

Koppars korrosion i ultrarent vatten

Mats Boman, Mikael Ottosson, Rolf Berger,
Yvonne Andersson, Maria Hahlin, Fredrik Björefors,
Torbjörn Gustafsson

Uppsala Universitet, Institutionen för kemi – Ångström

November 2013

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-13-31

ID 1399810

Koppars korrosion i ultrarent vatten

Mats Boman, Mikael Ottosson, Rolf Berger,
Yvonne Andersson, Maria Hahlin, Fredrik Björefors,
Torbjörn Gustafsson

Uppsala Universitet, Institutionen för kemi – Ångström

November 2013

Denna rapport har gjorts på uppdrag av SKB. Slutsatser och framförda åsikter i rapporten är författarnas 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.

Sammanfattning

Det har hävdats att metallisk koppar kan korrodera i avsevärd grad till och med i syrgasfritt vatten och då ge vätgas vilket, om det vore korrekt, skulle kunna ha menliga konsekvenser för kärnbränslehanteringen som SKB ansvarar för. I avsikt att kasta nytt ljus på frågeställningen har vi utfört en oberoende vetenskaplig undersökning av systemet Cu-H₂O vid 50 °C med användande av ultrarena komponenter, nämligen 99,9999 % koppar och vatten av ppt-renhet. Experimenten har baserats på två typer av uppställning, en där gasutvecklingen kunde följas och en där oxidationsprodukter hos koppar kunde undersökas efter olika tider, i det senare fallet möjligt endast efter att utrustningen tagits isär. I bägge fallen utgjordes reaktionskammaren av ett kärl av rostfritt stål, helt gastätt så när som på att en yttre palladiumfolie fungerade som ett selektivt membran varigenom endast vätgas kan passera. Reaktionskammaren innehöll en bägare av borosilikatglas (Duran) med vatten försedd med en insats av kvartsglas som hållare för kopparbleck. Tre uppställningar anslöts individuellt till ett system för kontinuerlig loggning av data. Två av dessa uppställningar var referenssystem (de saknade kopparbleck) men skilde sig åt genom olika material i gastätningen.

Innan experimenten startade renades kopparen i tre steg: Elektropolering för att skapa en slät yta utan repor, vätgasreduktion för att avlägsna ett kvarvarande tunt oxidskikt, och slutligen värmebehandling för att driva av överskott vätgas och reducera mekaniska spänningar. Kvalitén kontrollerades med olika analystekniker (XPS, ERDA) vilka visade dels att metallen var befriad från oxid, dels att inte vätehalten hade ökat genom behandlingen. Att reningen av vattnet från inlöst syrgas var effektiv följdes och kontrollerades med en särskild optisk sond. Alla reaktionsexperiment genomfördes i en handsbox med torr kvävgas i avsikt att förhindra kontamination av syrgas, såväl vid start som vid brytande av experiment. Avgörande för att garantera att renheten bevarades var gastäta behållare för transport in och ut ur boxen, en helt nödvändig åtgärd för att säkra kvalitén på materialen själva och analyserna av dem.

Vi har följt den gradvisa tryckförändringen som funktion av tid i tre utrustningar (varav två referenssystem) och har med masspektrometri visat att gasfasen utgörs av vätgas. Det visar sig att den initiala tryckökningen vid experimentens start tycks mycket lika varandra, oavsett om koppar i vatten finns närvarande eller inte. Visserligen är det skillnader i maximalt uppnått tryck, men dessa kan inte enkelt korreleras till observationen att även referenssystemen uppvisar nästan identiska förlopp vad gäller vätgasutvecklingen. En källa till vätgasproduktion förutom från eventuell korrosion av koppar bör vara de komponenter av rostfritt stål som ingår.

Vi har öppnat utrustningarna utan tryckmätning efter 1, 3 och 6 månader och förutsatt att vätgas utvecklats även där. I de fallen har endast vätgas kunnat passera palladiummembranet sedan experimenten startats då reaktionskammaren var fylld med handsboxens kvävgas. Därför har ingen extern kontamination kunnat äga rum, och det faktum att vätgas hela tiden avlägsnas bör driva en kopparkorrosionsprocess vidare, förbi jämvikt. Vi har analyserat kopparblecken, vattnet samt glaset i kontakt med vattnet, allt för att fastlägga i vad mån koppar har reagerat. Det sker med tiden en ökande upplösning av olika ämnen in i vattnet, inklusive stigande kopparhalt. Emellertid måste någon del av denna ökning härröra från glaset: Det innehåller koppar som lakas ur allteftersom. Faktum är att ökningen i koppar- och järnhalter följer samma trend om än i mycket låga koncentrationer (analyserade med ICP-MS).

Det mest avgörande analysresultatet berör bildandet av korrosionsprodukter på ytan av kopparen, varvid den känsligaste analystekniken, Augerspektroskopi, inte har kunnat påvisa någon förväntad Cu₂O. Den enda signalen i Augerspektrum från Cu *LMM* kommer från metallisk koppar. Mycket svaga syrespektra detekterades visserligen, men dessa kan inte hänföras till någon kopparoxid utan snarast till syreinnehållande ämnen som adsorberats, ty syresignalernas intensitet ökade till och med inne i spektrometerns ultrahögvakuum under 30 minuter. Detta illustrerar känsligheten och detektionsgränsen: Delar av monolager är tillräcklig täckning av ytan för att ge mätbara signaler.

Vi misstänker starkt att de kopparhalter som uppmäts i vattnet med ICP-MS till del beror av glasets korrosion, ty XRF har tydligt visat att glaset innehåller bland annat koppar. Till yttermera visso ökar koppar- och järnkoncentrationerna med ungefär samma hastighet (ur jämförelse mellan 1, 3

och 6 månaders exponering). Därför blir kopparhalter såsom enbart härrörande från koppars kontakt med vatten överestimerade. Data från Augerspektroskopi från sexmånadersprovet ger vid handen att en eventuell beläggning av kopparoxid måste vara betydligt tunnare än 1 nm, med tanke på den extrema ytkänsligheten och på att endast metallisk koppar detekterades.

Utifrån olika analysdata och med hänsyn tagna till faktorer enligt ovan drar vi slutsatsen att korrosionshastigheten hos ren koppar i rent vatten är mycket låg, troligen mindre än 1 nm/år.

Denna rapport utgör en delrapport utifrån utvärdering av tryckförsök och analys av korrosionsprodukter efter sex månader. Arbetet går vidare med ytterligare analyser av pågående långtidskorrosionsförsök. Dessutom skall nya tryckmätningar utföras efter viss omkonstruktion av apparaturen i avsikt att eliminera utläckning och minimera bakgrundsvärdena av vätgas. Resultaten av dessa insatser redovisas i en kommande rapport.

Summary

Claims that copper metal may corrode substantially even by dioxygen-free water, yielding hydrogen, could, if proven correct, have detrimental consequences for the nuclear waste management by SKB (Swedish Nuclear Waste Management Co.). In order to cast new light on the subject, we have performed an independent scientific investigation of the Cu-H₂O system at 50°C, using ultrapure components, namely 99.9999% copper and ppt quality water. The experiments were based on two types of setup, one where gas evolution was monitored, and one where copper oxidation products were investigated at discrete time intervals, possible only after dismantling the equipment. In both cases, the reaction chamber was a stainless steel container, gas tight except for a lid made of palladium foil acting as a selective membrane, since only hydrogen can pass. The reaction chamber contained a Duran glass beaker with a holder of silica glass for pieces of copper. Three setups were individually connected for measuring the pressure of hydrogen, their data being continuously logged. Two of these were used as reference systems (not loaded with copper pieces) but differing in choice of material for the backing that makes the main parts gas tight (except for the palladium membrane).

Before the start of the experiments the copper metal was purified in three steps: electropolishing for making the surface smooth and freed from scratches, hydrogen reduction to remove a remaining thin layer of oxide, and eventually heat treatment to remove excess hydrogen and relieve strain. The quality was checked by various analysis techniques (XPS, ERDA), showing that the metal was oxide free and that the hydrogen content had not increased in the process. The effect of purifying the water from dissolved oxygen was checked by a special optical probe. All reaction experiments were executed in a glove box filled with dry nitrogen to avoid any contamination from oxygen during the experimental handling, be it on starting or breaking experiments. Crucial for keeping the purity was special gas tight equipment for transporting material in and out, quite essential for ascertaining the quality of the materials and their analyses.

We have monitored the gas pressure evolution by time in three setups (including two reference systems) and have by mass spectrometry shown that it is due only to hydrogen gas. However, the initial pressure increase at the start of the experiments seems rather similar, irrespective of whether there is copper immersed in the water or not. Some differences do occur as to the attained maximum pressure but these cannot be correlated with the fact that also the reference systems yield almost the same hydrogen evolution characteristics. One source of hydrogen gas production, except that from possible corrosion by copper, is probably the stainless-steel components of the equipment.

We have dismantled the setups without pressure monitoring after 1, 3 and 6 months, while assuming that hydrogen gas has evolved there as well. In these cases only hydrogen would pass the palladium membrane, the experiments starting with the nitrogen gas environment of the glove box within the reaction chamber. Thus, no external contamination could occur, and the continuous removal of hydrogen from the reaction chamber would drive any copper corrosion process to proceed beyond equilibrium. We have analysed the copper pieces, the water and the glass in contact with the water, all for establishing how far the copper metal has reacted. There is an increased dissolution of various species into the water by time, including the copper content. However, part of that increase must emanate from the glass: It contains copper that is probably leached out progressively by time, in fact the increase in copper and iron content follow the same trend, still at very low concentrations as analysed by ICP-MS.

The most crucial analysis result concerns the formation of corrosion products onto the copper metal surface where the most sensitive analysis technique, that of Auger spectroscopy, does not reveal the presence of the expected Cu₂O. Only the signal of pure copper metal is shown in the Auger Cu *LMM* spectrum. Minute oxygen signals were detected that, however, could not be attributed to any copper oxide but rather to adsorbed oxygen-containing species, since there was an increase in signal within 30 minutes even in the UHV (ultra-high vacuum) environment of the spectrometer. This fact illustrates the surface detection limit: Even parts of monolayers give measurable signals.

We strongly suspect that the copper contents obtained from the analyses of the water by ICP-MS are partly due to corrosion of the glass, since it has been shown to contain copper by XRF, and the copper and iron concentrations in the water increase with approximately the same rate. Therefore, these copper contents as solely emanating from copper metal get overestimated. Again, from Auger spectroscopy on copper from the 6 months' sample, the amount of copper oxide must be considerably less than 1 nm, considering the extreme surface sensitivity together with the fact that only pure copper metal was detected.

Putting our analysis data together with these remarks taken into consideration, we conclude that the corrosion rate of pure copper in pure water is very small, probably less than 1 nm/year.

This report constitutes an evaluation of experiments performed during a period of six months, concerning pressure measurements and analyses of corrosion products. Further work is in progress with extended analyses of long-term experiments of copper corrosion, as well as new pressure measurements made after a reconstruction of the equipment in order to eliminate leakage and to minimize the hydrogen background. The results from all these efforts will be accounted for in a coming report.

Innehåll

1	Introduktion	9
1.1	Bakgrund	9
1.2	Uppdrag och syfte	9
1.3	Rapportens struktur	9
2	Förberedelsearbetet	11
2.1	Strategi för följande av förloppen	11
2.2	Materialval och behandling	12
2.2.1	Koppar	12
2.2.2	Vatten	12
2.2.3	Glas	12
2.2.4	Stål	12
2.2.5	Palladiummembran	15
2.3	Experimentell strategi	15
3	Beskrivning av experimentuppställning med utförandedetaljer	17
3.1	Uppställning	17
3.1.1	Handskboxen	17
3.1.2	Stålbehållarna med insats	17
3.1.3	Parameterstyrning och dataloggning	18
3.2	Utförandedetaljer	19
3.2.1	Tätningen	19
3.2.2	Urbakning av vakuumdelen	20
3.2.3	Tryckstabilisering före start av experimenten	20
4	Kemiska karakteriseringsmetoder	23
4.1	Elektronspektroskopi	23
4.2	Röntgenfluorescensspektroskopi (XRF)	23
4.3	ERDA	24
4.4	Smältanalys	24
4.5	Röntgendiffraktion (XRD)	24
4.6	Masspektrometri (MS)	24
4.7	ICP-MS	25
5	Resultat av kontinuerliga mätningar och diskreta kemiska analyser	27
5.1	Gasfasen	27
5.2	Kopparblecken	30
5.2.1	Röntgendiffraktion (XRD)	30
5.2.2	Elektronspektroskopi	30
5.2.3	ERDA	35
5.2.4	Smältanalys	36
5.3	Glaset	37
5.4	Vätskefasen	38
6	Diskussion och slutsatser	41
6.1	Termodynamisk bakgrund i relation till experimenten	41
6.2	Bokföring av vätgasmängder	42
6.3	Korrelation till iakttagna mängder oxiderad koppar	43
6.4	Undersökning av läckaget i palladiumfolien	44
6.5	Vätgasbildning med och utan koppar	44
7	Sammanfattande slutsatser	47
8	Tillkännagivanden	49
	Referenser	51

Bilaga A Kvalitetskontroll av utgångskomponenter	53
Bilaga B Utrustning	61
Bilaga C Utförandedetaljer	73
Bilaga D Analysmetoder med kommentarer	81
Bilaga E Beräkningar och estimeringar	93

1 Introduktion

1.1 Bakgrund

SKB har för avsikt att slutförvara kärnbränsle i kopparkapslar med en insats av järn. Dessa skall härbärgas i en anaerob miljö i underjordiska rum, omslutna av bentonitlera (SKB 1978).

Metoden har emellertid ifrågasatts på senare tid genom att olika experiment har visat att vätgas verkar bildas av koppar i kontakt med vatten, tolkat som en korrosionsprocess där vatten är enda oxidationsmedlet.

En serie sådana undersökningar har sin start i en artikel från 1986 med experimentella data som verkar stödja att koppar korroderar med en icke försumbar hastighet av rent vatten som oxidationsmedel (Hultquist 1986, Szakálos et al. 2007, Hultquist et al. 2009, 2011). Dessa experiment och andra har i huvudsak mätt vätgasutveckling i form av en tryckökning som uppnått i en kammare förbunden till provkammaren genom ett membran av palladium som endast tillåter passage av vätgas. Mängden utvecklad vätgas har sedan använts för att beräkna motsvarande mängd koppar som antagits ha oxiderats i motsvarande grad. Vätgasbildningen skulle då innebära en avsevärt snabbare korrosion av kopparkapslarna än vad tidigare beräkningar utifrån erkända termodynamiska data ger.

Resultaten har ifrågasatts av olika forskare och man har därför försökt reproducera resultaten med liknande försöksupställningar (Simpson och Schenk 1987, Eriksen et al. 1989, Becker och Hermansson 2011). I och med att experimenten avviker från erkända termodynamiska förutsättningar har de också kritiserats såtillvida att tolkningarna starkt ifrågasatts (Werme och Korzhavyy 2010, Johansson 2008).

1.2 Uppdrag och syfte

Genom dessa kontroversiella resultat fick Institutionen för Materialkemi, numera utökad under namnbyte till Institutionen för kemi – Ångström, av SKB i uppdrag att göra oberoende försök i utredningssyfte. Dessa skulle emellertid utföras som ett grundforskningsuppdrag med så renodlade förutsättningar som möjligt, det vill säga med så ren koppar och så rent vatten som är ekonomiskt försvarbart, i avsikt att bekräfta eller vederlägga de framkastade hypoteserna. De nya experimenten tjänar således inte till att reproducera vare sig de förutsättningar som ligger till grund för de återopade laboratorieresultaten eller de förhållanden som kommer att råda vid slutförvaringen av kopparkapslarna. Valet betyder i stället en renodling av experimenten i så måtto att de båda komponenterna – koppar och vatten – skall ha en högsta renhet just för att man skall undvika ytterligare parametrar (ibland svårbestämda) som kan påverka den eventuella korrosionsprocessen och därmed färga resultaten. Väldefinierade materialkvaliteter och noga utarbetade och väl beskrivna arbetsrutiner borgar för att experimenten skall kunna vara reproducerbara. Detaljer därvidlag står att finna i bifogade appendices.

1.3 Rapportens struktur

Rapporten är uppbyggd i två fundamentala delar, en huvudtext och en bilaga med olika underbilagor. Den senare delen tar upp olika detaljer rörande experimenten, detaljer som inte är nödvändiga för att man skall kunna följa redogörelsen till slut men vilka klargör aspekter rörande denna undersökning, såväl tekniska som utförandemässiga. Hänvisning sker i texten till den enskilda bilagan med detaljer som berör just den delen.

Huvudtexten är ordnad i olika avsnitt som belyser arbetsgången från förarbete till och med arbetets slutförande:

Avsnitt 1 (Introduktion), Avsnitt 2 (Förberedelsearbetet), Avsnitt 3 (Beskrivningar av experimentupställningarna), Avsnitt 4 (Kemiska karakteriseringsmetoder som utnyttjats), Avsnitt 5 (Resultat av tryckmätningar och kemiska analyser), Avsnitt 6 (Diskussion och slutsatser), Avsnitt 7 (Sammanfattning).

Huvudtexten avslutas med en referensförteckning för hela rapporten.

Bilagedelen är på liknande sätt indelad i olika avsnitt som berör detaljer i anslutning till huvudtexten:

Bilaga A (Kvalitetskontroll), bilaga B (Utrustning), bilaga C (Utförandedetaljer), bilaga D (Beskrivningar av analysteknikerna), bilaga E (Beräkningar och estimeringar).

2 Förberedelsearbetet

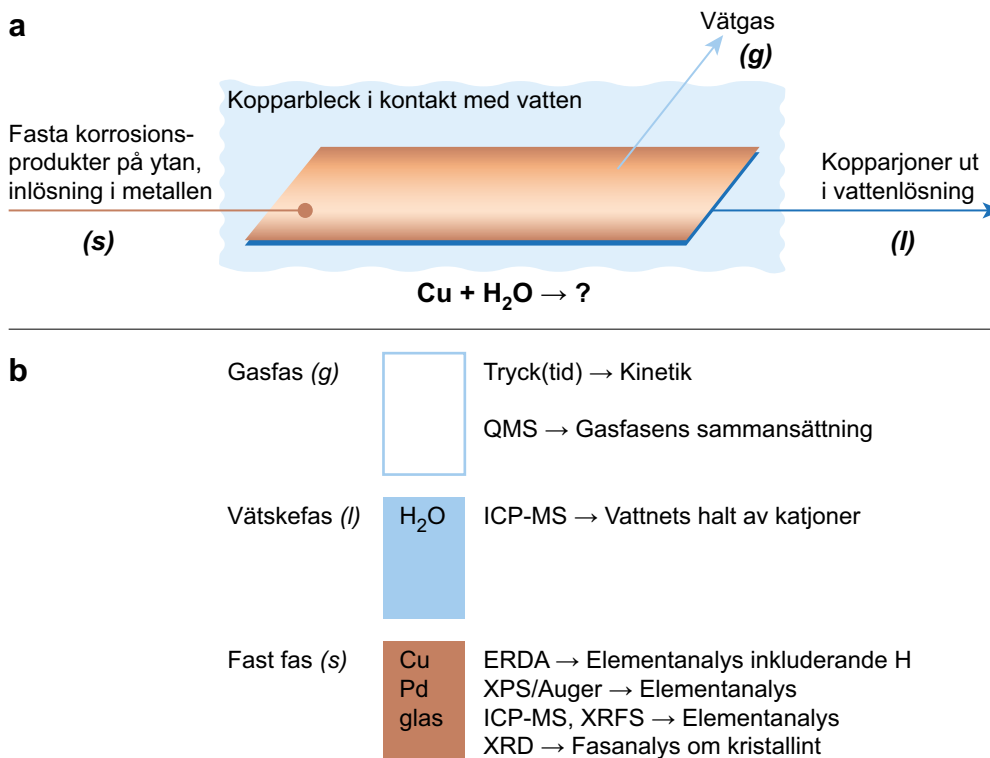
Förberedelsearbete ägde rum i flera stadier. Det är unika villkor som vidlåder experiment där man måste handskas med och värna om komponenter av yttersta renhet vid försökens inledning. Alla experiment måste sedan utföras på ett sådant sätt att renheten bibehålls vid deras igångsättande och att inte någon kontamination äger rum vare sig under försökens gång eller i samband med deras brytande för resultatutvärdering. Analyser måste kunna utföras på ett tillförlitligt sätt för mätning av små mängder och halter, med metodiker som kan komplettera varandra och utnyttas i en konsistent tolkning av utfallet. Alla mätningar och parameterstyrningar måste utföras med högsta precision och noggrannhet. Hit hör dels kontinuerliga mätningar och regleringar under försökens gång (som måste säkras mot t ex strömavbrott), dels analyser av utgångskomponenter och av produkter från den anförda korrosionsprocessen samt av material som varit i kemisk kontakt med dessa ämnen under försökens gång.

2.1 Strategi för följande av förloppen

Fundamentalt var att kunna garantera kvaliteten i alla experimentsteg genom lämplig behandling och uppföljning med olika parallella och överlappande analysmetoder. Arbete i handsbox med kontrollerad inert atmosfär var helt essentiellt. Tidigare undersökningar har haft fokus på tryckförändringar medan det här ansågs helt nödvändigt att korrelera gasutveckling till karakterisering av reaktionsprodukter för att man skall kunna hävda dels att tryckökningen orsakas enbart av vätgas och dels att denna måste härröra från koppars korrosion.

Utformningen av experimenten måste tillåta analys av alla tre aggregationstillstånden:

(s) fast fas, (l) flytande fas och (g) gasfas. Anslutande figur illustrerar analysstrategin rörande effekterna av koppars kontakt med vatten, med analyser även på komponenter i kontakt med detta system, såsom glasväggar och palladiummembran.



Figur 2-1. Schematisk skiss av (a) problemställning samt (b) hithörande analysstrategi.

2.2 Materialval och behandling

2.2.1 Koppar

Den kopparkvalitet som valdes hade en halt av 99,9999 % Cu i form av en folie i två tjocklekar, 0,25 och 0,50 mm (av leveransskäl). De föroreningar som deklarerades av leverantören (se bilaga A) inbegriper dock aldrig ytföroreningar. Kopparn ytrenades därför i tre steg:

1) Elektrolytpolering, 2) vätgasreduktion och 3) upphettning i vakuum.

Till skillnad från varje form av mekanisk polering skapar elektrolytpolering en mycket jämn yta med en reproducerbar metod. Med mekanisk slipning av en så mjuk metall löper man dessutom alltid risken att polermedel fastnar på ytan och kontaminerar provet. Elektrolytpoleringen utfördes i fosforsyra (*pro analysi*) varvid ett sammanhängande stycke renades, som genom ritsar var förberett för att uppdelas i mindre delar (20×10 mm respektive 47×12.5 mm) utan att man skulle riskera att förorena metallen genom klippning (figur 2-2). De större blecken, valda att kunna ge större mängd korrosionsprodukter, var alltför stora att använda för analysinstrumenten för fasta produkter. Oxidföroreningarna på ytan avlägsnades genom vätgasreduktion (99,9999 % H₂) i en timme under värmning till 300 °C (figur 2-3). Dess effektivitet kunde i efterhand följas med elektronspektroskopi (XPS; se Resultat). Slutligen höjdes temperaturen till 400 °C i UHV (10⁻⁸ Torr) under två timmar varvid resterande vätgas drevs av. Denna process följdes med masspektrometri för att garantera att allt väte avgått innan den avbröts. Kopparn transporterades i förslutet rör utan brytning av vakuum till handskboxen (Metodikdetaljer i bilaga C).

Koppar användes också som tätningspackning (av CF-typ, även silverpläterad) mellan reaktionskammaren och dess lock. Dess vätehalt var enligt smältanalys 0,9 ppm (bilaga D1).

2.2.2 Vatten

Vattnet för experimenten var av ppt-kvalitet (Specifikation i bilaga A) vilket var svårt att kontrollera. pH-mätningar kan t ex inte utföras på grund av extremt låg buffertkapacitet. Efter öppning i handskbox avlägsnades lösta gaser (O₂, CO₂) genom genombubbling med högre kväve (> 99,9999 % N₂). Denna metod ansågs överlägsen andra metoder såsom urpumpning (Butler et al. 1994).

Reningseffekten kunde följas i realtid (figur 2-4) med ett optiskt instrument (bilaga B3), och halten syrgas var efter en dryg timme under instrumentets detektionsgräns (< 1 ppb). Analys av vattnet med ICP-MS gav inga detekterbara halter av lösta element utöver sådana som härrör från glaset. Ingen signifikant skillnad uppmättes mellan ”jungfruligt vatten” och urgasat.

2.2.3 Glas

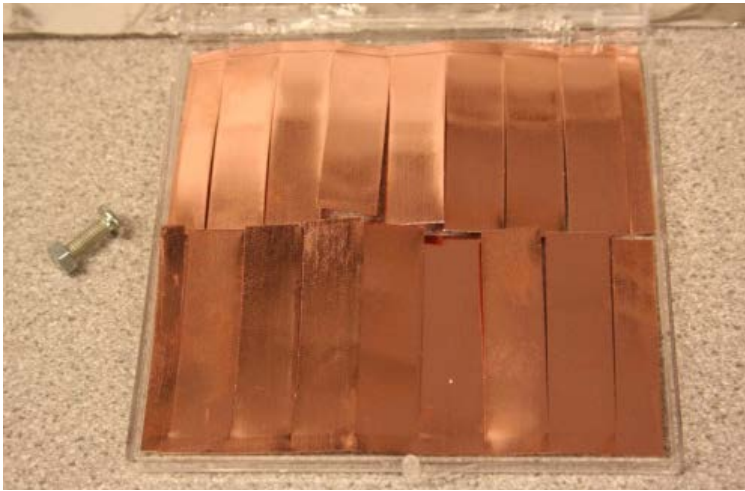
I avsikt att i viss mån följa tidigare undersökningar, men ändå se till att minimera utlösning av vattnet, valde vi borosilikatglas (Duran) för de behållare som skulle hysa vattnet med kopparproverna (bilaga A med referenser). Däremot gjordes de hållare som hade direktkontakt med kopparproverna av kvartsglas.

Figur 2-5 visar provkammare av rostfritt stål med Duranglasbägare och insats av kvartsglas. Häri placerades de kopparbitar som deltog i korrosionsförsöken i båda typerna av uppställning, dels för tryckmätning och dels för undersökning av korrosionsprodukter. Häri placerades även glasskivor som senare skulle kunna analyseras, dessa likaså av Duranglas. Alla glasvaror tvättades med salpetersyra före försöken (se bilaga C).

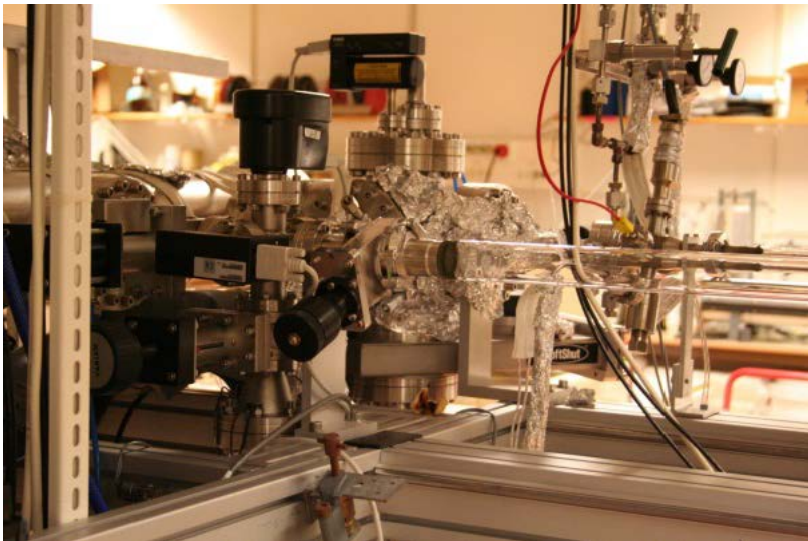
2.2.4 Stål

Materialet i metallbehållarna utgjordes av rostfritt stål 304L, där reaktionskammaren tillverkades i ett stycke. Tätningen var CF-63 ursvarvad ur kammaren. Det tätande locket gjordes av en blindfläns (CF-63) i 304L stål med en påsvetsad KF-16 fläns (även så i 304L stål). Som tätning till locket användes en kopparpackning CF-63 (se figur 2-5 och figur 2-6).

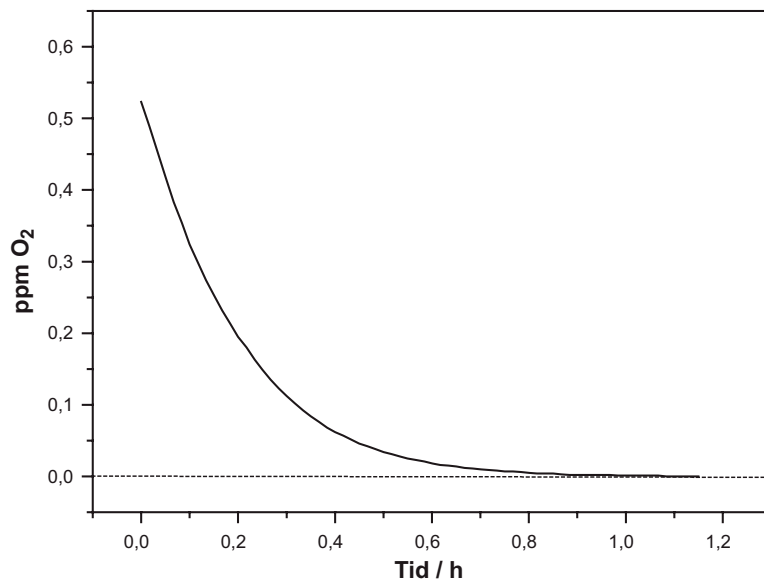
Materialet i de flesta byggdelarna för vakuumkammaren i kontakt med reaktionskammaren utgjordes däremot av rostfritt stål 304L, och tätningen var CF-15. Läckventilen var dock i 316L (se bilaga B).



Figur 2-2. Kopparbleck från uppskuren plåt.



Figur 2-3. UHV-ugn för yttering av kopparprover.



Figur 2-4. Vattnets syrehalt under genombubbling.



Figur 2-5. Reaktionskammaren med bägere och insatshållare med ett instucket kopparbleck.



Figur 2-6. Från vänster till höger: Glasbägare att fyllas med 100 ml vatten; insats av kvartsglas som hållare för glasskivor och kopparbleck; reaktionskammare av rostfritt stål där bägaren med insats placeras, tillsammans med kammarens lock med kopparring (CF 63).

2.2.5 Palladiummembran

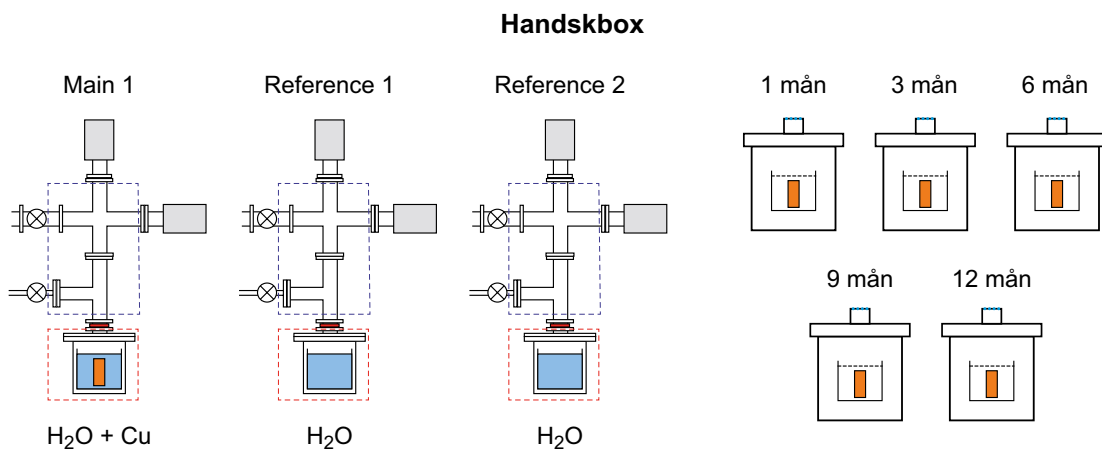
Tätning mellan reaktionskammaren och vakuumbakammaren utgjordes av en 0,1 mm tjock palladiumfolie (> 99,99 %, se bilaga A). Ett membran med en diameter av 23 mm urstansades som selektivt gasfilter och tätning. Membranet klämdes mot KF-16 flänsen med en Helicoflex-packning i aluminium. Aluminiumpackningen var exponerad endast mot vakuumbakammaren, inte mot reaktionskammaren.

2.3 Experimentell strategi

I avsikt att i möjligaste mån undvika kontamination i något led inrättades experimentuppställningar i handskbox. Dessa i princip likvärdiga var ändå av två typer, en för *fortlöpande registrering* av gastryck (inklusive referenssystem) en annan utan denna anslutning för *återkommande analys* av kopparproverna och deras direkta omgivning (figur 2-7). I totala strategin ingick att öppna den senare typen av uppställningar efter olika tider utan att långtidsförsök med tryckregistrering skulle äventyras. I och med att även dessa var försedda med Pd-membran var systemen ”öppna” med hänsyn till att bildad vätgas kunde slippa ut utan att något mottryck kunde uppstå. Denna situation skulle innebära att en lokal kemisk jämvikt hela tiden skulle förskjutas i riktning mot bildande av mer reaktionsprodukter än i ett slutet tryckmätningssystem i och med att väte avlägsnades kontinuerligt med oförändrad kinetik.

De större blecken, 8 stycken (se avsnitt 2.2.1 angående mått), användes till tryckförsök Main 1 (totalyta av 96 cm²). De mindre, 7 stycken, laddades tillsammans med en glasskiva i vart och ett av de fem långtidsförsöken (se figur 2-7).

Genom att bryta de behållare som inte var anslutna till tryckmätningssystemet var det dessutom möjligt att underhand skapa sig en bild av lämpligheten av olika rutiner och av olika analysmetoders möjligheter, ett slags bonuseffekt av denna strategi. Planen var att bryta första uppställningen efter en månad och följande efter tre, sex, nio respektive tolv månader.



Figur 2-7. Skiss av experimentuppställningar av två typer, tre med och fem utan tryckregistrering. Referenssystemen 1 och 2 saknar kopparbleck men är i övrigt som Main 1.

3 Beskrivning av experimentuppställning med utförandedetaljer

3.1 Uppställning

3.1.1 Handskboxen

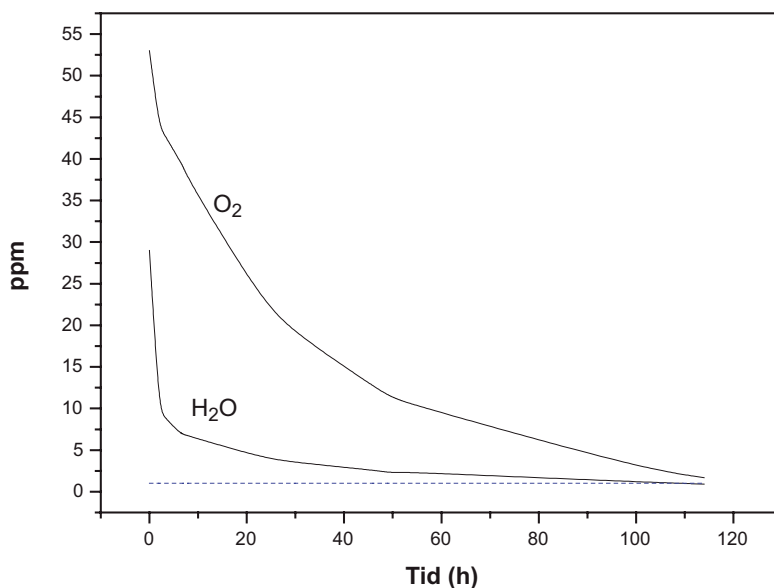
Försökuppställningarna placerades i en handskbox med kvävgasatmosfär där också laddning och öppning av stålbehållarna ägde rum. På så sätt skulle kontamination av syrgas kunna undvikas. Kvävgasen har en garanterad renhet av 99,9999 % men är normalt sett i själva verket en tiopotens renare. Dessutom renas gasen i handskboxen med avseende på syrgas och vatten. Resultatet av ett inledande test av handskboxens kapacitet åskådliggörs i figur 3-1. Efter ca 5 dagar uppnåddes syrgas- och vattenhalter under detektionsnivån (0,1 ppm). Se även prestanda i bilaga B. För transport in och ut av prover utnyttjades evakuerbara transportkärl.

3.1.2 Stålbehållarna med insats

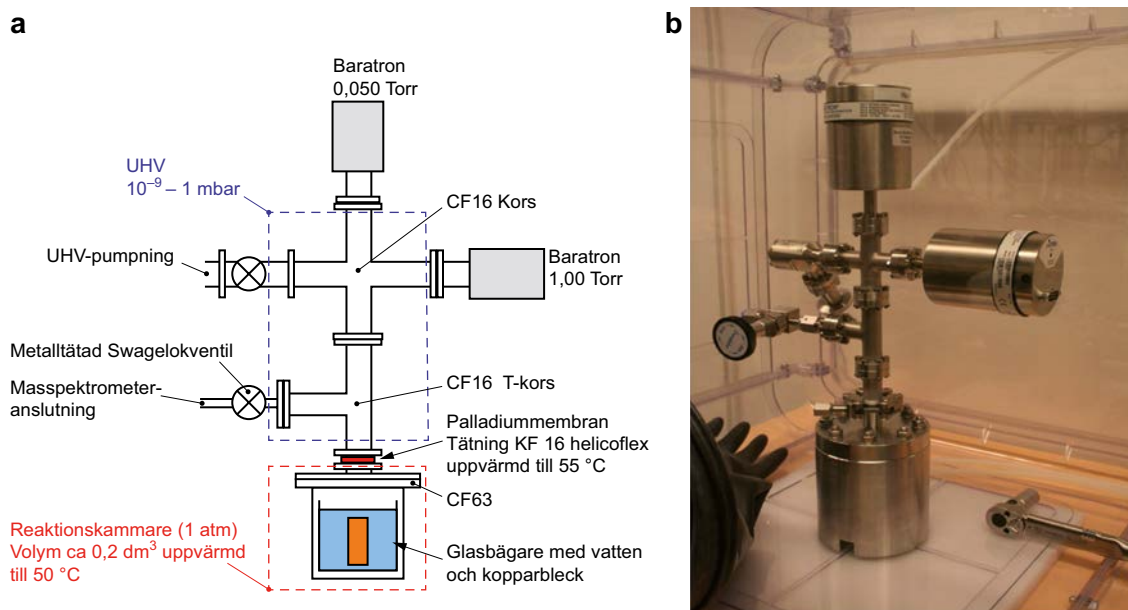
Alla stålbehållare var av samma typ, försedda med lock med palladiummembran och värmejackor (figur 3-2 och 3-3); se även bilaga B). Reaktionskärlets temperatur valdes till 50 °C medan membranets temperatur var något högre (55 °C) – värmt genom separat värmeband – för att motverka kondensation av vatten. Kammare och lock (med membranet) försågs med varsitt termoelement för temperaturstyrning/mätning. Temperaturregleringen skedde med datoriserad temperaturstyrningsutrustning.

Tre av behållarna försågs med anslutning för samtidig tryckmätning (Beteckningar enl. figur 2-7). De andra som var avsedda för uppföljning av bildandet av reaktionsprodukter (se avsnitt 2.3) hade visserligen membran men saknade sådan påbyggnad. Oavsett typ av uppställning försågs de (i handskboxen) med en inre glasbägare som laddades med ultrarent vatten och en insats av kvartsglas med prover av Duranglas, kvartsglas samt (utom referenserna) kopparbleck (se bilaga A för detaljer). I insatsen arrangerades proverna stående vertikalt, helt nedsänkta i vattnet och utan kontakt med varandra (figur 2-6). Efter laddning skruvades locket på under kontrollerade omständigheter (momentnyckel) för att ge reproducerbarhet.

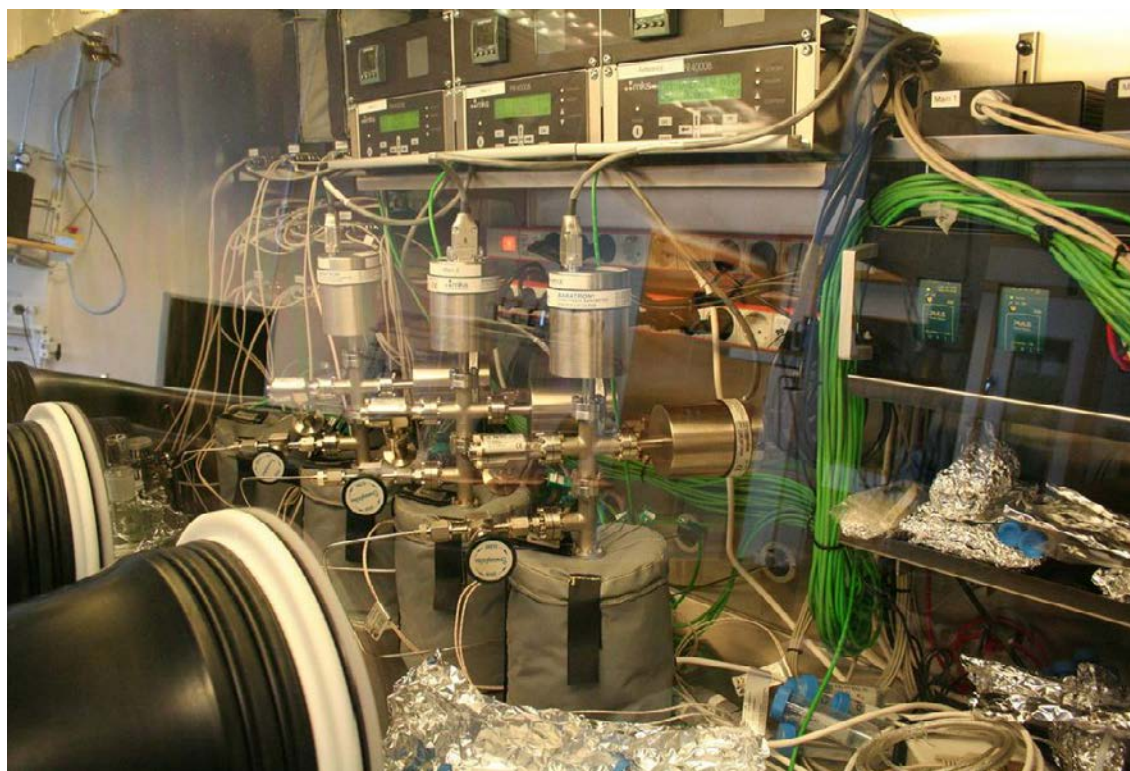
Ovanför membranet finns, i den första typen av uppställning, en från början evakuerad volym på 76 cm³ med två tryckmätare som har olika arbetsområden: Maxutslagen är 1 Torr respektive 50 mTorr. Den senare kan registrera tryckskillnader på c:a 0,02 mTorr, vilket motsvarar en läckhastighet av 10⁻¹² Torr·L/s, lägre än vad en heliumläcksökare klarar att detektera.



Figur 3-1. Syrgas- och vattenhalter i handskboxen efter igångkörning.



Figur 3-2a–b. (a) Sprängskiss av planerad reaktionskammare med anslutning för tryckmätning. b) Foto av det verkliga utförandet före inkoppling till loggningssystem.



Figur 3-3. Interiör från handskboxen med tre anslutna behållare (Main 1, Reference 1, Reference 2).

3.1.3 Parameterstyrning och dataloggning

Hårdvaran kom från National Instruments. Experimenten styrdes och övervakades av ett loggningssystem från ROWACO, där programvaran styr och registrerar såväl temperatur- som tryckparametrar från sammanlagt 24 termoelement och 8 trycksensorer. Förutom dataloggning är det inlagt varningar om data kraftigt avviker från ”börvärden”, och systemet är försett med backsäkring, inklusive UPS-system för bortfall av det elektriska nätet (se bilaga B).

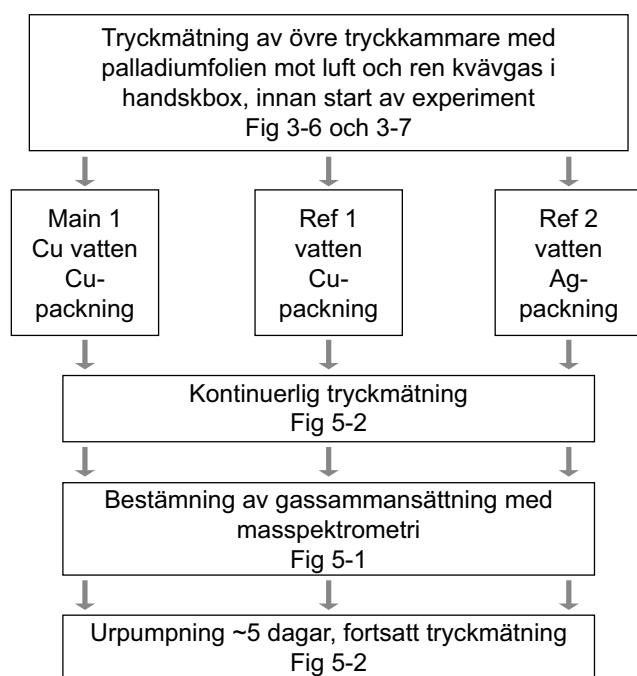
I figur 3-4 redovisas schematiskt hur gasfasundersökningarna med tryckmätningar och masspektrometeranalys utfördes. Förutom hänvisning till de olika reaktionskärnen (Samma beteckningar som i figur 2-7) antyds ett kvalitativt tidsförlopp. Sålunda kunde inte masspektrometeranalys av gasfasen äga rum i initialskedet utan först senare, efter det att ombyggnad skett av spektrometern för att kunna anslutas till systemet.

3.2 Utförandedetaljer

3.2.1 Tätningen

Geometrin för tätningen mellan reaktionskammaren (nedtill) och vakuumdelen (överst) illustreras schematiskt i figur 3-5. Palladiummembranet (rött i figuren) kläms där tättningsringen av aluminium (Helicoflex) vetter mot vakuumdelen. Ringen (i blått) har en godstjocklek av $\sim 1,4$ mm. Tätningen med koppar mellan reaktionskammaren och dess lock illustreras i figur 2-5 och figur 2-6.

Vakuumsystemen läckttestades med en Agilent VSR022 läcksökare. Inget av systemen gav någon mätbar signal vid heliumläcksökning, varför inläckningshastigheten för samtliga var lägre än 10^{-11} Torr L/s. För tryckmätarnas prestanda, se avsnitt 3.1, samt bilaga B för övriga detaljer.



Figur 3-4. Schematisk skiss av experimentuppställningarna för undersökning av gasfasen i form av tryckregistrering samt kemisk analys (Main 1, Reference 1, Reference 2). Pilarna illustrerar ett kvalitativt tidsförlopp.



Figur 3-5. Skiss av tättningsring till palladiummembranet (t.v.) samt fotografier av monteringen (t.h.).

3.2.2 Urbakning av vakuumdelen

Ett lågt och stabilt tryck måste nås innan experimenten startades. Därför skedde urbakning av trycksystemen, följt av mätning av tryckökningen. Eftersom palladiummembranet är i kontakt med atmosfären så borde det lägsta möjliga trycket begränsas av vätgashalten i luft, 0,4 mTorr (Novelli et al. 1999).

Urbakningen av vakuumsystemen, det vill säga den övre delen i figur 3-2 som ännu inte var ansluten till reaktionskammrar, var mycket tidskrävande. Tryckmätarna klarar inte högre temperatur än 70 °C, och därför begränsades urbakningen först till 120 °C och tryckmätarna bakades ej. Tio dagars urbakning visade sig vara otillräcklig för att nå ett stabilt starttryck under 10 mTorr. Tryckökningen som fortgick under en månads tid tolkades som urgasning av vatten genom otillräcklig urbakningstid vid vald temperatur. Detta krävde en modifiering av proceduren:

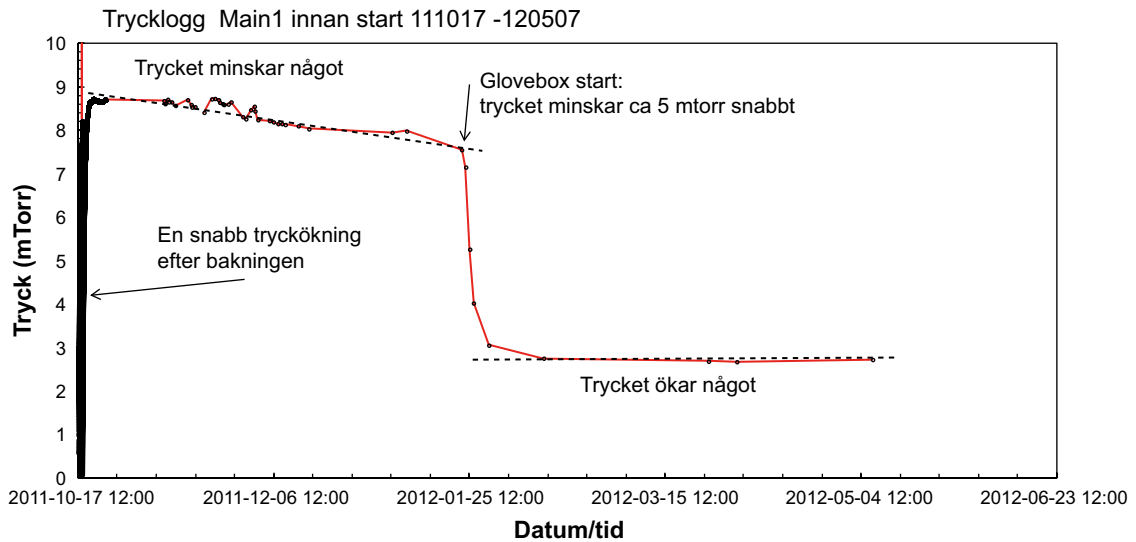
Genom att den uppvärmda delen kunde isoleras så att temperaturen vid tryckmätarna inte översteg 70 °C blev det möjligt att öka bakningstemperaturen till 150 °C. Denna åtgärd visade sig vara effektiv (stabilt tryck efter fyra dagar) och tillämpades därför på anslutningarna till såväl huvudcylindern (Main 1) som referensuppställningarna (Reference 1 och Reference 2).

Efter urbakning vid 150 °C blev de stabila trycken i respektive vakuumdelen ~9 mTorr för Main 1 och Reference 1 samt ~3 mTorr för Reference 2 (med Ag-pläterad koppar i locket till reaktionskammaren). Efter stabiliseringen noterades en mycket långsam tryckökning, $< 2 \cdot 10^{-11}$ Torr L/s. Den långsamma tryckökningen bedömdes som acceptabel då den skulle bidra till en total tryckökning av endast 2 mTorr/år i vakuumsystemen.

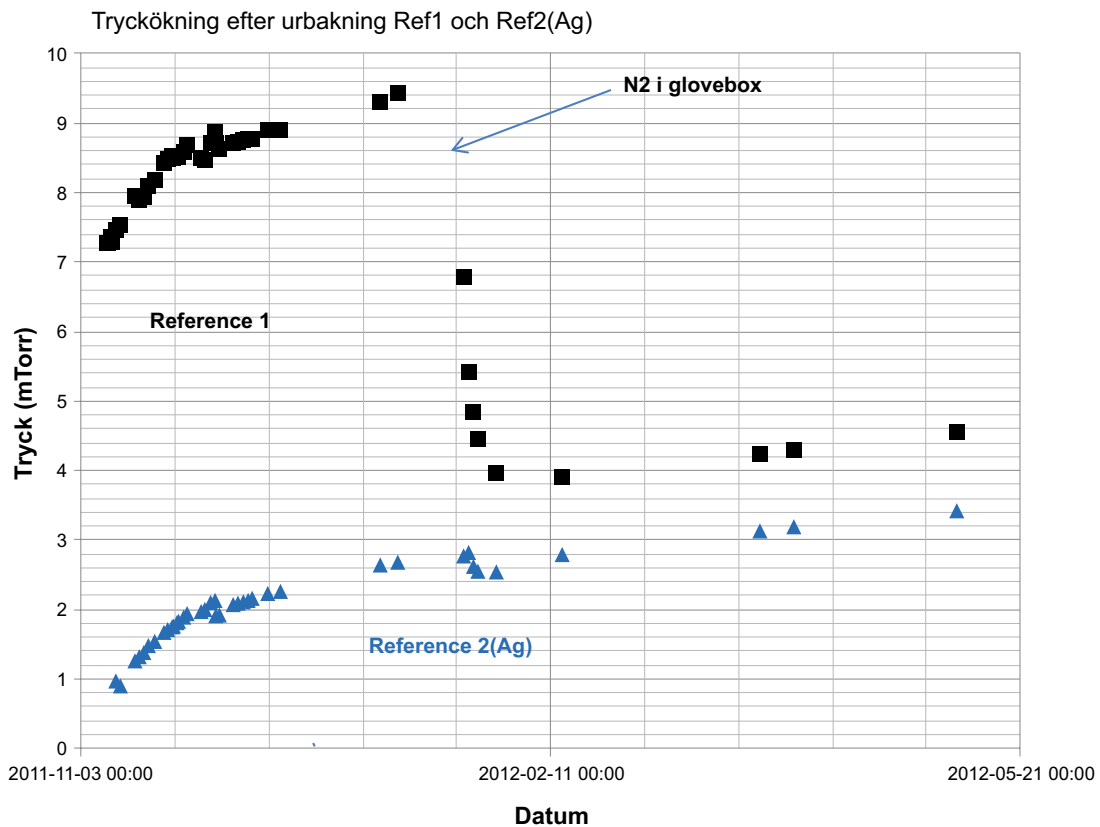
3.2.3 Tryckstabilisering före start av experimenten

Urbakningarna och urpumpningarna av de tre vakuumkanrarna (övre delen enligt figur 3-2a) ägde alla rum i öppen handskbox med ett UHV-system. Det var sedan dags att börja sätta samman delarna till ett färdigt mätsystem. När handskboxens glasruta sattes på plats och boxen sattes i gång visade det sig att trycket i vakuumkanrarna sjönk när miljön utanför membranet i stället blev torr kvävgas. I detta skede var inte reaktionskammrarna anslutna än. Trycket i vakuumkanrarna avsedd för Main 1 ändrades från knappt 9 mTorr till 3 mTorr och för Reference 1 från drygt 9 mTorr till 4 mTorr medan det för Reference 2 sjönk endast något (se figur 3-6 respektive figur 3-7) från en redan lägre nivå.

Eftersom endast vätgas kan passera Pd-folien, måste tryckskillnaden indikera att vätgas lämnar vakuumkanrarna och ut i handskboxen. En hypotes är att en minskad väteaktivitet på foliens utsida (från luft till torr kvävgas) ger en drivande kraft för utdiffusion. På Pd-foliens utsida bör halten vätgas (i 99,99999 % kvävgas) vara mycket liten – partialtrycket i luft är cirka 0,4 mTorr (Novelli et al. 1999). Att vätgas var helt dominerandes species kunde klarläggas i ett senare skede (Avsnitt 5) när en masspektrometer kunde kopplas in först efter ombyggnad.



Figur 3-6. Tryckförändring i vakuumdelen till Main 1 efter urbakning samt vid start av handsbox. Observera att reaktionskammaren ännu ej var ansluten.



Figur 3-7. Motsvarande tryckförändringar för Reference 1 och Reference 2. Beteckningen "Ag" för Reference 2 innebär att i denna utrustning lockets kopparring (figur 3-3) i ett senare skede byttes ut mot silverpläterad vilket inte inverkar här.

4 Kemiska karakteriseringsmetoder

Kemisk karakterisering av olika aggregationstillstånd kräver olika metoder. För det fasta tillståndet har vi i första hand utnyttjat s.k. icke-förstörande tekniker, diffraktion och spektroskopi med utrustning tillgänglig på Ångströmlaboratoriet om inte annat anges. Gasfasen har analyserats med masspektrometri. ICP-tekniken, utförd vid kemiinstitutionen på Biomedicinskt Centrum (BMC), har krävt överföring till flytande fas om inte provet redan förelegat i denna form. Se bilaga D för detaljer rörande en viss av metoderna.

4.1 Elektronspektroskopi

Två olika elektronspektroskopier har utnyttjats, dels XPS (röntgenfotoelektronspektroskopi), dels Augerspektroskopi. Båda metoderna utnyttjas i huvudsak för elementanalys, men de ger även viss information rörande kemiska bindningsförhållanden.

Provet bestrålas med röntgenstrålning – eller elektroner för Auger, då i specialinstrument – i ett hög-vakuumsystem. Här är det i båda fallen utgående elektroner som analyseras med avseende på sin energi. Det är dels fotoelektroner (i XPS) och dels Augerelektroner, de senare en effekt av interaktion mellan materialets elektroner efter det att röntgenfotoner (eller högenergetiska elektroner) har exciterat materialet.

Metoderna är mycket ytkänsliga genom att elektroner absorberas starkt, och Augermetoden är ännu känsligare än XPS, i båda fallen delar av monolager (Xing et al. 2007). Analysdjupet för XPS är ~1–10 nm och för Augerspektroskopi ~1–3 nm (Vickerman och Gilmore 2009). Prover för elektronspektroskopi brukar därför ofta behandlas inne i spektrometerns vakuum på olika sätt för att skapa en ”färsk” yta, t ex genom brytning, strippning eller skalning. I vissa fall utnyttjas en möjlighet till ”blästring” med en inert gas, argonspjutning, som kan skala av de yttersta atomskikten, en teknik som emellertid samtidigt i värsta fall kan medföra kemiska förändringar. Den tid som provet är utsatt för en reaktiv atmosfär måste starkt minimeras. Här har en kapsel med inert atmosfär utnyttjats för transport från handskbox till spektrometer.

De spektrometrar som utnyttjats var en Perkin Elmer Phi 5500 och en Scienta med analysator SES 200, den senare för 1-månadsprovet av koppar. Båda opererade med monokromatisk $AlK\alpha$ -strålning, och elektronenergierna uttrycks antingen som bindningsenergi (för XPS) eller som kinetisk energi (för Auger). De energiområden som studerats för kopparproverna – förutom inledande översiktsspektra – täcker av spektra för Cu $2p$, C $1s$ och O $1s$ (XPS) respektive Cu LMM (Auger). Augerspektra är, i kontrast till motsvarande elements XPS-spektra, mer komplicerade men tjänar också mer som fingeravtryck för en fasanalys snarare än en elementanalys: Medan Cu $2p$ -spektra är så gott som identiska för Cu och Cu_2O , är deras Augerspektra särskiljande.

4.2 Röntgenfluorescensspektroskopi (XRF)

Metoden liknar i viss mån elektronspektroskopierna, såtillvida att i regel fasta ämnen bestrålas med röntgenstrålning varvid elektroner i materialet exciteras. I XRF är det den efterföljande emissionen av röntgenfotoner i relaxationsskedet ner till grundnivån som utnyttjas. Detta innebär ett avsevärt ökat analysdjup jämfört med XPS, 30–50 μm . Energin hos den utgående röntgenstrålningen kan direkt relateras till olika atomslag, varför metoden lämpar sig för elementanalys.

Den grundämnesspecifika strålningen kan analyseras antingen genom sin energi eller genom sin våglängd. Intensiteten på signalen ger ett mått på mängden. Vi har utnyttjat energiupplösning av signalerna (energidisersion, ofta förkortat ED) och använt ett instrument där intensitetsmätningen optimeras genom användande av sekundärkälla (PAN Epsilon 5). För noggranna mätningar krävs en kalibrering mot material med kända mängder. Halter ner till ppm-nivå kan på detta sätt bestämmas. Utrustnings- och metodikdetaljer står att finna i bilaga D.

4.3 ERDA

Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) är en analysmetod som baseras på jonstråleteknik och som är speciellt lämpad för djupprofilanalys av lätta grundämnen (Tesmer et al. 1995) vilket rent allmänt är svårt att utföra kvantitativt. Proven placeras i en ultrahögvakuumkammare med tryck $< 10^{-6}$ mbar. I ERDA-analyser används tunga joner med hög energi, det vill säga några hundra keV per atommassenhet. Jonerna, som träffar provytan vid en låg vinkel, slår ut atomer och joner från provet vilka detekteras. Dessa atomers och joners energier beror av deras atommassor och från vilket djup de slås ut. Individuella djupprofiler för varje atomslag kan erhållas vid en och samma mätning genom att mäta med en kombination av TOF-teknik ("time-of-flight") och konventionella fasta tillståndsdetektorer.

Experimenten utfördes på tandemacceleratoren med TOF/ERDA-uppställningen på Ångströmlaboratoriet, Uppsala universitet (Zhang et al. 1999, Petersson 2010). Instrumentet anpassades för bestämning av väteinnehåll och några andra föroreningar i koppar och palladium. En jonstråle av I^{8+} med energin 36 MeV användes, då den ger det bästa utbytet för elementen i vår undersökning. Halten av grundämnen med atomnummer lägre än ~ 30 kan bestämmas ner till djup av 150–200 nm. Upplösningen av djupprofilen är ~ 15 nm för de aktuella grundämnena. Innan analyserna påbörjades kalibrerades detektorerna för lätta partiklar (Zhang et al. 1999).

4.4 Smältanalys

Metoden grundar sig på upphettning av metallprover så att inneboende gaser avges från hela provet. Här användes metoden för bestämning av vätehalt i koppar. Vätgasen transporteras med ett bärgasflöde av kvävgas och detekteras genom att man mäter ändringar i den termiska ledningsförmågan. Systemet kalibreras med standardprover med känt väteinnehåll. Väte kan bestämmas i mycket små halter (< 0.1 ppm) med hög känslighet. Analys gjordes av Bruker med en Bruker GALILEO.

4.5 Röntgendiffraktion (XRD)

Diffraktionsfenomenet lämpar sig bäst för kristallina ämnen, och informationen innebär en *fasidentifikation*. Fasta korrosionsprodukter som bildas på metallisk koppar kan upptäckas och identifieras om två villkor är uppfyllda, dels att de är kristallina, dels att de förekommer i tillräcklig mängd (skiktet har tillräcklig tjocklek). En synkrotronkälla (MAXLAB; Lund) har utnyttjats för mätning i strykande infall, ett förfaringssätt som är speciellt lämpat för undersökning av tunna skikt. Med den tekniken skulle kristallin kopparoxid av en tjocklek av ca 5–10 nm tydligt kunna detekteras.

Eftersom strålkällan befinner sig långt från experimentuppställningen (vilket medför att tidsaspekten inte är försumbar) måste här en speciell överföringsteknik tillämpas. Provet monterades i en vakuumtät provkammare av rostfrittstål med en berylliumdom (CF-tätning) i handskboxens kvävgasatmosfär. Den slutna provkammaren tillåter strålning in och ut, och ingen kontamination genom luftens inverkan kan därför äga rum. Det domformade locket av beryllium ger liten absorption av röntgenstrålningen.

4.6 Masspektrometri (MS)

Förutom specialtillämpningen för vätskeanalys enligt nedan (ICP-MS) används tekniken för gasanalys:

En kvadrupolmasspektrometer MKS Cirrus (LM99) Triple mass filter 1–200 amu, med en SEM-detektor användes (SEM står här för "secondary emission mass"). Systemet modifierades för UHV genom att inloppshålen ökades från $4 \times 15 \mu\text{m}$ till $4 \times 100 \mu\text{m}$ samt genom blindad "by-pass". På detta sätt minskades bastrycket till $\leq 10^{-9}$ Torr. Masspektrometern kopplades till tryckloggningssystemet med en $1/8$ " gasledning av rostfritt stål. Flödet till masspektrometern reglerades med en UHV-ventil, vilket betyder att mätningen sker under urpumpning. Detta medför att halterna av gaser med högre masstal kommer att underskattas något då trycket minskar under mätningen. Känsligheten på mätningen beror på flödet till masspektrometern. Urpumpningshastigheten valdes så att totaltrycket minskades med ca 10–30 % under en mätning. Känsligheten uppskattades till $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ Torr i tryckloggningssystemet (motsvarande tryck i masspektrometern är $\sim 5 \cdot 10^{-10}$ Torr).

4.7 ICP-MS

Akronymen står för engelskans Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, en spektroskopisk teknik för mätning av låga halter av grundämnen i ett vätskeprov. Detta analyseras efter överföring till en sol (vätskedimma) som i sin tur påverkas av ett argonplasma så att i stort sett endast atomära beståndsdelar återstår vilka även joniseras. Analysen sker med en masspektrometer som särskiljer joner enligt kvoten massa/laddning (m/z). Antalet joner per tidsrymd kan relateras till koncentrationen av elementet i fråga.

Vilka grundämnen som kan bestämmas med ICP-MS begränsas av joniseringsgraden, överlappande värden på m/z för isotoper från andra grundämnen samt svår förstörda och rikligt förekommande molekyler. Problem med interferenser kan stävjas bland annat genom att man väljer att studera speciella isotoper. En kontroll av trovärdigheten kan erhållas genom att olika isotoper skall ge samma koncentrationvärde (efter korrektion för relativa förekomsten), t ex använt vid kopparanalysen (test speciellt för ^{63}Cu och ^{65}Cu). Detaljer ges i bilaga D.

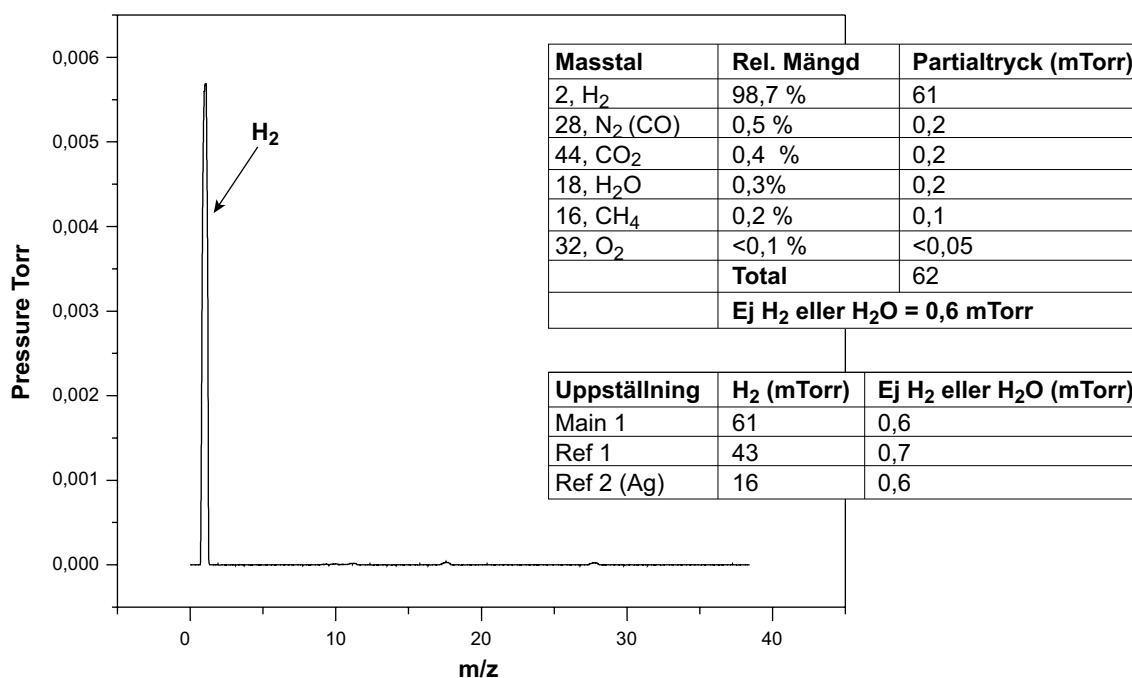
5 Resultat av kontinuerliga mätningar och diskreta kemiska analyser

Eftersom såväl experimentutrustning som analysmetoder behövde testas under det att långtidsförsöken genomfördes, utvärderades de icke tryckanslutna systemen punktvis redan på ett tidigare stadium, i första hand efter cirka en månad under det att tryckmätning fortskred oavbrutet. Denna mätning följdes av motsvarande efter tre och sex månader.

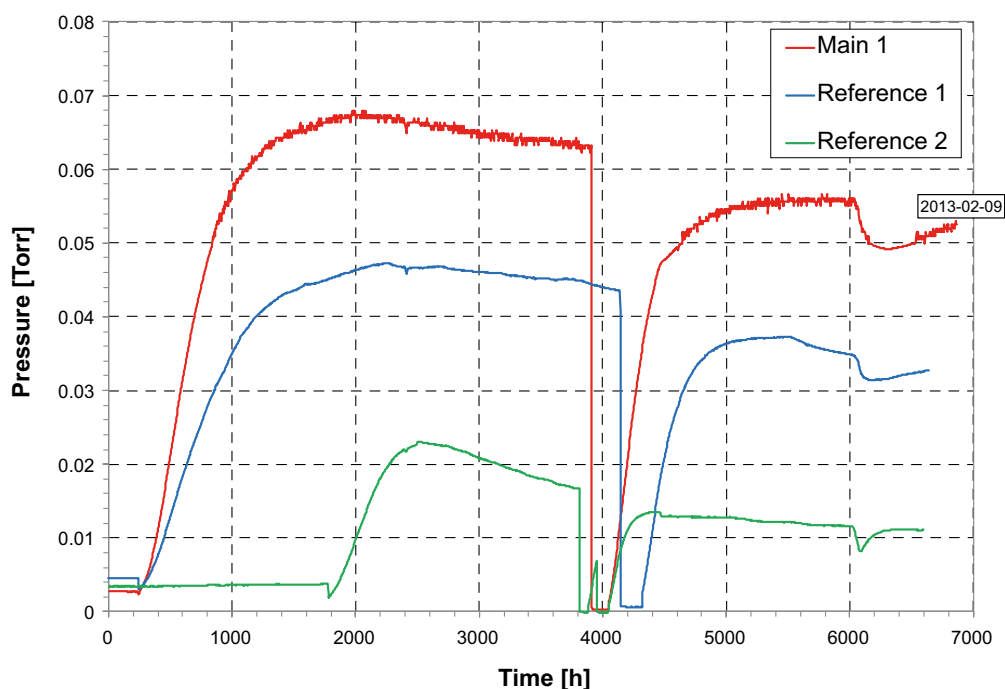
5.1 Gasfasen

Tryckmätningarna gav vid handen att tryckökning noterades såväl i huvudcylindern (Main 1) som i en referenscylinder (Reference 1), enbart med ett kärl vatten med glasinsats men utan ilagd koppar. Detta föranledde hypotesen att även den kopparring som utgör tätning mot locket (se figur 2-5) skulle delta i en korrosionsprocess. Därför startades senare ett parallellt blindförsök där kopparringen ersattes med en silverpläterad sådan (Reference 2).

I alla tre uppställningarna kunde vätgas registreras (figur 5-1) med spår av N₂, CO₂, CH₄ och H₂O som gav upphov till iakttagen tryckökning till ett maximum, följt av en långsammare trycksänkning (figur 5-2). I alla uppställningarna (se infälld nedre tabell i figur 5-1) förekommer de species som inte är vätgas till ungefär samma tryck oavsett totaltrycket vilket kan tyda på att de utgör en rest efter urbakningen av den övre kammaren, förklarad med att tryckmätarsystemet inte kunde upphettas. Att vätgas är dominerande species var inte känt vid experimentens början eftersom en masspektrometer kunde kopplas in först efter ombyggnad.



Figur 5-1. Resultat av masspektrometri från gasfasen i den övre kammaren. I de infällda tabellerna presenteras data från andra species än vätgas som förekommer i låg halt. Den övre tabellen hör till Main 1. Den nedre tabellen jämför de tre uppställningarna. Tryckaxelns angivelser i grafen är inte relevanta mer än på en relativ skala eftersom man tar ut en liten del för analys QMS.



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

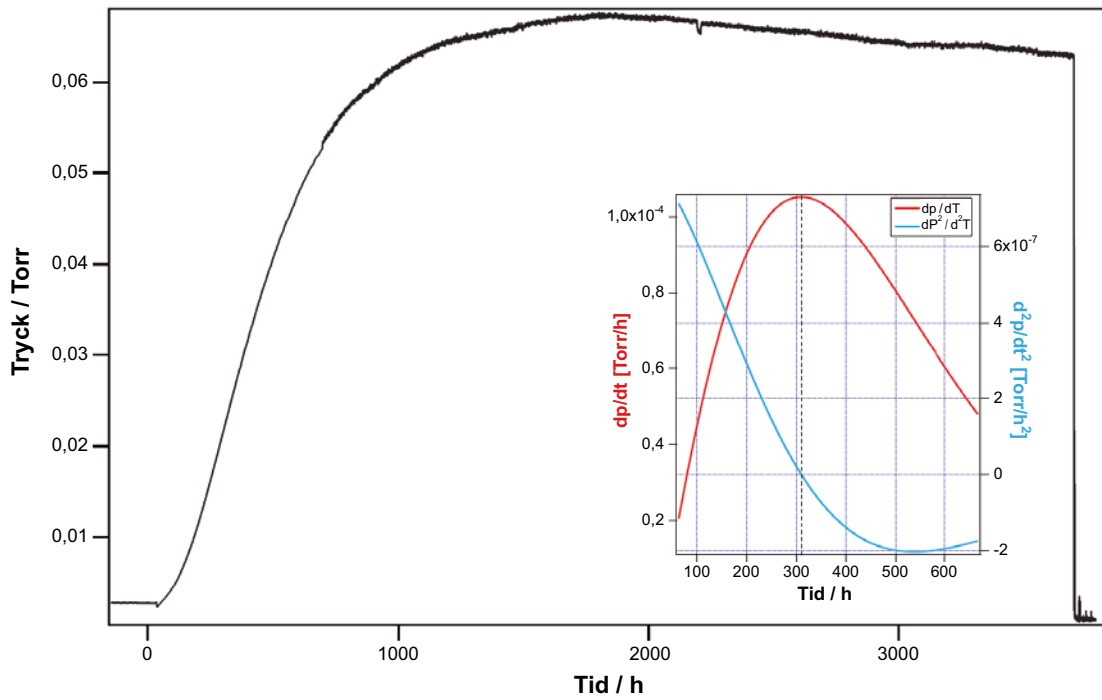
I de tre uppställningarna har sedan, efter cirka 4 000 timmar, pumpning ägt rum i den övre kammardelen vilket därigenom även tömt respektive nedre kammare eftersom palladiummembranet släpper igenom väte därifrån. Efter avslutad pumpning stiger åter trycket till nivåer som motsvarar en extrapolation från opumpat tillstånd. Knicken i kurvorna vid cirka 6 000 timmar är en effekt av en extern driftsstörning i form av ett tillfälligt luftinsläpp i kvävgasledningen till handskboxen (> 250 ppm syre), följt av en gradvis återhämtning.

Kurvornas stigning i början indikerar att vätgastryck byggs upp genom alstring i systemet. Palladiumfolien tillåter ju att vätgas passerar mellan vakuums- och reaktionskammare, så man kan i själva verket inte avgöra var alstringen äger rum. Storleken på den initiala stigningen, det vill säga tryckökningen per tidsenhet, blir ett slags mått på alstringen. En analys av formen på stigningen antyder att det finns en inflexionspunkt varefter stigningen minskar. Tryckökningshastigheten minskar i och med att den drivande kraften för diffusion genom palladiummembranet minskar. Ifall den vätgasgenererande processen når jämvikt vid ett tillräckligt högt tryck förväntas att kurvorna planar ut.

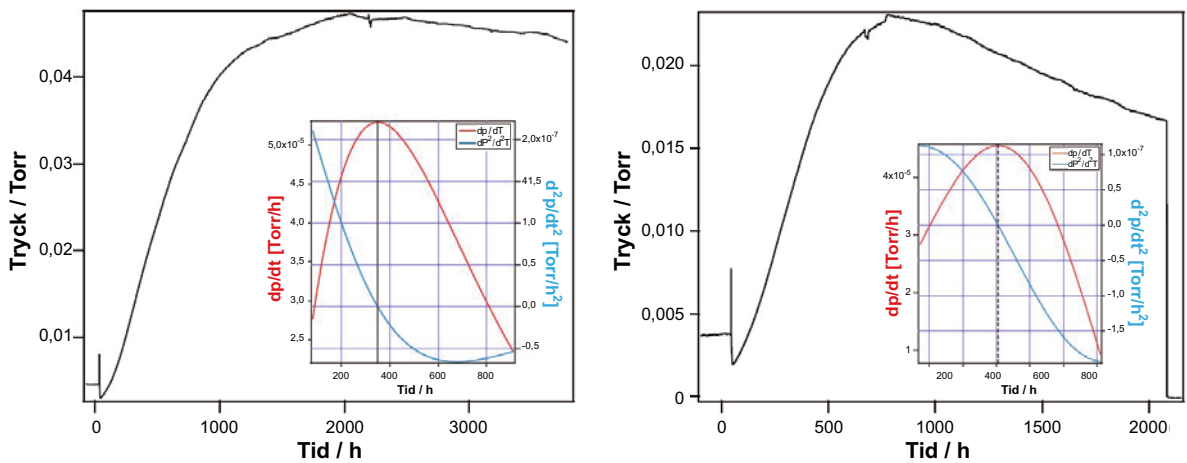
Den maximala tryckökningshastigheten inträffar vid något olika tidpunkter i Main 1 och de båda referensuppställningarna som figur 5-3 respektive 5-4 visar, efter 300–400 timmar. Den maximala lutningen före och efter (se figur 5-2) den urpumpning som skedde vid cirka 4 000 timmar för de tre uppställningarna redovisas i tabell 5-1. Det framgår att initiallutningarna är nästan lika efter urpumpningen.

Tabell 5-1. Maximal tryckökning av vätgas.

Utrustning	Maximal lutning (Torr/h)	Dito efter pumpning (Torr/h)
Main 1	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Reference 1	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Reference 2	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$



Figur 5-3. Tryckutveckling i Main 1 avsatt mot timmar efter start. I den lilla infällda bilden framgår en analys av initialförloppet (jfr. figur 5-2) uttryckt i derivator.



Figur 5-4. Tryckutveckling i Reference 1 (t.v.) respektive Reference 2 (t.h.). Bilderna är analoga med föregående figur. Reference 2 startades ungefär 1 500 timmar efter Main 1 och Reference 1 (figur 5-2), så nollpunkten är således förskjuten jämfört med dem.

5.2 Kopparblecken

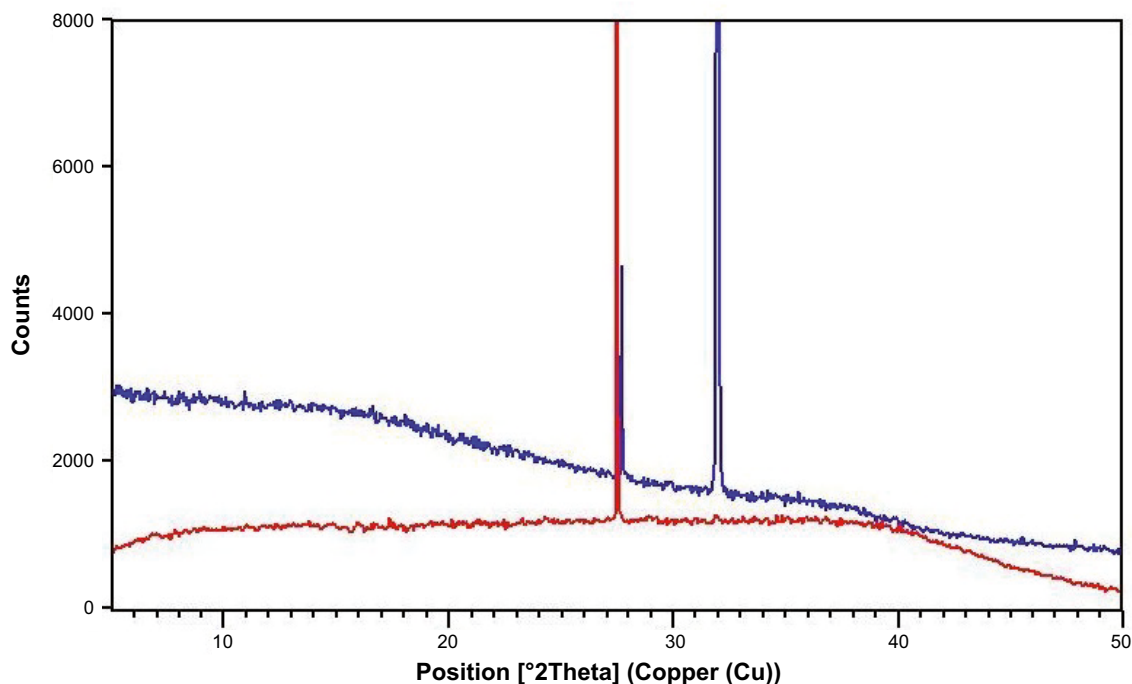
5.2.1 Röntgendiffraktion (XRD)

En av uppställningarna utan tryckloggning (se principskiss figur 3-2, nedre kammaren) öppnades efter en månad och två olika kopparbleck (0 samt 1 månad) testades med XRD vid Maxlab i Lund. Ingen kristallin kopparoxid detekterades, trots att vi använde strykande infall ("grazing incidence") för att bättre kunna analysera en ytbeläggning. Ett skikt av några nanometers tjocklek skulle ha kunnat detekteras. De toppar som observerades tillhör metallisk koppar. Skillnaden i mönster mellan de två proverna (figur 5-5) beror på något olika textur hos metallen. Utfallet antyder att metodiken inte är lämplig för så små mängder fast korrosionsprodukt som kan ha bildats. Inga ytterligare XRD-experiment gjordes för de prover som öppnades senare, med bedömningen att man inte heller på dem skulle kunna analysera en ytbeläggning med denna teknik, helst som kravet på kristallinitet måste vara uppfyllt. Elektronspektroskopi är känsligare i fråga om detektion av en produkt på ytan, men då tillkommer ett behov av att fasidentifiera denna produkt.

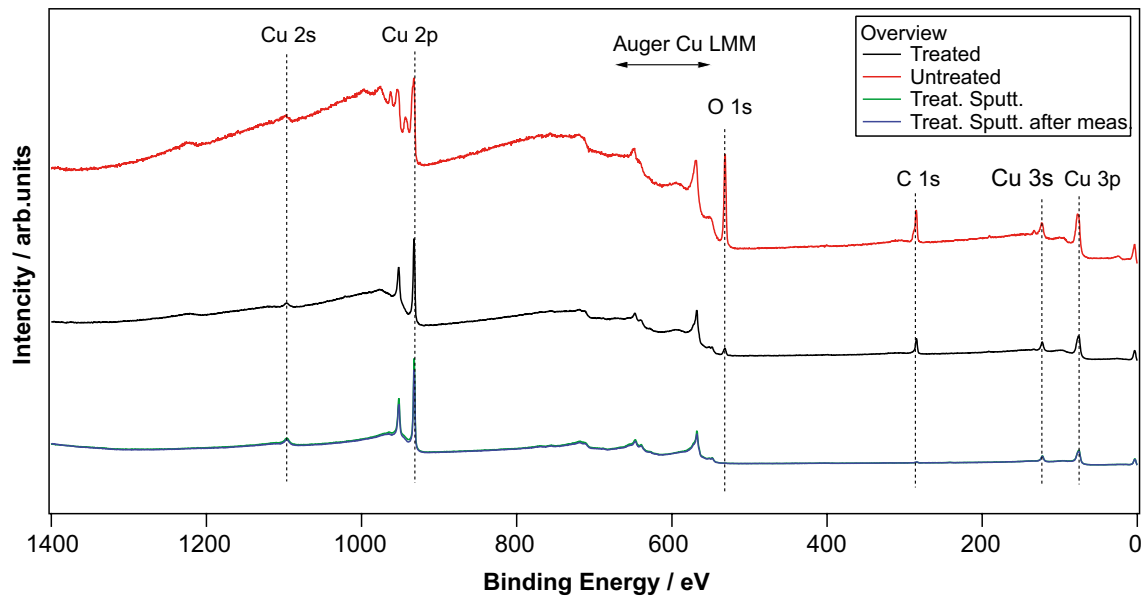
5.2.2 Elektronspektroskopi

XPS utfördes med $AlK\alpha$ som röntgenstrålkälla. Utöver översiktsspektra togs delspektra upp på $Cu\ 2p$ och $O\ 1s$. Analysen inkluderade i ett första skede kopparmetall före dess rening samt såsom vid försökens start. Alla spektra från XPS redovisas med intensitet på en arbiträr skala avsatt mot bindningsenergi uttryckt i eV.

Figur 5-6 är ett översiktsspektrum för bindningsenergin i området 0–1 400 eV för kopparprov efter vätgasrening ("treated") respektive för ursprungskoppar efter elektrolytpolering ("untreated"). Elementanalys visar som huvudtoppar närvaro av koppar, syre och kol. Efter vätgasreningen ("treated") är en liten fosfortopp (vid cirka 135 eV, som kan ses i figurens översta spektrum enbart efter för-storing) helt borta, och topparna från kol och syre är kraftigt reducerade. Argonsputtring *in situ* ("treated sputtered") förmår reducera ytnärvaron av kol och syre ytterligare. Som en extra kontroll av att inte spektrometerns gasinnehåll (men UHV) förorenat provet under upptagning av spektra sputtrades på nytt ("...after measurement"). Området 575–800 eV härrör från Augerprocesser vilkas energier hamnar här med detta val av röntgenkälla.



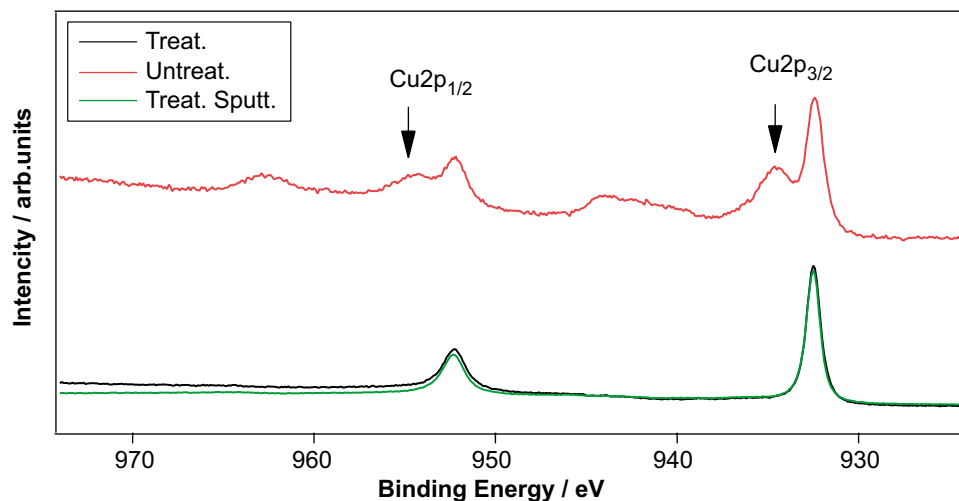
Figur 5-5. Diffraktionsmönster från kopparbleck med strykande infall. Blå kurva: Koppar efter vätgasreduktion; Röd kurva: Koppar efter 1 månad i vatten.



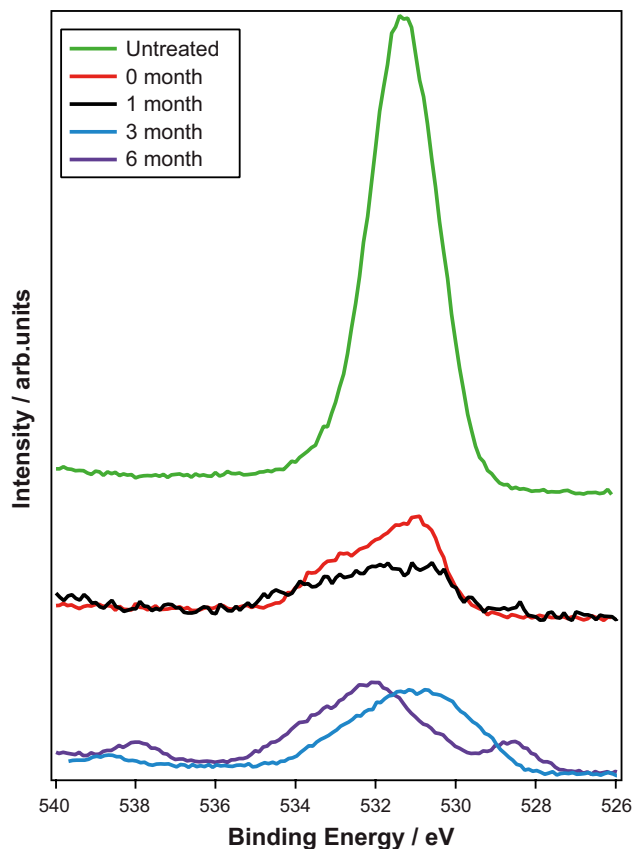
Figur 5-6. XPS-spektra från olika kopparprover före försöksstart med AlK α som röntgenkälla. För de olika beteckningarna, se texten.

En uppförstoring av kopparspektra i området 930–970 eV (figur 5-7) visar med önskvärd tydlighet den förändring som vätgasreningen medfört. Före denna kan man, förutom bidragen från metallisk koppar som det nedre spektret visar, tydligt se dels förskjutna huvudtoppar (se pilar), dels satelliter (till Cu $2p_{1/2}$ och Cu $2p_{3/2}$). De senare indikerar entydigt Cu(II) som breda strukturer vid 943 och 963 eV. Det fanns således som ytbeläggning en Cu(II)-förening som avlägsnades genom vätgasreningen. Det syns sedan ingen förändring efter sputtring.

Syrespektra från XPS (figur 5-8) kunde i de första utförandena av analysen inte utmynna i en säker tolkning. Syre och kol observeras alltid i mer eller mindre grad i XPS-spektra. Om det handlar om olika kemiska species som alla innehåller syre, varav vissa enbart är adsorberade på provytan, är det också vanskligt att försöka dela upp totalspektrum i olika individuella bidrag.



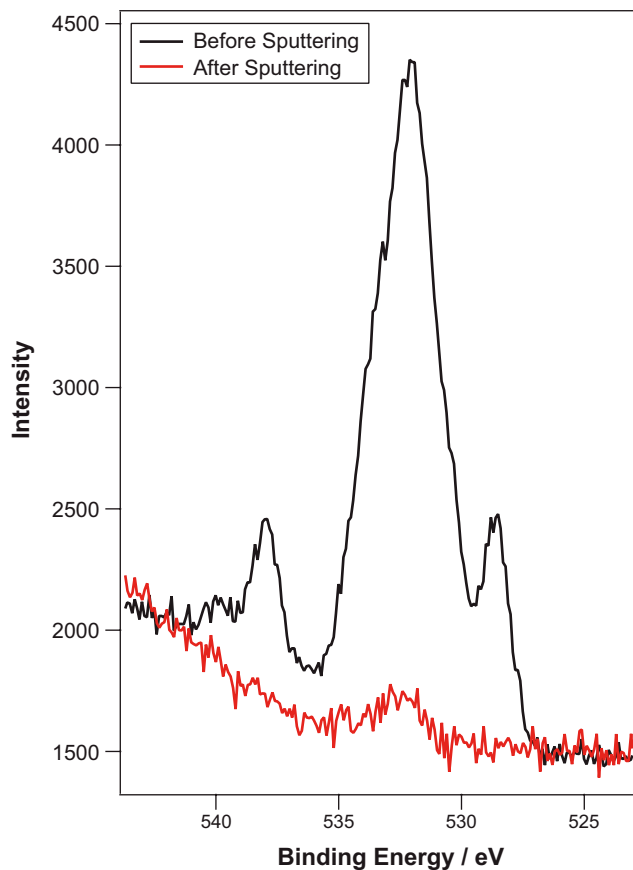
Figur 5-7. Cu 2p-spektra före och efter reningssteg (Jfr. figur 5-6). Pilarna anger Cu 2p-toppar från något ytspecies. De breda topparna som försvinner efter vätgasrening är satelliter till dessa.



Figur 5-8. O 1s-spektra från koppar.

Topparnas lägen är känsliga för kalibrering (instrumentberoende), i detta fall utförd gentemot kol-toppens läge (285,0 eV). De relativa intensiteterna måste man vara försiktig med i tolkningen, speciellt som de olyckligtvis måste utföras på olika instrument. Den kan endast ge en semikvantitativ bild av relativa mängder, men av figur 5-8 kan man ändå dra slutsatsen att det i spannet 0–6 månader inte skett någon avsevärd förändring av syreinhålllet. Det syre som registreras är inte enbart kemiskt bundet utan kan också härröra från fysisorption på ytan, speciellt om denna exponeras för syreinhållande gasfas (även inne i spektrometern) innan mätning kan ske. Figur 5-9 återger syrespektrum i detalj från sexmånadersexponeringen varur framgår att syre effektivt avlägsnas genom sputtring inne i spektrometern. Det tyder på adsorberade species, såsom H₂O eller CO. Provet togs direkt ur vattnet och fördes till spektrometern utan kontakt med syreinhållande gasfas. Ytadsorption av syrespecies kan ha uppstått i spektrometern under det att kopparspektra mättes (cirka 30 minuter) eller komma från något species löst i vattnet.

Förutom bidraget från O 1s finns två toppar som omsluter syretoppen vilka tolkas som bidrag från antimon (Sb 3d_{5/2} och Sb 3d_{3/2}), där deras energiskillnad svarar mot en spinn-ban-koppling på 9.5 eV. Ett sådant Sb-bidrag kan påvisas i mindre mån för tremånadersprovet. Det verkar finnas en korrelation till exponeringstiden i vatten, helt i överensstämmelse med data från ICP-MS på vattenfasen (se nedan) där antimonkällan kan vara glaset (se tabell 5-5). Även antimon avlägsnas av sputtringen, det vill säga det finns endast i ett tunt skikt. Här måste understrykas att antimonhalten i vattenfasen är mycket låg, varför syretoppens magnitud också innebär en mycket liten mängd.

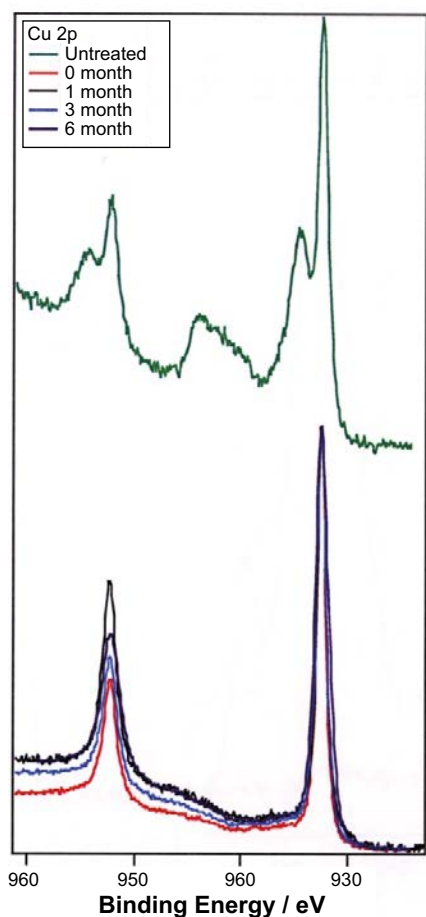


Figur 5-9. Syrespektrum för 6-månadersprovet.

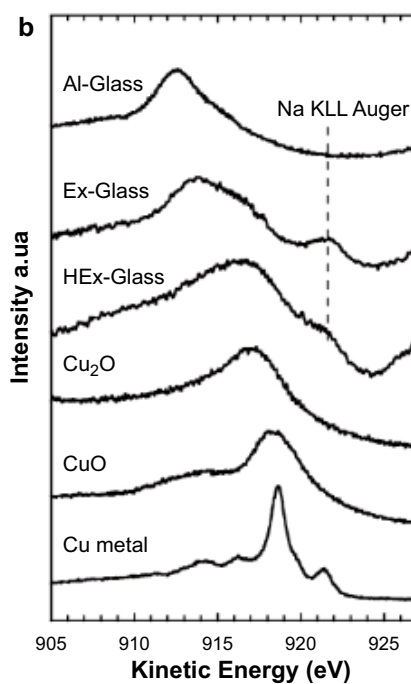
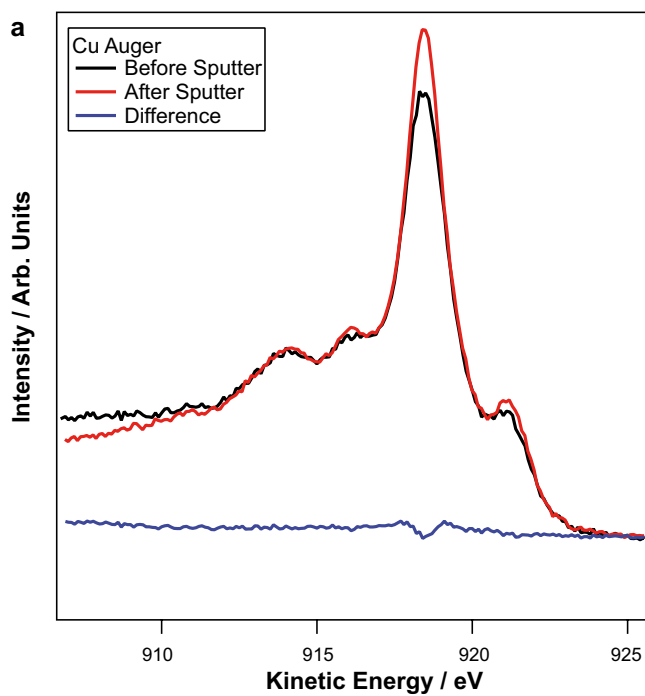
Efter exponering av koppar för flytande vatten (1, 3 respektive 6 månader) kunde heller inga satellittoppar iakttagas i Cu $2p$ -spektrum. Av figur 5-10 framgår att deras spektra är i stort identiska, och de har inte heller förändrats jämfört med situationen direkt efter reningen. De har här normerats med avseende på bakgrund för att lättare kunna jämföras. Det finns ingen påvisbar mängd CuO på ytan eftersom de typiska Cu(II)-strukturerna saknas (i jämförelse med det översta spektret). Tyvärr kan inte närvaro av Cu(I) i form av Cu_2O eller annat liknande Cu(I)-species helt uteslutas, ty deras kopparspektra är nästan som ren koppars.

En slutsats av dessa analysförsök var att XPS inte kunde utmynna i en adekvat fasanalys. Däremot kunde man misstänka att Augerspektroskopi skulle kunna vara en utväg ur dilemmat, men då måste man noggrant se till att provet absolut inte utsätts för någon påverkan sedan det tagits upp ur provkammaren innan det hamnar i spektrometern, ty den tekniken är synnerligen ytkänslig. Därmed uppstod helt avgörande krav rörande logistiken efter öppnande av en provkammare, något som beaktades vid öppnandet av sexmånadersprovet: Det stämades därför av med dem som ansvarade för analyserna att dessa skulle kunna utföras med minsta möjliga risk för kontaminering. Det innebar efter öppnandet omedelbar transport av kopparsproverna utan lufttillträde, direkt in i elektronspektrometern, medan för laddandet av ERDA-spektrometern exponeringen för luft minimerades till några minuter.

Figur 5-11a visar Augerspektra för processen Cu LMM (tre olika elektroner är inblandade), dels direkt från provkammaren ("before sputter"), dels efter sputtring i spektrometern. De båda spektrerna är i stort sett identiska. De är bakgrundskorrigerade samt intensitetsnormerade. Differensen (som har noll som lägsta värde) visar att det inte finns några andra Augertoppar av bidragande betydelse eftersom differensen inte uppvisar någon struktur. Avvikelsen vid det största maximumet är enbart en effekt av normeringen och räknestatistiken. Till skillnad från XPS, där Cu och Cu_2O ger nästan identiska Cu $2p$ -spektra, skulle med Augerteknik Cu_2O här ha givit ett eget bidrag i form av ett Cu LMM -spektrum med ett brett maximum vid cirka 917 eV som hade avspeglat sig i differensen. De båda identiska spektrerna som tolkas som hörande till metallisk koppar står helt i överensstämmelse med litteraturdata enligt figur 5-11b (Yano et al. 2003). Ett heltäckande tunt skikt av Cu_2O verkar kunna uteslutas. Informationsdjupet för koppars Auger-toppar är cirka 8 Å (Lindau och Spicer 1974).



Figur 5-10. Cu 2p-spektra för kopparprover, dels före rening (Jfr. figur 5-7), dels för vätgasrenade prover efter 0–6 månader i vatten.

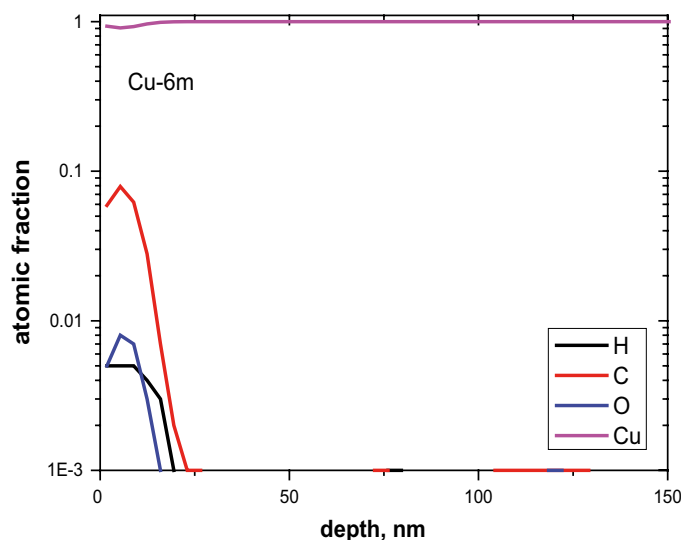


Figur 5-11a–b. Augerspektra från 6-månadersprov (a), samt för bland annat koppar och dess oxider (b) (Ur Yano et al. 2003).

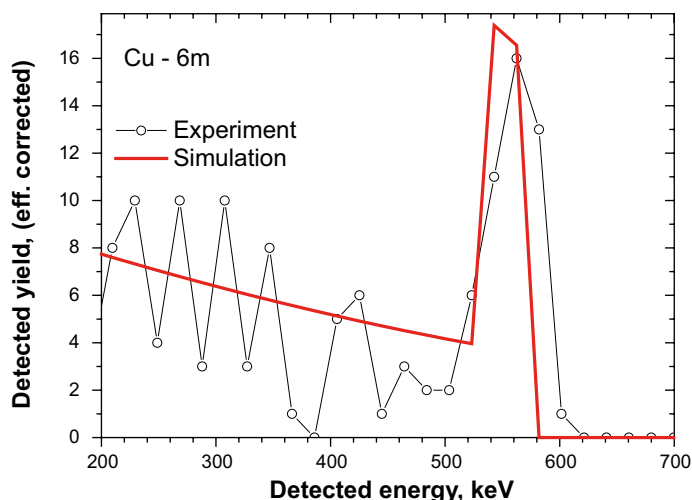
5.2.3 ERDA

Metoden användes för vätebestämning i kopparn eftersom XPS inte alls kan användas för analys av lätta element. I bilaga D2 (figur A) visas ett typiskt tid-energisppektrum direkt från mätningen. Varje område eller spår i spektret motsvarar detekterade atomer med en bestämd massa. Dessa spektra analyseras vanligen med standardprogramvara där koncentrationen kan bestämmas ner till en 0,1 atomprocent (Janson 2004). I figur 5-12 visas resultat för kopparbleck i vatten under sex månader. Då vätehalten för bulk i kopparproverna är lägre än 0,1 % kan inga godtagbara mätvärden kan erhållas under den gränsen, vilket här svarar mot ett djup av endast cirka 25 nm. Halterna av väte, kol och syre vid ytan kommer från adsorberade molekyler, antagligen vatten och kolväte. Djupprofilering kan i princip erhållas ned till 150 nm, men för dessa kopparprover är koncentrationen 0,1 % gränssättande. För att kunna ge trovärdiga mätvärden under denna gräns, det vill säga här ge data för halter djupare in i provet, måste en annan känsligare utvärderingsmetod (SIMNRA) tillgripas. Den bygger på simuleringsberäkningar som jämförs med registrerade data vilket i sig kan skapa osäkerhet i de erhållna värdena (Mayer 1999).

Figur 5-13 visar vätefördelningen i samma prov på ett annat sätt som tillåter registrering av data längre in i provet. Här är den horisontella axeln en energiskala och den högsta energin motsvarar här förhållandena vid provytan. Väte som registreras är även väte som är bundet i molekyler adsorberade på ytan, i detta fall främst vatten. Detta finns i form av ett tunt skikt. Simulering med SIMNRA ger kurvor som tar hänsyn till variationen i "elektroniskt tvärsnitt" och detektorkänslighet, båda som funktion av energin, och förloppet beror av halten väte. Programmet tillåter inte en direkt matematisk anpassning, utan beräkningar (simuleringar) görs för olika stegvis fixerade halter och jämförs med experiment. De experimentella mätningarna (enstaka punkter som förbundits) uppvisar – genom att signalerna är svaga – en skenbart periodisk men i verkligheten slumpartad spridning (i vertikal led) för utbytet från kollisionsprocesserna. Den röda kurvan återger det bästa utfallet (inom mätområdets spridning), som inträffar för 300 ppm relativa atomandelar (< 5 ppm viktsandelar) i bulk samt för ett ytskikt som ansatts vara 1,5 ML (ML står för monolager) adsorberade vattenmolekyler. Ett annat valt konstantvärde i beräkningarna förskjuter kurvan utanför det tänkta område som de enstaka mätpunkterna tillsammans definierar. Att kurvan går uppåt åt vänster illustrerar således inte en variation i vätehalt utan är en följd av olika energiberoende; kurvan är beräknad för en konstant halt inom hela energiområdet inom de 150 nm som kunnat analyseras. Detta värde får såsom för andra icke-förstörande analysmetoder representera halten i bulk. Mer detaljer står att finna i bilaga D2.



Figur 5-12. Djupprofiler för koppar (6 mån.) för väte, kol och syre samt koppar (i princip 100 %). Inga data kunde erhållas för koncentrationer under 10^{-3} (det vill säga djupare än 25 nm) med konventionell utvärderingsmetod.



Figur 5-13. Bästa simuleringsresultat för väte jämfört med experimentella data (6 mån.)

Motsvarande analyser gjordes även på kopparprover som inte deltagit i korrosionsuppställningarna vilka tillsammans redovisas i tabell 5-2 inklusive resultat från en palladiumfolie. Som utläses ur tabellen (halter i vikts- eller atomandelar) ger beräkningarna en bästa anpassning för ett konstant väteinnehåll. Halten verkar på denna analysnivå inte alls ha förändrats under sex månader i vatten jämfört med starttillståndet efter elektrolytpoleringen (i andra redovisningar angivet som 0 månader). Mätvärdena kan anges med endast en siffras noggrannhet genom metodens felkällor.

Tabell 5-2. Analysresultat från olika kopparprover samt palladiumfolie med ERDA.

Prov	Cu-obehand ^a	Cu-EP ^b	Cu-HR ^c	Cu-6m ^d	Pd ^e	Pd ^f
H-konc.(vikts)	6 ppm	5 ppm	5 ppm	5 ppm	40 ppm	40 ppm
H-konc.(at.)	400 ppm	300 ppm	300 ppm	300 ppm	4 000 ppm	4 000 ppm
Kommentar					2 % syre	2 % syre

^a Obehandlad koppar såsom inköpt.

^b Samma efter elektrolytpolering.

^c Efter elektrolytpolering följd av vätgasreduktion.

^d Kopparbleck efter 6 månader i vatten.

^e Palladiumfolie efter 6 månader i försöksuppställning.

^f Palladiumfolie vid start.

5.2.4 Smältanalys

Analyserna med ERDA är inte representativa för totalinnehållet utan återger endast sammansättning ett stycke in i provet (se figur 5-12). För att ge en mer rättvisande bild av totalhalten utfördes därför även smältanalys på olika kopparprover (bilaga D). Resultatet visas i tabell 5-3 där proverna har motsvarande beteckningar som i ERDA-tabellen så att Cu-1m innebär ett kopparprov efter en månad i vatten.

Tabell 5-3. Analysresultat från olika kopparprover från smältanalys (BRUKER).

Prov	Cu-obehand ^a	Cu-EP	Cu-HR	Cu-1mån ^b
H-konc.(vikts)	4,3 ppm	1 ppm ^c	2 ppm ^c	3,4 ppm

^a Vätehalt enligt specifikation i bilaga A2 < 0,1 ppm.

^b Kopparbleck efter 1 månad i vatten.

^c Endast en mätning, varför stor osäkerhet i mätvärdet.

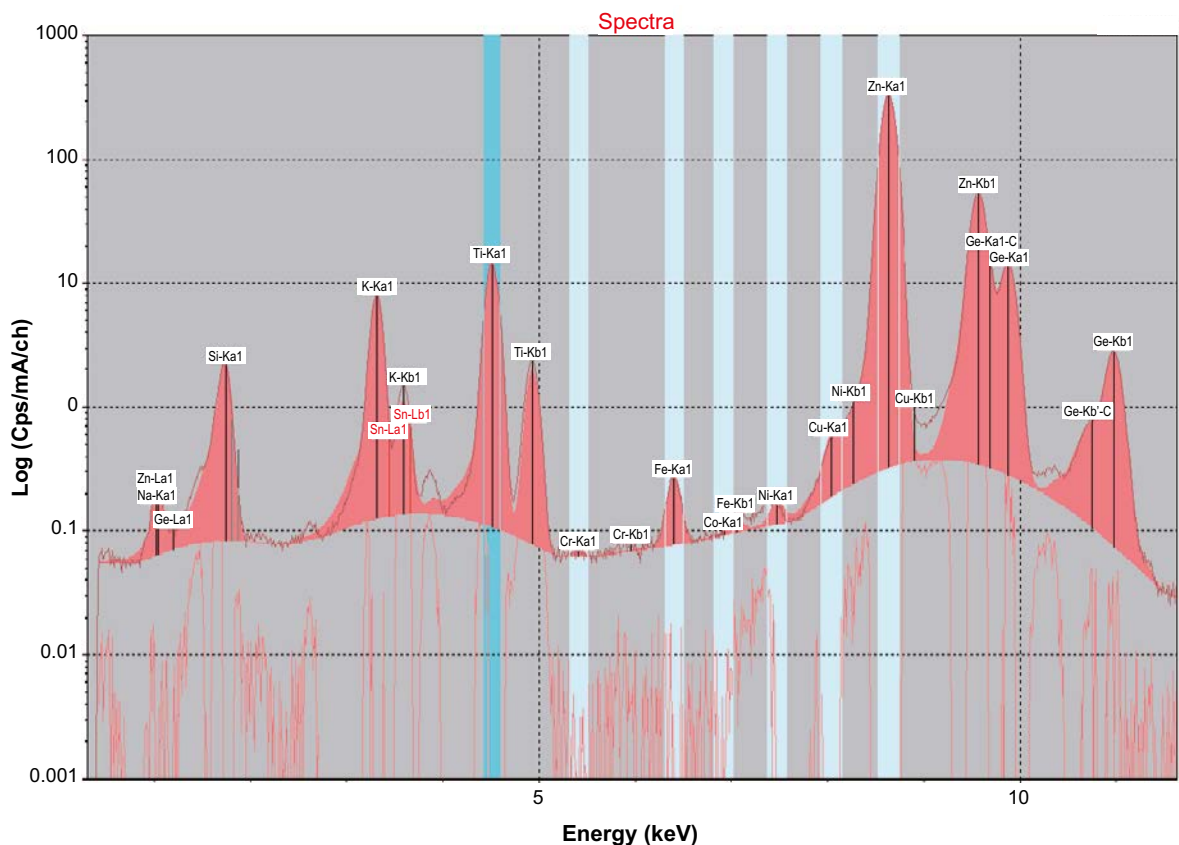
5.3 Glaset

Glasskivor av Duran i kontakt med vattenfasen analyserades först dels med XPS, dels med ICP-MS. Den senare metodiken kräver emellertid upplösning till flytande fas som injiceras i en flamma. XPS uppvisade närvaro av koppar på glasytan med en täckningsgrad av några procent, och sputtring i några minuter gjorde att signalen försvann.

ICP-MS gav, efter urlakning med HNO_3 för att skapa en vätskefas, också spår av koppar men utvärderingen måste ses som otillfredsställande genom att spridningen i mätvärden mellan likadana glasskivor var större än precisionen i enskilda mätningar. Här användes koncentrerad HNO_3 för att lösa upp eventuell koppar på glasytan. Syralösningen späddes sedan till 1,4 M och sprutades direkt in i flammen.

XRF gav en tydligare bild av förhållandena (se bilaga D): Ytkoncentrationen koppar mättes på så sätt att halterna kvantifieras med hjälp av en standard med känd mängd (tjocklek). Mätningen bakgrundkorrigerades mot ett "blankt" material (mycket rent elektronikkisel). För kopparfilmer tunnare än 100 nm gäller att tjockleken (mängden) är proportionell mot intensiteten på $\text{CuK}\alpha$ -toppen vid 8,04 keV (figur 5-14). Germanium användes som sekundär strålningskälla för att ge hög känslighet för kopparbestämningen. Instrument- och metoddetaljer ges i bilaga D.

Känsligheten för koppar med 360 s mättid uppskattades till ca $2 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² vilket motsvarar en betydligt lägre täckningsgrad än ett fullt monolager (cirka 1/10 ML). Mätningarna normerades mot ett standardprov, en glasskiva belagd med koppar.



Figur 5-14. Röntgenfluorescensspektrum på en energiskala.

I tabell 5-4 redovisas resultaten på mätningar av glasskivor som legat i vatten 1 respektive 6 månader samt en som inte deltagit i försöken (blank). Intensitetsvärden fås ur den integrerade topparean. Emellertid finns en felkälla i det att glaset visade sig innehålla zink, vars fluorescensstrålning ligger så nära i energi att dess närvaro kan inverka på beräkningen av intensiteten för koppar. För referensprovet med 35 nm kopparbeläggning erhöles ett värde 133 cps/mA som mått på intensiteten, vilket motsvarar 3,80 cps·mA⁻¹·nm⁻¹. Ur detta kunde analysvärdena räknas fram. Detaljer återfinns i bilaga D4.

Motsvarande XRF-analys kunde inte utföras med tillförlitlighet på glasbägarna, ty analysmetoden kräver plana ytor.

Tabell 5-4. Sammanfattning av mätresultat från glas som legat i vatten (1 och 6 mån.) tillsammans med kopparbleck samt referensmaterial (glas, kisel och kopparbelagt glas).

Prov	Glas – 6 mån	Glas – 1 mån	Glasblank	Si-Blank	Referensprov
Intensitet cps/mA) ^b rådata	1,98; 2,13 ^a	1,86	1,86	1,78	133
Tjocklek (nm) "brutto" ^c	0,05–0,07	0,02	0,02	–	35,0
Tjocklek (nm) "netto" ^d	0,03–0,05				

^a Båda sidor mättes på samma skiva.

^b Intensiteten är normerad mot rörströmmen.

^c Efter bakgrundskorrigerings ur känsligheten från referensprovet.

^d Förändring efter exponering jämfört med glasblank.

5.4 Vätskefasen

Vattenfasen analyserades med ICP-MS. Metodiken är känslig i två bemärkelser, dels i det att mycket små halter kan mätas, dels i det att systematiska fel är mycket svåra att bemästra. Prov kan mycket lätt förorenas från omgivningen, och speciellt gäller detta med elementet zink som är vida spritt spårämne. Som ett led i analysen användes i vissa fall olika isotoper av samma element för att skapa en konsistent bild eller för att överhuvudtaget kunna övervinna störande interferenser av species som alstras i plasmat (se bilaga D). Den senare metodiken illustreras av järnbestämningen där ⁵⁷Fe måste användas.

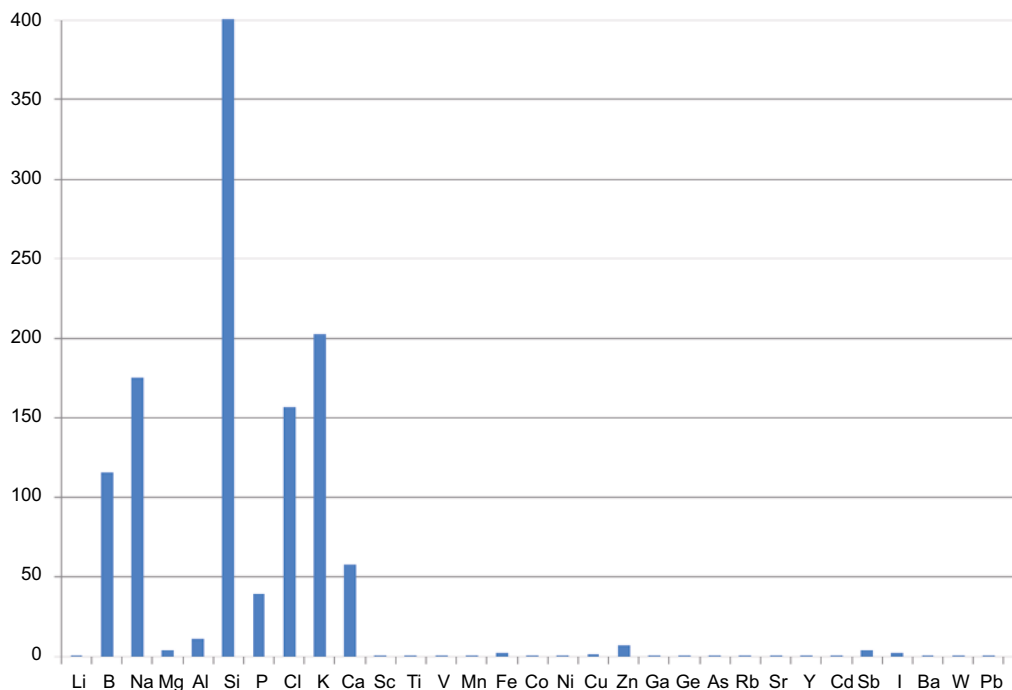
Analysmetoden kan inte visa hur de olika elementen varit bundna, och de element som dominerar i vattenfasen är sådana som härrör från glaset (figur 5-15). Detta är ju ett amorft salt som påverkas av det ultrarena vattnet (se bilaga A). Därför är det inte förvånande att de element som dominerar inlösta i vattnet efter kontakt med glaset är sådana som däri utgör katjoner (Na, K, Ca, Mg), anjoner (Cl) eller ingår i komplexa silikatjoner (Si, B, Al, P) vilka bryts ned i plasmat. Halten koppar i vattenfasen uppmäts som mycket låg, av avsevärt lägre storleksordning än de flesta element som med säkerhet härrör från glasets korrosion.

Figur 5-16 visar hur mängden koppar i vattenfasen ändrar sig med exponeringstiden i försöken med koppar och glas i kontakt med vattnet (se även bilaga D3). Kopparhalterna är mycket små, och efter en månad är antimon-, järn- och zinkhalterna till och med större (tabell 5-5). Förändringen under en månad ger en större relativ ökning av koppar än av t ex zink. Vi saknar uppgifter på utlösningshastigheter ur glas och kan inte enkelt korrelera den ökande kopparhalten med tiden till ökande metallkorrosion. Rent termodynamiskt torde upplösning av metallen visserligen medverka till de erhållna värdena men är inte enda källan eftersom koppar även kunde mätas i det glas som var i kontakt med vattnet.

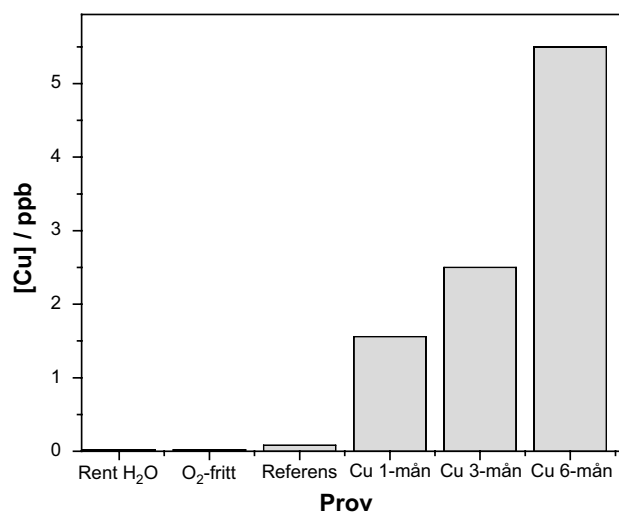
Tabell 5-5. Uppmätta halter (massandelar) av utvalda grundämnen för rent vatten och för 1-månadsförsök. Data för järn har låg noggrannhet och har därför satts inom parentes.

Provsituation	Cu (ppb)	Zn (ppb)	Fe (ppb)	Sb (ppb)
Rent vatten	0,02	1,0	0,1	0,00
Referensprov	0,08	3,70	(0,27)	5,52
Prov med koppar	1,56	7,00	(1,87)	4,46

A2: 1 mån Conc. ppb



Figur 5-15. Halter i ppb (massandelar) av olika element som kunnat mätas i vattenfasen efter en månads exponering. Stapeln för kisel (från komplexa silikat) har här kapats (från värdet 1 290) för att medge att de låga halterna syns i diagrammet.

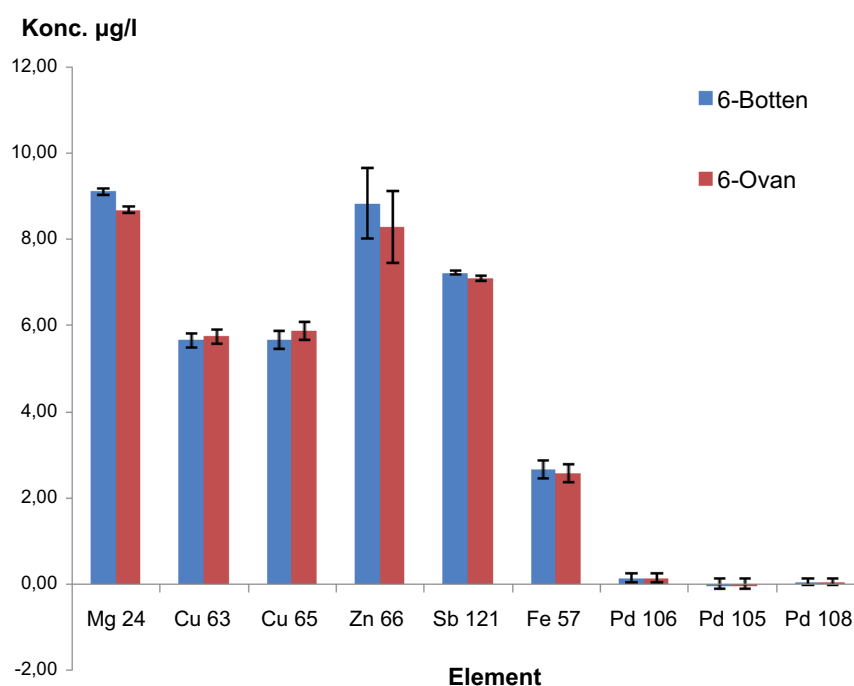


Figur 5-16. Kopparhalten i vattnet som funktion av exponeringstiden i vatten (1, 3, 6 mån.).

I figur 5-17 åskådliggörs mätdata från 6-månadersprovet, det prov som hittills bör ge bäst mätstatistik, med provtagning på två ställen i vattenfasen, nedtill och upptill. Anledningen till provtagningen var att undersöka om det eventuellt fallit ned partiklar till botten (t ex av oxid som flagat av). Så verkar inte vara fallet. Se även bilaga D3 för andra exponeringstider. Eftersom även palladium är närvarande i systemet, i kontakt med vattenånga, mättes även detta grundämne, till och med ur tre olika isotoper med som resultat icke påvisbara mängder (< 0,01 ppb).

Koncentrationerna anges här i µg/L, och stapeldiagrammet kompletteras med angivelser av uppskattade felgränser. Noggrannheten i mätningen av kopparhalten åskådliggörs av det faktum att mätvärdena från olika isotoper inte är signifikant skilda, en indikation på frånvaro av störningar från plasmaeffekter. Dessa båda isotopers mätvärden är i figur 5-17 normerade efter isotopförekomst så att vardera ⁶³Cu och ⁶⁵Cu ger mått på totalhalten.

Järn är mätt med ⁵⁷Fe för att man skall undvika interferenser, främst från ⁴⁰Ar¹⁶O för den vanligaste järnisotopen, ⁵⁶Fe. Den naturliga isotopförekomsten av ⁵⁷Fe är av storleksordningen 2 % varifrån värden från mätningen har räknats om att representera totala järnhalten.



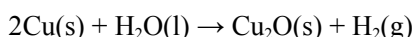
Figur 5-17. Jämförande mätdata (här i µg/L, siffermässigt likvärdigt med ppb) med provtagning såväl från övre som nedre del i bägaren för 6-månadersprovet. (OBS! För palladium är felgränserna större än analysvärdena.)

6 Diskussion och slutsatser

6.1 Termodynamisk bakgrund i relation till experimenten

Den övergripande slutsatsen av våra undersökningar är att vi registrerat utveckling av vätgas ifrån reaktionskammaren, globalt indikerat genom tryckmätningar och i detalj analyserat genom masspektrometri. Närvaron av andra gaser är på en mycket låg nivå och dessutom av konstant halt oberoende av uppställning (Main 1, Reference 1, Reference 2) vilket antyder att de härrör från vakuumdelen. Deras närvaro påverkar inte resultaten menligt. Det som emellertid komplicerar tolkningen av utfallet är att vätgas registreras i nästan lika hög grad i referensuppställningarna (Reference 1 och Reference 2) – vilka saknar kopparbleck i vatten – som i den ”skarpa” uppställningen (Main 1).

Bildningen av vätgas skulle termodynamiskt kunna knytas till en korrosionsprocess hos koppar:

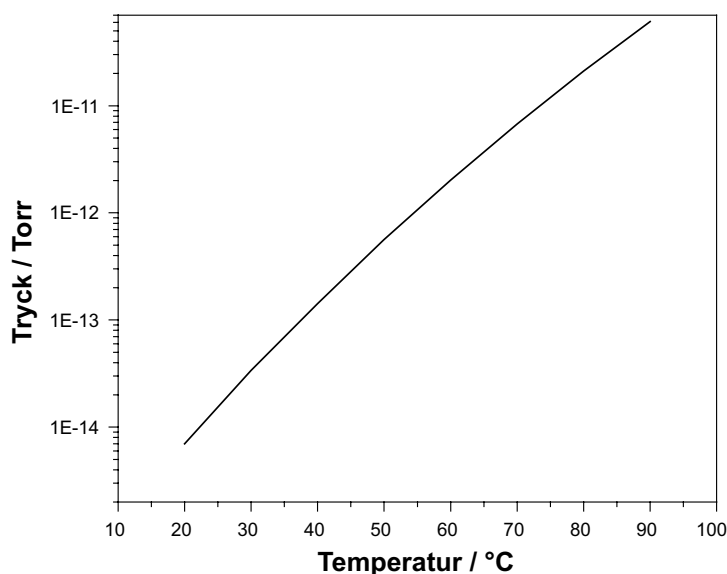


Alla kemiska processer kan i slutna system betraktas som jämvikter och matematiskt beskrivas med en jämviktsekvation, i detta fall:

$$\frac{a(\text{Cu}_2\text{O}) \cdot a(\text{H}_2)}{a^2(\text{Cu}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} = K$$

Aktivitetvärdet $a=1$ (dimensionslöst) gäller för rena kondenserade ämnen, vilket till en första approximation gäller för såväl koppar, kopparoxid som vatten. Avvikelse uppstår vid eventuella sammansättningsförändringar genom inlösning, men sådana får anses vara av ringa betydelse i detta system och skulle dessutom påverka aktivitetsvärdena ytterst marginellt. Aktiviteten på vätgasen kan översättas i partialtryck vilket påverkar dimensionen och värdet på jämviktskonstanten K . Dess temperaturberoende yttrar sig som ett temperaturberoende hos partialtrycket av vätgas vilket illustreras i figur 6-1 (Noläng 1983). Som framgår av figur 6-1 är jämviktstrycket för vätgas i systemet koppar-vatten mycket litet (ca 10^{-14} mbar vid rumtemperatur), vilket även påpekats av andra forskare (SSM 2011).”

I närvaro av vattenlösliga kopparjoner (i hydratkomplex) förskjuts jämvikten så att mer vätgas bildas. Ett sådant scenario skulle inträffa i större mån i närvaro av starkare komplexbildare, t ex kloridjoner, som finns i naturliga vatten. Figur 6-1 ger ledning rörande minsta mängd vätgas som bildas vid jämvikt, utan sådana vattenlösliga species.



Figur 6-1. Vätgasstryckets temperaturberoende vid jämvikt mellan vatten och koppar.

I detta system är jämviktskonstanten mycket liten (vars talvärde avgörs av valet av enhet för tryckangivelsen), varför reaktionen är starkt förskjuten åt vänster.

Vi har noterat vätgasutveckling i de experimentuppställningar där vi avläst trycket, men vi får förmoda att sådan har ägt rum även i de uppställningar som inte varit anslutna till logningssystemet. Emellertid måste understrykas, att mängden vätgas inte är densamma per tidsenhet vilket till del hänger samman med att de icke tryckanslutna uppställningarna är *öppna system*, i det att vätgas hela tiden tillåts lämna reaktionskärlet.

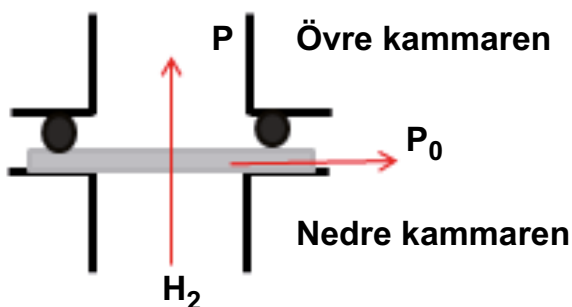
Trots bristande jämvikt globalt kan vi ändå dra slutsatser från jämviktsuttrycket ovan och dra slutsatsen – empiriskt enligt Le Chateliers princip – att bortforslande av en produkt i höger led driver reaktionen mot bildande av mer produkt, det vill säga mer vätgas och mer kopparoxid kan bildas. Under en given tid bör den konfigurationen således leda till bildandet av mer produkter än om systemet vore slutet. Vi har då förutsatt att de lokala kinetiska förhållandena, som t ex skulle kunna påverkas av metallytans mikrostruktur, inte beror av om systemet är öppet eller slutet.

I de tryckanslutna uppställningarna är reaktionskammaren förbunden med vakuumkammaren till vilken endast vätgas kan passera. Även här lämnar vätgas systemet i reaktionskammaren, men uppställningen är ju sådan att vätgas efter start kommer att finnas på båda sidor om Pd-membranet. Det borde föra med sig att det vätgasstryck som kan registreras så småningom kommer att vara lika på båda sidor, och då finns inte längre någon drivande kraft för diffusion från den ena kammaren till den andra varför trycket bör stabilisera sig på ett fixt värde.

Detta var inte vad vi observerade utan vi kunde notera en minskning av trycket med tiden efter det att ett maximum byggts upp. Förklaringen till dessa observationer kan ligga i ett sidoläckage genom palladiumfolien (se figur 6-2), en effekt som vi på ett tidigt stadium bedömde vara av ringa betydelse för det principiella utfallet av experimenten. Beräkningar baserade enbart av diffusionsförlopp ger nämligen vid handen att det *lateral*a flödet inuti palladiumfolien, vilket vår konstruktion av tätningen tillät, skulle utgöra blott någon promille av flödet *normalt* mot folien. Eftersom vi, med hjälp av de mycket noggranna tryckmätningar som vår utrustning medger, kunde notera en tryckminskning (se figur 5-2), är det andra processer än ren diffusion i fast fas som spelar in. Om vätgasstryck av samma magnitud anläggs på båda sidor om membranet (vid tryckmaximum) kan fortfarande vätgas få fritt utlopp åt sidorna såsom enda möjlighet till nettoflöde och leda till tryckminskning om vätgasbildningen i systemet är lägre. Den lilla tryckminskning vi förmår mäta indikerar således att kinetiken eller produktionstakten av vätgas minskar. Med andra ord var även dessa tre experimentuppställningar i själva verket i viss mån öppna.

6.2 Bokföring av vätgasmängder

Som en konsekvens av ett sådant läckage, om än litet, är de vätgasmängder som uppmäts med säkerhet underskattade samtidigt som även detta ”öppna” system drivit reaktionen längre åt höger än vid jämvikt. I början av processen borde man kunna räkna med att vätgasutvecklingen är principiellt lika i Main 1 och i de icke tryckanslutna uppställningarna. Denna koppling behövs för att man skall kunna uppskatta utvecklad gasmängd i de öppna systemen. Om man använder förloppet i Main 1 och räknar om maximal tryckökning (tabell 5-1) till ett års vätgasproduktion motsvarar detta $4 \cdot 10^{-6}$ mol H_2 . Ingen hänsyn är då tagen till eventuell inlagring av väte i palladiet.



Figur 6-2. Membranet och antydda flöden, normalt och lateralt.

Förutom i gasfas kan en del väte finnas i palladiumfolien ($7 \cdot 10^{-6}$ mol H_2 från ERDA-analys) och inlöst i kopparn (skattat $3 \cdot 10^{-6}$ mol H_2), i båda fallen inlöst atomärt. Vätgas kan visserligen lösas i vattenfasen, men den lösligheten vid $50\text{ }^\circ\text{C}$ är $0,0013\text{ g }H_2/\text{kg}$, det vill säga $0,0007\text{ mol }H_2/\text{L}$ vid atmosfärstryck (Blackman och Gahan 2013). Här var vattenvolymen 100 ml och trycket betydligt lägre, vilket tillsammans leder till en försumbar inlöst vätgasmängd i vattenfasen. Tillsammans blir vätgasmängderna $14 \cdot 10^{-6}$ mol H_2 eller på sin höjd $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ mol H_2 om vi tar hänsyn till att vätgasmängden torde vara underskattad, dels genom fortlöpande lateralt läckage och dels det faktum att Pd-foliens inverkan inte tagits med. Siffran är en uppskattad övre gräns baserad på analyser. För detaljer i beräkningarna, se bilaga E.

6.3 Korrelation till iakttagna mängder oxiderad koppar

I reaktionsformeln ovan har antagits att redoxreaktionen för bildande av vätgas skulle ge Cu_2O som produkt. Detta är inte den enda möjligheten, men i vilket fall som helst måste något slags oxidationsprodukt av koppar bildas vid ett korrosionsförlopp, det vill säga ett eller flera species där koppars oxidationstal är högre än noll. Sådana kan vid korrosionsprocessen föreligga i olika form, dels som en ytbeläggning på kopparmetallen (som eventuellt kan lossna genom bristande vidhäftning), dels som koppar i löst form i vattenfasen. Dessutom har vi spelat med en (föga sannolik) möjlighet att glaset verkar som en effektiv jonbytare och utarmar vattenfasen på koppar.

Genom en analys kan koppar från fasta partiklar från reaktionskärlens botten bestämmas. Man kan emellertid inte avgöra om sådana partiklar (som löses upp i syra) består av ytskikt som lossnat eller eventuellt utgörs av avskrapad metall som uppstått då kopparsubstraten laddades i reaktionskärl. För att undvika sådana felkällor placerades glasskivor parallellt och i samma lodräta position som kopparblecken, att tjäna som ”substrat” för eventuell utfällning ur lösningen. Enligt klassisk kärnbildningsteori kopplas utfällning på fasta ytor (heterogen kärnbildning) till en betydligt lägre aktiveringsenergi än homogen kärnbildning (som sker inne i vätskefasen). Båda fallen kräver en övermättnad, där den heterogena kärnbildningen kräver en mindre.

Vi har analyserat dessa alternativ:

- Ytskikt på kopparblecken med hjälp av elektron-spektroskopi.
- Upplöst koppar i vattenfasen med hjälp av ICP-MS.
- Inlöst (eller utfälld) koppar hos glaset med hjälp av XRFS.

Räknat utifrån ett stökiometriskt betraktelsesätt i en redoxreaktion skulle $2 \cdot 10^{-5}$ mol bildad vätgas motsvara $4 \cdot 10^{-5}$ mol koppar som Cu(I) . Vi har i stället utifrån analyserade kopparhalter (Avsnitt 5) från sex månaders exponering beräknat hur mycket koppar som skulle uppträda i dessa former på årsbasis (mol $\text{Cu}/\text{år}$). Eftersom XPS inte ger någon antydning om närvaro av Cu(II) har vi antagit ett eventuellt ytskikt av Cu_2O . I vattenlösning baserad på rent vatten kan inte Cu^+ föreligga i hög mån utan binds i Cu_2O om sådan bildas. De överslagsberäkningar som redovisas i tabell 6-1 är genom analysmetoderna emellertid oberoende av i vilken form koppar finns i lösning och grundar sig på en area av 100 cm^2 på glasytor och kopparytor (avrundat från verkligt värde 96 cm^2 för tryckpumpställningarna) respektive en vattenvolym av 100 cm^3 .

Tabell 6-1. Jämförelse mellan produktmängd och utfall av analyser.

Källa för Cu	Uppmätt ^a	Antal mol Cu/år
Koppar(I)oxid	< 1 nm/år	$1,5 \cdot 10^{-7}$ mol/år
Cu-joner i vattenlösning ^b	< 10 ppb/år	$1,6 \cdot 10^{-8}$ mol/år
Cu på glaset ^c	< 0,1 nm/år	$1,4 \cdot 10^{-7}$ mol/år
Totalt		$3,1 \cdot 10^{-7}$ mol/år

^a Extrapolerade värden från exponeringstid för undersökta prover.

^b Delvis från glaset.

^c Koppar finns även inherent i glaset från början (se tabell 5-4).

Dess variation i halt mellan olika skivor skapar viss osäkerhet i mätvärdena.

Den mest tillförlitliga elektron-spektroskopiundersökningen är den efter 6 månader, utförd med Augerspektroskopi. Utifrån det faktum att vi från Cu *LMM*-spektret inte kan detektera någon kopparoxid (figur 5-11) måste ett sådant skikt vara tunnare än 1 nm. Därför är det för ett års exponering satt till < 1 nm i tabellen.

Kopparhalten i vattnet verkar till en del bero på glaset, varför en stigande kopparhalt i vattenfasen med tiden inte kan tas till intäkt att metallen är enda källan. Glaset eroderar också mer med tiden. ICP-analyser av koppar från glas som inte deltagit i försöken (urlakade med salpetersyra) visade att kopparhalterna varierade mellan proverna. Därför kan vi inte heller justera de uppmätta kopparhalterna för glasets inverkan. Värdet 10 ppb som ett mått på koppars korrosionsprocess är således troligen överskattat. Att glaset innehåller koppar kunde bekräftas med XRF. I det fallet har uppmätt signalstyrka räknats om, som om kopparhalten skulle bero av ett skikt på glasytan.

Summationen i tabell 6-1 ger vid handen att det verkar frigöras $3 \cdot 10^{-7}$ mol Cu/år, en avsevärd skillnad (1 %) mot den mängd som beräknas ur den noterade vätgasmängden ($4 \cdot 10^{-5}$ mol Cu/år).

Spekulationer om att det antimon som registrerats med XPS på kopparn eventuellt skulle inhibera korrosionsprocessen verkar inte speciellt troliga. Vi är osäkra på var antimonet kommer ifrån. Antimon har inte påvisats med XPS i de glasskivor som använts fastän halten i vattenfasen varit av samma storleksordning som koppar och zink. Det är i XPS-experimentet troligt att antimonet kommer från en tunn vattenfilm som vidhäftat, eftersom provet fördes direkt till spektrometerns vakuumkanare. En överslagsberäkning utifrån iakttagen intensitet i XPS ger vid handen att antimonbeläggningen på kopparmetallen skulle motsvara storleksordningen 0,3 % av hela ytan, en storleksordning som inte skulle verka inhiberande för ytreaktioner (korrosion) ens om antimon vore kraftigt bundet (inlegerat). Totalhalten är ytterligt liten.

6.4 Undersökning av läckaget i palladiumfolien

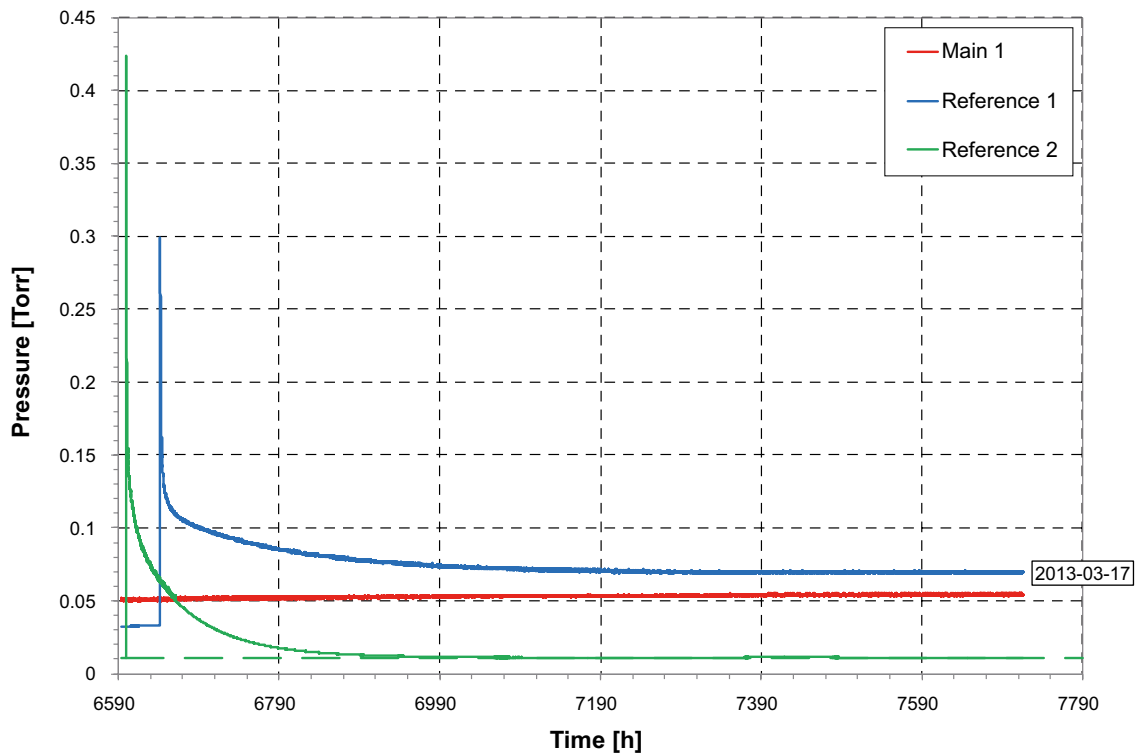
Som ovan sagts, förväntade vi oss att vätgastrycket skulle stanna på ett fixvärde. Avvikelsen skulle kunna tolkas bero på ett lateralt vätgasflöde genom palladiummembranet. I avsikt att få en uppfattning rörande storleksordningen för flödena normalt respektive lateralt, utfördes experiment så att det till den övre delen (vakuumkanaren) tillfördes vätgas. I och med detta blev trycket nu större ovanför palladiumfolien (i vakuumkanaren) än under (i reaktionskammaren). En drivande kraft för diffusion uppstod därigenom. Jämfört med situationen i figur 6-2 innebär detta i stället ett flöde av vätgas i motsatt riktning genom folien, ett tryckfall i den övre kammaren. Figur 6-3 visar ett tryckutjämningsförlopp som i princip har två grenar, ett snabbt förlopp (= större flöde) följt av ett långsammare. Detta tolkar vi som att till att börja med flödet normalt mot membranet helt dominerar tryckutjämnningen, varefter följer en ”svans” som svarar mot ett betydligt mindre flöde, ett litet lateralt läckage.

Försöken utfördes av nyfikenhet och inte under alltför strikta vetenskapliga villkor, ty det hade krävt en ombyggnad av gasledningarna i metall. Nu användes en slang av polymer, vilket hade till följd att troligtvis en liten mängd luft kom med vid tillförsel av vätgas till kammaren hörande till Reference 1. Detta förklarar att inte trycket återgick till startvärdet (blå kurva) eftersom varken syre eller kväve kan passera palladiummembranet, men det bör inte påverka det laterala läckaget.

6.5 Vätgasbildning med och utan koppar

Vi har i likhet med andra som undersökt systemet Cu-H₂O noterat att vätgas verkligen bildas, helt understött av masspektrometri. Däremot kan vi inte hitta någon rimlig korrelation mellan mängden bildad vätgas och mängden bildade produkter baserade på koppars korrosion.

I Avsnitt 5.1 redovisas tryckökningen dels grafiskt under en längre tid (figur 5-2), dels i tabellform (tabell 5-1) rörande den maximala bildningshastigheten för Main 1 och de två referensuppställningarna.



Figur 6-3. Tryckutjämnning mellan vakuüm- och reaktionskammare i Reference 1 och 2 efter tillförsel av vätgas. I samma figur är även den samtidiga loggningen av Main 1 inritad.

I alla tre uppställningarna bildas vätgas till ungefär samma sluttryck, trots att referensuppställningarna helt saknar koppar nedsänkt i vatten. Reference 2 uppstod genom att en parallell uppställning till Main 1 bröts som ett resultat av att Reference 1 inte avvek särskilt mycket från Main 1 (figur 5-2). Misstanke uppstod att den kopparring som är tätning mellan reaktionskammare och lock deltog i vätgasbildningen trots att den inte var utsatt för flytande vatten. Reference 2 fick därför i stället en silverpläterad tätningssring men är i övrigt lik Reference 1. Ändå uppstår som synes vätgas även i det fallet, om än till ett mindre tryck innan maximum uppnås.

Värdet på maximumet kan vara beroende av att det är olika palladiummembran. Om man i stället betraktar hur vätebildningsprocessen startar blir påverkan från membranet antagligen mindre viktig i och med att det är långt kvar till ett avsevärt mottryck. Då ger tabell 5-1 ett intressant besked:

Efter urpumpning av uppställningarna är den maximala lutningen på tryckökningshastigheten så gott som lika för alla tre, det vill säga data utgör en stark antydning om att vätgasbildningshastigheten inte beror så värst av om det finns koppar närvarande eller inte. Utav detta faktum kan man dra den slutsatsen att den maximala årliga vätgasproduktion ($2 \cdot 10^{-5}$ mol) som beräknats ur maximal lutning för Main 1 borde ge en kraftig överbestämning av förväntad mängd kopparkorrosionsprodukter. Med andra ord kan inte hastigheten hos koppars korrosion direkt utläsas ur de iakttagna bildningshastigheterna för vätgas. Vi har inte kunnat bedöma det rostfria stålets betydelse i detalj, och vi kan inte heller avfärda tryckmätarnas inverkan vilka inte kunde bakas ur. Det föreligger starka indikationer att en betydande vätgasproduktion har vakuümsystemet (huvudsakligen det rostfria stålet) som källa, varvid den dominerar bakgrunden.

Frånvaron av en nämnvärd mängd korrosionsprodukter innehållande koppar stämmer mycket väl med att lutningarna är så gott som desamma. Värdena i tabell 6-1, att mängden korroderad koppar i stället motsvarar cirka 1 % av den som kan beräknas från vätgasmängden, är således helt i samklang med att initiallutningarna inte varierar så mycket.

7 Sammanfattande slutsatser

Denna undersökning skiljer sig i väsentliga stycken från liknande som strävat efter att ge klarhet i om koppar kan korrodera i syrgasfritt vatten genom att vattnet där agerar som oxidationsmedel. Uppdraget gavs nämligen en grundforskningskaraktär varför yttersta vikt har lagts vid att arbeta med så rena komponenter som möjligt och utförandemässigt på ett sådant sätt att ingen kontamination borde kunna äga rum att förändra renheten eller att markanta förändringar i materialegenskaper induceras. Speciell metodik har tagits i anspråk för att undvika reaktion med omgivande luft såväl under experimentens förlopp som inför efterföljande analyssteg. Det senare har inneburit dels experiment i handskbox med kontrollerad inert atmosfär, dels transport av material i särskild behållare i vakuum eller skyddsgas.

Resultaten har i detalj beskrivits i Avsnitt 5 och diskuterats i Avsnitt 6. De kan punktvis sammanfattas i tre enkla konstateranden:

- I de experiment där tryck mätts har vi noterat en tryckökning som funktion av tiden.
- Vi har med masspektrometri kunnat konstatera att orsaken är att hänföra enbart till vätgas.
- Vi har inte funnit någon rimlig stökiometrisk relation (från en redoxreaktion) mellan uppmätt vätgasmängd och mängd produkt i form av oxiderad koppar.

ERDA-analys har givit vid handen att vätehalten inte ändrar sig signifikant i kopparmetallen ens efter sex månader, medan smältanalys antyder en viss höjning, men den tendensen är skenbar och kan hänföras till bristande mätstatistik. Augerspektroskopi kan inte påvisa någon signifikant bildning av oxid på metallytan. Den enda indikationen på att koppar deltar i en redoxreaktion är en svag ökning av kopparhalten i vattnet, men det rör det sig om oerhört små mängder, varför vi inte kan utesluta att en del härrör från det glas som varit i kontakt med vattnet. Ultrarent vatten uppträder mycket korrosivt gentemot glas även om vi valt en glaskvalité som skall ge lägst inverkan – men som bevisligen innehåller koppar i viss mån. I så fall handlar det om att kopparjoner från glaset kommer ut i lösning, vilket inte knyts till en redoxreaktion utan är en förväntad effekt av vattens inverkan på ett salt (glaset är ju ett komplext amorft borosilikat, det vill säga bor ingår substitutionellt i silikatnätverket). ICP-MS visar med tydlighet att andra joner löses ut i betydligt högre grad, där element som kalium, kalcium och natrium ingått som katjoner medan aluminium, bor, kisel, klor och fosfor ingått i anjoner som sönderdelats i plasmat. Vi saknar uppgifter på utlösningshastigheter ur glaset, men vi kan notera att såväl halten koppar som halten järn (element som båda finns i glaset enligt analys) i vattnet ökar med ungefär samma faktor för analysen från 6 jämfört med 3 månaders exponering (bilaga D3), och den ökande järnhalten kan svårigen härstamma från utlösning ur kopparmetallen. Därför kan vi inte avskrivna inverkan av glaset.

De produkter där koppar skulle befinna sig i oxiderat tillstånd (Cu^I eller Cu^{II}) har analyserats från uppställningar som inte varit kopplade till tryckmätningssystem, men som i övrigt varit beskaffade likadant vad gäller material och temperatur. Man borde då, utgående från en redoxreaktion, förvänta sig en enkel proportionalitet mellan molmängder av oxiderad koppar och motsvarande bildad vätgas. Vi har emellertid noterat en avsevärt större mängd vätgas än som kan beräknas ur funna mängder oxidationsprodukter. Som redovisas i tabell 6-1 är molmängden koppar i korrosionsprodukter av storleksordningen endast 1 % i jämförelse med den vätgasmängd vi noterar, vilken vi tror i hög mån kommer från det rostfria stålet.

Med hänsyn till dessa kemiska analysdata, som bygger på ett batteri av sofistikerade metoder och undersökning av olika faser, kan bildandet av oxidationsprodukter från kopparkorrosion översättas till en uppskattad korrosionshastighet av koppar av maximalt 1 nm/år.

Denna rapport utgör en delrapport utifrån utvärdering av tryckförsök och analys av korrosionsprodukter efter sex månader. Arbetet går vidare med ytterligare analyser av pågående korrosionsförsök samt utvärdering av nya tryckförsök efter viss omkonstruktion av apparaturen för att eliminera utläckning och minimera bakgrundsnivåerna av vätgas. Resultaten av dessa insatser redovisas i en kommande rapport.

8 Tillkännagivanden

Det här arbetet hade inte varit möjligt utan medverkan från ett antal personer med specialkompetens. Vi tackar Michael Leideborg för noggrant laboratoriearbete och skötsel av handsbox, samt forskningsingenjörerna Jan Bohlin och Anders Lund för avancerat verkstadsarbete. Fil Dr Erika Widenkvist och Jonas Ångström svarade för förbehandling av koppar som utmynnade i hög renhet.

Vi tackar för ett förnämligt analysarbete utfört av Fil Dr Jean Pettersson och dennes doktorand Marcus Korvela (ICP-MS), Prof. Göran Possnert och Fil Dr Daniel Primetzhofer (ERDA) samt Arne Eriksson, Bruker AXS (smältanalys).

Referenser

Publikationer utgivna av SKB (Svensk Kärnbränslehantering AB) kan hämtas på www.skb.se/publikationer.

- Bansal N P, Doremus R H, 1986.** Handbook of glass properties. Orlando, FL: Academic Press.
- Becker R, Hermansson H-P, 2011.** Evolution of hydrogen by copper in ultrapure water without dissolved oxygen. Report 2011:34, Strålsäkerhetsmyndigheten.
- Blackman A, Gahan L, 2013.** Aylward and Findlay's SI chemical data. 7. uppl. Wiley.
- Bunker B C, Arnold G W, Beauchamp E K, Day D E, 1983.** Mechanisms for alkali leaching in mixed Na-K silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 58, 259–322.
- Butler I B, Schoonen M A, Rickard D T, 1994.** Removal of dissolved oxygen from water: a comparison of four common techniques. *Talanta* 41, 211–215.
- Eriksen T E, Ndalamba P, Grenthe I, 1989.** On the corrosion of copper in pure water. *Corrosion Science* 29, 1241–1250.
- Flanagan T, Kishimoto S, Biehl G, 1981.** Hysteresis in supported Pd-H₂ systems. I Gokcen N A (red). *Chemical metallurgy – a tribute to Carl Wagner: proceedings of a symposium / sponsored by the TMS-AIME Physical chemistry committee, the Copper, nickel, cobalt, and precious metals committee, and the ASM-MSD Thermodynamic activity committee at the 110th AIME Annual meeting, Chicago, Illinois, 23–25 February.* Warrendale, PA: Metallurgical Society of AIME, 471.
- Hench L L, 1975.** Characterization of glass corrosion and durability. *Journal of Non-Crystalline Solids* 19, 27–39.
- Hench L L, Clark D E, 1978.** Physical chemistry of glass surfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids* 28, 83–105.
- Hultquist G, 1986.** Hydrogen evolution in corrosion of copper in pure water. *Corrosion Science* 26, 173–177.
- Hultquist G, Chuah G K, Tan K L, 1989.** Comments on hydrogen evolution from the corrosion of pure copper. *Corrosion Science* 29, 1371–1377.
- Hultquist G, Szakálos P, Graham M J, Belonoshko A B, Sproule G I, Gråsjö L, Dorogokupets P, Danilov B, Aastrup T, Wikmark G, Chuah G-K, Eriksson J-C, Rosengren A, 2009.** Water corrodes copper. *Catalysis Letters* 132, 311–316.
- Hultquist G, Graham M J, Szakálos P, Sproule G I, Rosengren A, Gråsjö L, 2011.** Hydrogen gas production during corrosion of copper by water. *Corrosion Science* 53, 310–319.
- Janson M S, 2004.** CONTES, Conversion of Time-Energy Spectra, a program for ERDA data analysis. Instruction manual. Internal Report, Uppsala University.
- Johansson L-G, 2008.** Comment on “Corrosion of copper by water”. *Electrochemical and Solid-State Letters* 11, S1.
- Lanford W A, Davis K, Lamarche P, Laursen T, Groleau R, Doremus R H, 1979.** Hydration of soda-lime glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 33, 249–266.
- Lindau I, Spicer W E, 1974.** The probing depth in photoemission and auger-electron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 3, 409–415.
- Luo S, Flanagan T B, 2002.** Thermodynamics of hydrogen solution and hydride formation for different microstructures of Pd. *Journal of Alloys and Compounds* 330–332, 29–33.
- Luo S, Flanagan T B, 2006.** Supersaturation and hydride formation in the dilute phase of Pd–H and Pd–Mn–H alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 419, 110–117.
- Mayer M, 1999.** SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA. I Duggan J L, Morgan I L (red). *Proceedings of the 15th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry, Denton, TX, 4–7 November 1998.* American Institute of Physics Conference Proceedings 475, 541–544.

- Morey G W, 1925.** The corrosion of glass surfaces. *Industrial and Engineering Chemistry* 17, 389–392.
- Möller K, 1995.** Kopparkorrosion i rent syrefritt vatten. SKI Rapport 95:72, Statens kärnkraftinspektion.
- Noläng B, 1983.** Application of equilibrium computations to chemical vapour transport and related systems. Doktorsavh. Uppsala universitet. (*Acta Universitatis Upsaliensis* 691).
- Novelli P C, Lang P M, Masarie K A, Hurst D F, Myers R, Elkins J W, 1999.** Molecular hydrogen in the troposphere: global distribution and budget. *Journal of Geophysical Research* 104, 30427–30444.
- Pederson L R, Baer D R, McVay G L, Engelhard M H, 1986.** Reaction of soda lime silicate glass in isotopically labelled water. *Journal of Non-Crystalline Solids* 86, 369–380.
- Petersson P, 2010.** Ion beam analysis of first wall materials exposed to plasma in fusion devices. Doktorsavh. Uppsala universitet.
- Simpson J P, Schenk R, 1987.** Hydrogen evolution from corrosion of pure copper. *Corrosion Science* 27, 1365–1370.
- SKB, 1978.** Copper as a canister material for unprocessed nuclear waste – evaluation with respect to corrosion. KBS TR 90, Svensk Kärnbränsleförsörjning/Kärnbränslesäkerhet.
- SSM, 2011.** Is copper immune to corrosion when in contact with water and aqueous solutions? Report 2011:09, Strålsäkerhetsmyndigheten.
- Szakálos P, Hultquist G, Wikmark G, 2007.** Corrosion of copper by water corrosion, passivation, and anodic films. *Electrochemical and Solid-State Letters* 10, C63–C67.
- Tanner S D, Baranov V I, Bandura D R, 2002.** Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review. *Spectrochimica Acta B* 57, 1361–1452.
- Tengberg A, Hovdenes H, Andersson J, Brocandel O, Diaz R, Hebert D, Arnerich T, Huber C, Körtzinger A, Khripounoff A, Rey F, Rönning C, Schimanski J, Sommer S, Stangelmayer A, 2006.** Evaluation of a lifetime-based optode to measure oxygen in aquatic systems. *Limnology and Oceanography: Methods* 4, 7–17.
- Tesmer J R, Nastasi M, Barbour J C (eds), 1995.** Handbook of modern ion beam materials analysis. Pittsburgh, PA: Materials Research Society.
- Tsong I S T, Houser C A, White W B, Power G L, Tong S S C, 1980.** Glass leaching studies by sputter-induced photon spectrometry (SIPS). *Journal of Non-Crystalline Solids* 38–39, 649–654.
- Vickerman J C, Gilmore I C, 2009.** Surface analysis: the principal techniques. 2. uppl. Hoboken, NJ: Wiley.
- Werme L O, Korzhavyi P A, 2010.** Comments on Hultquist et al. “Water corrodes copper”. *Catalysis Letters* 135, 165–166.
- Wilmad-LabGlass, u å.** Technical information: cleaning glassware. Tillgänglig: http://www.wilmad-labglass.com/uploadedFiles/Main_Site/Pages/Support/cleaning_glassware.pdf [17 September 2013].
- Xing Y, Dementev N, Borguet E, 2007.** Chemical labeling for quantitative characterization of surface chemistry. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 11, 86–91.
- Yano T, Ebizuka M, Shibata S, Yamane M, 2003.** Anomalous chemical shifts of Cu 2p and Cu LMM Auger spectra of silicate glasses. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 131–132, 133–144.
- Zhang Y W, Whitlow H J, Winzell T, Bubb I F, Sajavaara T, Arstila K, Keinonen J, 1999.** Detection efficiency of time-of-flight energy elastic recoil detection analysis systems. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 149, 477–489.

Kvalitetskontroll av utgångskomponenter

A1 Glass corrosion in relation to copper corrosion experiments

Litteraturstudie: Erika Widenkvist (Redigering o. komplettering: Rolf Berger).

A1.1 Glass corrosion

Silicate glasses are among the most chemically inert of commercial materials and are therefore used in a wide range of applications. They react with almost no liquids or gases at low temperatures (below ~300 °C). However, one very important exception is water (Bansal and Doremus 1986). The reaction of alkali silicate glasses with aqueous solutions is usually interpreted as a result of a combination of two independent processes: initial diffusion-controlled extraction of alkali ions out of the glass matrix, and the dissolution of the glass matrix itself. The first reaction is described as an ion-exchange (interdiffusion $\text{Na}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ or Na^+/H^+) process or as a result of water diffusion into the glass network. As the rate of extraction decreases with increasing depth of alkali depletion, the second reaction of matrix dissolution becomes the dominant one (Bansal and Doremus 1986, Bunker et al. 1983, Pederson et al. 1986). The result is an increase in alkali ions and pH in the aqueous solution as well as release of decomposition products from the silicate glass.

The overall rate of attack on silicate glass by aqueous solutions depends on several factors, such as e.g. pH of the solution, its volume in contact with the glass, solution concentrations, and glass composition (Lanford et al. 1979, Morey 1925). The compositional effects are used for making glassware more durable. Oxide additives prohibiting alkali diffusion and oxides reinforcing the silicate matrix are used to increase the corrosion resistance (Tsong et al. 1980, Hench 1975, Hench and Clark 1978).

A1.2 Laboratory glassware

Laboratory glassware is commercially available in a variety of glass compositions; two commonly used glass types are shown in tabell A-1. Due to the importance of chemical resistance in e.g. pharmaceutical applications and glass in contact with foodstuff, several standards and classifications are available to guide in the choice of glassware. In tabell A-1 the class of hydrolytic resistance (DIN ISO 719), acid resistance (DIN 12 116), and alkali resistance (DIN ISO 695) are presented for the tabulated glasses.

Newly manufactured glassware can be slightly alkaline and should be soaked for several hours in acid water (a 1 % solution of hydrochloric or nitric acid) and washed before use (Wilmad-LabGlass, n d).

A1.3 Glass in copper corrosion experiments

In previous copper corrosion experiments performed by Hultquist *et al.* soda-glass was used (Hultquist 1986, Hultquist et al. 1989, 2011) or occasionally Duran glass (Szakálos et al. 2007). The glass type was not stated for all experiments (Hultquist et al. 2009, 2011, Szakálos et al. 2007). Due to the long exposure times, glass leaching can be a factor that needs to be taken into account when interpreting the results. In fact, different results were observed for quartz-glass or soda-lime glass tubes (Möller 1995). From this short literature survey, borosilicate glassware appears to be a good choice of container material for long term exposure to water. By using Duran® beakers, any contamination due to glass leaching should be smaller than that expected for soda-glass beakers.

Tabell A-1. Composition and chemical resistance of glass (source: <http://www.duran-group.com>). Class I represents the highest resistance.

Glass type	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O+K ₂ O	Al ₂ O ₃	BaO	CaO	MgO	Hydrolytic class (I–V)	Acid class (I–IV)	Alkali class (I–III)
Soda-Lime glass	69	1	16 (13+3)	4	2	5	3	III	I	II
Borosilicate glass (Duran®)	81	13	4	2				I	I	II

Certificate of Analysis

Alfa Aesar
A Johnson Matthey Company

Copper foil, 0.25mm (0.01in) thick, Puratronic[®], 99.9999% (metals basis)

Stock Number: 42974

Lot Number: D13U048

Analysis

Cu 99.99991 %

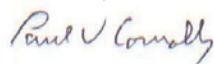
Ag < 0.01	Al 0.012	As < 0.002	Au < 0.5
B < 0.0005	Ba < 0.0005	Be < 0.001	Bi < 0.002
Br < 0.005	Ca < 0.005	Cd < 0.05	Ce < 0.001
Cl 0.0025	Co < 0.0005	Cr < 0.002	Cs < 0.005
F < 0.002	Fe 0.0081	Ga < 0.005	Ge < 0.02
Hf < 0.001	Hg < 0.01	I < 0.002	In < 0.05
Ir < 0.001	K < 0.005	La < 0.01	Li < 0.001
Mg < 0.001	Mn < 0.001	Mo < 0.002	Na < 0.001
Nb < 0.0005	Nd < 0.005	Ni < 0.005	O 1.6
Os < 0.001	P < 0.002	Pb 0.0037	Pd < 0.002
Pt < 0.001	Rb < 0.001	Re < 0.001	Ru < 0.005
S 0.052	Sb < 0.005	Sc < 0.0002	Se 0.016
Si < 0.005	Sn < 0.01	Sr < 0.0001	Ta* < 5
Te < 0.05	Th < 0.0001	Ti 0.0072	Tl < 0.001
U < 0.0002	V < 0.0002	W < 0.002	Y < 0.0002
Zn < 0.05	Zr < 0.0005		

Values given in ppm unless otherwise noted

Analysis method: GDMS

* denotes instrument contamination

Certified by:



Quality Control

www.alfa.com

NORTH AMERICA
Tel: 1-800-343-3659 or
1-878-521-6309
Fax: 1-800-322-4757
Email: info@alfa.com

GERMANY
Tel: 00800 4566 4566 or
+49-721-84007-115
Fax: 00800 4577 4577 or
+49-721-84007-201
Email: Eurosales@alfa.com

UNITED KINGDOM
Tel: 0800-801812 or
+44 (0) 1524-850506
Fax: +44 (0) 1 524-850608
Email: UKsales@alfa.com

FRANCE
Tel: 0800 03 51 47 or
+33 (0) 88 62 26 90
Fax: 0800 10 20 67
Email: frventes@alfa.com

INDIA
Tel: +91 8008 812424 or
+91 8008 812525 or
+91 8008 812626
Fax: +91 8418 250060
Email: India@alfa.com

CHINA
Tel: +86 (010) 8567 8600
Fax: +86 (010) 8567 8601
Email: saleschina@alfa-asia.com

KOREA
Tel: 82-2-3140-6000
Fax: 82-2-3140-6002
Email: saleskorea@alfa-asia.com

Analyscertifikat för koppar, 0,25 mm tjocklek; analys med GDMS.

Certificate of Analysis

Alfa Aesar
A Johnson Matthey Company

Copper foil, 0.25mm (0.01in) thick, Puratronic[®], 99.9999% (metals basis)

Stock Number: 42974
Lot Number: D20W015

Analysis

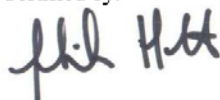
Cu		99.99991 %					
Ag	< 0.01	Al	0.012	As	< 0.002	Au	< 0.5
B	< 0.0005	Ba	< 0.0005	Be	< 0.001	Bi	< 0.002
Br	< 0.005	Ca	< 0.005	Cd	< 0.05	Ce	< 0.001
Cl	0.0025	Co	< 0.0005	Cr	< 0.002	Cs	< 0.005
F	< 0.002	Fe	0.0081	Ga	< 0.005	Ge	< 0.02
Hf	< 0.001	Hg	< 0.01	I	< 0.002	In	< 0.05
Ir	< 0.001	K	< 0.005	La	< 0.01	Li	< 0.001
Mg	< 0.001	Mn	< 0.001	Mo	< 0.002	Na	< 0.001
Nb	< 0.0005	Nd	< 0.005	Ni	< 0.005	O	1.6
Os	< 0.001	P	< 0.002	Pb	0.0037	Pd	< 0.002
Pt	< 0.001	Rb	< 0.001	Re	< 0.001	Ru	< 0.005
S	0.052	Sb	< 0.005	Sc	< 0.0002	Se	0.016
Si	< 0.005	Sn	< 0.01	Sr	< 0.0001	Ta*	< 5
Te	< 0.05	Th	< 0.0001	Ti	0.0072	Tl	< 0.001
U	< 0.0002	V	< 0.0002	W	< 0.002	Y	< 0.0002
Zn	< 0.05	Zr	< 0.0005				

Values given in ppm unless otherwise noted

Analysis method: GDMS

* Instrument contamination

Certified by:



Quality Control

www.alfa.com

NORTH AMERICA
Tel: 1-800-343-0660 or
1-978-521-6300
Fax: 1-800-322-4757
Email: info@alfa.com

GERMANY
Tel: 00900 4566 4566 or
+49-721-84007-115
Fax: 00900 4577 4577 or
+49-721-84007-201
Email: Eurosales@alfa.com

UNITED KINGDOM
Tel: 0800-801812 or
+44 (0) 1524-850506
Fax: +44 (0) 1 524-850608
Email: UKsales@alfa.com

FRANCE
Tel: 0800 03 51 47 or
+33 03 88 62 26 90
Fax: 0800 10 20 57
Email: frventes@alfa.com

INDIA
Tel: +91 8008 812424 or
+91 8008 812525 or
+91 8008 812625
Fax: +91 8418 260060
Email: india@alfa.com

CHINA
Tel: +86 (010) 8567-8600
Fax: +86 (010) 8567-8601
Email: saleschn@alfa.com

KOREA
Tel: 82-2-3140-6000
Fax: 82-2-3140-6002
Email: saleskorea@alfa.com

Analyscertifikat för koppar, 0,25 mm tjocklek; analys med GDMS.

Certificate of Analysis

Alfa Aesar
A Johnson Matthey Company

Copper foil, 0.25mm (0.01in) thick, Puratronic[®], 99.9999% (metals basis)

Stock Number: 42974
Lot Number: F14W027

Analysis

Cu 99.99991 %

Ag	< 0.01	Al	< 0.021	As	< 0.002	Au	< 0.5
B	< 0.0005	Ba	< 0.0005	Be	< 0.001	Bi	< 0.002
Br	< 0.005	Ca	< 0.005	Cd	< 0.05	Ce	< 0.001
Cl	0.006	Co	< 0.0005	Cr	< 0.002	Cs	< 0.005
F	< 0.002	Fe	0.009	Ga	< 0.005	Ge	< 0.02
Hf	< 0.001	Hg	< 0.01	I	< 0.002	In	< 0.05
Ir	< 0.001	K	< 0.005	La	< 0.01	Li	< 0.001
Mg	< 0.001	Mn	< 0.001	Mo	< 0.002	Na	< 0.001
Nb	< 0.0005	Nd	< 0.005	Ni	< 0.005	O	1.116
Os	< 0.001	P	< 0.002	Pb	< 0.002	Pd	< 0.002
Pt	< 0.001	Rb	< 0.001	Re	< 0.001	Ru	< 0.005
S	0.028	Sb	< 0.005	Sc	< 0.0002	Se	< 0.005
Si	< 0.005	Sn	< 0.01	Sr	< 0.0001	Ta*	< 5
Te	< 0.05	Th	< 0.0001	Ti	0.004	Tl	< 0.001
U	< 0.0002	V	< 0.0002	W	< 0.002	Y	< 0.0002
Zn	< 0.05	Zr	< 0.0005	C	0.252	H	< 0.1
N	< 1						

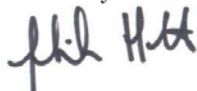
Values are given in ppm unless otherwise noted

Hydrogen and nitrogen determined by LECO

Analysis method: GDMS

* Instrument contamination

Certified by:



Quality Control

www.alfa.com

NORTH AMERICA
Tel: 1-800-343-0560 or
1-978-521-6300
Fax: 1-800-322-4757
Email: info@alfa.com

GERMANY
Tel: 00800 4566 4566 or
+49-721-84007-115
Fax: 00800 4577 4577 or
+49-721-84007-201
Email: Eurosales@alfa.com

UNITED KINGDOM
Tel: 0800-801812 or
+44 (0) 1524-850506
Fax: +44 (0) 1 524-850608
Email: UKsales@alfa.com

FRANCE
Tel: 0800 03 51 47 or
+33 03 88 62 26 90
Fax: 0800 10 20 67
Email: frventes@alfa.com

INDIA
Tel: +91 8008 812424 or
+91 8008 812525 or
+91 8008 812626
Fax: +91 8418 250050
Email: india@alfa.com

CHINA
Tel: +86 (010) 8567-8600
Fax: +86 (010) 8567-8601
Email: saleschina@alfa-aesar.com

KOREA
Tel: 82-2-3140-6000
Fax: 82-2-3140-6002
Email: saleskorea@alfa-aesar.com

Certificate of Analysis

Alfa Aesar
A Johnson Matthey Company

Copper foil, 0.5mm (0.02in) thick, Puratronic[®], 99.9999% (metals basis)

Stock Number: 42975
Lot Number: G26W045

Analysis

Cu 99.9999 %

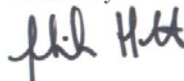
Ag	< 0.01	Al	0.026	As	< 0.002	Au	< 0.5
B	< 0.0005	Ba	< 0.0005	Be	< 0.001	Bi	< 0.002
Br	< 0.005	Ca	< 0.005	Cd	< 0.05	Ce	< 0.001
Cl	0.0077	Co	< 0.0005	Cr	< 0.002	Cs	< 0.005
F	< 0.002	Fe	0.0082	Ga	< 0.005	Ge	< 0.02
Hf	< 0.001	Hg	< 0.01	I	< 0.002	In	< 0.05
Ir	< 0.001	K	< 0.005	La	< 0.01	Li	< 0.001
Mg	< 0.001	Mn	< 0.001	Mo	< 0.002	Na	0.0057
Nb	< 0.0005	Nd	< 0.005	Ni	< 0.005	O	1.5
Os	< 0.001	P	< 0.002	Pb	< 0.002	Pd	< 0.002
Pt	< 0.001	Rb	< 0.001	Re	< 0.001	Ru	< 0.005
S	0.11	Sb	< 0.005	Sc	< 0.0002	Se	0.026
Si	< 0.005	Sn	< 0.01	Sr	< 0.0001	Ta*	< 5
Te	< 0.05	Th	< 0.0001	Ti	0.0072	Tl	< 0.001
U	< 0.0002	V	< 0.0002	W	< 0.002	Y	< 0.0002
Zn	< 0.05	Zr	< 0.0005				

Values given in ppm unless otherwise noted

Analysis method: GDMS

* Instrument contamination

Certified by:



Quality Control

www.alfa.com

NORTH AMERICA
Tel: 1-800-343-0660 or
1-978-521-6300
Fax: 1-800-322-4757
Email: info@alfa.com

GERMANY
Tel: 00800 4566 4566 or
+49-721-84007-115
Fax: 00800 4577 4577 or
+49-721-84007-201
Email: Eurosales@alfa.com

UNITED KINGDOM
Tel: 0800-801812 or
+44 (0) 1524-850506
Fax: +44 (0) 1 524-850608
Email: UKsales@alfa.com

FRANCE
Tel: 0800 03 51 47 or
+33 03 88 62 26 90
Fax: 0800 10 20 67
Email: frventes@alfa.com

INDIA
Tel: +91 8008 812424 or
+91 8008 812525 or
+91 8008 812626
Fax: +91 8418 260060
Email: India@alfa.com

CHINA
Tel: +86 (010) 8567-8600
Fax: +86 (010) 8567-8601
Email: saleschina@alfa-asia.com

KOREA
Tel: 82-2-3140-6000
Fax: 82-2-3140-6002
Email: saleskorea@alfa-asia.com

Analyscertifikat för koppar, 0,50 mm tjocklek; analys med GDMS.

A3 Palladiumkvalitet: Analyscertifikat

Analyscertifikat för palladiumfolie (Goodfellow)

Palladiumfolie 0,1 mm no PD000278/1 99,99+%

Folier: LS369989 + LS366153 (samma analyskoncentrationer¹)

Palladium	Matrix
Al	7 ppm
B	3 ppm
Cu	2 ppm
Fe	10 ppm
Pt	50 ppm
Rh	10 ppm
Si	1 ppm

Avskrivet av Mikael Ottosson 2012-03-06

¹ Troligen samma folie.

A4 Vattenkvalitet: Analyscertifikat



101262 Water

Ultrapur

For general questions please contact our
Customer Service:

Merck KGaA
Frankfurter Str. 250
64293 Darmstadt
Germany
Phone: +49 6151 72-0
Fax: +49 6151 72 2000

17 February 2011

Product number	Packaging	Size	Price
1012621000	Plastic bottle	1 l	price on request

Prices are subject to change without notice.

Product information

Hill Formula	H ₂ O
Chemical formula	H ₂ O
HS Code	2853 00 10
EC number	231-791-2
Molar mass	18.02 g/mol
CAS number	7732-18-5

Chemical and physical data

Molar mass	18.02 g/mol
Density	1.00 g/cm ³ (20 °C)
pH value	(H ₂ O, 20 °C) neutral
Boiling point	100 °C (1013 hPa)
Vapor pressure	23 hPa (20 °C)

Safety information

RTECS	ZC0110000
Storage class	10 - 13 Other liquids and solids
WGK	NWG not water endangering
Disposal	28 Aqueous solutions: Container D.

Analyscertifikat för ultrarent vatten till experimenten.

Specifications

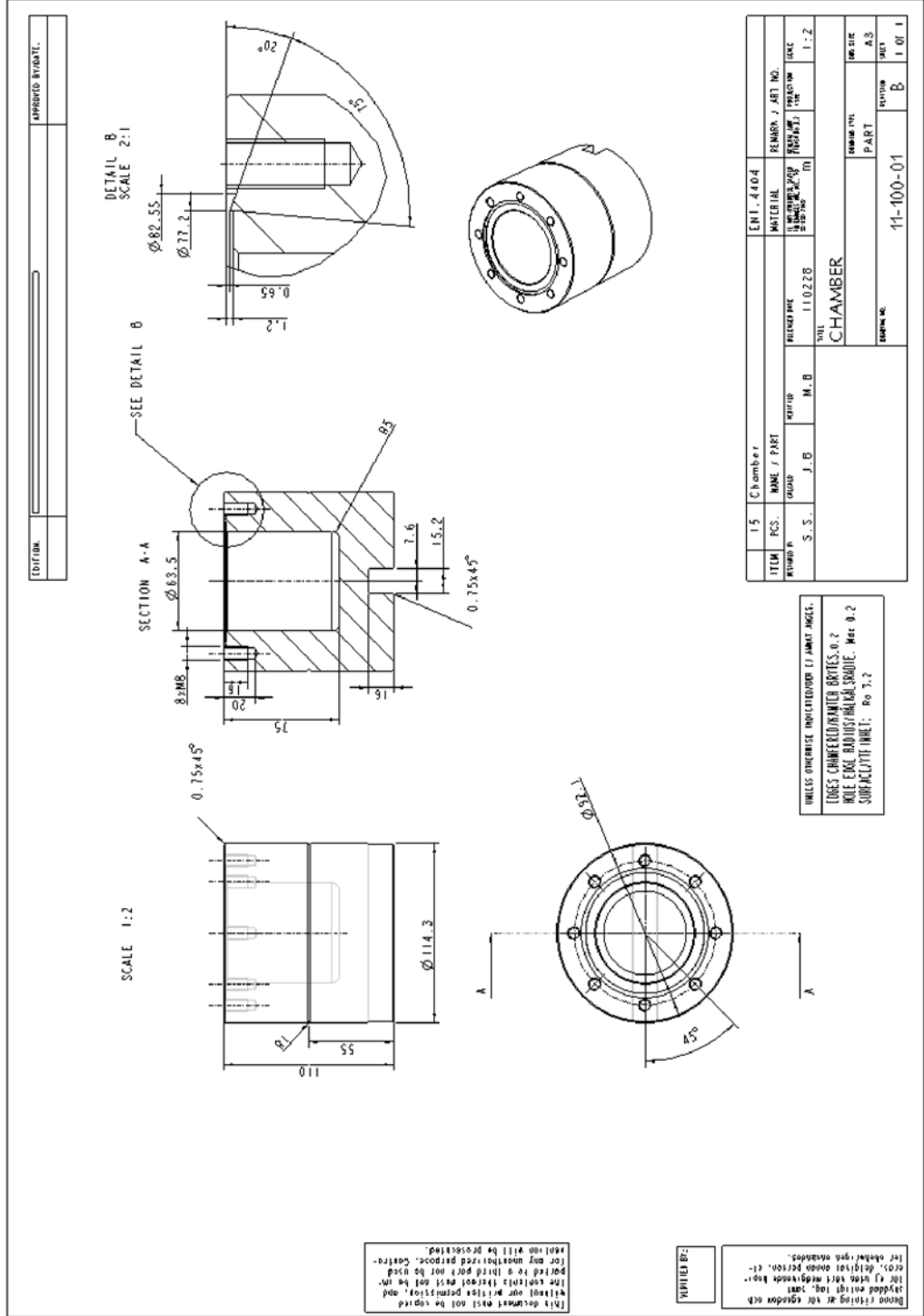
Ag (Silver)	≤ 50 ppt
Al (Aluminium)	≤ 200 ppt
As (Arsenic)	≤ 50 ppt
Au (Gold)	≤ 50 ppt
B (Boron)	≤ 500 ppt
Ba (Barium)	≤ 50 ppt
Be (Beryllium)	≤ 50 ppt
Bi (Bismuth)	≤ 50 ppt
Ca (Calcium)	≤ 500 ppt
Cd (Cadmium)	≤ 50 ppt
Ce (Cerium)	≤ 20.0 ppt
Co (Cobalt)	≤ 50 ppt
Cr (Chromium)	≤ 50 ppt
Cu (Copper)	≤ 100 ppt
Dy (Dysprosium)	≤ 20.0 ppt
Er (Erbium)	≤ 20.0 ppt
Eu (Europium)	≤ 20.0 ppt
Fe (Iron)	≤ 300 ppt
Ga (Gallium)	≤ 50.0 ppt
Gd (Gadolinium)	≤ 20 ppt
Ge (Germanium)	≤ 50 ppt
Hf (Hafnium)	≤ 10.0 ppt
Ho (Holmium)	≤ 20.0 ppt
In (Indium)	≤ 50.0 ppt
K (Potassium)	≤ 300 ppt
La (Lanthanum)	≤ 20.0 ppt
Li (Lithium)	≤ 50.0 ppt
Lu (Lutetium)	≤ 20.0 ppt
Mg (Magnesium)	≤ 100 ppt
Mn (Manganese)	≤ 50 ppt
Mo (Molybdenum)	≤ 50 ppt
Na (Sodium)	≤ 500 ppt
Nb (Niobium)	≤ 20.0 ppt
Nd (Neodymium)	≤ 20.0 ppt
Ni (Nickel)	≤ 50 ppt
Pb (Lead)	≤ 50 ppt
Pd (Palladium)	≤ 50 ppt
Pr (Praseodym)	≤ 20.0 ppt
Pt (Platinum)	≤ 50 ppt
Rb (Rubidium)	≤ 20.0 ppt
Sb (Antimony)	≤ 50 ppt
Sc (Scandium)	≤ 20 ppt
Si (Silicon)	≤ 500 ppt
Sm (Samarium)	≤ 20.0 ppt
Sn (Tin)	≤ 50 ppt
Sr (Strontium)	≤ 50.0 ppt
Ta (Tantalum)	≤ 50.0 ppt
Tb (Terbium)	≤ 20.0 ppt
Te (Tellur)	≤ 50 ppt
Th (Thorium)	≤ 10.00 ppt
Ti (Titanium)	≤ 50 ppt
Tl (Thallium)	≤ 50.0 ppt
Tm (Thulium)	≤ 20.0 ppt
U (Uranium)	≤ 10.00 ppt
V (Vanadium)	≤ 50 ppt
W (Wolfram)	≤ 100 ppt
Y (Yttrium)	≤ 10.0 ppt
Yb (Ytterbium)	≤ 20.0 ppt
Zn (Zinc)	≤ 500 ppt
Zr (Zirconium)	≤ 50.0 ppt

ICP-MS: Determination after evaporation to dryness with ICP-MS GFAAS: Determination after preconcentration with graphite furnace AAS Actual analysis values are subject to unavoidable systematic variations in this concentration range.

© Merck KGaA, Darmstadt, Germany kom /at/merck ee 2011

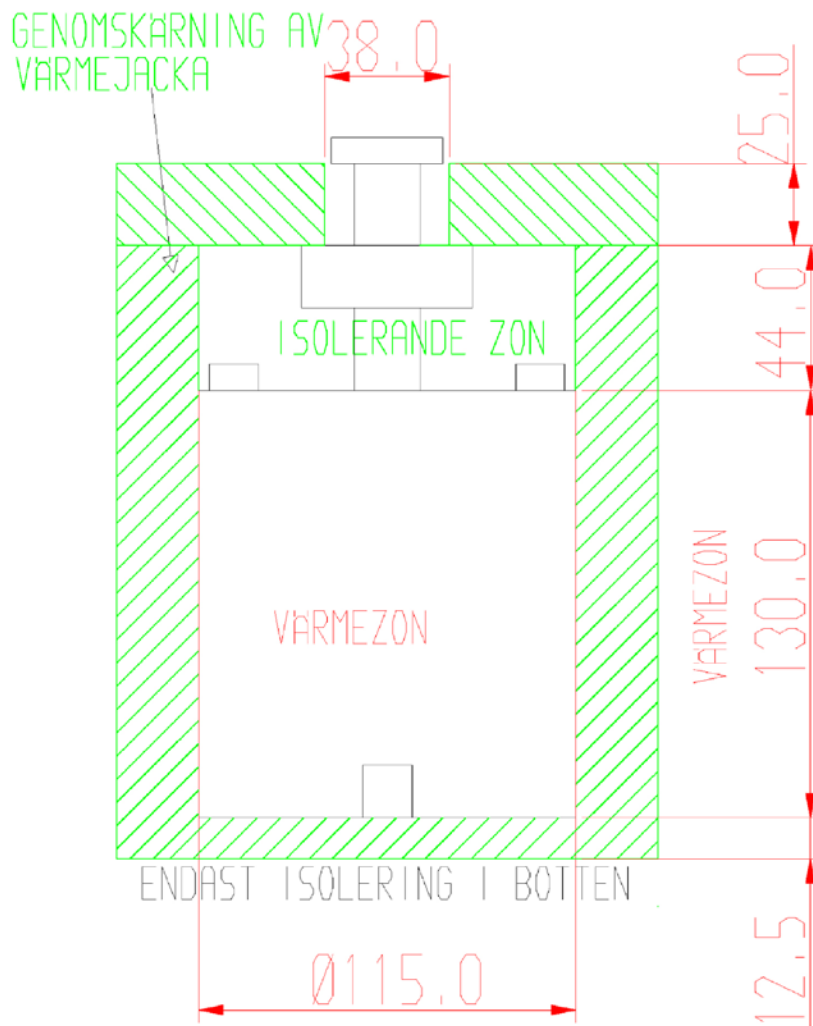
Forts. Analyscertifikat för ultrarent vatten till experimenten.

Utrustning
 B1 Reaktionskärl
 Ritning



Reaktionskammare med CF-63; Material: Damstahl 304L enligt EN4307.

Materialspecifikation; värmejacka



Ritning av applicerad värmejacka för reaktionskammaren.

B2 Komponenter vakuumsystem för tryckmätning

Main 1, Ref. 1, Ref. 2²

Standardkomponenter

Tryckmätare:

- Kapacitansmanometer, MKS 627B Baratron 0,05 Torr (känslighet 0,02 mTorr, se nedan).
- Kapacitansmanometer, MKS 627B Baratron 1,00 Torr.

Tryck-readout:

- MKS PR4000B-F (Analog signalutgång 0–10 volt till loggsystem).

Ventiler (bakbara):

- UHV-ventil ¼ Right angle valve NW16CF (SS-304), Agilent 9515014.
- Gasventil (metalltätad VCR)till QMS, Svagelock SS-4BG-V5 (SS-316).

Vakuumpkomponenter (SS-304):

- Kors NW16CF, Rowaco FX16/19R.
- T-Kors NW16CF, Rowaco FT16/19R.
- Adapter NW16CF>KF16, Rowaco CFA16/KF16.
- Adapter NW16CF>KF25, Rowaco CFA16/KF25.

Specialtillverkning

Tillverkade på Ångströmlaboratoriets verkstad:

Svetsade komponenter (SS-304)

- Lock CF-63 Blind med påsvetsad KF-16-övergång.
- Övergång CF-16- VCR ¼ ”.

Heltillverkning

- Reaktionskammare med CF-63.

Material: Damstahl 304L enl. **EN4307**.

Specifikationer

627D Baratron®Heated Absolute Capacitance Manometer Specifikationer för tryckmätare

627D Baratron®

Full Scale Ranges	0,02, 0,05, 0,1, 0,25, 1, 2, 10, 20, 100, 1 000, 2 000, 5 000, 10 000, 15 000, 20 000, 25 000 Torr.
Resolution	0,001 % of Full Scale (0,002 % of Full Scale for 0,02 and 0,05 Torr).
Accuracy	0,12 % of Reading , 0,15 % for 0,25, 0,1, and 0,05 Torr (including non-linearity, hysteresis, and non-repeatability).

TemperatureCoefficients

Zero	0,002 % of Full Scale/°C for 1–25 000 Torr range; 0,005 % Full Scale/°C for 0,25 and 0,1 Torr, 0,015 % Full Scale/°C for 0,05 Torr, 0,03 % Full Scale/°C for 0,02 Torr.
Span	0,02 % of Reading/°C.
Ambient Operating Temperature	15 °C to 40 °C.
Volume	6,3 cc.
Warm-Up Time	2 hours for 25 000 Torr Full Scale. 4 hours for 0,1 Torr Full Scale and lower.
Overpressure Limit	45 psia (310 kPa) or 120 % Full Scale, whichever is greater.
Materials ExposedtoGases	Inconel®
Input Power Required	± 15 VDC ± 5 % @ 0,25 Amps (max.).
Output Signal	Pressure: 0 to +10 VDC into > 10K Ω load.

² Tätningssring modifierad genom silverbeläggning.

Vakuumsystem för högvakuumpumpning

Komponenter

Tryckmätare:

- Fullrange tryckmätare Pirani/varmkatod, MKS 979B NW25KF.

Pumpar:

- Turbopump V81-T KF40, Agilent.
- Torrump IDP-3, Agilent.

Vakuumkanter (SS-304):

- T-Kors NW25, Rowaco KT25/25.
- Adapter NW25KF NW40KF conical, Rowaco KF40R25/CO.
- Bälgslang NW25KF 1 000 mm, Rowaco FX25/1000.



Systemet är o-ringstättat och har ett bastryck i låga delen av 10^{-7} Torr-området.

B3 Gaskontroll

Läcksökare och läcksökning

Läcksökare: Agilent VSRR022 nr, LL110L022.

Känslighet: $5 \cdot 10^{-12}$ atm·cm³/sekund.

Läcksökningsområde: 10^{-4} – 10^{-11}

Läcksökning:

Känsligheten motsvarar: $1,58 \cdot 10^{-4}$ atm·cm³/år = 0,12 Torr·cm³/år.

Gasvolymen i tryckloggningssystemet = 76 cm³ → $1,6 \cdot 10^{-3}$ Torr/år.

Tryckloggningssystemen läcksökta med helium gav inget utslag efter avslutad åtdragning.

Syrgasmätning

Instrument:

Fibox 3-trace V3 fiber-optic oxygen meter.

Serial No. S TLA 0003 000032.

Sensor: PSt6 känslighet: 0–1,8 mg/l.

Metoden är optisk och bygger på dynamisk ”luminiscence quenching” med molekylärt syre.

En luminofor i exciterat tillstånd ”quenchas” av molekylärt syre och luminescensljuset minskar i intensitet i relation till syrehalten (Tengberg et al. 2006).

Modifiering av QMS:

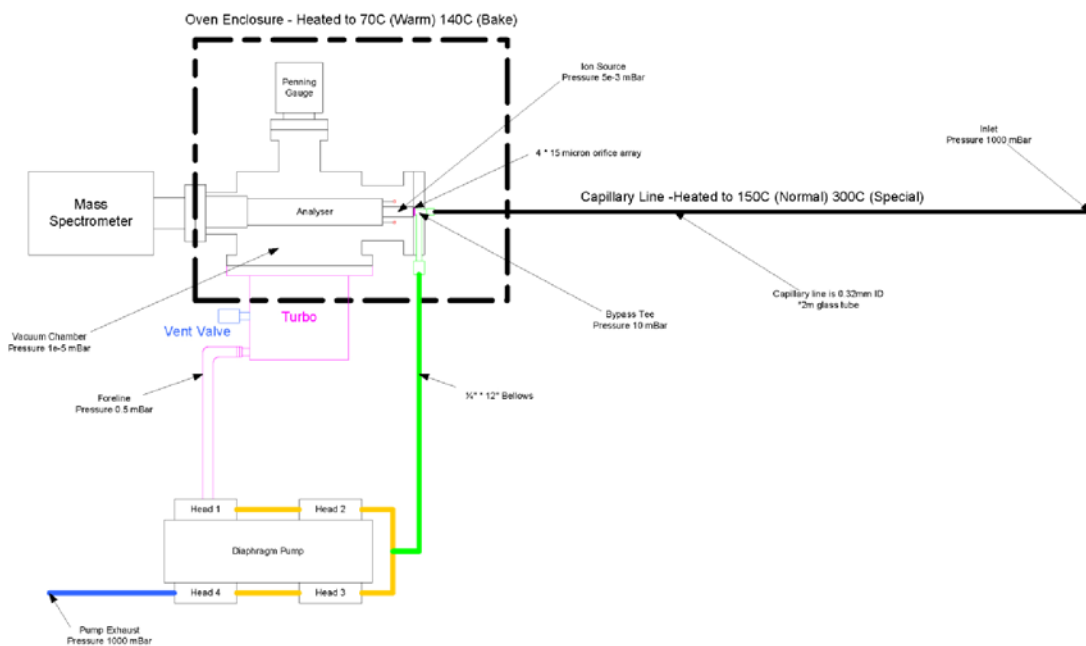
MKS Cirrus (LM99)

Triple mass filter 1–200 amu, Faradaydetektor och SEM.

Originaluppställning för atmosfärstrycksmätning:

Inloppshål 4·15 µm och by-pass.

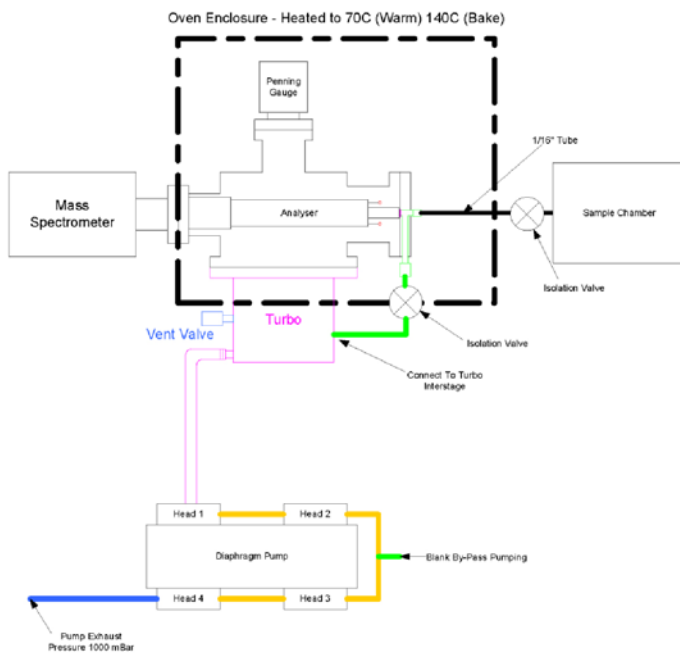
Gasinlopp genom 0,32 mm glaskapillär med uppvärmning till 150 °C.



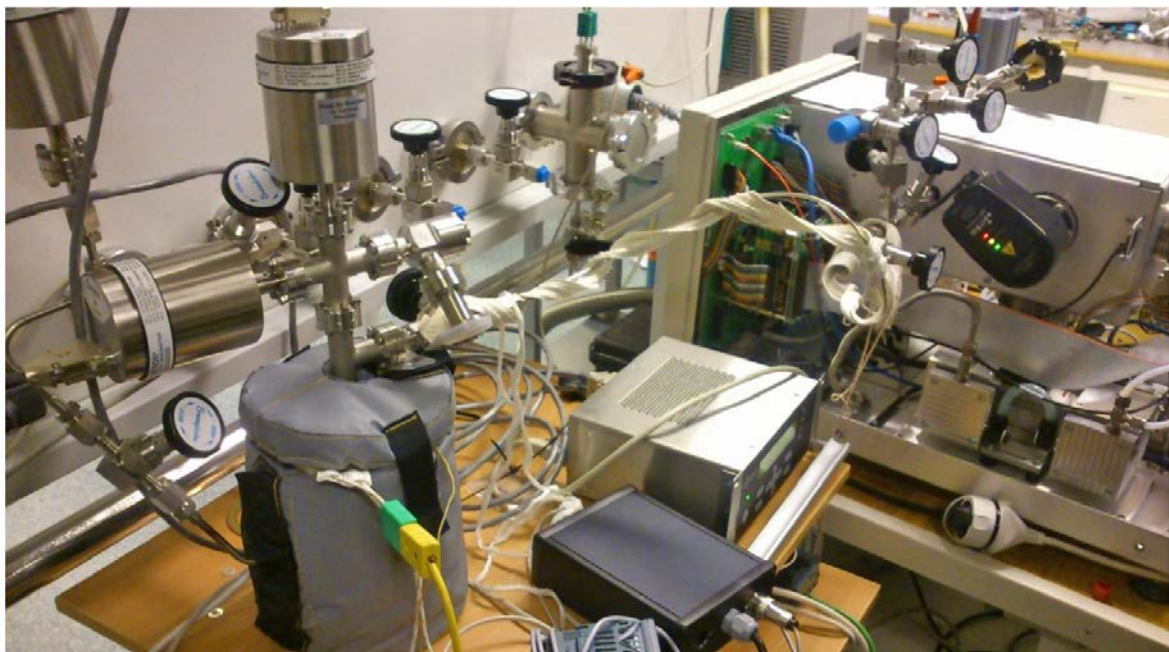
Cirrus Vacuum Schematic

Modifiering för högvakuum/UHV:

Inloppshålen är utökade från 4·15µm till 4·100µm samt by-passen gjord blind.
Gasinlopp genom 1/8" gasledning av rostfritt stål.



Cirrus Vacuum Schematic



Den modifierade masspektrometern med inkopplat system.

Bakgrundsspektra efter modifiering

Bastryck omkring 10^{-9} (mellan $8 \cdot 10^{-10}$ och $1,3 \cdot 10^{-9}$ Torr)

Styrorlogssystemets delar från National Instruments

NI-9201 modul: ± 10 V, 12-bitars analog inputmodul

Upplösning = 0,053 volt.

Insignal från MKS PR4000B-F (Analog signalutgång 0–10 volt till loggsystem).

NI-9476 modul: 32-kanals digital outputmodul

Relämodul för tyristorstyrning som matas med 12 V.

Halvledarrelä: Panasonic AQA 411VL.

75–250 V enfas, ström 25 A.

Inmatning 4–32 V likström.

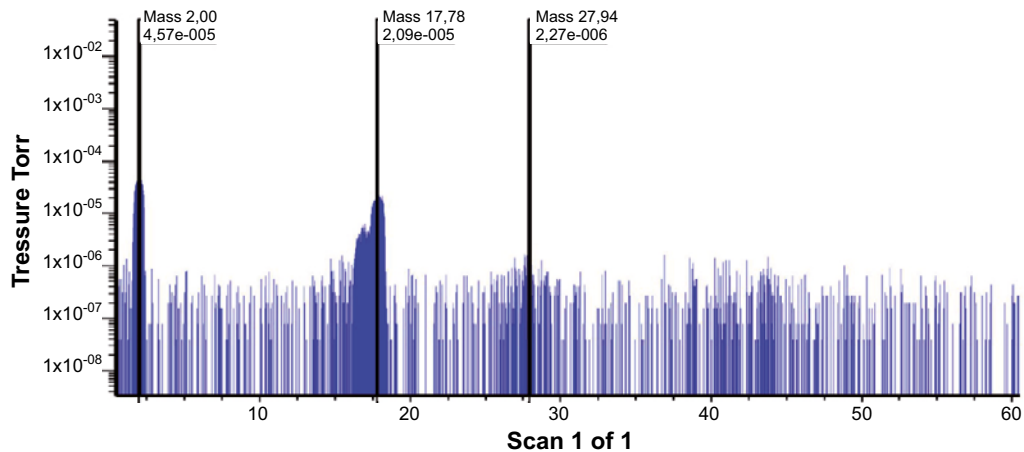
NI-9213 modul: 16-kanals termoelementsmodul

För temperaturmätning och -styrning av värmejackor och värmeband.

Känslighet $< 0,02$ °C.

Cold-Junction compensation accuracy $0,8$ °C typ ($1,7$ °C max).

Termoelement typ K från Pentronics (20-23100250).



De tre topparnas värden på m/z tolkas som vätgas (2), vatten (18) respektive kvävgas (28).

Implementering i styrloggsystem (ROWACO)



Bilden visar ett test av temperatur- och tryckövervakningen. I denna bild är inte alla termoelement anslutna (ger röda rutor, som annars indikerar avvikelse från börvärde).

M. Braun Inertgas-Systeme GmbH Postfach 1323 D-85741 Garching

Delivery address:

Uppsala University
Regementsvägen 1
74237 Uppsala
Sweden

Uppsala University
Regementsvägen 1
74237 Uppsala
Sweden

Quotation

No.: AN11-00108
Date: 20.01.11
Customer No.: 30242
VAT-IdNo.:
Deb.-Ref.

Responsible

Phone M.Braun: +49(0) 89-32 669 - 0
Sales: Christian Eichner
Tel.-Ext.: - 221 Fax: - 205 e-mail: c.eichner@mbraun.de
Commercial: Manuela Ernst
Tel.-Ext.: - 222 Fax: - 205 e-mail: m.ernst@mbraun.de

Pos.	Description	Qty,	Unit	Price-unit	Amount	Currency
10	1500693 MB-Unilab (1950/780) Glovebox with gas purification system for the work under controlled atmosphere with <1 ppm oxygen and moisture Model: compact system, single user workstation Internal workspace dimensions: 1950 mm (W) x 780 mm (D) x 920 mm (H) Material box body: Stainless Steel, 1.4301 Gas purifier: 1-filter column, PLC controlled Circulation blower: max. 84 m ³ /h, inc. water-cooled heat exchanger, frequency controlled Filter column valves: electro-pneum. main valves (PLC-controlled) Filter column regeneration: automatic sequencing program (PLC-controlled)	1,00	Piece(s)	23.950,00	23.950,00	EUR
Sum carried forward:					23.950,00	EUR

M. Braun Inertgas-Systeme GmbH • Dieselstr. 31 • D-85748 Garching • Telefon 0 89 / 32 66 9-0 • Telefax 0 89 / 32 66 9-105
HypoVereinsbank AG München • Konto 31 022 550 • BLZ 700 202 70 • Swift-Adresse: HYVEDEMM • IBAN DE45 7002 0270 0031 0225 50
Stadtparkasse München • Konto 301 085 • BLZ 701 500 00 • Swift-Adresse: SSKMDEMM • IBAN DE85 7015 0000 0000 3010 85
Geschäftsführer: Dr. Martin Reinelt, Dr. Johannes Schmidt • Eintragung Amtsgericht München HRB 51084 • USt-IdNr. DE 129406284 • ISO 9001 zertifiziert
info@mbraun.de • www.mbraun.com

Quotation-No.: AN11-00108
 Date: 20.01.11
 Page: 2



Sum carried forward: 23.950,00 EUR

Pos.	Description	Qty,	Unit	Price-unit	Amount	Currency
	<p>Control unit (PLC): Siemens S7-300 Automatic box pressure control: -15 to +15 mbar (box can be operated at over- or underpressure) Operation panel: Touch Panel 5.7", monochrome Front window: Polycarbonate with SAPHIR hard coating (resistant to many chemicals and scratches) Gloveport feedthroughs: 4 pcs., diameter 220 mm inc. gloves (Butyl) Standard features (for additional information, please see actual product info):</p> <p>1 pc. Main antechamber, d=390 mm, l=600 mm; inc. sliding tray inside; right side wall manual Evacuation/Refill with ball valve 1 pc. Vacuum pump (oil-sealed; 2-stage), approx. 12 m³/h; inc. oil mist filter) 6 pcs. Height adjustable shelves 1 pc. Electrical feedthrough 230V 2 pcs. Flanges DN40 for installation of feed- throughs 2 pcs. HEPA H13 dustfilter (gas inlet /-outlet)</p>					
20	<p>1500250 MB-MINI-AC-150-R Mini antechamber Diameter 150 mm, length 400 mm Type: 1/3 inside, 2/3 outside the box Cover: Hinged cover inside and outside Operaiton: manual, 3-way valve Inc. sliding tray</p>	1,00	Piece(s)	1.050,00	1.050,00	EUR
30	<p>1500306 MB-BS-200 Automatic box purging system Unit for inerting (purging) of the workspace with inertgas Operation: via operation panel of the gas purifier automatic (PLC-controlled) Flow rate: max. 200 l/min; inc. manual regulation valve for reduction of the gas flow Functions:</p>	1,00	Piece(s)	930,00	930,00	EUR

Sum carried forward: 25.930,00 EUR

M. Braun Inertgas-Systeme GmbH • Dieselstr. 31 • D-85748 Garching • Telefon 0 89 / 32 66 9-0 • Telefax 0 89 / 32 66 9-105
 HypoVereinsbank AG München • Konto 31 022 550 • BLZ 700 202 70 • Swift-Adresse: HYVEDEMM • IBAN DE45 7002 0270 0031 0225 50
 Stadtparkasse München • Konto 301 085 • BLZ 701 500 00 • Swift-Adresse: SSKMDEMM • IBAN DE85 7015 0000 0000 3010 85
 Geschäftsführer: Dr. Martin Reinelt, Dr. Johannes Schmidt • Eintragung Amtsgericht München HRB 51084 • USt-IdNr. DE 129406284 • ISO 9001 zertifiziert
 info@mbraun.de • www.mbraun.com

Quotation-No.: AN11-00108
 Date: 20.01.11
 Page: 3



Sum carried forward: 25.930,00 EUR

Pos.	Description	Qty,	Unit	Price-unit	Amount	Currency
	- Purging ON / OFF					
40	1500716 MB-OX-EC-PLC Electrochemical Oxygen analyzer Range: 1 to 1000 ppm Sensitivity: 10 mV / ppm (range 1) Accuracy: 2% of displayed value, +/- 1 ppm bis 1000 ppm Integrated in Gas circulation piping.	1,00	Piece(s)	3.430,00	3.430,00	EUR
50	1500685 MB-MO-SE1-PLC Moisture probe, PLC-controlled, measuring range: 0-500vpm, transducer, 0-10V output, 5m cable included.	1,00	Piece(s)	2.830,00	2.830,00	EUR
60	202 Packing	1,00	Piece(s)	580,00	580,00	EUR
70	201 Freight	1,00	Piece(s)	1.350,00	1.350,00	EUR
80	210 Installation by M.Braun Flat-rate payment for set-up and commissioning Instruction of the user in operation and maintenance of M. Braun systems ***** All media supplies must be completely prepared by the customer prior to the installation	1,00	Piece(s)	3.500,00	3.500,00	EUR
Total:					37.620,00	EUR

Shipping Method: Delivered duty unpaid (DDU) Incoterms 2000
 Shipping Agent: SPEDITION
 Payment-Terms: 30 days net

We would like to make you aware that according to the Council Regulation (EC) No. 428/2009, Article 22 (10) our products can be dual-use items and are subjected to controls if exported from the European Community.

M. Braun Inertgas-Systeme GmbH • Dieselstr. 31 • D-85748 Garching • Telefon 0 89 / 32 66 9-0 • Telefax 0 89 / 32 66 9-105
 HypoVereinsbank AG München • Konto 31 022 550 • BLZ 700 202 70 • Swift-Adresse: HYVEDEMM • IBAN DE45 7002 0270 0031 0225 50
 Stadtsparkasse München • Konto 301 085 • BLZ 701 500 00 • Swift-Adresse: SSKMDEMM • IBAN DE85 7015 0000 0000 3010 85
 Geschäftsführer: Dr. Martin Reinelt, Dr. Johannes Schmidt • Eintragung Amtsgericht München HRB 51084 • USt-IdNr. DE 129406284 • ISO 9001 zertifiziert
 info@mbraun.de • www.mbraun.com

Quotation-No.: AN11-00108
Date: 20.01.11
Page: 4



Validation of quotation: 90 days after date of issue.

Delivery time: approx. 14-16 weeks after date of order and clarification of all commercial and technical details respectively final approval of the technical engineering drawings by the buyer.

Warranty: 24 months from date of delivery according to the implied warranty terms and EU-guideline 1999/44/EG.

Guarantee: 24 months voluntary supplier's guarantee for all MBraun systems and components (mechanical, electrical and electronical components), as well as the workmanship of the systems.

Excluded from any guarantee claim are all parts subject to wear and tear, such as filters, adsorber material, gloves, etc. as well as customized integrations such as balances, spincoater, hotplate, dispenser (to be subject of the warranty and guarantee conditions of the original supplier).

Guarantee starts with the date of delivery / declaration of readiness for shipment by MBraun.

The exporter of the products covered by this document (customs authorisation no. DE/7600/EA/0020) declares that except where otherwise clearly indicated these products are of German (EEC) preferential origin.

For delivery and sales of M.Braun products, our general terms and conditions of delivery and sales are effective.

For download, please see:

www.mbraun.de / www.mbraun.com

Best regards,
M.Braun Inertgas-Systeme GmbH

i.V. Christian Eichner
- Deputy Director Sales & Service -

i.A. Manuela Ernst
- Sales Assistant -

Utförandedetaljer

C1 Uppdelning av kopparfolien före elektrolytpolering

Den kopparmetall som köptes in var i folier om 100×100 mm i två tjocklekar, 0,5 och 0,25 mm. Nästa steg skulle vara att dela upp dessa i mindre bleck. Genom att kopparn borde ytrenas genom elektrolytpolering skulle det bli otympligt att utföra denna rening för varje litet kopparbleck för sig, och en rening av en hel plåt följd av mekanisk uppklippning skulle kunna introducera föroreningar från klippverket.

Med hjälp av uppfrästa spår i metallen skulle man kunna få ut mindre bleck genom att bryta bort dem ur det större, i likhet med frimärken som med sin tandning sitter tillsammans fast i sitt häfte men som senare kan lösgöras lätt ett och ett. Samtidigt som man nu kunde elektrolytpolera ett större stycke kunde man även ta hand om den kontamination som fräsningen kunde ha introducerat.

Spår skapades i kopparfolien genom att använda en liten pinnfräs. Foliearket frästes inte igenom helt utan ca 25 % av tjockleken sparades. Avståndet mellan spåren anpassades till de provbitar av koppar som senare skulle användas i de olika experimenten, nämligen 10×20 mm (för analys av metallen) och 12,5×47 mm (för tryckmätningssuppställningarna). Bleckens dimensioner valdes olika beroende på om de skulle vara del i tryckexperiment eller inte. Tryckmätningarna gagnades av större bleck, medan de uppställningar som var ägnade åt att ge underlag för analys av korrosionsprodukter hade mindre dimensioner för att passa väl till analysutrustningarna.

Figuren nedan visar exempel på ett kopparark med motsvarande urfrästa bleck, 12,5×47 mm.



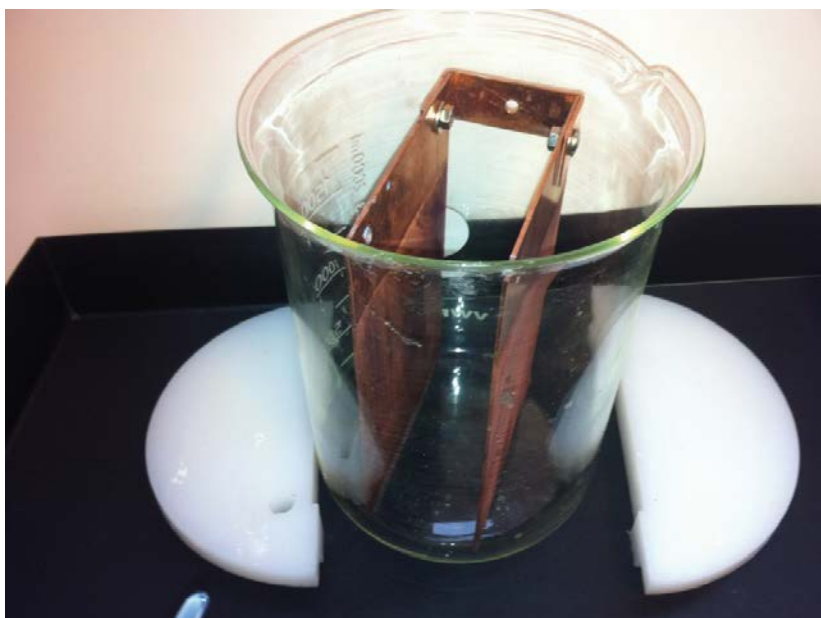
C2 Elektropolering av kopparfolien

Alla glasbägare och mätcylindrar tvättades i 3 % salpetersyra och sköljdes med destillerat vatten innan elektrolyt tillsattes. Kopparfolien (som först givits spår med pinnfräs; se förra avsnittet) tvättades i 99,5 % etanol (ultraljud i 1 min) och 2-propanol (ultraljud 1 min) för att avlägsna fettrester.

Poleringen gjordes i 1,5 L fosforsyra:

1 L 85 % fosforsyra (EMSURE 85 % for analysis) blandades med 0,5 L destillerat vatten i en 2-liters bägare.

Kopparfolien spändes upp som anod i en hållare av polyteten mellan två kopparbleck som katod på så sätt att den satt symmetriskt mellan dessa (se fotografi nedan). Processen hade optimerats med mindre ren koppar (99,99 %) i tidigare försök (E. Widenqvist). Poleringen utfördes i två steg där man i steg 1 polerade med 1,7 V (ström flytande) i 10 min och i steg 2 med 2,0 V i 10 min. Kopparfolien tvättades sedan noggrant i destillerat vatten med en avslutande sköljning i ppb-vatten (se bilaga C4).



Bägare med kopparkatod där det delade polyetenlocket är avtaget och ligger intill i sina halvor. Kopparfolien placerades mitt emellan de båda kopparkatodblecken, uppspänd i det delade locket.

C3 Värmebehandling

C3.1 Beskrivning av ultrahögvakuumugn (UHV-ugn)

Värmebehandlingarna gjordes i ett ultrahögvakuumssystem (UHV) där trycket i huvudgrenen var $< 10^{-10}$ Torr och i de fyra sidorören av kvartsglas $< 10^{-8}$ Torr. Sidorör II, som användes för vätgasreduktionen av kopparblecken, är anslutet till ett gassystem med vätgas och argon. Kopparblecken från elektrolytpoleringen lades i ett kvartsglasrör försett med en ventil i öppningen. Metallen kan då flyttas till och från handskboxen i skyddande argonatmosfär. Före värmebehandlingen bakades det tomma kvartsröret vid 150 °C i 70 timmar och vid 600 °C i 2 timmar. En liggande rörugn som når temperaturer upp till 1 200 °C skjuts då över kvartsröret med provet (figur C-1).

C3.2 Värmebehandling i vätgas

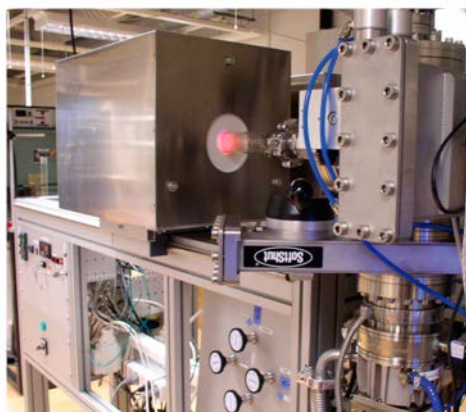
Före värmebehandlingen pumpades och fylldes röret med kopparblecken med argon tre gånger och fylldes därefter med vätgas till det nominella trycket 120 Torr (tryckmätaren som användes är inte anpassad för vätgas och det verkliga trycket var betydligt lägre). Temperaturen höjdes under 30 minuter till 300 °C där den hölls 1 timme varefter ugnen avlägsnades (sköts undan). Tryck och ugnstemperatur uppmättes under avsvalningsprocessen. Vid 300 °C visade tryckmätaren 360 Torr. Temperaturprofilen i ugnen vid det nominella trycket 360 Torr och en ugnstemperatur på 300 °C är angiven i tabell C-1.

Tabell C-1. Temperatur angiven från centrum av blecket. Positiva värden på x är i riktning mot ugnens mynning.

x/cm	T _{ugn} /°C	T _{punkt} /°C	P/Torr
-0,4	300	300	360
0	300	300	360
2	300	298	350
5	300	293	350

C3.3 Värmebehandling i vakuum

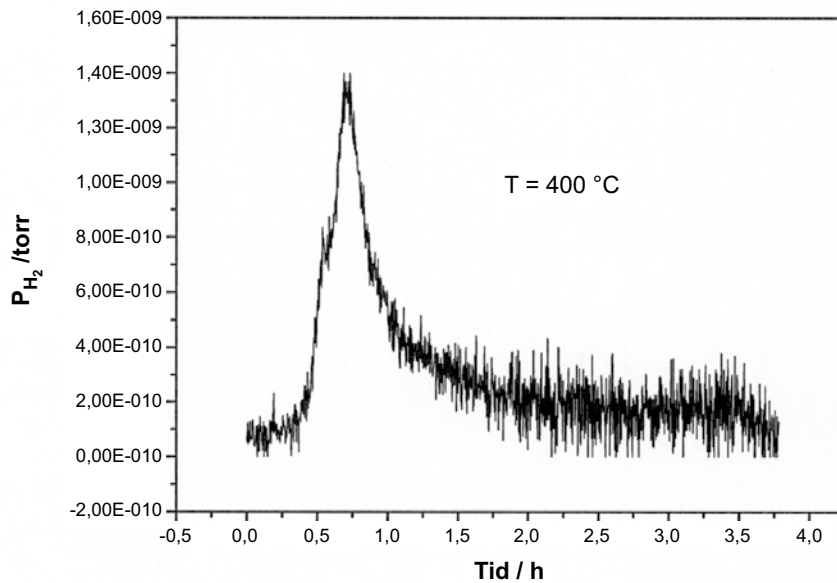
Efter vätgasreduktionen sköljdes kammaren en gång med argon och pumpades därefter ner till $\sim 10^{-8}$ Torr. Temperaturen höjdes under 30 minuter från rumstemperatur till 400 °C och hölls där under 2 timmar under fortsatt pumpning. Trycket registrerades med tiden vilket visas i figur C-2. Temperaturprofil för ugnen vid 10^{-8} Torr och 400 °C avläst ugnstemperatur anges i tabell C-2. De avgående gaserna analyserades med en masspektrometer, och de avgivna gaserna var vätgas, vatten och kvävgas (figur C-3). Efter värmebehandlingen hanterades proven i skyddsatmosfär.



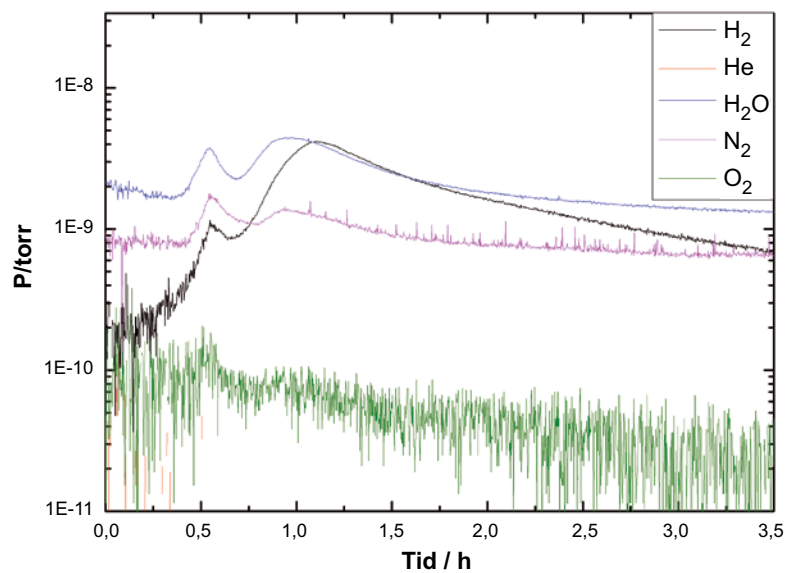
Figur C-1. Fotografi av UHV-ugnen i drift.

Tabell C-2. Temperatur angiven från centrum av blecket i rörets längdriktning. Positiva värden på x är i riktning mot ugnens mynning.

x/cm	T _{ugn} /°C	T _{punkt} /°C
-0,4	400	394
0	400	393
2	400	390
4	400	384
6	400	374



Figur C-2. Urgasningsförloppet av H₂ vid dehydrering av kopparblecken. Trycket är angivet på nominell relativ skala.



Figur C-3. Resultat från masspektrometer efter vätgasreducering.

C4 Tvättning av glasutrustning

All glasutrustning som användes i experimenten tvättades med ultraren salpetersyra (se utredningen i bilaga A). Det gäller såväl Duran som kvartsglas. Glaset fick stå med 3M salpetersyra (Suprapur) i 24 timmar varefter det sköljdes rikligt med avjoniserat vatten (18M Ω). Avslutningsvis gjordes ytterligare tre sköljningar med specificerat vatten av typen "LiChrosolv". Efter rengöring placerades glaset i värmeskåp vid 130°C i minst 3 timmar innan det slussades in i handskboxen.

Se specifikationer för sköljvattnet respektive salpetersyran:

Analyscertifikat för det använda högrena sköljvattnet



Specification

1.15333.2500 Water for chromatography LiChrosolv®

Specification

Spec. conductance at 25 °C (at the time of manufacturing)	≤ 1	μS/cm
Colony forming units	≤ 25	CFU/g
TOC	≤ 30	ppb
Evaporation residue	≤ 5	mg/l
Fluorescence (as quinine at 254 nm)	≤ 1	ppb
Fluorescence (as quinine at 365 nm)	≤ 0.5	ppb
Gradient grade (at 210 nm)	≤ 5	mAU
Gradient grade (at 254 nm)	≤ 0.5	mAU
Gradient grade (basic absorption (210 nm))	≤ 20	mAU

Specification

Suitable for LC-MS (Bruker esquire 3000 plus); Intensity of background mass peak based on reserpine (APCI/ESI positive)	≤ 1	ppb
Suitable for LC-MS (Bruker esquire 3000 plus); Intensity of background mass peak based on reserpine (APCI/ESI negative)	≤ 20	ppb

Filtered by 0.2μm filter
Suitable for UPLC/UHPLC/Ultra HPLC-instruments

Dr. Reiner Vogt
Responsible laboratory manager quality control



Specification

1.00441.1000 Nitric acid 65% Suprapur®

Specification

Assay (acidimetric)	≥ 65.0	%
Chloride (Cl)	≤ 50	ppb
Phosphate (PO ₄)	≤ 10	ppb
Sulphate (SO ₄)	≤ 200	ppb
Ag (Silver)	≤ 0.5	ppb
Al (Aluminium)	≤ 5.0	ppb
As (Arsenic)	≤ 0.5	ppb
Au (Gold)	≤ 0.1	ppb
Ba (Barium)	≤ 0.5	ppb
Be (Beryllium)	≤ 0.5	ppb
Bi (Bismuth)	≤ 0.5	ppb
Ca (Calcium)	≤ 2.0	ppb
Cd (Cadmium)	≤ 0.5	ppb
Co (Cobalt)	≤ 0.5	ppb
Cr (Chromium)	≤ 1.0	ppb
Cu (Copper)	≤ 0.5	ppb
Fe (Iron)	≤ 2.0	ppb
Ga (Gallium)	≤ 0.1	ppb
Ge (Germanium)	≤ 0.1	ppb
Hg (Mercury)	≤ 1.0	ppb
In (Indium)	≤ 0.5	ppb
K (Potassium)	≤ 2.0	ppb
Li (Lithium)	≤ 0.5	ppb
Mg (Magnesium)	≤ 1.0	ppb
Mn (Manganese)	≤ 0.5	ppb
Mo (Molybdenum)	≤ 0.5	ppb
Na (Sodium)	≤ 10.0	ppb
Ni (Nickel)	≤ 5.0	ppb
Pb (Lead)	≤ 2.0	ppb
Pt (Platinum)	≤ 0.5	ppb
Sb (Antimony)	≤ 0.5	ppb
Sn (Tin)	≤ 0.5	ppb
Sr (Strontium)	≤ 0.5	ppb
Ti (Titanium)	≤ 1.0	ppb
Tl (Thallium)	≤ 0.5	ppb
V (Vanadium)	≤ 0.5	ppb

C5 Ultraljudstvätt av rostfria stålet

Utrustning: FinnSonic.

Tvättmedel: Tickopur R 33 (se varuinformation).

Temperatur: 120 °C.

Grunder för ultraljudsrengöring

Generellt

Ultraljudtvättning är den mest effektiva tvätttekniken för dagen. Effektiviteten grundar sig på högfrekventa vibrationer som skapar kavitation i tvättvätskan. På föremålets yta bildas mikroskopiska kavitationsbubblor, vilka utsätter ytan för kraftiga tryckvågor. De kraftiga tryckvågorna lösgör effektivt smuts, fett och andra orenheter. Rengöringseffekten når även ställen där andra rengöringsmetoder inte kommer åt. Tekniken är snabb, miljövänlig och mycket effektiv. Effektförbrukning och tvättmedelsförbrukning är låg. Ultraljudstvätt är lätt att automatisera. Ultraljudstvätt är den bästa rengöringsmetoden när en hög rengöringsgrad erfordras.

Kavitation

Ultraljudrengöring grundar sig på akustisk kavitation. I ultraljudtvättar sänks tvättgodset ner i en tank med vätska och samtidigt matas vibrationer in med ultraljudfrekvens (över hörsel av människan, större än 20 kHz).

Rengöringen sker inte direkt med hjälp av vibrationer utan ultraljudet orsakar kavitation i vätskan, vilket ger den önskade effekten. Ultraljudet fortplantar sig som tryckvågor i vätskan, vilket orsakar tryck och isärdragningsspänningar. Kavitationen i vätskan uppstår när isärdragningsspänningarna är så stora att det bildas bubblor i vätskan. Dessa vacuumbubblor bildas där det finns smutspartiklar eller annars ”svagare punkter” i vätskan.

När en kavitationsbubbla har bildats växer den tack vare ultraljudet till sin resonansstorlek och kollapsar därefter.

På detta sätt erhålles två sorters rengöring:

1. När bubblan bildas skaver den i takt med resonansfrekvensen på föremålets yta tills bubblan imploderar.
2. När bubblan i kraftigt ultraljudfält till slut imploderar skapar den en mikroskopiskt liten men mycket kraftig tryckvåg.

Av dessa två tvätt effekter är den senare mycket viktig. Vid kollapsen av dessa bubblor har uppmätts över 1 000 gånger atmosfäriskt tryck. Det är detta tryck som gör den egentliga och viktigaste rengöringen.

Faktorer som påverkar tvättresultatet

1. Mekanisk effekt = ultraljudeffekt. Effektbehovet beror på många faktorer som till exempel vätskevolym, massa och geometri av tvättgodset, typ smuts och ultraljudfrekvens.
2. Kemisk effekt = tvättvätska. Vanligen förekommande tvättmedelshalt är 1–5 %. Följ rekommendationer från tvättmedelstillverkaren. Om maskinen har kraftig vätskecirkulation välj inte kraftigt skummande tvättmedel.
3. Temperatur. Bästa tvätt effekt blir det normalt vid ca 60–80 °C. Följ rekommendationer från tvättmedelstillverkaren. Kavitationen sänks drastiskt vid vätskans kokpunkt.
4. Behandlingstid. Vanligen förekommande tvättid är 1–5 minuter. I vissa servicesammanhang krävs upp till flera timmar.

Allmänna råd till användaren

- Notera att ultraljudet höjer vätsketemperaturen något vid långvarig körning.
- Efter vätskebytet är det fördelaktigt att låta ultraljudet vara på en tid innan man börjar tvätta gods. Ultraljudet avluftar vätskan och tvätteffekten blir maximal efter avluftningen.
- Ställ tvättobjekten i korg eller ställning så att de inte ligger på botten i karet.
- Tvättobjekten skall ställas så att luften från ihåligheter kan komma bort. Eventuellt måste tvättobjekten vändas en gång under tvätten.
- Ultraljudet passar bäst för rengöring av hårda material.
- Byt tvättvätska så fort vätskan är smutsig.
- Rengör karet vid byte av vätska.
- Fyll på tvättvätska och tvättmedel beroende på avdunstning och smutsmängd.

Diskmedel

Tickopur och Stammopur

För att erhålla en optimal rengöringseffekt i ett ultraljudsbad/ultraljudstvätt krävs en riktig diskteknik i kombination med ett lämpligt rengöringsmedel.

Bandelin har låtit ta fram ett antal specialanpassade rengöringsmedel som samtliga har en mycket god rengöringseffekt. De är miljövänliga och skonsamma mot ultraljudsbadet/ultraljudstvädden och de objekt som skall göras rena samtidigt som de förstärker den skavitationen och därigenom höjer rengöringseffekten. Beroende på diskuppgift finns det följande typer av medel att välja på:

- Alkaliskt, neutralt eller surt.
- Fritt från tensider eller komplexbildare.
- Desinficerande.

Typ av förorening	Diskobjekt	Lämpligt diskmedel	Förpackning
Allmän nersmutsnig. Fett- och oljerester. Sot, bläck, rester efter borring, malning, polering etc.	Av glas, keramik, plast, gummi, rostfritt, icke-järnhaltiga metaller, ädelmetaller, lätmetaller. Siktare, pipetter, kretskort, andningsmasker, glasögon. Var försiktig med föremål som innehåller tenn och zink.	Tickopur R 33 Allmänt rengöringsmedel som är antikorrosivt. Lämpligt för laboratorium, service och industri. Skonsamt, svagt alkaliskt. pH 9,9 i 1 % brukslösning. Dosering 1–5 %. Disktid 1–10 min.	2, 5, 25 och 200 liter.



Analysmetoder med kommentarer

D1 Smältanalys

Principerna framgår av bifogad analysrapport från Bruker som utfört smältanalys på fem olika kopparprover. Först redovisas nedan ett sammandrag av analysrapportens viktiga data. Det måste noteras att resultatösäkerheterna är stora, speciellt för de mätningar som inte kunde dupliceras och som därför saknar standarddeviationer.

Sammandrag av analysrapport från Bruker: "Hydrogen in copper"

Provbeteckningar:

Alfa Obehandlat:	Cu-Alfa
Efter elektroplering:	Cu-EP
Dito + vätgasrening:	Cu-HR
Experiment efter 1 månad:	Cu 1m
CF-packning:	Cu-CG 64

Tabell D-1. Resultat (halter med ev. standarddeviationer inom parentes).

Prov	Halt (ppm, massa)	Halt (ppm, mol)
Cu-Alfa*	4,2 (0,65)	270 (41)
Cu-EP	1,3	80**
Cu-HR	2,4	150**
Cu-1m	3,4 (0,7)	210 (45)
Cu-CG 64	0,9 (0,3)	60 (20)

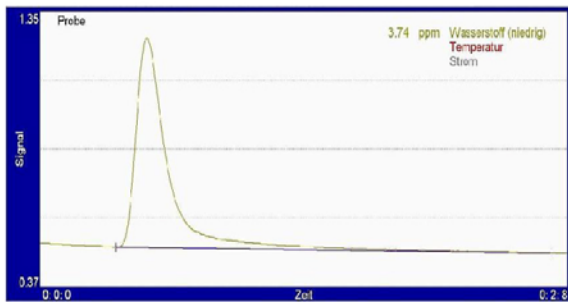
* Bilaga A2: FM W077-certifikatet anger < 0,1 ppm (ca 30 atom ppm).

** Endast en mätning per prov.

För de behandlade kopparblecken är skillnaden mellan största och minsta värde $3,4 - 1,3 = 2,1$ ppm (massandelar) knappast signifikant om man tar hänsyn till motsvarande standarddeviation (0,7 ppm). Den ökningstendens i vätehalt man tycker sig se är således bedräglig.

IV.3 Analysis Results for Hydrogen

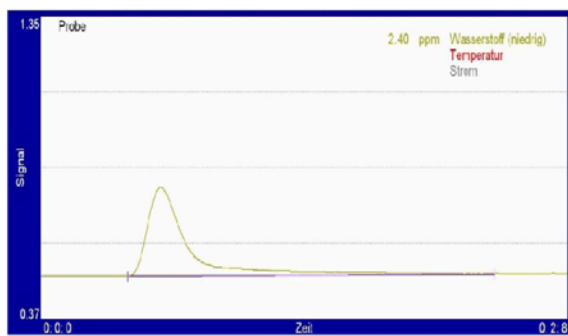
Sample CuAlfa



Signal sample "CuAlfa"
(Hydrogen low range)

Weight [g]	Hydrogen [ppm]
0.58297	3.7415
0.43762	4.6610
Average	4.2
SD	0.65

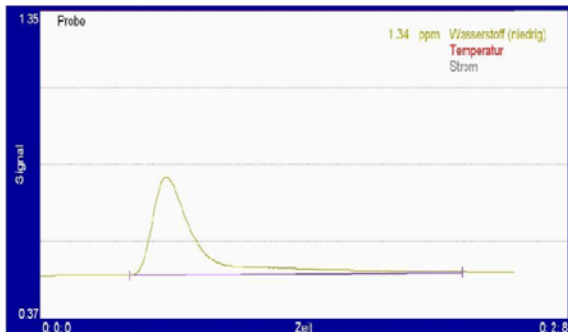
Sample CuHR



Signal sample "CuHR"
(Hydrogen low range)

Weight [g]	Hydrogen [ppm]
0.45141	2.3954

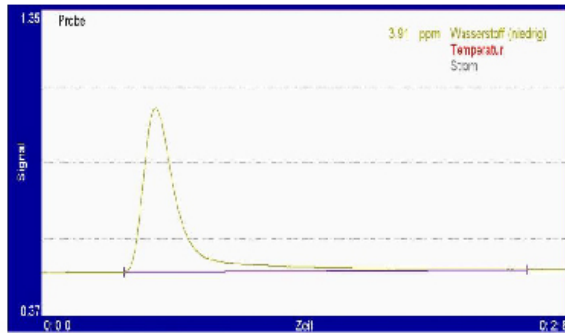
Sample CuEP



Signal sample "CuEP"
(Hydrogen low range)

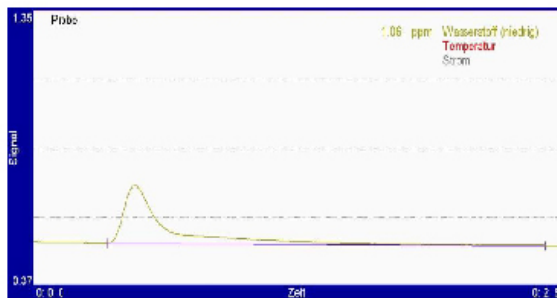
Weight [g]	Hydrogen [ppm]
0.91582	1.3435

Sample Cu1m

Signal sample "Cu1m"
(Hydrogen low range)

Weight [g]	Hydrogen [ppm]
0.44291	3.9137
0.43813	2.9123
Average	3.41
SD	0.7

Sample CuCG64

Signal sample "CuCG64"
(Hydrogen low range)

Weight [g]	Hydrogen [ppm]
0.75501	1.0607
0.60995	0.6638
Average	0.86
SD	0.3

Remark:

One analysis per sample is not representative. Unfortunately no more sample material was available.

For further questions or remarks please do not hesitate to contact us.

We also have the possibility to offer you a demonstration in our Demo- & Application Lab of our analytical instruments, which include CS/NOH analysis instruments and different optical emission spectrometers.

All configuration and specifications are subject to change without notice.
© 2012 Bruker Elemental
JUL 05/2012

Bruker Elemental GmbH

Kalkar, Germany
Phone +49 (28 24) 9 76 50-32
Fax +49 (28 24) 9 76 50-629
demolab@bruker-elemental.com
www.bruker-elemental.com

D2 ERDA: Metodik och analysresultat

Beskrivning av ERDA-tekniken

Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) är en analysmetod som baseras på jonstråleteknik och som är speciellt lämpad för djupprofilanalys av lätta grundämnen (Tesmer et al. 1995 och däri angivna referenser). Proven placeras i en ultrahögvakuumkammare med tryck $< 10^{-6}$ Torr. I ERDA-analyser används tunga joner med hög energi, det vill säga några hundra keV per atommassenhet. Jonerna, som träffar provytan vid en låg vinkel, slår ut atomer och joner från provet som detekteras. Dessa atomers och joners energier beror av deras atommassor och från vilket djup de slås ut. Individuella djupprofiler för varje atomslag kan erhållas vid en och samma mätning genom att mäta med en kombination av TOF-teknik ("time-of-flight"-teknik) och konventionella fasta tillståndsdetektorer.

Experimentuppställning

Experimenten utfördes på tandemacceleratorn med TOF/ERDA-uppställningen på Ångström-laboratoriet, Uppsala universitet (Zhang et al. 1999, Petersson 2010). Instrumentet anpassades för bestämning av väteinnehåll och några andra föroreningar i koppar och palladium. En jonstråle av I^{8+} med energin 36 MeV användes, då den ger det bästa utbytet för dessa element. Halten av grundämnen med atomnummer lägre än ~ 30 kan bestämmas ner till djup av 150–200 nm. Upplösningen av djupprofilen är ~ 15 nm för de aktuella grundämnena. Detektorerna kalibrerades för lätta partiklar (Zhang et al. 1999).

Utvärdering av mätdata

I figur D-1 visas ett tidenergispektrum direkt från en mätning, där x-axeln är en energiskala med god approximation och y-axeln är en invers tidsskala som motsvarar partiklarnas hastighet. Varje område eller spår i spektret motsvarar detekterade atomer med en bestämd massa, där de lättaste atomerna, väteatomerna, som har hög hastighet och låg energi återfinns i spektrets övre vänstra hörn. Dessa spektra analyseras vanligen med programvaran CONTES (Janson 2004), där koncentrationen kan bestämmas ner till en 0,1 atomprocent. För de låga vätehalterna i detta fall måste en känsligare utvärderingsmetod, SIMNRA, användas som tar hänsyn till detektorns känslighet för de olika atomslagen (Mayer 1999).

Mätning på kopparblecken

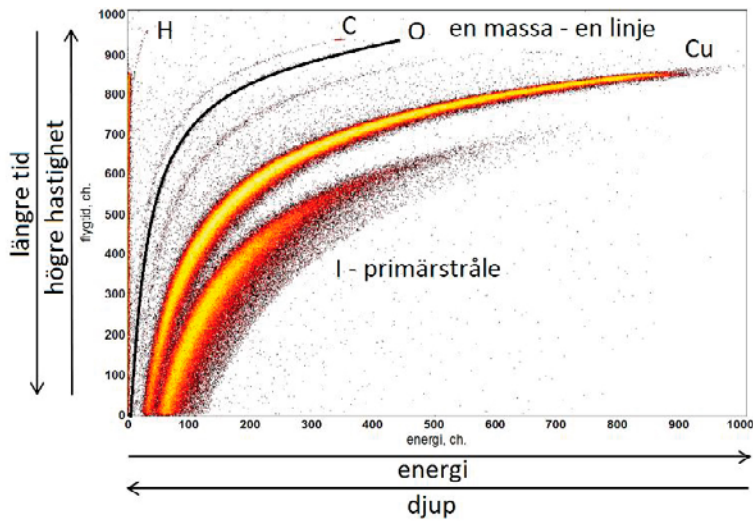
I figur D-2 visas koncentrationerna av väte, kol, syre och koppar till ett djup av 150 nm för ett kopparbleck efter 6 månader i rent syrgasfritt vatten beräknade med CONTES. Under cirka 25 nm kunde emellertid inga säkra värden erhållas eftersom koncentrationerna där ligger under gränsvärdet på 0,1 atom-%. På ytan av kopparblecket är det relativa höga halter av väte, kol och syre. Det kvarstår ett mycket tunt lager av adsorberat vatten och kolväten på ytan, trots att mätningen görs i ultrahögvakuum. Djupare in i kopparblecket är halterna av dessa grundämnen för låga för att kunna bestämmas med CONTES.

Genom att anpassa spektret med programmet SIMNRA erhöll man en mycket bra överensstämmelse för 300 ppm atomandelar, det vill säga < 5 ppm viktsandelar väte i kopparmaterialet och med 1,5 monolager vatten adsorberat på kopparytan (se figur D-3). Detta ger en relativt stark vätesignal. Felgränserna i mätdata gör att värdena sprids slumpvis på ena eller andra sidan om "börvärdet".

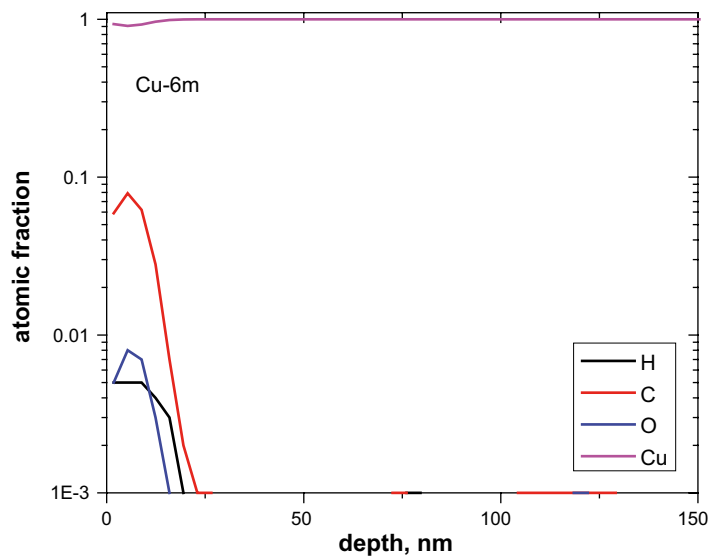
Samma analyser gjordes på kopparprover som inte varit exponerade för vatten, vilka redovisas i tabell D-2, tillsammans med analysresultat för palladiumfiltret i 6-månadersförsöket. Kopparproverna uppvisade sinsemellan inte några signifikanta skillnader i väteinnehåll. Den statistiska osäkerheten i datainsamlingen och detektorkänsligheten leder till statistiska fel på 50–100 ppm. Det kan också förekomma systematiska fel av samma storleksordning.

Mätning på palladiummembranet

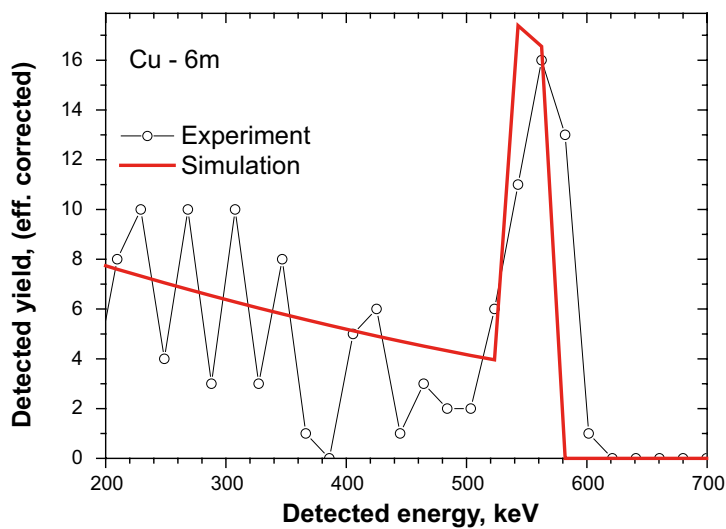
Resultat från ERDA-mätningar på palladiumfiltret från 6-månadersförsöket presenteras i figur D-4. Resultaten från CONTES respektive SIMNRA överensstämmer inom felgränserna. Vätekonzentrationen bestämdes till 4 000 ppm atomandelar, det vill säga < 40 ppm viktsandelar.



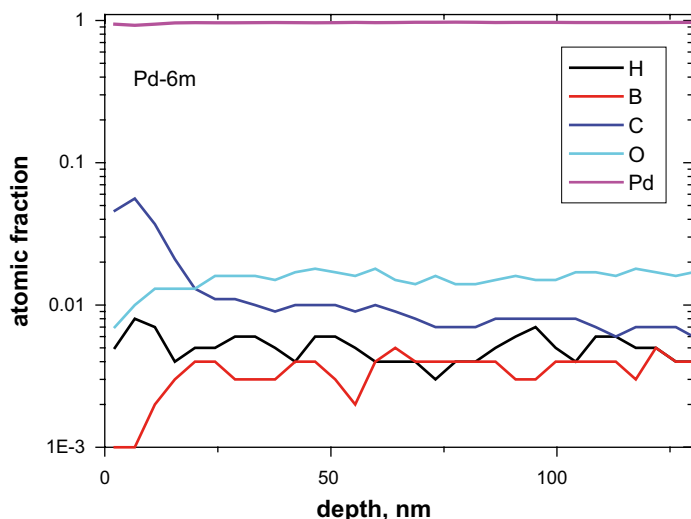
Figur D-1. TOF-ERDA spektrum av ren Cu: Varje atommassa motsvaras av en kurva. Här har för tydlighets skull kurvan för syre accentuerats.



Figur D-2. Koncentrationsprofiler för väte, kol, syre och koppar (100 %) mätta på kopparbleck.



Figur D-3. Energispektrum för väte i kopparprov (6 månaders exponering). Anpassning med programmet SIMNRA.



Figur D-4. Djupprofilskoncentrationer i palladiummembranet efter 6 månader för väte, bor, kol och syre. Koncentrationerna är beräknade med CONTES.

Tabell D-2. Vätekoncentrationer i atomandelar för kopparbleck efter olika behandlingar samt palladiumfilter efter 6 månader i experimentuppställning.

Prov	Cu-obehand ^a	Cu-EP ^b	Cu-HR ^c	Cu-6mån ^d	Pd-6mån ^d
H-konc.	400 ppm	300 ppm	300 ppm	300 ppm	4 000 ppm
Kommentar	2 % syre				

^a Såsom inköpt.

^b Elektropolerat.

^c Vätgasreducerat efter EP.

^d 6 månaders experiment.

Slutsats

Resultaten från analyserna med ERDA visar att vätekoncentrationen i kopparblecken före och efter exponering i syrgasfritt rent vatten under 6 månader är lika inom ovan angivna felgränser.

Med ERDA-metoden kan inte någon skillnad påvisas.

D3 Analyser med ICP-MS

Kort teori för ICP-MS

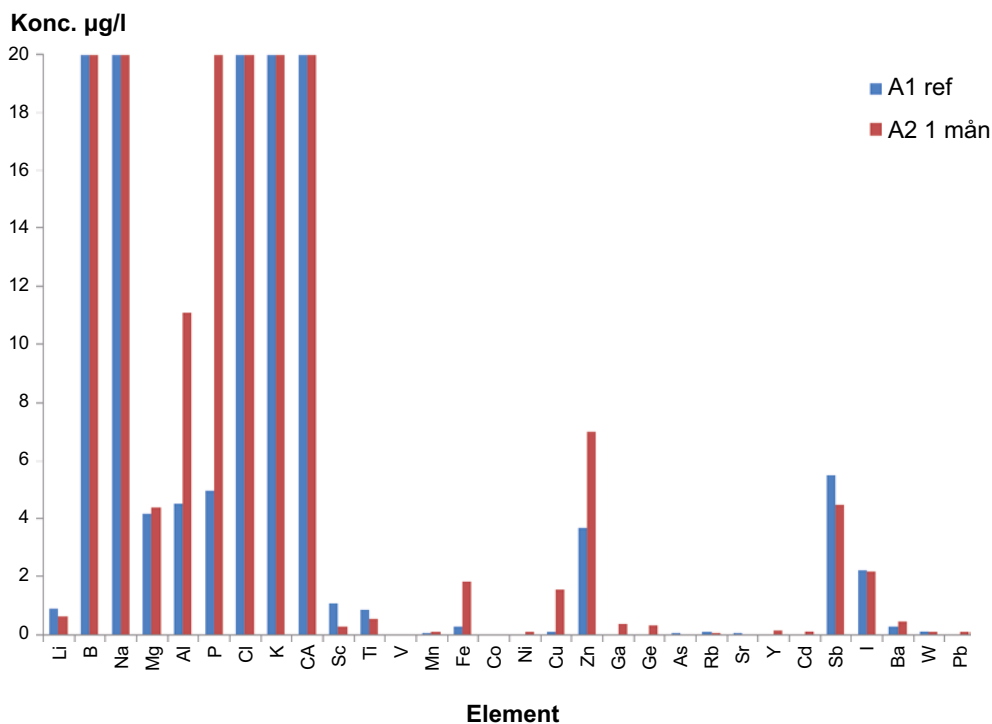
ICP-MS (från engelskans Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) är en teknik för att mäta låga halter av element i vätskeprov. En ICP-MS-mätning börjar med att introducera vätskeprovet genom att först förvandla det till en dimma av vätskedroppar med hjälp av en s.k. nebulisator och spraykammare. Dimman sugas sedan in i ett argonplasma där vätskan förångas och molekylerna i provet bryts ner till sina atomära beståndsdelar pga. av den höga temperaturen i plasmat. Plasmat joniserar även en del av atomerna och de jonerna leds sedan in i en kvadrupolmassanalysator som separerar jonerna med avseende på massa och laddning (m/z). Kvadrupolen skickar vidare joner med en viss m/z-kvot till en detektor som registrerar hur många joner som träffar den under en viss tidsrymd. Antalet joner per tidsrymd kan sedan relateras till koncentrationen av elementet i provet genom att man först kalibrerat instrumentet med standardlösningar med kända koncentrationer och isotopförhållanden av de element man vill undersöka.

Vilka element som kan bestämmas med ICP-MS begränsas av joniseringsgraden av elementen, m/z-överlappande isotoper från andra element samt svårönderdelade och rikligt förekommande molekyler med överlappande m/z. Exempelvis störs järnanalysen av argonoxid. Problemen med interferenser kan stävjas genom att man tar fasta på en mindre störd isotop av samma element eller genom att introducera en reaktions- eller kollisionsgas (Tanner et al. 2002) för att neutralisera de störande elementen eller molekyler. Man kan även i vissa fall teoretiskt beräkna och uppskatta hur mycket ett visst element stör ett annat.

Analys av vattenprover

En Nexion 300D (Perkin Elmer) användes för att analysera vattenproverna och instrumentet kalibrerades med multielementlösningar som bereddes från rena elementstandarder med naturliga isotopförhållanden avsedda för ICP. Eftersom låga halter skulle undersökas var risken stor för kontamination. Därför bereddes kalibreringslösningarna i en laminarflödesbänk ("LAF-bänk", som fungerar som ett renrum i miniatyr) och puderfria gummihandskar användes vid hantering av alla lösningar. Först användes en semikvantitativ metod för att detektera vilka element och i vilken storleksordning de förekom i vattenproven A1 och A2 (figur D-5). De flesta element som visserligen kunde detekteras sållades bort på grund av alltför låga halter, för att de är vanligt förekommande i glas och/eller för att de är störda av interferenser, medan några element (Mg, Cu, Zn, Sb och Fe) ansågs kunna bestämmas kvantitativt och valdes för fortsatta studier.

Inte ens ^{57}Fe var helt problemfritt som alternativ till ^{56}Fe . Att det mesta bestod av vatten innebär att ^{17}O inte är försumbart vid analyserna. För att avlägsna interferenser på ^{57}Fe från bland annat $^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}$ användes ammoniak som reaktionsgas när ^{57}Fe mättes, och för att man skulle vara säker på att ^{63}Cu inte stördes av eventuella PO_2 -molekyler undersöktes även ^{65}Cu som är signifikant mindre störd av PO_2 -molekyler. För 6-månadersproverna analyserades även Pd, och tre av de mest förekommande isotoperna valdes ut för att man skulle kunna undersöka och undvika möjliga problem med överlappande molekyler. Totalt analyserades 8 st vattenprover kvantitativt med analyserna uppdelade vid tre separata tillfällen.



Figur D-5. Uppskattning av halterna av Li, B, Na, Mg, Al, P, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Cd, Sb, I, Ba, W och Pb i vattenprover gjord med semikvantitativ analys. Notera att y-axeln är kapad vid 20 mg/L för att element med lägre halt skall synas tydligare.

Resultat av mätningar på vattenfasen

Resultaten från de kvantitativa resultaten visade inte på några skillnader mellan renvatten och urgasat vatten, då alla element låg under gränser för detektion. Det betyder att urgasningsproceduren inte introducerade någon kontamination. Efter 1 månad är det skillnad mellan A1 och A2 gällande halterna av Zn, Cu och Fe (figur D-6). Vid 3 månader kan man se skillnader för samtliga analyserade element mellan ovan- och bottenprover (figur D-6), men vid 6 månader har skillnaderna försvunnit (figur D-7). I samtliga prover blev det samma Cu-halt oavsett vilken Cu isotop man räknade med, vilket tyder på avsaknad av interferens från PO₂. För 3-månadersproverna var Fe-halten mycket osäker då för höga Fe-halter användes i kalibreringslösningarna. Pd-halten i 6-månadersproverna låg för alla undersökta isotoper under detektionsgränsen. Halterna av vissa element var ibland högre i prov där experimentet avbrutits tidigare jämfört med experiment som fortgått under längre tid. Skillnaderna beror antagligen på naturliga skillnader i den experimentella miljön (t ex olika sammansättning hos glasbägare etc.), alternativt på *kontaminering någonstans i analysprocessen*³. Då alla halter ligger inom samma område tyder skillnaderna inte på någon större betydelse för tolkningen av data.

D4 Beskrivning av XRF mätningar på glas

Allmänt

Energiupplöst röntgenfluorescensspektroskopi (ED-XRFS) är en metod för bestämning av element-sammansättning i fasta (och flytanden) ämnen. Provet bestrålas med röntgenstrålning av hög energi, och när strålningen absorberas slås elektroner i de inre skalorna ut. Återgången från detta exciterade tillstånd innebär att elektroner från högre energinivåer faller in. Vid denna relaxation till grundtillståndet avges röntgenfotoner som svarar mot skillnaden mellan elektronnivåer för vart atomslag för sig, det vill säga det avges elementspecifik röntgenstrålning. Genom att mäta den avgivna strålningens energi och intensitet kan man erhålla sammansättningen, i fasta ämnen kvantitativt ner till ppm-nivå. För noggranna mätningar krävs standarder med kända mängder/halter.

Mätning skedde på Duranglas för undersökning av kopparhalt, eventuellt som beläggning. Ytkoncentrationen kvantifieras med hjälp av en standard med känd mängd/tjocklek. Mätningens bakgrund korrigeras mot ett icke belagt, ”blankt”, material (ex mycket rent elektronikkisel). För kopparfilmer tunnare än 100 nm gäller att tjockleken (mängden) är proportionell mot intensiteten (ur topparea) på CuK α -toppen vid 8,04 keV, vilket utnyttjades vid kalibreringen i vårt fall.

Instrument (Ångströmlaboratoriet)

PAN Epsilon 5 för energiupplöst röntgenfluorescensspektroskopi

Röntgenrör: Gd 25–100 kV, 0,5–24 mA, max 600W.

Detektor: Ge 0,7–100 keV (kyld med flytande kväve).

Upplösning: < 140eV, Max räknehastighet 100 000 cps.

Analysdetaljer vid kopparanalys:

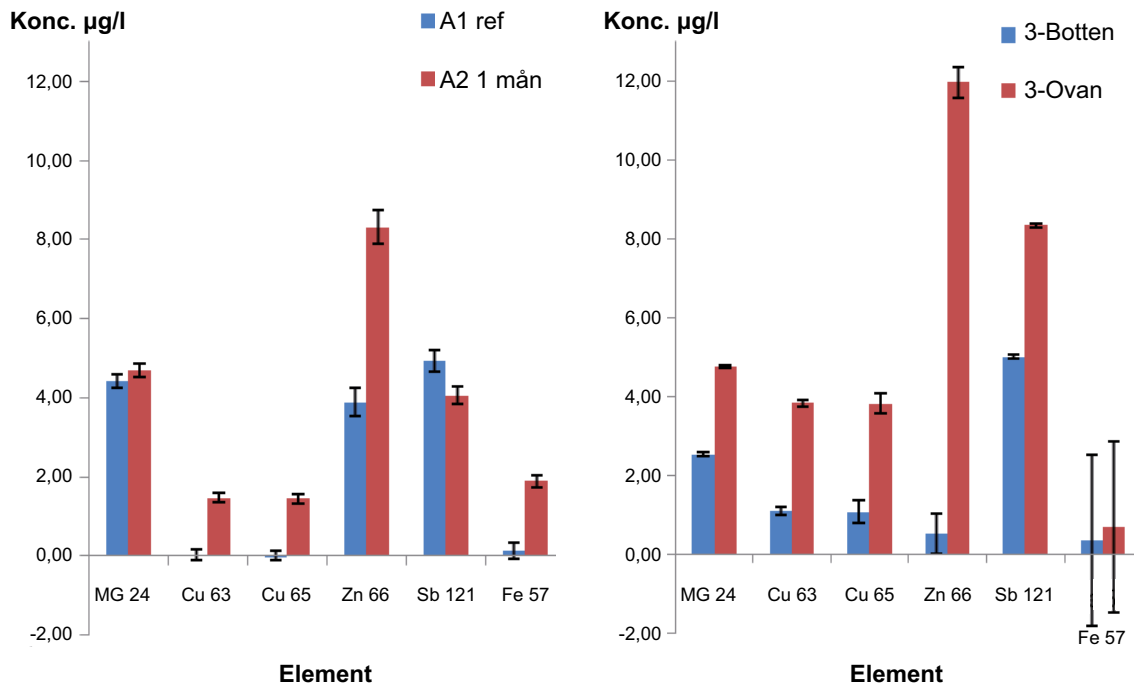
Germanium som sekundär strålningskälla för ökad känslighet för koppar.

Inställning: 75 kV, 8mA; mättider 360 sekunder, tre mätningar per prov.

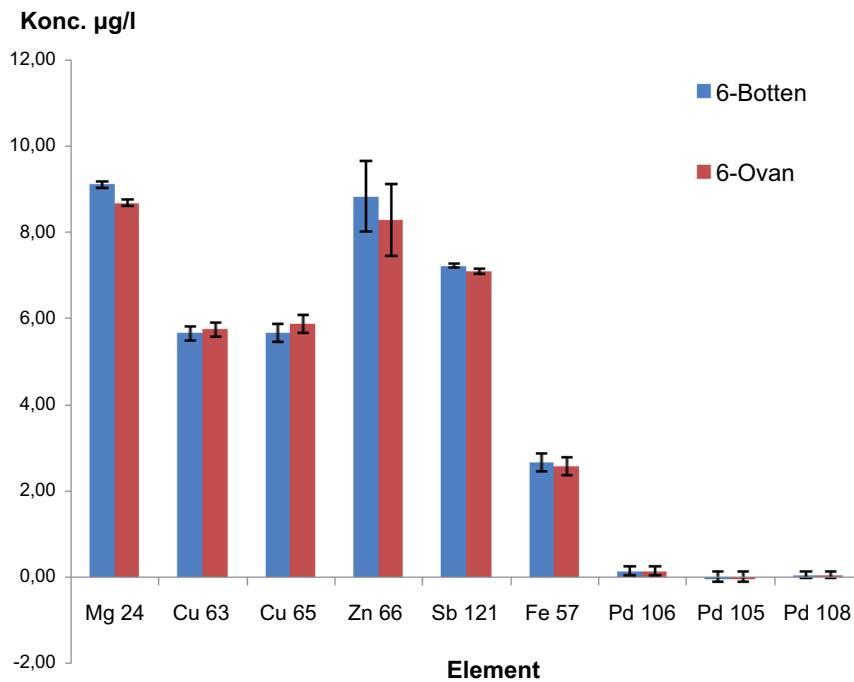
Känslighet för koppar: $2 \cdot 10^{-10}$ mol/cm², vilket motsvarar 0,01–0,02 nm tjock kopparfilm.

Känsligheten beräknades från standard (35 nm kopparfilm på elektronikkisel) och blankprov (enbart elektronikkisel). Intensiteten relateras till rörströmmen (i mA).

³ Tremånadersprovet (figur D-6, höger del) verkar ha kontaminerats: Prover tagna vid ytan ger genomgående högre analysvärden än de tagna vid botten på ett systematiskt sätt. Sexmånadersprovet (figur D-7) uppvisar inte alls något sådant. Genom mycket låga halter är alla analyser känsliga för systematiska fel.



Figur D-6. Jämförelse av koncentrationerna för Mg, Cu, Zn, Sb och Fe mellan A1 och A2 (till vänster) och mellan 3-månaders ovan- och bottenprover (till höger). De svarta staplarna indikerar osäkerhet i de beräknade koncentrationerna. (Negativa koncentrationer är en artefakt) För kommentar till höger del, se text ovan.



Figur D-7. Jämförelse av koncentrationerna för Mg, Cu, Zn, Sb, Fe och Pd mellan 6-månaders ovan- och bottenprov. De svarta staplarna indikerar osäkerhet i de beräknade koncentrationerna. (Negativa koncentrationer är en artefakt.)

Vid mätning på glaset observerades överlapp med ZnK α -toppen. Därför gjordes en profilanpassning för att separera Zn- och Cu-topparna. För den anpassade topparean för CuK α erhöles för standarden 133 cps/mA. Eftersom tjockleken var 35 nm var känsligheten 3,80 cps/mA/nm. Detta värde har använts för tjockleksberäkningarna som redovisas i nedanstående tabell över mätningarna på glaset.

Prov:	Glas-6mån	Glas-1mån	Glasblank	Si-blank
CuK α (cps/mA), rådata	1,98; 2,13 ^a	1,86	1,86	1,78*
CuK α (cps/mA), korrigerade data*	0,2; 0,26	0,08	0,08	
Tjocklek (nm)**	0,05–0,07	0,02	0,02	–
Tjockleksökning *** (nm)	0,03–0,05	0,00		

^a Båda sidor mättes.

* Bakgrundsvärdet 1,78 subtraheras från rådata.

** Konversionsfaktor 3,80 cps/mA/nm.

*** Ökning genom exponering för vatten (med kopparbleck) jämförd med glasblank.

Beräkning mol/ytarea för kopparbeläggning.

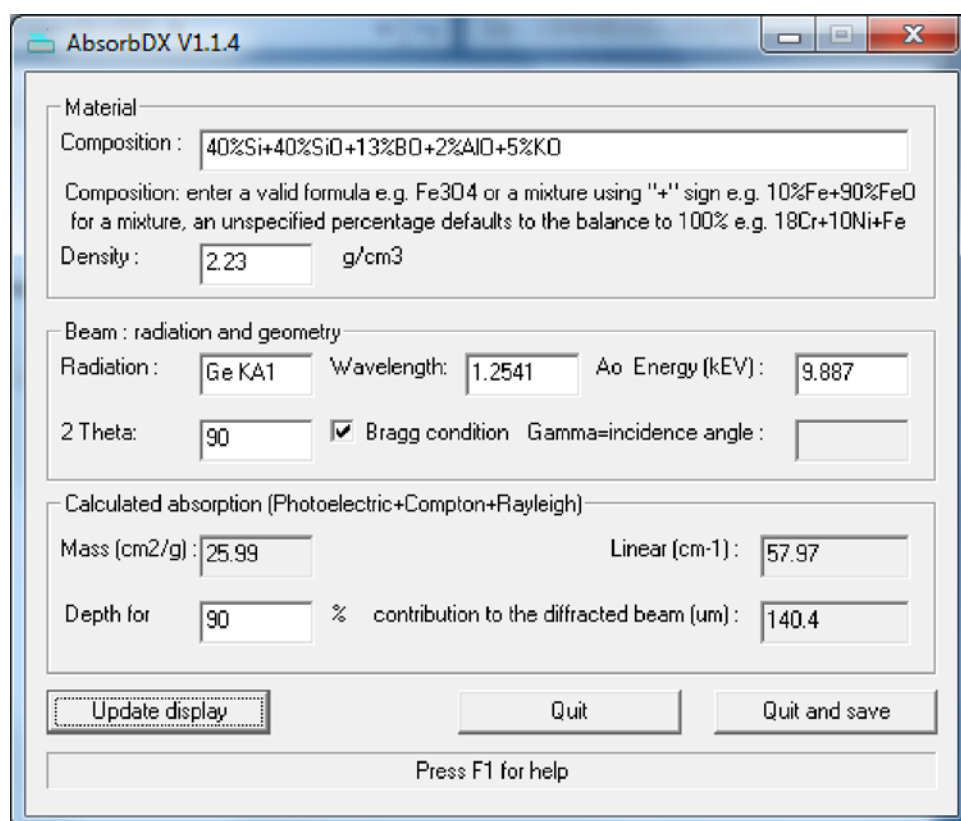
För 1 Å Cu film (0,1 nm), densitet 8,92 g/cm³ och molmassa 63,55 g/mol:

En cm² Cu-film har volymen $1 \cdot 10^{-8}$ cm³ och massan $8,92 \cdot 10^{-8}$ gram. Antal mol för 1 cm² av denna kopparfilm är $8,92 \cdot 10^{-8} / 63,55$ mol. Detta innebär $1,40 \cdot 10^{-9}$ mol/Å/cm² = $1,40 \cdot 10^{-8}$ mol/nm/cm².

Beräkningar från analyserna av glaset

0,03–0,05 nm motsvarar ökningen av kopparsignalen på 6 månader. Det ger med oförändrad öknings-takt maximalt 0,1 nm/år = $1,4 \cdot 10^{-9}$ mol/cm². Då glasets ytarea är cirka 100 cm² innebär det en totalmängd av $1,4 \cdot 10^{-7}$ mol.

Beräkning av inträngnings- och informationsdjup XRF



Bruker absorber DX V1.1.4 enl. inställningar ovan (exempel)

Glaset bestrålas med $\text{GeK}\alpha_1$ -strålning och utgående $\text{CuK}\alpha$ -strålning mäts. Eftersom det är olika energier blir också absorptionen olika. Duranglasets sammansättning enligt rutan "Composition".

Resultat:**Inträngning i Duranglas av $\text{GeK}\alpha$ -strålning**

50 % = 42 μm

90 % = 140 μm

Utträngning i Duranglas av $\text{CuK}\alpha$ -strålning

50 % = 23 μm

90 % = 77 μm

Analysdjup ca 30–50 μm , att jämföra med mycket ytkänslig elektron-spektroskopi.

Beräkningar och estimeringar

E1 Beräkning av utlösta kopparmängder

Antagande 10 ppb/år i 100 ml vatten. (Analysmetod: ICP-MS).

10 ppb i 100 gram vatten = $1 \cdot 10^{-6}$ gram koppar (atommassa 63,5 g/mol) det vill säga ca $2 \cdot 10^{-8}$ mol Cu utlöst per år.

Uppskattning av väteinnehållet i Pd-folien vid låga vätgastryck och rumstemperatur

Källa för relation mellan vätgastryck och väteinnehåll i Pd: (Flanagan et al. 1981).

Ur grafen: 750 mTorr (10 Pa) för PdH_{0,006} vid rumstemperatur. Flera undersökningar visar att vätehalten varierar mellan 0,002 och 0,006 beroende på metallens mikrostruktur (Luo och Flanagan 2002, 2006).

Palladiumfoliens väteinnehåll (som atomärt väte) uppskattas från antagandet att väte är inlöst som en fast lösning där väteinnehållet beror av vätgastrycket enligt $p(\text{H}_2)^{1/2}$.

Palladiumfoliens dimensioner: Diameter = 20 mm, tjocklek 0,1 mm; Volym = 0,0314 cm³;

Massa = 0,38 gram (Densitet 12,026 g/cm³).

0,38 gram Pd innebär således 0,00357 mol (Molmassa 106,42 g/mol).

Vätetryck (mTorr)	Innehåll väte (x) i Pd som PdH _x	Mängd i Pd som H ₂ (mol)	Vikts-ppm
750	0,006	$21 \cdot 10^{-6}$ mol	56
75	0,0019	$6,8 \cdot 10^{-6}$ mol	18
64 (Main 1)*	0,0017	$6,1 \cdot 10^{-6}$ mol	16
7,5	0,0006	$2,1 \cdot 10^{-6}$ mol	6
0,75	0,00019	$0,68 \cdot 10^{-6}$ mol	1,8
0,37**	0,00013	$0,46 \cdot 10^{-6}$ mol	1,2

* Från figur 5-2, 4 000 h.

** Vätgasinnehåll i luft.

Beräkning av mängden vätgas i gasfasen:

Gasvolymen i systemet är: 186 cm³.

Formel för beräkning:

$$\text{Mängden vätgas} = \frac{0,186(l) \times p(\text{mtorr})}{25,5 \times 760000}$$

25,5 = Molvolym (l/mol).

760 000 = Tryckomvandlingsfaktor mellan mTorr och atm.

Vätetryck (mTorr)	Mängd väte i gasfas 186 cm ³	Mängd i Pd som H ₂ (mol) RT	Andel väte i gasfas
750	$7,3 \cdot 10^{-6}$ mol	$21 \cdot 10^{-6}$ mol	26 %
75	$7,3 \cdot 10^{-7}$ mol	$6,8 \cdot 10^{-6}$ mol	10 %
64 (Main 1)	$6,4 \cdot 10^{-7}$ mol	$6,1 \cdot 10^{-6}$ mol	8,7 %
7,5	$7,3 \cdot 10^{-8}$ mol	$2,1 \cdot 10^{-6}$ mol	3,3 %
0,75	$7,3 \cdot 10^{-9}$ mol	$0,68 \cdot 10^{-6}$ mol	1,1 %
0,37	$3,7 \cdot 10^{-9}$ mol	$0,46 \cdot 10^{-6}$ mol	0,80 %

ERDA-analys gav 4 000 atom-ppm H.

Detta innebär att det i 0,38 gram Pd (= 0,00357 mol) finns $1,4 \cdot 10^{-5}$ mol H (atomärt).

Omräknat till molekylärt väte: $7 \cdot 10^{-6}$ mol H₂

E.2 Beräkning av mängden väte i kopparblecken

Total mängd koppar är ca 6,3 gram.

Från smältanalys (Bruker)

Vätekoncentrationen bestämdes till följande värden (bilaga D1):

Cu (1 månad) = 3,4 ppm (St.dev. 0,7 ppm).

Cu (vid start)⁴ = 2,4 ppm.

$3,4 \cdot 10^{-6} \cdot 6,3 \text{ gram H} = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ gram H} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol H}_2$.

Detta värde korrigerat för väteinnehåll i Cu-blecken före korrosionsexperimentet ger

$1,0 \cdot 10^{-6} \cdot 6,3 \text{ gram H} = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ gram H} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol H}_2$

Från ERDA-analyserna

Cu (1 månad) = 5 ppm

Cu (vid start) = 5 ppm

Omräknat blir det totala väteinnehållet för Cu (1 månad)

$5,0 \cdot 10^{-6} \cdot 6,3 \text{ gram} = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ gram} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol H}_2$

Detta värde korrigerat för väteinnehåll i Cu-blecken före korrosionsexperimentet:

Cu (1 månad) – Cu (vid start) = 0

⁴ Gavs beteckning Cu-HR av Bruker.