

UPPSALA
UNIVERSITET

Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Sammanfattning av korrosionsförsök: Cu i rent vatten efter 6 månader


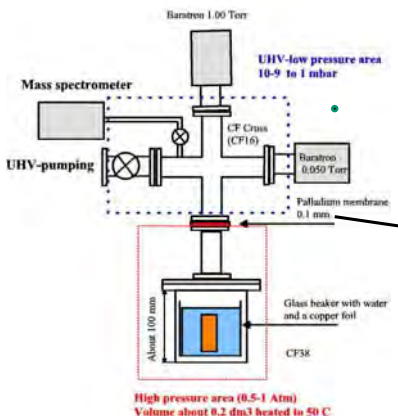


UPPSALA
UNIVERSITET

Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Cu i rent vatten. Efter 6 månader. Experimentaluppställning

Vacuum system for measurements of hydrogen production during copper corrosion.



Baratron 1.00 Torr

UHV-low pressure area
10⁻⁹ to 1 mbar

Mass spectrometer

UHV-pumping

CF Cross (CF16)

Baratron 0.050 Torr

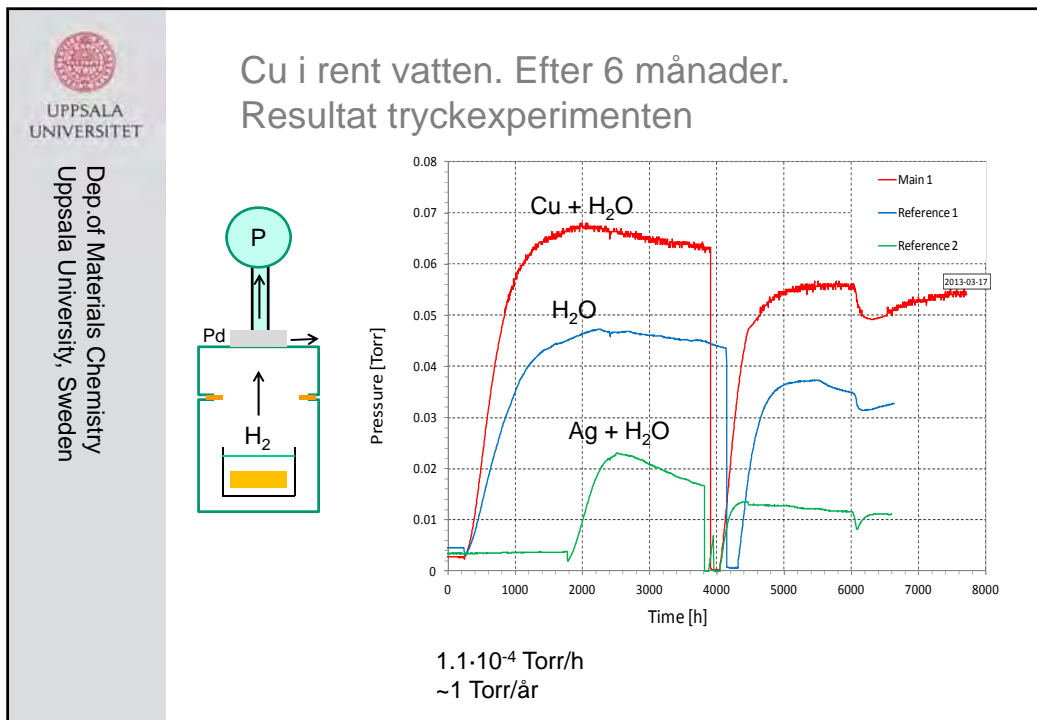
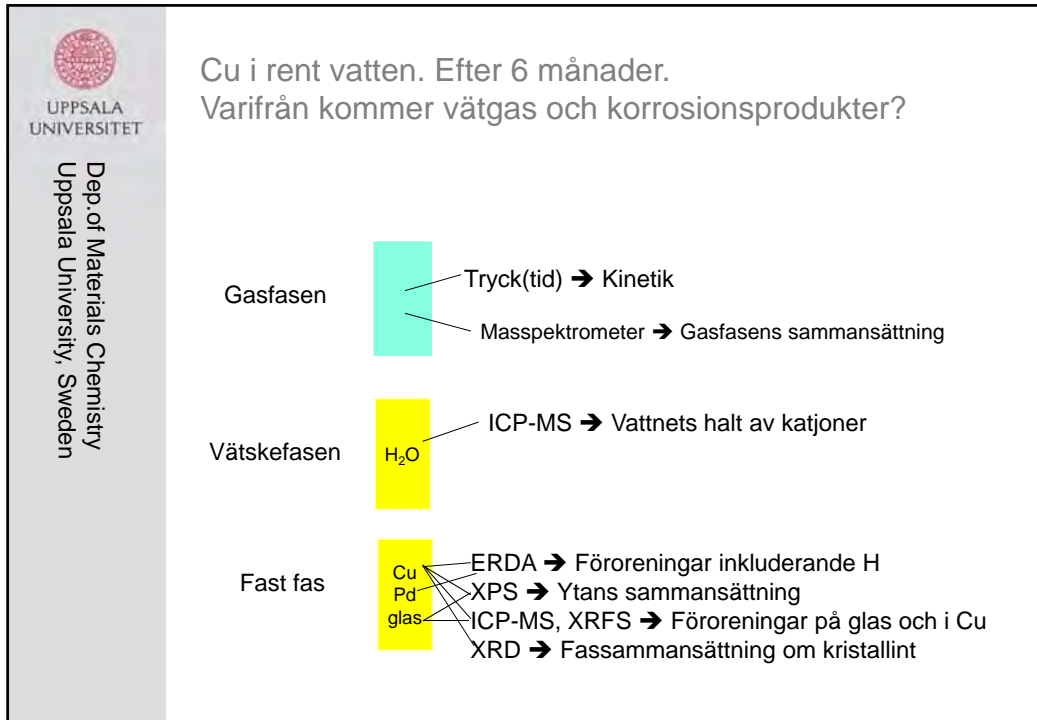
Palladium membrane
0.1 mm

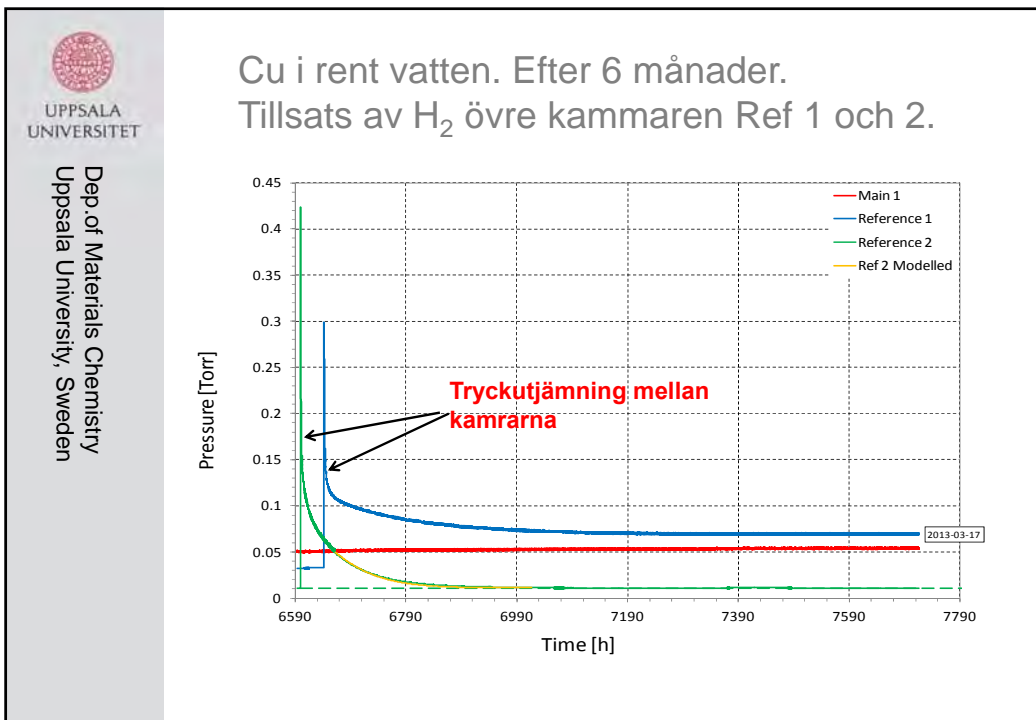
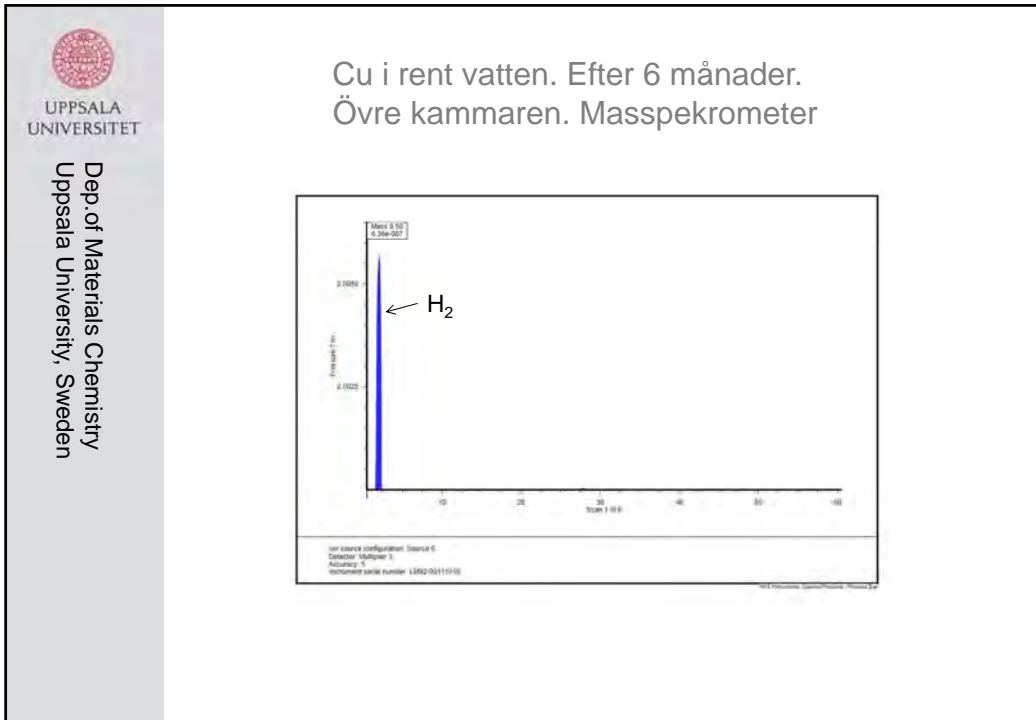
Alusil 100 mm

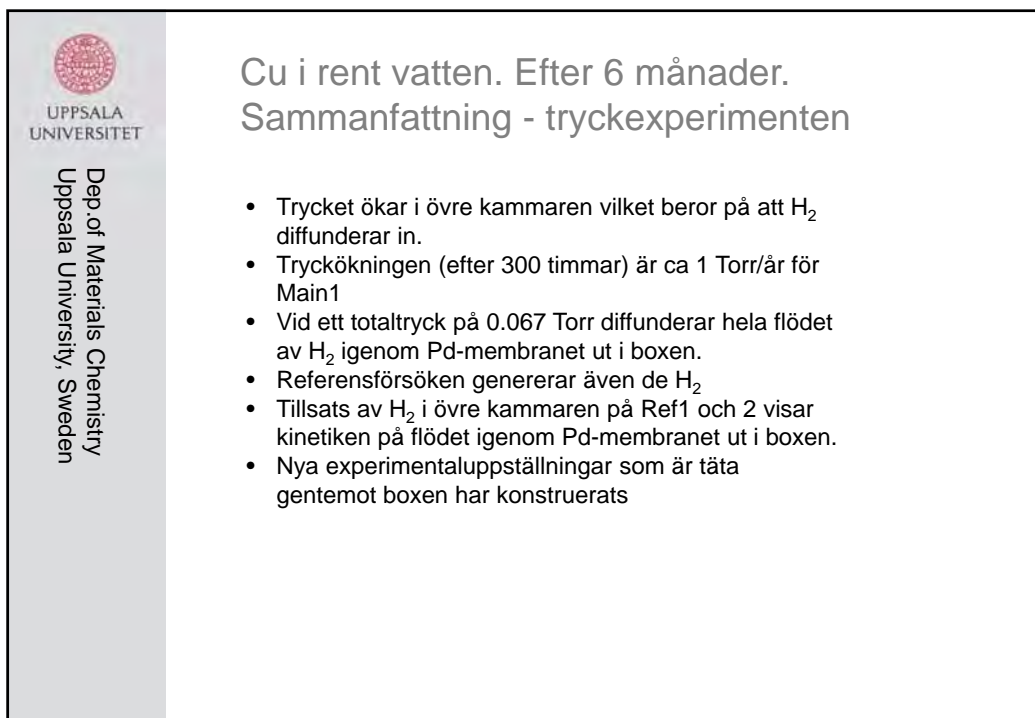
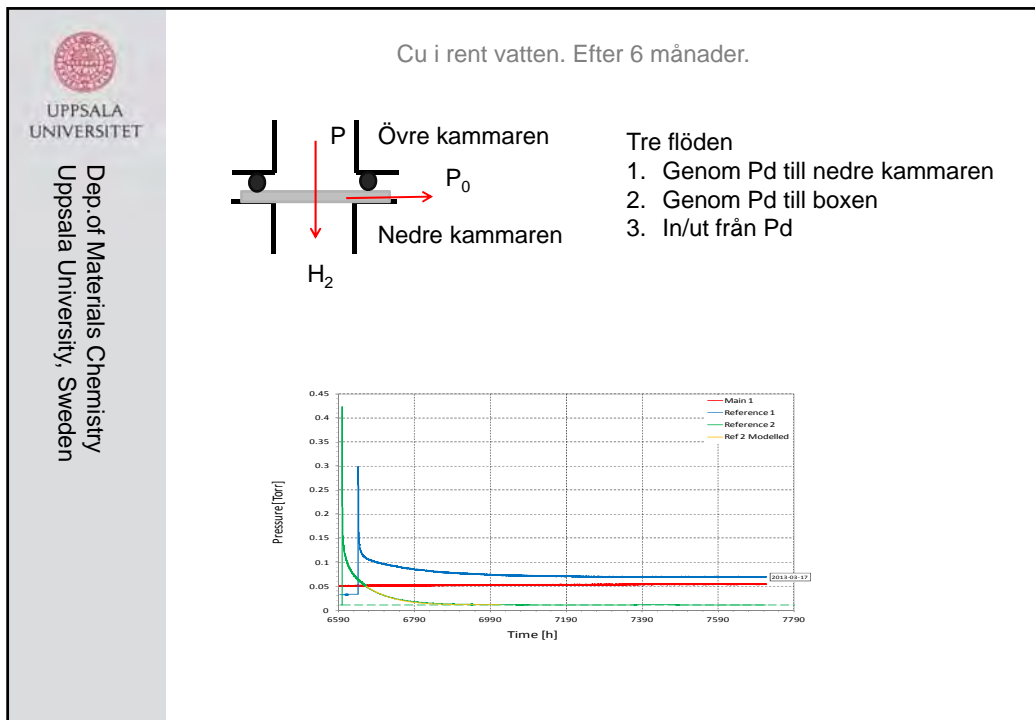
Glass heater with water and a copper foil


CF38

High pressure area (0.5-1 Atm)
Volume about 0.2 dm³ heated to 50 C



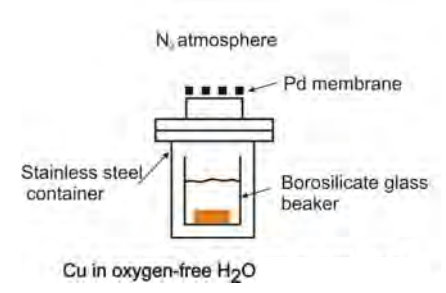






UPPSALA
UNIVERSITET

Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Cu i rent vatten. Efter 6 månader.
Analys av Cu, H₂O och glas efter 6 månader.



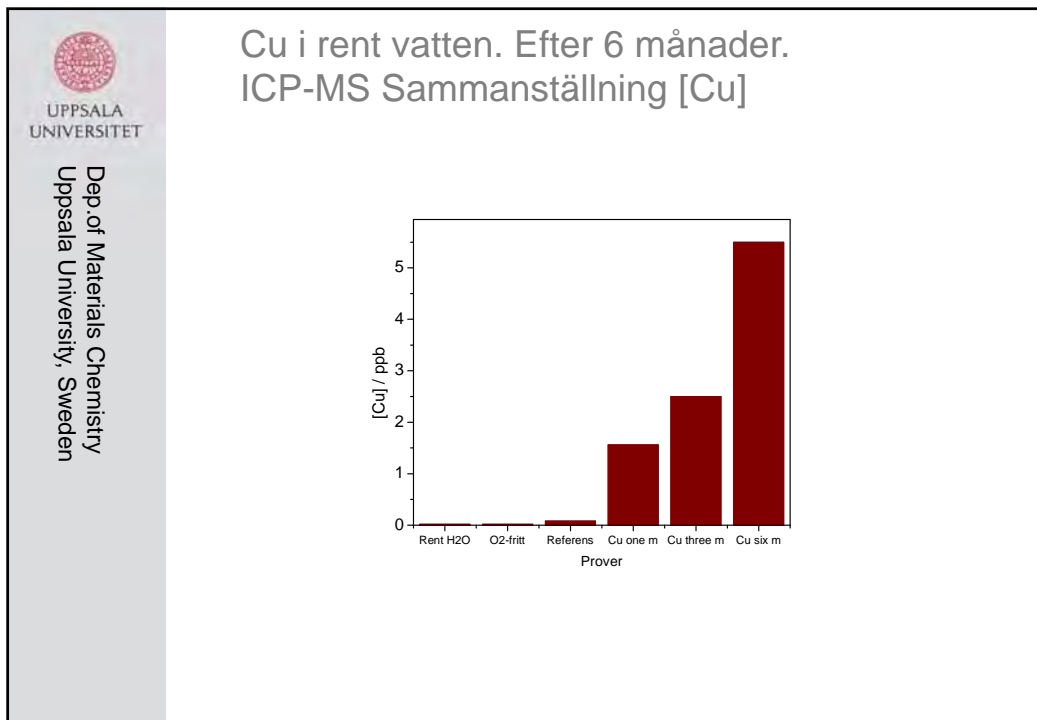
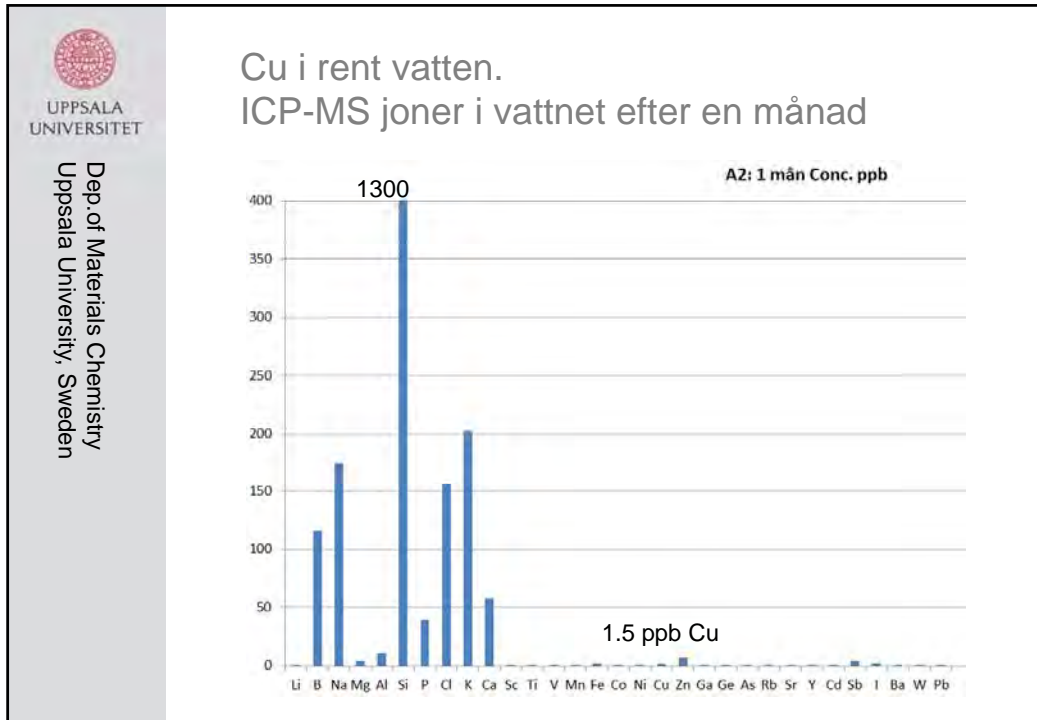
N₂ atmosphere
Pd membrane
Stainless steel container
Borosilicate glass beaker
Cu in oxygen-free H₂O



UPPSALA
UNIVERSITET

Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Cu i rent vatten. Efter 6 månader.
ICP-MS

Marcus Korvela
Bioanalytical Chemistry
Biomedical center
Uppsala University






UPPSALA
UNIVERSITET

Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Cu i rent vatten. Efter 6 månader. ICP-MS

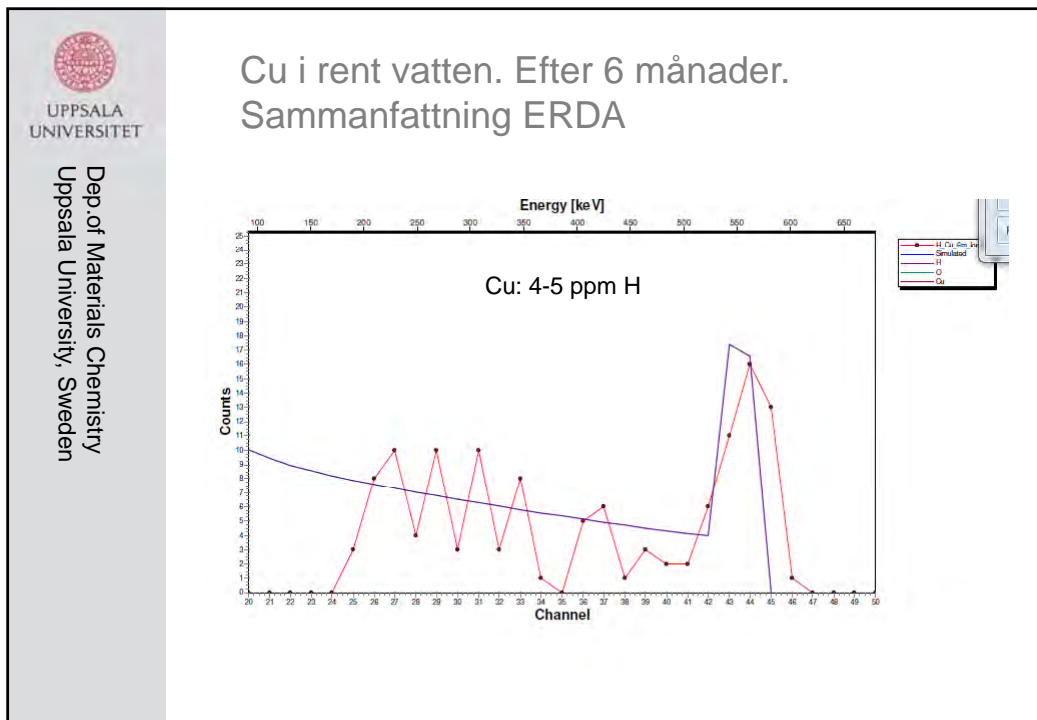
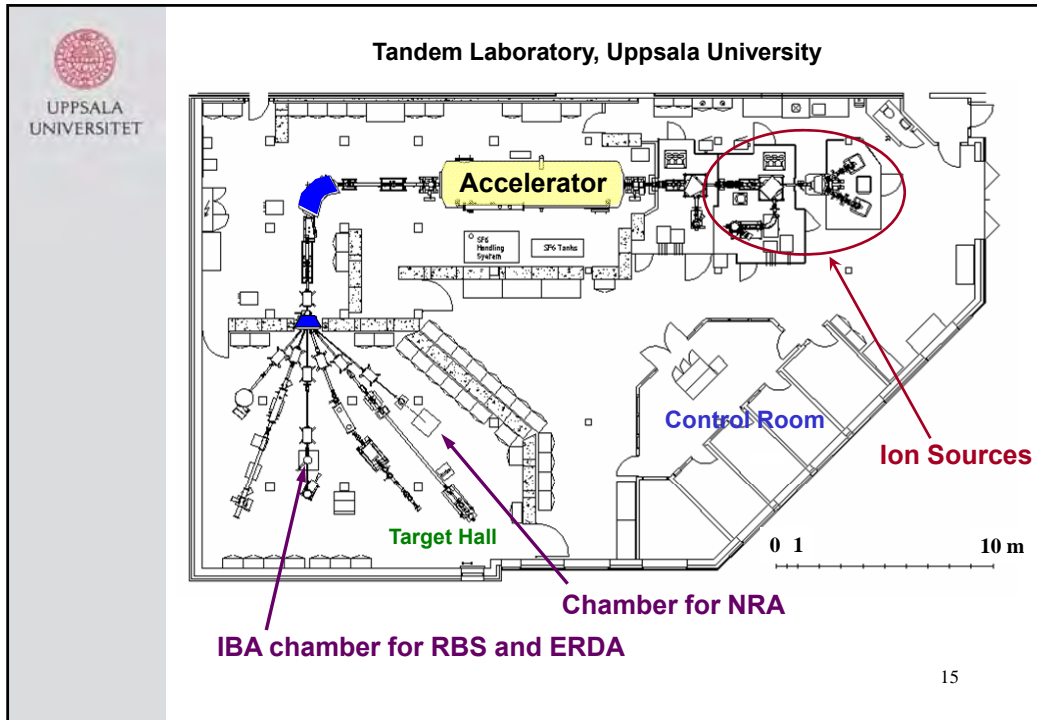
- $[Cu^{2+}]$ i H_2O är efter en månad låg, ~ 1.5 ppb
- Efter 6 månader är $[Cu^{2+}]$ ~ 5.5 ppb
- Övergångsmetallernas koncentration är låg, 1-2 ppb
- Utom $[Zn^{2+}] = 7 - 12$ ppb.
- Vattnet innehåller mest Si (1300 ppb) och andra glasinneållande element (K, Na, Ca, Cl, B) i koncentrationer under 200 ppb.
- Pd kunde inte detekteras.

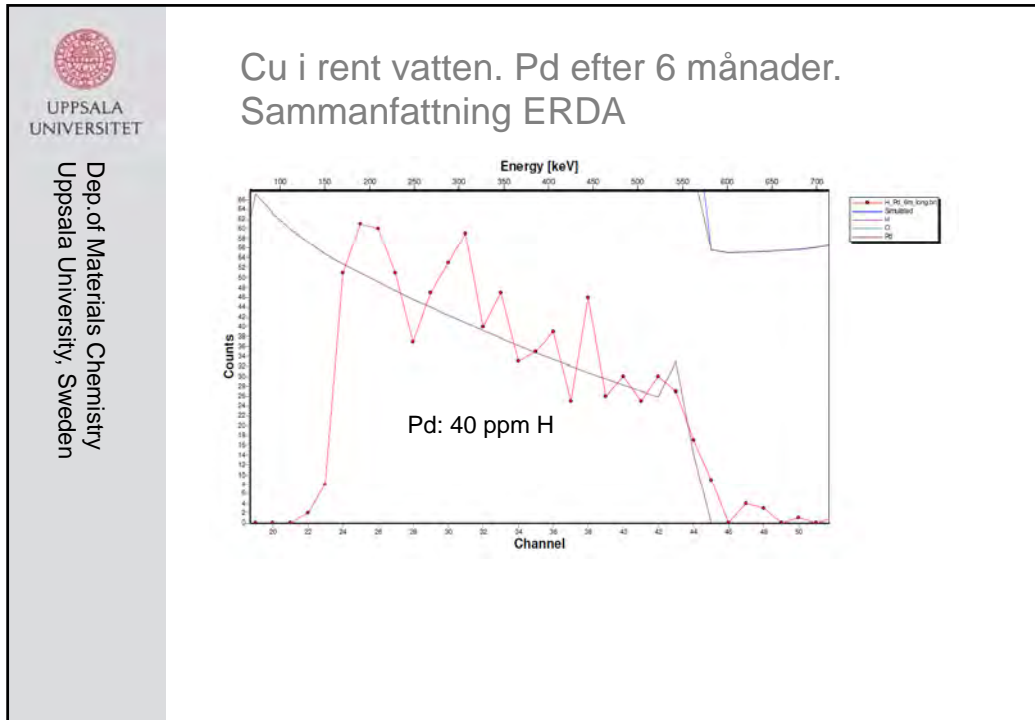


UPPSALA
UNIVERSITET

Ion Beam Materials Analysis

- **Analysis of impurities in Cu-Foils (SKB)**
- **Presentation of applied methods**
 - **Summary of obtained results**
- Tandemlaboratoriet – Uppsala Universitet
 - Göran Possnert & Daniel Primetzhofer






UPPSALA UNIVERSITET
 Dep. of Materials Chemistry
 Uppsala University, Sweden

Cu i rent vatten. Efter 6 månader. Sammanfattning ERDA

Cu från tillverkaren	Cu polerad	Cu Vätgas	Cu 6 mån	Pd 6 mån
4-5 ppm	4-5 ppm	4-5 ppm	4-5 ppm	40 ppm


UPPSALA
UNIVERSITET


Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Cu i rent vatten. Efter 6 månader.
Smältanalys Cu 1 månader

Gjort av Bruker AXS, med **G8 Galileo**

Cu från tillverkaren	Cu polerad	Cu Vätgas-reducerad	Cu 1 mån	
4.3 ppm*	1.3 ppm	2.4ppm	4.5ppm	

* Enligt Alfa Aesar < 0.1 ppm

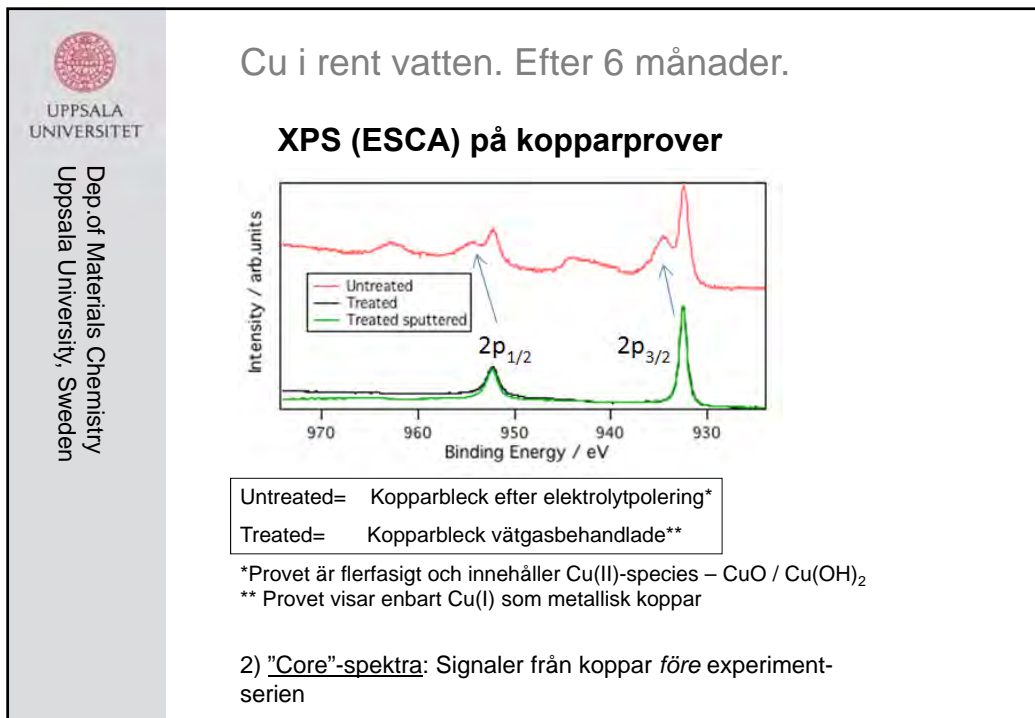
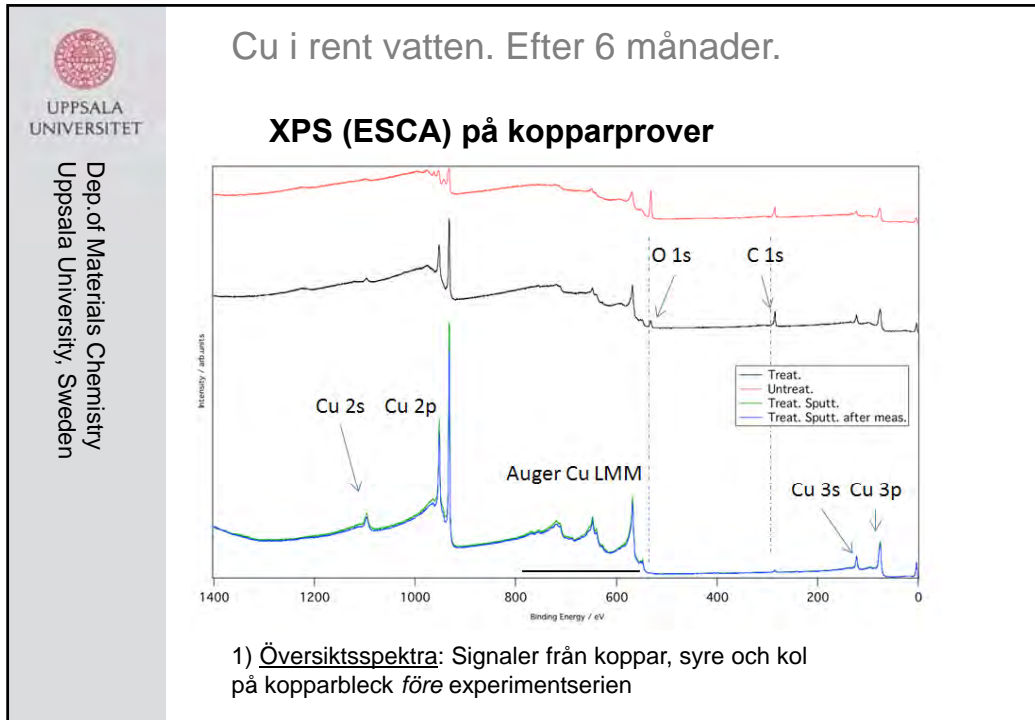

UPPSALA
UNIVERSITET

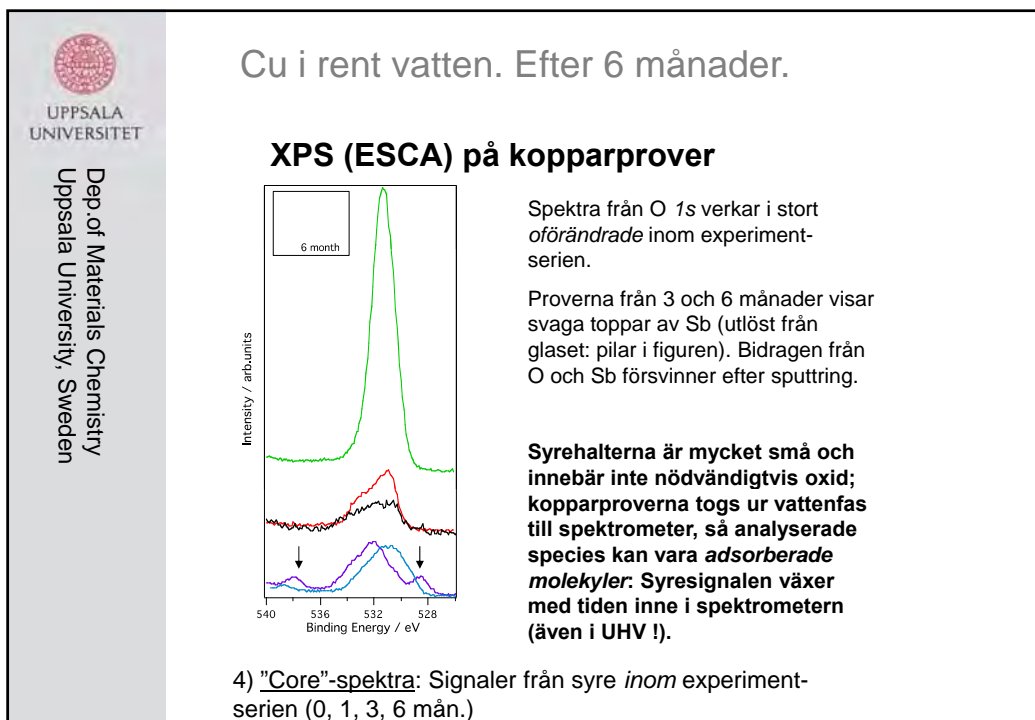
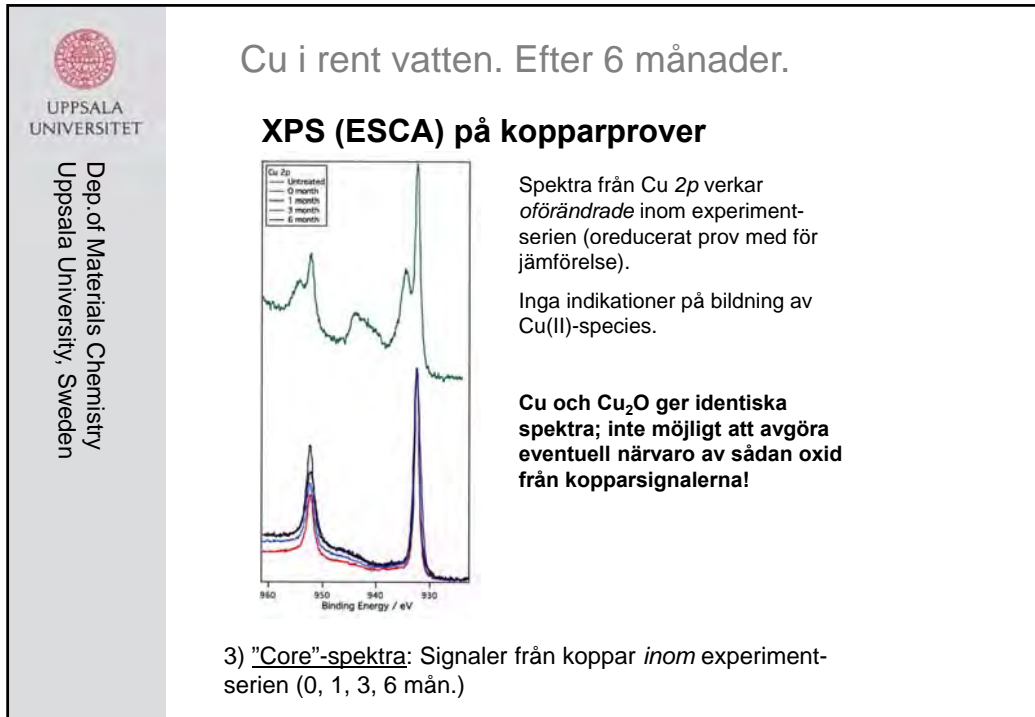
Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden


Cu i rent vatten. Efter 6 månader.

ESCA resultat

Cu corrosion/SKB
Maria Hahlin, Rolf Berger







UPPSALA
UNIVERSITET

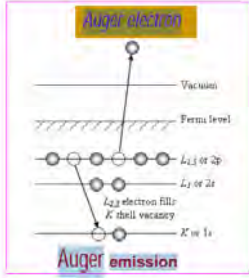
Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Korrosion av Cu. Efter 6 månader.

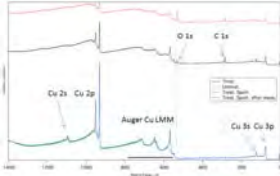
Augerspektroskopi

Spektroskopin bygger på en flerstegsprocess:

- Jonisation (genom röntgenstr.)
- Relaxation genom elektronomlagringar i materialet



Auger emission




Auger Cu LMM

Olika ämnen har olika energinivåer som bidrar: **Möjlighet till fasanalys!**

Läget i XPS-spektra beror av energin på ingående strålning; Augerspektra återges i stället på en skala med *kinetisk energi* som endast beror av materialet.

5) Augersignaler från koppar för fasanalys på ytan

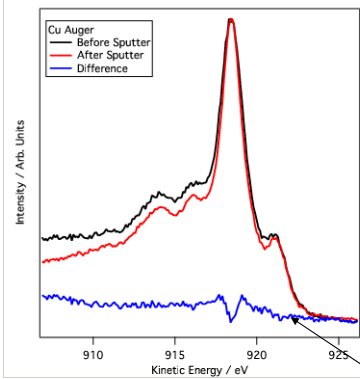


UPPSALA
UNIVERSITET

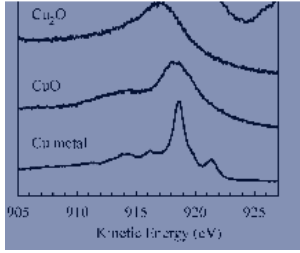
Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Cu i rent vatten. Efter 6 månader.

Augerspektroskopi




Cu $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ (en 3-elektronprocess)



"FINGERAVTRYCK":
Spektrum överensstämmer med metallisk koppar (Litt.).

Ingen förändring efter sputtring: inget bidrag från Cu_2O .

6) Augerspektrum: Analys av koppar *inom* experimentserien (6 mån.); provet aldrig utsatt för luft före mätning.



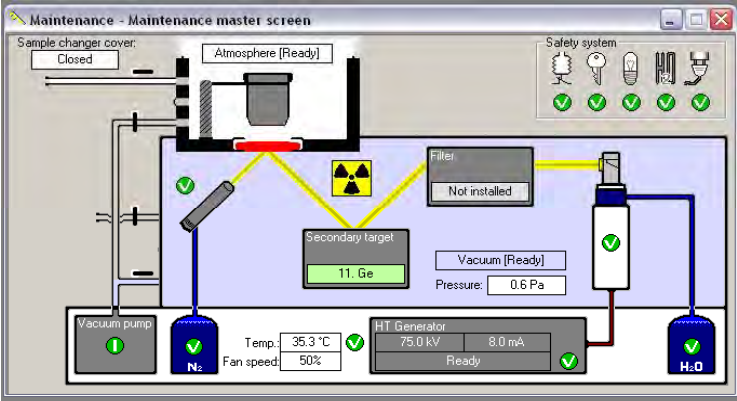
UPPSALA
UNIVERSITET


Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

XRF-mätningar av koppar på glasets yta

PAN Epsilon 5, Energiupplöst röntgenfluorescensspektroskopi.
 Germanium som sekundär strålningskälla, för hög känslighet vid kopparmätning

Känslighet för koppar $2 \cdot 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ **0.01-0.02 nm** tjocklek på ytan






UPPSALA
UNIVERSITET

Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

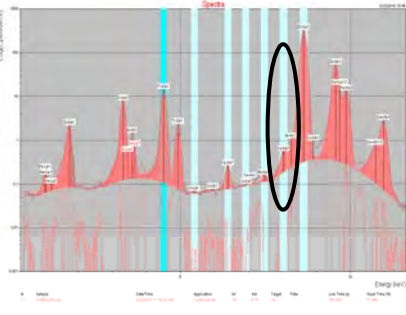
XRF Mätningar av koppar på glasets yta

Ytkoncentrationen kvantifieras med hjälp av en standard med känd mängd/tjocklek. Mätningen bakgrund korrigeras mot ett "blankt" material (ex mycket rent elektronikkisel).




Kopparreferens 35 nm film på glas

Analysdjupet är ca 0.05 -0.1 mm



Glasskiva 6 månader



UPPSALA
UNIVERSITET

Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

XRF Resultat, kopparmängder på glasets yta

Prov	CuK α intensitet cps/mA	Tjocklek nm
Ref. prov 35 nm	133.19	35
Högre Kisel	1.78	- *
Glasskiva ren	1.86	0.03
Glasskiva 1 månad	1.86	0.03
Glasskiva 6 månader	1.98	0.05
Glasskiva 6 månader (baksidan)	2.13	0.10

1 Månad ger ej över glasets ursprungliga innehåll

6 Månader 0.02-0.07 nm < 0.2 nm/år

* Instrumentbakgrund



UPPSALA
UNIVERSITET


Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Sammanställning och rimlighetsanalys

Summering av väte

Vätgas	Mängd	Uppmätta halter
Gasfasen-Tryckloggning *	2 10^{-6} mol	1 Torr/år
Väte inlöst i vattnet	10^{-9} mol	100 g H ₂ O 0.076 Torr
Koppar	3 10^{-6} mol	5 ppm
Palladium	7 10^{-6} mol	40 ppm
Total	1.2 10^{-5} mol	

* Troligen underskattad därför antas **2 10^{-5}** mol vätegas (tryckökning till 6 Torr/år)



UPPSALA
UNIVERSITET


Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Sammanställning och rimlighetsanalys

Summering av korrosionsprodukterna

Total = ca $2 \cdot 10^{-5}$ mol vätgas
Motsvarande $4 \cdot 10^{-5}$ mol koppar som oxideras

	Maximalt	Uppmätt	Andel av Maximalt
Bildning av oxid(hydroxid)skikt	46 nm/år	< 1 nm/år	< 2 %
Upplösning av koppar till joner i lösning	>100 000 ppb/år	<10 ppb/år	0.01 %
Kopparjoner som "går in i glaset"	ca 28 nm/år Cu (ytarea ca 100 cm ²)	<0.2 nm/år	1 %
Total	$4 \cdot 10^{-5}$ mol/år		3 %



UPPSALA
UNIVERSITET

Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Slutsatser

- **Vi mäter bildning av vätgas**
- **Vi kan inte anknyta mängden korrosionsprodukter till mängd vätgas**
- **VARIFRÅN KOMMER VÄTGASEN?**

