

Hannu Hänninen, Willis Forsling

Dnr 46/07  
2007-10-29**Några kommentarer till den publicerade studien "Corrosion of Copper by Water" av P. Szakalos, G. Hultquist och G. Wikmark**

Szakalos et al. (2007) har anmält att korrosion av koppar genom väteutveckling kan ske även i rent, avjoniserat, syrefritt vatten vid 73°C. Artikelns innehåller några nya resultat jämfört med tidigare liknande studier i rent, avjoniserat och destillerat vatten vid 25°C av Hultquist (1986). Artikelförfattarna själva anser att deras nya resultat visar att korrosionsegenskaperna för kopparkapslar i slutförvaret av använt kärnbränsle inte är tillräckligt bra och KBS-3 konceptet delvis bör omprövas. MKG har haft kontakt med Professor Digby D Macdonald vid Pennsylvania State University som bl.a. meddelar att resultaten beror på systemets "redoxpotential, koncentrationen av Cu(I) och pH".

Hultquists ursprungliga experiment har kommenterats och kritiserats t.ex. av Simpson och Schenk (1987) (Cu >99.7%, 0.1 mm tjocka folier, yta 2400 (214 g) och 1200 cm<sup>2</sup> (107 g) i två olika neutrala syrefria kloridlösningar vid 25°C) och Eriksen et al. (1989) (Cu >99.7 % och 99.9995%, 0.1 och 0.025 mm tjocka folier med respektive ytor på 1600 (142 g) och 600 cm<sup>2</sup> (13 g) i rent, avjoniserat och destillerat vatten vid 25°C), som i sina försök inte kunde upptäcka någon väteutveckling med gaskromatografi.

Nu anser alltså forskarna Szekalos et al. (2007) att korrosionshastigheten av koppar i rent syrefritt vatten är av storleksordningen mikrometer per år och förväntar sig därför att deras forskningsresultat kan få stora konsekvenser för kopparkapslarna i slutförvaret för använt kärnbränsle, eftersom kapslarna är varma under de första tusen åren och då skulle kunna korrodera genom väteutveckling även under syrefria förhållanden.

I den nya artikeln hävdar Szakalos et al. (2007) att kopparkorrosion i rent, avjoniserat vatten äger rum via en övergång från en O<sub>2</sub>-konsumerande process till H<sub>2</sub>-utveckling, vilket betyder att koppar kan korrodera i rent, syrefritt vatten med väteutveckling. I syrefritt vatten bildas då väteinnehållande korrosionsprodukter på kopparytan (t.ex. H<sub>x</sub>CuO<sub>y</sub>), vilka kontrollerar väteemissionen från den korroderande ytan genom transport via diffusion och extern, katalytisk oxidation av väte. Väteutvecklingen registrerades med hjälp av en tryckmätare och ett palladium membran (absolute pressure gauge and a palladium membrane). I den tidigare artikeln av Hultquist (1986) mättes väte med en fast elektrolytsensor (solid electrolyte probe). I den nya artikeln studerades OFHC Cu (99.95% Cu) 0.1 mm tjocka folier med en yta på 100 cm<sup>2</sup>, 8.93 g (tidigare >99.7% Cu 0.1 mm tjocka folier, yta 1460 cm<sup>2</sup>, 130 g) i rent, destillerat (och avjoniserat?!) vatten (0.1 dm<sup>3</sup>). Referensstudier (blank) gjordes också utan kopparfolie för att försäkra sig om att vätet kommer från korrosion av koppar.

Postadress  
c/o Miljödepartementet  
Regeringsgatan 30-32  
103 33 STOCKHOLM

Besöksadress  
Regeringsgatan 30-32  
Hus B, Uppgång B

Telefon  
08-405 17 92  
070-309 74 16

E-post  
bjorn.hedberg@  
environment.ministry.se

[www.kasam.org](http://www.kasam.org)

Simpson och Schenk (1987) och Eriksen et al. (1989) kunde som tidigare nämnts inte observera väteutveckling med gaskromatografi eller registrera motsvarande korrosionshastigheter som Hultquist (1986) i hans viktmätningar av kopparfolier.

Artiklarna av Hultquist (1986) och Szakalos et al. (2007) innehåller ingen diskussion om möjliga andra källor av väte såsom apparaturens konstruktionsmaterial, t.ex. AISI 316L rostfritt stål, glas och tätningar. Vattenkvaliteten skiljer sig mellan olika försök och en möjlig vätekälla är t.ex. organiska jonbyttarmaterial som har använts vid vattentillverkningen.

Den ursprungliga vätehalten i de kopparfolier som använts har inte dokumenterats. Efter glödning i väteatmosfär (1 atm) mellan 600...900°C kan 1...2.5 cm<sup>3</sup>/100 g Cu väte diffundera in i koppar (Gdowski och Bullen, 1988). Vätediffusion i koppar sker redan vid rumstemperatur och vätet är rörligt vid 50°C och kan då diffundera ut ur kopparn. Hultquist (1986) uppmätte en väteutvecklingshastighet på 2.2 10<sup>-6</sup> g väte h<sup>-1</sup> (130 g Cu >99.7%) och Szakalos et al. (2007) mätte vid 20°C en väteutvecklingshastighet på 0.37 ng h<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> (8.93 g Cu >99.95%), men observerade också att väteutvecklingen mätades efter en kort tid och fortsatte när temperaturen höjdes (se Figur 3 i deras artikel). Szakalos et al. (2007) anser att vätestrycket vid jämvikt för kopparkorrosion i vatten vid 73°C är 1 mbar. Men den ursprungliga vätehalten i koppar kan möjligen förklara alla ovan nämnda resultat.

En annan intressant iakttagelse kan göras i den figur som redovisar mätningar med SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) i Fig. 3. (Var är förresten SIMS mätningarna gjorda? Ingen redovisning av instrumentering eller tolkning av data har redovisats.). Av figuren framgår att mängden bildad CuO är högre under anoxiska förhållanden än i motsvarande syrehaltiga vatten, vilket är anmärkningsvärt. Oxidation Cu(0) => Cu(I) under syrefria förhållanden är termodynamiskt mycket mindre sannolik än oxidation av Cu(I) => Cu(II). (Man kan t.ex. jämföra jonpotentialerna). Det betyder att reaktionen Cu(0) + yH<sub>2</sub>O => H<sub>x</sub>Cu(I)O<sub>y</sub> + (2y -x)H<sub>ads</sub> (eller 2Cu(0) + H<sub>2</sub>O => Cu<sub>2</sub>O + 2H<sub>ads</sub>) är betydligt mindre sannolik än t.ex. Cu<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O => 2CuO + 2H<sub>ads</sub>. Bildad CuO kan därefter möjligen åter reduceras enligt 2CuO => Cu<sub>2</sub>O + O<sub>ads</sub>. Dessa reaktioner är mer sannolika (men fortfarande rent termodynamiskt osannolika) än de reaktioner som föreslås av P. Szakálos et al. i deras artikel.

Det betyder då att kopparmetallen själv inte reagerar utan att det är oxiderna på kopparytan som genererar den vätgas som registrerats. En förutsättning är naturligtvis att det finns ett lager av Cu<sub>2</sub>O på kopparytan från början. En sådan förklaring är i någon mening i överensstämmelse med kommentarerna från Prof. Macdonald ovan.

Vi har nu försökt att beskriva möjliga alternativa förklaringar till att P. Szakálos et al. registrerat väteutveckling i sitt försök, vilket de har tolkat som att koppar korroderar dvs. oxideras av vattnet. Det är nu viktigt att den nya frågeställningen om korrosion av koppar i syrefritt vatten undersöks grundligt på ett vetenskapligt oantastligt vis. För att fastställa att korrosion av koppar i syrefritt vatten kan äga rum genom väteutveckling måste först andra möjliga vätekällor uteslutas i experiment, vilka kan utgöra en enkel förklaring till de olika observationer som gjorts.

Termodynamiskt kan korrosion av koppar inte äga rum genom utveckling av väte. Man bör dock vara öppen för att termodynamiken kanske inte under alla förhållanden kan förutsäga alla resultat och möjligen kan korrosion av koppar äga rum under vissa villkor som

inte stämmer överens med termodynamiska teorier (se ”Editors note” i slutet av Eriksen et al. (1989)).

För Kärnavfallsrådet

Hannu Hänninen  
Willis Forsling

## Referenser

1. P. Szakalos, G. Hultquist and G. Wikmark, Corrosion of Copper by Water. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10(11) C63-C67 (2007).
2. G. Hultquist, Hydrogen Evolution in Corrosion of Copper in Pure Water. *Corrosion Science*, 26(2) 173-177 (1986).
3. J. P. Simpson and R. Schenk, Hydrogen Evolution from Corrosion of Pure Copper. *Corrosion Science* 27(12) 1365-1370 (1987).
4. T.E. Eriksen, P. Ndalamba and I. Grenthe, On the Corrosion of Copper in Pure Water. *Corrosion Science* 29(10) 1241-1250 (1989).
5. G.E. Gdowski and D.B. Bullen, Survey of Degradation Modes of Candidate Materials for High-Level Radioactive-Waste Disposal Containers. Volume 6. Effects of Hydrogen in Austenitic and Copper-Based Alloys. UCID-21362 Vol. 6, August 1988, Lawrence Livermore National Laboratory.

