



UPPSALA
UNIVERSITET

Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Slutförvaring av radioaktivt avfall: kopparkapseln



- Godstjocklek: 5 cm
- Livslängd: 100000 år
- Maximal korrosionshastighet: 0.5 $\mu\text{m}/\text{år}$
- Hur mäter man det?



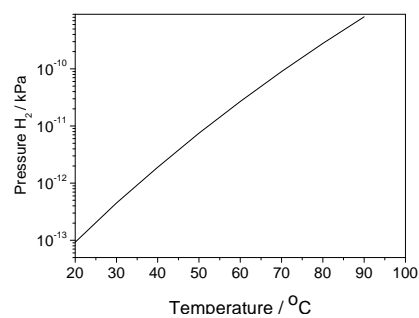
UPPSALA
UNIVERSITET

Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Corrosion of Copper in oxygen free water

Thermodynamically Cu and water (no O_2)
 $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2$

↑
Removed by microorganisms

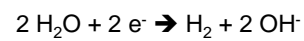
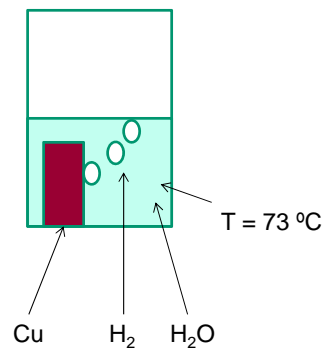


Calculated using Ekvicalc

Corrosion of Copper in oxygen free water. Corrosion??

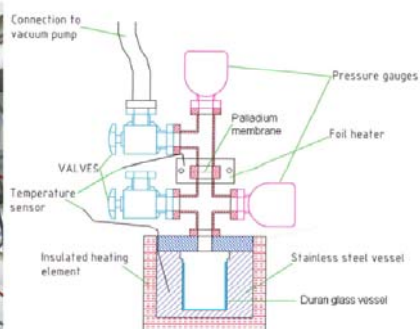
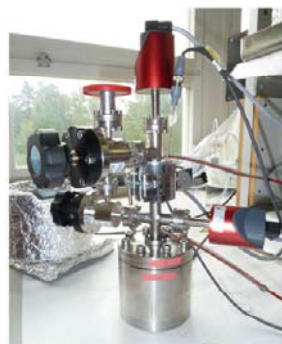
Hultquist, Corrosion Science **26**, 173–176 (1986).

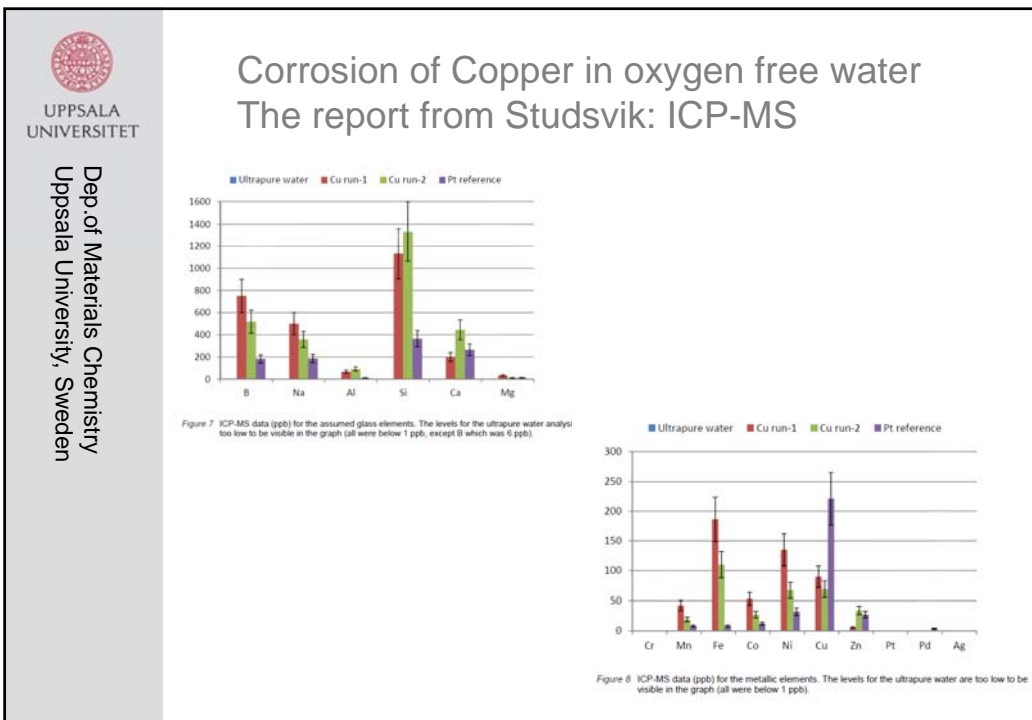
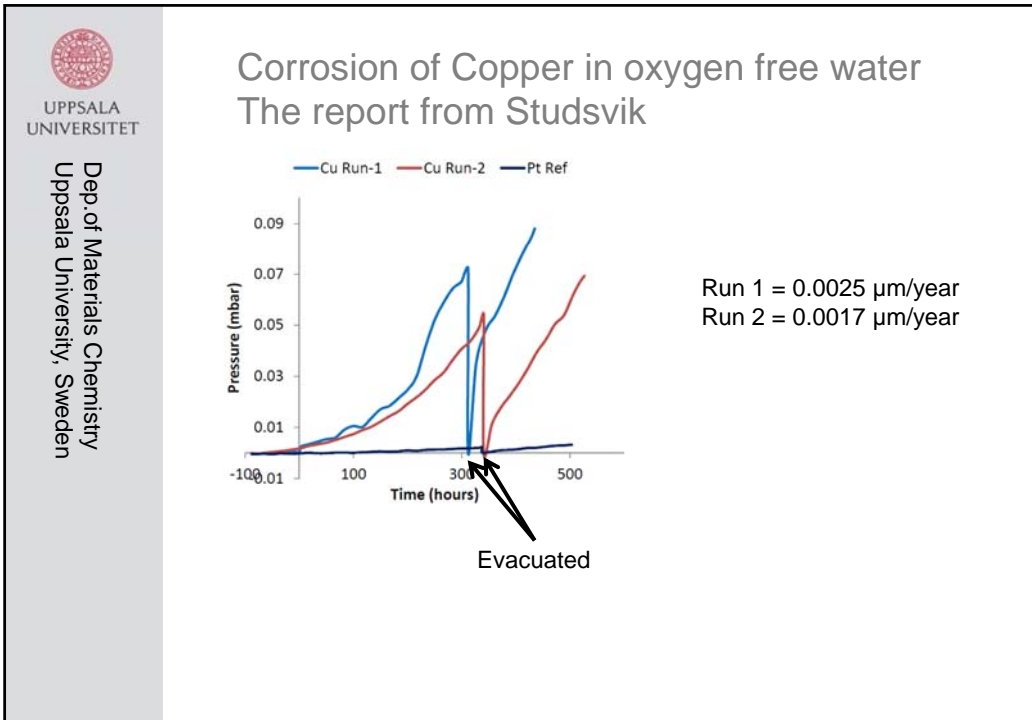
$$R_{H_2} = 15 \cdot 10^{-6} \text{g} \cdot \text{h}^{-1} \text{m}^{-2} = 1 \text{ } \mu\text{m}/\text{year}$$



Assumption: CuOH(s) bildas

Corrosion of Copper in oxygen free water The report from Studsvik







UPPSALA
UNIVERSITET

Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Corrosion of Copper in oxygen free water The report from Studsvik

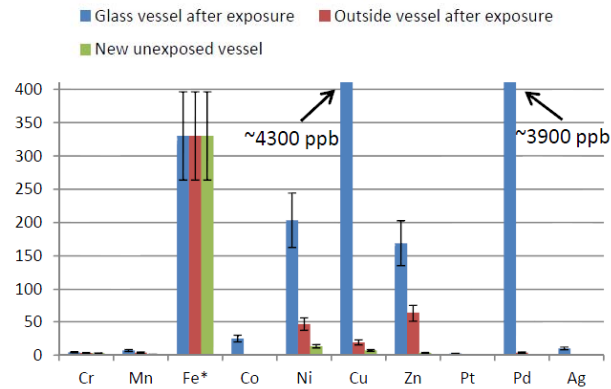


Figure 10 ICP-MS data (ppb) for the glass vessel for the remaining elements.
* Note that the values for Fe are given as < 333 ppb due to dilution. The bar graphs are drawn at 333 ppb even though that the actual level probably is lower.



UPPSALA
UNIVERSITET

Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Corrosion of Copper in oxygen free water The Ångström experiments

- To reproduce the earlier experiments in O₂ free H₂O
- To try to identify corrosion products
- To estimate the corrosion rate

This was/is done by using combined efforts at the Ångström laboratory and the reference group related to Cu corrosion

During 2010 and 2011 meetings with the reference group and weekly meetings at the Ångström laboratory defined the experiments.

→ The proposal "Copper corrosion in pure O₂-free water"

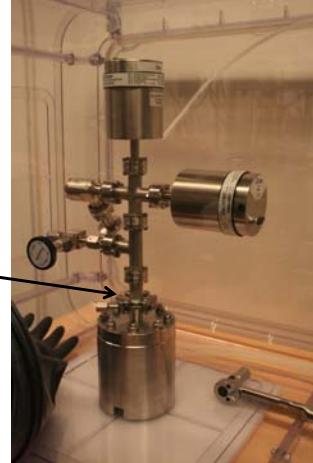
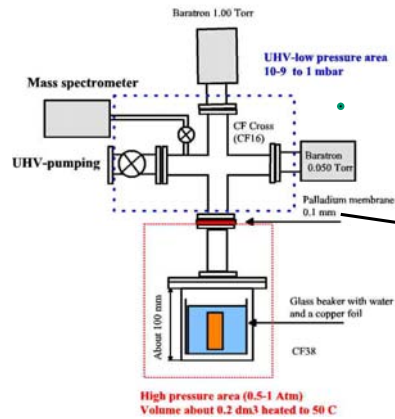


UPPSALA
UNIVERSITET

Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Corrosion of Copper in oxygen free water Experimental set-up

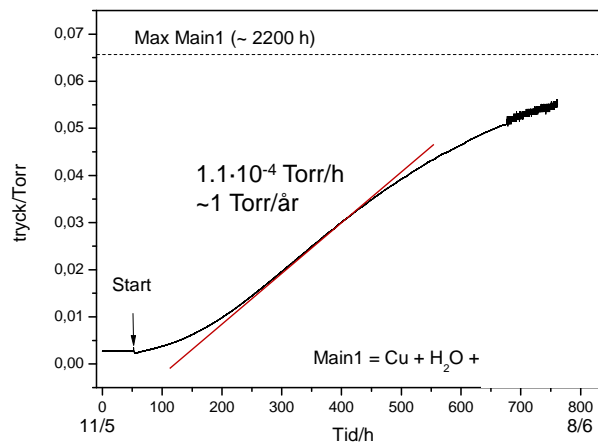
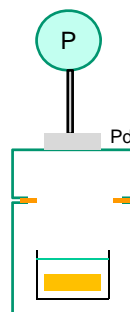
Vacuum system for measurements of hydrogen production during copper corrosion.

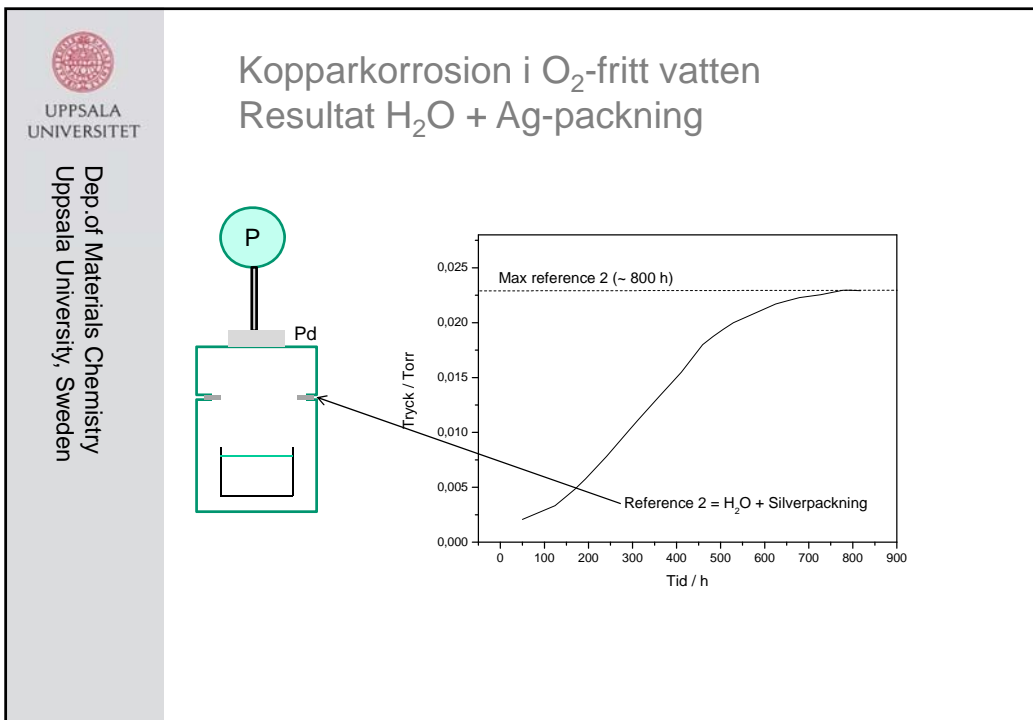
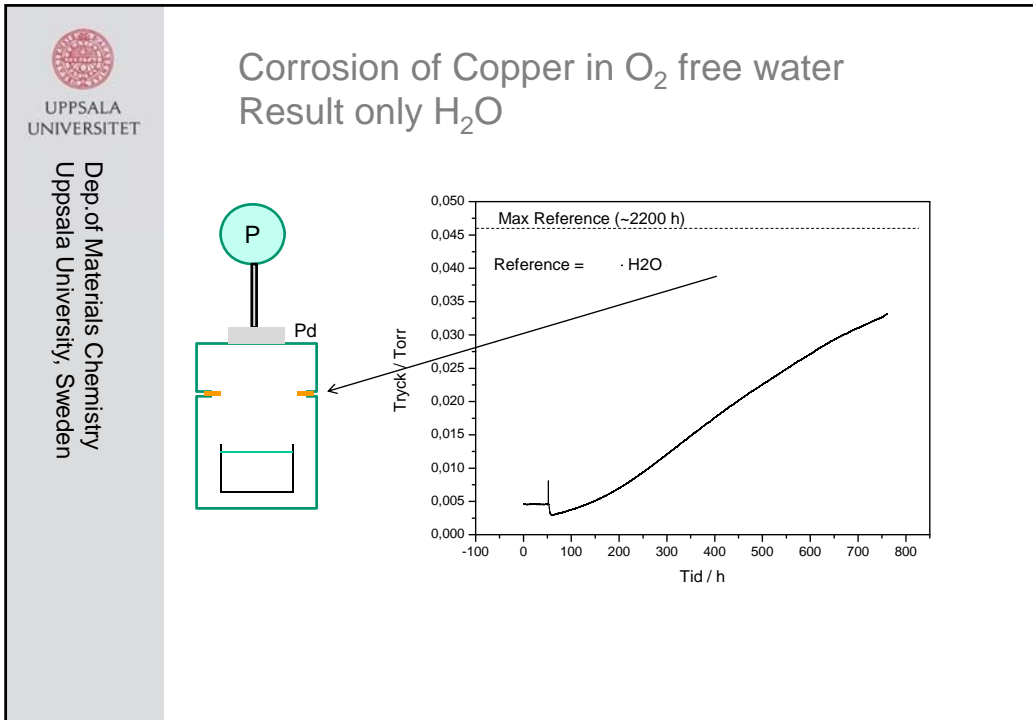


UPPSALA
UNIVERSITET

Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Corrosion of Copper in oxygen free water Result Cu + H₂O



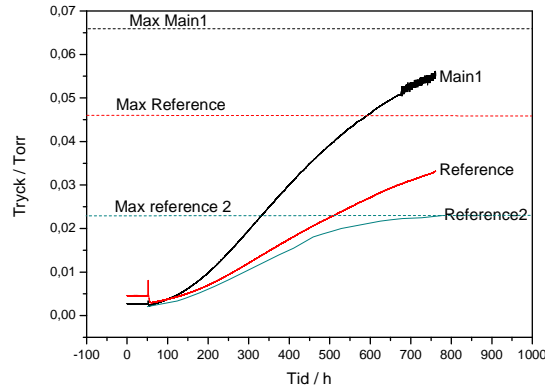




UPPSALA
UNIVERSITET

Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Corrosion of Copper in oxygen free water All pressure measurements



UPPSALA
UNIVERSITET

Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Korrosion i O₂-fritt vatten Sammanfattning - tryckexperimenten

- Trycket ökar i övre kammaren vilket tyder på att H₂ bildas när Cu och H₂O är närvarande utan löst O₂.
- Mängden O₂ var < 1 ppb i H₂O vid start.
- Trycket sjönk under de första timmarna för att sedan öka exponentiellt. Efter ca 350 h avtog ökningstakten och efter ca 2200 timmar så erhöles ett konstant tryck på 0.065 Torr.
- Trycket ökade även i den övre kammaren när enbart vatten fanns i den undre kammaren. Ökningstakten var lägre och ett konstant tryck på 0.047 Torr erhöles efter ca 2200 timmar.
- När kopparpackningen i vacuumförseglingen byttes ut mot en silverpläterad packning erhöles ett konstant tryck på 0.023 Torr efter ca 800 timmar. Enbart O₂-fritt H₂O fanns i nedre kammaren.

UPPSALA
UNIVERSITET

Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Koppars korrosion i molekylärt syrefritt vatten
Varifrån kommer vätgas och korrosionsprodukter?

Gasfasen

Tryck(tid) → Kinetik

Masspektrometer → Gasfasens sammansättning

Vätskefasen

H₂O

ICP-MS → Vattnets halt av katjoner

Fast fas

Cu

Pd

SS

glas

ERDA → Föroreningar inkluderande H

XPS → Ytans sammansättning

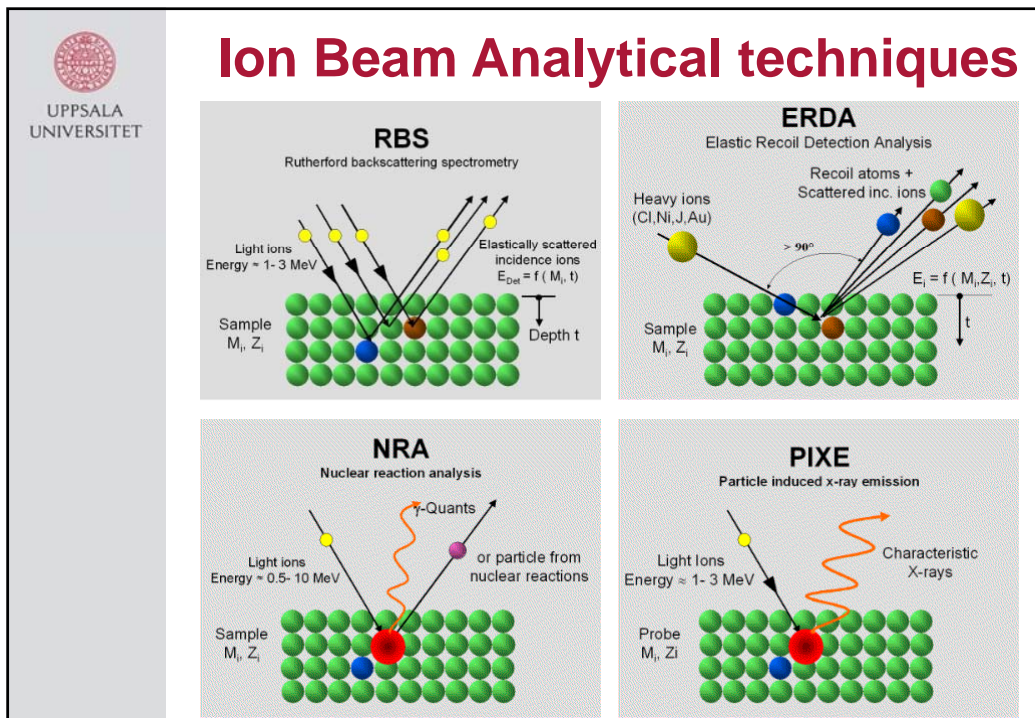
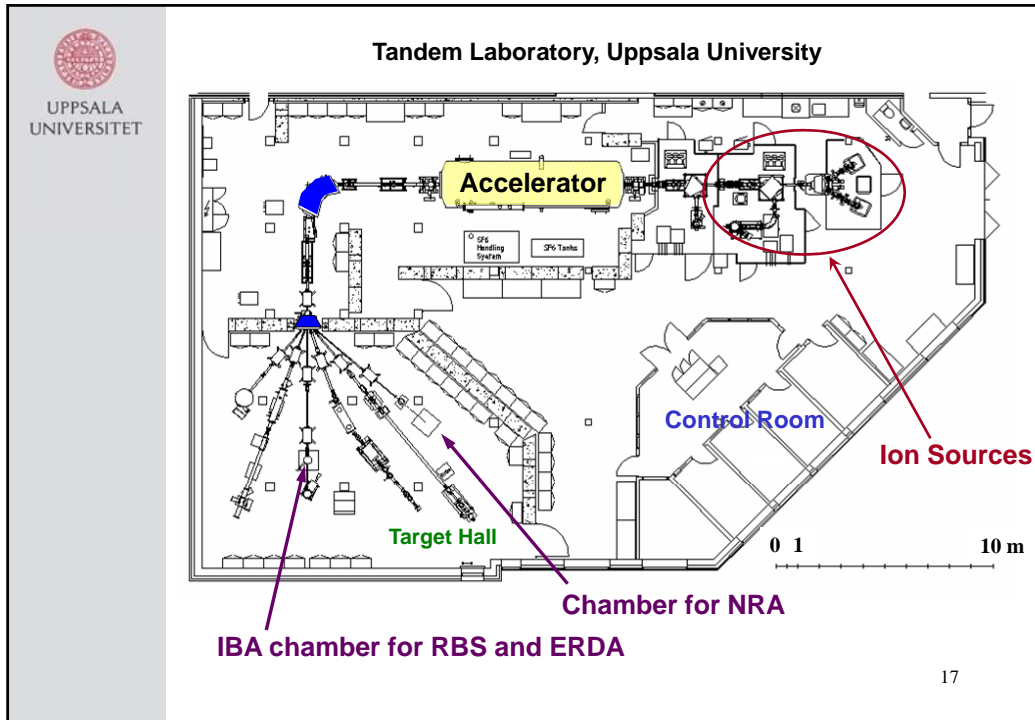
ICP-MS → Föroreningar på glas och i Cu

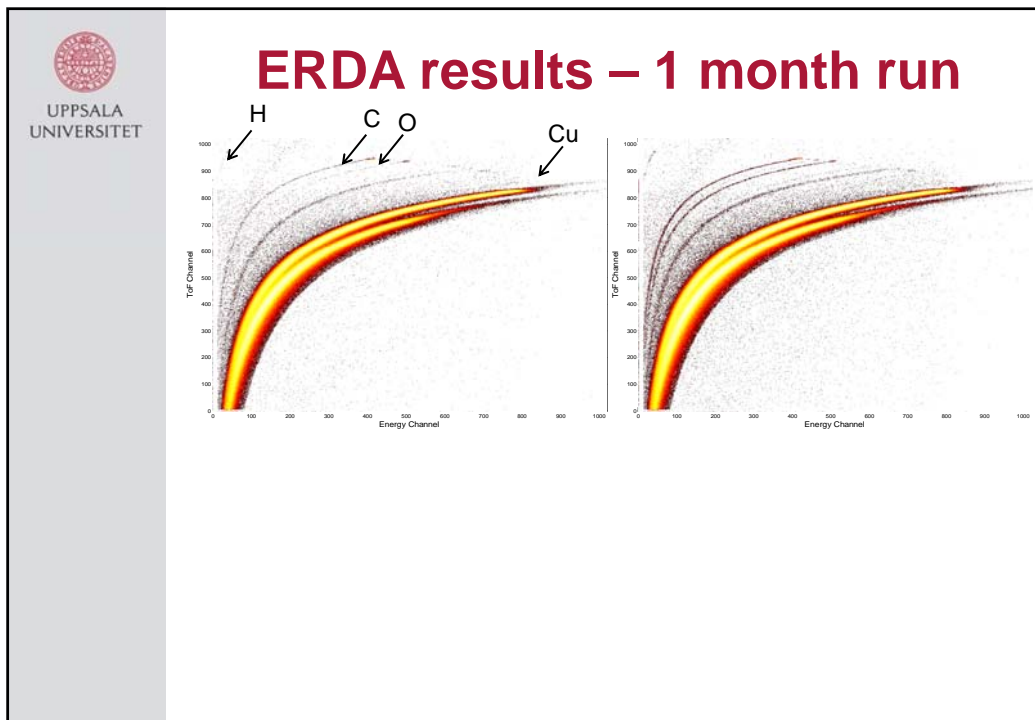
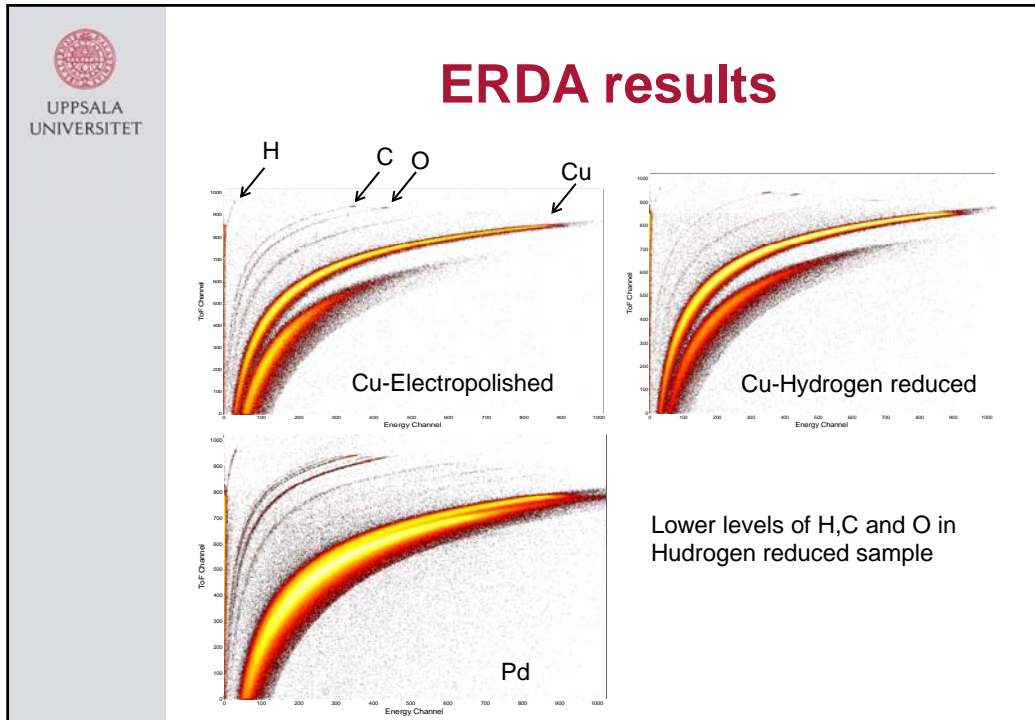
XRD → Fassammansättning om kristallint

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

NRA results

Influence of hydrogen contamination from sample surface makes quantification very difficult – only weak evidence – but confirmation that there is not a lot of hydrogen...

UPPSALA
UNIVERSITETDep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Corrosion of Copper in oxygen free water Sammanfattning ERDA NRA

- Ytkoncentrationen av H i Cu blir lägre efter vätgasreduktion och värmebehandling under UHV.
- Ytkoncentrationen av H i Cu ökar efter 1 månad i rent O₂-fritt vatten.

UPPSALA
UNIVERSITET

Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Corrosion of Copper in oxygen free water

ESCA resultat

Cu corrosion/SKB
Maria Hahlin

UPPSALA
UNIVERSITET

Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Corrosion of Copper in oxygen free water

XPS resultat

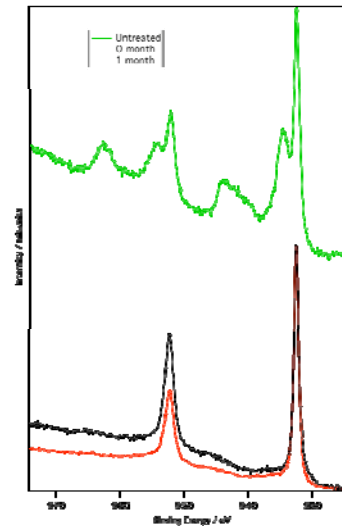
Cu

Mängden O på Cu-ytan är signifikant lägre efter exponering i O₂-fri H₂O än före.

UPPSALA
UNIVERSITETDep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

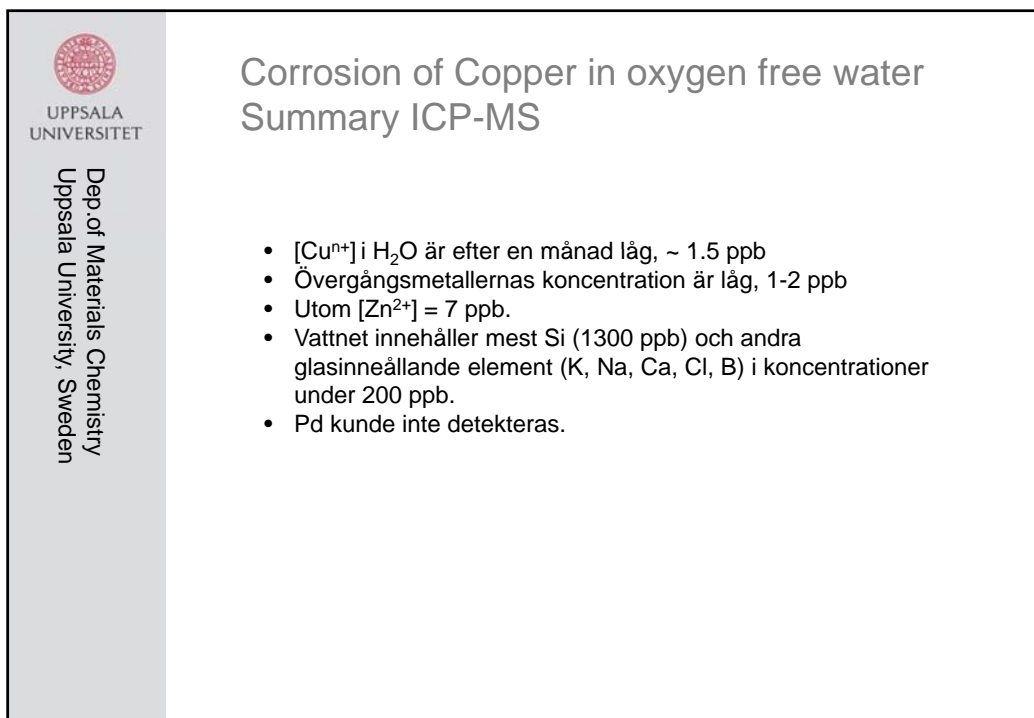
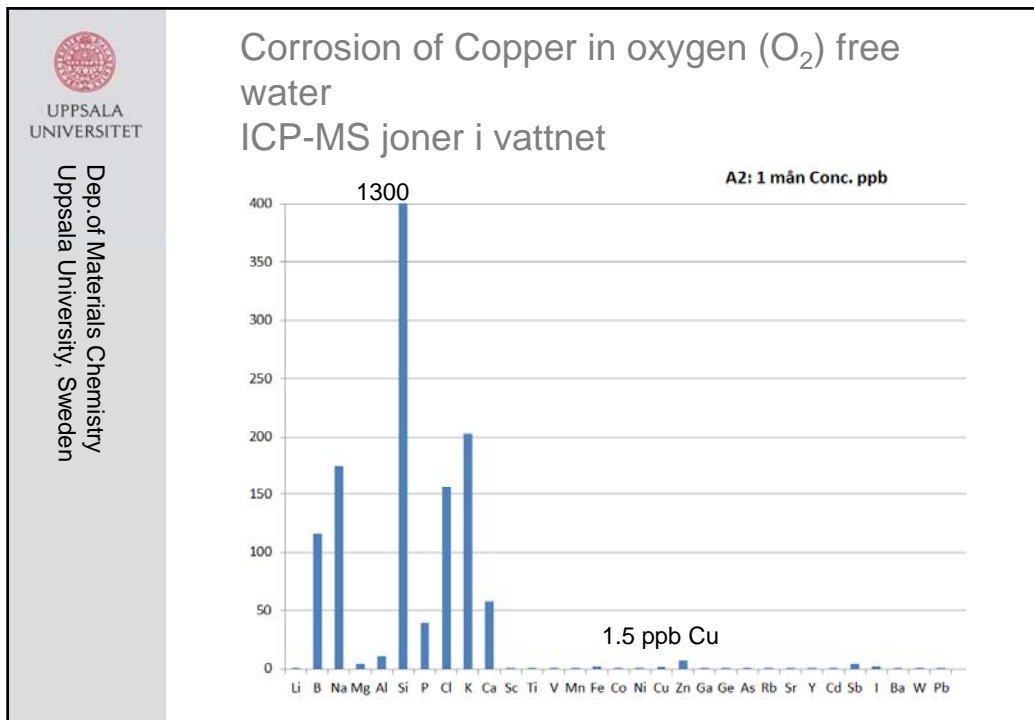
Corrosion of Copper in oxygen free water XPS

- Inget signifikant kemiskt skift på rengjord koppar eller på koppar efter 1 månad i rent vatten.
- Detta tyder på att varken Cu_2O eller CuO har bildats på ytan (< 1 nm).

UPPSALA
UNIVERSITETDep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden

Corrosion of Copper in oxygen free water ICP-MS

Marcus Korvela
Analytical Chemistry





UPPSALA
UNIVERSITET

Dep. of Materials Chemistry
Uppsala University, Sweden