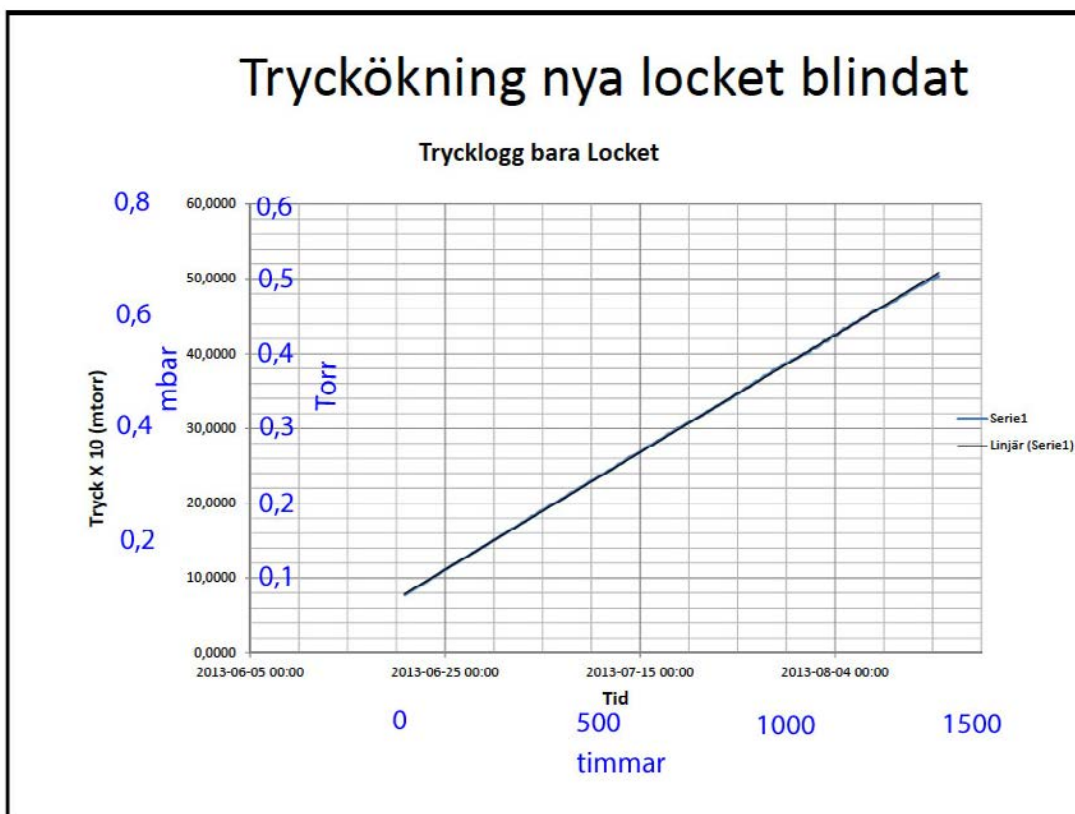
Det gjorde ni inte på ett riktigt sätt förrän försöken var på väg att avslutas. Men då upptäckte ni att det fanns en hög vätebakgrund från det stål ni använt. Det var detta som framkom muntligt under Mikael Ottossons presentation på referensgruppsmötet den 3:e oktober förra året. Och som även fanns beskrivet på en bild i hans presentation.

Redan den 28:e juni hade ett utkast till rapport från era försök skickats ut till referensgruppen utan att uppgiften att det fanns en hög utgasning från stålet fanns med i rapporten. Trots att det var en uppgift som var väldigt viktig för att förstå de resultat som ingick i rapporten och för att förstå värdet av försöken. Detta ledde till att KTH-forskarna i gruppen till slut vägrade kommentera rapporten och senare till att två av dem lämnade gruppen eftersom ni och/eller SKB inte gick med på att dra tillbaks rapporten för att komplettera den med information om denna felkälla.

Den presentation som Mikael Ottosson gjorde på referensgruppsmötet den 3:e oktober, och där varken ni eller SKB ville släppa presentationen annat än till en journalist innan protokollet

var klart, ledde till en offentlig kontrovers. Peter Szakálos hade en minnesbild av att Mikael var något nedstämd av att den utrustning som ni hade byggt inte var användbar till de försök som ni utfört. Peter minnesbild var att det kunde ha rört sig om att det kunde bli ett så högt tryck som 1 mbar vätgas från stålet i utrustningen under försöket. Detta förnekades offentligt av dig och du angrep Peter i media för att han hade fel.

Eftersom den presentation som Mikael Ottosson gjorde på mötet den 3:e oktober blev offentlig för alla i början på januari går det nu att se den information om utgasning av vätgas som visades på mötet⁴. Presentationen bifogas som bilaga 1. Den aktuella bilden är den som finns nertill på sidan fem i presentationen och den finns även i figur 1 på nästa sida.



Figur 1. Nedre bilden på sidan 5 av Mikael Ottossons rapport på referensgruppsmötet 2013-10-03 (tryck i Torr och mbar och tid i timmar tillagt i blått)

Det som är tydligt i diagrammet är att det som mäts är tryck över tiden. Det är frågan om en linjär ökning av trycket. Vad som däremot är väldigt svårt att se är hur högt trycket är. Den skala som används är nämligen väldigt svår att tolka. Jag vill påstå att ingen som sitter och tittar på presentationen skulle kunna ha tolka skalan på plats. Det är fullt möjligt att det på mötet har diskuterats vad det är för värden, men det står inget om det i protokollet.

Som jag nämnde tidigare har jag haft en längre kommunikation med Mikael Ottosson – du uppmanade ju till det i ditt svar – för att förstå vad som egentligen sägs i diagrammet. För det första så klargjorde vi vad skalan är på trycket till vänster.

Värdeskalen i diagrammet anges som Tryck x 10 (mtorr) vilket är lite förvirrande. Jag frågade alltså Mikael vad värdena på skalan var i Torr och fick svaret att "full skala på y-axeln är 0,6

⁴ Hela protokollet finns här: <http://www.mkg.se/sjuttonde-motet-for-referensgruppen-for-skbs-kopparkorrosionsforskning>

Torr". Se bilaga 2. Jag har lagt in tydligare värden i blått mellan 0 och 0,6 torr i figur 1. Det gör det lättare att jämföra med resultaten från andra tryckmätningar som ni gjort i Uppsala.

Enheten för tryck anges i diagrammet i torr (mmHg) i stället för bar⁵, den som vanligast i resultatredovisningar för andra försök som rör kopparkorrosion i rent syrgasfritt vatten. Men det går ju att konvertera mellan enheterna. 1 bar \approx 750 Torr, d.v.s. 1 Torr \approx 1,33 mbar (millibar, tusendels bar). Det gör det möjligt att lägga in en ungefärlig skala i mbar i diagrammet. Även det är gjort i diagrammet i blått. Värdena i mbar gör det enklare att jämföra med tryckmätningar i diagram med resultat från andra forskargrupper, något som görs nedan.

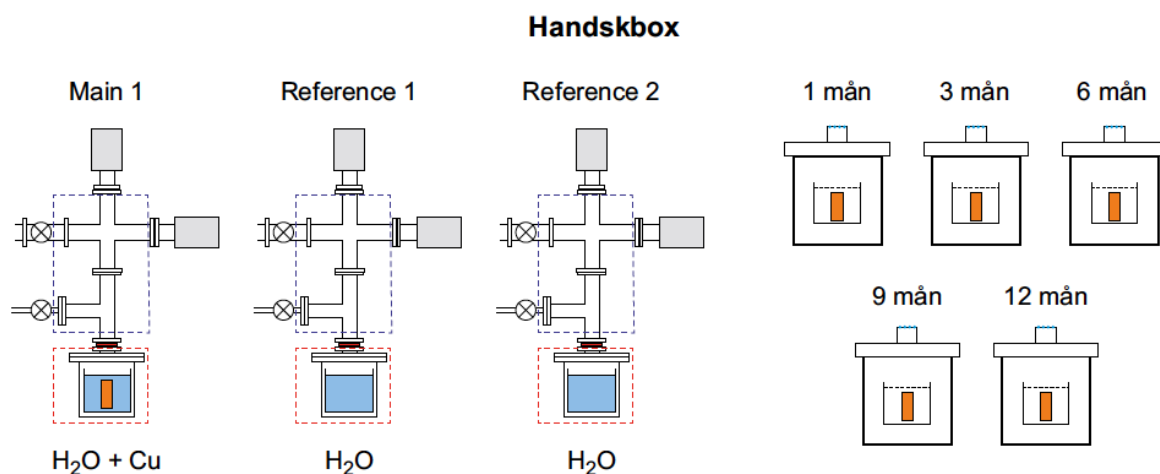
Det är inte heller lätt att se vad tidsskalan är eftersom det är datum som anges i stället för hur många timmar försöket pågått. Det är ca 20 dagar mellan varje bredare streck vilket är ca 480 timmar \approx 500 timmar. Detta är inlagt i diagrammet i blått.

Efter att ha klargjort enheter och mätvärden i diagrammet är det dags att koppla det till hur kurvan, eller snarare linjen, har uppmätts.

Jag börjar med att beskriva huvudupplägget i era undersökningar. Försöken är uppdelade i två delar. En del där det görs försök med slutna försöksutrustningar med avsikt att mäta tryckökning från eventuell vätgas från kopparkorrosion. Denna del av försöken liknar de som tidigare utförts av Hultquist, Szakálos m.fl. vid KTH och Becker & Hermansson vid Studsvik.

En annan del av undersökningen är försök med stålbehållare som står med en öppning uppåt och med ett palladiummembran i locket. I dessa öppna försök mäts inte trycket eller hur mycket vätgas som kan komma från kopparkorrosion utan det är bara av intresse att undersöka kopparytan efter att försöket har pågått ett tag. Bägge utrustningarna står i en stor handsbox som är fylld med kvävgas. Det finns tre slutna utrustningar och fem öppna. Detta visas i figur 2 nedan som tagits från sidan 15 i slutversionen av rapport SKB R-13-31⁶.

På nästa sida finns figur 3 som innehåller en skiss och en bild av den försöksutrustning som används i de tre slutna försöken med tryckmätningar. Figuren är tagen från sidan 18 i slutversionen av rapport SKB R-13-31⁷.

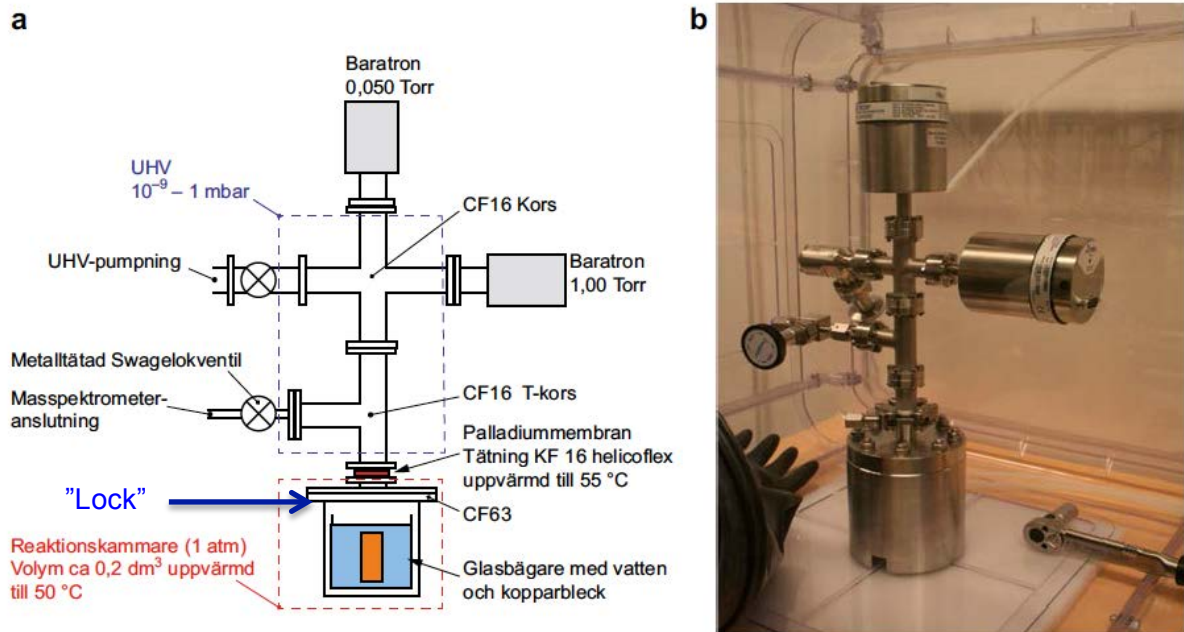


Figur 2. En bild som visar de två olika experimentuppsättningarna; de tre slutna försöken med tryckmätning till vänster och de fem öppna försöken till höger. Allt inneslutet i en kvävgasfylld handsbox.

⁵ 1 bar är enkelt sagt ungefär det normala atmosfärstrycket.

⁶ Se not 2.

⁷ Se not 2.



Figur 3. Skiss och bild av den slutna försöksutrustningen

Det syns tydligt i skissen (a) och bilden (b) i figur 3 att utrustningen är uppdelad i en övre del och en undre del. Mitt emellan finns ett "lock" där det sitter ett palladiummembran. Jag har lagt in en extra markering i blått av "locket". Locket har inte varit tätt under försöken, men det återkommer jag till nedan. Det som visas i tryckdiagrammet i figur 1 är en mätning med den övre delen och ett nytt och tätt lock fastsatt nedtill. Locket är "blindat" vilket betyder att palladiummembranet är ersatt med ett annat material, i detta fall silver, som inte släpper igenom väte.

Det som visas i diagrammet är alltså en tomkörning av den övre delen. Efter en hel del mejlväxling med Mikael bekräftade han att eftersom den övre delen har en volym på ca. 76 cm^3 och den undre delen ca 200 cm^3 så skulle en tomkörning av hela volymen, med ett öppet och tätt lock mellan delarna, ge en kurva som liknar den i diagrammet i figur 1. Den exakta lutningen skulle bero på skillnaden i volymer och ytor för hela utrustningen jämfört med bara den övre delen, men som Mikael redovisat till mig i ett meddelande den 6:e februari: "Ett helt tätat system kommer att ge en tryckökning (som funktion av tiden) i samma storleksordning som [mätningen med den övre kammaren med] det blindade locket". Se bilaga 3. Det betyder att om ni innan försöken påbörjades hade testat hela utrustningen utan palladiumlock mellan den övre och undre delen för att mäta bakgrundsnivån för utgasning av väte så hade ni fått en liknande kurva som den i figur 1.

I den övre delen ökar bakgrundstrycket i figur 1 till 0,7 mbar på ca. 1 500 timmar. Ni har själva konstaterat att det är vätgas som ger trycket. I hela utrustningen skulle en tomkörning utan kopparprover i vatten ge ett bakgrundstryck på ungefär samma värde efter samma tid. Men ökningen slutar ju inte, utan efter den dubbla tiden så skulle värdet kunna var dubbelt så högt.

Innan jag fortsätter vill jag återgå till kontroversen om vad som diskuterades på referensgruppsmötet den 3:e oktober i fråga om vätgastrycket från utgasning av väte från stålet. En fråga som dessutom blev diskuterad i media. Jag måste säga att jag svårt att förstå hur du har kunnat säga att Peter Szakálos hade fel när han sagt att det handlat om tryck från utgasning av väte från stålet på i storleksordningen 1 mbar. Det är ju det som diagrammet i figur 1 visar. Även här tycker jag att du är skyldig Peter en ursäkt.

Problemet med en hög vätebakgrund i en läckande utrustning

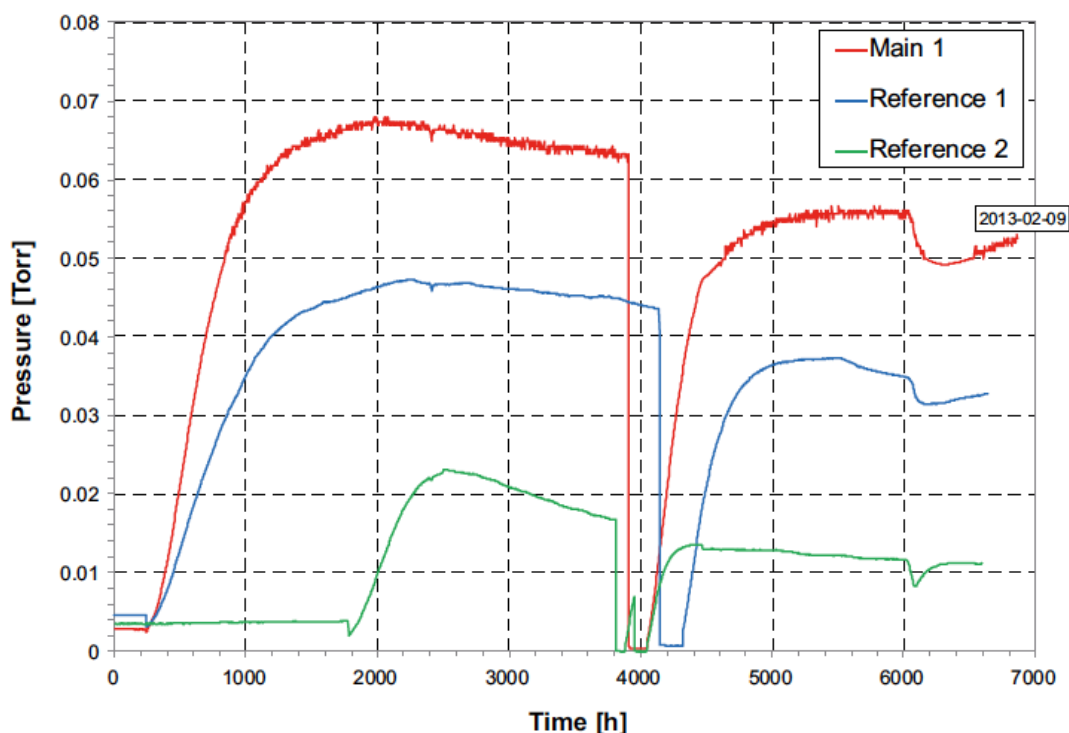
Det är nu viktigt att förstå hur den höga vätegasbakgrunden från det felaktigt valda stålet kan ha påverkat era försök. Jag börjar med att diskutera tryckmätningarna i de slutna försöken som skulle mäta eventuell vätegasavgivning från korrosion av kopparbiten i det rena vattnet i den undre delen.

I figur 4 på nästa sida visas resultaten i ett diagram från de tre försöken med slutna utrustningar där trycket mätts. Diagrammet är taget från sidan 28 i slutversionen av rapport SKB R-13-31. Det försök där det finns en kopparbit som undersöks heter "Main 1". Det finns två referensförsök utan koppar som heter "Reference 1" och "Reference 2". Ett av referensförsöken har startats lite senare än det andra.

Det som syns i diagrammet är att det sker en tryckökning i alla försöken även om tryckökningen är lite högre i "Main 1" där det finns koppar. Det som är intressant är vad det är för värden som uppmäts. Här är trycket angivet i Torr. Det högsta trycket är ungefär 0,07 Torr, d.v.s. mindre än 0,1 Torr för "Main 1". Referensförsöken ger ännu lägre tryck.

Det tar ungefär 1 000 till 1 500 timmar för trycket att nå upp till en jämvikt i alla tre försöken.

Låt oss nu gå tillbaks till diagrammet i figur 1 där trycket på vätegasbakgrunden från utgasning av väte visas. Där är trycket 0.4-0,5 Torr efter 1 000 till 1 500 timmar och trycket fortsätter att öka. Trycket i försöken är alltså bara en bråkdel av trycket som kommer från utgasning av vätegas från stålet. Något är uppenbart fel.



Figur 5-2. Gastryck som funktion av tiden i de tre uppställningar som var anslutna till tryckmätningssystem. Reference 2 tillkom på ett senare stadium i och med att den försågs med annan tätning.

Figur 4. Resultaten från tryckmätningarna i de tre slutna försöksutrustningarna.

För mig är det oklart när och hur ni i Uppsala upptäckte att det fanns en läcka i locket som sitter mellan den övre och den undre delen av utrustningen. Locket där palladiummembranet

sitter. Men ni berättade att ni hade upptäckt det på referensgruppsmötet den 25 mars, 2013. Hur ni undersökt läckaget beskrivs i minnesanteckningarna och i din presentation från mötet⁸.

Ni har fyllt på med vätgas i den övre kammaren i försöksutrustningarna och sedan mätt trycket när vätgasen försvinner ut kammaren. Enligt minnesanteckningarna från mötet så gäller för försöket med koppar, Main 1, att "vid ett totaltryck av 0,067 Torr diffunderar hela flödet av vätgas genom palladiummembranet ut i boxen". Det är samma värde som uppmäts som jämviktstryck i försöket och som syns i figur 4. Det innebär att i stället för att bygga upp ett högt tryck i försöket så har det väte som kommer från utgasning läckt ut genom locket.

Enligt minnesanteckningarna säger ni att vätgasen försvinner ut sidleds genom palladiummembranet. Jag undrar om det är så. I så fall borde trycket i huvudförsöken och de två referensförsöken varit ungefär lika stort. Det är ju ändå avsevärda mängder vätgas som strömmar in i den övre delen av utrustningen från stålet. Min gissning är att det som syns vid mätningarna av jämviktstrycket i "Reference 1" och "Reference 2" i figur 4 är att läckorna för väte i alla de tre utrustningarna varit relativt stora, men att de varit lite större i de två referensutrustningarna. Det "resultat" som visas i figur 4 är alltså bara ett värde på hur mycket de tre olika utrustningarna läcker⁹. Jag har som bilaga 5 lagt till den bild där man ser resultaten av mätningarna när vätgas förts in i den övre kammaren i "Reference 1" och "Reference 2"

Jag minns väl referensmötet den 24 augusti, 2012, då du presenterade de första resultaten från tryckmätningarna i en tidig version av diagrammet i figur 4. Vi satt och försökte förstå varför trycket i försöket med koppar hade ökat mindre än det hade gjort i de försök som Hultquist, Szakálos m.fl. och Becker & Hermansson vid Studsvik genomfört. Tryckökningen var bara en tiondel så stor. Och så försökte vi förstå varför det fanns en tryckökning i de bägge referensutrustningarna. Det fanns bland annat en teori om att det fanns en kopparpackning i försöket "Reference 1" som skulle kunna avge vätgas. Därför hade försöket "Reference 2" startats med en silverpackning i stället.

Det är något av en ödets ironi att ni inte lyckades att få någon av referensutrustningarna mer tät än vad ni uppnått i huvudförsöket. I så fall hade trycket från utgasningen av väte från stålet i en av dessa blivit högre än i försöket med koppar. Då hade vi alla förstått att det var något fel mycket tidigare. Nu blev det inte så¹⁰.

Vi kan alltså konstatera att eftersom era utrustningar har läckt har det inte funnits någon möjlighet att mäta eventuell vätgas som kan ha kommit från kopparkorrosion i "Main 1". Men det är värre än så. Och det var det som Mikael Ottosson enligt uppgift var nedstämd över på referensgruppsmötet den 3 oktober i fjol.

Det är naturligtvis möjligt att jämföra den tryckökning som kommer från utgasning av vätgas i er övre kammare med den tryckökning som uppmäts i försöken med liknande utrustning som genomförts av Hultquist, Szakálos m.fl. vid KTH och Becker och Hermansson vid Studsvik.

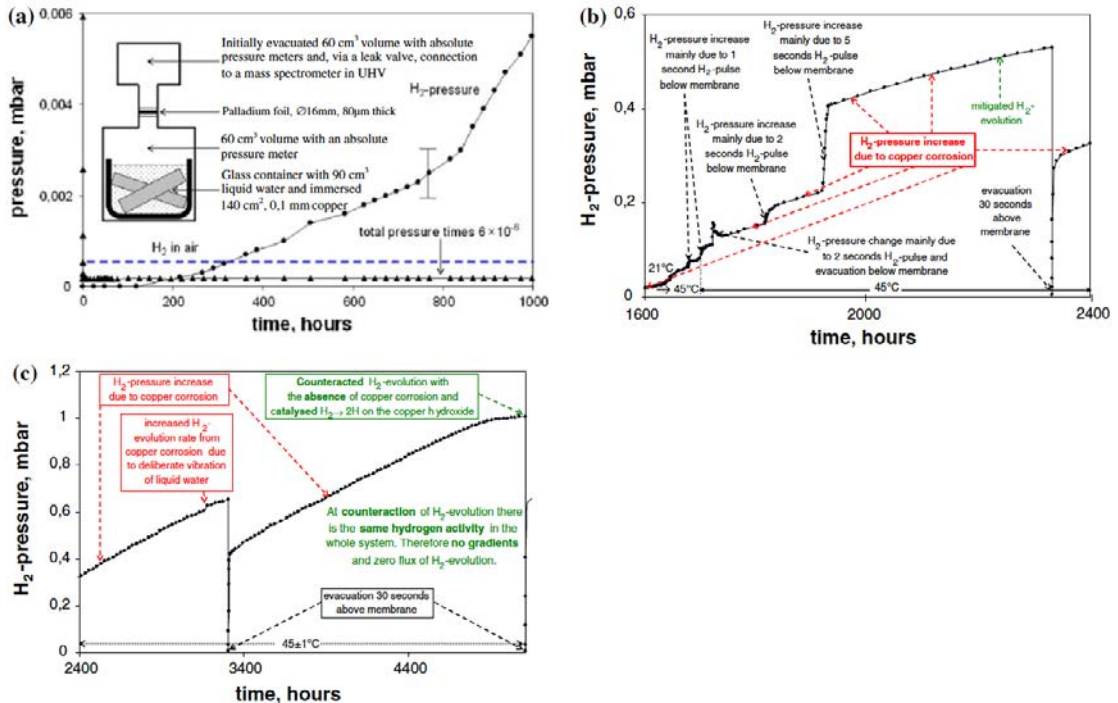
I figur 5 och 6 på nästa sida visas några diagram med mätningar gjorda vid KTH. Det är mycket detaljer i diagrammen och den som vill förstå mer av vad det är som visas hänvisas till de publikationer de kommer ur. Det jag vill visa med diagrammen är att skalan på de tryck av

⁸ Minnesanteckningarna och presentationen finns här: <http://www.mkg.se/femtonde-motet-for-referensgruppen-for-skbs-kopparkorrosionsforskning>.

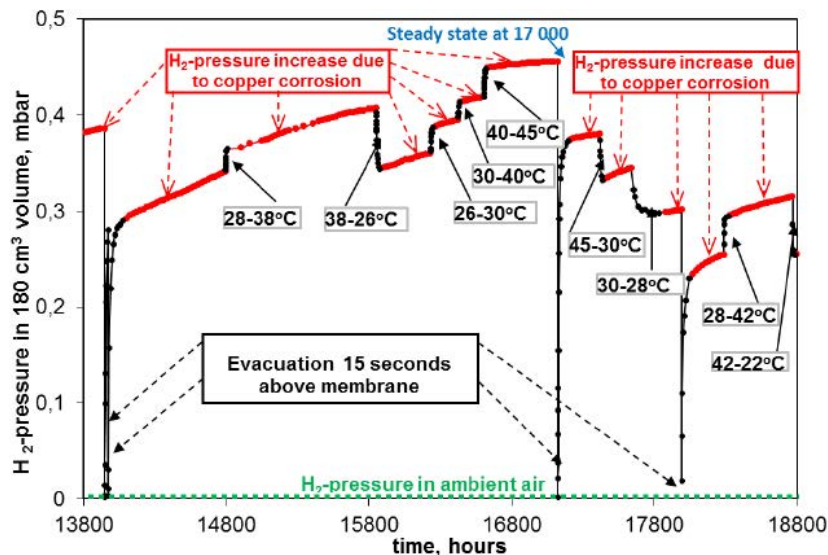
⁹ I slutversionen av rapporten SKB R-13-31 beskriver ni på sidan 20 hur ni försökt urbaka/urgasa hela utrustningen innan ni kör igång försöken. Ni har då hejlat upp hela utrustningen inklusive "locket" med palladiummembranet först till 120° och sedan till 170°. Det är mycket möjligt att detta gett upphov till läckage i packningar.

¹⁰ På sidan 45 i slutversionen av rapporten SKB R-13-31 finns ett diagram som visar resultaten av era vätgasinblåsningförsök i den övre kammaren. Diagrammet finns som bilaga 5. Det är intressant att Referens 1 efter försöket hamnar på ett högre jämviktstryck än innan försöket, och faktiskt även högre än Main 1. Det verkar faktiskt som om försöket tätat till utrustningen lite.

vätgas som mäts upp ligger inom ett intervall upp till ca. 1 mbar. Detta innebär att den vätgas från utgasning av stålet som ni använt i Uppsala hade dolt tryckökningen från den kopparkorrosion som hade kunna komma från koppar i en utrustning med ett tätt lock med palladiummembran.



Figur 5. Tryckökningsdiagram från försök gjorda 2009 av Hultquist m.fl. vid KTH ¹¹



Figur 6. Tryckökningsdiagram från försök gjorda 2012 av Hultquist m.fl. vid KTH ¹²

¹¹ Figur 2 i artikeln Hultquist et al., "Water Corrodes Copper", Catalysis Letters, vol.132, ss. 311–316, 2009. Artikeln finns här: <http://www.mkg.se/mkg-skriver-nytt-oppet-brev-till-uppsalaforskare>.
En direktlänk till artikeln.

Becker och Hermansson vid Studsvik genomförde sina försök under mycket kortare tid och därmed uppnåddes inte något jämviktstryck. Men det är tydligt att vätgastrycket i deras mätningar är på väg uppåt i en sådan hastighet att även deras jämviktstryck skulle kunna hamna kring 1 mbar. Jag återkommer till deras försök i nästa avsnitt och visar då ett diagram från deras mätningar där detta är tydligt.

Har andra grupper förstått att det är viktigt vilken stålsort som väljs?

Men först till en fundering som ni kan ha haft, och jag naturligtvis också har haft. Kan det vara så att alla andra som mäter vätgas från kopparkorrosion i syrgasfritt vatten egentligen mäter väte som utgasar från stålet i utrustningen?

Kom samtidigt ihåg att redan från början av ert arbete har Peter Szakálos och Gunnar Hultquist i referensgruppen försökt få er att förstå hur viktigt valet av stål är för att undvika en vätgasbakgrund. Gunnar har till och med sagt att det egentligen är bäst att ta stål från gamla utrustningar för att bygga den nya.

Det finns två grupper att jämföra med. Den ena gruppen är forskarna på KTH. Den andra är forskarna vid Studsvik.

Låt oss först titta på KTH-forskarnas arbete. Figur 7 visar resultatet av ett försök utfört av Szakalos, Hultquist & Wikmark som publicerats i en vetenskaplig artikel 2007.

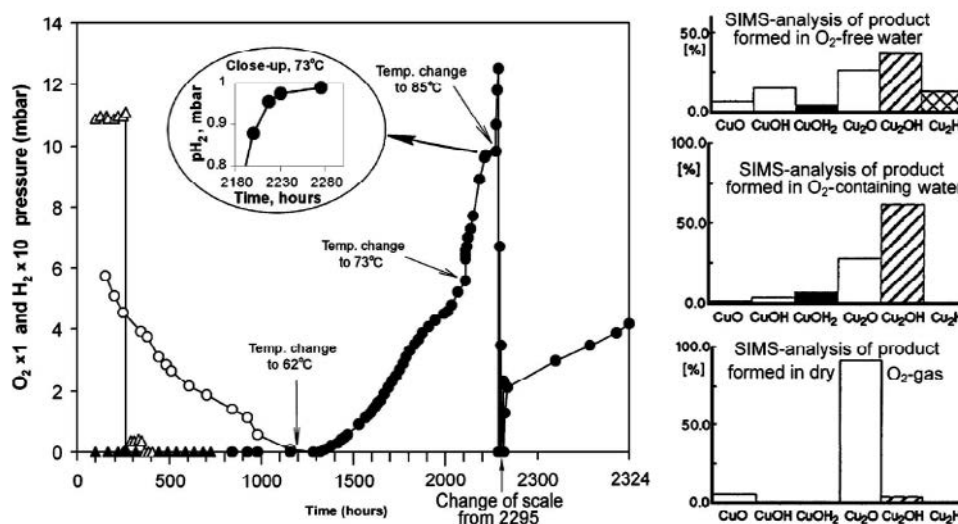


Figure 3. Pressure gauge experiment. Partial pressures of O_2 (open circles) and H_2 (filled circles) during exposure of copper to deionized water in equilibrium with 30 mbar N_2 (by the use of the experimental setup shown in Fig. 1). At time zero, the deionized water was enclosed with an air volume, which was evacuated for 3 s (dissolved gases still remained in the aqueous water). From the start to 1200 h the temperature was 20°C, from 1200 to 2100 h it was 62°C, from 2100 to 2275 h 73°C, and from 2275 to 2324 h 85°C. Between 2293 and 2295 h several evacuations of the upper (only hydrogen-containing) volume were made. An additional blank experiment (without immersed copper) is also included, where the partial pressures of O_2 (open triangles) and H_2 (filled triangles) are shown. Evacuations at 20°C of the gas phase were done initially, at 262 and 361 h respectively. After 406 h the temperature was raised to 63°C, and to 73°C at 509 h. This blank experiment was terminated at 726 h. The figure also shows the distribution of emitted ions in SIMS 3D sputtering of the reaction product formed in O_2 -free water, in O_2 -containing water, and in dry O_2 gas, respectively.

Figur 7. Diagram från försök gjorda 2006 av Szakálos, Hultquist & Wikmark¹³

¹² Figur 2a Hultquist et al., "Corrosion of copper in distilled water without molecular oxygen and the detection of produced hydrogen", "SSM Rapport 2013-07, Jan 2013". Rapporten finns här: <http://www.mkg.se/mkg-skriver-nytt-oppet-brev-till-uppsalaforskare> . Direktlänk till rapporten.

¹³ Figur 3 i Szakalos, Hultquis & Wikmark, "Corrosion of Copper by Water", Electrochemical and Solid-State letters, vol. 10(11) ss. C63-C67, 2007. Artikeln finns här: <http://www.mkg.se/mkg-skriver-nytt-oppet-brev-till-uppsalaforskare> . Direktlänk till artikeln.

KTH-forskarna bestämde vätgasbakgrunden för deras utrustning när denna innehöll vatten men inte koppar. De fann att vätgastrycket var 0.01 mbar efter 726 timmars försökstid. Denna mätning gjordes innan korrosionsförsöken genomfördes. Deras utrustning har alltså en mycket låg vätgasbakgrund.

Så till Studsviksforskarna. I figur 8 finns ett diagram som beskriver de mätningar som gjorts av Becker och Hermansson vid Studsvik och som publicerades 2011.

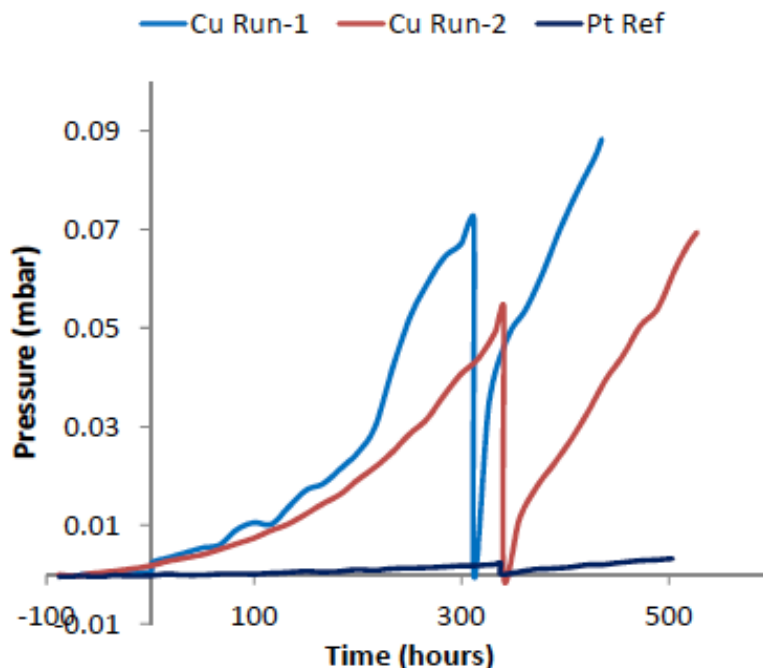


Figure 6 Pressure data for the upper chamber during Cu run-1, Cu run-2 and Pt-ref.

Figur 8. Diagram från försök gjorda 2011 av Becker & Hermansson ¹⁴

Det som visas i diagrammet är två försök med koppar och ett referensförsök där koppars är ersatt med platina. Försöken är gjorda under mycket kortare tid och avbryts med en evakuering mitt i. Därför når trycken bara upp till 0,1 mbar men är uppenbarligen på väg upp för att förmodligen nå ett jämviktsläge kring mellan 0,5 och 1 mbar. Men det viktiga är att referensmätningen med platina knappt ger någon tryckökning alls. Det betyder att utgasningen av väte och vätgasbakgrunden även i deras utrustning är låg.

Det finns alltså stål som har en så låg utgasning av väte att de skulle ha kunnat användas för att bygga er utrustning!

Det går, men kan vara svårt, att bygga en utrustning som inte läcker vätgas

Det är även uppenbart att försöksutrustningen i Studsvik inte läcker. Jag vill passa på att påminna dig om att jag på referensgruppsmötet som hölls den 21 september 2011 på Ångströmlaboratoriet berättade om de försök som höll på att genomföras vid Studsvik och Aaltouniversitetet i Finland åt SSM. Jag betonade särskilt de svårigheter som grupperna haft

¹⁴ Figur 6 i Becker & Hermansson, "Evolution of hydrogen by copper in ultrapure water without dissolved oxygen", SSM Rapport 2011-34, Nov 2011. Rapporten finns här: <http://www.mkg.se/mkg-skriver-nytt-oppet-brev-till-uppsalaforskare> . [Direktlänk till rapporten.](#)

att få utrustningen tät och hur det till och med var så att Studsvik skrivit ett "recept" till Aaltouniversitetet för att hjälpa dem att bygga en tät utrustning. Jag skickade dig och hela referensgruppen receptet och mer information om Studsviksarbetet i samband med mötet. Trots detta lyckade ni inte få en tät utrustning.

Kan en hög vätgasbakgrund påverka korrosionsprocessen?

En annan fråga jag ställt mig är om den vätgas som utgasar från stålet direkt skulle kunna stoppa kopparkorrosionsprocessen i era försök. I princip skulle en hög vätehalt från utgasning av väte från stålet kunna hindra en eventuell korrosionsprocess som avger väte från kopparbiten i det rena syrgasfria vattnet. Om vätemängden i omgivningen är hög kan ett jämviktsläge uppstå.

I vakuum är utgasningen av väte i era utrustningar väldigt hög. Men utgasningen av väte varit säkerligen varit mycket lägre i den undre behållaren i det slutna systemet och i de öppna försöken eftersom det inte är vakuum där. Utgasning av väte blir mycket lägre i den undre behållaren i de slutna systemen eftersom den innehåller en atmosfär av kvävgas och vattenånga vid ungefär normalt atmosfärstryck¹⁵. Samma sak gäller för de öppna försöken som har en atmosfär av kvävgas vid ungefär normalt atmosfärstryck. Men vad gäller de slutna behållarna så tillkommer det ett flöde av vätgas uppifrån genom palladiummembranet, så vätgasbakgrunden kan vara relativt hög även i den undre behållaren.

Samtidigt är det möjligt att den korrosionsprocess som ska undersökas, hur koppar korroderar i syrgasfritt vatten, kanske mycket känslig för hur mycket vätgas som finns i behållaren. Så det finns ett frågetecken här. Men, som jag återkommer till så tror jag inte det problemet är det största ni har haft.

Fungerar palladiummembranet för vätetransport i de öppna försöken i en kvävgasmiljö?

En annan frågeställning, som jag även tog upp i förra brevet, är om de fem öppna burkarnas palladiummembran fungerar lika bra för att släppa igenom väte i den kvävgasmiljö som finns i handskboxen som om det varit luft utanför membranet. Det är möjligt att närvaron av syre utanför membranet driver på transporten genom reaktioner med väteatomer som kommer ur membranet. Du svarade i ditt brev med ett teoretiskt resonemang om att transporten troligtvis är hastighetsbegränsad av diffusionen av väte i palladium som endast beror av partialtrycken utanför och innanför membranet. Men varför har just palladium egenskapen att släppa igenom väte men inga andra gaser. Är det bara fråga om ren diffusion? Frågeställningen är värd att undersöka ytterligare, även experimentellt, särskilt eftersom den även kan ha relevans för de försök som genomförts av Ottilla vid VTT i Finland åt SKB¹⁶.

Användning av fel glas vid försöken

Jag avslutar diskussionen av hur ni byggt era försöksutrustningar med att kommentera frågan om hur ni valt olika sorters glas i de slutna försöken. Du tar i ditt svar upp frågan att MKG på

¹⁵ I skissen på den slutna utrustningen i delrapporten från april 2012 står det att trycket i den undre behållaren är 0,5-1 atm \approx 1 bar. I den slutliga rapporten SKB R-13-31 står det i motsvarande skiss 1 atm. Till skillnad från de försök i liknande utrustning som gjorts av Hultquist, Szakálos m.fl. vid KTH och Becker & Hermansson vid Studsvik så har ni tydligen inte evakuerat den undre utrustningen innan försöket påbörjats. Det får antas att ni i stället har monterat utrustningen i kvävgasmiljön i handskboxen för att undvika att ha syre i den undre delen. Om ni hade evakuerat så hade ni haft ett tryck på ca 28 mbar i den under behållaren bestående av vattenånga i jämvikt med vattnet i vattenbehållaren. Även detta tryck är betydligt högre än vakuum och det är möjligt att resonemanget om att det skulle förekommit en begränsad utgasning av väte skulle ha gällt även då.

¹⁶ SKB R-13-34, Copper corrosion experiments under anoxic conditions, Kaija Ollila, VTT Technical Research Centre of Finland, June 2013.

vår hemsida efter referensgruppsmötet den 14 juni 2013 kommenterade att ni valt att ha med glasbitar i den slutna försöksutrustningen som reagerat med vattnet så att det börjat lösas upp med resultatet att vattnet förorenats. Vi lyfte möjligheten att föroreningarna kunnat påverka kopparytan så att den passiviserats. Du säger i ditt svar att ni inte har sett någon sådan effekt på kopparytan. Det kan så vara, men frågan diskuterades på mötet och både forskarna från KTH och jag själv hade vid den tidpunkten väldigt svårt att få ta del av mätningar från er av hur mycket föroreningar från glaset det funnits i vattnet.

Jag anser fortfarande att det är möjligt att vissa element som finns i glas kan passivera och förhindra korrosion av kopparytor. Ni tar i slutrapporten själva upp frågan om antimon kan göra det på sidan 44 men säger att ni inte tycker det är speciellt troligt. Ni anger att antimon enligt XPS-mätningar bara skulle utgöra en liten del av ytan. Men frågan är kanske i stället hur antimon skulle kunna kombinera med de andra ämnena på ytan för att påverka ytans tillgänglighet för korrosion. Själv tror jag dock att detta är ett mindre problem än den ytbehandling ni har utsatt ytan för innan den läggs i vatten i försöket.

Men jag vill inte lämna valet av glas i era försök riktigt än. Jag kan inte förstå hur ni kunde välja ett glas som så uppenbart inte kunde användas för det ändamål den var tänkt. Du har rätt i att förslaget framkom i referensgruppen att ha med glasbitar i försöket för att kunna undersöka om koppar skulle fastna på ytan. Men då går det ju inte att välja ett optiskt glas vars yta löses upp i rent vatten. I rapporten och i bilaga A där glasets kvalitetssäkring diskuteras så står det att både bägaren som innehåller vatten och den glasbit som ni har lagt i bägaren för att kunna göra mätningar på är av kvalitén "Duran". Att bägaren är av ett bra glas av laboratoriequalität betvivlar jag inte. Men vad jag har förstått har glasbiten som vi mäter på förändrats så mycket av upplösning i vattnet att den blivit ogenomskinlig. Jag skulle tro att det glaset inte är av labbkvalité utan av optisk kvalitité. Det kan fortfarande vara av varumärket "Duran".

Hur som helst har glasbiten lösts upp i vattnet. Det finns ju då ingen möjlighet att mäta på den ytan och dessutom har ni fått stora mängder upplöst glas i det superrena vattnet ni har inhandlat. Jag vill dessutom påpeka att ni har valt att använt kvartsglas i hållaren till kopparbiten trots kunskapen att kvartsglas bör undvikas i försök med väte närvarade eftersom väte kan tränga in i glaset.

Innan vi fortsätter med att diskutera hur ni ytbehandlat kopparbitarna i era försök vill jag summera. Jag tycker det är förvånande att ni, som framställer er som högt kompetenta forskare och som arbetar med det renommé som Ångströmlaboratoriet ger, så många gånger tagit beslut som lett till att det blivit felkällor i försöken. Jag beklagar dessutom att ni inte har valt att använda kompetensen i referensgruppen eller tagit andra kontakter för att se till att era försök får den kvalitet som behövs för att uppnå syftet med arbetet. Jag kommer nu att övergå till att slutligen diskutera den ytbehandling som nu utsatt de kopparbitar som ni undersökt för. Även denna ytbehandling är unik och jag tror att det kan ha blivit fel även här.

Ytbehandling av kopparproverna

Jag vill till att börja med konstatera att det ursprungligen var planerat för att ni både skulle undersöka både koppar som ni specialbehandlat ytan på och koppar utan speciell ytbehandling. Det senare gjorde ni inte, eller så avbröts försöket, så det finns inga resultat från era egna försök annat än med den egna specialbehandlade kopparn¹⁷.

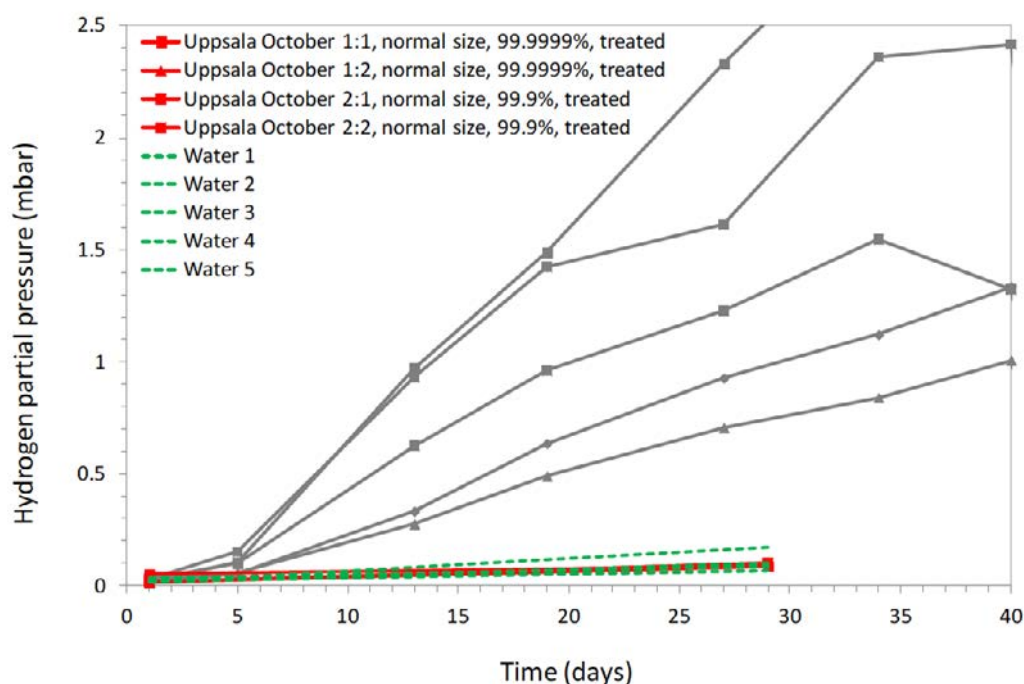
¹⁷ Beslutet att bara använda den särskilt ytbehandlade kopparn måste ha tagits sent. Så sent som i din presentation på referensgruppsmötet den 7 maj 2012 hade ni med ett försök med vanligt slipat koppar och bara en referensutrustning. Se bilaga 4. När ni sedan redovisar era resultat är det i stället fråga om två referensutrustningar i stället. Från beskrivningen på sidan 45 i slutversionen av rapporten SKB R-13-31 skriver ni att "en parallell uppställning till Main 1 bröts eftersom inte resultatet avvek särskilt mycket från Main 1. Jag tror det betyder att ni påbörjade ett försök med vanligt slipat koppar även om vi

Detta är väldigt synd. Om och när ni tar fram en utrustning som inte utgasar så mycket väte anser jag att ni även måste undersöka vanligt slipat koppar. Det är ju trots allt så att "vanlig" och inte ultraren koppar kommer att användas i det tänkta slutförvaret i Forsmark. Kopparkapslarna kommer inte heller vara elektrolyt polerade eller värmebehandlade under skyddsgas.

Det är ju tydligt att ni i inget av era egna försök kunnat hitta några betydande korrosionsprodukter på kopparytorna. Om det har förekommit någon kopparkorrosion har den varit väldigt låg.

Era ytbehandlade kopparbitar har även undersökts i den utrustning som Karsten Pedersen m.fl. på Microbial Analytics Sweden AB, Mican, i Mölnlycke utvecklat för att undersöka kopparkorrosion i syrgasfritt vatten. Utvecklingen av metoden för att undersöka frågeställningen finns beskriven i rapporten SKB R-13-13¹⁸. Rapporten beskriver på ett exemplariskt vetenskapligt sätt hur metoden är framtagen med en särskild noggrannhet i hanteringen av felkällor.

Era specialbehandlade kopparbitar av ultraren (99,9999%) och "vanlig koppar" (99,9%) ger inte heller någon vätegasproduktion i Karsten Pedersens utrustning. Detta har inte ni själva ännu redovisat men SKB:s Allan Hedin redogjorde för resultaten på Kärnavfallsrådets internationella symposium "New insights into the repository's engineered barriers" i Stockholm den 20-21 november, 2013. Ett diagram med resultaten finns i figur 9 nedan¹⁹. Hedin benämner koppar med er ytbehandling "Uppsalakoppar" och det gör även jag i fortsättningen.



Figur 9. Resultat från försök med Uppsalakoppar i försök vid Mican

aldrig redovisat det. Men eftersom resultatet av tryckmätningarna ändå bara visar hur otätt en utrustning är spelar det mindre roll.

¹⁸ 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, Chukharkinaa, Eriksson, Hallbeck, Hallbeck, Johansson, Johansson, Pedersen, June 2013. Rapporten finns här: <http://www.mkg.se/mkg-skriver-nytt-oppet-brev-till-uppsalaforskare> . [Direktlänk till rapporten.](#)

¹⁹ Diagrammet finns på sidan 26 i presentationen. Hela Allan Hedins presentation på symposiet och även din egen presentation finns här: <http://www.mkg.se/karnavfallsradets-symposium-om-de-konstgjorda-barriarerna-i-det-planerade-slutforvaret>

Det syns tydligt att varken proven med ultraren eller ”vanlig” koppar ger någon vätgas. De övre svarta kurvorna visar hur vätgas avges från andra kopparbitar som undersökts med utrustningen vid Mican. Det tål att nämnas att er vanliga koppar har en renhet av 99,9% och därmed är mindre ren än den koppar som används vid försöken vid KTH och vid försöket vid Studsvik som innehåller ca. 99,95% koppar.

Det är något som inte stämmer. Det är uppenbart att den ytbehandling som Uppsalakoppar har utsatts för ger helt andra resultat än för koppar som inte ytbehandlats på det sättet. Och det oberoende av hur mycket föroreningar det finns inne i kopparn.

I referensgruppen har den del av er ytbehandling av kopparbitarna som utgör elektrolytpolering i första hand diskuterats som en risk för att väte skulle tryckas in i kopparytan under behandlingen. Den frågan tog jag även upp i mitt första brev och du har gett er syn på frågan. Jag har blivit uppmärksam på en artikel som generellt behandlar problemet med att väte tränger in i metallen vid elektrolytpolering²⁰. Det är artikeln inte fråga om koppar utan stål, men den är likväl relevant. I artikeln sägs att det är ett välkänt problem att vätgas laddas in i metallen vid elektrolytpolering. Den kan vara värd att studera.

Jag har även noterat att artikeln inleds med följande konstaterande:

“Electropolishing is one of the main technological processes advised for surface finishing of stainless steels [1–5]. This not only removes the deformed layer and improves surface roughness but also forms a very effective, thin passive film on the surface.”

Rostfritt stål är inte koppar. Den passiva filmen som bildas på den elektrolytpolerade jämna ytan på rostfritt stål är ofta en oxid av legeringsämnen.

Men frågan om vilken effekt som elektrolytpoleringen av Uppsalakopparn i kombination med efterbehandlingen kan ha haft för att eventuellt passivera kopparbiten mot korrosion tror jag är mycket mer intressant än frågan om att väte kan ha laddats in i kopparbiten som skulle leda till viss passivering.

Det är uppenbart att både Allan Hedin och du är funder samma över vad ytbehandlingen som är speciell för Uppsalakoppar kan ha åstadkommit. Det var tydligt från era presentationer på Kärnavfallsrådets internationella symposium.

Det är väl känt att en väldigt slät metallyta generellt sett kan vara mer korrosionsbeständig än en som är mindre slät. Det tar Allan Hedin upp i sin presentation, men frågan är om det räcker för att förklara den korrosionsbeständighet som Uppsalakoppar kan ha fått.

Vad kan då ha hänt med bitarna med Uppsalakoppar vid den ytbehandling som ni utsatt den för? Det som jag nu säger i fortsättningen är endast en hypotes som måste utredas ytterligare. Men den är väl värd att beaktas.

Det ni har gjort med kopparbitarna är att först behandla dem med elektrolytpolering för att sedan hetta upp bitarna först i vätgas för att reducera bort eventuella oxider som bildats på ytan under poleringen. Ni har slutligen höjt temperaturen ytterligare för att i vakuum försöka driva ut eventuell allt väte ur utrustningen (och kopparbiten). Ni har försökt att undvika att kontaminera kopparbitarna genom att använda en argonmiljö.

Men vad har egentligen hänt med ytan efter elektrolytpoleringen och efterbehandlingen? Jag börjar med att i figur 10 nedan redovisa en tabell med resultat från er undersökning med röntgenfotoelektron-spektroskopi, XPS, av ytan på kopparbitarna som gjorts före och efter de

²⁰ Hryniewicz et al., ”SIMS analysis of hydrogen content in near surface layers of AISI 316L SS after electrolytic polishing under different conditions”, Surface & Coatings Technology, vol. 205 ss. 4228–4236, 2011.

Artikeln finns här: <http://www.mkg.se/mkg-skriver-nytt-oppet-brev-till-uppsalaforskare> .
[En direktlänk till artikeln.](#)

två värmebehandlingarna (men efter elektrolytpoleringen). Tabellen finns i på sidan 9 i den delrapport "Koppars korrosion i ultrarent vatten" som ni presenterade för referensgruppen i april 2012. Tabellen finns inte med i utkastet till er rapport "SKB R-13-31 Koppars korrosion i ultrarent vatten" som referensgruppen fick ta del av den 6:e juni, 2013 eller i slutrapporten²¹.

Tabell I. XPS-analys av kopparsubstraten. Värden i atomprocent.

Element	Obehandlad plåt	Värmebehandlad plåt	Behandlad + sputtrad plåt
C	39	51	7
Cu	20	32	90
O	38	13	1
F	0	1	1
P	3	2	0

Figur 10. XPS-analys av koppar före och efter den uppvärmda efterbehandlingen

XPS är en teknik där man bestrålar en yta med röntgenstrålning och när röntgenstrålarna träffar ytan skickas elektroner ut. Energin från dessa elektroner ger en signal som gör att det går att veta vilka ämnen är på ytan, men bara alldeles nära ytan. Det går inte att se vilken struktur ämnena på ytan har. Det som är viktigt i tabellen i figur 10 är hur mycket föroreningar det finns på ytan i både obehandlad plåt, som är hur ytan ser ut efter elektrolytpoleringen, och "värmebehandlad plåt", som är Uppsalakoppar²².

Som jag sa i mitt förra brev är det lite förvånande att det finns så mycket föroreningar på kopparytan, både före och efter värmebehandlingen. Från ditt svar på mitt första brev och på det som sägs i texten i delrapporten tabellen kommer från förstår jag att ni anser att det är normalt att ytorna är så förorenade. Jag undrar det.

Värmebehandlingen har varit till för att reducera bort syre från ytan. Det verkar ha delvis fungerat eftersom syrehalten har minskat något efter behandlingen. Men halten kol har i stället ökat. Det är känt att kol har en affinitet, "förkärlek", för att belägga en kopparyta som värmebehandlas. Frågan är hur kolstrukturen ser ut efter värmebehandlingen. Koppar används som ett material att bilda grafen på. Är det möjligt att kolet som finns kvar på kopparytan på Uppsalakopparn har en struktur som är vattenavstötande och därmed utgör en passiverande film?

Jag har även observerat att det är känt att det kan bildas tunna lager av tätpackade självskapade tunna lager av organiska ämnen på kopparytor som kan vara effektiva barriärer för kopparkorrosion²³. Det är även känt att fosfater kan fungera som ett skydd mot korrosion

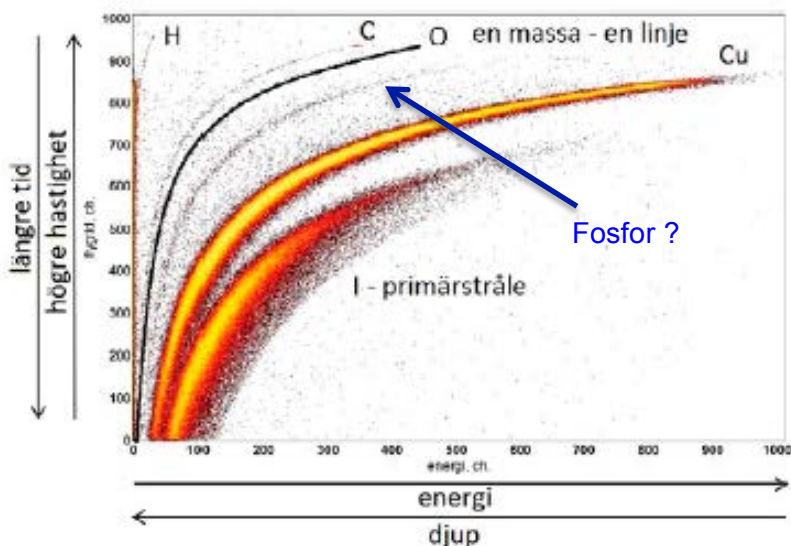
²¹ Se not 2 för att få tag på de olika versionerna.

²² Den tredje kolumnen beskriver ett försök att få veta hur tjock ytföroreningarna är efter behandlingen. Sputtering är en teknik där tunga atomer, ofta ädelgaser – i detta fall argon, skjuts in mot ytan som ska undersökas. Atomerna som träffar ytan har hög energi och "gräver sig ner" genom ytan genom att "sputtra bort" ytan. Den största delen av denna energi kommer tas upp i de översta atomlagerena (normalt till 2-5 nm djup). På så sätt går det få en känsla för hur tjockt ett ytlager är. I och med att "sputtringen" med tunga atomer värmer upp ytan så smälter den koppar som finns på ytan samtidigt som lättare atomer försvinner är det snarare kokningen av ytan än den direkta kollisionen mellan argonjonerna och atomerna i ytan som ger sputtringen. Mätningen i tabellen visar att ytlagret är ca 2,5 nm tjockt, kanske tjockare.

²³ Hosseinpour S., Molecular studies of initial atmospheric corrosion of copper Exploration of ultra-sensitive techniques for the inhibiting effect of self assembled monolayers, and the effect of gamma radiation, avhandling, KTH, december 2013. [Direktlänk till avhandlingen.](#)

av koppar²⁴. Det finns både kol, syre och fosfor i det ytskikt som finns som beläggning på det Uppsalakoppar ni skapat. Om det även finns väte bundet i molekylform går inte att se med XPS. Det är därför möjligt att det bildats en film på kopparytan som, genom en eller flera mekanismer, kan ha passiverat kopparytan.

Jag vill dessutom peka på mer mätning med ERDA som beskrivs i appendix D.2 på sidan 87 i slutversionen av SKB R-13-31. Jag har lagt in diagrammet i figur 11 nedan.



Figur D-1. TOF-ERDA spektrum av ren Cu. Varje atommassa motsvaras av en kurva. Här har för tydlighets skull kurvan för syre accentuerats.

Figur 11. Resultat av ERDA-mätning från appendix D.2 i R-13-31

Diagrammet visar djupprofilen ner till ca. 15 nm för de ämnen som redovisas. Det syns att det finns både syre, kol och väte i ytskiktet. Dessutom finns det en linje till som inte är redovisad. Förmodligen är det fosfor.

Det behövs inte mycket för att åstadkomma ett passiverande skikt. Om man tar parallellen med kisel så behövs det mindre än ett monolager av väte och flor för att få en icke reaktiv ytan. Kisel är definitivt inte termodynamisk stabilt och skulle bilda ett oxidskikt i både vatten och luft. I fallet med koppar har vi en odefinierad mängd fosfor eftersom fosforet mycket väl kan ligga som ett monolager under ett kolskikt. Ett monolager på ett djup av 2-3 nm ger en ekvivalent respons i XPS på ett par %. Så fosfor kan mycket väl ge ett passivt lager. Kolet är 2-3 nm tjock och detta motsvara tjockleken av den kromoxid (korrosionsskydd) som finns på rostfritt stål. Så med den information som finns går det definitivt inte att utesluta att man fått en passivering, utan det är kanske till och med en mycket trolig förklaring.

Om det bara är slätheten av ytan som är det som ger ett skydd mot korrosion så ändrar det inte termodynamiken utan bara kinetiken av en korrosionsprocess. I så fall skulle det bara vara en tidsfråga innan Uppsalakoppar börjar producera vätgas i Mican-försöken i Mölnlycke. Men om det är en film som hindrar korrosionen är det en helt annan sak. Då kan skyddet mot korrosion vara länge.

²⁴ Dartmannet al. "Copper corrosion in drinking water systems – effect of pH and phosphate-dosage", Materials and Corrosion, vol 61(3) ss. 189–198, March 2010. [En direktlänk till artikeln.](#)

Fortsatta försök

I mitt förra brev hade jag ett antal förslag på undersökningar som det vore bra om ni kunde fortsätta ert arbete med att genomföra. Du skriver i ditt svar att de sex punkter till åtgärder som jag föreslog är relevanta och att de i vissa fall har undersökts eller är under pågående undersökning. Det är bra.

Som du förstår tycker jag att det mest intressanta att undersöka i dagsläget är vad som skiljer ytbehandlingen av Uppsalakoppar från annan koppar. Till att börja med bör det enklaste försöket utföras, något som jag även föreslog i mitt förra brev. Det är att ta bitar av Uppsalakoppar, både ultraren och vanlig, och göra en enkel mekanisk polering av ytan. Sedan kan bitarna undersökas av Karsten Pedersen i Mican-utrustningen. Om det bildas vätgas från de kopparbitarna är det bara ytbehandlingen av kopparbitarna som passiverat kopparbitarna. Därmed så blir alla de försök som genomförts i Uppsala med den typen av koppar ointressanta. Det är bara att börja om från början även vad gäller hur kopparbitarna ytbehandlats.

Öppenhet

Det har inte varit lätt att skriva detta öppna brev. Det är inte roligt att upptäcka att forskning som utförs inte görs på ett sätt som gör det möjligt att undersöka den frågeställning som ska undersökas. Samtidigt är det något som händer. Allt inte blir som tänkt.

Du skriver i ditt svar på mitt första brev att ni i Uppsala är oberoende forskare och ni aldrig har hemlighållit något. Efter att ha följt ert arbete och hur ni har agerat tillsammans med er uppdragsgivare SKB i olika sammanhang vill jag ändå påstå att ni inte heller ha varit helt öppna med allt ni har gjort. Men jag förstår att det inte heller alltid är möjligt att arbeta helt öppet under de kontraktvillkor som ni har med SKB.

Trots att jag framför en rätt omfattande kritik i detta öppna brev hoppas jag att vi kan fortsätta att ha en dialog. Och att alla de andra forskare som intresserar för dessa frågor får en möjlighet att bidra till en fortsatt utveckling av den vetenskapliga kunskapsbasen för hur koppar (fortfarande eventuellt?) kan reagera med rent syrgasfritt vatten. Och i nästa steg i en slutförvarsliknande miljö.

Med vänlig hälsning,



Johan Swahn

Kanslichef

070-467 37 31

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

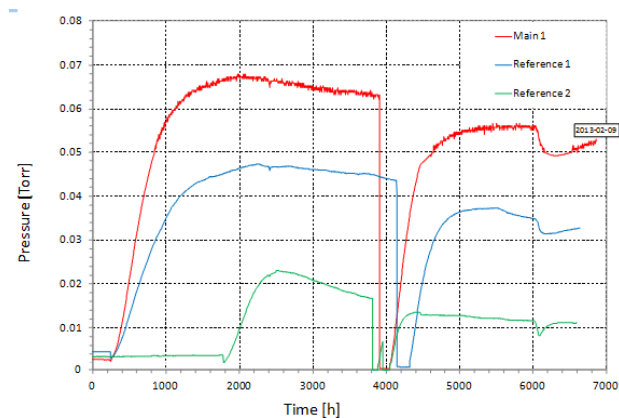
Olle Grinder, PM Technology AB

Torbjörn Åkermark, Uppsala universitet

Tryckloggningsförsöken-fortsättningen



Vätgasbildningen



Tabell 5.1. Maximal tryckökning av vätgas

Utrustning	Maximal lutning (Torr/h)	Dito efter pumpning (Torr/h)
Main 1	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$
Reference 1	$4.6 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$
Reference 2	$5.3 \cdot 10^{-5}$	$8.5 \cdot 10^{-5}$

Massbalanser vätgas-produktmängder

Tabell 6.1. Jämförelse mellan produktmängd och utfall av analyser.

Källa för Cu	Uppmätt ^a	Antal mol Cu/år	Antal mol H ₂
Koppar(I)oxid	< 2 nm/år	2.8·10 ⁻⁷ mol/år	
Cu ²⁺ i vattenlösning ^b	< 10 ppb/år	1.6·10 ⁻⁸ mol/år	
Cu inlöst i glaset ^c	< 0.2 nm/år	2.8·10 ⁻⁸ mol	
Totalt		3.2·10⁻⁷ mol/år	4·10⁻⁵/år

Ca 100 x mer vätgas än korrosionsprodukter !

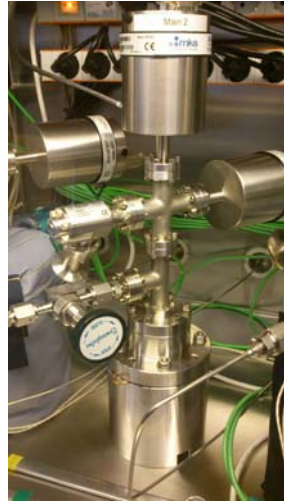
Var kommer vätgasen ifrån ?

- Referenskörningarna ger nästan lika mycket vätgas som huvudförsöket.
- Hur bildas vätgasen vid referenskörningarna ?
- **Hur kan vi testa detta ?**
Genom referensförsök utan vatten både med och utan palladium membran.

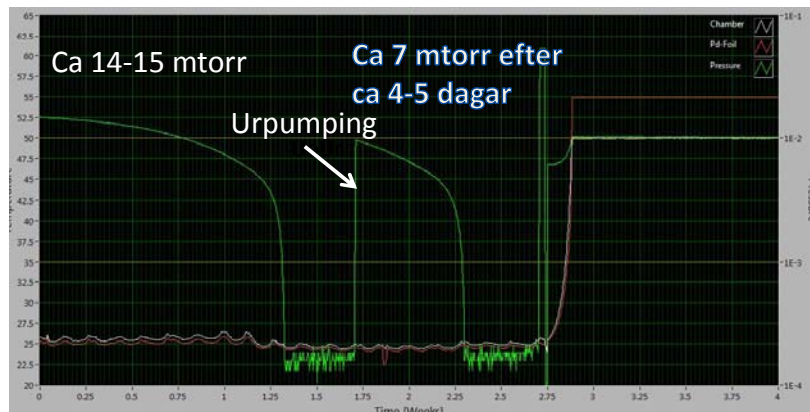
Test av det nya locket



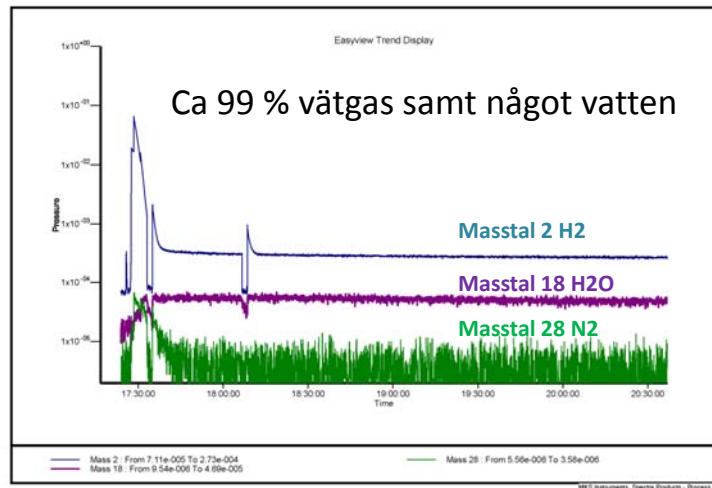
Inre tätning med VCR för
Pd membran.
Yttretätning CF-38 mot
atmosfären



Urgasning efter pumpning Öppet lock mot glovebox



Analys av gasfasen efter första trycktestet vid ca 7 mtorr



Slutsats

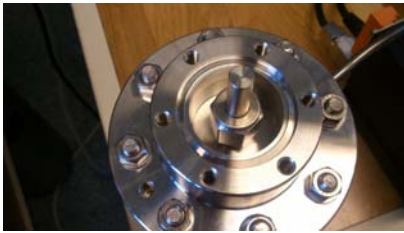
Vätgas bildas i locket,

Troligen från urgasning från det rostfria stålet.

Hur stor är urgasningen ?

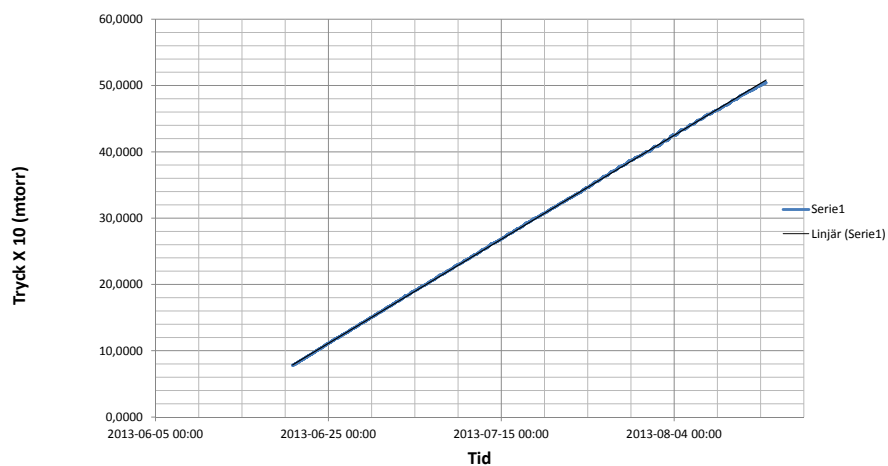
Test av lock utan Palladium

Locket blindat mot yttre atmosfär



Tryckökning nya locket blindat

Trycklogg bara Locket



Urgasning blindat lock

Beräknad ytarea: ca 300 cm²

Gasvolym: 100 cm³

Tryckökningstakt = 8.4 mtorr/dygn (start) RT

6.6 mtorr/dygn (efter ca 45 dagar) RT

8 mtorr/dygn = **1.6 10⁻⁵ mol/år**

(bildning enl. tidigare ca 2 10⁻⁵)

Urgasningshastigheter per ytarea:

2 - 3 10⁻¹¹ torr · l/s · cm²

Åtgärder för att minsta urgasningen

- Urbakning vid högre temperaturer (300-400C)
- Lufturbakning, tjockare oxidskikt minskar urgasningen (?)
- Byte av tryckmätaren
Tryckmätaren kan ej bakas ur, ca 1/3 av vätgasen kommer från tryckmätarna
- Test av tryckmätare med keramisk diafragma

Från: Johan Swahn johan.swahn@mkg.se
Ämne: Förklaring till mätvärden i tabell i presentation
Datum: 15 januari 2014 15:21
Till: Mikael Ottosson Mikael.Ottosson@mkem.uu.se
Kopia: Mats Boman mats.boman@mkem.uu.se

Hej Mikael!

En kort fråga. Det är lite svårt att tolka vilka mätvärden som är uppmätta i figuren "Tryckökning nya locket blindat" nedtill på sidan 5 i din presentation som finns i Bilaga B från förra möte med SKB:s referensgrupp. Det är bild nummer 10 i presentation.

Det jag undrar över är värdena till vänster. Kan du ge mig värdena på skalan i Torr?

Med vänlig hälsning,

Johan

cc Mats Boman

--

Johan Swahn

Kanslichef
Miljöorganisationernas kärnavfallsgranskning, MKG
Norra Allégatan 5, 3 tr
413 01 Göteborg

Telefon: 031-711 00 92 Fax: 031-711 46 20
Mobil: 070-467 37 31
E-post: johan.swahn@mkg.se
Skype: jswahn
Hemsida: <http://www.mkg.se>

Från: **Mikael Ottosson** mikael.ottosson@kemi.uu.se
Ämne: SV: Förklaring till mätvärden i tabell i presentation
Datum: 15 januari 2014 16:50
Till: Johan Swahn johan.swahn@mkg.se
Kopia: Mats Boman mats.boman@kemi.uu.se

Hej Johan,

Jag antar att det är denna bild du menar? (se bifogad fil)
Full skala på y-axel är 0.6 Torr.

OBS detta är bara ett test av locket, trycket förkommer inte in något av det experiments som har redovisats i rapporten.
(Så att du inte missuppfattar detta som Peter S gjorde).

Mvh,

Mikael

Mikael Ottosson PhD

Chemistry, The Ångström Laboratory

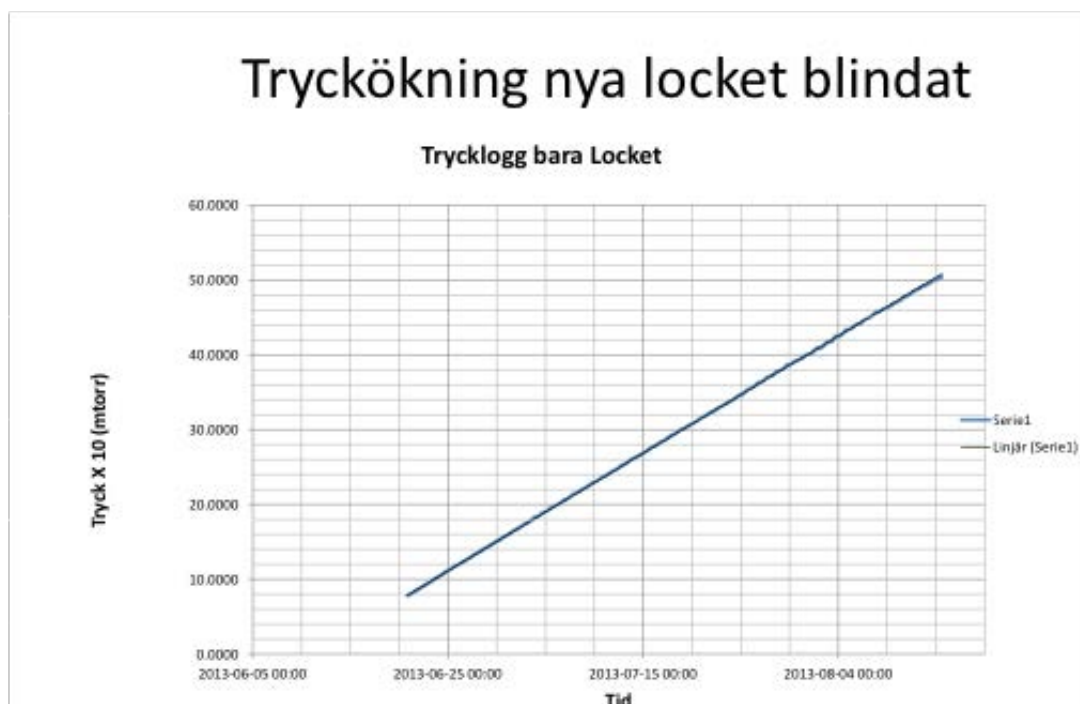
Inorganic Chemistry

018-4713761, 070 9935901

Mikael.ottosson@kemi.uu.se

Från: Johan Swahn [johan.swahn@mkg.se]
Skickat: den 15 januari 2014 15:21

[Visa mer från Johan Swahn](#)



Från: **Mikael Ottosson** mikael.ottosson@kemi.uu.se 
Ämne: Svar på dina frågor
Datum: 6 februari 2014 13:57
Till: Johan Swahn johan.swahn@mkg.se
Kopia: Mats Boman mats.boman@kemi.uu.se

Hej Johan,

Här kommer en wordsida med svar på dina frågor.

Med vänlig hälsning,

Mikael

Mikael Ottosson PhD

Chemistry, The Ångström Laboratory

Inorganic Chemistry

018-4713761, 070 9935901

Mikael.ottosson@kemi.uu.se

Från: Johan Swahn [johan.swahn@mkg.se]
Skickat: den 26 januari 2014 11:23
Till: Mikael Ottosson
Kopia: Mats Boman
Ämne: Re: Förklaring till mätvärden i tabell i presentation

Hej Mikael!

Jag är ledsen, men jag tror inte jag har fått svar på den fråga jag ställer.

Du säger att ni inte har gjort en mätning på ett helt tätt helt tomt system.

Eftersom ni inte gjort den mätningen så måste jag insistera med att be dig svara på en fråga på ett tänkt försök.

Frågan: Tänk dig den enklaste utrustningen. Vi tar bort locket och kopplar helt tätt ihop den nedre och den övre delen. Det är helt tomt i övrigt. Vad gäller amplituden, liknar då signalen från tryckmätningen den som finns i den mätning du gjort med den täta övre delen med det blindade nya locket eller liknar den signalen från Ref 1? Signalerna skiljer sig ungefär en tiopotens i amplitud på 1500 timmar.

En första följdfråga: Om signalen amplitudmässigt liknar signalen från Ref 1, vad beror det på?

En andra följdfråga: Om signalen amplitudmässigt liknar signalen från den täta övre delen med det blindade locket, vad är det förväntade ungefärliga maxvärdet på signalen och efter vilken ungefärlig tid?

En tredje följdfråga: Skulle signalen markant vara annorlunda amplitudmässigt om den dessutom innehöll det nya locket utan blindlock.

Med vänlig hälsning,

Johan

Frågan: Tänk dig den enklaste utrustningen. Vi tar bort locket och kopplar helt tätt ihop den nedre och den övre delen. Det är helt tomt i övrigt. Vad gäller amplituden, liknar då signalen från tryckmätningen den som finns i den mätning du gjort med den täta övre delen med det blindade nya locket eller liknar den signalen från Ref 1? Signalerna skiljer sig ungefär en tiopotens i amplitud på 1500 timmar.

Ett helt tätat system kommer att ge en tryckökning (som funktion av tiden) i samma storleksordning som det blindade locket.

Main 1 stannar av pga sidoläckage (dock ger den maximala hastigheten (derivatan) ett rimligt värde på vätgasurgasningen)

En första följdfråga: Om signalen amplitudmässigt liknar signalen från Ref 1, vad beror det på?

En andra följdfråga: Om signalen amplitudmässigt liknar signalen från den täta övre delen med det blindade locket, vad är det förväntade ungefärliga maxvärdet på signalen och efter vilken ungefärlig tid?

Detta gäller generellt för rostfria stål (300 serien) och väteurgasning: Det verkar som om trycket stannar av vid ca 7 bar.

OBS Detta gäller om det är 1 ppm väte i stålet och efter oändligt lång tid.

I praktiken kommer trycket att öka så länge man mäter.

Hur snabb tryckökningen är beror på (förutom vätehalten i stålet) ytarea/volym förhållandet. Att som i detta fall ha en liten volym i förhållande till ytarean ger en rel. snabb tryckökning.

En tredje följdfråga: Skulle signalen markant vara annorlunda amplitudmässigt om den dessutom innehöll det nya locket utan blindlock.

Skillnaden är inte så stor i ytarea, så utgasningen borde bli likartad. Detta gäller om urganingshasteten är lika.

OBS Vi har gjort betydligt mer omfattande bakningar att de nuvarande systemen så den kommande tryckloggningen experimenten kommer att ge lägre bakgrunder. Detta kommer att redovisas senare.

Från: Johan Swahn johan.swahn@mkg.se
Ämne: Re: Svar på dina frågor
Datum: 18 februari 2014 13:34
Till: Mikael Ottosson mikael.ottosson@kemi.uu.se

Hej Mikael!

Tack!

Jag undrar om det ska stå: "Det verkar som om trycket stannar av vid ca 7 bar." Är inte det ett lite högt tryck?

Med vänlig hälsning,

Johan

[Visa mer från Mikael Ottosson](#)

Från: **Mikael Ottosson** mikael.ottosson@kemi.uu.se
Ämne: SV: Svar på dina frågor
Datum: 19 februari 2014 13:08
Till: Johan Swahn johan.swahn@mkg.se

Hej Johan,

Nej då, det ska vara 7 Bar.

Men det är jämnvikstrycket, efter oändligt lång tid.

I praktiken kommer trycket att öka hela tiden hur snabbt det ökar beror på framförallt på ytarean.

Om man minskar väteinnehåller i stålet kommer även urgasningshastigheten att minskas.

Mvh,

Mikael

Mikael Ottosson PhD

Chemistry, The Ångström Laboratory

Inorganic Chemistry

018-4713761, 070 9935901

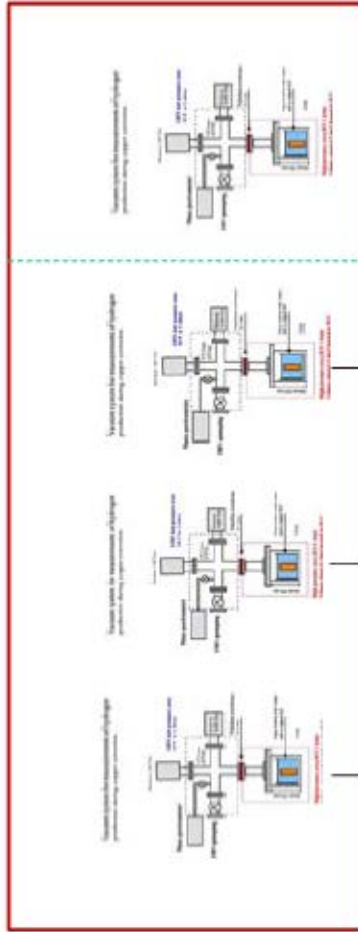
Mikael.ottosson@kemi.uu.se

Från: Johan Swahn [johan.swahn@mkg.se]
Skickat: den 18 februari 2014 13:34

[Visa mer från Johan Swahn](#)

Corrosion of Copper in oxygen free water Hydrogen continuous measurements

Glove box Outside glove box



Pure H₂O + heat
Treated Cu

Pure H₂O +
grinded Cu

Pure H₂O
Duran (blank)

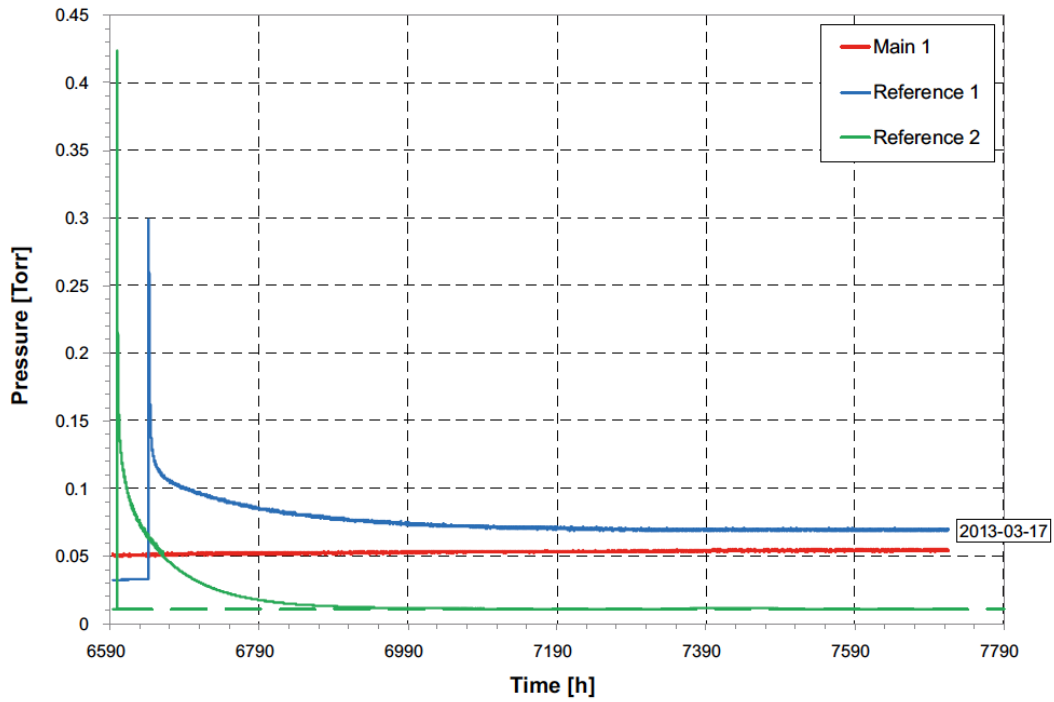
Set-Up outside
box

About 100 cm² of Cu in each set-up



UPPSALA
UNIVERSITET

Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden



Figur 6-3. Tryckutjämning mellan vakuump- och reaktionskammare i Reference 1 och 2 efter tillförel av vätagas. I samma figur är även den samtidiga loggningen av Main 1 inritad.