

## Utträde ur referensgrupp

Jag har beslutat att inte längre delta i den av SKB initierade referensgruppen för kopparkorrosion. Denna referensgrupp bildades mars 2010 med en uttalad ambition om vetenskaplig forskning och från början fästes stor vikt vid de grundläggande experiment som skulle utföras vid Ångströmlaboratoriet i Uppsala. Ett positivt agerande av SKB har varit den beredvillighet som visats för seriösa analyser av den koppar som har varit 7 år 500 m under jord i Oskarshamn.

Det som har varit avgörande för mitt utträde är det senaste mötet som hölls i Mölndal där varken SKB:s forskningschef Wikberg (jag antar att han fortfarande är forskningschef) eller experimentutförare Boman vid Ångströmlaboratoriet var närvarande. Däremot var säkerhetsansvarig Hedin vid SKB och Anderson vid Ångströmlaboratoriet närvarande och de visade tyvärr inget intresse för mina insikter om kopparkorrosion och åsikter om utförandet av relevanta experiment vid Ångströmlaboratoriet. Speciellt min varning av behandling av koppar med elektrolytpolering och exponering i vätgas med efterföljande värmning under alltför kort tid i ett otillräckligt vakuum ignorerades<sup>1</sup>.

Även icke initierade personer förstår att väteinnehållet i koppar påverkar registrering av vätgas ovanför koppar och dess korrosion vid exponering i vatten utan syrgas. Då krävs en ordentlig dokumentation av vad som händer med väteupptag under de olika behandlingstegen av koppar. Det är absolut inte vetenskapligt och seriöst att nöja sig med inget "uppmätt" väteupptag i behandlingstegen med en "uppmätt" vätehalt som är c.a 10 ggr högre än obehandlad koppar mätt med annan metod<sup>2</sup> (bilagd).

Tidigare har Ångströmlaboratoriet förbisett avgörande experimentella förutsättningar för relevanta studier av koppar i vatten utan syrgas såsom väteinnehåll i omslutningen av rostfritt stål och läckage av väte i membran av palladium trots en mer än 3 års aktivitet. Därmed är det definitivt rimligt att vara vetenskapligt kritisk av den behandling och analys av koppar och dess korrosion som har utförts vid Ångströmlaboratoriet i Uppsala.

Gunnar Hultquist, 17 oktober 2013

<sup>1</sup> Hultquist et al. "Effects of hydrogen on the corrosion resistance of metallic materials and semiconductors", *Materials Science Forum* Vols. 522-523 (August 2006) pp 139-146.

<sup>2</sup> Hultquist et al. "Hydrogen in Metals Studied with Thermal Desorption Spectroscopy (TDS)", Prisbelönad poster vid en Gordon Research Conference, USA juli 2013 och accepterad för publicering i facktidskriften *Oxidation of Metals*.

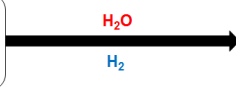
## Referens<sup>2</sup>:

# Hydrogen in Metals Studied by Thermal Desorption Spectroscopy (TDS)

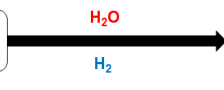
G. Hultquist, KTH, Sweden, [gunnarh@kth.se](mailto:gunnarh@kth.se)  
 J. Smialek, NASA, USA, [james.l.smialek@nasa.org](mailto:james.l.smialek@nasa.org)

M. Graham, NRC, Canada, [mike.graham@nrc-cnrc.gc.ca](mailto:mike.graham@nrc-cnrc.gc.ca)  
 B. Jönsson, Kanthal-Sandvik, Sweden, [bo.jonsson@kanthal.com](mailto:bo.jonsson@kanthal.com)

**Sample and background**  
 Quartz tube is heated for 100 hours at 900°C to outgas hydrogen. Sample is then placed in this "background".



**Mass spectrometer**

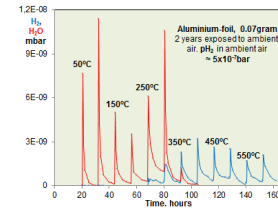
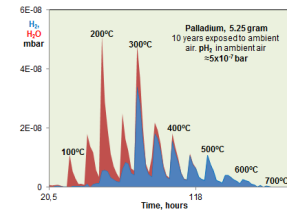
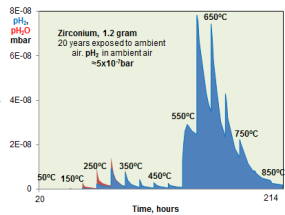


**Ion pump for ultra high vacuum**  
 Outgassed Ti in pump-element for high detectability of hydrogen.  
 Nominal pump rate 100 l s<sup>-1</sup> for N<sub>2</sub>

With this method not only is the total hydrogen content in a sample determined but also the hydrogen bond strength is indicated<sup>1</sup>. Both total hydrogen and hydrogen bond strength should influence air oxidation/reaction kinetics and mechanical properties<sup>2</sup>.

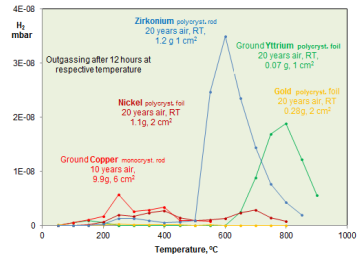
### Calibration

From known pressure of H<sub>2</sub> in a known volume, the weight of hydrogen can be calculated. Upon pumping, a pressure vs. time plot is obtained. This calibration was used to measure hydrogen in the samples and is illustrated by the blue area in the two graphs to the right. However, as can be seen in the third graph to the right, not all hydrogen is outgassed from aluminium at temperatures below melting.



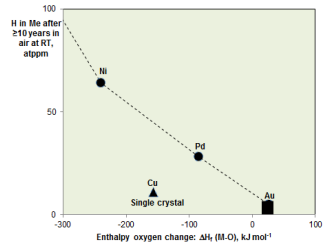
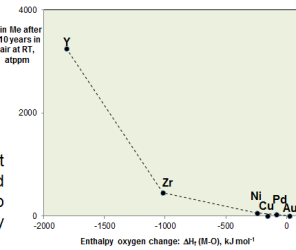
### Measurements

Yttrium and copper ground too hours before initial evacuation. Temperature increased by 50°C every 12 hours except for initial evacuation at RT for 20 hours, partly with a separate ultra high vacuum pump. The sharp pressure change takes place when temperature is increased in this TDS-method with stepwise increased temperature.



Metal	wtpm H	atppm H	Me-O-enthalpy, kJ.mol <sup>-1</sup>	Me-O
Au polycryst.	<0.05	<5	273 <sup>4</sup>	Au-O
Cu monocryst.	0.17	11	-157 <sup>4</sup>	Cu-O
Ni polycryst.	1.1	64	-240 <sup>4</sup>	Ni-O
Pd polycryst.	0.27	28	-85 <sup>4</sup>	Pd-O
Y polycryst.	36	3258	-1817 <sup>3</sup>	Y(OH) <sub>3</sub>
Zr polycryst.	5	456	-1019 <sup>3</sup>	ZrO <sub>2</sub>

A correlation between atppm H and O-stability<sup>3</sup> is present for all metals. A similar correlation between atppm H and oxygen enthalpy change, ΔH<sub>f</sub>(M-O), is shown in the two graphs to the right<sup>4</sup>. A grain size dependence is indicated by analysis of the monocrystalline Cu-sample.

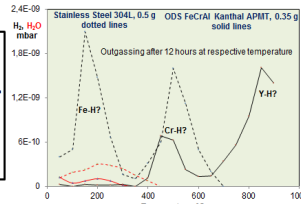


### Summary of TDS from metals:

The TDS-data show that hydrogen is bonded to most metals after exposure for a long time in air at room-temperature. Hydrogen is present in aluminium also above the melting temperature. Of the studied metals only gold does not contain a measurable level of hydrogen. For metals with similar grain size, there is a correlation between the amount of hydrogen in the metal and the metal's affinity for oxygen. To our knowledge, this correlation is unexplained.

### Summary of TDS from two alloys

Both alloys contain similar amounts of hydrogen (5 wtpm). Hydrogen is bonded to different alloy-components and therefore bonded differently in the two alloys studied.



### Possible implication

Yttrium in an alloy can act a sink for hydrogen in air-exposures. Therefore yttrium could be important in humid atmospheres where, apart from hydrogen in air (H<sub>2</sub>=5x10<sup>-7</sup> bar), water is a main source for hydrogen.

References: <sup>1</sup>E. Tal-Gutmacher et al. (2007), Materials Science and Engineering <sup>2</sup>P.Novak et al. J. of the Mechanics and Physics of Solids 58 (2010)  
<sup>3</sup>Handbook of Chemistry and Physics, Edition 1992-1993 <sup>4</sup>P. Thiel, T. Madey, Surface Science Reports 7 (1987)

**Acknowledgement:** The Swedish Radiation Safety Authority (SSM) and Competence Centre for High Temperature Corrosion (HTC) are acknowledged for partial financial support