

**R-12-05**

# **Korrosion av koppar i rent syrefritt vatten**

Kenneth Möller  
SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Februari 2012

**Svensk Kärnbränslehantering AB**  
Swedish Nuclear Fuel  
and Waste Management Co  
Box 250, SE-101 24 Stockholm  
Phone +46 8 459 84 00



ISSN 1402-3091

SKB R-12-05

ID 1297810

# **Korrosion av koppar i rent syrefritt vatten**

Kenneth Möller

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Februari 2012

Denna rapport har gjorts på uppdrag av SKB. Slutsatser och framförda åsikter i rapporten är författarens egna. SKB kan dra andra slutsatser, baserade på flera litteraturkällor och/eller expertsynpunkter.

En pdf-version av rapporten kan laddas ner från [www.skb.se](http://www.skb.se).

# Innehåll

<b>1</b>	<b>Bakgrund</b>	5
<b>2</b>	<b>Undersökta komponenter</b>	7
<b>3</b>	<b>Analysmetoder</b>	9
<b>4</b>	<b>Resultat</b>	11
4.1	Allmän data angående provrör med innehåll	11
4.2	Öppnande av provröret	11
4.3	Analys av innehållet i luftspalten ovan vattenytan	12
4.4	Läcktestning av förslutningsfogen	12
4.5	Analys av vattnet från provröret med ICP-MS	12
4.6	Koppartrådar	13
4.6.1	Svepelektronmikroskopi (SEM)	13
4.6.2	Energidispersiv röntgenspektroskopi	15
4.6.3	Time of Flight – Secondary Ion Massspectrometry (ToF-SIMS)	16
4.6.4	X-ray Photo Electron Spectroscopy (XPS)	20
4.6.5	Fourier Transform Infraröd (FTIR)-spektroskopi	23
4.6.6	Betning av oxidskiktet enligt ISO 8407 med amidosulfonsyra (H <sub>2</sub> NSO <sub>3</sub> H)	23
4.6.7	Bestämning av koppar i betlösningarna.	24
4.6.8	Uppskattning av bildad mängd kopparoxid utgående från ursprunglig mängd syre i systemet	25
4.7	Palladiumförslutningsblecket	25
4.7.1	ToF-SIMS-analys	25
4.7.2	XPS-analys	25
4.8	Provröret	29
4.9	Permeation av väte genom Pd-membranet	30
4.9.1	Permeation av väte genom Pd-membran utan vatten	30
4.9.2	Permeabilitet av väte igenom Pd-membranet med 5 mm vatten ovan membranet	32
4.9.3	Diskussion angående permeationsmätningarna och korrosion av koppar	33
<b>5</b>	<b>Sammanfattning och slutsatser</b>	35
	<b>Referenser</b>	37

# 1 Bakgrund

1986 publicerade Gunnar Hultquist en artikel i Corrosion Science (Hultquist 1986). Han redovisade här resultat som kunde tyda på att koppar kunde reagera med vatten under bildning av kopparoxider och väte enligt:



Han hade placerat koppartrådar i provrör av sodaglas och förslutit provrören med platina- och palladiumbleck. Då det fanns syre från början i systemen, dels som löst syre i vattnet, dels i form av en luftspalt mellan vattnet och förslutningsblecken, skedde en viss oxidation av koppartrådarna. Emellertid uppstod en skillnad mellan förslutningarna. Koppartrådarna i provrören förslutna med palladium blev mer missfärgade än koppartrådarna förslutna med platinableck. Palladium är känt för att kunna lösa stora mängder väte. Löst väte kan sedan reagera med syre på bleckets utsida. Om en produkt hela tiden försvinner kan en jämviktsreaktion gå vidare. Reaktion 1 går alltså åt höger om vätekonzentrationen hela tiden är noll eller nära noll. Detta skulle kunna leda till att reaktion 1 fortgår trots att jämviktskonstanten för reaktionen är mycket låg.

Hultquist och medarbetare har senare fokuserat på reaktionen:



1990 fick SP i uppdrag av dåvarande Statens Kärnbränslenämnd (SKN) att upprepa Hultquists experiment från 1986 med koppar och vatten och att om möjligt iaktta kulörskillnader mellan de olika förslutningarna.

Vi (SP) inledde undersökningen med provrör av kvartsglas och koppar-, platina- och palladiumbleck från Goodfellow Ltd. Vattnet var från början inte fritt från syre. Det fanns också en luftspalt över vattenytan. Detta var helt enligt Hultquists experiment. Kopparblecken slipades rena från all beläggning innan de placerades i provrören. Som nämnts gick det ursprungliga uppdraget ut på att iaktta skillnader i kulör hos kopparblecken förslutna med palladium respektive platina. Gunnar Hultquist var med vid provberedningen. I själva verket kom han att själv genomföra det mesta av provberedningen inklusive slipning av blecken och förslutningen.

Ganska snart stod det klart att det inte uppträdde några skillnader mellan de olika förslutningarna. Gunnar Hultquist påpekade då på att vi inte använt sodaglas, vilket han gjort, och att vi använde kopparbleck i stället för trådar. Hela proceduren upprepades därför med sodaglas och koppartrådar. Även denna gång genomfördes det mesta av provberedningen av Gunnar Hultquist. Denna gång uppträdde en svag, men ändå enligt vår mening, signifikant kulörskillnad mellan Pd- och Pt-förslutningarna. Koppartrådarna i det Pd-förslutna provröret var något mörkare. Något som vi också rapporterade till uppdragsgivaren (Möller 1995).

Uppdraget utvidgades nu till att bestämma metallförlusten i de olika provrören. Detta gällde både för kopparbleck och koppartrådar. Vi använde en standardiserad procedur (ISO 8407) för att bestämma hur mycket koppar som oxiderats. Metoden bygger på att oxidskiktet avlägsnas genom betning med amidosulfonsyra ( $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ ). Vi kunde emellertid inte upptäcka några signifikanta skillnader mellan förslutningarna vare sig för kopparblecken eller koppartrådarna.

Ett platinaförslutet provrör med koppartrådar sprang läck. Trådarna i detta provrör blev snabbt helt svarta. Vi skar av botten på provröret och läckttestade förslutningsfogen. Vi kunde då konstatera att denna läckte. Då ett Pt-förslutet provrör måste kasseras plockade vi också bort ett Pd-förslutet dito. Detta Pd-förslutna provröret finns kvar intakt efter nästan 20 år.

Då diskussionen om kopparkorrosion åter hamnade i fokus för något år sedan kontaktade vi SKB för att efterhöra om SKB var intresserat av provröret och dess innehåll. Att SKB kontaktades och inte t ex SKI var en ren slump.

Det övergripande målet med denna undersökning var att undersöka om ytterligare tillväxt av kopparoxider skett under de 19 år provröret med koppartrådar förvarats på SP. Ytterligare mer detaljerade analyser har tillkommit under undersökningens gång. Dessa analyser har inte enbart varit fokuserade på koppartrådarna utan även palladiumförslutningsblecket, provröret och vattnet i provröret har kommit att analyseras med en rad olika tekniker.

## 2 Undersökta komponenter

Provröret med innehåll består av sex komponenter som undersökts var för sig:

1. Koppartrådar.
2. Vatten.
3. Pd-förslutningsbleck.
4. Sodaglasprovrör.
5. Förslutningsfogen.
6. Luftspalt ovan vattenytan.

De utnyttjade analysmetoderna nedan är valda för att ge information om kemisk sammansättning och mängd av olika identifierade ämnen. Vi anser att det är viktigt att med olika tekniker visa på samma resultat på en frågeställning.

### 3 Analyismetoder

Nästan alla analyser har genomförts inom SP eller dess dotterbolag. Nedan beskrivs analysmetoderna, var analysen genomfördes och vem som var operatör.

- ToF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry). Detta är en metod som har en mycket hög känslighet. Man får information om både den atomära och molekyllära sammansättningen. För ämnen under en molmassa på 200 g/mol kan ämnena direkt identifieras. Med ToF-SIMS kan man också ta upp en djupprofil genom hela oxidskiktet. ToF-SIMS är en icke förstörande metod. Analysen och djupprofileringen sker över en mikroskopisk yta. Tekniken är också mycket ytkänslig. Delar av ett monolager kan detekteras. Det bör här nämnas att Hultquist på vårt uppdrag undersökte några kopparbleck med SIMS 1991. Han fann då bland annat  $\text{Cu}_2\text{O}^+$ ,  $\text{Cu}_2\text{OH}^+$ ,  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{CuH}^+$  och  $\text{CuH}_2\text{O}^+$ . Nedan redovisade ToF-SIMS-analys har genomförts av Peter Sjövall, SP, Borås.
- XPS/ESCA (X-ray Photoelectron Spectroscopy) Detta är också en mycket ytkänslig metod som kompletterar ToF-SIMS. ESCA/XPS är också en icke förstörande metod. Undersökningen genomfördes dels av Marie Ernstsson, Ytkemiska Institutet (YKI), Stockholm, dels av Urban Jelvestam, Chalmers, Göteborg.
- FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) kombinerat med ett IR-mikroskop ger information om den kemiska sammansättningen hos oxidskiktet. Operatör var Kenneth Möller, SP, Borås.
- ICP-MS (Inductive Coupled Plasma-Mass Spectrometry) är en mycket känslig metod för bestämning av mycket små mängder av grundämnen i t ex vatten. Operatör var Conny Haraldsson, SP, Borås.
- Lyssy Gas Permeability Testare. Permeabilitetsmätningarna utfördes av Linda Eriksson, SP, Borås.
- SEM (Scanning Electron Microscopy) ger högupplösande bilder på ytan av oxidskiktet. Operatör var Lena Lindman, SP, Borås.
- (EDX) Energy Dispersive X-ray Spectroscopy. Detta är en grundämnesanalys som genomfördes i elektronmikroskopet ovan. Även här var Lena Lindman operatör.
- Bestämning av mängd koppar som har oxiderats. Oxidskiktet avlägsnas genom betning enligt ISO 8407 med amidosulfonsyra ( $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ ). Tidigare användes saltsyra (HCl). Betning tillsammans med djupprofilering med ToF-SIMS eller XPS torde ge en mycket god uppfattning om tjockleken hos bildat oxidskikt eller annorlunda uttryckt kopparförlusten orsakad av reaktioner mellan vatten och koppar. Analysen genomfördes av Bo-Lennart Andersson, SP, Borås.

Vi har också använt några analysmetoder som tyvärr inte gav några användbara resultat. Dessa metoder var: röntgendiffraktion och konfokal ramanspektroskopi.

## 4 Resultat

### 4.1 Allmän data angående provrör med innehåll

Volymer avseende luftspalt, vattenmängd, etc. har mätts eller uppskattats och anges i tabell 4-1.

Tabell 4-1.

Volymer	cm <sup>3</sup>
Luftspalt	0,11
Vatten	0,85
Koppartrådar	0,42
Total volym	1,38

Koppartrådarnas totala yta var 6,1 cm<sup>2</sup>. Palladiumbleckets exponerade yta mot provröret var 0,60 cm<sup>2</sup>. Utåt begränsades emellertid Pd-ytan av fogen till ca 0,25 cm<sup>2</sup>.

Koppartrådarna vägdes före betning. Vikterna ges i tabell 4-2.

Tabell 4-2.

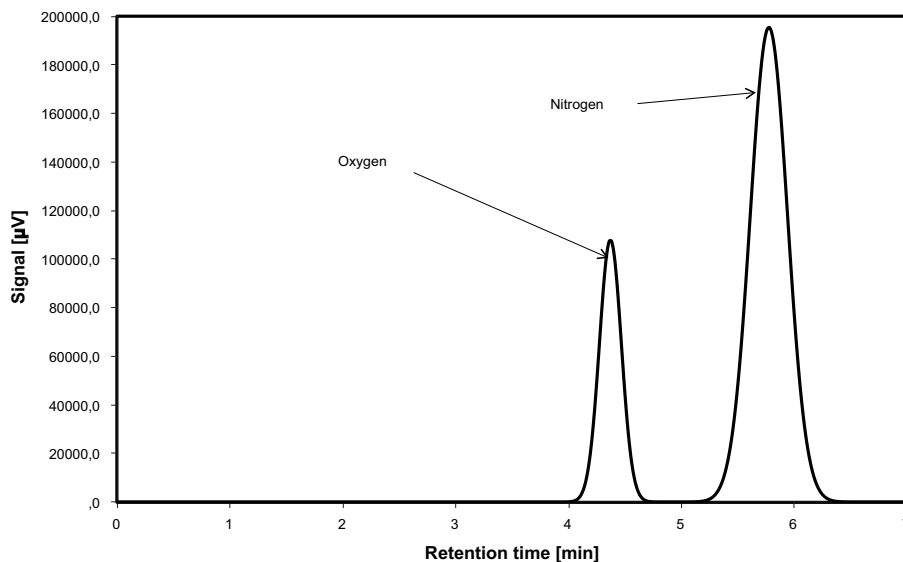
Vikt koppartråd före betning	g
Tråd 1	1,25184
Tråd 2	1,34240
Tråd 3	1,16734

### 4.2 Öppnande av provröret

Provröret öppnades genom att ett hål borrades igenom botten av provröret med ett diamantborr. Borrets diameter var 2 mm. Håltagningen skedde i en inert argonatmosfär i en "glove bag". Öppnandet skedde under överinseende av representanter från SKB och referensgruppen, se figur 4-1.



*Figur 4-1. Håltagning av provröret i en "glove bag" under överinseende av representanter från SKB och referensgruppen.*



Figur 4-2. Resultat av GC-MS-analysen.

### 4.3 Analys av innehållet i luftspalten ovan vattenytan

Omedelbart efter håltagningen analyserades luftspaltens innehåll med en gaskromatograf kopplad till en masspektrometer (GC-MS). Resultatet av GC-MS-analysen visas i figur 4-2.

Som framgår av figur 4-2 hittade vi endast syre och kväve i luftspalten. Syret kommer högst troligt från själva provtagningen. Något väte kunde vi inte detektera. Även vattnet i provröret analyserades med avseende på väte. Inte heller här kunde vi detektera väte. Detektionsgränsen för väte i luft är ca 50 ppb och för väte i vatten ca 50 ppm. Det bör påpekas att eventuellt bildat väte kan ha försvunnit vid håltagningen.

### 4.4 Läcktestning av förslutningsfogen

Efter att botten av provröret brutits upp och vatten och koppartrådarna avlägsnats testades förslutningsfogen med avseende på läckage med en heliumläcktestare. Något läckage kunde inte detekteras. Detta var i och för sig inte förvånande. Hade fogen läckt skulle koppartrådarna varit svarta efter nästan 20 år i provröret.

### 4.5 Analys av vattnet från provröret med ICP-MS

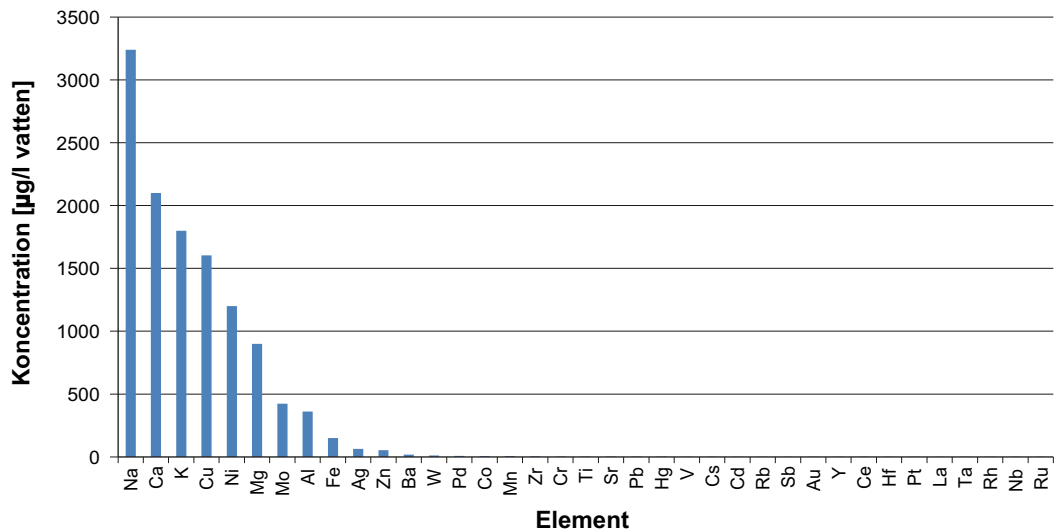
Vattnet som användes var ursprungligen trippeldestillerat och kom från Borås lasarett. Vattnet analyserades med Induktivt Kopplad Plasma-Masspektrometri (ICP-MS). Figur 4-3 visar resultatet av ICP-MS-analysen. Den kraftigaste signalen kom från kisel och var 105 mg/l vatten. Stapeln från kisel fick som synes inte plats i figur 4-3 då skalan slutar på 3,5 mg/l. Natrium, kalcium, kalium, koppar och nickel fanns i mängder över 1 mg/l. Magnesium, molybden, aluminium och järn fanns också i relativt stor mängd. Halten koppar var 1,6 mg/l.

Figur 4-4 visar en expansion av figur 4-3. Som framgår av figur 4-3 och 4-4 är stora delar av det periodiska systemet representerat.

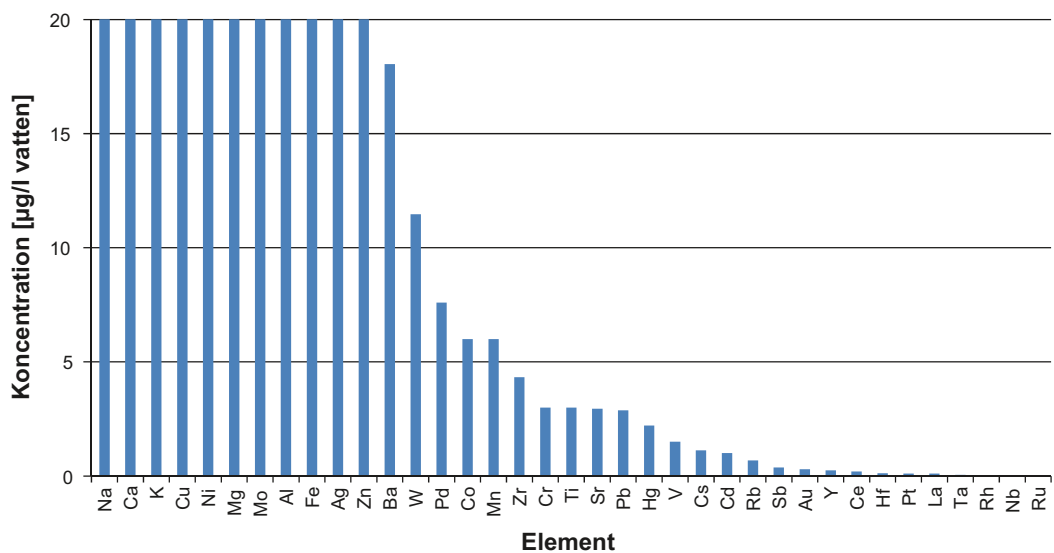
Man måste givetvis anta att kopparn i vattnet till största delen kommer från koppartrådarna. På motsvarande sätt är det med palladium. Här måste vi anta att palladium kommer från förslutningsblecket. När det gäller de övriga grundämnena anser vi att de kommer från glaset.

Den totala mängden koppar i vattnet är 1,4 µg. Motsvarande mängd kisel är 42,8 µg. Kisel dominerar således innehållet i vattnet.





Figur 4-3. Resultat av ICP-MS-analysen. Koncentrationen av kisel var 105 mg/l.



Figur 4-4. Expansion av figur 4-3.

## 4.6 Koppartrådar

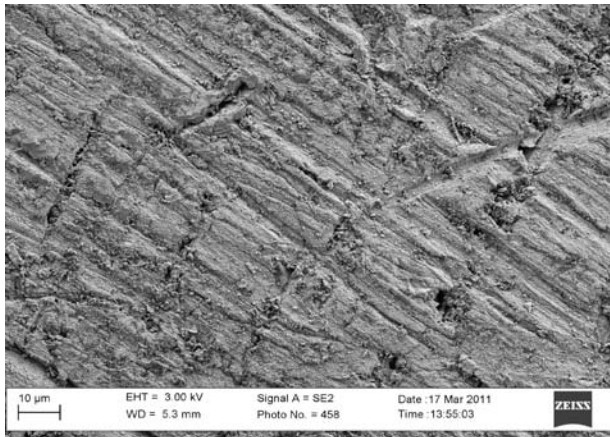
Koppartrådarna är kanske de viktigaste objekten att undersöka. Tre viktiga frågor att besvara är:

1. Vilken är sammansättningen hos oxidskiktet.
2. Hur tjockt är oxidskiktet eller hur mycket koppar har oxiderats.
3. Har eventuellt bildat väte trängt in i kopparmaterialet. Om så skett kan detta leda till försprödning av kopparn.

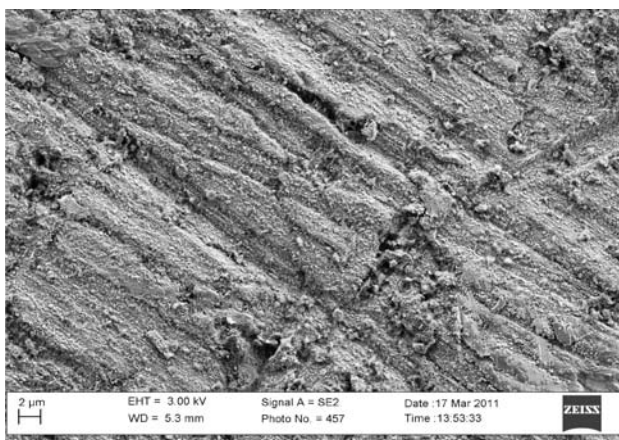
### 4.6.1 Svepelektronmikroskopi (SEM)

Figureorna 4-5 till 4-7 visar en yta representativ för de oxiderade koppartrådarna.

Figureorna visar att ytan är belagd med ett relativt tunt oxidskikt. Man ser också spår efter slip-papperet som användes för att åstadkomma en ren kopparyta. Ojämnheten hos ytan kan påverka bestämningen av oxidskiktets tjocklek med ToF-SIMS och XPS.

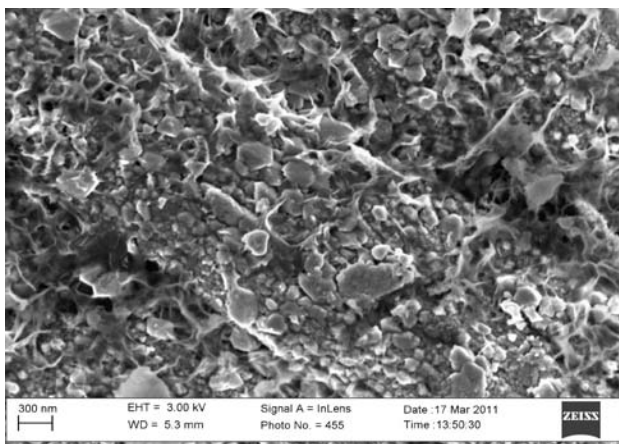


*Figur 4-5. SEM-bild, 1 200 gångers förstoring.*



*Figur 4-6. SEM-bild, 3 000 gångers förstoring.*

Figur 4-7 visar koppartytan vid 33 000 gångers förstoring. Vid 33 000 gångers förstoring uppvisar ytterytan en kornig eller porös struktur.



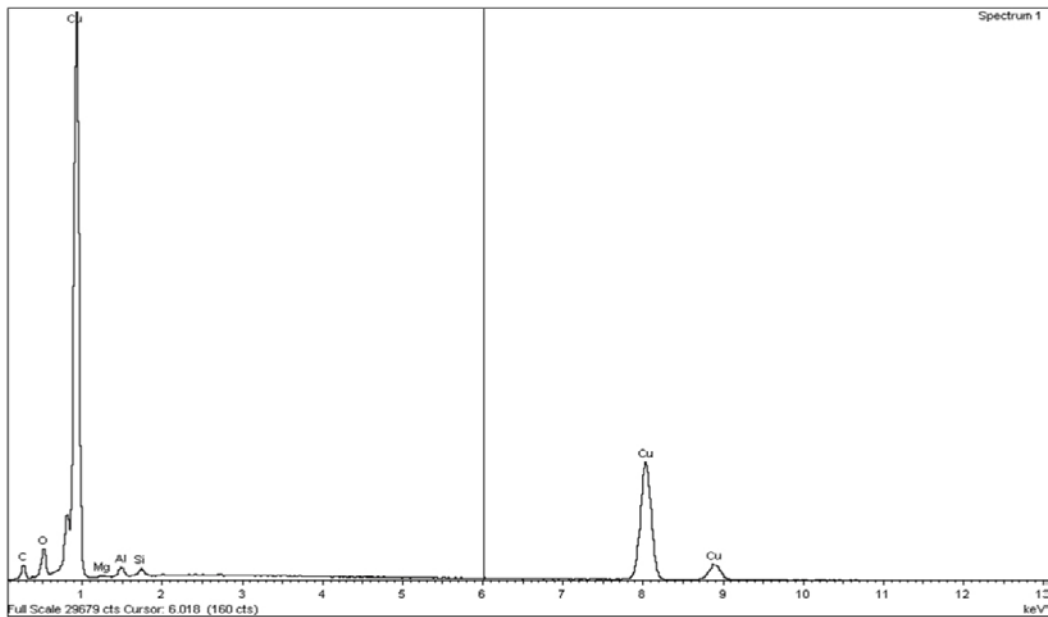
*Figur 4-7. SEM-bild, 33 000 gångers förstoring.*

#### 4.6.2 Energidispersiv röntgenspektroskopi

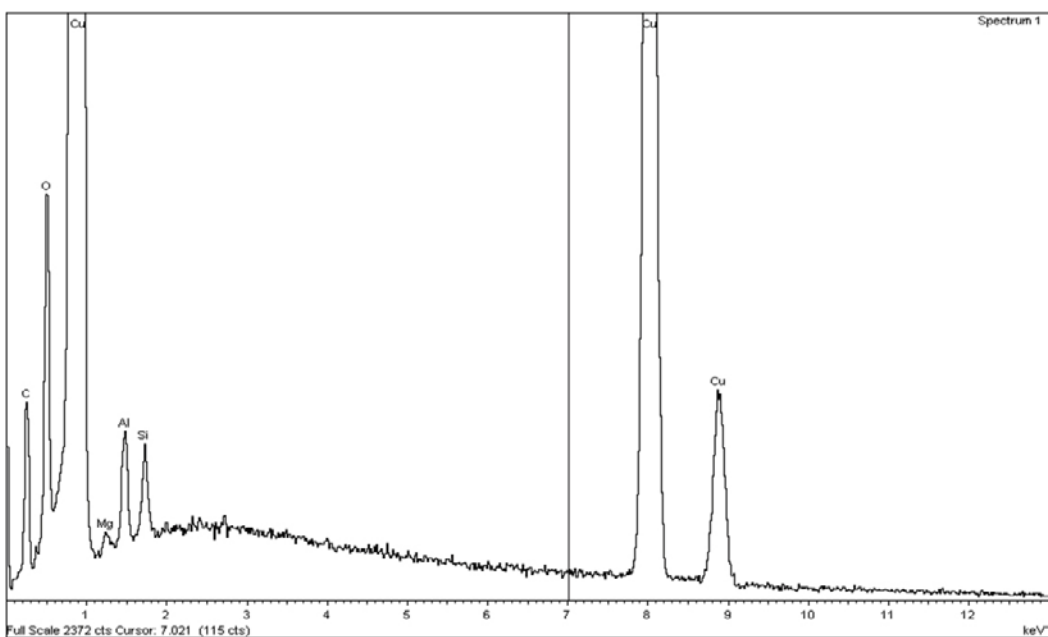
Svepelektronmikroskopet är utrustat med en energidispersiv röntgendetektor, vilket möjliggör grundämnesanalys. Figur 4-8 visar ett spektrum från ytan av en koppartråd. Figur 4-9 visar en expansion av spektrumet i figur 4-8.

Figur 4-8 och 4-9 visar att ytskiktet innehåller, vid sidan av koppar och syre, även kol, aluminium, kisel och magnesium.

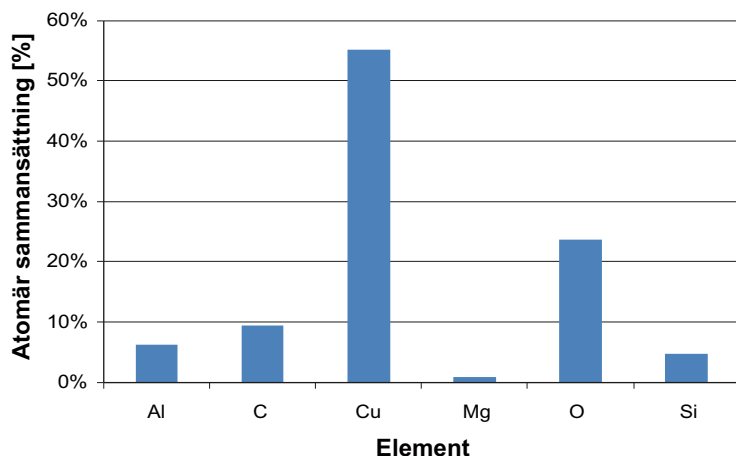
Informationsdjupet vid EDX-analys är ca 1  $\mu\text{m}$ . Då det oxiderade ytskiktet är väl under 1  $\mu\text{m}$  kommer kopparsignalen att dominera. Kopparsignalen är därför heller inte representativ för sammansättningen i ytskiktet. Vi kan emellertid anta att det har bildats koppar(I)oxid,  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Vi kan nu utnyttja syretoppen för att göra en grov uppskattning av sammansättningen i oxidskiktet. Figur 4-10 visar en uppskattning av den atomära sammansättningen. Aluminium, kisel och magnesium torde härröra från provröret.



Figur 4-8. EDX-spektrum från ytan av koppartråd.



Figur 4-9. Expansion (Y-led) av spektrumet i figur 4-8.



Figur 4-10. Uppskattad atomär sammansättning hos oxidskiktet.

### 4.6.3 Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS)

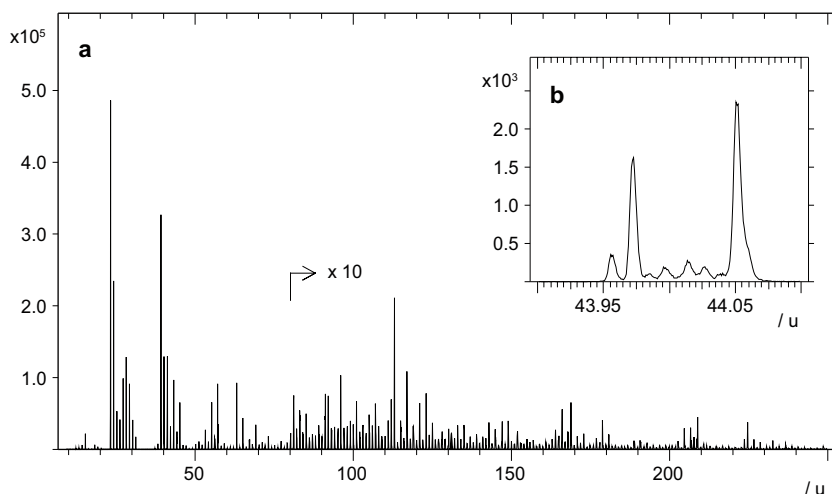
ToF-SIMS är en mycket ytkänslig masspektrometrisk analysmetod. Informationsdjupet är endast några molekyllager. Metoden har också mycket hög känslighet. Tyvärr är jonisationsgraden mycket olika för olika ämnen och molekylfragment. Metoden är därför inte direkt kvantitativ.

Djupprofiler kan åstadkommas genom att sputtra sig ner i materialet med en sekundär jonkanon. Den primära jonkanonen används för den kemiska analysen.

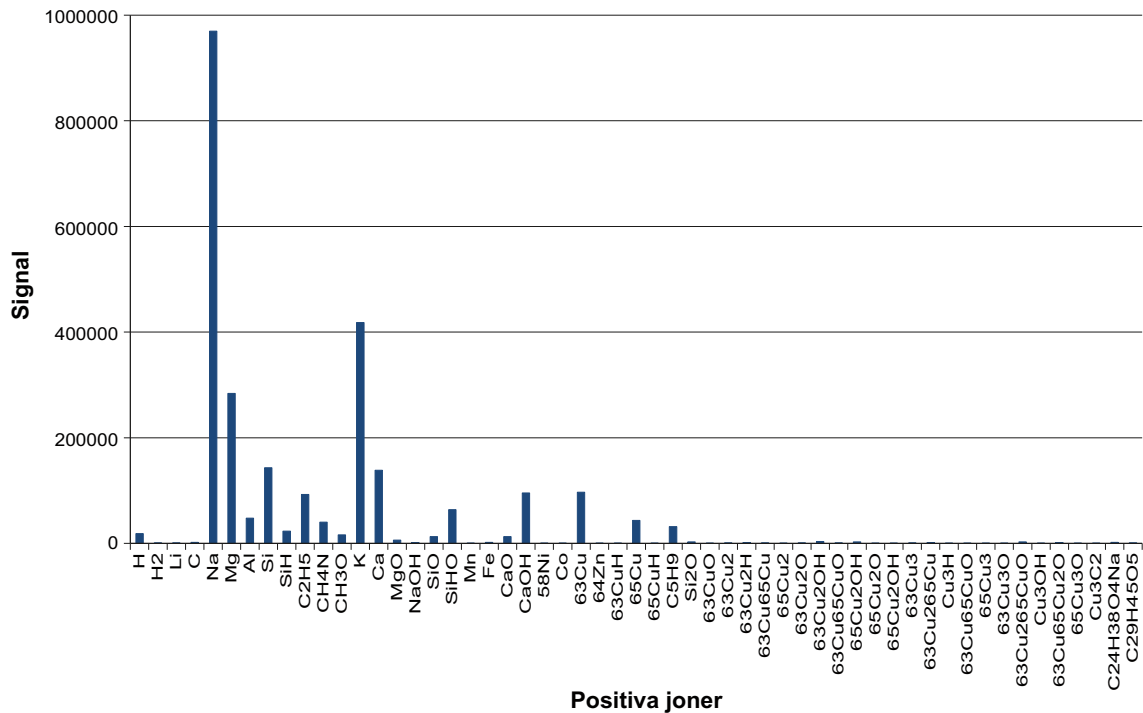
Figur 4-11 visar ett spektrum av positiva joner från kopparytan. Det expanderade området mellan massa 43,95 och 44,10 i figur 4-11 visar hur hög upplösningen är i ToF-SIMS. De upplösta topparna härrör från  $^{44}\text{Ca}$ , SiO, AlOH, SiH<sub>2</sub>N, CH<sub>2</sub>NO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub> samt C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N.

I figur 4-12 visas en sammanställning av detekterade positiva joner. Figur 4-13 visar en expansion i y-led av figur 4-12. Detta för att framförallt visa på den låga förekomsten av vissa ämnen.

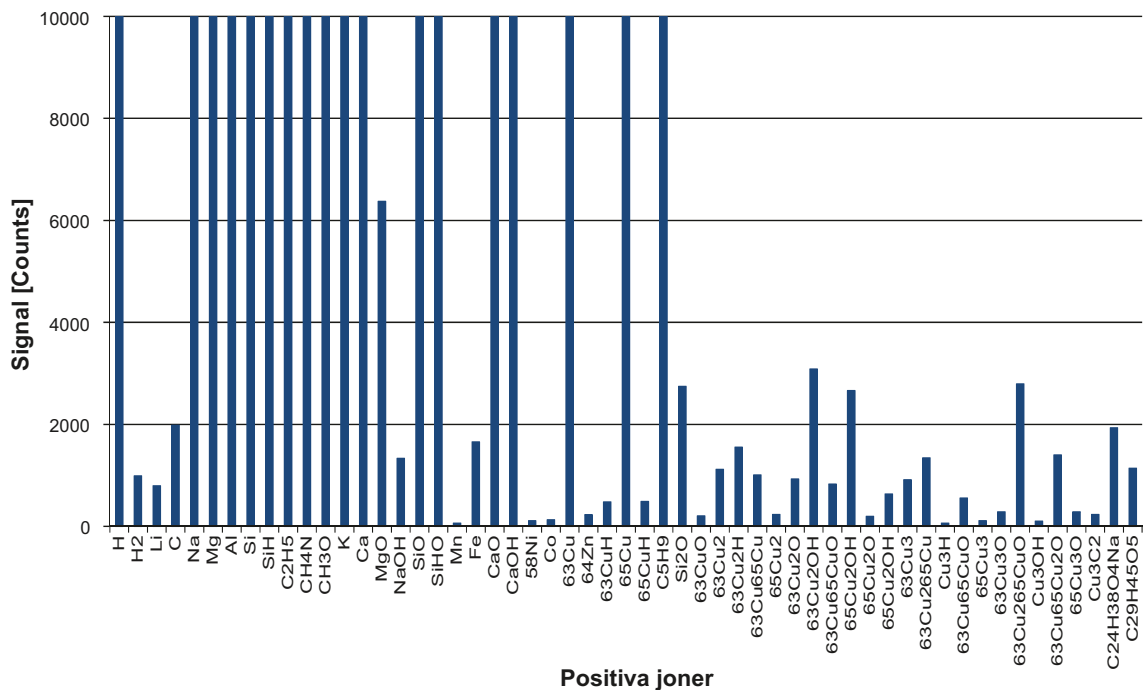
Som framgår av figurerna 4-12 och 4-13 finner vi en rad atom- och molekyljoner från kopparytan. När det gäller atomjoner finner vi kol, natrium, magnesium, aluminium, kisel, kalium, kalcium och järn. Vi finner också spårmängder av mangan och kobolt. Vissa av elementen kan finnas i kopparn, men vi tror att flertalet kommer från glaset i provröret. Vattnet som fylldes på provröret var trippeldestillerat varför vi inte tror att ämnena kommer från detta. Koppartrådarna slipades med slippapper för att åstadkomma en ren blank yta. Kol men även kisel kan komma från slipmedlet kiselkarbid. Större delen av kisel kommer högst troligt från glaset.



Figur 4-11. ToF-SIMS spektra av positiva joner från osputtrad yta hos en koppartråd.



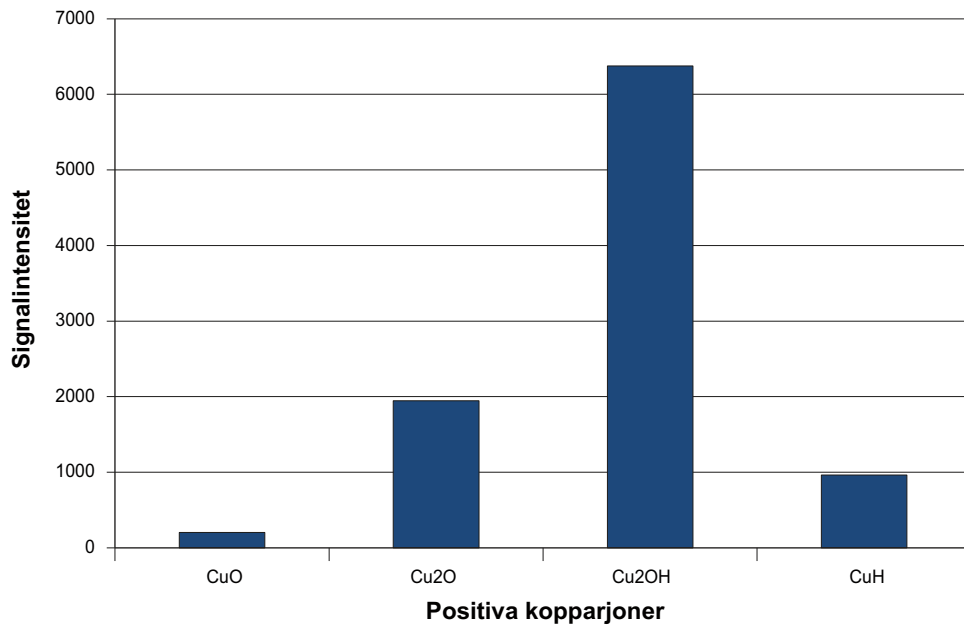
Figur 4-12. Positiva joner från ytan av koppartråd.



Figur 4-13. Expansion av figur 4-12.

Man kan notera attToF-SIMS-resultatet stämmer ganska väl med resultatet från EDX-analysen när det gäller förekomsten av grundämnen. Det bör påpekas att alkalimetaller joniseras mycket lätt. Detta gäller även alkaliska jordartsmetaller såsom magnesium och kalcium. Även väte är lättjoniserat. Man kan därför anta att resultatet i figur 4-10 från EDX-analysen är mer representativ för den atomära sammansättningen hos oxidskiktet än ToF-SIMS-resultaten förutom för förekomsten av väte. EDX kan inte detektera väte.

Figur 4-14 visar en sammanställning av kopparinnehållande joner.



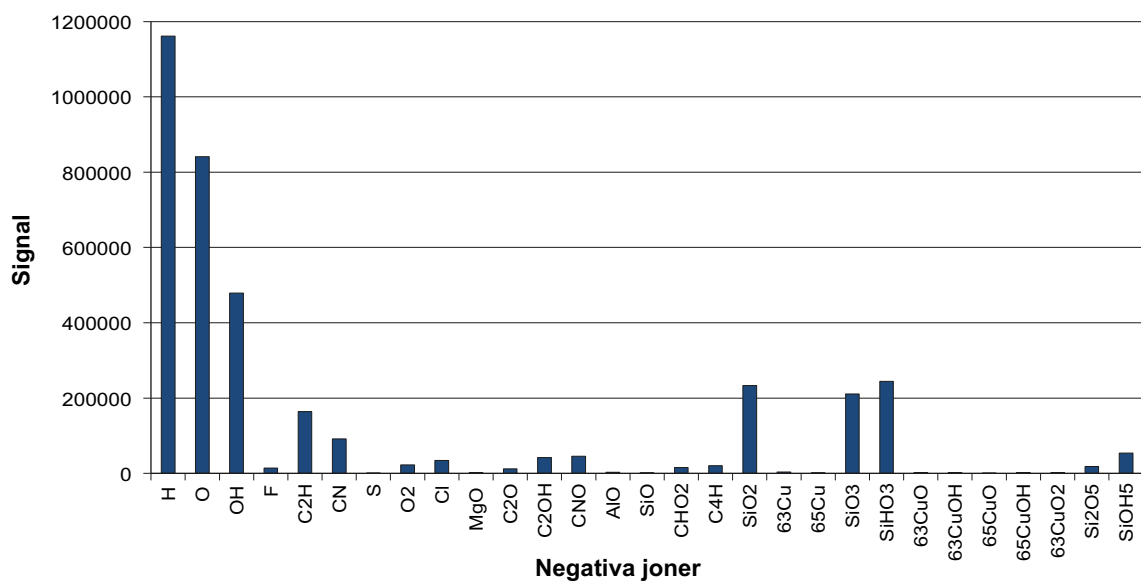
Figur 4-14. Sammanställning av kopparinnehållande joner.

Cu<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>-jonerna kan ha bildats vid joniseringen. Den dominerande kopparoxiden i oxidskiktet är därför Cu<sub>2</sub>O, vilket motsvarar reaktion 1 ovan. Ett problem med tolkningen av Cu<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>-jonerna är att det inte finns någon motsvarande kopparhydroxid (Cu<sub>2</sub>OH).

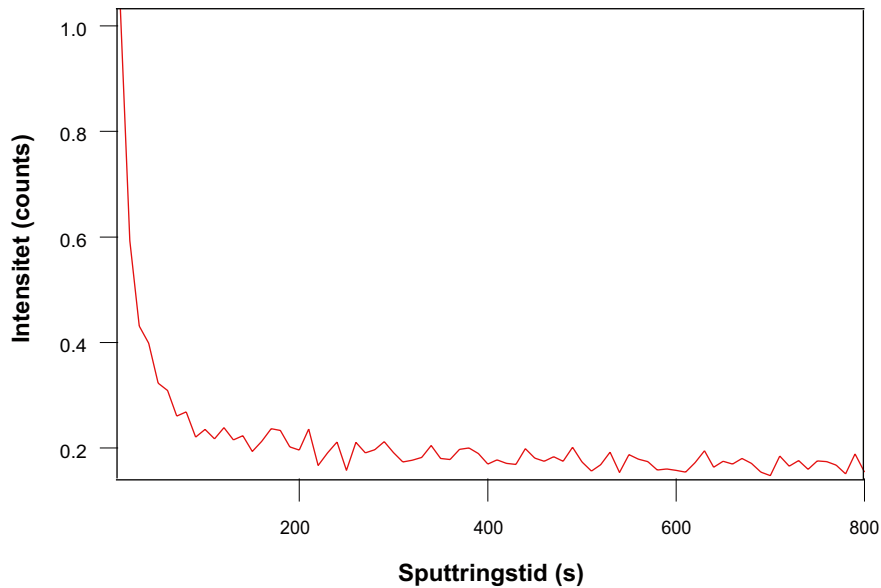
Figur 4-15 visar negativa joner från ytterytan.

Som framgår av figur 4-15 finns det få kopparinnehållande negativa joner.

Även en djupprofilering genomfördes. Den sputtrade ytan var 500×500 µm. Av denna yta utnyttjades 200×200 µm för analys. Den laterala upplösningen är ca 1 µm. Figur 4-16 visar en djupprofil av Cu<sub>2</sub>O<sup>+</sup>-joner.



Figur 4-15. Negativa joner.



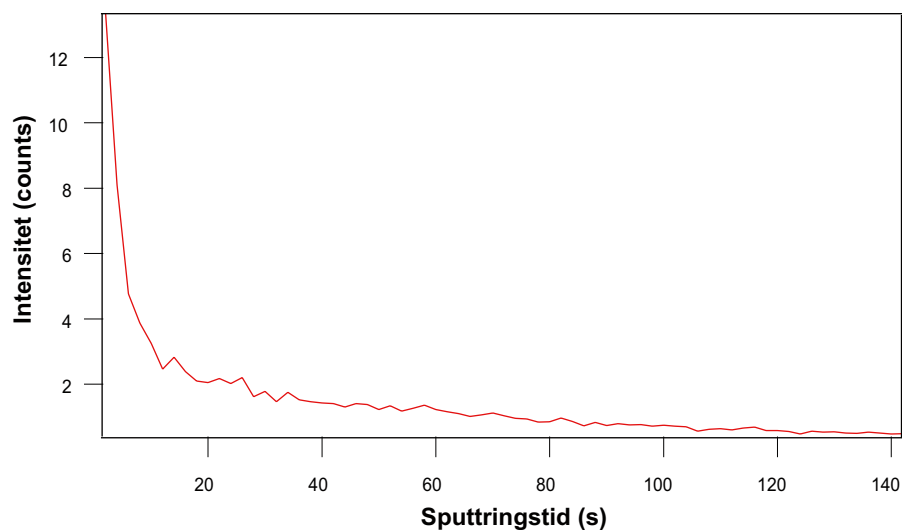
**Figur 4-16.** Djupprofil av  $\text{Cu}_2\text{O}^+$ -joner.

Av figur 4-16 framgår att signalen från  $\text{Cu}_2\text{O}$ -jonerna sjunker från en hög nivå till ett lågt platåvärde. Tyvärr har inte signalen sjunkit till noll. Troligen var sputtringstiden för kort. Det är emellertid viktigt att bestämma tjockleken på oxidskiktet. Detta har gjorts med XPS. Se nedan.

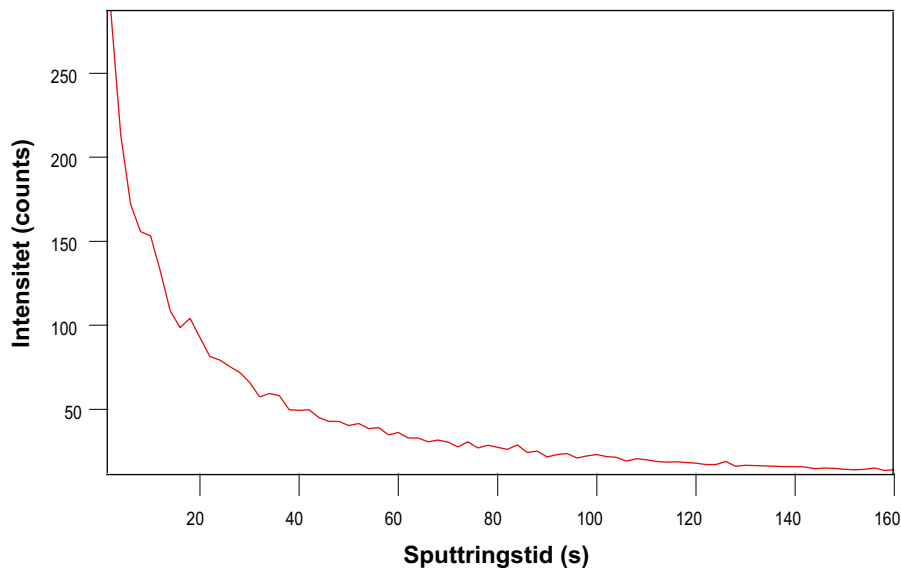
Figur 4-17 visar en djupprofil av kisel.

Kislet är koncentrerat till ytan av oxidskiktet. Det mesta av kislet finns inom ett skikt på ca 20 nm. Ursprunget är troligen det i vattnet lösta kislet. Kisel var det dominerade grundämnet i vattnet enligt ICP-analysen ovan.

Figur 4-18 visar en djupprofil av väte. Även här återfinns det mesta av vätet i ett ytskikt (20–30 nm) av oxidskiktet. Vätet kan finnas i form av kolväteföreningar. Dessa kan ha funnits på koppartrådarna från början.



**Figur 4-17.** Djupprofil av kisel.



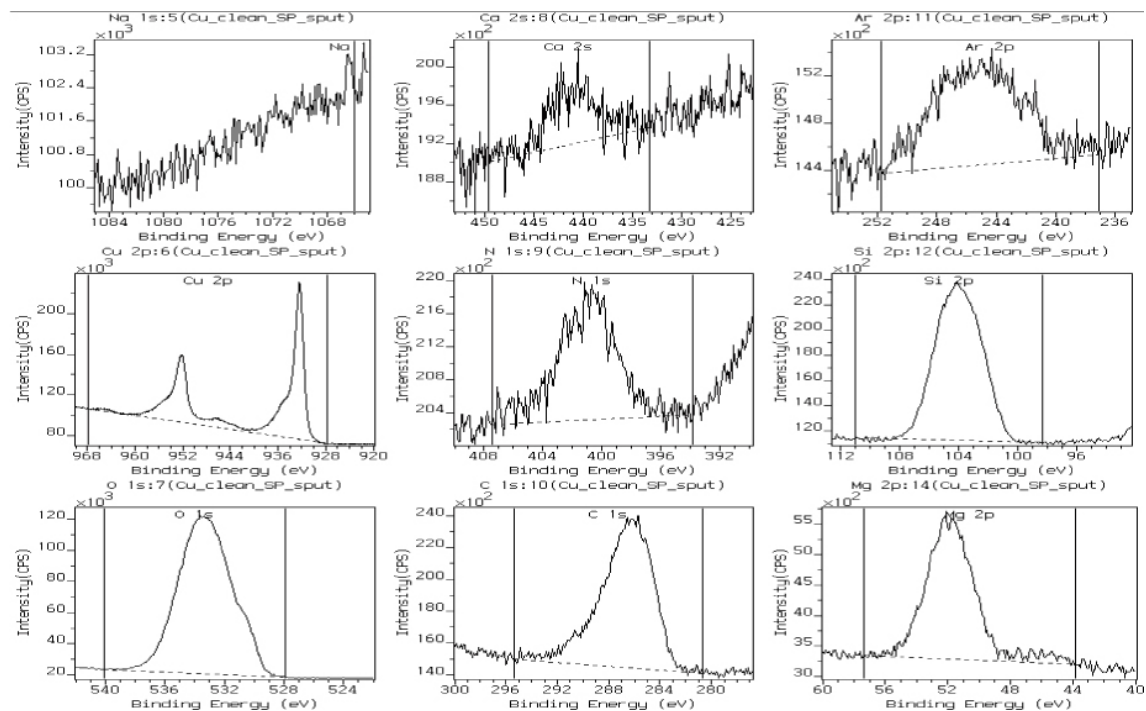
Figur 4-18. Djupprofil av väte in i oxidskiktet.

#### 4.6.4 X-ray Photo Electron Spectroscopy (XPS)

XPS-undersökningen har i första hand utförts av Ytkemiska Institutet (YKI), Stockholm.

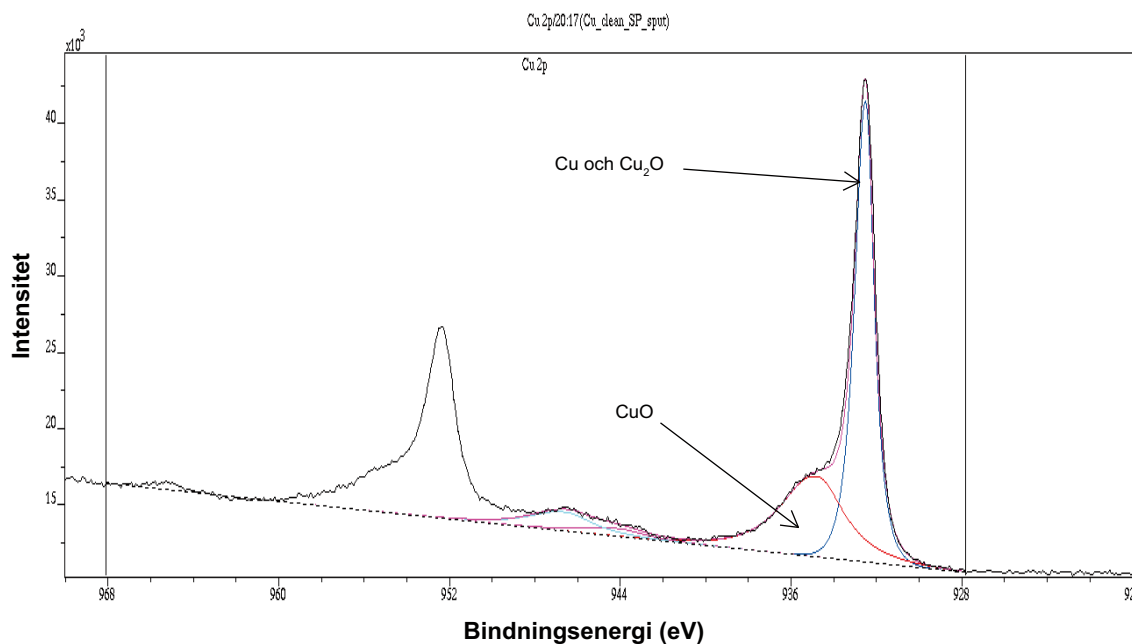
XPS är på samma sätt som ToF-SIMS en mycket ytkänslig teknik. Till skillnad från ToF-SIMS ger emellertid XPS endast information om grundämnessammansättningen hos provobjektet. Ett s.k. kemiskt skift ger emellertid en viss information om den kemiska omgivningen. Man kan således t ex skilja mellan CuO och Cu/Cu<sub>2</sub>O.

Figur 4-19 visar en rad toppar från olika grundämnena som finns på ytan av koppartrådarna.



Figur 4-19. Förekomst av olika grundämnena.





**Figur 4-20.** Kemiskt skift för kopparoxider. De färgade kurvorna har erhållits genom kurvanpassning.

Vi kan identifiera förekomst av natrium, kalcium, kväve, kisel, syre, kol, magnesium och givetvis koppar. Dessa grundämnen fann vi också med ToF-SIMS på koppartrådarna och med ICP-MS i vattnet.

Som nämnts ovan finns ett kemiskt skift som möjliggör separering mellan CuO och Cu<sub>2</sub>O/Cu. Man kan med XPS inte skilja mellan Cu<sub>2</sub>O och metallisk koppar. Figur 4-20 visar det kemiska skiftet för CuO (4:e delfiguren) i figur 4-19.

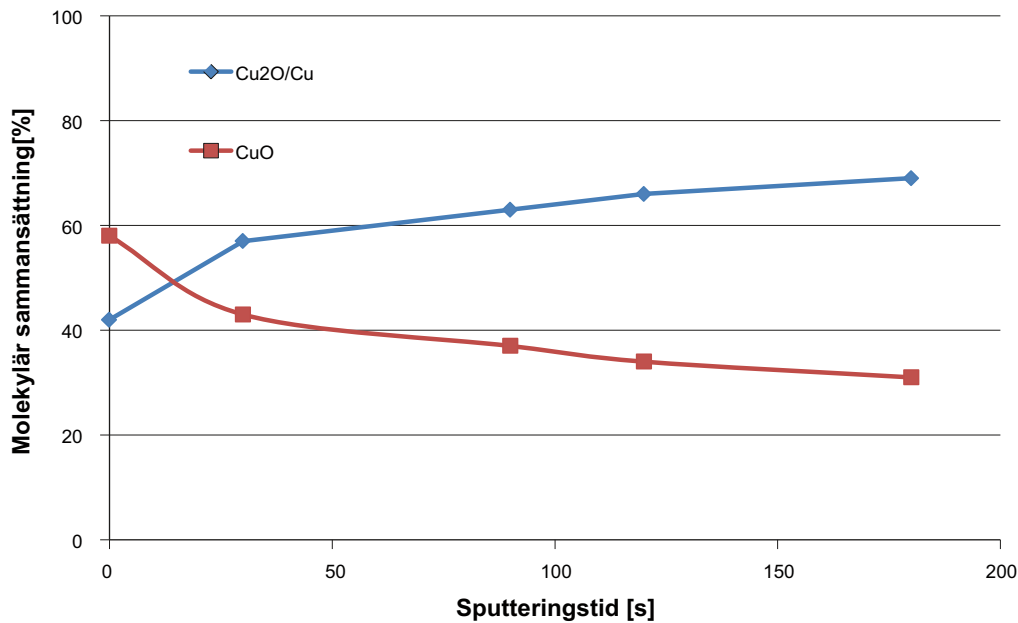
Tabell 4-3 visar hur den atomära sammansättningen varierar med olika sputtringstider medan tabell 4-4 visar hur den molekylära sammansättningen av koppar ändras som funktion av sputtringstid.

**Tabell 4-3. Atomär sammansättning.**

Prov	C	O	Cu	Si	Mg	Na	Ca	N	Ar och/eller Mg <sub>KLL</sub>
Obehandlat	35,5	44,1	5,6	9,1	2,9	0,9	0,6	1,0	0,3
Sköljning	16,5	55,5	10,0	12,0	4,1	–	0,3	1,3	0,5
Sköljning + mjuk sputtring under 30 sekunder	14,1	53,9	14,0	12,8	3,1	–	0,3	1,3	0,5
Sköljning + mjuk sputtring under 1,5 minuter	11,5	52,4	16,8	12,9	4,3	–	0,3	1,4	0,5
Sköljning + mjuk sputtring under 1,5 minuter + sputtring till renhet under 30 sekunder	7,0	39,9	38,2	9,6	3,2	–	0,3	0,9	0,9
Sköljning + mjuk sputtring under 1,5 minuter + sputtring till renhet under 1,5 minuter	5,2	31,5	53,6	6,4	2,3	–	0,2	–	0,9

**Tabell 4-4. Molekylär sammansättning av koppar.**

Prov	Atom-%			100%		
	Cu <sub>tot</sub>	Cu (0 och I)	Cu (II)	Cu <sub>tot</sub>	Cu (0 och I)	Cu (II)
Obehandlat	5,6	2,6	3,0	100	46	54
Sköljning	10,0	4,2	5,8	100	42	58
Sköljning + mjuk sputtring under 30 sekunder	14,0	7,9	6,1	100	57	43
Sköljning + mjuk sputtring under 1,5 minuter	16,8	10,5	6,3	100	63	37
Sköljning + mjuk sputtring under 1,5 minuter + sputtring till renhet under 30 sekunder	38,2	25,4	12,8	100	66	34
Sköljning + mjuk sputtring under 1,5 minuter + sputtring till renhet under 1,5 minuter	53,6	39,6	16,7	100	69	31



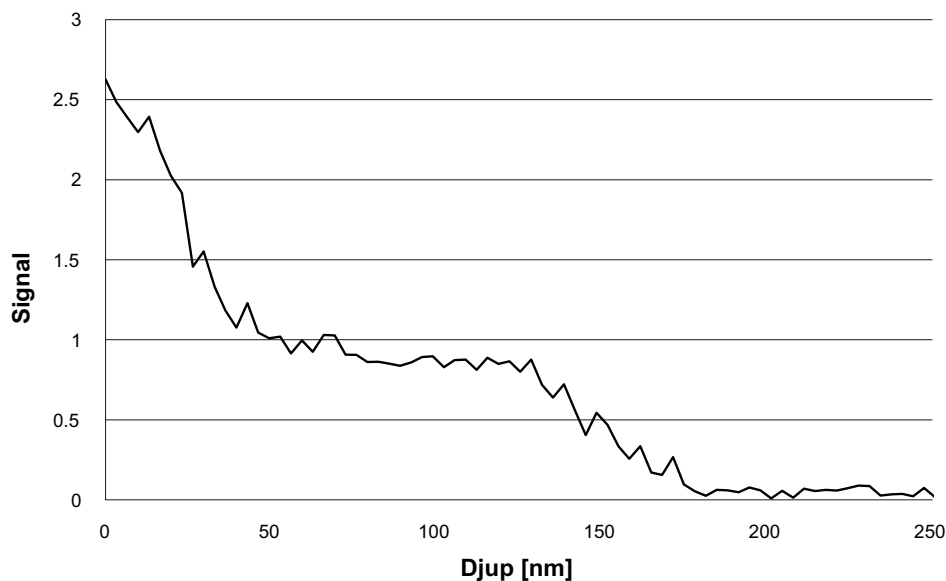
Figur 4-21. Sammansättning som funktion av sputtringstid.

Figur 4-21 visar hur sammansättningen av koppar varierar med sputtringstid. Kurvorna är baserade på informationen i tabell 4-4.

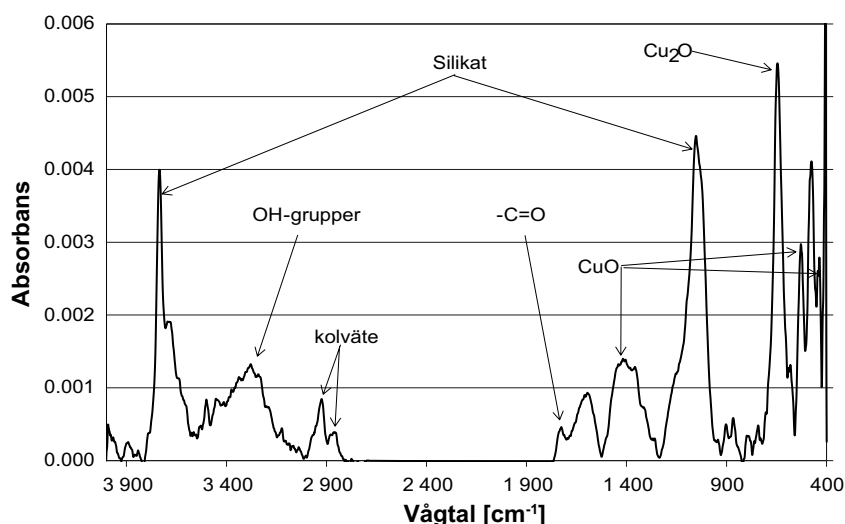
Som framgår av figur 4-21 finns CuO närvarande efter 180 s sputtring. Vi har således inte nått in till metallisk koppar. Vi kan inte avgöra om signalen från Cu<sub>2</sub>O/Cu kommer från oxiden eller metallisk koppar. Inte heller ToF-SIMS-analysen nådde in till metallisk koppar. Vi har därför varit tvungna att genomföra ytterligare en XPS-undersökning där målet var att sputtra igenom hela oxidskiktet. Detta för att få en uppfattning om hur tjockt det är. Denna undersökning genomfördes av Chalmers, Göteborg.

Figur 4-22 visaren en djupprofil av syre in till metallen. Sputtringstiden har omvandlas till sputtringsdjup genom kalibrering mot en referens med känd sputtringshastighet.

Som framgår av figur 4-22 är oxidskiktets tjocklek ca 150 nm. En osäkerhet i bestämningen, vid sidan av metodens onoggrannhet, är ojämnheter hos den analyserade ytan. Ojämnheter framgår av SEM-bilderna ovan.



Figur 4-22. Djupprofil av syre genom oxidskiktet.



Figur 4-23. FTIR-spektrum från oxidskiktet.

#### 4.6.5 Fourier Transform Infraröd (FTIR)-spektroskopi

Vi har även undersökt oxidskiktets sammansättning med FTIR-spektroskopi. En diamant mikro-ATR-tillsats utnyttjades. En koppartråd pressades mot ATR-kristallen. Figur 4-23 visar ett IR-spektrum från oxidskiktet. Penetrationsdjupet för IR-strålningen ligger i mikrometerområdet. Då oxidskiktets tjocklek är väsentligen mindre än inträngningsdjupet ger IR-spektrumet en översiktsbild av sammansättningen.

Spektrumet ovan visar att oxidskiktet till största delen består av CuO, Cu<sub>2</sub>O och silikater. Kolföreningar finns också närvarande. Detta resultat stämmer väl med resultaten från ToF-SIMS- och XPS-undersökningarna. Intressant att notera är förekomsten av OH-grupper, vilket kan indikera närvaro av hydroxider. Detta skulle i så fall kunna bekräfta resultatet från ToF-SIMS-analysen, vilken visade på närvaro av Cu<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>-joner. Finns kopparhydroxid närvarande torde det snarast vara frågan om koppar(II)hydroxid.

#### 4.6.6 Betning av oxidskiktet enligt ISO 8407 med amidosulfonsyra (H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H)

Mängd bildad oxid har bestämts genom att väga koppartrådarna före och efter betning enligt ISO 8407. Resultatet visas i tabell 4-5 som viktförlust per ytenhet.

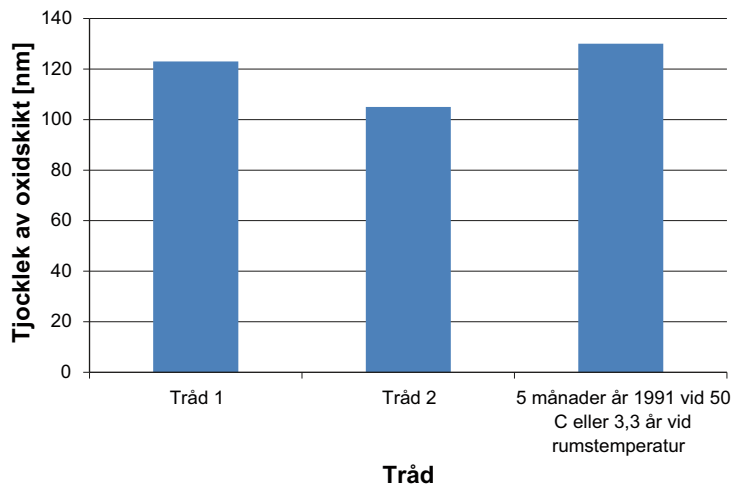
Tabell 4-5. Viktförlust (kopparoxid).

Tråd	Viktförlust µg/cm <sup>2</sup>
1	74
2	63
Medel	68

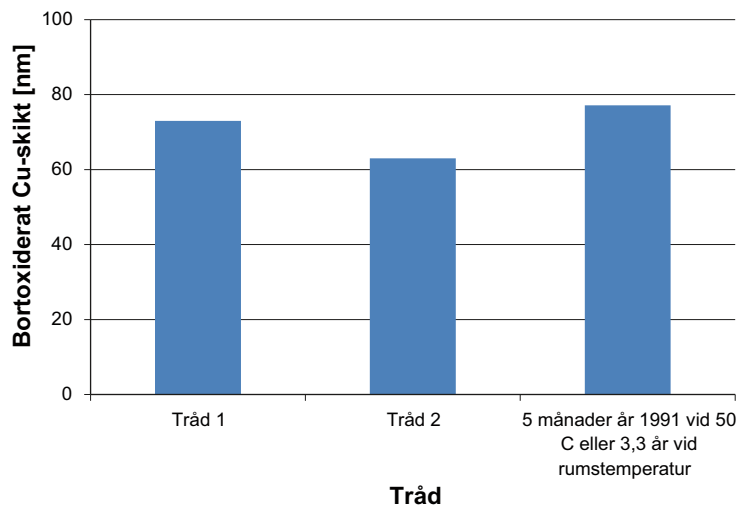
Som synes är spridningen ca 7%, vilken måste betraktas som ganska liten.

Utgående från resultaten redovisade i tabell 4-5 och densiteterna  $\rho(\text{Cu}_2\text{O}) \approx \rho(\text{CuO}) \approx 6 \text{ g/cm}^3$  kan skiktjocklekarna uppskattas. Uppskattningen bygger vidare på att oxidskikten är homogena och inte alltför porösa. De beräknade skiktjocklekarna visas i figur 4-24. För de två undersökta trådarna är skiktjockleken omkring 110 nm. Detta värde stämmer bra med det värde på ca 150 nm, som erhöles genom djupprofilering med XPS.

I figuren är även inlagt det beräknade värdet för en tråd som betades fem månader efter förslutningen av provröret. Under dessa månader förvarades provröret i ett värmeskåp vid en temperatur av 50 °C. För termiskt aktiverade processer kan man använda en tumregel som säger att en ökning av temperaturen på 10 °C leder till en ökning av reaktionshastigheten med en faktor två. Fem månader vid 50 °C motsvarar således 40 månader eller 3,3 år vid rumstemperatur. Det bör påpekas att tråden 1991 betades med HCl, vilket antagligen ger ett något för högt värde jämfört med betning med amidosulfonsyra.



Figur 4-24. Tjocklek hos bildade oxidskikt.



Figur 4-25. Beräknad metallförlust.

Inom ramen för de osäkerheter som behäftar undersökningarna drar vi slutsatsen att inget påtagligt har hänt under de 19 år som gått sedan den ursprungliga undersökningen.

Om man antar att oxidskiktet består av  $\text{Cu}_2\text{O}$  kan man beräkna den totala metallförlusten. Figur 4-25 visar resultatet av en sådan beräkning. Utgår man från att oxidskiktet består av  $\text{CuO}$  blir metallförlusten ca 10 % större.

#### 4.6.7 Bestämning av koppar i betlösningarna.

Vi har analyserat betlösningarna med avseende på kopparinnehåll med ICP-MS. Resultatet redovisas i tabell 4-6 som beräknad bildad mängd  $\text{Cu}_2\text{O}$  per ytenhet för en enkel jämförelse med resultaten i tabell 4-5. Man ser vid en jämförelse att kopparmängderna i betlösningarna är ca 5 % lägre än vad man skulle kunnat förvänta sig. Detta torde bero på att all koppar inte fanns enbart som  $\text{Cu}_2\text{O}$  utan att det även fanns  $\text{CuO}$  i oxidskikten. Silikater kan också ha funnits i oxidskikten. Att  $\text{CuO}$  fanns närvarande bekräftas av ToF-SIMS-, FTIR- och XPS-analyserna. Närvaro av silikater bekräftas också av dessa analyser.

**Tabell 4-6. Koppar i betlösningarna.**

Tråd	Mängd Cu <sub>2</sub> O i betlösning µg/cm <sup>2</sup>
1	69
2	61
Medel	65

#### 4.6.8 Uppskattning av bildad mängd kopparoxid utgående från ursprunglig mängd syre i systemet

Den totala bildade mängden oxid utgående från betningen är 0,39 mg beräknat på tre trådar. Det är naturligtvis intressant att ställa denna mängd mot den mängd som skulle kunna bildas på grund av det syre som fanns i systemet från början. Tyvärr var den ursprungliga experimentuppställningen inte designad för att tillförlitligt kunna göra detta. Framförallt mättes inte höjden på luftspalten ovan vattenytan. Vi kan emellertid anta olika höjder och beräkna bildad mängd oxid. Resultatet redovisas i tabell 4-7. I tabellen antar vi att oxiden som bildas antingen är Cu<sub>2</sub>O eller CuO.

Den perfekta överensstämmelsen med höjden 1 mm är tyvärr en ren tillfällighet. Vi vet att i ett ytskikt av oxidskiktet fanns föroreningar och CuO. Troligen var höjden av luftspalten någonstans mellan 1 och 1,5 mm.

**Tabell 4-7. Beräknad mängd bildad oxid som funktion av antagen höjd på luftspalt.**

Luftspalt mm	Cu <sub>2</sub> O mg	CuO mg
1	0,39	0,19
1,5	0,51	0,25
2	0,63	0,32

## 4.7 Palladiumförslutningsblecket

### 4.7.1 ToF-SIMS-analys

Palladiumblecket har undersökts med bland annat ToF-SIMS. Figur 4-26 visar positiva joner från den yta som var exponerad mot provröret. Som framgår av spektrerna fanns en rad grundämnen närvarande såsom natrium, aluminium, kalcium och kalium. Dessa ämnen fanns i vattnet varför det är högst troligt att ämnena kommer därifrån. Ursprungligen kom ämnena från provrörsglaslet. Även spektra från negativa joner visar på förekomst av främmande ämnen, se figur 4-27. Här finner man bland annat kol och fragment från kolväteföreningar.

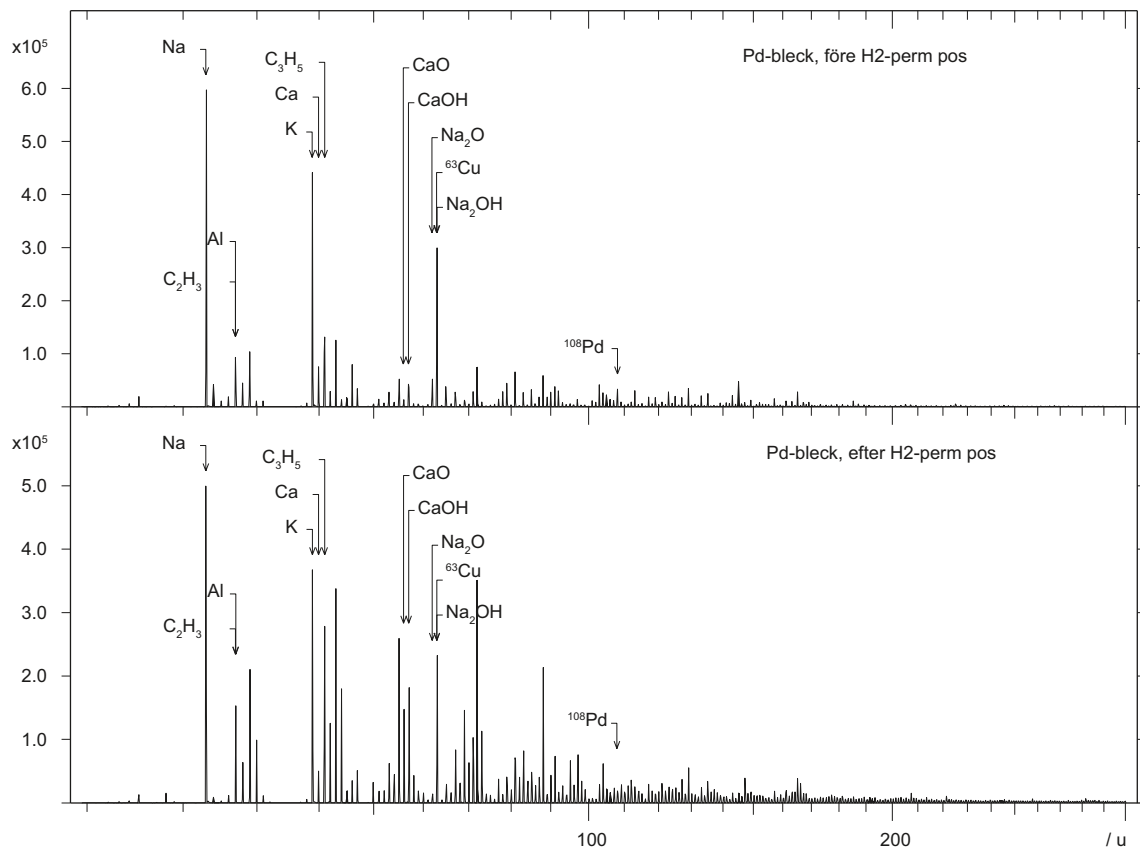
Figur 4-28 visar resultatet av sprutning och djupprofilering av väte med avseende på positiva joner före och efter permeabilitetsmätningar med väte. Figur 4-29 visar motsvarande djupprofil med avseende på negativa vätejoner.

Som framgår av figur 4-28 och 4-29 finns klart förhöjda halter av väte inne i Pd-membranet efter exponering mot väte.

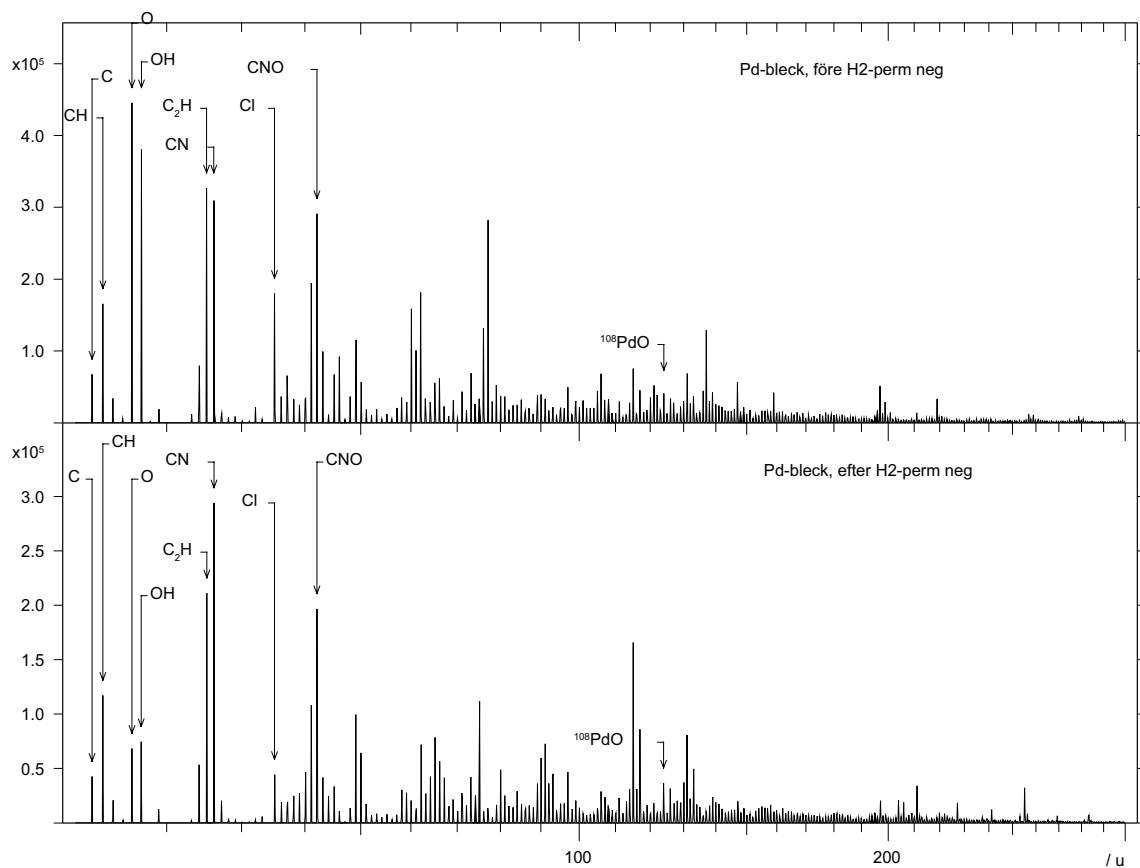
### 4.7.2 XPS-analys

Figur 4-30 visar ett XPS-spektrum från ytan av Pd-membranet. Som framgår av spektrumet finns framförallt kol, syre och natrium på ytan. XPS har den stora fördelen framför ToF-SIMS i att metoden är betydligt mer kvantitativ, dvs. topphöjderna motsvarar betydligt bättre mängden av ett ämne på en yta än topphöjder i ToF-SIMS-spektra.

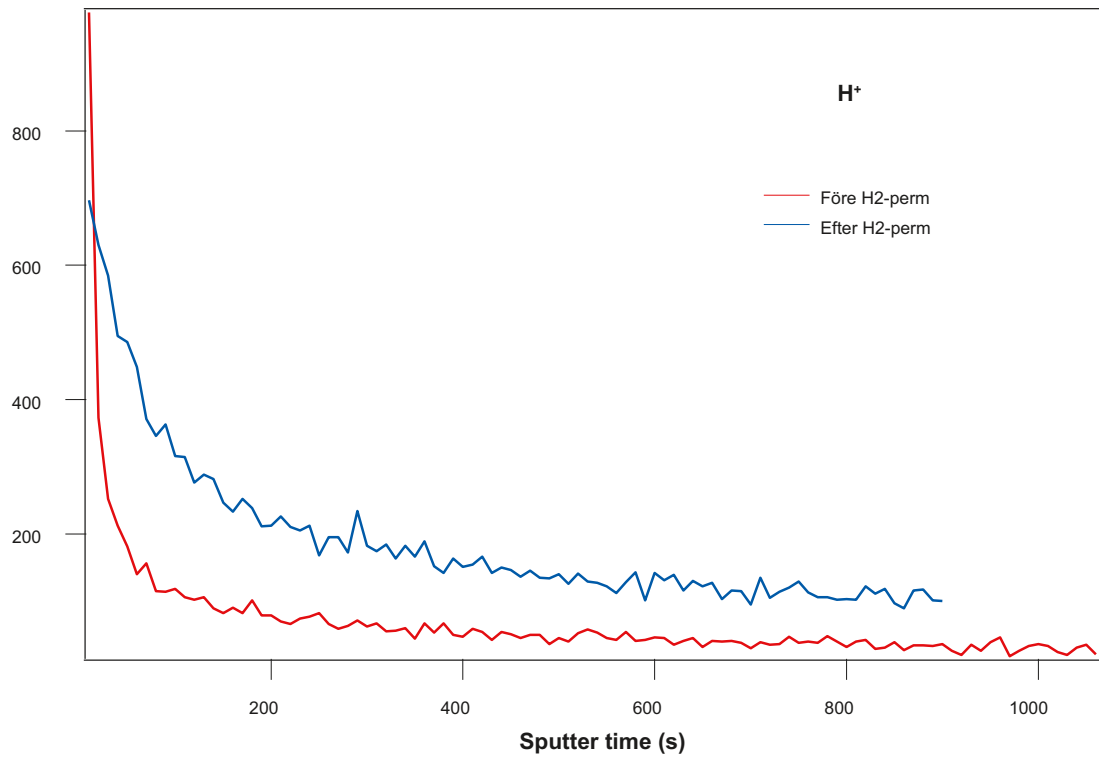
Efter en kort Ar-jonetsning/sputtring försvinner i stort sett föroreningarna från ytan, se figur 4-31. Ytskiktet torde därför vara mycket tunt.



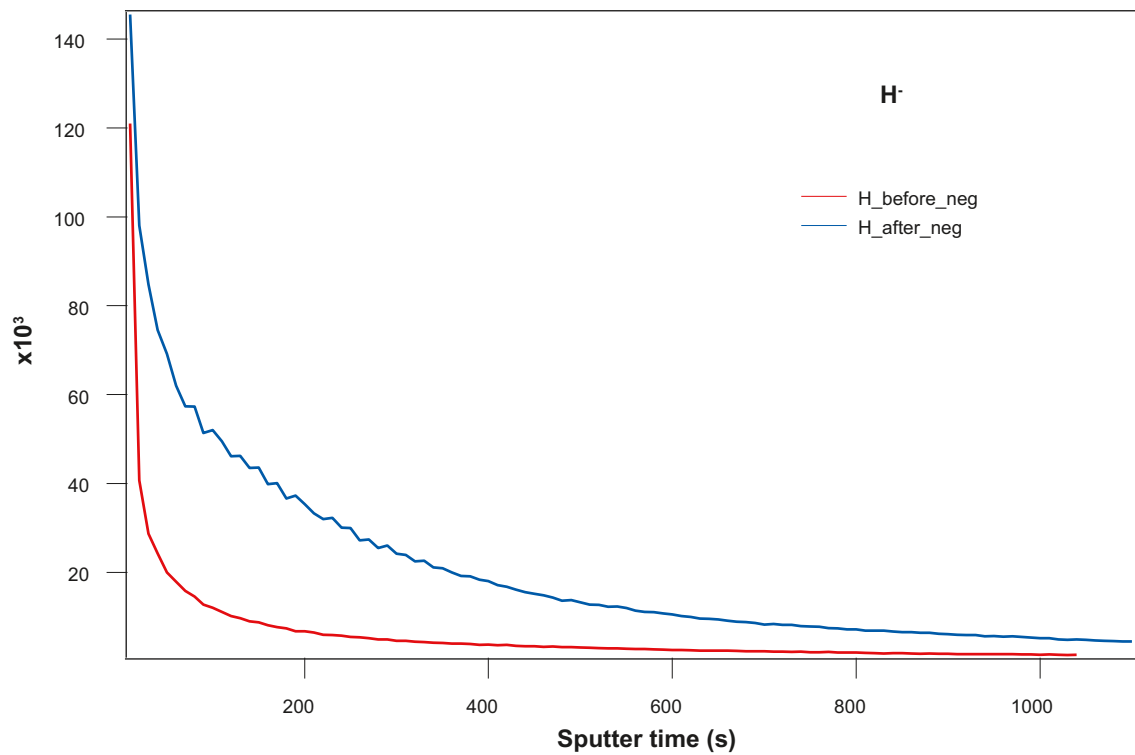
Figur 4-26. ToF-SIMS-spektra från positiva joner före och efter permeabilitetsmätningar med väte.



Figur 4-27. ToF-SIMS-spektra från negativa joner före och efter permeabilitetsmätningar med väte.



**Figur 4-28.** ToF-SIMS-djupprofil före och efter vätepermeabilitetsmätningar. Positiva joner.



**Figur 4-29.** ToF-SIMS-djupprofil före och efter vätepermeabilitetsmätningar. Negativa joner.

Pd\_1.spe: Pd bleck

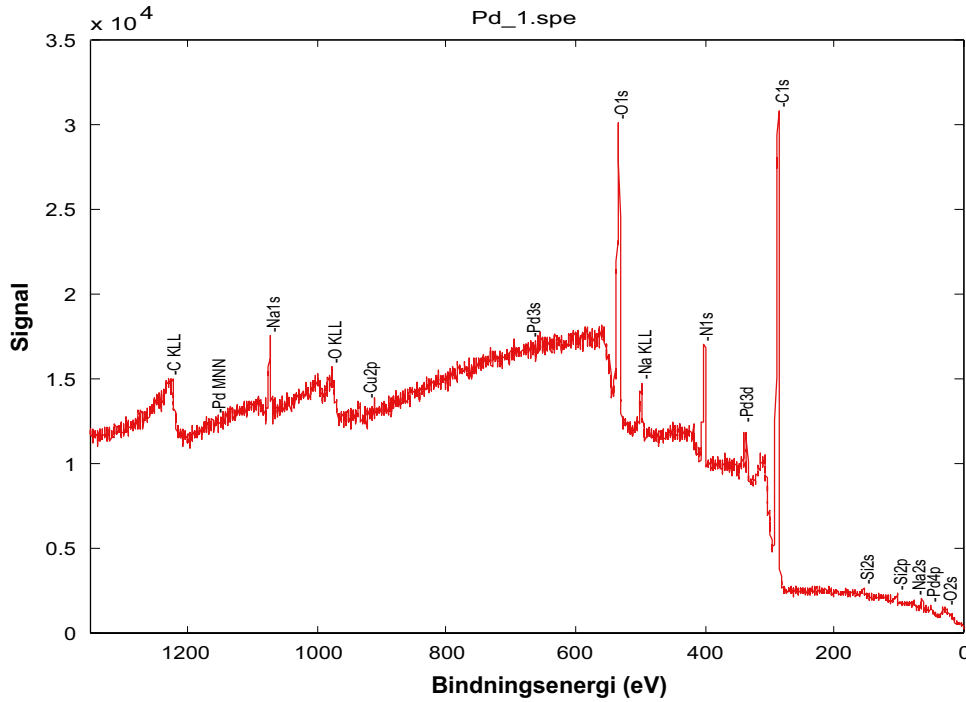
11 Jun 9 Al mono 350.0 W 0.0 45.0° 93.90 eV

3.0830e+004 max

Engineering Met

11.25 min

Sur1/Full/1



Figur 4-30. XPS-spektrum från ytan av Pd-membranet.

Pd\_4.spe: Pd bleck+200 A jonetsning

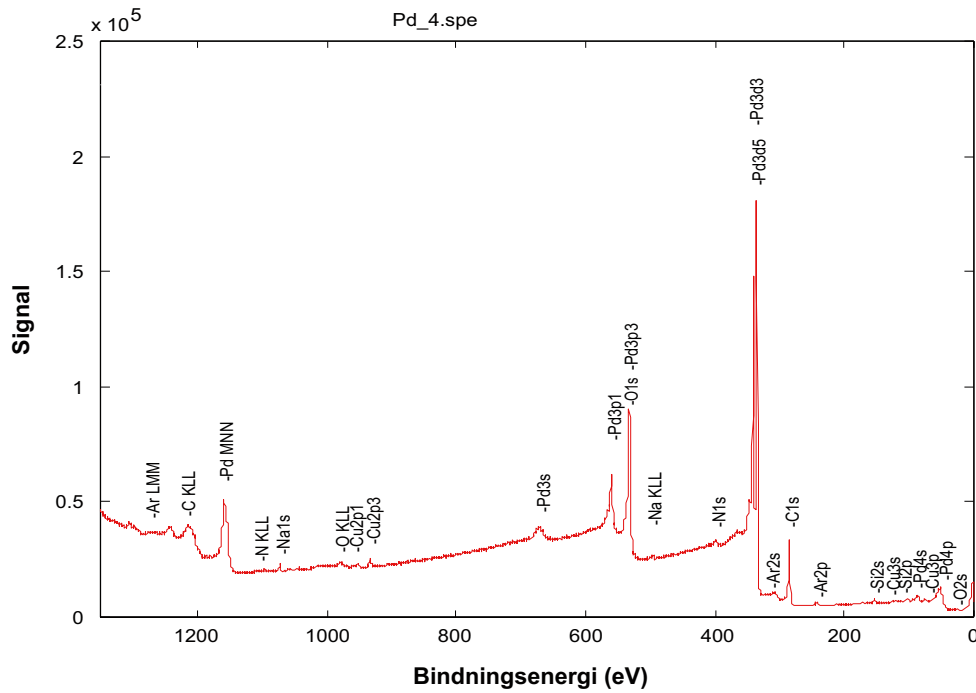
11 Jun 9 Al mono 350.0 W 0.0 45.0° 93.90 eV

1.8090e+005 max

Engineering Met

16.88 min

Sur1/Full/1



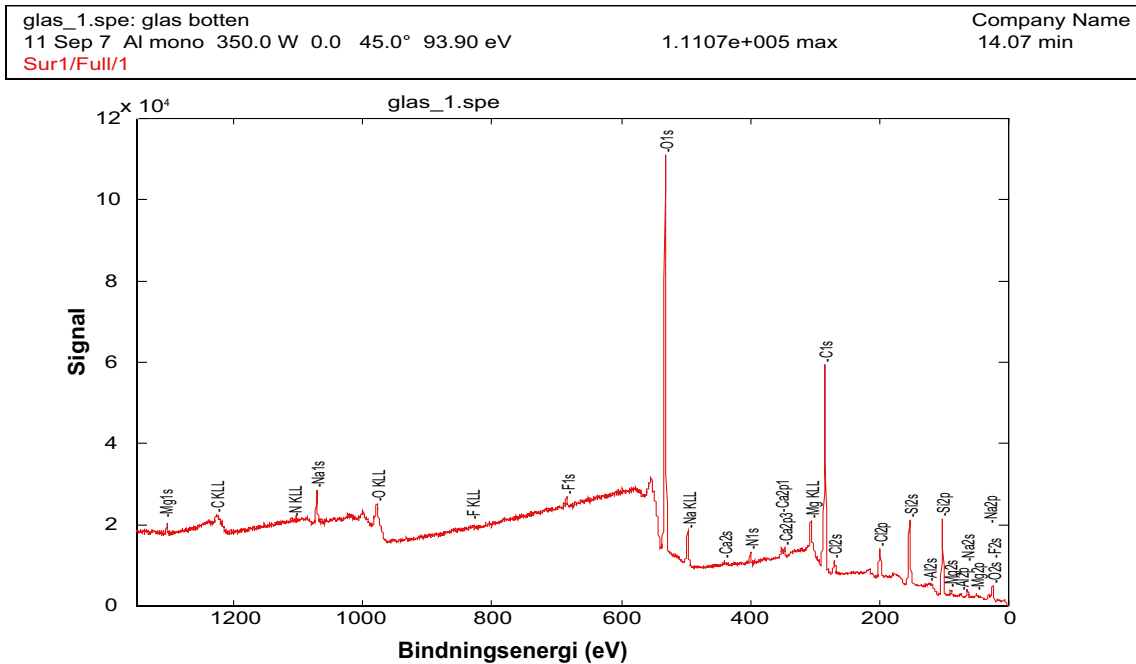
Figur 4-31. XPS-spektrum från ytan av Pd-membranet efter en kortvarig jonetsning.



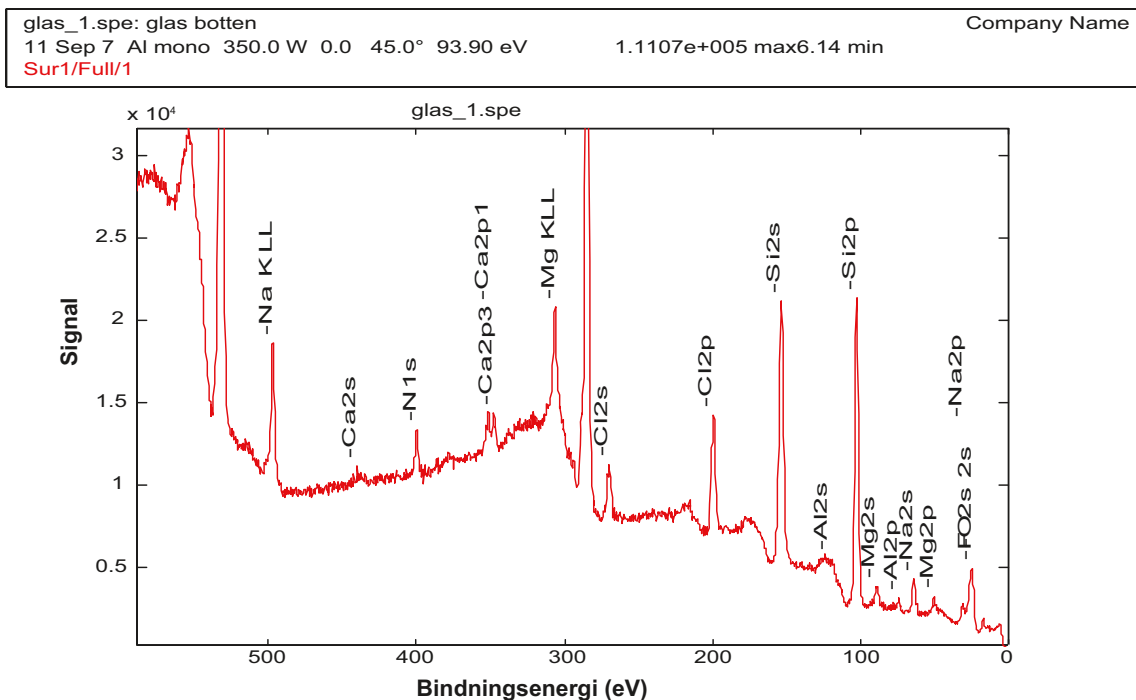
## 4.8 Provröret

Botten av provröret har analyserats med XPS-spektroskopi. Figur 4-32 visar ett komplett spektrum mellan 0 och 1 300 eV. Som framgår av figur 4-32 domineras spektrumet av kol och syre. Kolet torde härröra från olika kolinnehållande föroreningar på glaslet. Syre ingår däremot i glas. Vid sidan av syre och kol finns en rad andra grundämnen närvarande.

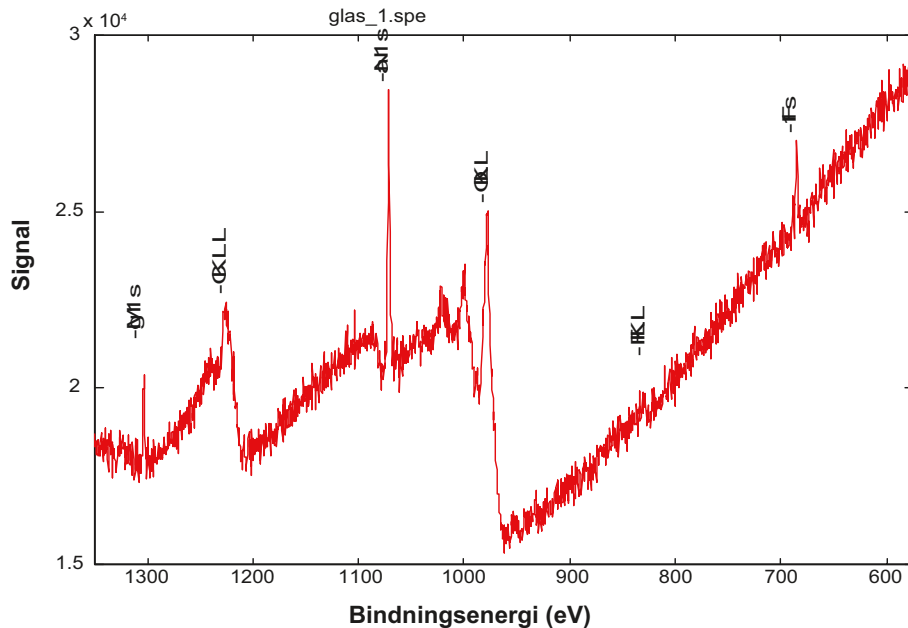
Då kol och syre dominerar spektrumet i figur 4-32 har detta expanderats i y-led i figurerna 4-33 och 4-34.



Figur 4-32. XPS-spektrum från botten av provröret.



Figur 4-33. Expansion av XPS-spektrumet i figur 4-32 mellan 0 och 600 eV.



Figur 4-34. Expansion av XPS-spektrumet i figur 4-32 mellan 600 och 1350 eV.

De expanderade spektrerna visar på närvaro av kisel, vilket är ganska naturligt med hänsyn till att spektrumet är upptaget på glas. Andra grundämnen som finns på ytan är magnesium, aluminium, kalcium och natrium. Dessa grundämnen härrör säkerligen från glaset. Klor finns på ytan. Klorets ursprung är svårare att avgöra, men troligen kommer det från en förorening i glaset.

## 4.9 Permeation av väte genom Pd-membranet

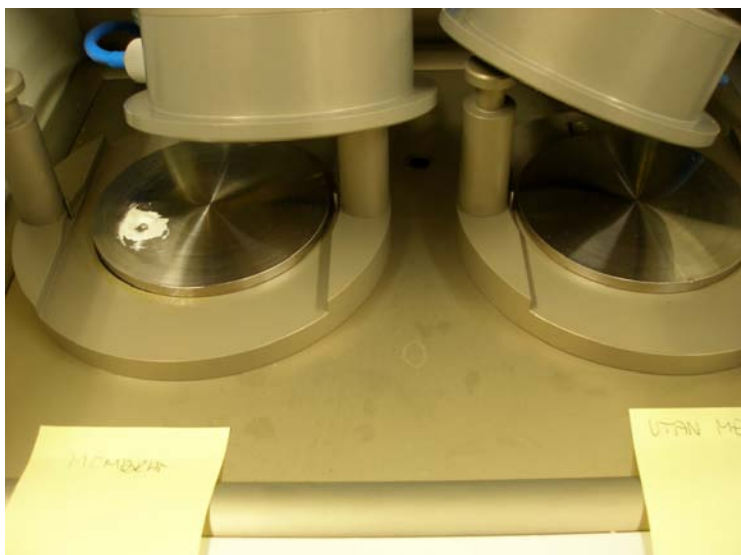
Under det första halvåret förvarades provröret med koppartrådarna stående upprätt i ett värmeskåp vid 50 °C. Under de följande 19 åren förvarades provröret liggande. Omkring 75 % av Pd-membranet var då täckt med vatten. På grund av detta har vi mätt permeationen av väte med eller utan vatten över Pd-membranet.

### 4.9.1 Permeation av väte genom Pd-membran utan vatten

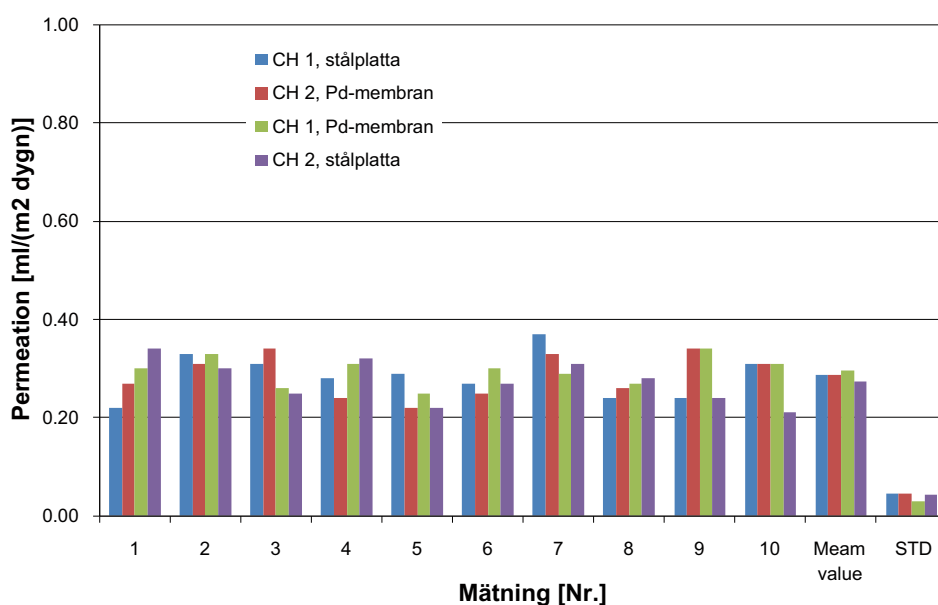
För permeabilitetsmätningarna användes en Lyssy gaspermeabilitetstestare. Denna består av två kamrar som är åtskilda av det prov som skall testas. Genom den övre kammaren flödar den gas som skall utvärderas. Trycket här är därför lika med atmosfärstrycket. Den undre kammaren evakueras till ett givet vakuum, i storleksordningen  $10^{-3}$  mbar. Mätningen startar genom att den ventil genom vilket pumpningen sker stängs. Tryckökningen som funktion av tid utnyttjas för att beräkna permeabiliteten.

Gaspermeabilitetstestaren är avsedd för ganska stora prover. Vi tillverkade därför en stålplatta med ett hål i vilken vi kunde montera Pd-membranet. Som referens tillverkade vi även en stålplatta utan hål, se figur 4-35.

Vi testade först Pd-membranet med kväve. Även den hela stålplattan testades. Vi gjorde detta för att dels försäkra oss om att infästningsfogen inte läckte, dels för att bestämma utgasningen i instrumentet. Utgasningen avgör hur låg permeabilitetshastighet vi kan bestämma. Figur 4-36 visar resultatet av denna mätning. Vi förutsätter att inget kväve kan tränga igenom en 4 mm tjock stålplatta.



Figur 4-35. Stålplatta med monterat Pd-membran och stålplatta utan hål.

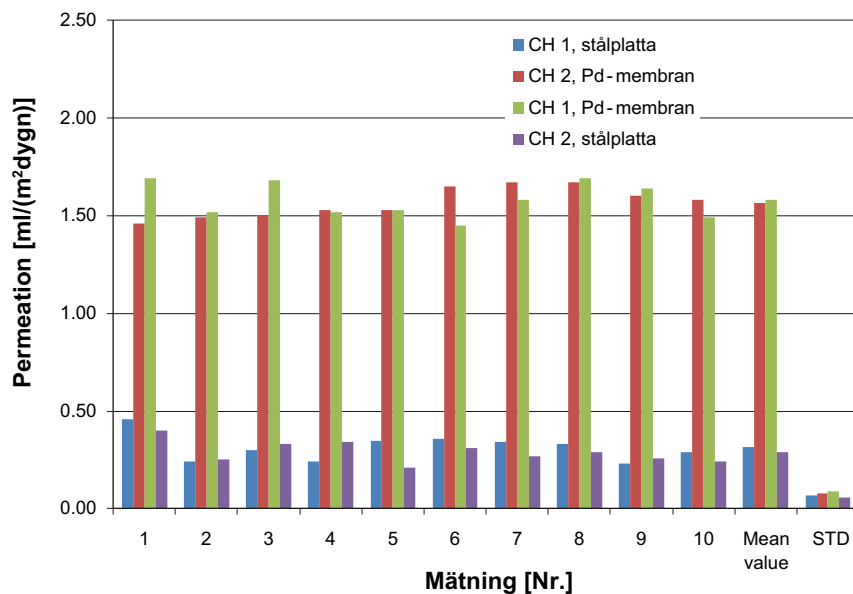


Figur 4-36. Permeabilitetsmätning av kväve "genom" stålplatta med membran och stålplatta utan membran.

Som framgår av figur 4-36 håller Pd-membran med fog tätt, då värdena för stålplattan med Pd-membranet inte avviker från värdet för stålplattan. Den undre gränsen för detekterbar permeabilitet är således omkring  $0,3 \text{ ml/m}^2, \text{ dygn}$ .

Figur 4-37 visar motsvarande permeabilitet för väte. Vi ser här att permeabiliteten för stålplattan med Pd-membranet påtagligt avviker från uppmätt permeabilitetsvärde för stålplattan. Värdet för stålplattan ligger kvar vid ca  $0,3 \text{ ml/m}^2, \text{ dygn}$ . Genomsnittsvärdet för stålplattan med Pd-membranet är  $1,57 \pm 0,08 \text{ ml/m}^2, \text{ dygn}$ . Om vi korrigerar för utgasningen erhåller vi ett värde för stålplatta med Pd-membran på  $1,27 \pm 0,08 \text{ ml/m}^2, \text{ dygn}$ .

Flödet genom Pd-membranet är  $4,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/s}$ . Motsvarande litteraturvärde enligt Fromm och Gebhardt (1976, s. 329) är  $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s}$ . Flödet genom Pd-membranet är således en faktor 12 lägre än litteratordata.



Figur 4-37. Permeabilitetsmätning av väte ”genom” stålplatta med membran och stålplatta utan membran.

#### 4.9.2 Permeabilitet av väte igenom Pd-membranet med 5 mm vatten ovan membranet

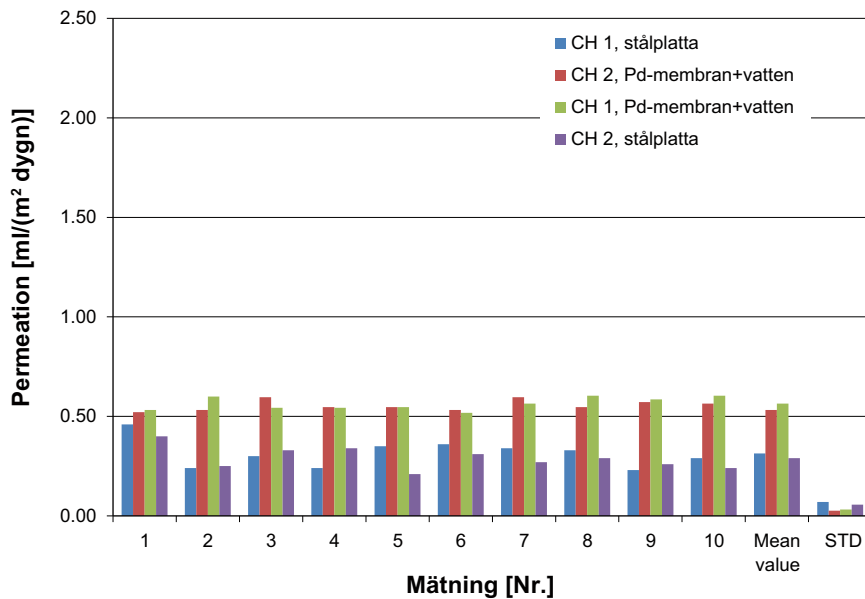
Figur 4-38 visar stålplattan med en låg rörstuts monterad. Vatten finns i rörstutsen. Vätgasen leds genom en tvättflaska fylld med vatten för att undvika avdunstning.

Resultatet av permeabilitetsmätningarna visas i figur 4-39.

Med vatten på Pd-membranet sjunker flödet av väte till  $9,2 \cdot 10^{-8}$  mol/s. Flödet sjunker således ca 5 gånger med vatten på ytan jämfört med värdet ovan utan vatten. Detta värde är flera tiopotenser högre än vad som skulle förväntas. Baserad på data avseende diffusionskoefficienten för väte i vatten ( $5,1 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s) och löslighet av väte i vatten (0,78 mol/m<sup>3</sup> vid P<sub>H<sub>2</sub></sub>=1 atm) från Lide (1991), och aktuella dimensioner 5 mm vattenskikt och ca 1 cm<sup>2</sup> membranarea kan flödet genom vattenskiktet beräknas till  $8 \cdot 10^{-11}$  mol/s. En orsak till det alltför höga värdet kan vara att vi nått gränsen för vad metoden klarar av att mäta. Det bör påpekas att mellan mätningarna avlägsnades Pd-membranet från stålplattan för ToF-SIMS-analyser med avseende på väteupptag. Möjligen har skador uppträtt på membranet som lett till ett litet läckage.



Figur 4-38. En rörstuts är monterad på stålplattan.



**Figur 4-39.** Permeabilitetsmätning av väte "genom" stålplatta med Pd-membran och vatten och stålplatta utan membran.

#### 4.9.3 Diskussion angående permeationsmätningarna och korrosion av koppar

Som nämnts ovan är flödet av väte genom vattenskiktet orrealistiskt högt. Troligen är detta värde i verkligheten försumbart jämfört med flödet genom enbart Pd-membranet. Fem mm vatten torde fungera som en effektiv spärr för en diffusionskontrollerad vätegaskbildande reaktion mellan vatten och koppar.

När provröret förvarades liggande var emellertid ca 25% av palladiumytan inte täckt av vatten. För att direkt kunna beräkna metallförlusten orsakad av en vätebildande korrosionsreaktion måste man veta partialtrycket av väte vid jämvikt. Detta vet vi inte. Man kan emellertid gå motsatt väg. Antag att 0,1 mg koppar reagerat under bildning av väte. Med permeationen ovan ( $4,8 \cdot 10^{-7}$  mol/s) för väte genom Pd-membranet skulle detta motsvara ett medelvärde av vätegasstryckskillnaden mellan väte i provröret och utanför på  $\sim 1 \cdot 10^{-8}$  atm. Ökar man skillnaden till  $1 \cdot 10^7$  atm skulle kopparkorrosionen uppgå till nästan 1 mg. Då mängden korroderad koppar uppgår till 0,39 mg borde tryckskillnaden vara i storleksordningen  $10^{-8}$  atm. Det mesta av korrosionen har orsakats av syre i systemet från början. Orsaken till att den vätegasbildande reaktionen med vatten inte kan ge mer än 0,1 mg är således att jämviktstrycket är för lågt för den vätebildande reaktionen. För ett intakt membran blir bildad mängd kopparoxid i motsvarande grad betydligt större.

En intressant fråga inställer sig. Om vatten fungerar som en effektiv spärr för diffusion, hur kan de delar av en tråd som befinner sig långt under en vattenyta korrodera genom en vätebildande reaktion?

## 5 Sammanfattning och slutsatser

Provröret med koppartrådarna förvarades ursprungligen i ett värmeskåp vid 50 °C under 5 månader. Enligt en tumregel för termiskt aktiverade processer motsvarar denna tid 3,3 år. Betning av koppartrådar efter 5 månader och efter ytterligare 19 år gav i stort sett samma resultat avseende kopparförlust genom korrosion. Mycket lite har därför hänt avseende korrosion av koppartrådarna under de senaste 19 åren.

Korroderad mängd koppar svarar ganska väl mot den mängd syre som kan förväntas ha funnits i systemet från början. Här är osäkerheten ganska stor då inte någon noggrann mätning gjordes av storleken på den luftspalt som fanns ovan vattenytan.

Oxidskiktet är drygt 100 nm tjockt. Detta visar både betning och XPS-spektroskopi. XPS visar också att oxidskiktet inte enbart består av  $\text{Cu}_2\text{O}$  utan även  $\text{CuO}$  finns närvarande framförallt i ett skikt närmast ytan av oxidskiktet. Det kan absolut inte uteslutas att även kopparhydroxid ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) finns i oxidskiktet. ToF-SIMS-analysen indikerar detta, även om bildningen kan ha skett vid joniseringen. FTIR-analysen visar definitivt på närvaro av OH-grupper.

Ytterst av oxidskiktet finns en rad föroreningar i form av kolväteföreningar, kiselföreningar och en rad andra ämnen som troligen härstammar från provrörsglaset.

Vi fann väte i ett tunt skikt närmast ytan av oxidskiktet. Vi fann däremot inget väte djupare in i oxidskiktet. Troligen ingår detekterat väte i olika kolväteföreningar.

Läcktestning av förslutningsfogen visade att denna var helt tät. Detta resultat var knappast förvånande med hänsyn till att vi inte funnit någon tillväxt av kopparoxid under 19 år.

Vattnet innehöll en lång rad olika grundämnen. Det dominerande grundämnet i vattnet var kisel. Mängden kisel var 105 mg/l. Därefter kom natrium med 3,3 mg/l. Kalcium, kalium och nickel fanns i mängder över 1 mg/l. Alla dessa ämnen torde komma från glaset. Mängden koppar var 1,6 mg/l. Kopparn kom högst sannolikt från koppartrådarna. Koppar I och II oxider är emellertid olösliga i vatten.

Kol och kisel i form av olika föreningar och en rad andra ämnen från glaset fann vi på alla ytor.

Pd-membranet släpper igenom väte. Permeabilitetshastigheten för väte genom Pd-membranet är dock kraftigt reducerad (ca 10 gånger) jämfört med litteraturvärden. Vatten på Pd-ytan sänkte permeabiliteten ytterligare en faktor 5. Detta värde är emellertid mycket tveksamt. Det borde vara större.

Vi fanns en rad grundämnen närvarande på Pd-ytan såsom natrium, aluminium, kalcium och kalium. Dessa ämnen fanns i vattnet, varför det är högst troligt att ämnena kommer därifrån. Ursprungligen kom ämnena från provrörsglaset. Närvaron av dessa ämnen kan möjligen förklara den låga permeabilitetshastigheten.

Vi fann inget väte i luftspalten. Detta utesluter inte att det kan ha funnits väte närvarande. Vätet kan ha försvunnit vid håltagningen av provröret.

Den övergripande slutsatsen är att ingen eller en mycket liten korrosion av koppartrådarna har skett under de senaste 19 åren.

En orsak till ovanstående resultat kan vara att provröret legat ner, vilket hämmat transporten av eventuellt bildat väte till Pd-membranet. Ämnen från framförallt glaset kan ha påverkat palladiumytans förmåga att dissociera vätemolekyler till atomärt väte. Borttransport av väte spelar en avgörande roll för att reaktionerna 1 och 2 skall fortgå.

En annan förklaring till resultatet är naturligtvis att koppar inte reagerar med rent syrefritt vatten.

## Referenser

**Fromm E, Gebhardt E, 1976.** Gase und Kohlenstoff in Metallen. Berlin: Springer.

**Hultquist G, 1986.** Hydrogen evolution in corrosion of copper in pure water. Corrosion Science, 26, 173-177.

**Lide D R (ed), 1991.** Handbook of Chemistry and Physics. 72:a utgåvan. Boca Raton, FL: CRC Press.

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