

SKB 2012-02-01

Korrosion av koppar i rent syrefritt vatten



SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Undersökta komponenter

Koppartrådar
Pd-förslutning-membran
Provrör-glas
Vatten
Förslutningsfog-läckage
Luftspalt



SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Undersökning av koppartrådarna

Scanning Electron Microscopy - SEM

Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDX

TOF-SIMS (Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectrometry)

XPS/ESCA (X-ray Photo Electron Spectroscopy)

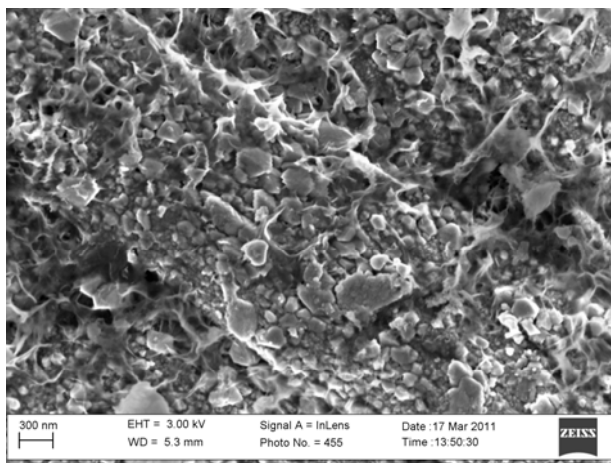
FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) med ATR-tillsats

Betning av oxidskiktet enligt ISO 8407 med amidosvavelsyra



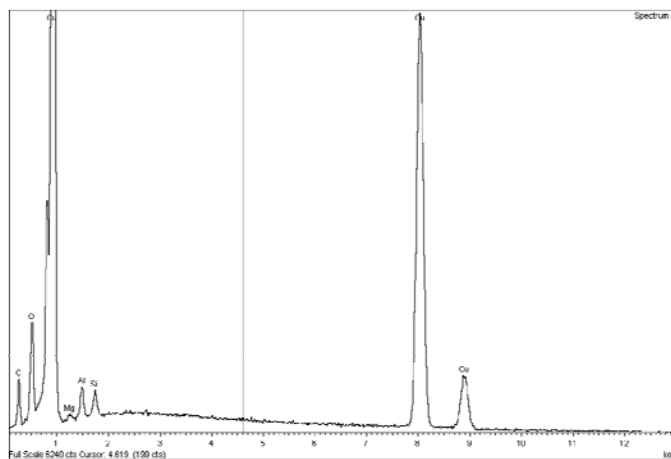
SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

SEM 33000 gångers förstoring



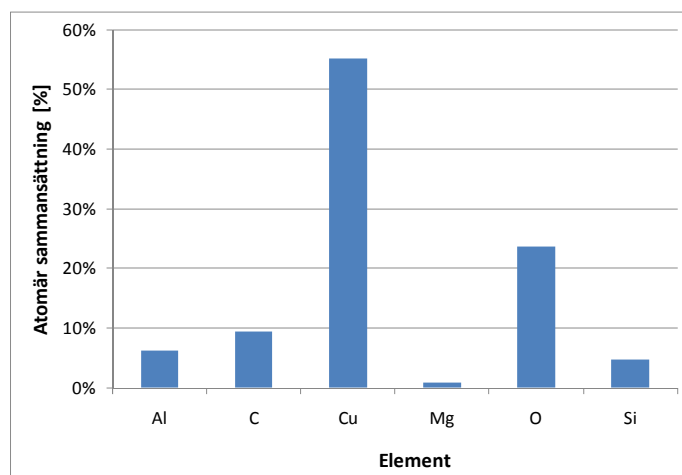
SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDX

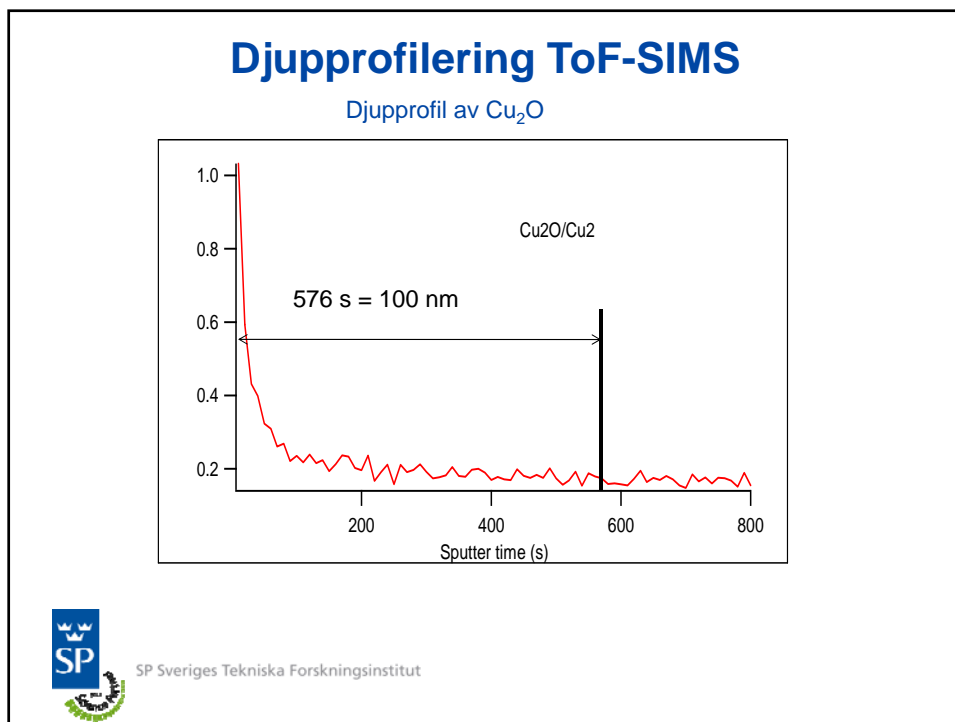
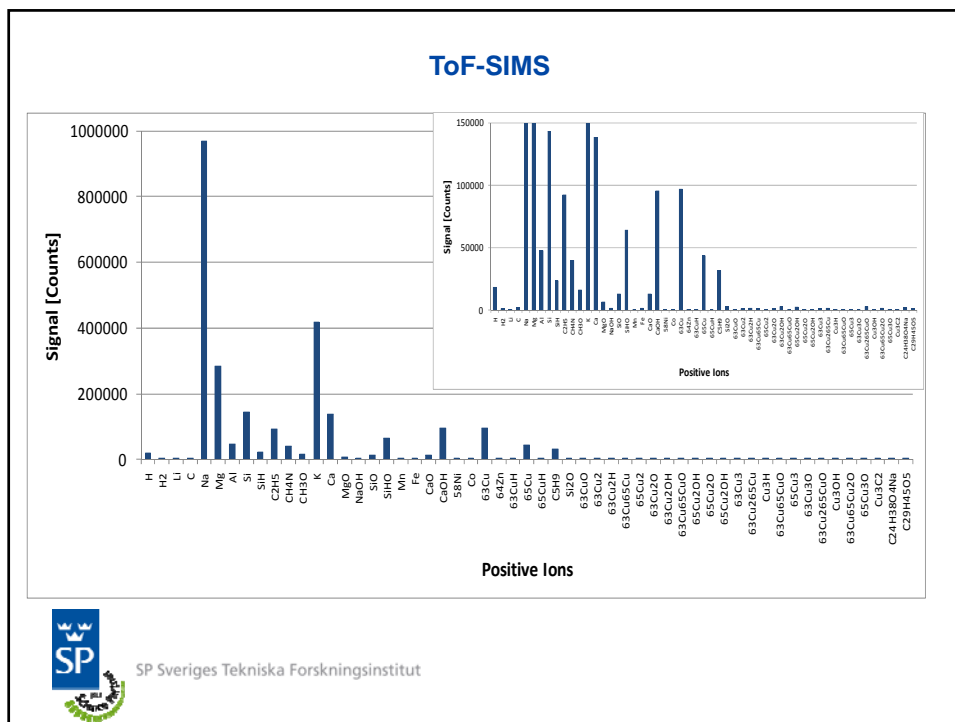


SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

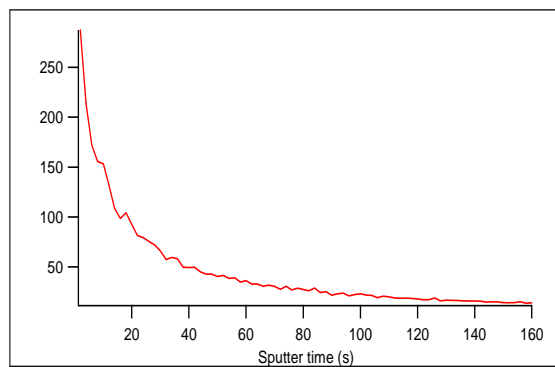
Atomär sammansättning baserad på EDX



SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut



ToF-SIMS, Djupprofil av väte



SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

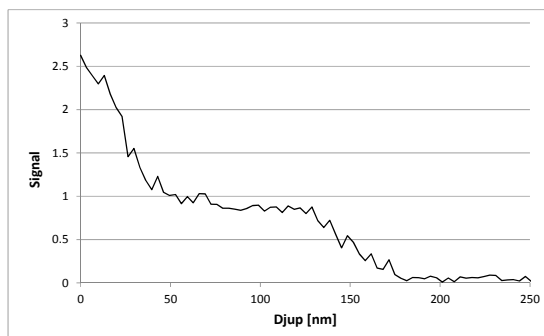
XPS: Molekylär sammansättning för Cu som funktion av sputtringtid

| Prov | C | O | Cu | Si | Mg | Na | Ca | N | Ar och/eller Mg _{KLL} |
|--|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|--------------------------------|
| Obehandlat | 35,5 | 44,1 | 5,6 | 9,1 | 2,9 | 0,9 | 0,6 | 1,0 | 0,3 |
| Sköljning | 16,5 | 55,5 | 10,0 | 12,0 | 4,1 | - | 0,3 | 1,3 | 0,3 |
| Sköljning + mjuk sputtring under 30 sekunder | 14,1 | 53,9 | 14,0 | 12,8 | 3,1 | - | 0,3 | 1,3 | 0,5 |
| Sköljning + mjuk sputtring under 1,5 minuter | 11,5 | 52,4 | 16,8 | 12,9 | 4,3 | - | 0,3 | 1,4 | 0,5 |
| Sköljning + mjuk sputtring under 1,5 minuter+sputtring till renhet under 30 sekunder | 7,0 | 39,9 | 38,2 | 9,6 | 3,2 | - | 0,3 | 0,9 | 0,9 |
| Sköljning + mjuk sputtring under 1,5 minuter+sputtring till renhet under 1,5 minuter | 5,2 | 31,5 | 53,6 | 6,4 | 2,3 | - | 0,2 | - | 0,9 |



SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Uppmått tjocklek hos oxidskikt genom djupprofilering med XPS

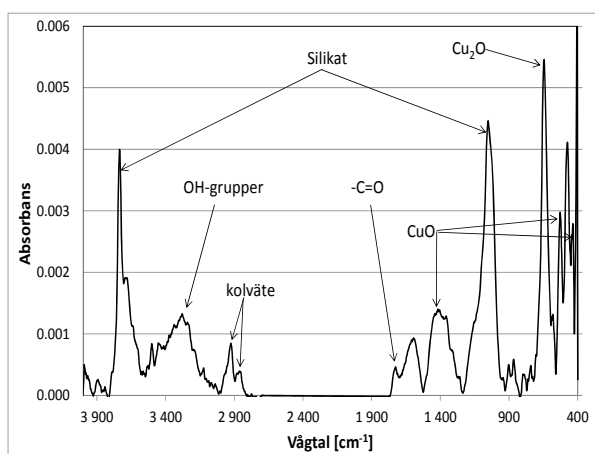


Sputtring och XPS-spektroskopi ger en tjocklek på oxidskiktet på omkring 150 nm



SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

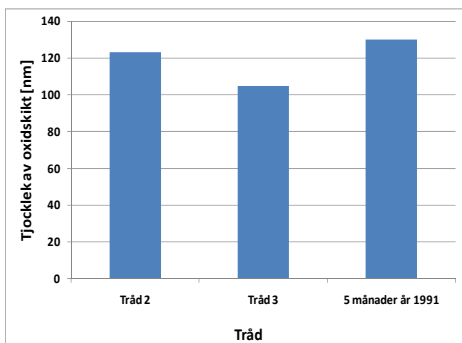
FTIR-spektroskopi på ytbeläggning



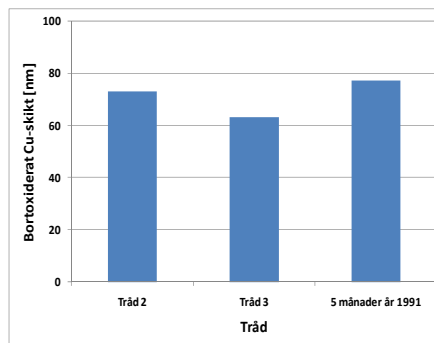
SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Oxidering av koppar trådar

Oxidtillväxt



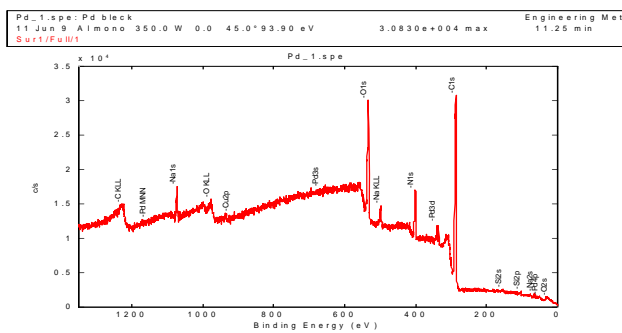
Metallförlust



ISO 8407 (med amidosvavelsyra) utom 1991 (HCl)

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

XPS-spektrum från ytan av Pd-membran

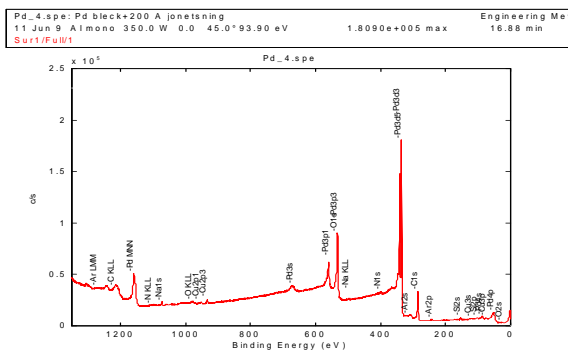


Framförallt finns kol, syre, kisel och natrium på ytan



SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

XPS-spektrum från ytan av Pd-membran efter en kortvarig jonetsning

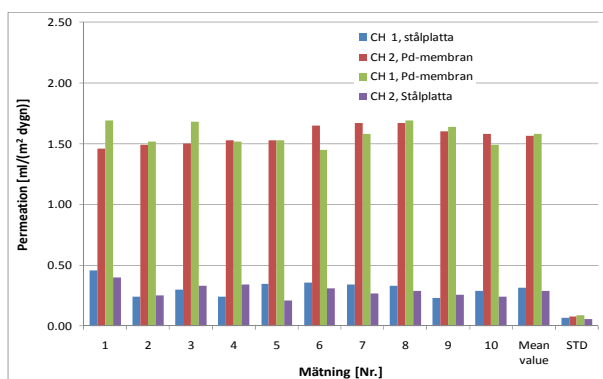


Föroreningarna försvinner i hög grad



SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Permeationsmätningar med väte



Medelvärde Pd-membran 1.57 ± 0.08 ml/(m²dygn)

Medelvärde stålplatta 0.30 ± 0.06 ml/(m²dygn)

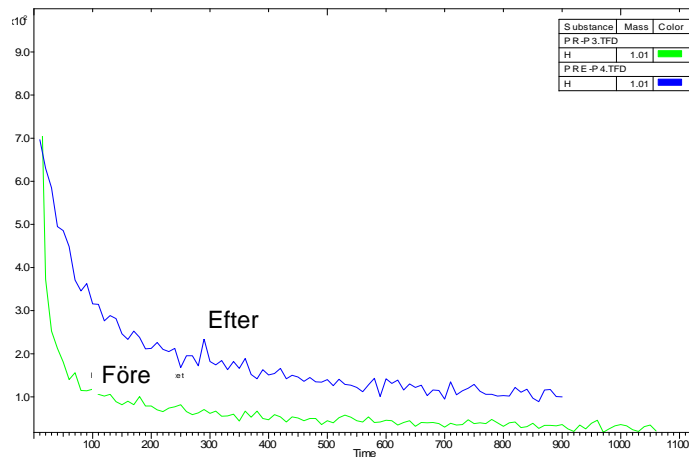
Permeation Pd-membran 1.27 ± 0.08 ml/(m²dygn)

$\Rightarrow 4.8 \cdot 10^{-7}$ mol/s



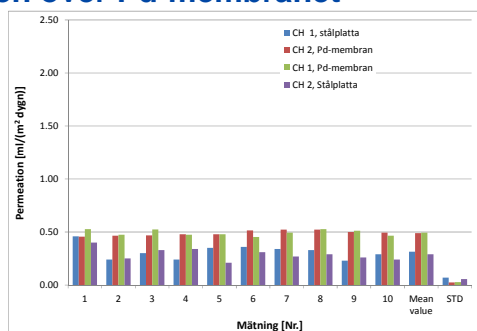
SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

ToF-SIMS-mätningar av väte i Pd-membran



SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Permeationsmätningar med väte och 5 mm vatten över Pd-membranet



Medelvärde Pd-membran 0.49 ± 0.09 ml/(m²dygn)

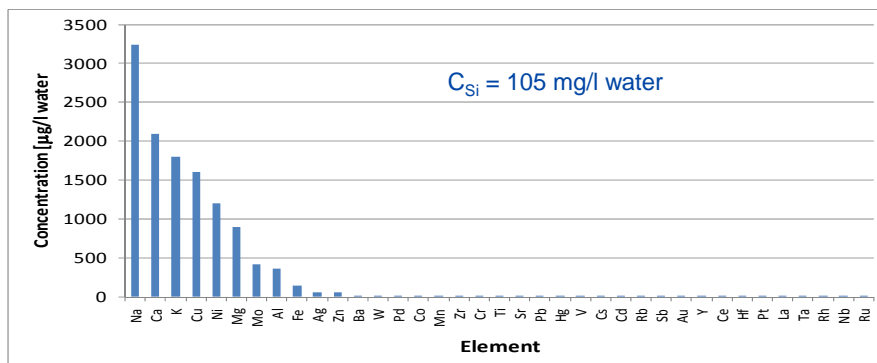
Medelvärde stålplatta 0.30 ± 0.06 ml/(m²dygn)

Permeation Pd-membran med vatten 0.19 ± 0.08 ml/(m²dygn)
 $\Rightarrow 9.2 \cdot 10^{-8}$ mol/s



SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Vattenanalys med ICP-MS



koppar i lösning = $1,4 \mu\text{g}$ (390 μg trådar)

kisel i lösning = $42,8 \mu\text{g}$



SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Förslutningsfog

Förslutningsfogen läckte inte



SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Sammanfattning och slutsatser

Oxidskiktet på Cu-trådarna är drygt 100 nm tjockt

Det består av Cu_2O men även CuO finns närvarande

Närvaro av kopparhydroxid kan inte uteslutas (ToF-SIMS, FTIR)

Ytterst i oxidskiktet finns ett tunt lager av olika föroreningar. Dessa kommer i huvudsak från provröret via vattnet

Vi fann väte ytterst i oxidskiktet men inte längre in

Förslutningsfogen var helt tät

Vattnet innehöll en lång rad grundämnen. Det dominerade ämnet var kisel (105 mg/l). Mängden koppar var 1.6 mg/l. Totalt 1.4 μg



SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Sammanfattning och slutsatser

Kisel och en rad andra ämnen fann vi på alla ytor

Pd-membranet släpper igenom väte men vätepermeationen ($4.8 \cdot 10^{-7}$ mol/s) är reducerad med en faktor 10 jämfört med litteraturdata

Vatten på Pd-membranet sänker permeationen ytterligare. Troligen betydligt mer än vi uppmätte.

Den övergripande slutsatsen är att ingen eller en mycket liten korrosion av koppar skett efter den inledande reaktionen med syre. En orsak till detta kan vara att partialtrycket för en vätgasbildande reaktion är för lågt i förhållande till transport-hastigheten av väte genom Pd-membranet



SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut