

## **Kopparkorrosion i rent syrefritt vatten**

Kenneth Möller

Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut, SP,  
Enheten för materialteknik, Box 857, 501 15 BORÅS

December 1995

Denna rapport har gjorts på uppdrag av Statens kärnkraftinspektion, SKI.  
Slutsatser och åsikter som framförs i rapporten är författarnas egna  
och behöver inte nödvändigtvis sammanfalla med SKIs.

## Sammanfattning

Kopparkorrosion i rent vatten har studerats. Undersökningen är bl a föranledd av artiklar publicerade i Corrosion Science. I dessa artiklar presenterades resultat som visar att koppar kan korrodera i rent vatten i frånvaro av löst syrgas. Koppar oxideras i stället direkt av vattnet under bildning av vätgas.

Kvartsprovrör innehållande rent vatten och kopparbleck förslöts på två olika sätt. Tre provrör förslöts med hjälp av platinableck och tre med palladiumbleck. Palladiumblecken antogs kunna tjäna som selektiva membran för transport av eventuellt bildat väte ut från de slutna systemen samtidigt som de hindrade syre från att transporteras in i systemen. Platina är ej i lika hög grad genomträngligt för väte.

Försök genomfördes även med koppartrådar i provrör av sodaglas.

De isolerade systemen innehöll syre från början. Syret fanns dels löst i vattnet, dels i en luftspalt mellan vattenytan och palladium/platinablecken. Provrören förvarades i värmeskåp vid 50 °C i totalt två år.

De exponerade kopparblecken har analyserats med olika analysmetoder t ex reflektans-FTIR. Vidare har bildad mängd oxid bestämts genom betning och vägning.

Våra iakttagelser och slutsatser kan sammanfattas:

1. Vi har inte kunnat iaktta någon färgskillnad hos koppar mellan Pd- och Pt-förslutningarna utom i ett fall gällande koppartråd i sodaglas. Skillnaden i detta fall var dock liten.
2. Vi har inte observerat någon signifikant skillnad i bildad mängd oxid hos kopparblecken mellan Pd- och Pt-förslutningarna i kvartsprovrör.
3. Vi har inte kunnat iaktta någon oxidtillväxt mellan år 1 och år 2. Troligen sker all oxidation snabbt, då löst syre fortfarande finns närvarande.
4. En eventuell korrosionshastighet vid 50 °C är under 2.3 µg koppar/cm<sup>2</sup>/år.
5. En viss obalans har iakttagits mellan bildad mängd oxid och förväntad bildad mängd oxid beräknad på ursprunglig mängd syre i systemen.
6. En signifikant mängd vatten har "försvunnit" från kvartsprovrören.

# Innehåll

	Sida
Sammanfattning	ii
1. Inledning	1
2. Uppdrag	2
3. Utförande	3
3.1 Experimentuppställning	3
3.2 Undersökning av bildade oxidskikt	4
3.3 Läcktestning	4
4. Resultat	5
4.1 Färgförändringar och förändringar av vattennivå	5
4.1.1 Kopparbleck i kvartsprovrör	5
4.1.2 Koppartråd i provrör av sodaglas	5
4.2 Bestämning av sammansättningen hos bildade oxidskikt	5
4.2.1 FTIR-spektroskopi	5
4.2.2 UV-VIS-NIR-spektroskopi	7
4.2.3 SIMS	8
4.3 Bestämning av bildad mängd oxid	9
4.3.1 Bestämning av bildad mängd oxid genom betning och vägning	9
4.3.2 Bestämning av mängd oxiderad koppar med AAS	11
4.3.3 Beräkning av bildad mängd oxid utgående från ursprunglig mängd syre i systemet	11
4.3.4 XPS + mekanisk slipning för bestämning av bildad oxidmängd	12
4.4 Undersökning av oxidskikten med svepelektronmikroskop	12

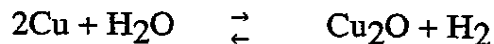
<b>5. Diskussion</b>	<b>15</b>
<b>6. Slutsatser</b>	<b>16</b>
<b>7. Referenser</b>	<b>17</b>
<b>Bilaga</b>	<b>18</b>

# 1. Inledning

Denna undersökning har initierats av och utförts på uppdrag av Statens Kärnbränslenämnd (SKN). SKN upphörde som egen myndighet den första juli 1992. SKNs uppgifter har övertagits av Statens Kärnkraftinspektion (SKI).

Undersökningen är bl a föranledd av en artikel [1], som publicerades av Dr Gunnar Hultquist, Kungliga Tekniska Högskolan, i Corrosion Science 1986. I denna artikel presenterades resultat som visar att koppar kan korrodera i rent vatten i frånvaro av löst syrgas. Koppar oxideras i stället direkt av vattnet under bildning av vätgas.

Detta påstående har väckt kritik från andra forskare. Försök av dessa att detektera vätgas vid korrosion av koppar i rent syrefritt vatten har misslyckats [2,3]. Kritikerna menar att jämvikten för den aktuella reaktionen



ligger mycket långt förskjuten mot vänster. Partialtrycket av vätgas vid denna reaktion ligger under det naturligt förekommande partialtrycket av vätgas i atmosfären. Hultquist uppmätte emellertid mycket högre partialtryck (0.1 atm) under sitt försök.

För att verifiera sitt antagande om att koppar kan undergå vätgasutvecklande korrosion i rent syrefritt vatten har Hultquist, Chuah och Tan under senare år utfört nya försök [4]. Provrör innehållande koppar och vatten förslöts på två olika sätt. Ett med hjälp av platinableck och ett med palladiumbleck. Provrören innehöll även syre från början. Syret fanns dels löst i vattnet dels i en luftspalt ovanför vattenytan. Vattnet var frånsett lösta gaser helt rent.

Palladiumblecket antogs kunna tjäna som ett selektivt membran för transport av väte ut från systemet samtidigt som det hindrade syre från att transporteras in i systemet. Platinablecket är ej genomträngligt för vare sig väte eller syre.

Vid detta försök kunde Hultquist m fl observera att korrosion av koppar skedde i det system som förslutits med palladiumbleck efter det att allt syre förbrukats. Någon motsvarande kopparkorrosion ägde däremot ej rum i det system som förslutits med platinableck.

Graden av korrosion avgjordes bl a genom okulärbesiktning. Dvs genom att iaktta graden av missfärgning av kopparproverna.

## 2. Uppdrag

Upprepning av Hultquists experiment enligt ref [4].

På SP:s förslag planerades även vissa experiment för att närmare undersöka vilken påverkan palladium- respektive platinaförslutning har på oxidationen av koppar. Dessa experiment genomfördes aldrig då vi inte kunde finna någon skillnad i oxidationsförlopp mellan de två olika förslutningarna.

Under uppdragets gång har emellertid nya undersökningar initierats, framförallt för att bestämma sammansättning och tjocklek hos bildade oxidskikt. Även tätheten hos fogarna till förslutningarna har testats.

Vidare ingick i uppdraget att studera lämplig litteratur som behandlar kemiska och fysikaliska egenskaper hos platina och palladium, framförallt diffusion och permeation av syre och väte i dessa metaller. Någon närmare presentation av denna studie ges inte i denna rapport. Däremot presenteras en lista på studerad litteratur i en bilaga.

Hultquist har under uppdraget, såsom underkonsult, bistått oss med råd och anvisningar. Det var också Hultquist som på SP:s uppdrag förslöt provrören. Vi har under undersökningens gång haft kontakt med Hultquist och diskuterat erhållna resultat.

Vidare har Gunnar Hultquist på SP:s uppdrag genomfört SIMS- och XPS-analyser av bildade oxidskikt. Vissa av dessa undersökningar redovisas närmare nedan.

Vi vill här tacka Gunnar Hultquist för att han bistått oss i denna undersökning.

### 3. Utförande

#### 3.1 Experimentuppställning

Tre provrör innehållande kopparbleck och vatten förslöts med palladiumbleck och tre provrör med platinableck. TORR SEAL [5] från Varian Associates användes vid förslutningen. Förslutningen utfördes vid rumstemperatur. Vattnets var emellertid vid förslutningstillfället förvärrat till 50 °C.

Tjockleken hos kopparblecken var 0.1 mm och den exponerade ytan i varje provrör var 80 cm<sup>2</sup> fördelad på fem bleck (10 x 80 mm). Enligt Hultquists anvisningar slipades kopparblecken med ett mycket fint slippapper för att avlägsna oxid och annan eventuell beläggning. De slipade blecken avtorkades sedan väl med mjukt papper för att avlägsna eventuella föroreningar\*.

Tjockleken hos palladium- och platinablecken var 0.125 mm. Provrören var 95 mm höga och med en diameter på 18 mm. Materialet i provrören var kvartsglas. De isolerade systemen innehöll syre från början. Syret fanns dels löst i vattnet, dels i en luftspalt mellan vattenytan och palladium/platinablecken. Luftspalten var ca 3 mm. Vattenmängden var 24 cm<sup>3</sup>.

De tre metallblecken ovan är inköpta från Goodfellow Metals Ltd, Cambridge, England. Föroreninghalten hos metallerna är mindre än 40 ppm. Vattnet vi använt är införskaffat från Borås sjukhus. Det är trippeldestillerat och har en resistivitet högre än 50 MΩm.

Experimentuppställningen beskriven ovan är i princip densamma som i Hultquists experiment. Geometrier och dimensioner är dock inte lika. Hultquist använde vidare sodaglas och inte kvartsglas. För att än mer efterlikna de ursprungliga experimenten förslöts därför även provrör av sodaglas innehållande koppartrådar. Diametern på dessa provrör var 9 mm och höjden 25 mm. Koppartrådarna hade en diameter på 3.15 mm. Total exponerad kopparyta i varje rör var 5.8 cm<sup>2</sup>. Två rör förslöts med palladiumbleck och två med platinableck.

Samtliga tio provrör förvarades i ett värmeskåp vid 50 °C.

\* Vid betningen av de oxiderade kopparblecken (se nedan) kunde vi i betlösningen efter någon månad upptäcka mycket små mängder sediment. EDX-analys visade att sedimentet innehöll kisel. Detta bestod därför troligen av SiC från slippapperet. Ett lämpligt slutsteg i behandlingen av kopparblecken torde därför ha varit att ultraljudtvätta dessa i något lämpligt organiskt lösningsmedel. En sådan åtgärd stred emellertid mot vårt uppdrag, vilket var att upprepa Hultquists experiment. Vi bedömer dock, att närvaro av SiC haft en liten påverkan på oxidationsförloppet.

Efter ca 8 månader sprang förslutningen (Pt-bleck) till ett av kvartsprovvrören läck, vilket ledde till en mycket snabb oxidering av kopparblecken. I samband med detta togs ett av de Pd-förslutna rören i anspråk för läckttestning. Även förslutningen till ett av sodaglasprovvrören sprang läck efter ganska kort tid.

### 3.2 Undersökning av bildade oxidskikt

De bildade oxidskikten har undersökts m h a Fouriertransforminfrarödspektroskopi (FTIR). Reflektansmätningarna genomfördes m h a en RAS-tillsats (RAS - Reflectance Absorptance Spectroscopy).

Reflektansmätningar har även genomförts inom våglängdsområdet 200-2000 nm m h a en UV-VIS-NIR-spektrofotometer utrustad med en integrerande sfär (UV-VIS-NIR-ultraviolett-visuell-nära infraröd).

Oxidskikten undersöktes också med svepelektronmikroskopi - SEM.

Vidare har Gunnar Hultquist genomfört en undersökning med SIMS - Secondary Ion Mass spectrometry och XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy (ESCA).

Bildad mängd oxid har bestämts genom betning och vägning. Betningen utfördes med amidosvavelsyra (5-vikts-%) utom i den första betningen då HCl användes. HCl visade sig emellertid angripa metallisk koppar i alltför hög grad för att ge en god bestämning av dessa relativt tunna oxidskikt.

Vidare har mängden koppar i betlösningarna bestämts med Atomabsorptionspektroskopi (AAS).

### 3.3 Läckttestning av fogar och förslutningsbleck

Fogar och förslutningsbleck har läckttestats på Chalmers Tekniska Högskola med en heliumläckttestare. De provrör, där en mycket snabb oxidering skedde, visade sig ha små läckor, i form av porer, i själva fogen. Läckan fanns alltså inte mellan fogmaterialet (TORR SEAL) och provröret/förslutningsblecket. Då läckaget uppstod plötsligt efter en längre tids exponering och i själva fogen visar detta att förslutningen inte är helt trivial att genomföra.

De två andra förslutningarna befanns vara helt täta. De kunde bibehålla ett vakuum som var bättre än  $10^{-10}$  mbar.



## 4. Resultat

### 4.1 Färgförändringar och förändringar av vattennivå

#### 4.1.1 Kopparbleck i kvartsprovrör

Efter ca ett års exponering kunde vi inte iaktta någon färgskillnad mellan palladium- och platinainneslutna kopparbleck. Vi har heller inte kunnat iaktta någon skillnad under försökets gång. Detta gäller även efter två års exponering. Vi kunde däremot iaktta en viss förlust av vatten i kvartsprovrören. Vattennivån sjönk ca 3 mm. Detta är en signifikant sänkning av den ursprungliga nivån som var ca 90 mm.

#### 4.1.2 Koppartråd i provrör av sodaglas

Efter ca 3000 timmar kunde vi iaktta en färgskillnad mellan trådar inneslutna med palladiumbleck och trådar inneslutna med platinableck. Skillnaden är dock ganska liten varför man kanske bör uttrycka det som en smärre nyansskillnad. Det bör påpekas, att det statistiska underlaget är ganska magert, då en av platinaförslutningarna sprang läck på ett tidigt stadium av undersökningen. Färgförändringarna är dock i enlighet med vad Gunnar Hultquist rapporterat.

### 4.2 Bestämning av sammansättningen hos bildade oxidskikt.

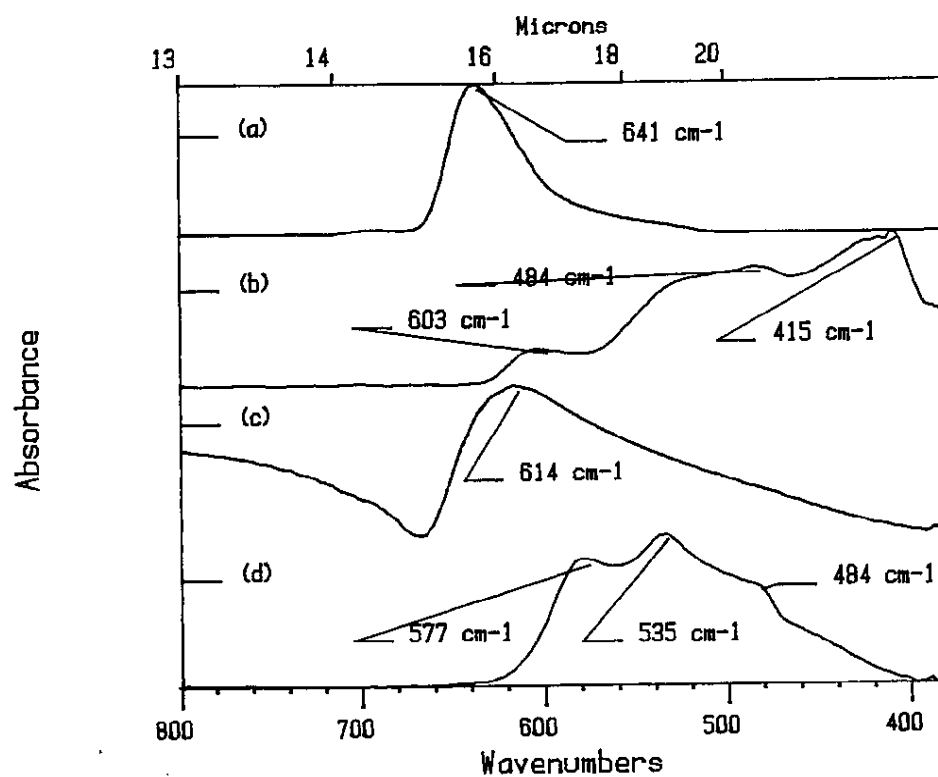
#### 4.2.1 FTIR-spektroskopi

Oxidskikten, som bildats, har undersökts med FTIR-spektroskopi. Spektrana är upptagna med RAS-teknik. Resultaten redovisas i figur 1 och 2.

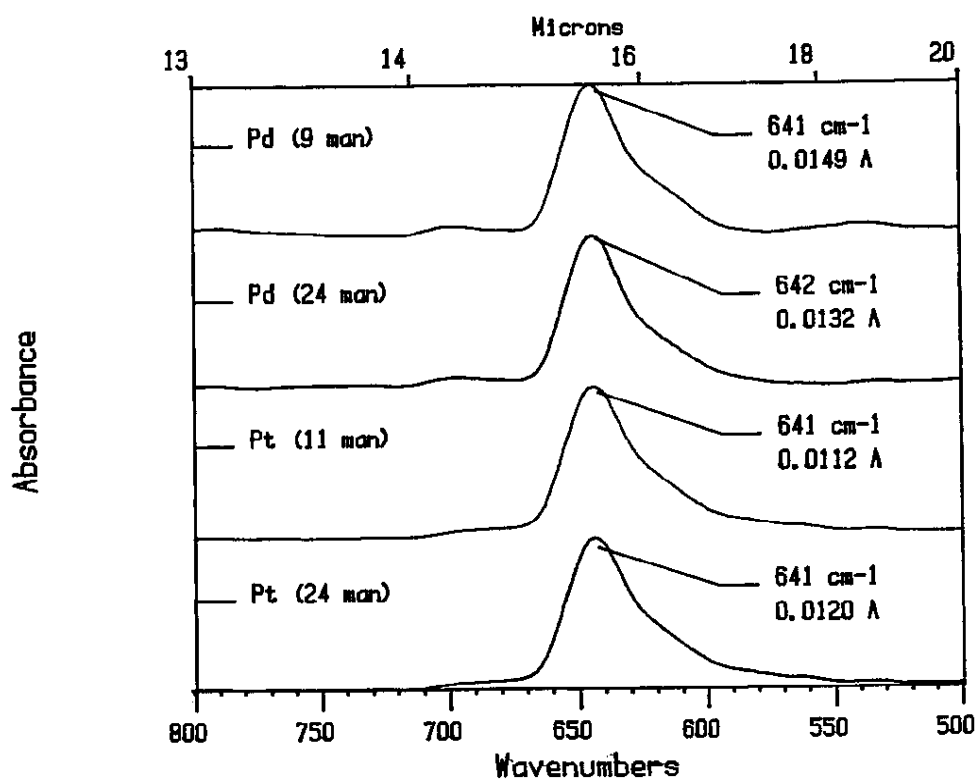
Figur 1a visar ett spektrum från kopparbleck, som varit inneslutna med ett platinableck. Som framgår av spektrumet, uppträder ett absorptionsband vid ca  $640 \text{ cm}^{-1}$ . Detta kan jämföras med det tredje spektrumet (c) som finns inlagt i figur 1. Detta är ett spektrum från  $\text{Cu}_2\text{O}$  i KBr. Man får här ett absorptionsband vid ca  $610 \text{ cm}^{-1}$ . Enligt t ex Greeler et al [6] uppträder ett skift i läget av absorptionsbandet enligt ovan, om oxidskiktet är tillräckligt tunt. Vidare uppträder enligt ref 6 en tydlig uppsplittring av det ursprungliga bandet vid  $640 \text{ cm}^{-1}$  i två band ( $640$  och  $610 \text{ cm}^{-1}$ ) då tjockleken ökar. En mycket tydlig uppsplittring uppträder vid en tjocklek av 250-450 nm. Vårt oxidskikt bör därför ha en tjocklek väl under 400 nm.

Figur 1d visar ett spektrum från  $\text{CuO}$  i KBr. Som framgår vid en jämförelse mellan spektra från de tre figurerna (a, c och d) finns knappast någon påtaglig närvaro av  $\text{CuO}$  på kopparytorna i det Pt-förslutna provröret.

En av platinaförslutningarna sprang läck efter ca 5000 timmar. Figur 1b visar ett spektrum från kopparbleck från denna förslutning. Vid en jämförelse med de andra spektrana i figur 1 framgår att oxiden här åtminstone delvis består av  $\text{CuO}$ . Kopparblecken från denna förslutning är också kolsvarta.



Figur 1. FTIR-spektra från ett Pt-förslutet kvartsprovör (a) och från den läckande Pt-förslutningen (b). Figureerna (c) och (d) visar spektra från  $\text{Cu}_2\text{O}$  i KBr respektive  $\text{CuO}$  i KBr.



Figur 2. FTIR-spektra från Pd- och Pt-förslutningarna. Absorbansvärdena är angivna i figuren.

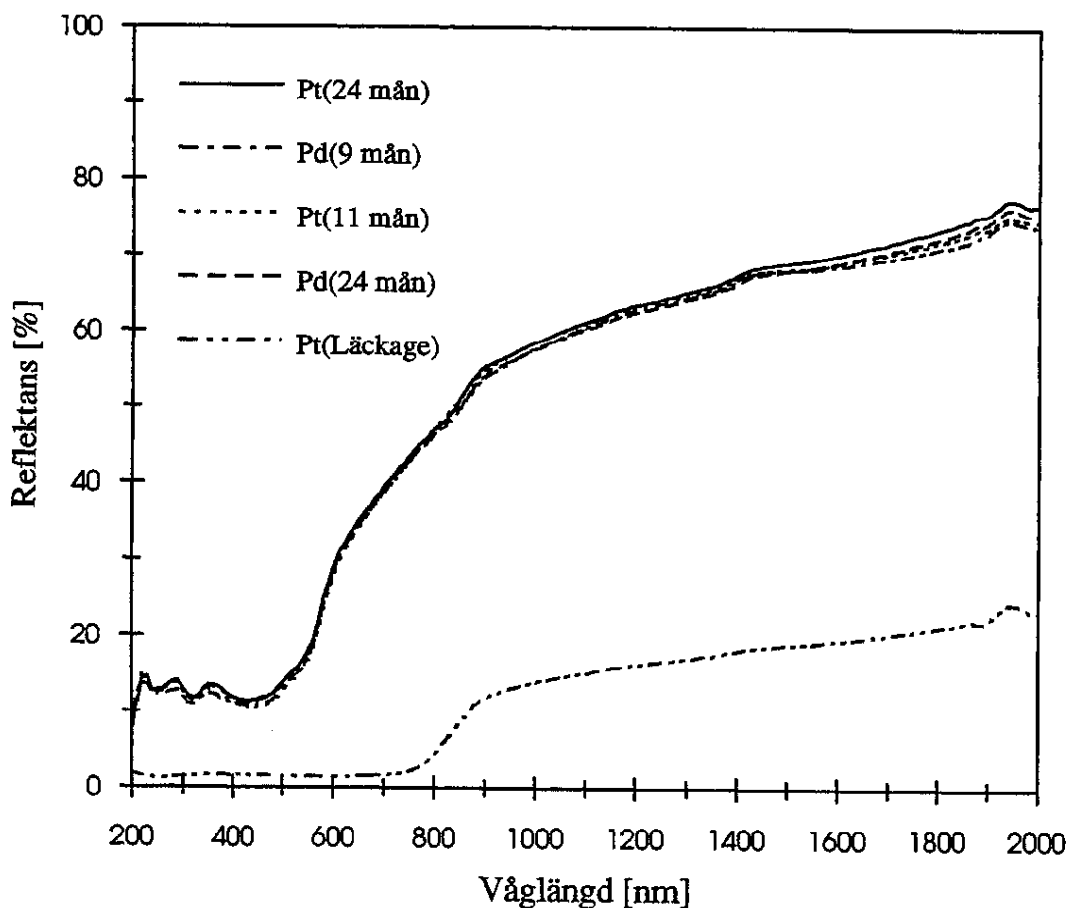
Figur 2 visar IR-spektra från Pt- respektive Pd-förslutning efter ca 1 års och 2 års exponering. Som synes skiljer sig dessa spektra inte åt. Detta gäller både läge av absorptionsbanden och absorptionsen. En jämförelse mellan absorptionsvärdena i ref 5 och våra tyder på en skiktjocklek under 100 nm.

Vi kan tyvärr inte undersöka oxiden på trådarna med FTIR-spektroskopi. Vi kan endast genomföra reflektansspektroskopi på plana ytor.

#### 4.2.2 UV-VIS-NIR-spektroskopi

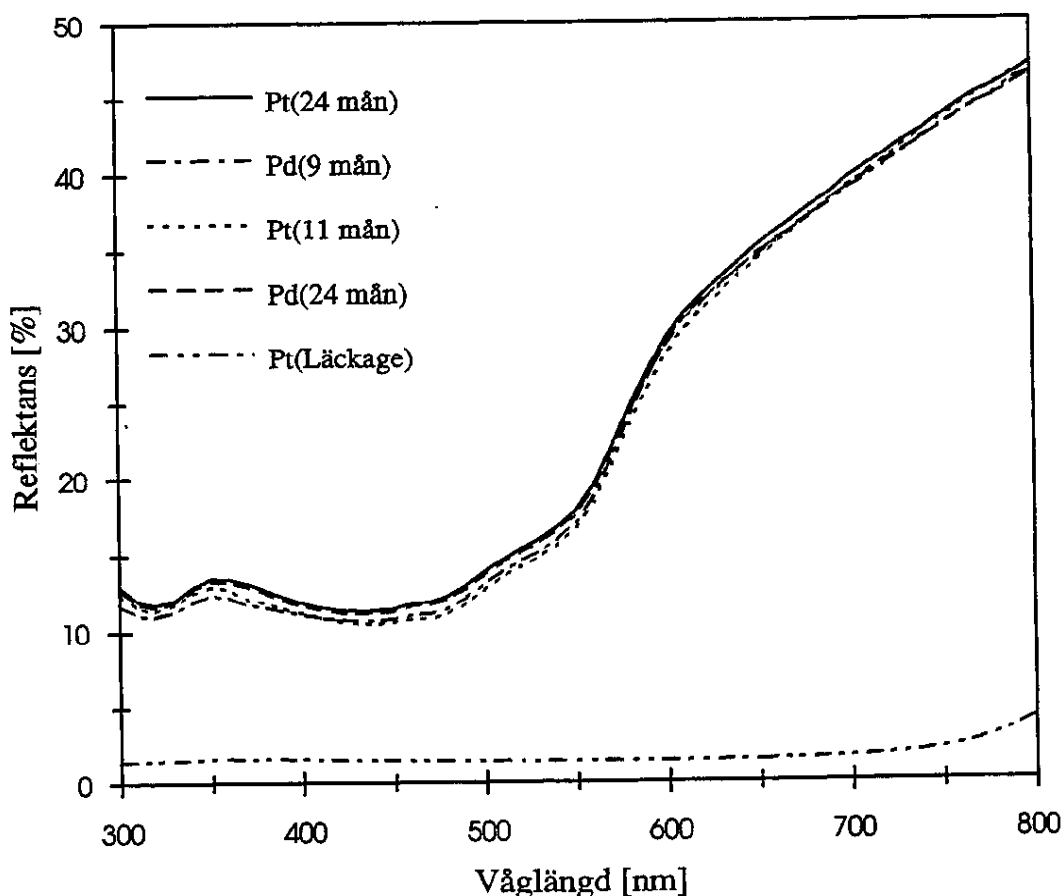
UV-VIS-NIR-spektra ger inte någon direkt information om oxidskiktets sammansättningar. Däremot ger de en uppfattning om det finns någon skillnad i skiktets tjocklek. Man kan också få en "objektiv" bestämning av färgen/kulören.

Som framgår av figurerna 3 och 4 finns ingen signifikant skillnad i tjocklek och kulör mellan oxidskikten i förslutningarna Pd(24 mån), Pt(24 mån), Pd(9 mån) och Pt(11 mån).



Figur 3. Reflektansspektra inom UV-VIS-NIR-området på de oxiderade kopparblecken.

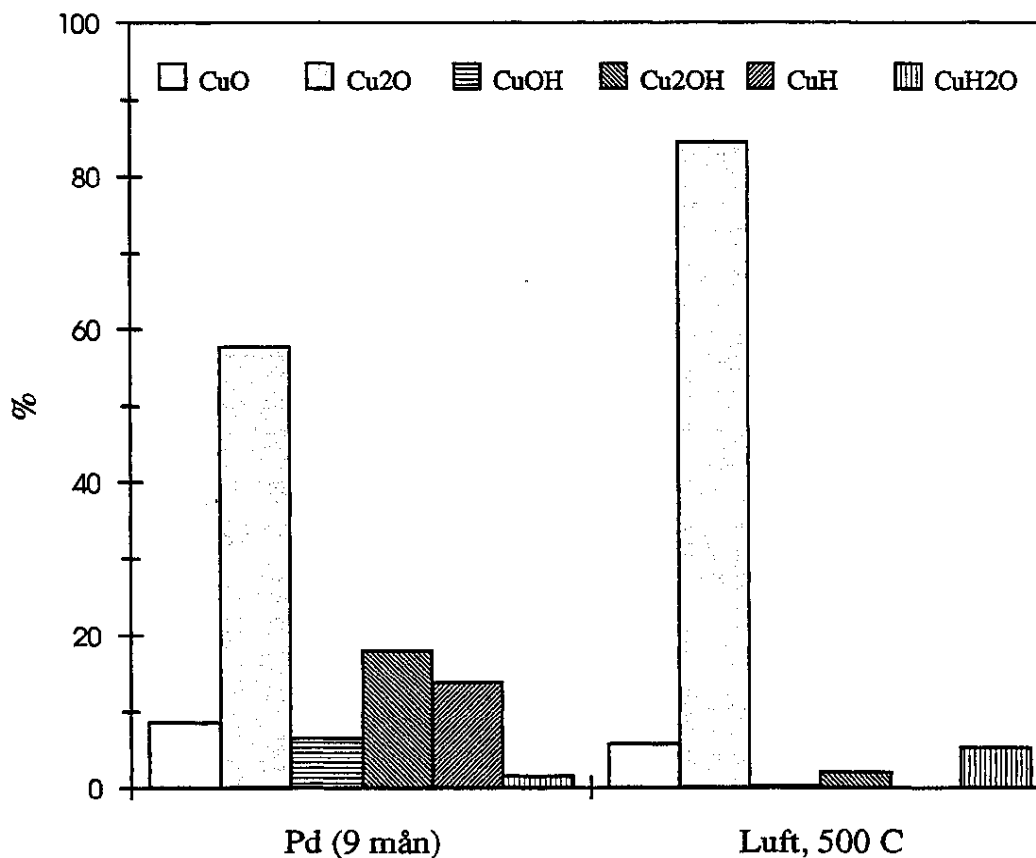
Kopparblecken från den läckande Pt-förslutningen har givetvis mycket avvikande spektra. Blecken är kolsvarta, vilket också framgår av i spektrumet i figur 4.



Figur 4. Reflektansspektra inom det synliga området på de oxiderade kopparblecken.

#### 4.2.3 SIMS

Gunnar Hultquist har på vårt uppdrag undersökt kopparblecken med SIMS. Resultatet visas i figur 5. Hans resultat bekräftar i stort sett vårt resultat. Den dominerande jonen är  $\text{Cu}_2\text{O}^+$ . Han har också funnit inte oväsentliga mängder  $\text{Cu}_2\text{OH}^+$  och  $\text{CuH}^+$ . Vidare har han funnit  $\text{CuO}^+$ ,  $\text{CuOH}^+$  och  $\text{CuH}_2\text{O}^+$ . I figuren visas också sammansättningen hos en kopparyta som exponerats för luft vid 500 °C. Här dominerar  $\text{Cu}_2\text{O}^+$ . Intressant att notera är att det även finns  $\text{CuH}_2\text{O}^+$  närvarande.



Figur 5. Distribution av olika Cu-O-H fragment vid SIMS-analys av oxidationsprodukter på koppar i Pd-förlutet system vid 50 °C och i luft vid 500 °C

### 4.3 Bestämning av bildad mängd oxid

#### 4.3.1 Bestämning av bildad mängd oxid genom betning och vägning

Mängden bildad oxid har bestämts genom att väga blecken och trådarna före och efter betning. Resultatet redovisas i tabell 1 nedan.

Tabell 1. Mängd bildad oxid ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ). Exponeringstiden är också angiven.

Förslutning	Bleck $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Tråd
Pd	82 (9 mån)*	77(ca 5 mån)*
Pd	56 (24 mån)	
Pt	52 (11 mån)	44(ca 5 mån)
Pt	57 (24 mån)	
(Pt (luftläckage))	827 (8.3 mån)	

\* Betad i HCl, se sidan 4.

Utgående från resultaten redovisade i tabell 1 och densiteterna  $\rho(\text{Cu}_2\text{O}) \approx \rho(\text{CuO}) \approx 6 \text{ g}/\text{cm}^3$  kan skiktjocklekarna uppskattas. Uppskattningen bygger vidare på att oxidskikten är homogena och inte alltför porösa. Skiktjockleksbestämningen redovisas i tabell 2.

Tabell 2. Beräknad skiktjocklek ( $\mu\text{m}$ ).

Förslutning	Bleck $\mu\text{m}$	Tråd
Pd	0.14* (9 mån)	0.13*(ca 5 mån)
Pd	0.093 (24 mån)	
Pt	0.086 (11 mån)	0.073(ca 5 mån)
Pt	0.095 (24 mån)	
(Pt (luftläckage))	1.4 (8.3 mån)	

\* Betad i HCl, se sidan 4.

Som framgår av tabell 2 är det bildade oxidskiktet ca 100 nm tjockt i samtliga fall utom givetvis vid luftläckage. För blecken i Pd-förslutningen efter 9 månader är det uppmätta skiktet något tjockare än för de övriga. Detta beror med stor sannolikhet på att vi här betade med HCl.

Det finns för övrigt inte någon signifikant skillnad mellan Pd- och Pt-förslutningarna. Detta gäller oberoende av exponeringstid.

#### 4.3.2 Bestämning av mängd oxiderad koppar med AAS

I tabell 3 redovisas mängd oxiderad koppar. Bestämningen är gjord på mängden koppar i betlösningarna m h a atomabsorptionsspektroskopi.

Tabell 3. Mängd oxiderad koppar och bildad mängd Cu<sub>2</sub>O på kopparblecken. Exponeringstiden är också angiven.

Förslutning	Mängd Cu ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Mängd Cu <sub>2</sub> O ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
Pd (9 mån)*	71	80
Pd (24 mån)	48	54
Pt (11 mån)	52	59
Pt (24 mån)	52	59

\* Betad i HCl, se sidan 4.

Som framgår av tabell 1 och 3 stämmer bildad mängd Cu<sub>2</sub>O bestämd med AAS mycket väl med bildad mängd Cu<sub>2</sub>O bestämd genom betning och vägning.

#### 4.3.3 Beräkning av bildad mängd oxid utgående från ursprunglig mängd syre i systemet

Utgående från uppskattad mängd syre, som ursprungligen fanns i provrören, kan man uppskatta den mängd oxid som borde bildas. Ursprungligen fanns ca 170  $\mu\text{g}$  O<sub>2</sub> i luftspalten (3 mm) och ca 125  $\mu\text{g}$  O<sub>2</sub> i vattnet om man utgår från lösligheten av O<sub>2</sub> vid 50 °C. Detta ger totalt 295  $\mu\text{g}$  O<sub>2</sub> i systemet, vilket motsvarar 33  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  bildad Cu<sub>2</sub>O. Detta värde skall jämföras med 55  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  som bestämts genom betning och vägning och med AAS. Skillnaden är större än de ca 5 % som utgör onoggrannheten med vilket bildad mängd oxid har bestämts. Det bör dock påpekas att experimenten inte är speciellt väl designade för att jämföra bildad mängd oxid med förväntad mängd bildad oxid.

Vi upptäckte under försökets gång att vattennivån sjönk några millimeter. Den mängd syre som fanns i det "försvunna" vattnet är mycket stor jämfört med den mängd fritt syre som ursprungligen fanns i systemet. Om vattnet reagerat med koppar skulle vi ha observerat ett mycket tjockare oxidskikt än vad vi gjort.

Vidare borde det ha skett en tillväxt av oxiden mellan år 1 och år 2 om vattnet reagerat med kopparblecken. En möjlig förklaring till nivå-sänkningen är att vattnet har lösts in i kvartsglasat. Detta kan naturligtvis även gälla för eventuellt bildat väte.

#### *4.3.4 XPS + mekanisk slipning för bestämning av bildad oxidmängd*

Gunnar Hultquist har även undersökt två kopparbleck med XPS. Det ena blecket kommer från ett palladiumförslutet provrör och det andra från en läckande förslutning. Den mängd oxid han bestämmer med denna metod är  $480 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  för den icke läckande Pd-förslutningen och  $1100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  för den läckande förslutningen. Dessa resultat kan jämföras med resultaten i tabell 1. Man ser att det är en ganska god överensstämmelse mellan värdena för den läckande förslutningen. För den icke läckande förslutningen får man däremot en stor skillnad. Värdena avviker närmare en faktor sex från varandra. Enligt vår mening ger slipning och XPS ett ganska dåligt mått på tjockleken hos de tunna oxidskiktet det här är frågan om.

#### **4.4 Undersökning av oxidskikten med svepelektronmikroskop (SEM)**

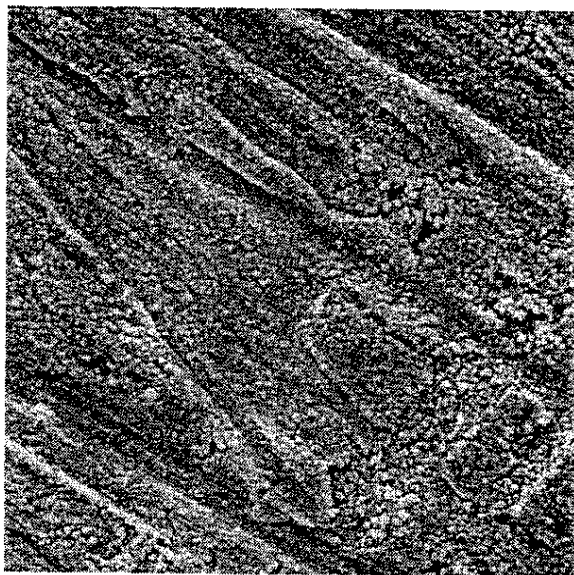
Vid uppskattningen av oxidskiktens tjocklek ovan, antogs att skikten var homogena. Att så inte är fallet framgår av SEM-fotografierna (fig 6-9). Tvärtom uppvisar samtliga oxidskikt en mycket "kornig" struktur. Porositeten eller kornigheten torde dock inte påverka skiktjockleken med mer än en faktor två eller där omkring. Diskussionen i anslutning till FTIR-undersökningen borde därför fortfarande gälla, dvs skiktjockleken borde vara väl under 400 nm.

Någon påtaglig skillnad i utseende mellan oxidskikten från de olika förslutningarna kan inte heller iaktas.

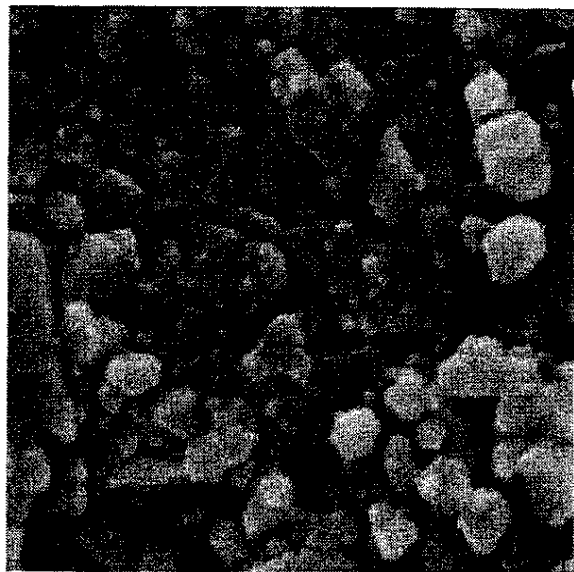
Olika kornstorleksfördelningar kan möjligen påverka och förklara t ex nyansskillnader hos de oxiderade kopparytorna. Om ytskiktet består av korn, leder detta till att den totala ytan blir stor, vilket i sin tur leder till att relativt mycket vatten kan absorberas i ytskiktet. Detta kan eventuellt förklara den relativt stora mängd väteinnehållande joner i SIMS-undersökningen. Det ovan diskuterade är givetvis spekulationer.

Intressant att notera är den trådformiga struktur som uppträder vid luftläckage och bildning av CuO. Se figurena 10a och b.

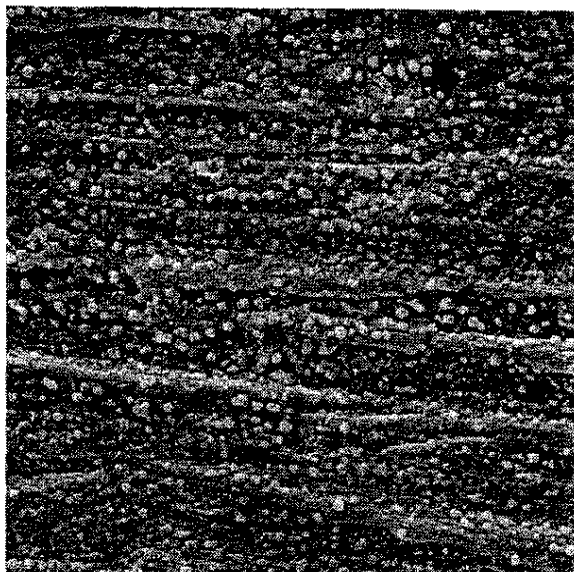




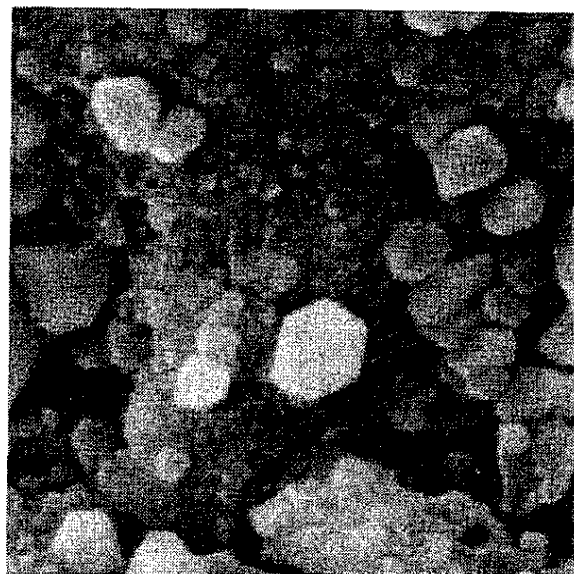
Figur 6a. SEM-fotografi på oxidskiktet på Cu-bleck från Pt-förslutning. Förstoring 2000X



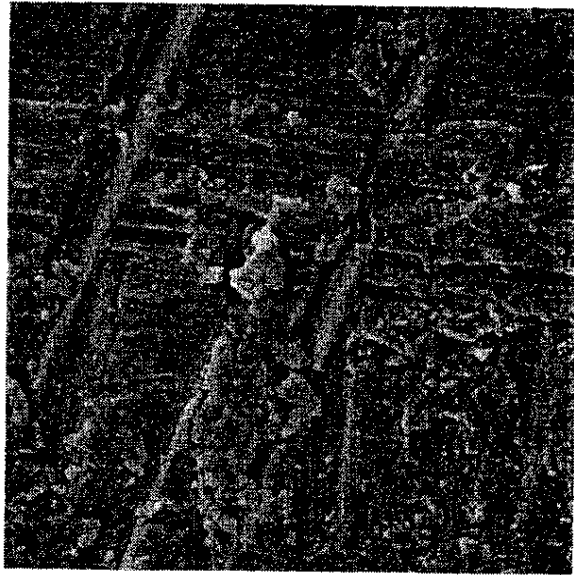
Figur 6b. Samma som (a) men med förstoringen 20 000X



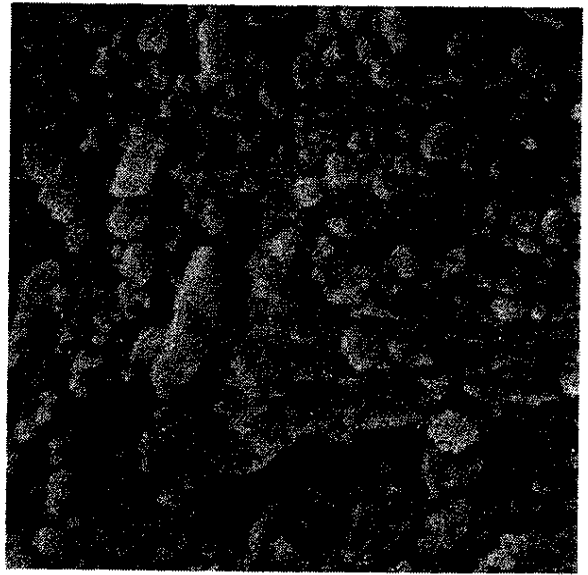
Figur 7a. SEM-fotografi på oxidskiktet på Cu-bleck från Pd-förslutning. Förstoring 2000X



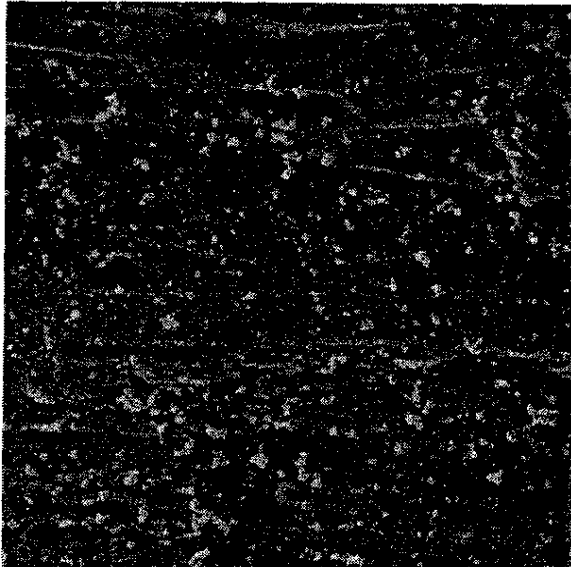
Figur 7b. Samma som (a) men med förstoringen 20 000X



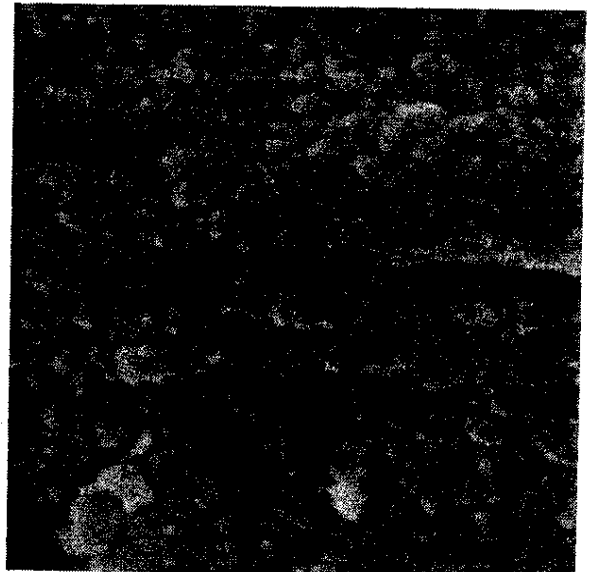
Figur 8a. SEM-fotografi på oxidskiktet på Cu-tråd från Pt-förslutning. Förstoring 2000X



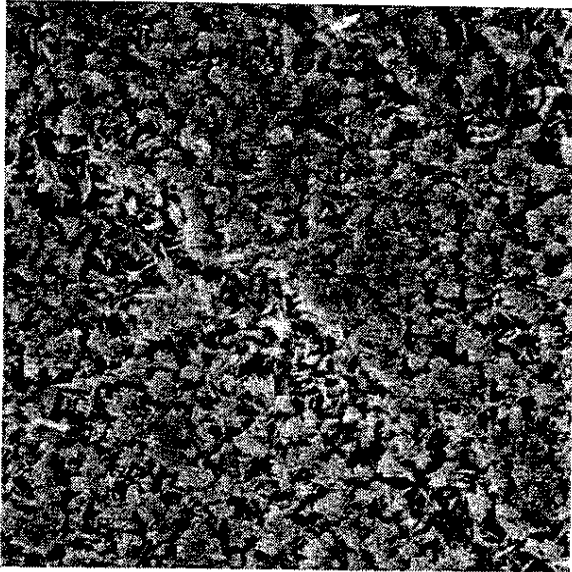
Figur 8b. Samma som (a) men med förstoringen 20 000X



Figur 9a. SEM-fotografi på oxidskiktet på Cu-tråd från Pd-förslutning. Förstoring 2000X



Figur 9b. Samma som (a) men med förstoringen 20 000X



Figur 10a. SEM-fotografi på oxidskiktet på Cu-bleck från läckande Pt-förslutning. Förstoring 2000X



Figur 10b. Samma som (a) men med förstoringen 20 000X

## 5. Diskussion

Skillnaden i bildad mängd oxid mellan Pd- och Pt-förslutningarna är efter 24 månader mycket liten. Avvikelsen mellan Pd-förslutningen efter 11 månader och de båda efter 24 månader är också mycket liten. Skillnaden mellan dessa tre bestämningar är ca 5 %, vilket är ett rimligt mått på onoggranheten i bestämningarna. Vi vill därför hävda att det inte finns någon signifikant skillnad mellan dessa tre exponeringar.

Pd-förslutningen efter 9 månader avviker med ca 50 % från de tre andra. Avvikelsen kan dock härledas till det något olyckliga val av betmetod (HCl) för dessa relativt tunna oxidskikt.

Som nämdes ovan anser vi att det inte finns någon skillnad mellan de två olika typerna av förslutningar. Inte heller att det finns någon skillnad mellan ett års exponering och två års exponering. Man kan anta att den oxidering som har skett, sker inom en kort tidsrymd efter förslutningen genom reaktion med det

syre som fanns närvarande vid förslutningen. Efter detta skede händer ingenting.

Man kan emellertid göra det antagandet att det verkligen sker en fortsatt oxidering mellan år 1 och år 2. En uppskattning av oxidationshastigheten skulle den ovan redovisade 5 %-iga onoggrannheten vara. Dvs vi har en korrosionshastighet av  $2.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  metallisk koppar per år vid en temperatur av  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Detta ger en metallförlust på  $23 \text{ mg}/\text{cm}^2$  på 10 000 år eller  $230 \text{ mg}/\text{cm}^2$  på 100 000 år, vilket motsvarar ca 25  $\mu\text{m}$  respektive 250  $\mu\text{m}$  koppar.

Man kan även anta ett ännu värre fall nämligen att all oxidering förorsakas av reaktion mellan vatten och koppar och att detta skett under ett år. Man får då en reaktionshastighet av ca  $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  per år. Detta ger en metallförlust på  $0.5 \text{ g}/\text{cm}^2$  på 10 000 år eller  $5 \text{ g}/\text{cm}^2$  på 100 000 år, vilket motsvarar 0.6 respektive 6 mm.

Som nämnts ovan drar vi emellertid slutsatsen att någon korrosion inte sker i rent syrefritt vatten. Det kan dock inte uteslutas att vatten på något sätt, som vi inte känner till, är involverat i reaktionen mellan koppar och löst syre. SIMS-mätningarna och skillnaden i förväntad bildad mängd oxid och bildad mängd oxid kan tyda på detta. Detta måste dock troligen ske under en tidig fas av korrosionen då löst syre fortfarande finns närvarande.

## 6. Slutsatser

1. Vi har inte kunnat iaktta någon färgskillnad hos koppar mellan Pd- och Pt-förslutningarna utom i ett fall gällande koppartråd i sodaglas. Skillnaden i detta fall var dock relativt liten.
2. Vi har inte observerat någon signifikant skillnad i bildad mängd oxid mellan Pd- och Pt-förslutningarna i kvartsglas.
3. Vi har inte kunnat iaktta någon oxidtillväxt mellan år 1 och år 2. Troligen sker all oxidering mycket snabbt då löst syre finns närvarande.
4. En viss obalans har iakttagits mellan bildad mängd oxid och förväntad bildad mängd oxid beräknad på ursprunglig mängd syre i systemen.
5. En eventuell korrosionshastighet är under  $2.3 \mu\text{g koppar}/\text{cm}^2/\text{år}$  vid  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 7. Referenser

1. G. Hultquist, Corros. Sci. 26, 173 (1986).
2. J.P. Simpson and R. Schenk, Corros. Sci. 27, 1365 (1987).
3. T.E. Eriksen, P. Ndalamba and I. Grenthe, Corros. Sci. 29, 1241, (1989).
4. G. Hultquist, G.K. Chuah and K.L. Tan, Corros. Sci. 29, 1371 (1989).
5. W. D. Wood and W. L. Wood, Mechanical Engineering, 46, March (1990).
6. R. G. Greenler, R. R. Rahn, and J. P. Schwartz, J. Cat. 23, 42-48 (1971)

## Bilaga

### Referenser som behandlar diffusion i metaller och andra fasta ämnen

1. Barrer, R. M., *Diffusion in and through Solids*, Cambridge University Press, 1941.
2. Carslaw, H. S. and Jaeger, J. G., *Conduction of Heat in Solids*, Oxford University Press, 1959. (Denna bok ger en matematisk beskrivning av värmeledning i fasta material. Värmeledning och diffusion är matematiskt analoga processer, varför denna bok ofta är citerad i artiklar som behandlar diffusion)
3. Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.
4. Fast, J. D., *Gases in Metals*, Philips Technical Library, 1976.
5. Fromm, E. and Gebhardt, *Gase und Kolenstoff in Metallen*, Springer-Verlag, Berlin, 1976.
6. Fromm, E., Jehn, H., and Hörz, G., *Physics Data, Gases and Carbon in Metals*, Max-Planck-Institut für Werkstoffwissenschaften, Zentralstelle für atomkern-energie-dokumentation, Stuttgart, 1976.
7. Lewis, F.A., *The Palladium Hydrogen System*, Academic Press, London, 1967.
8. Leyers, H. J., *The Permeation of Gases through Solids, Part 1: Principles*, Kernforschungsanlage, Jülich, 1984.
9. Livshitz, A. I., *Superpermeability of Solid Membranes and Gas Evacuation, Part I. Theory*, Vacuum, Vol. 29, No. 3, 103, 1979.
10. Livshitz, A. I., Notkin, M. E., Pustovoit, Yu. M. and Samartsev, A. A., *Superpermeability of Solid Membranes and Gas Evacuation, Part II. Permeation of Hydrogen through a Palladium Membrane Under Different Gas and Membrane Boundary Conditions*, Vacuum, Vol. 29, No. 3, 113, 1979.
11. Weyl, W. A. and Marboe, E. C., *The Constitution of Glasses: A DYNAMIC INTERPRETATION*, Vol. II: Part one, p. 685-692, Interscience Publisher.