

Kopparkorrosion



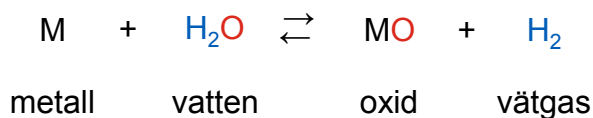
Replikens övergripande slutsats

- I säkerhetsanalysen SR-Site, som ligger till grund för SKB:s ansökan om att få bygga Kärnbränsleförvaret i Forsmark, har vi analyserat betydelsen av processer som kan tänkas påverka kapselns långsiktiga integritet, t ex korrosion
- De invändningar som lagts fram under förhandlingen går ut på att SKB i sin säkerhetsanalys missat eller felbedömt några korrosionsprocesser
- I denna replik kommer jag att visa att SKB beaktat samtliga av de anförda processerna, samt analyserat konsekvensen av var och en med slutsatsen att ingen av dessa processer påverkar kapselns integritet eller Kärnbränsleförvarets långsiktiga säkerhet

Korrosion – begrepp

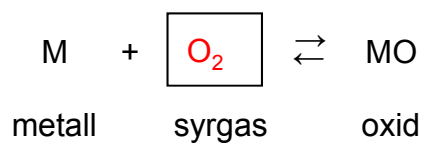
Korrosion är nedbrytning av en metall genom reaktion med kemiska ämnen i dess omgivning, t ex järn som rostar

Ämnen som kan orsaka korrosion är t ex syrgas, sulfider och vatten



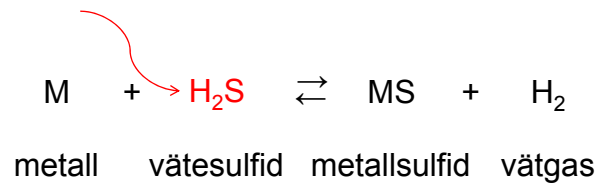
Korrosion kan mätas genom t ex bildad oxid eller vätgas

Korrosion – massbalans



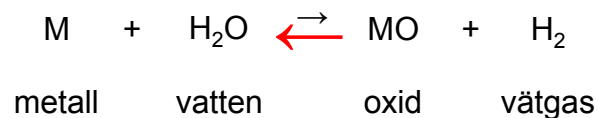
I vissa sammanhang kan korrosion begränsas av att ämnet som reagerar med metallen endast finns i ändlig mängd, korrosionen begränsas då av att det ämnet tar slut

Korrosion – transportbegränsningar



I andra sammanhang finns det en outtömlig källa av det korrosiva ämnet och korrosionen kan då begränsas av hur snabbt ämnet transporteras till metallföremålet genom t ex lera eller berg

Korrosion – kemisk jämvikt



Vissa korrosionsprocesser begränsas av att energibalansen mellan ämnena gör att reaktionen hellre vill gå tillbaka till metallen än att korrosionen fortgår

Korrosion – exempel på jämvikter

Järn + Syrgas \longrightarrow Korrosionsprodukter

Guld + Syrgas \longleftarrow Korrosionsprodukter

Koppar + Syrgas \longrightarrow Korrosionsprodukter

Koppar + Vatten \longleftarrow Korrosionsprodukter

Olika former av korrosion

När ett metallföremål korroderar kan det se ut på olika sätt:

- I vissa fall sker korrosionen relativt jämnt över metallens yta och man kan då mäta korrosionens omfattning som ett korrosionsdjup i t ex nm, μm eller mm (*allmän korrosion*)



Olika former av korrosion

När ett metallföremål korroderar kan det se ut på olika sätt:

- I vissa fall sker korrosionen relativt jämnt över metallens yta och man kan då mäta korrosionens omfattning som ett korrosionsdjup i t ex nm, μm eller mm (*allmän korrosion*)
- I andra kombinationer av metall och miljö kan korrosion ske mycket ojämnt över ytan och man kan då se distinkta gropar på en i övrigt ganska slät yta (*lokal korrosion*)



Olika former av korrosion

När ett metallföremål korroderar kan det se ut på olika sätt:

- I vissa fall sker korrosionen relativt jämnt över metallens yta och man kan då mäta korrosionens omfattning som ett korrosionsdjup i t ex nm, μm eller mm (*allmän korrosion*)
- I andra kombinationer av metall och miljö kan korrosion ske mycket ojämnt över ytan och man kan då se distinkta gropar på en i övrigt ganska slät yta (*lokal korrosion*)
- Under vissa speciella förutsättningar kan korrosion ibland resultera i sprickor i metallen (*spänningskorrosion*)



Forskning om koppar i slutförvarsmiljö under fyra decennier...

Litteraturstudier

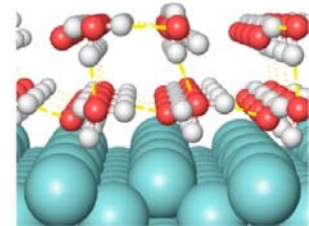
- Naturliga kopparfyndigheter, arkeologiska föremål, lokal korrosion mm

Beräkningar

- Kvantmekanik – koppars ytegenskaper och inre materialegenskaper
- Termodynamik – koppars stabilitet i grundvattenmiljö, inre materialegenskaper
- Modellering av grundvattenkemi, sulfidtransport mm

Laborariestudier

- Korrosionsprovning av svetsat och kallbearbetat material mm
- Elektrokemiska studier av sulfidkorrosion och andra miljöer
- Metallografiska studier (mikroskopi) av kopparsulfidfilmer
- Spänningskorrosion, strålningseffekter, mikrobiologi, syrgasfritt vatten mm



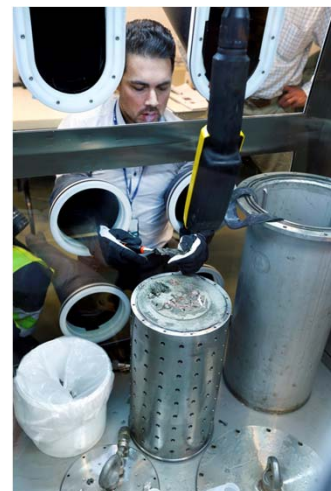
Fältförsök i Äspölaboratoriet kalla, uppvärmda, med olika bentonitsorter mm

Internationella samarbetsprojekt med t ex finska Posiva och kanadensiska NWMO

Forskning om koppar i slutförvarsmiljö under fyra decennier...



Återtag av fältförsöket MiniCan i Äspölaboratoriet 2015



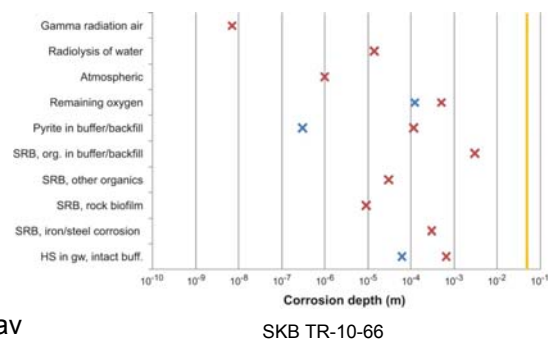
Korrosionsprocesser i säkerhetsanalysen SR-Site

Korrosion orsakad av syrgas

- **Ändlig mängd** syrgas som introduceras vid deponering
- I grundvattnet finns ingen syrgas

Korrosion som orsakas av sulfider

- Sulfider finns i grundvattnet
- Korrosionen begränsas av de låga halterna samt grundvattnets **långsamma transport** genom berg och bentonitlera
- Mikrobiologisk omvandling av sulfat till sulfid begränsas av den långsiktiga tillgången på näring, samt bentonitens höga svälltryck



Översikt av repliken

- Hypotesen om korrosion av kopparkapseln i rent syrgasfritt vatten (Hultquists hypotes)
- Tolknings av SKB:s fältförsök och betydelsen av uppmätta korrosionshastigheter
- Korrosion av kopparkapseln orsakad av strålning från kärnbränslet
- Korrosion i gasfas under omättade förhållanden
- Korrosion orsakad av jordströmmar
- Risken för lokal korrosion
- Risken för spänningskorrosion
- Utvalda synpunkter på Peter Szakálos presentation
- Slutsatser om framlagda synpunkters betydelse för säkerhetsanalysen av Kärnbränsleförvaret

Översikt av repliken

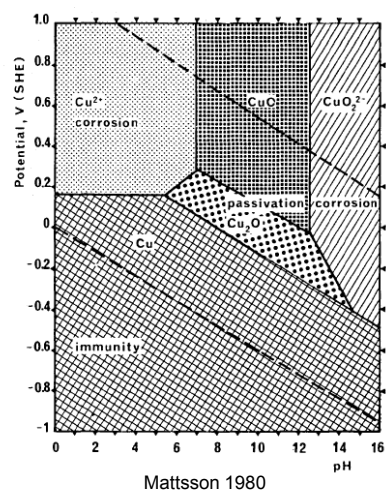
- Hypotesen om korrosion av koppar i rent syrgasfritt vatten
- Tolkningar av SKB:s fältförsök och betydelsen av uppmätta korrosionshastigheter
- Korrosion av kopparkapseln orsakad av strålning från kärnbränslet
- Korrosion i gasfas under omättade förhållanden
- Korrosion orsakad av jordströmmar
- Risker för lokal korrosion
- Risker för spänningskorrosion
- Utvalda synpunkter på Peter Szakálos presentation
- Slutsatser om framlagda synpunkters betydelse för säkerhetsanalysen av Kärnbränsleförvaret

Koppar i rent syrgasfritt vatten

Vetenskaplig konsensus är att reaktionen mellan koppar och rent syrgasfritt vatten är starkt begränsad av den kemiska jämvikten

Detta betyder att koppar reagerar med vattenmolekyler men i så liten omfattning att det i praktiken är omöjligt att mäta

- T ex Pourbaix 1974, Wranglén 1985, Landoldt 2007, Mattsson 2009 talar om det som "immunitet" eller att koppar inte korroderas av vatten
- Beverskog 1997 reviderade Pourbaix analys genom att beakta flera mindre stabila kopparföreningar och slutsatsen kvarstår



Hultquists hypotes

Gunnar Hultquists observation och hypotes

- Observation: vätgas detekteras i ett experiment med koppar i rent vatten, mängden vätgas *en miljon* gånger högre än vad som medges av den kemiska jämvikten som beräknats av författarna på föregående bild, SKB, samt Digby Macdonald 2013 (SSM 2011:09)
- Hypotes: *koppar korroderas av vatten*

Tre problem

- Ingen förklaring till vätgasen som är förenlig med den kemiska jämvikten för koppar i vatten
- Kunde inte påvisa korrosionsprodukter av koppar i mängder som motsvarar vätgasen
- Försöksupställning bestående av metallerna stål och palladium, vilket kan ha stört experimentet

Hultquists hypotes – försök till upprepning



Tre tidiga försök att reproducera Hultquists observation, lyckades inte (Simpson 1987, Eriksen 1989, Möller 1995)

Försök vid VTT i Finland kunde inte heller påvisa korrosion (Ollila 2013)

Flera nya experiment och teoretiska studier av SKB under 2009-2016

- Upprepning av försök med bättre kontroll på syre, väte och kopparytans renhet
- Alternativt experiment där man undviker andra metaller som kan korrodera eller släppa ifrån sig väte från tillverkningsprocessen
- Experimentella och teoretiska försök att identifiera hittills okända kopparföreningar som skulle kunna utgöra drivkraft för korrosion

Slutsats från nya arbeten

- Inte i något av de mer välkontrollerade experimenten har vätgas orsakad av korrosion eller andra korrosionsprodukter (t ex kopparoxider) kunnat observeras.
- Saknas såväl experimentellt som teoretiskt stöd för korrosion av koppar i rent syrgasfritt vatten (utöver den oerhört ringa omfattning som förutsägs av den kemiska jämvikten)

SYSTEMET	CLAB – CLINK	KÄRNBRÄNSLEFÖRVARET	2017-09-11	19	SKB
Säkerhet efter förslutning MKB och samråd					

försök till upprepning

Tre tidiga försök att reproducera Hultquists observation, lyckades inte (Simpson 1987, Eriksen 1989, Möller 1995)

Försök vid VTT i Finland kunde inte heller påvisa korrosion (Ollila 2013)

För nya experiment och teoretiska studier av SKB under 2009-2016

Uppprepning av försök med bättre kontroll på syre, väte och kloridens renhet

Enligt experiment där man undviker andra metaller som kan frigöra väte eller släppa ifrån sig väte från tillverkningsprocessen

Teoretiska och teoretiska försök att identifiera hittills okända faktorer som skulle kunna utgöra drivkraft för korrosion

59 mån ~ 5år
70°C

Slutsats

- Inte i något av försöken har vätegas orsakad av korrosion eller observeras.
- Saknas såväl korrosion som vätegas i rent syrgasfritt vatten (utöver den oerösta kemiska jämvikten)

Mål nr M 1333-11	KBS-3-SYSTEMET	CLAB – CLINK	KÄRNBRÄNSLEFÖRVARET	2017-09-11	20	SKB
Bakgrund och uppdrag Metodval Platsval Säkerhet efter förslutning MKB och samråd						

Omdömen om SKB:s forskning på området koppar i vatten

Resultaten från försöket vid Uppsala universitet har publicerats i två vetenskapliga tidskrifter

- Corrosion of copper in water free from molecular oxygen. M. Boman, R. Berger, Y. Andersson, M. Hahlin, F. Björefors, T. Gustafsson, M. Ottosson, *Corr. Eng. Sci. Techn.* 49, 431-434, 2014.
- Copper in ultrapure water – a scientific issue under debate. M. Ottosson, M. Boman, P. Berastegui, Y. Andersson, M. Hahlin, M. Korvela, R. Berger, *Corros. Sci.* 122, 53-60, 2017.

Utdrag ur Kungliga Vetenskapsakademiens granskning av SKB:s Fud-program 2016 (Dnr:KVA/2016/208/76)

”Korrosion av koppar i syrefri miljö har varit en stridsfråga under många år. Den forskning som bedrivits i SKBs regi under de senaste åren ger ett vederhäftigt intryck och är övertygande.”

Om det ändå skulle ske... *What if?*

Om vi *ändå* antar att Hultquists hypotes skulle vara korrekt och att den vätgas han observerade faktiskt härrör från reaktion mellan koppar och vatten, dvs vi...

- antar att den hastighet med vilken vätgasen uppmätts är en korrosionshastighet
- anpassar Hultquists data till temperaturutvecklingen i Kärnbränsleförvaret
- gör pessimistiska antaganden om hur snabbt vätgas transporteras bort i berg och bentonitlera
- extrapolerar processen till en miljon år

...så ger detta ett korrosionsbidrag på ca 1 mm på en miljon år

Analysen redovisades till SSM 2015 som komplettering i KTL-ärendet. Den har senare förfinats och redovisats samt publicerats vid en konferens i USA 2017 (Hedin *et al* 2017)

Redan i SR-Site 2011 gjordes en alternativ variant av *What if?* analys

SKB:s slutsatser om korrosion av koppar i rent syrgasfritt vatten

- Det saknas såväl experimentellt som teoretiskt stöd för korrosion av koppar i rent syrgasfritt vatten
- Men även om processen skulle finnas och fortgå med den hastighet som Hultquists observationer antyder, har processen underordnad betydelse för den långsiktiga säkerheten i Kärnbränsleförvaret

Andra försök – Hultquisthypotesen 1(3)

I försök som inte är avsedda för att primärt studera koppars interaktion med syrgasfritt vatten, kan ytlig oxidation (korrosion) orsakad av små mängder syrgas (experimentell bakgrund) lätt misstolkas till stöd för Hultquisthypotesen

Andra försök – Hultquisthypotesen 2(3)

Kaufhold et al. 2017

- Avsåg att studera koppar och järn i olika sorters bentonitlera
- Relativt syrgasfritt bakgrundsförsök men lite oxidation av koppar ses i bakgrundsförsök
- Sid 8 Kaufhold 2017: *“To unambiguously identify the corrosion product under anaerobic conditions, the samples would have to be dried and investigated by XRD in the glove box which was not possible for technical reasons. The XRD results indicated that the mass loss values were affected by traces of oxygen, either during or after the tests. Furthermore, the mass loss observed for the S-free bentonites and solutions cannot be explained by Cu dissolution. The observed Cu₂O instead indicates an effect of traces of oxygen. Consequently, mass loss values around 3 mg can be considered to be background values.”*
- Den mängd oxid som finns på kopparn är förenlig med uppskattad mängd syrgas i den handsbox som användes (~1 m³, ca 1 ppm O₂)

Andra försök – Hultquisthypotesen 3(3)

Cleveland et al. 2015

- Utvecklade en teoretisk modell för korrosion av känsliga elektronikkomponenter
- Modellen förutsäger korrosion motsvarande 1 nm/dag
- Notera att i denna studie försökte man inte att mäta vätgas eller andra korrosionsprodukter

Den teoretiska modellen

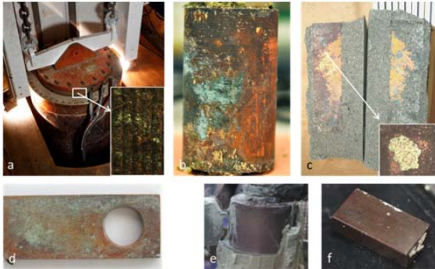
- Är dessvärre inte baserad på data från syrgasfria försök
- Saknar de jämviktsbegränsningar för koppar i vatten som tidigare nämnts och modellen kan därför ge orimliga resultat vid extrapolering

SKB och Mark Orazem som lett arbetet vid University of Florida är idag överens om dessa båda brister i modellen och förutsättningarna för att utveckla en mer korrekt korrosionsmodell undersöks nu i samarbete mellan Mark Orazem och SKB

Översikt av repliken

- Hypotesen om korrosion av koppar i rent syrgasfritt vatten
- **Tolkningar av SKB:s fältförsök och betydelsen av uppmätta korrosionshastigheter**
- Korrosion av kopparkapseln orsakad av strålning från kärnbränslet
- Korrosion i gasfas under omättade förhållanden
- Korrosion orsakad av jordströmmar
- Risken för lokal korrosion
- Risken för spänningsskorrosion
- Utvalda synpunkter på Peter Szakálos presentation
- Slutsatser om framlagda synpunkters betydelse för säkerhetsanalysen av Kärnbränsleförvaret

Långtidsstudier av korrosion i fältförsök



SKB R-13-14, TR-16-12

Fältförsök som pågått mellan några år och upp till nästan 20 år

- Hypotesen om korrosion i rent syrgasfritt vatten, kan ej avgöras av dessa försök pga förekomst av syrgas och sulfider som ger korrosion
- Har istället avgjorts i kontrollerade laboratorieförsök (föregående bilder)

Observerad korrosion beror framför allt på hur mycket syrgas som funnits initialt

- Det finns ett statistiskt samband mellan uppmätta korrosionsdjup och initial syrgasmängd
- Det finns ett samband mellan vilka korrosionsprodukter som bildats och initial syrgasmängd
- Inget samband mellan korrosionsdjup och exponeringstid (syrgas finns inte under hela exponeringstiden)

När syrgasen tar slut avtar den snabba korrosionsprocessen och den efterföljande sulfidkorrosionen är långsam pga låg sulfidhalt och långsamma flöden genom leran

Resultaten från genomförda fältförsök överensstämmer väl med vår processförståelse och den analys av korrosion som gjorts i SR-Site

Om korrosionshastigheter

Uppmätta genom massförlust

- Väger provet noga före exponering
- Tvättar bort korrosionsprodukter, t ex med syra (standardiserade metoder)
- Väger provet efter tvättning
- (+) kräver ingen tolkning
- (-) ger endast den genomsnittliga hastigheten för hela mätperioden

Korrosionsförloppet förändras ofta med tiden, t ex går långsammare

- I sådana fall blir den genomsnittliga korrosionshastigheten missvisande för att förutsäga fortsatt korrosion

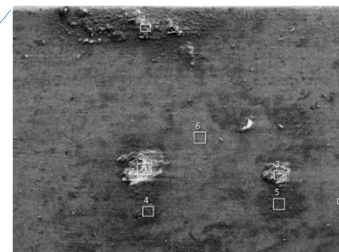
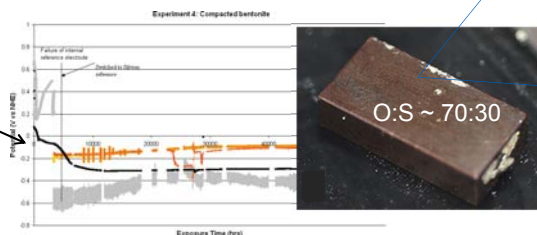


Om korrosionshastigheter – ett exempel

Total massförlust

- motsvarar 0,17 μm
- Exponeringstiden var 8,5 år
- $0,17 \mu\text{m}/8,5 \text{ år} = 0,02 \mu\text{m}/\text{år}$

O_2 förbrukas
på <4 mån

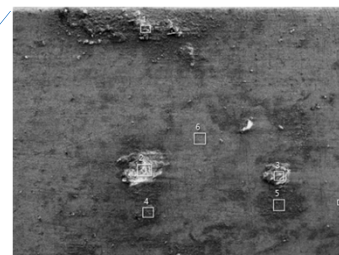
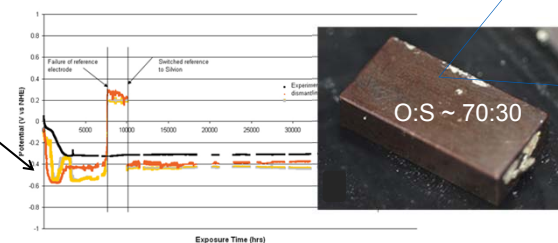


Om korrosionshastigheter – ett exempel

Total massförlust

- motsvarar 0,17 μm
- Exponeringstiden var 8,5 år
- $0,17 \mu\text{m}/8,5 \text{ år} = 0,02 \mu\text{m}/\text{år}$

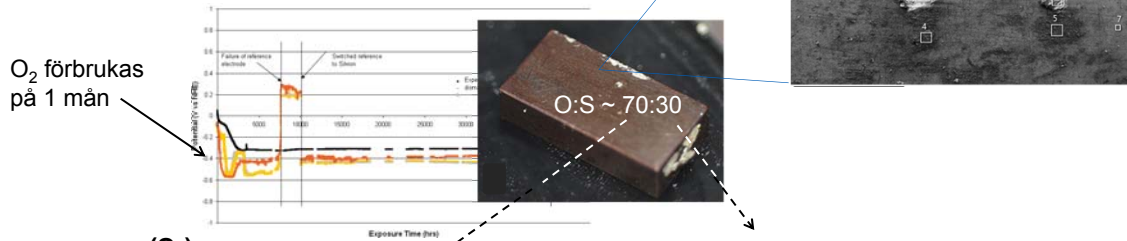
O_2 förbrukas
på 1 mån



Om korrosionshastigheter – ett exempel

Total massförlust

- motsvarar 0,17 μm
- Exponeringstiden var 8,5 år
- 0,17 $\mu\text{m}/8,5$ år = **0,02 $\mu\text{m}/\text{år}$**



Korrosion av syrgas (O₂)

- 0,7x0,17 μm = 0,12 μm korrosion av syre
- 0,12 $\mu\text{m}/0,08$ år = **1,5 $\mu\text{m}/\text{år}$** under 1 mån sedan tar processen slut
- Rimlig korrosionshastighet i salt syresatt vatten

Korrosion av sulfid (HS⁻)

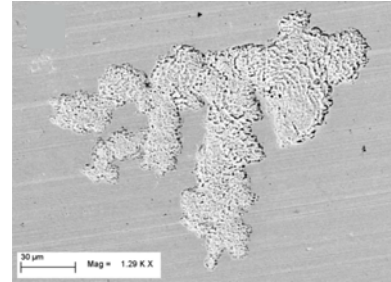
- 0,3x0,17 μm = 0,05 μm korrosion av sulfid
- 0,05 $\mu\text{m}/8,4$ år = **0,006 $\mu\text{m}/\text{år}$** = 6 mm/1 miljon år
- Jämförbart med säkerhetsanalysen SR-Site

Översikt av repliken

- Hypotesen om korrosion av koppar i rent syrgasfritt vatten
- Tolknings av SKB:s fältförsök och betydelsen av uppmätta korrosionshastigheter
- **Korrosion av kopparkapseln orsakad av strålning från kärnbränslet**
- Korrosion i gasfas under omänskade förhållanden
- Korrosion orsakad av jordströmmar
- Risken för lokal korrosion
- Risken för spänningsskorrosion
- Utvalda synpunkter på Peter Szakálos presentation
- Slutsatser om framlagda synpunkters betydelse för säkerhetsanalysen av Kärnbränsleförvaret

Strålningseffekter på korrosion av kopparkapseln

- Beräkningar i SR-Site uppskattade att strålningseffekter (t ex sönderdelning av vatten) kan ge ett korrosionsbidrag på maximalt 14 μm .
- I en doktorsavhandling från KTH (initierad av korrosionslära på KTH och finansierad av SKB) påvisas en korrosion av ca 0,1 μm (fasta och lösta korrosionsprodukter) efter att kopparkapseln utsatts för en realistisk total dos (~100 kGy). Även lokala angrepp på omkring 1 μm observerades.
- Bekräftar att SKB:s antaganden i SR-Site varit tillräckligt pessimistiska.
- Den begränsade effekten beror på att strålningen på kapselns utsida är svag redan från början och avtar snabbt under ett par hundra år.
- SKB drar fortsatt slutsatsen att denna mycket begränsade process inte utgör något hot mot kopparkapselns integritet, detta i likhet med avhandlingens författare:



"The process of radiation induced corrosion of copper in aqueous environment [...] is not a direct threat to the integrity of a copper canister for spent nuclear fuel storage."

Björkbacka 2015

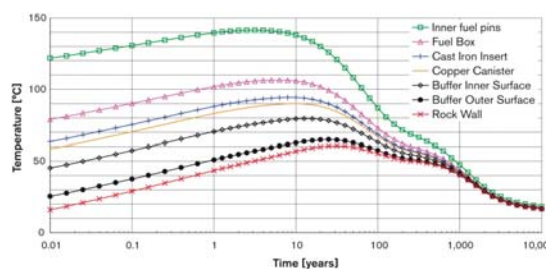
Översikt av repliken

- Hypotesen om korrosion av koppar i rent syrgasfritt vatten
- Tolknings av SKB:s fältförsök och betydelsen av uppmätta korrosionshastigheter
- Korrosion av kopparkapseln orsakad av strålning från kärnbränslet
- **Korrosion i gasfas under omättade förhållanden**
- Korrosion orsakad av jordströmmar
- Risken för lokal korrosion
- Risken för spänningsskorrosion
- Utvalda synpunkter på Peter Szakálos presentation
- Slutsatser om framlagda synpunkters betydelse för säkerhetsanalysen av Kärnbränsleförvaret

Korrosion i gasfas under omättade förhållanden och hög temperatur

Följande processer är hanterade i SR-Site och kompletteringar till SSM

- Atmosfärisk korrosion (syrgas) av varma kapslar före förslutning: $<1\mu\text{m}$
- Korrosion av fuktig luft under bestrålning, begränsas av total dos under 300 år: $<7\text{nm}$
- Gasformig sulfid, begränsas av tillgången på lösta sulfider i vattenmättade delar: $<2,5\text{ mm}$

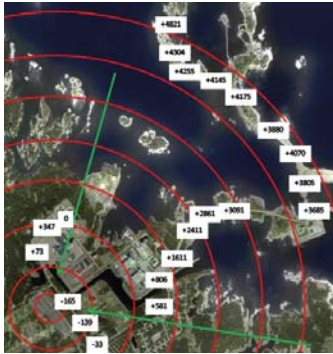


Den övergripande bedömningen är att korrosion i gasfas under omättade förhållanden inte utgör något hot mot den 5 cm tjocka kopparkapselns integritet.

Översikt av repliken

- Hypotesen om korrosion av koppar i rent syrgasfritt vatten
- Tolknings av SKB:s fältförsök och betydelsen av uppmätta korrosionshastigheter
- Korrosion av kopparkapseln orsakad av strålning från kärnbränslet
- Korrosion i gasfas under omättade förhållanden
- **Korrosion orsakad av jordströmmar**
- Risken för lokal korrosion
- Risken för spänningskorrosion
- Utvalda synpunkter på Peter Szakálos presentation
- Slutsatser om framlagda synpunkters betydelse för säkerhetsanalysen av Kärnbränsleförvaret

Korrosion orsakad av jordströmmar – bakgrund



Jordströmmar kan öka korrosionen på ett metalliskt föremål om skillnad i elektrisk potential uppstår mellan föremålets ändar, men följande är viktigt att påpeka:

- Naturliga elektriska fält i berg som i Forsmark kan ha potentialgradienter på några mV/m och kapseln är bara 5 m, potentialfallet blir därför bara ett fåtal mV, vilket är en väldigt liten drivkraft för att påverka korrosionen
- Korrosionsreaktionen kan ändå inte gå fortare än i den takt korroderande ämnen (syre eller sulfid) transporteras till kapseln

Korrosion orsakad av jordströmmar – utvärdering

I samband med att SKB utrett effekten av läckströmmar från likströmsöverföringen Fennoskan, har jordströmmar uppmätts i Forsmark och utifrån dessa data har SKB låtit genomföra modellering av hur jordströmmar kan påverka korrosion i förvaret (TR-14-15)

Faktorer som skulle kunna inverka på korrosion har beaktats i modelleringen:

- *T ex överföringens driftform, strömstyrka, effekter av elektromigration, elektrodens läge, strandlinjens läge, utformning av Kärnbränsleförvaret, resistivitet hos berget, vattenmättnadsgrad hos bentonitleran, samt tänkbar teknikutveckling*

Ett flertal scenarier har ställts upp och det mest pessimistiska fallet som analyserats ger ett korrosionsbidrag om ca 3 mm på en miljon år

Bedömningen är därför att korrosionsbidraget från jordströmmar inte utgör något hot mot kapselns integritet

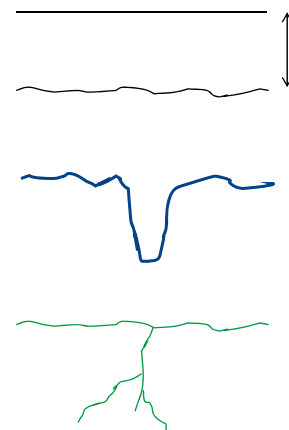
Översikt av repliken

- Hypotesen om korrosion av koppar i rent syrgasfritt vatten
- Tolkningar av SKB:s fältförsök och betydelsen av uppmätta korrosionshastigheter
- Korrosion av kopparkapseln orsakad av strålning från kärnbränslet
- Korrosion i gasfas under omättade förhållanden
- Korrosion orsakad av jordströmmar
- **Risken för lokal korrosion**
- Risken för spänningskorrosion
- Utvalda synpunkter på Peter Szakálos presentation
- Slutsatser om framlagda synpunkters betydelse för säkerhetsanalysen av Kärnbränsleförvaret

Olika former av korrosion – påminnelse

När ett metallföremål korroderar kan det se ut på olika sätt:

- I vissa fall sker korrosionen relativt jämnt över metallens yta och man kan då mäta korrosionens omfattning som ett korrosionsdjup i t ex nm, μm eller mm (*allmän korrosion*)
- **I andra kombinationer av metall och miljö kan korrosion ske mycket ojämnt över ytan och man då se distinkta gropar på en i övrigt ganska slät yta (*lokal korrosion*)**
- Under vissa speciella förutsättningar kan korrosion ibland resultera i sprickor i metallen (*spänningskorrosion*)



Lokal korrosion – vad är det?

Korrosion består av två delprocesser

- I. en process där det ofta bildas en beläggning på ytan (reduktion)
- II. en process där själva metallen löses upp (oxidation)



Om båda dessa delprocesser sker över hela ytan, och om de platser där de sker skiftar plats, blir resultatet en ganska jämn korrosion över föremålets yta (*allmän korrosion*)

Däremot, om dessa delprocesser sker på olika platser och förblir stationära över lång tid kan korrosion ske ojämnt och distinkta gropar uppkommer (*lokal korrosion*), vilket betyder att det genomsnittliga korrosionsdjupet blir ett något sämre mått på hur djup korrosion som skett maximalt

- Viktigt att notera att den maximala genomträngningen ändå av nödvändighet är relaterad till den genomsnittliga
- Förutsätter att det korroderande föremålets yta får en egenskap som benämns *passivitet*

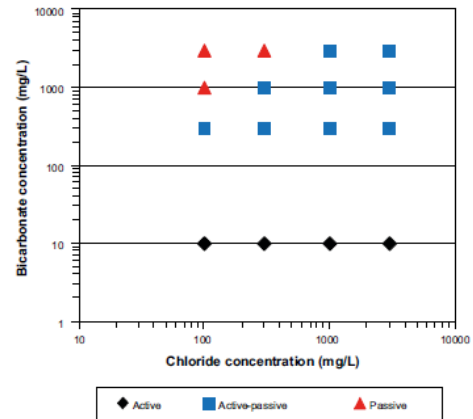
Lokal korrosion – förutsättningar

- *Passivitet* innebär att den beläggning som bildas (I.) delvis skyddar metallen mot korrosion men det innebär även att de positioner på ytan där metallupplösning (II.) ändå sker (t ex defekter/hål i beläggningen) kan låsas fast över tid, vilket resulterar i gropar
- Egenskapen *passivitet* kan påvisas genom elektrokemiska mätmetoder, man lägger på ett elektriskt fält och analyserar ytans elektriska respons, aktiv eller passiv?
- Generellt kan man säga att huruvida en yta blir passiv eller ej beror på både det metalliska föremålets sammansättning och den kemiska miljön som föremålet omges av

Lokal korrosion – litteraturstudier

SKB har låtit genomföra litteraturstudier där man noga jämfört tidigare vetenskapliga arbeten om koppars passivitetsegenskaper i olika miljöer med de kemiska förhållanden som kommer att råda under Kärnbränsleförvarets utveckling

Slutsatsen av denna studie är att förutsättningen passivitet inte tycks kunna uppkomma under vare sig förvarets tidiga syrgashaltiga fas eller den långsiktigt syrgasfria

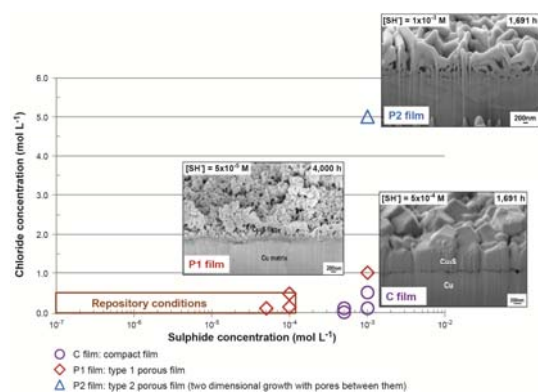


Corr. Eng. Sci. and Tech., 49, 420-424, 2014.

Lokal korrosion – laboratoriestudier

SKB har låtit genomföra laboratoriestudier av sulfidkorrosion under syrgasfria förhållanden, vilket representerar den långsiktiga miljön i Kärnbränsleförvarets

- Den korroderade ytans beläggning har undersökts med såväl elektrokemiska metoder som mikroskopi
- En kompakt och möjligen passiv beläggning kan erhållas men kräver sulfidhalter som är mycket högre än vad som är uppmätt i Forsmark
- Dessa experiment visar att under den långsiktigt syrgasfria perioden i slutförvarets blir beläggningen porös och ytan korroderar aktivt, den blir inte passiv



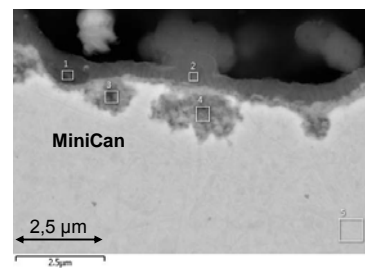
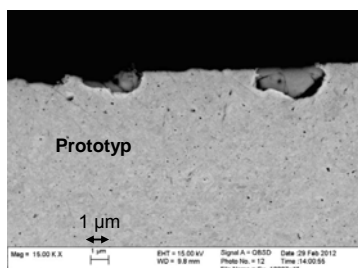
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1475, 2012

Lokal korrosion – fältförsök

Kapselytan från fältförsöken *Prototyp* och *MiniCan* uppvisar stora likheter map groppdjup och förekomst, detta trots ganska olika kemiska förhållanden:

- *MiniCan* – väldigt lite syrgas initialt, mycket sulfid på ytan, pågick över 8 år
- *Prototyp* – mycket syrgas, sulfid knappt mätbart, pågick över 7 år

Jämförelser med kapselkoppar (T58) som bara legat på hyllan tyder på att gropar och defekter om några få μm förekommer frekvent över ytan som resultat av mekanisk bearbetning av kapseln (P-17-11)

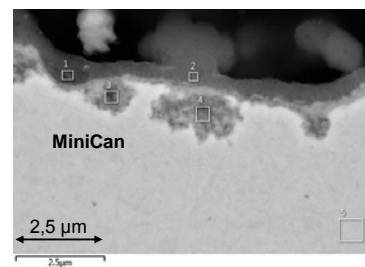
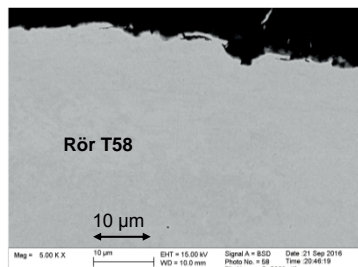
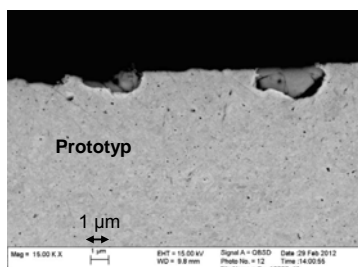


Lokal korrosion – fältförsök

Kapselytan från fältförsöken *Prototyp* och *MiniCan* uppvisar stora likheter map groppdjup och förekomst, detta trots ganska olika kemiska förhållanden:

- *MiniCan* – väldigt lite syrgas initialt, mycket sulfid på ytan, pågick över 8 år
- *Prototyp* – mycket syrgas, sulfid knappt mätbart, pågick över 7 år

Jämförelser med kapselkoppar (T58) som bara legat på hyllan tyder på att gropar och defekter om några få μm förekommer frekvent över ytan som resultat av mekanisk bearbetning av kapseln (P-17-11)



Lokal korrosion – slutsats

- Förutsättning för lokal korrosion, dvs *passivitet*, tycks inte finnas under någon fas av Kärnbränsleförvarets utveckling
- Vare sig laboratorieförsök eller fältförsök påvisar lokal korrosion
- SKB bedömer att risken för lokal korrosion i sådan omfattning att det skulle utgöra ett hot mot kopparkapselns integritet är mycket liten

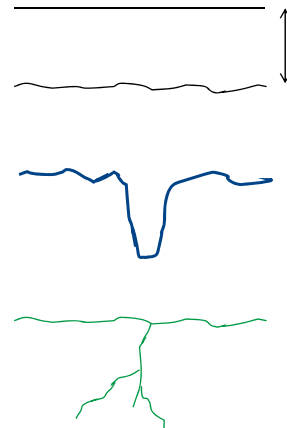
Översikt av repliken

- Hypotesen om korrosion av koppar i rent syrgasfritt vatten
- Tolknings av SKB:s fältförsök och betydelsen av uppmätta korrosionshastigheter
- Korrosion av kopparkapseln orsakad av strålning från kärnbränslet
- Korrosion i gasfas under omättade förhållanden
- Korrosion orsakad av jordströmmar
- Risken för lokal korrosion
- **Risken för spänningskorrosion**
- Utvalda synpunkter på Peter Szakálos presentation
- Slutsatser om framlagda synpunkters betydelse för säkerhetsanalysen av Kärnbränsleförvare

Olika former av korrosion – påminnelse

När ett metallföremål korroderar kan det se ut på olika sätt:

- I vissa fall sker korrosionen relativt jämnt över metallens yta och man kan då mäta korrosionens omfattning som ett korrosionsdjup i t ex nm, μm eller mm (*allmän korrosion*)
- I andra kombinationer av metall och miljö kan korrosion ske mycket ojämnt över ytan och man då se distinkta gropar på en i övrigt ganska slät yta (*lokal korrosion*)
- **Under vissa speciella förutsättningar kan korrosion ibland resultera i sprickor i metallen (*spänningskorrosion*)**



Spänningskorrosion – bakgrund

Korrosionsform som resulterar i sprickor

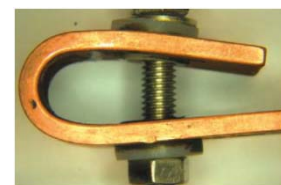
Förutsätter en kombination av mekanisk dragspänning i materialet och närvaro av vissa för materialet specifika joner

Drabbar framförallt vissa känsliga legeringar, t ex mässing (Cu-Zn)

Processen ej förväntad för kopparkapseln som huvudsakligen utsätts för tryckspänningarna

Viktig distinktion för koppar

- Processen anses kunna förekomma för koppar i närvaro av syrgas, dvs som i Kärnbränsleförvarets tidiga skede, men halterna av nitrit, ammonium och acetat i grundvattnet är för låga
- Inför SR-Site gjordes en litteraturstudie med bedömningen att ingen känd mekanism för spänningskorrosion av koppar under syrgasfria förhållanden finns i den vetenskapliga litteraturen (TR-10-04)



SKB TR-16-12

Spänningskorrosion – försök att provocera fram processen

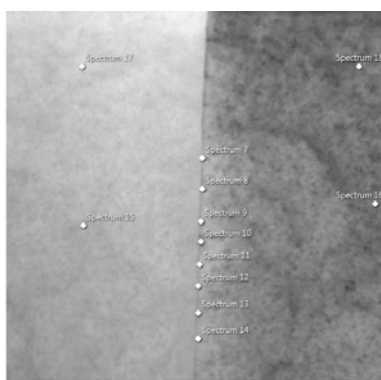
Två studier har gjorts under syrgasfria förhållanden där resultaten tolkats som spänningskorrosion

- Tanaguchi et al. 2008 och Becker et al. 2017
- sprickor observerades endast vid kombination av dragspänning och sulfidhalter som är högre än högst uppmätta halten i Forsmark

Sedan Tanaguchi *et al.* 2008 har flera uppföljande studier gjorts men utan att kunna bekräfta resultaten

- VTT i Finland genomförde en serie försök där man först tyckte sig se spänningskorrosion men senare tog tillbaka detta (Ari-Lahti et al 2011, Sipilä et al 2014)
- Bhaskaran et al. 2012
- Taxén et al. 2017 (under granskning) på uppdrag av SKB, kan inte heller se spänningskorrosion

Spänningskorrosion – erfarenheter från fältförsök



SKB TR-16-12

I Minican-experimentet på Äspö undersöktes prover speciellt gjorda för att studera spänningskorrosion

- Pågick upp till 8,5 år i realistisk förvarsmiljö
- Ingen sprickning av bygelprover
- Ingen spricktillväxt i för-spräckta prover
- Ingen allmän förhöjning av sulfid i materialet eller i korngränser

Spänningskorrosion – slutsats

SKB konstaterar att

- processen ej förväntad för koppar i syrgasfri miljö
- de fåtal studier där man tolkat sina resultat som spänningskorrosion har gjorts under sulfidhalter som är orealistiskt höga för Kärnbränsleförvaret
- dessa resultat har inte kunnat reproducerats av andra forskargrupper och det är därför inte säkert att det ens går att provocera fram spänningskorrosion i koppar under syrgasfria förhållanden
- spänningskorrosion har aldrig observerats för koppar under förhållanden som är realistiska för Kärnbränsleförvaret

SKB gör därför fortsatt bedömningen att spänningskorrosion inte är en process som hotar kapslarnas integritet i ett Kärnbränsleförvar av KBS-3-typ i Forsmark

Översikt av repliken

- **Hypotesen om korrosion av koppar i rent syrgasfritt vatten**
- **Tolkingar av SKB:s fältförsök och betydelsen av uppmätta korrosionshastigheter**
- **Korrosion av kopparkapseln orsakad av strålning från kärnbränslet**
- **Korrosion i gasfas under omättade förhållanden**
- **Korrosion orsakad av jordströmmar**
- **Risken för lokal korrosion**
- **Risken för spänningskorrosion**
- Utvalda synpunkter på Peter Szakálos presentation
- Slutsatser om framlagda synpunkters betydelse för säkerhetsanalysen av Kärnbränsleförvaret

Översikt av repliken

- Hypotesen om korrosion av koppar i rent syrgasfritt vatten
- Tolkningar av SKB:s fältförsök och betydelsen av uppmätta korrosionshastigheter
- Korrosion av kopparkapseln orsakad av strålning från kärnbränslet
- Korrosion i gasfas under omättade förhållanden
- Korrosion orsakad av jordströmmar
- Risken för lokal korrosion
- Risken för spänningskorrosion
- **Utvalda synpunkter på Peter Szakálos presentation**
- Slutsatser om framlagda synpunkters betydelse för säkerhetsanalysen av Kärnbränsleförvaret



Kopparkapselns historia

- 1978 "Koppar är immunt i rent vatten" citat av prof. Ingemar Grenthe. Kritik från Prof. Gösta Wranglén, Elektrokemi, KTH. Många osäkerheter, radiolytiskt viktigt (Ab 382). Prof. Lars-Ingvar Staffansson, Teoretisk Metallurgi, KTH. Termodynamiken fel ansatt. Doc. Gunnar Hultquist, Korrosionslära, KTH. Syrgasfri kopparkorrosion viktig. Prof. Gustaf Östberg, Reaktormateriallära, KTH. Felaktigt koncept.
- 1978-1994 SKB anser att KBS-3 modellen är tillfyllest. Inga (?) korrosionsförsök med koppar vare sig under lab-förhållanden eller i aktuell miljö genomförs.
- 2007 Szakálos, Hultquist och Wikmark publicerar nya resultat som bekräftar Hultquist's tidigare resultat.
- 2009 Resultat från 6 års LOT-försök i Äspö (SKB's bergslaboratorium på 500 meters djup) under relevanta förhållanden visade på kraftig korrosion av koppar.
- 2009 nov. "Kopparkorrosion". Internationellt seminarium arrangerat av Kärnavfallsrådet.
- 2011-2017 Ett 15-tal internationella vetenskapliga publikationer som visar att docent Gunnar Hultquist hade rätt från början, dvs koppar korroderar oacceptabelt snabbt även i rent syrgasfritt vatten. (Ab 590)



Tisdag

Korrosionsforskare varnar: Sex meter tjocka kopparkapslar krävs för säker slutförvaring

P. Szakálos et al. Miljödomstolen 8 sept. 2017

Forskarstrid om kärnavfallet KTH-forskare slår fast: KOPPAR-KAPSLARNA ROSTAR SÖNDER

"Koppar korroderar i rent vatten". Det sensationella påståendet gör till dr Gunnar Hultquist, KTH-forskare i fysikalisk kemi. "Påståendet är lika sensationellt som om vi skulle hitta en ny planet mellan Jorden och Mars", säger tillvägseende professorn i termodynamik, Ingemar Grenthe. Det Gunnar Hultquist rätt kan regeringen ha gjort. Laddningsförmågan till Sverige är stora kärnkraftverken på kärnkraftsgrunder. Hans forskningsresultat kan också innebära att kärnkraftsindustrin måste ompröva sin slutförvaringsmetod, kallad KBS-3.

- Rapport från 1978 (KBS TR-90)
- Inte bara Grenthe utan flera professorer från Chalmers och KTH, samt Korrosionsinstitutets föreståndare Einar Matsson skriver under rapporten och endast Wranglén har annan uppfattning som uttrycks i särskilt yttrande som appendix
- Wranglens synpunkter då gällde t ex strålningseffekter och sulfidkorrosion vilket utretts noggrant av SKB och andra sedan 1978



Dagens etablerade vetenskap säger att koppar korroderar i syrgasfritt vatten

Två av de största korrosionsauktoriteterna i USA, prof. Mark Orazem, University of Florida samt prof. Digby Macdonald, Berkely, skriver under på att "Hultquist's copper corrosion results in oxygen free water are not at odds with thermodynamics".

Två internationella auktoriteter inom korrosion/termodynamik kommer från KTH, nämligen prof. Christofer Leygraf (Korrosionsvetenskap) samt prof. Seshadri Seetharaman (termodynamik/metallurgi), båda bekräftar att koppar korroderar i syrgasfritt vatten.

Oss veterligt finns det inga oberoende professorer inom områdena korrosionsvetenskap eller termodynamik i världen idag som stödjer SKB's föräldrade syn att koppar inte skulle reagera med vattenmolekyler på ett signifikant sätt.

- Digby Macdonald har räknat ut samma jämvikt för koppar i vatten som t ex SKB och ett flertal läroboksförfattare, dvs han "skriver under på" att koppar reagerar med vatten i den omfattning som förutsågs av etablerad vetenskap, vilket jag redan utvecklat i bild 16
- Mark Orazems arbete har jag kommenterat i bild 25 och det ger alltså inget som helst stöd för att koppar skulle korroderas av vatten



Angående syrgasfrihet i korrosionsstudierna beskrivna i referenserna [1] och [19] i Ab 590

Angående syrgasfrihet i försöken av Cleveland, Orazem m. fl. [1] så beskrivs situationen tydligt i deras "Response" på SKB's "Comment" i samma journal [1]. Om den uppmätta kopparkorrosionen skulle bero på löst syre i vattnet så skulle en kopparoxidfilm (Cu_2O) oundvikligen ha bildats vilket skulle ha detekterats med de känsliga impedansmätningarna. Frånvaron av en kopparoxidfilm i [1] utgör ett tydligt bevis för att kopparkorrosionen som skett i deras försök ej berott på löst syrgas [1].

I referens [19], Kaufhold m.fl. så var det med "god marginal" syrgasfritt i deras försök då även utfällning av metalliska kopparpartiklar kunde detekteras (Viktigt att förstå är att monovalenta korrosionsprodukter som Cu_2O är termodynamiskt förväntade i både syrgasfritt vatten och syresatt vatten). Dessa forskare har över 30 års erfarenhet med syrgasfria (anaeroba) experiment och utrustningar då de även studerar mikrober som inte tål syresatt vatten.

[1] C. Cleveland, S. Moghaddam, M.E. Orazem, Nanometer-scale corrosion of copper in de-aerated deionized water, *Journal of The Electrochemical Society*, 161 (2014) C107–C114.

[1] C. Cleveland, S. Moghaddam, M.E. Orazem, Response to "Comment on Nanometer-Scale Corrosion of Copper in De-Aerated Deionized Water" [*J. Electrochem. Soc.*, 161, C107 (2014)], *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (2016) Y5-Y11

[19] S. Kaufhold, R. Dohrmann, J. Gröger-Trampe, Reaction of native copper in contact with pyrite and bentonite in anaerobic water at elevated temperatures, *Corr. Eng., Sci. and Tech.*, 52 (2017) 349-358.

- Som jag redan påpekat i bild 24 menar författaren Kaufhold själv att kopparoxid i försöket beror på små mängder syrgas, vilket uttrycks explicit på flera ställen i artikeln, tom i slutsatsen.



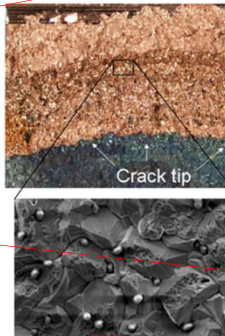
Hur allvarliga är KBS-3 modellens brister och vad kan konsekvenserna bli?

ROYAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY

Förväntad allmänkorrosion av koppar baserat på dagens etablerade vetenskap indikerar att kapslarna försvagas och kollapsar inom ca 1000 år. Situationen är dock ännu allvarligare då förutsättningar för snabb sprickbildning pga spänningskorrosion och väteförspädning föreligger. Dessutom kan läckströmmar, saltindunstning samt radiolys accelerera kopparkorrosionen ytterligare. Sammantaget så är det sannolikt att ett stort antal kapslar kommer att haverera under de första 300 åren och att en majoritet av kapslarna havererar under de första 1000 åren.

Enligt de internationella slutförvarexperterna som SSM anlitar så skulle ett systematiskt kapselhaveri inom de första hundraåren innebära en miljökatastrof som är omöjlig att sanera. Inte bara det svenska grundvattnet skulle bli kontaminerat utan alla länder i hela Östersjöregionen skulle bli påverkade.

P. Szakálos et al. Miljödomstolen 8 sept. 2017



Snabb sprickbildning i kapselkoppar, s.k. spänningskorrosion.
Foto: T. Saario

- SKB har aldrig fått se någon beräkning/experiment som visar att kapslar skulle korrodera och kollapsa på 1000 år:
 - I Hultquist 2015 uppskattas 500.000 år
 - SKB har kommenterat och ifrågasatt i Corrosion Science hur det är beräknat
 - I det svar som Hultquists medförfattare skrev gavs inget svar på den frågan
- SKB har aldrig fått se någon redovisning av hur siffran 300 år uppskattats och den följer inte från resonemanget i hans presentationen
- Artikeln är från 2011, i en senare artikel tog författarna tillbaka tolkningen att spänningskorrosion skett i experimentet (Sipilä 2014)

15

Översikt av repliken

- Hypotesen om korrosion av koppar i rent syrgasfritt vatten
- Tolkningar av SKB:s fältförsök och betydelsen av uppmätta korrosionshastigheter
- Korrosion av kopparkapseln orsakad av strålning från kärnbränslet
- Korrosion i gasfas under omättade förhållanden
- Korrosion orsakad av jordströmmar
- Risken för lokal korrosion
- Risken för spänningskorrosion
- Utvalda synpunkter på Peter Szakálos presentation
- **Slutsatser om framlagda synpunkters betydelse för säkerhetsanalysen av Kärnbränsleförvaret**

Slutsatser

- Ett flertal korrosionsprocesser har framförts och påståtts inte vara beaktade eller hanterade i SKB:s säkerhetsanalys
- SKB:s ståndpunkt i detta är att samtliga processer som förts fram är beaktade och att effekter av dem är analyserade
- I flera fall grundas påstådda effekter på experiment som utförts under extrema och för Kärnbränsleförvaret orealistiska förhållanden
- I andra fall har resultaten, trots upprepade försök, inte kunnat reproduceras

Övergripande slutsats

SKB:s slutsats är att den analys av korrosion som gjordes i säkerhetsanalysen SR-Site gäller och att korrosion av kopparkapseln inte utgör ett hot mot den långsiktiga säkerheten i ett Kärnbränsleförvar i Forsmark



Mål nr M 1333-11

KBS-3-SYSTEMET

CLAB – CLINK

KÄRNBRÄNSLEFÖRWARET

2017-09-11

64



Bakgrund och uppdrag Metodval Platsval Säkerhet efter förslutning MKB och samråd

Underlag – SKB-rapporter

TR-10-66. Corrosion calculations report for the safety assessment SR-Site. SKB 2010.

TR-10-67. An update of the state-of-the-art report on the corrosion of copper under expected conditions in a deep geologic repository. King, Fraser; Lilja, Christina; Pedersen, Karsten; Pitkänen, Petteri; Vähänen, Marjut, 2010.

R-13-34. Copper corrosion experiments under anoxic conditions. Ollila, Kaija, 2013.

R-13-13. Recorded corrosion rates on copper electrodes in the Prototype Repository at the Äspö HRL. Rosborg, Bo, 2013.

R-13-14. Post-test examination of a copper electrode from deposition hole 5 in the Prototype Repository. Rosborg, Bo, 2013.

TR-12-09. Analysis of SKB MiniCan. Experiment 3. Smart, Nick; Rance, Andy; Reddy, Bharti; Fennell, Paul; Winsley, Robert, 2012.

R-13-35. Metallographic analysis of SKB MiniCan experiment 3. Smart, Nicholas; Rose, Simon; Nixon, David; Rance, Andrew, 2013.

R-15-11. Further metallographic analysis of MiniCan SCC test specimens. Aggarwal, Suzanne; Addepalli, Venugopal; Smart, Nicholas, 2015.

TR-16-12. Retrieval and post-test examination of packages 4 and 5 of the MiniCan field experiment. Gordon, Andrew; Sjögren, Lena; Taxén, Claes; Johansson, Adam Johannes, 2017.

P-14-19. Miniature Canister (MiniCan) Corrosion experiment Progress report 5 for 2008–2013. Smart, Nick; Reddy, Bharti; Nixon, David; Rance, Andy; Johansson, Adam Johannes, 2015.

TR-12-07. Mechanisms and energetics of surface reactions at the copper-water interface. A critical literature review with implications for the debate on corrosion of copper in anoxic water. Johansson, Adam Johannes; Brinck, Tore, 2012.

TR-14-15. Possible influence from stray currents from high voltage DC power transmission on copper canisters. Taxén, Claes; Sandberg, Bertil; Lilja, Christina, 2014.

TR-13-27. Localised corrosion of copper canisters in bentonite pore water. King, Fraser; Lilja, Christina, 2013.

P-12-22. Analyser av koppar från prototypkapsel 5 och 6. Taxén, Claes; Lundholm, Martin; Persson, Dan; Jakobsson, Dan; Sedlakova, Miroslava; Randelius, Mats; Karlsson, Oskar; Rydgren, Pontus, 2012.

P-13-50. Ytprofiler på kopparkapslar från deponeringshål 5 och 6 i försöksserien Prototyp. Taxén, Claes, 2013.

P-17-11. Surface morphology and elemental composition of copper canisters for disposal of spent nuclear fuel. Högberg, Carl-Johan; Karlsson, Oskar; Randelius, Mats; Johannes Johansson, Adam, 2017.

Underlag – SKB-rapporter, forts.

- TR-16-03, Cuprous hydroxide: Synthesis, structure and physical properties. Soroka, Inna L; Jonsson, Mats; Tarakina, Nadezda V, 2016.
- TR-10-04, Stress corrosion cracking of copper canisters. King, Fraser, Newman, Roger, 2010.
- TR-12-06, Fundamental aspects of stress corrosion cracking of copper relevant to the Swedish deep geologic repository concept. Bhaskaran, Ganesh; Carcea, Anatolie; Ulaganathan, Jagan; Wang, Shengchun; Huang, Yin; Newman, Roger C, 2013.
- TR-15-03, Study of H₂ gas emission in sealed compartments containing copper immersed in O₂-free water. Johansson, Jessica; Blom, Anders; Chukharkina, Alexandra; Pedersen, Karsten, 2015.
- TR-16-01, Copper in ultrapure water. Ottosson, Mikael; Boman, Mats; Berastegui, Pedro; Andersson, Yvonne; Hahlin, Maria; Korvela, Marcus; Berger, Rolf, 2016.
- Svar till SSM på begäran om komplettering med samlad redovisning av kopparkorrosion i syrgasfritt vatten. Lilja, Christina; Hedin, Allan; Johansson, Johannes. SKBdoc 1462125, SKB 2015.
- Svar till SSM på begäran om komplettering rörande grundvattenkemi på kort och medellång sikt. Lilja, Christina; Sellin, Patrik; Hedin, Allan. SKBdoc 1437441, SKB, 2014.
- Svar till SSM på begäran om förtydligande avseende svar på tidigare begäran om komplettering rörande grundvattenkemi på kort och medellång sikt. Gylling, Björn; Sellin, Patrik; Hedin, Allan. SKBdoc 1476865, SKB, 2015.
- Posiva SKB Report 02, Evaluation of a gas shield for friction stir welding of copper canisters. Björk, M; Tigerström, M; Cederqvist, L, 2017.

Referenser – vetenskapliga artiklar

- Corrosion of Copper and Brass: Practical Experience in relation to Basic Data. Einar Mattsson. British Corrosion Journal Vol. 15 , Iss. 1,1980.
- Revised Pourbaix Diagrams for Copper at 25 to 300°C. B. Beverskog and I. Puigdomenech. J. Electrochem. Soc. 1997 volume 144, issue 10, 3476-3483.
- Progress in the understanding of the long-term corrosion behaviour of copper canisters. King F, Lilja C, Vähänen M. J Nucl Mater. 2013;438:228–237.
- Corrosion of copper in distilled water without O₂ and the detection of produced hydrogen. G. Hultquist, M.J. Graham, O. Kodra, S. Moisa, R. Liu, U. Bexell, J.L. Smialek. Corros. Sci. 95 (2015) 162–167.
- Comment on corrosion of copper in distilled water without oxygen and the detection of produced hydrogen. A. Hedin, A.J. Johansson, L. Werme. Corros. Sci. (2015) 303-305.
- Response to comment by A. Hedin et al. on "Corrosion of copper in distilled water without oxygen and the detection of produced hydrogen". G. Hultquist, M.J. Graham, J.L. Smialek, O. Kodra. Corros. Sci. (2016), 306-307.
- A further comment on "Corrosion of copper in distilled water without O₂ and the detection of produced hydrogen". A. Hedin, A.J. Johansson, L. Werme. Corros. Sci. (2016) 215-216.
- Hydrogen evolution in corrosion of copper in pure water. Hultquist, G. Corros. Sci. 26, 173-177, 1986.
- Hydrogen evolution from corrosion of pure copper. Simpson, J. P., and Schenk, R. Corros. Sci. 27, 1365-1370, 1987.
- On the corrosion of copper in pure water. Eriksen, T. E., Ndalamba, P, and Grenthe, I. Corros. Sci. 29, 1241-1250, 1989.
- Corrosion of copper in water free from molecular oxygen. M. BOMAN, R. BERGER, Y. ANDERSSON, M. HAHLIN, F. BJÖREFORS, T. GUSTAFSSON, M. OTTOSSON, Corros. Eng. Sci. Techn. 49, 431-434, 2014.
- Copper in ultrapure water – a scientific issue under debate. M. OTTOSSON, M. BOMAN, P. BERASTEGUI, Y. ANDERSSON, M. HAHLIN, M. KORVELA, R. BERGER, Corros. Sci. 122, 53-60, 2017.
- Cuprous hydroxide in a solid form: does it exist? Inna L. Soroka, Andrey Shchukarev, Mats Jonsson, Nadezda V. Tarakina, Pavel A. Korzhavyi. Dalton Transactions, 2013, 42, 9585-9594.
- Exploring monovalent copper compounds with oxygen and hydrogen. Pavel A. Korzhavyi, Inna L. Soroka, Eyvaz I. Isaev, Christina Lilja, Börje Johansson. PNAS, 2012, 109, 686–689.
- COPPER CORROSION IN PURE WATER – SCIENTIFIC AND POST-CLOSURE SAFETY ASPECTS. A. Hedin, A. J. Johansson, C. Lilja. Proc. of 16th IHLRWM Conference, Charlotte NC, 9-13 April 2017.

Referenser – vetenskapliga artiklar, forts.

- Reaction of native copper in contact with pyrite and bentonite in anaerobic water at elevated temperature. S. Kaufhold, R. Dohrmann & J. Gröger-Trampe. *Corrosion Engineering, Science and Technology* 52, 2017.
- Nanometer-Scale Corrosion of Copper in De-Aerated Deionized Water. Christopher Cleveland, Saeed Moghaddam, and Mark E. Orazem. *J. Electrochem. Soc.* 2014 161(3): C107-C114.
- Comment on "Nanometer-Scale Corrosion of Copper in De-Aerated Deionized Water" [*J. Electrochem. Soc.*, 161, C107 (2014)] Commentary K. Spahiu and I. Puigdomenech. *J. Electrochem. Soc.* 2016 163(3): Y3-Y4.
- Response to "Comment on Nanometer-Scale Corrosion of Copper in De-Aerated Deionized Water" [*J. Electrochem. Soc.*, 161, C107 (2014)] Commentary Christopher Cleveland, Mark E. Orazem, and Saeed Moghaddam. *J. Electrochem. Soc.* 2016 163(3): Y5-Y11.
- In situ evaluation of model copper-cast iron canisters for spent nuclear fuel: a case of microbiologically influenced corrosion (MIC). N. R. Smart, A. P. Rance, B. Reddy, L. Hallbeck, K. Pedersen & A. J. Johansson. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 49, 2014.
- Insights from post-test examination of three packages from the MiniCan test series of copper-cast iron canisters for geological disposal of spent nuclear fuel: impact of the presence and density of bentonite clay. Adam Johannes Johansson, Christina Lilja, Lena Sjögren, Andrew Gordon, Lotta Hallbeck & Linda Johansson. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 52, 54-60, 2017.
- Ab initio study of water interaction with a Cu surface. Belonoshko A B, Rosengren A, *Langmuir* 26, 16267–16270, 2010.
- On the formation of hydrogen gas on copper in anoxic water. Johansson A J, Lilja C, Brinck T, *Journal of Chemical Physics* 135, 084709, 2011.
- Thermodynamics of H₂O Splitting and H₂ Formation at the Cu(110) – Water Interface. C. M. Lousada, A. J. Johansson and P. A. Korzhavyi, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 14102–14113.
- Molecular and dissociative adsorption of water at a defective Cu(110) Surface. C. M. Lousada, A. J. Johansson and P. A. Korzhavyi, *Surf. Sci.*, 2017, 658, 1–8.
- Molecular and dissociative adsorption of water and hydrogen sulfide at perfect and defective Cu(110) surfaces. C. M. Lousada, A. J. Johansson and P. A. Korzhavyi, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2017, 19, 8111.
- Reactivity at the Cu₂O(100):Cu–H₂O interface: a combined DFT and PES study. J. H. Stenlid, M. Soldemo, A. J. Johansson, C. Leygraf, M. Göthelid, J. Weissenrieder and T. Brinck. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 30570-30584.

Referenser – vetenskapliga artiklar, forts.

- Localised corrosion of copper canisters. F. King and C. Lilja. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 49, 420-424, 2014.
- Sulphide-transport control of the corrosion of copper canisters. Fraser King, Jian Chen, Zack Qin, David Shoesmith, Christina Lilja. *CORROSION ENGINEERING, SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 2017, 52, 210–216.
- Copper Corrosion in Aqueous Sulfide Solutions under Nuclear Waste Repository Conditions. J. Chen, Z. Qin and D. W. Shoesmith. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1475, 2012.
- Influence of sulfide concentration on the corrosion behavior of pure copper in synthetic seawater. Naoki Taniguchi, Manabu Kawasaki. *Journal of Nuclear Materials* 379 (2008) 154–161.
- Influence of sulfide concentration on the corrosion behavior of pure copper in synthetic seawater. Naoki Taniguchi, Manabu Kawasaki. *Journal of Nuclear Materials* 379 (2008) 154–161.

Referenser – övriga

Böcker

Landolt D, 2007. Corrosion and surface chemistry of metals. Lausanne: EPFL Press.

Mattsson E, och Kucera V, 2009. Elektrokemi och korrosionslära. Swerea KIMAB, Stockholm.

Pourbaix M, 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd edition, NACE, Houston Texas.

Wranglen G, 1985. Korrosionslära. Institut för Metallskydd AB, Stockholm.

Björkbacka Å, 2015. Radiation induced corrosion of copper. KTH Royal Institute of Technology School of Chemical Science and Engineering Department of Chemistry Applied Physical Chemistry, Stockholm, Sweden. ISBN 978-91-7595-710-4.

SKI- och SSM-rapporter

Kopparkorrosion i rent syrefritt vatten. Möller, K. SKI Rapport 95:72, SKI 1995.

Peter Szakálos och Seshadri Seetharaman, 2012. Corrosion of copper canister. Technical note 2012:17, Strålsäkerhetsmyndigheten.

Richard Becker, Johan Öjjerholm, 2017. Slow strain rate testing of copper in sulfide rich chloride containing deoxygenated water at 90 °C. Technical note 2017:02, Strålsäkerhetsmyndigheten.

Digby D. Macdonald and Samin Sharifi-Asl, 2011. Is Copper Immune to Corrosion When in Contact With Water and Aqueous Solutions? Technical note 2011:09, Strålsäkerhetsmyndigheten.