



UPPSALA
UNIVERSITET

KOPPARS KORROSION I ULTRARENT VATTEN

SKB Delrapport 2012-04-10

Författare: Mats Boman, Yvonne Andersson, Mikael Ottosson, Rolf Berger

Granskad av: Erika Widenqvist, Michael Leideborg, Fredrik Björefors, Torbjörn Gustafsson, Jan Bohlin, Anders Lund

Projektet utförs vid Institutionen för kemi – Ångström (tidigare institutionen för materialkemi)

Uppsala Universitet

Ångströmlaboratoriet

Box 538

751 21 Uppsala

1 Syftet med studien

Figur 1 visar vätes jämviktstryck för systemet Cu + H₂O (dvs inget molekylärt syre närvarande före jämvikt). Beräkningarna har gjorts med programmet EkviCalc varvid 8 kondenserade faser och 13 gasformiga faser har tagits med i beräkningarna utgående från etablerade termodynamiska data. De mängder vätgas som bildas vid jämvikt är mycket små. Det var därför något förvånande när Hultqvist et al. i ett första paper från 1986 rapporterade att man detekterat vätgas som motsvarade en korrosionshastighet av 1 µm/år [1]. Andra undersökningar, nyligen den s.k. Studsviksrapporten (dec 2011) [2], visade även de på en icke försumbar korrosionshastighet. För en mer utförlig genomgång av tidigare undersökningar (bl.a. av Szakálos) över koppars korrosion i syrefritt vatten hänvisas till den rapporten.

Syftet med denna studie är att under så kontrollerade förhållanden som man rimligen kan uppnå studera koppars korrosion i vatten i frånvaro av syre och om möjligt detektera de reaktionsprodukter som bildas. Försöken ska göras under ett år.

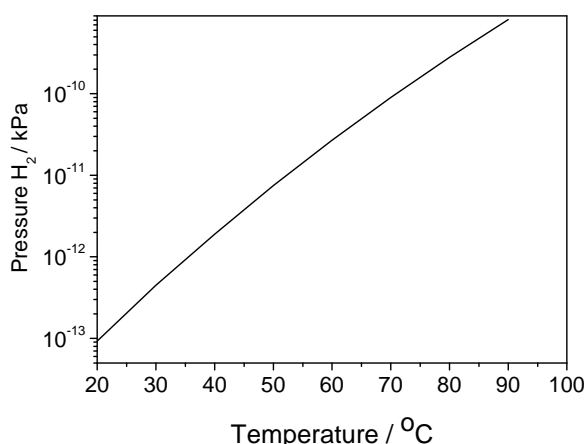


Fig 1. Vätetryck som funktion av temperatur vid jämvikt mellan vatten och koppar.

2 Den interna projektprocessen

Projektet har växt fram under en tidsperiod av ca 1 år. Det som har påverkat projektets inriktning har varit SKBs referensgrupp som har sammanträtt ungefär varannan månad. På institutionen utkristalliserades en "kärngrupp" bestående av ca 10 forskare och tekniker med kompetens inom oorganisk kemi, elektrokemi, korrosion, vakuumteknologi, ytor, verkstadsteknologi. Vid veckomöten ventilerades olika metodologiska och tekniska aspekter rörande alla steg i processkedjan vad avser material, kemikalier, utrustning osv., hela tiden med tanke på att garantera bästa möjliga lösning.

Det är viktigt att betona att studien omfattar en noggrann genomgång av alla möjliga aspekter som berör dels förberedelser rörande ingående material och kemikalier, dels förberedelser inför den slutliga karakteriseringen och dels – inte minst – hur själva experimenten och slutligen analyserna av resultaten bäst skall genomföras med hänsyn till felkällor. I detta arbete har också ingått en omfattande analys av vilka risker som måste beaktas rörande störning eller avbrott av ett sådant långtidsexperiment och hur en kontinuitet skall kunna garanteras.

Resultatet av dessa olika diskussioner beskrivs i avsnitt 3 som redogör för projektet fram till experimentell start.

3 Sammanfattning av projektet fram till laddning av kopparbleck

I det följande så beskrivs projektet bit för bit och de lösningar som projektgruppen kommit fram till.

3.1 Handskbox

All laddning av försöksuppställningarna sker i en handskbox med kvävgasatmosfär. Processkvävet har en garanterad renhet av 99.9999 % men är normalt sett en tiopotens renare. Dessutom renas gasen i handskboxen m a p syre och vatten. Efter ca 5 dagar uppnåddes syre och vattenhalter under detektionsnivån (0.1 ppm) se fig 2.

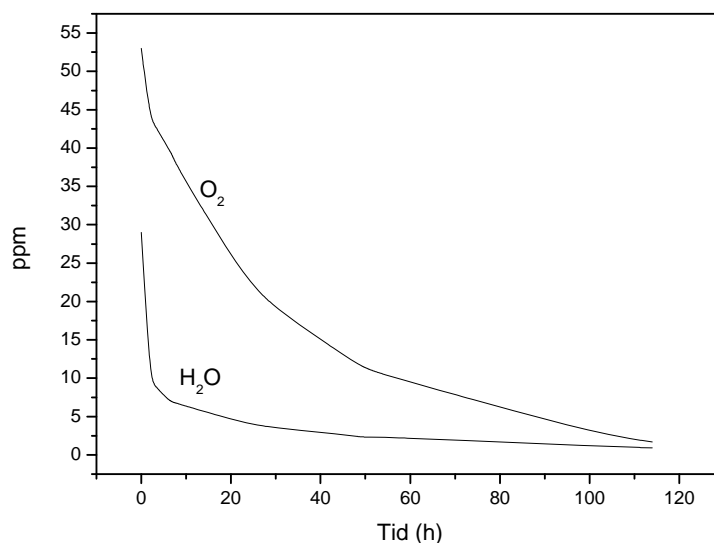


Fig 2. Syre och vattenhalter i handskboxen från start.

3.2 Beskrivning av experimentell uppställning med vakuumsystem

För mätningarna av koppars korrosion i syrefritt vatten under lång tid utnyttjas två barriärer för att undvika kontamination av molekylärt syre ifrån luften. En glasbägare med ultrarent vatten innesluts i en rostfri behållare gjord i ett stycke av 304 rostfritt stål, se Fig 3. Alla rostfria delar är av samma typ. Locket och den rostfria bägaren kopplas ihop med CF-63 UHV-fläns. Locket har vidare en KF-16-fläns med ett palladiummembran som används som ett selektivt gasfilter: Endast vätgas kan diffundera igenom membranet. Membranet kläms fast med hjälp av en O-ring av metall i KF-flänsen. Utrymmet i den nedre bägaren är ca 250 mL varav 80 mL utgörs av vatten och 20 mL av glas. Ovanför membranet finns en evakuerad volym på 76 cm³ med två tryckmätare (kapacitansmanometrar med maxutslag 1 torr resp. 50 mtorr) och två UHV-ventiler. En ventil är till för att evakuera utrymmet och den andra för masspektrometeranalys. Den känsligaste tryckmätaren mäter tryckskillnader på ca 0.02 mTorr som motsvarar en läckhastighet av 10⁻¹² torr·L·s⁻¹, dvs. lägre än vad en heliumläcksökare klarar av att detektera.

Vacuum system for measurements of hydrogen production during copper corrosion.

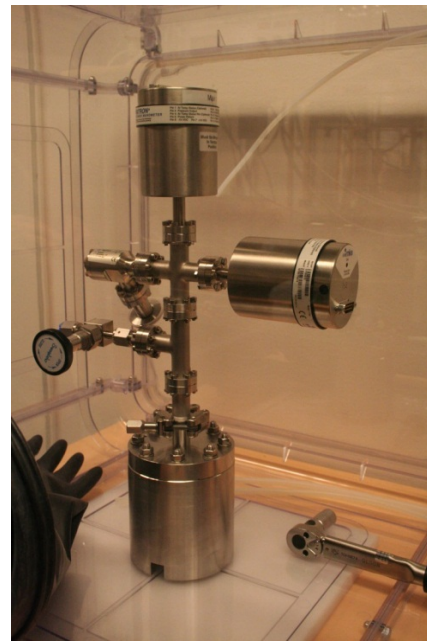
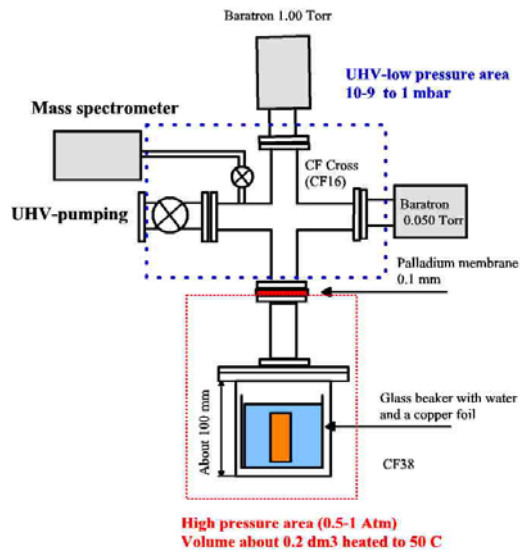


Fig 3. Experimentell uppställning för undersökning av koppars korrosion i rent vatten.

3.2 Urbakning och tryckstabilisering av vakuumsystemet

Urbakningen av vakuumsystemen dvs den övre streckade delen i fig. 3, var mycket tidskrävande. Tryckmätarna klarar inte högre temperatur än 70°C, och därför begränsades urbakningen först till 120°C av ventilerna och CF delarna, själva tryckmätaren bakades ej. 10 dagars urbakning visade sig vara otillräckligt för att nå ett stabilt tryck under 10 mTorr se Fig 4.

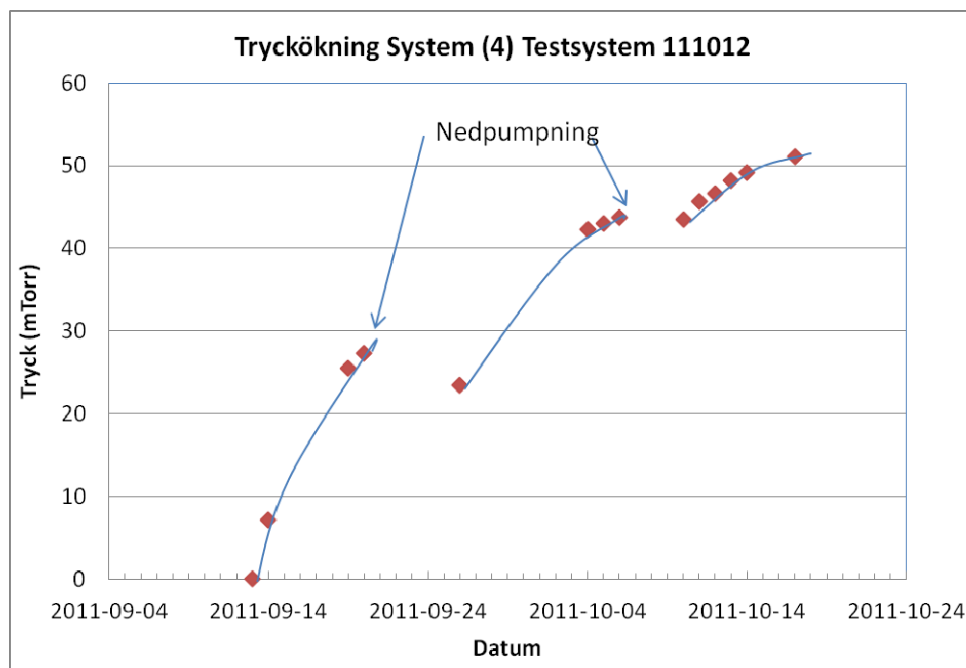


Fig 4. Urgasning resulterar i för höga tryck ovanför palladiummembranet.

För att snabba på tryckstabiliseringen ökades bakningstemperaturen till 150°C. Detta möjliggjordes genom att den uppvärmda delen isolerades så att temperaturen vid tryckmätarna inte översteg 70°C (Fig. 5).

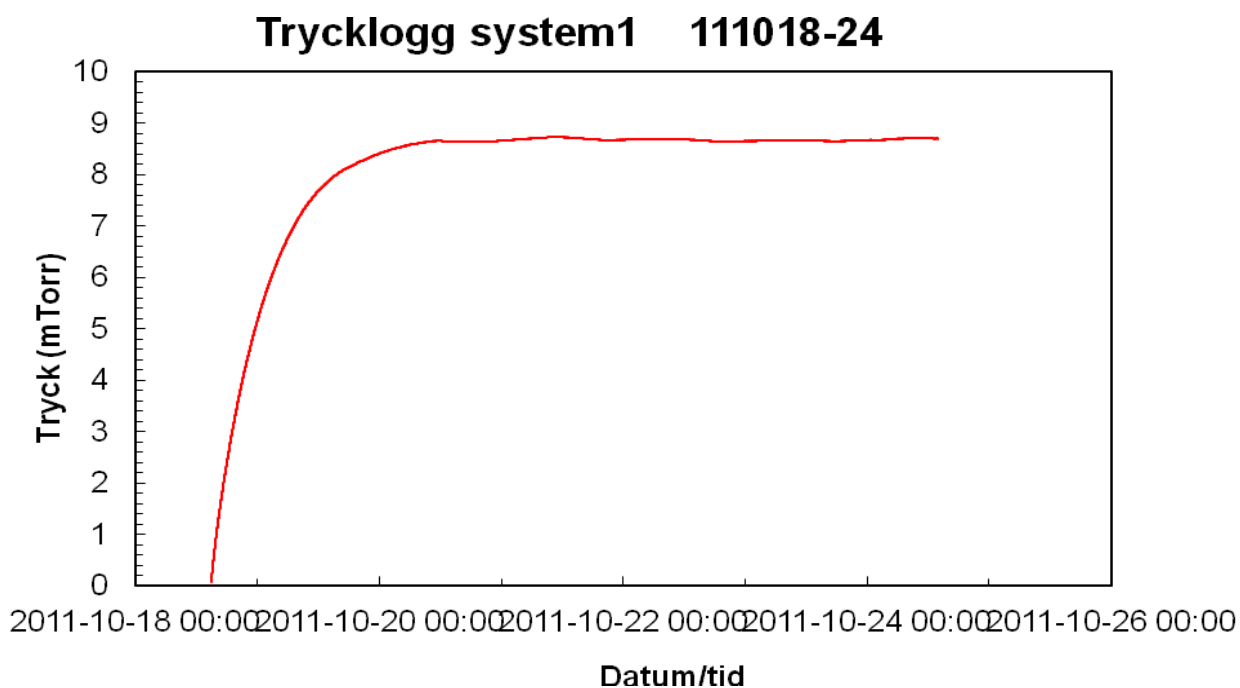


Fig 5. Urgasningsresultat efter bakning vid 150°C under 10 dagar.

3.3 Vakuumsystemets påverkan av yttre atmosfär.

Efter bakning med efterföljande tryckökningstest av de tre vakuumsystemen (main1, 2 samt reference) placerades dessa i den öppna handskboxen. Därefter fylldes handskboxen med kvävgas. Trycken i vakuumsystem var mellan 3-9 mTorr vid boxstart. Anmärkningsvärt var att i de system med starttrycken 8.0 och 9.4 mTorr minskade trycken till under hälften, se Fig 6. Trycket minskade i ca 1 vecka, därefter minskade Main 1 långsammare. Main 2 och reference ökade i tryck motsvarande 4 mTorr/år ($1 \cdot 10^{-12}$ Torr·L/s) dvs i nivå med inläckningsgränsen.

Tryckloggning Main 1 Main 2 och Reference

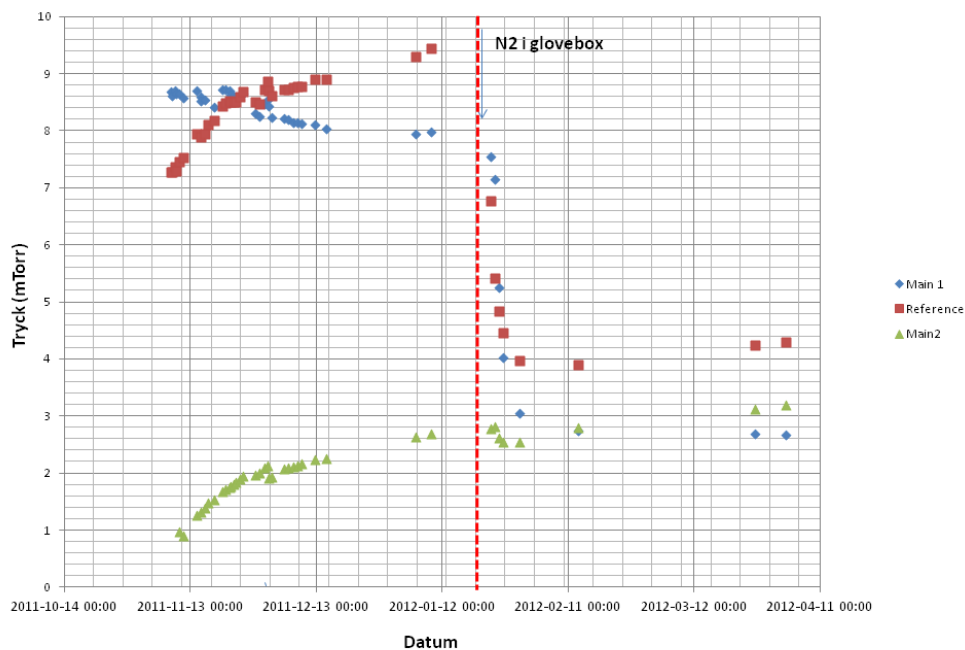


Fig 6. Tryckloggning av vakuumsystemen i luft och i handsbox. Röd linje markerar handsboxstart.

3.4 Jämförelseexperiment med evakuerad provkammare.

För att ytterligare undersöka påverkan av yttre atmosfär på vakuumsystemet anslöts en evakuerad provkammare. Provkammaren modifierades med en pumpanslutning och evakuerades med en läcksökare till ett tryck $< 10^{-7}$ Torr. Under pumpningen minskade trycket på andra sidan palladiumfolien i vakuumsystemet. Trycksänkningen accelererade när palladiumfolien värmdes till 50 °C. Efter ett dygn stabiliserades trycket på ca 1/3 av starttrycket, se Fig 7.

Pumpning av provkammare

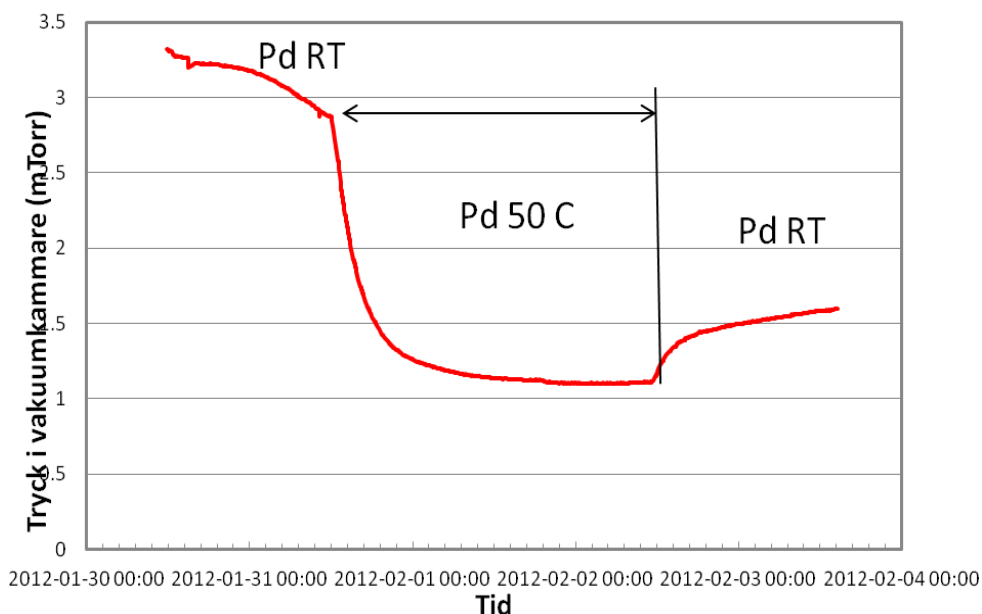


Fig 7. Tryckloggning av vakuumsystemet i kontakt med evakuerad provkammare.

3.5 Jämförelseexperiment med vatten i provkammaren.

För att undersöka påverkan av ren vattenatmosfär på vakuumsystemet tillsattes ca 20 ml mQ-vatten till provkammaren, som därefter pumpades ner till < 1 mTorr. Tryckökningen redovisas i Fig 8. Trycket ökar långsamt, efter ca 2 månader erhöles en tryckökningstakt av 5 mTorr/år, detta motsvarar $1 \cdot 10^{-12}$ Torr·L/s, vilket är i nivå med den märbara inläckningshastigheten.

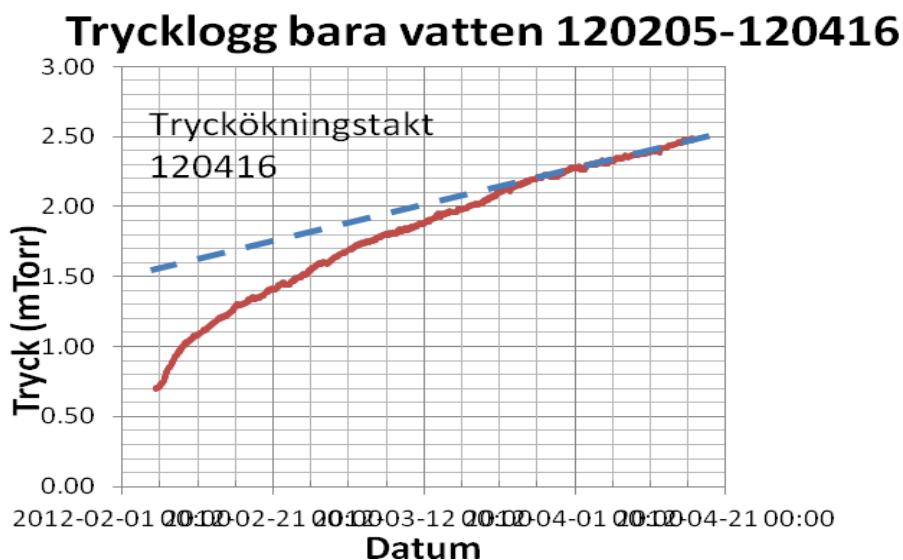


Fig 8. Tryckloggning av vakuumsystemet i kontakt med evakuerad provkammare med vatten.

3.6 Vatten för kopparförsöken och tillhörande kvalitetssäkring

Ultrarent ppt-vatten köptes in (2 L). Vattenbehållaren öppnades i handsboxen. Vattnet urluftades från syrgas och koldioxid genom att syrgasfri kvävgas bubblades i en gastvättflaska [3]. För att inte förorena atmosfären i handsboxen så leddes bubbelgasen efter gastvättflaskan ut ur handsboxen igen. Mängden syrgas i vattnet mättes kontinuerligt med en utrustning som har en detektionsgräns på 1 ppb. Redan efter ca 1 timme så var halten O_2 under detektionsgränsen för instrumenteringen (< 1 ppb). Figur 9 visar hur $[O_2]$ minskar med urgasningstiden. Vattnet kommer även att kontrolleras på katjoner före urluftning och efter urluftning med ICP-MS.

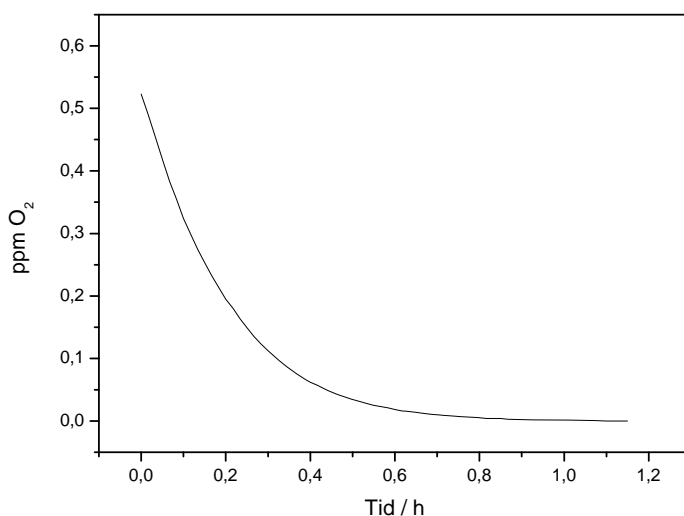


Fig. 9. Mängd syrgas i vattnet som funktion av tid för urgasning.

3.7 Koppars och tillhörande kvalitetsanalys

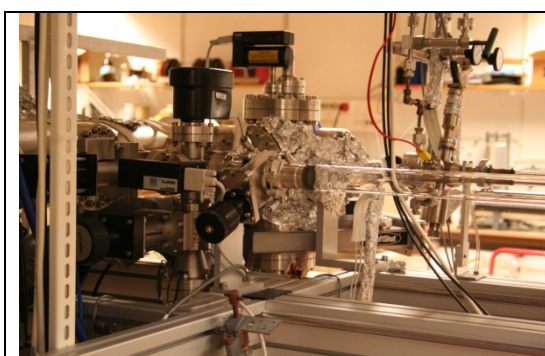


Fig. 10 UHV-ugn för ytrensning av Cu-substrat.

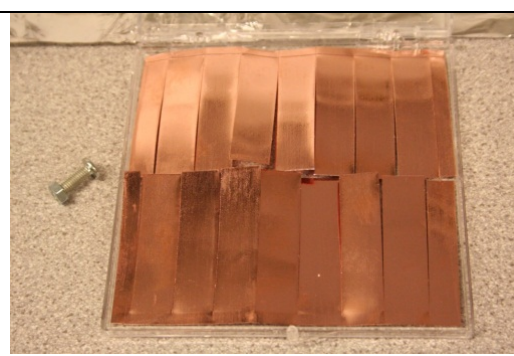


Fig. 11 Kopparsplåt uppdelad i substrat 10×40 mm.

Det beslutades tidigt att de experimentella betingelserna skulle vara så väldefinierade som det någonsin gick – inom rimliga gränser (ofta är de ekonomiska). Det resulterade i kopparsplåt med en bulkrenhet av 99,9999 %. Tre plåtar med en yta på $100 \times 100 \times 0,25$ mm införskaffades. Nästa steg var att dela upp plåten i mindre bitar som är lämpliga för de analysinstrument som skulle användas efter korrosionsexperimenten. Vi valde att dela upp plåtarna i substrat med storleken 10×40 mm. Spår frästes upp i

plåten med dessa mått. Bitarna hängde nu ihop ungefär som frimärken i ett häfte, dvs. det är lätt att bryta bort en bit för ett experiment. Fräsningen har däremot möjligtvis introducerat andra metaller i kopparbitarnas sidor. För att ta bort även dessa eventuellt införda föroreningar så elektrolytpolerades kopparplåten i högren fosforsyra (pro analysi) och sköljdes väl i vatten. Sedan värmebehandlades plåten vid 300°C under en timme i ren vätgas (99,9999 %) i en UHV-ugn i avsikt att reducera all ytoxid. Därefter värmebehandlades kopparplåtbitarna (Fig. 10 o. 11) vid 400°C i UHV (10^{-9} mbar) under några timmar. Processen övervakades med en masspektrometer, se Fig 12.

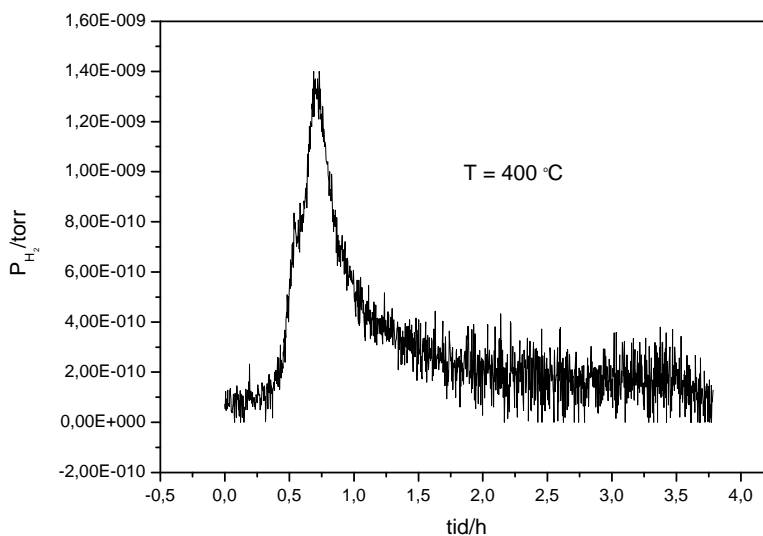


Fig. 12. Urganingsförloppet av H_2 från dehydrering av Cu.

Kopparplåten förvarades sedan i en handskbox med en syre- och vattenhalt på mindre än 0.1 ppm före användning i långtidsexperimenten. Kopparsubstraten undersöktes med XPS före och efter värmebehandling:

Tabell I. XPS-analys av kopparsubstraten. Värden i atomprocent.

Element	Obehandlad plåt	Värmebehandlad plåt	Behandlad + sputtrad plåt
C	39	51	7
Cu	20	32	90
O	38	13	1
F	0	1	1
P	3	2	0

Tabell I visar sammansättningen från XPS-analys av ytan före och efter en lätt argonjonsputtering. Analyserna omfattade både behandlade och obehandlade substrat. Sputterdjupet är ca 25 Å (normvärde för C). Båda substraten visade sig ha ett tunt ytlager av kol som försvann efter 30 s sputtring, vilket är typiskt för XPS-metodik i allmänhet.

En liten mängd fosfor detekterades i de översta atomlagren på ytan, som även den sputtrades bort. Fosfor kom troligtvis ifrån elektrolytpoleringen. Oxidskikten på de behandlade substraten sputtrades lätt bort vilket innebär att uppskattningsvis ett tiotal atomlager oxid fanns kvar på ytan.

Obehandlade kopparsubstrat hade ett tjockare oxidskikt som inte kunde sputtras igenom.

XPS är en ytkänslig metodik som inte ger en bild av bulksammanställningen. Dessa värden avspeglar således inte den totala renheten.

3.8 Glasbehållare

Bägare av borosilikatglas (Duran) inköptes för försöken, se Fig 13. Hållarna, insatsen för kopparproverna inuti glasbägarna, gjordes i ren kvarts. För en motivering, se utredningen i Appendix I, Glass.



Fig. 13. Rostfri behållare, insats i kvartsglas och Duranbägare (längst till vänster).

3.9 Utrustning för övervakning av experimenten

För att styra och övervaka experimenten köptes ett loggsystem in från ROWACO. Programmet gjordes i LabView och hårdvaran kommer från National Instruments. Programvaran reglerar temperaturen i det rostfria kärlet med koppar och vatten. En temperatur på 50 °C valdes tidigt av referensgruppen. Temperaturen kan om så önskas ändras i intervallet 25 - 80 °C. Palladiummembranet ligger på en något högre temperatur (55 °C) för att minska kondensation av vatten och regleras separat med ett eget termoelement. Samma programvara övervakar trycksensorerna och loggar tryckförändringar. Det är sammanlagt 24 termoelement och 8 trycksensorer som loggas. I programmet finns också en varning om värden skulle komma att ligga utanför vissa fördefinierade gränser. Systemet är försett med backupsäkring, inklusive UPS-system för bortfall av elektriska nätet. Figur 14 visar en skärmdump av hur programmet ser ut.



Fig 14. Del av loggningsprogrammet utvecklat av ROWACO. Bilden visar ett test av temperaturövervakningen och tryckövervakningen. I denna bild är inte alla termoelement anslutna (röda rutor, som annars anger avvikelse från börvärde).

3.10 Karakteriseringsverktyg

Vid Ångströmlaboratoriet och på andra nationella/internationella resurser har vi tillgång till de flesta moderna analysmetoder för att kunna karakterisera fasta material (bulk- och ytanalys) samt ämnen som finns i vätskan eller i gasfasen. Nedan visas ett urval av instrument och metoder som kan användas under försökens gång.

- Svepelektronmikroskopi (SEM). SEM kommer att användas i första hand för att karakterisera kopparsubstratens mikrostruktur.
- X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). XPS ger information om de yttersta atomlagren hos ett fast material och kommer att vara ett viktigt instrument för att analysera kopparytorna, både före och efter försöken.
- Transmissionselektronmikroskopi (TEM). TEM kan ge en atomär upplösning av gränsskiktet mellan kopparsubstrat och eventuella korrosionsprodukter. Om dessa är åtminstone nanokristallina så kan elektrondifraktion eventuellt ge fasinformation.
- Ramanspektroskopi. Kan användas för fasanalys på ytor i vatten vilket innebär att kopparsubstraten kan undersökas utan att torkas. Ger även information från amorfa material.
- Nuclear reaction analysis (NRA). Kan användas för detektion av väte i fasta material. Ger även möjlighet att registrera koncentrationsgradienter. Kommer att användas för att karakterisera palladiummembranet, kopparsubstraten efter rengöring och kopparsubstraten efter experimenten.
- Elastic recoil detection (ERDA). Kan användas för djupanalys av lätta element. Användning som för NRA.
- Masspektrometer. Används för gasfasanalys, i synnerhet för att kontrollera handskboxens atmosfär och gasfasen i högvakuumdelen ovanför palladiummembranet.

- Induktivt kopplad plasma (ICP). Med ICP kommer vattenfasen att analyseras på dess sammansättning av katjoner. Forskningsprogrammet Analytisk kemi har köpt in ett nytt instrument som kommer att användas i projektet.
- Röntgendiffraktion (XRD) ger information om identiteten hos kristallina faser och kommer att användas vid behov och om så är möjligt.
- Termisk analys (DTA/TG). Kan användas för att ge indikation på omvandling från amorft till kristallint tillstånd eller för att följa eventuell termisk sönderdelning.

4 Referenser

1. Hultquist, G., Corrosion Science **26** (1986) 173–176.
2. Strålsäkerhetsmyndigheten, 2011:34 ISSN: 2000-0456
3. Butler, I.B., Schoonen, M.A.A. & Rickard, D.T., Talanta **41** (1994) 211-215

Appendix I

Glass and corrosion
Erika Widenkvist

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 $\sim 300^{\circ}\text{C}$). However, one very important exception is water. (1) 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. (1; 2; 3) 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. solution pH, volume of solution in contact with the glass, solution concentrations, and glass composition. (4; 5) The compositional effects are used to make glass more durable. Oxide additives prohibiting alkali diffusion and oxides reinforcing the silicate matrix are used to increase the corrosion resistance. (6; 7; 8)

2. Laboratory glassware

Laboratory glassware is commercially available in a variety of glass compositions; two commonly used glass types are shown in table 1. Due to the importance of chemical resistance in e.g. pharmaceutical applications and in contact with foodstuff several standards and classifications are available to guide in the choice of glassware. In table 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.

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

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

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. (9)

3. Copper corrosion experiments

In previous copper corrosion experiments performed by Hultquist et al., soda-glass was used (10; 11; 12) and in one experimental setup in ref. (13) Duran glass was applied, (In ref. (13), (14) and (12) the glass type is not stated for all experiments). 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 in ref. (15) when using quartz-glass tubes as compared to soda-lime glass tubes. In the light of this short literature summary, borosilicate glassware appears to be a good choice of container material for long term exposure to water.

By using Duran® beakers, contaminations due to glass leaching should be small as compared to less soda-glass beakers.

References

1. **Bansal, Narottam, P. and Doremus, R. H.** *Handbook of Glass Properties*. s.l. : Elsevier, 1986.
2. **Bunker, B.C., Arnold, G.W. and Beauchamp, E.K.** Mechanisms for Alkali Leaching in Mixed-Na-K Silicate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1983, Vol. 58, pp. 259-322.
3. **Pederson, L. R. et al.** **Reaction** of Soda Lime Silicate Glass in Isotopically Labelled Water. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1986, Vol. 86, pp. 369-380.
4. **Lanford, W. A. et al.** Hydration of Soda-Lime Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1979, Vol. 33.
5. **Morey, G. W.** The Corrosion of Glass Surfaces. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1925, p. 389.
6. **Tsong, I.S.T. et al.** Glass Leaching Studies by Sputter-Induced Photon Spectrometry (SIPS). *Journal of Non-Crystalline Solids*. 38 & 39, 1980, pp. 649-654.
7. **Hench, L.L.** Characterization of Glass Corrosion and Durability. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1975, Vol. 19, pp. 27-39.
8. **Hench, L.L. and Clark, D.E.** Physical Chemistry of Glass Surfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1978, Vol. 28, pp. 83-105.
9. [Online] March 2, 2011. http://www.wilmad-labglass.com/pdf/cleaning_glassware.pdf.
10. **Hultquist, G.** Hydrogen evolution in corrosion of copper in pure water. *Corrosion Science*. 1986, Vol. 26, pp. 173-176.
11. **Hultquist, G., Chuah, G. K. and Tan, K. L.** Comments on hydrogen evolution from the corrosion of pure copper. *Corrosion Science*. 1989, Vol. 29, pp. 1371-1377.
12. **Hultquist, G. et al.** **Hydrogen** gas production during corrosion of copper by water. *Corrosion Science* 53. 2011, Vol. 53, pp. 310-319.
13. **Szakálos, P., Hultquist, G. and Wikmark, G.** Corrosion of copper by water. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2007, Vol. 10, pp. C63-C67.
14. **Hultquist, G. et al.** Water Corrodes Copper. *Catal. Lett.* 2009, Vol. 132, pp. 311-316.
15. **Möller, K.** *Kopparkorrosion i rent vatten*. 1995. SKI 95-72.