

Korozní chování mědi v prostředí vlhkého bentonitu Rokle B75

Corrosion behaviour of copper in wet bentonite Rokle B75

Stoulil J.¹, Horácková L.¹, Říhová-Ambrožová J.²

¹ Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, VŠCHT Praha

² Ústav technologie vody a prostředí, VŠCHT Praha

E-mail: jan.stoulil@vscht.cz

Materiály pro ukládání radioaktivního odpadu jsou v současnosti aktuálním tématem po celém světě. V této práci bylo sledováno korozní chování mědi, jako jednoho z uvažovaných materiálů, v českém bentonitu Rokle B75. Měření probíhala v termostátované cele odvzdušněné argonem při teplotách 90 a 40 °C v prostředí bentonitového výluhu, bentonitového výluhu s přidávkou sulfidů a bentonitové suspenze. Hodnocení probíhalo pomocí scanovací elektronové mikroskopie, rentgenové difrakce, Ramanovy spektroskopie, elektrochemické impedanční spektroskopie a rezistometrické metody měření korozní rychlosti. Nejkompaktnější vrstva vzniká v prostředí bentonitového výluhu. Přidávek sulfidů způsobí výrazný nárůst tloušťky vrstvy korozních produktů a její pórovitosti. Pórovitost však směrem k rozhraní s kovem významně klesá. Nejhorší vlastnosti má vrstva po expozici v bentonitové suspenzi. I v tomto případě však bude při konečné teplotě v úložišti 40 °C korozní rychlost přijatelná.

ÚVOD

Měď je jedním z kandidátních materiálů pro konstrukci kontejneru pro ukládání radioaktivního odpadu v hlubinném úložišti. Mechanismus korozního napadení mědi v prostředí úložiště se liší pro aerobní a anoxickou fázi uložení [1]. V aerobní fázi se měď rozpouští za tvorby komplexu CuCl_2^- s katodickou reakcí redukce kyslíku, případně redukci Fe^{3+} iontů v rozpustné formě. Ty se do prostředí dostanou reakcí pyritu (FeS_2), jakožto přirozené složky bentonitu, s procházejícím kyslíkem. Komplex CuCl_2^- transportuje měď do objemu roztoku a následně vzniklý kuprit (Cu_2O) již nemá ochranný charakter. Pro anoxickou fázi je pak klíčovým parametrem přítomnost iontů HS^- v pórovém roztoku bentonitu. Reakce mědi s HS^- za vzniku sulfidů mědi může probíhat s katodickou redukcí vylučování vodíku [2]. Ionty HS^- mohou být už přirozenou součástí podzemních vod (cca 0,15 až 3 mg dm^{-3}) [3-5], pocházejí z reakce s pyritem, případně být metabolitem sírany redukujících bakterií (SRB), až 500 mg dm^{-3} [3]. Nejvyšší koncentrace HS^- bude na povrchu kontejneru v případě, že SRB budou

Materials for storing nuclear waste are a hot topic all over the globe right now. This study monitors corrosion behaviour of copper as one of the contemplated materials in the Czech bentonite Rokle B75. The tests were carried out in a thermostated cell deaerated with argon at temperatures of 90 and 40 °C in the environment of bentonite pore solution, bentonite pore solution with an addition of sulphides and wet bentonite suspension. The scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, electrochemical impedance spectroscopy and resistometric methods of corrosion rate measurements were applied. The most compact layer is formed in the environment of bentonite pore solution. The addition of sulphides leads to a significant growth of thickness of the layer of corrosion products and its porosity. However, the porosity decreases towards the layer – metal interface. The layer formed after exposure to the wet bentonite suspension is reported to have the worst parameters. Nevertheless, considering the final temperature of 40 °C in the repository, the corrosion rate will still be acceptable.

schopny přežít zvýšenou teplotu na povrchu (40-95 °C) či zbytkové radioaktivní záření vyhořelého paliva. V ostatních případech bude obsah HS^- na povrchu omezen transportem přes krycí vrstvu bentonitu. Při reakci mědi s HS^- vznikají dva sulfidy, chalkocit (Cu_2S) a digenit (Cu_9S_5) [2]. I v případě, že je měď předoxidovaná, přechází kuprit (Cu_2O) na sulfidy [6]. Kuprit má součin rozpustnosti $K_s(\text{Cu}_2\text{O}) = 9,2 \cdot 10^{-13}$ a chalkocit $K_s(\text{Cu}_2\text{S}) = 4,0 \cdot 10^{-26}$ [7]. Při nízkých koncentracích HS^- (do cca 5×10^{-5} mol dm^{-3}) je rozpouštění pomalejší, ale vzniká porézní vrstva korozních produktů. Kinetika tohoto procesu je lineární a je řízena transportem HS^- z objemu prostředí k rozhraní s kontejnerem. Při vysokých koncentracích (od 5×10^{-4} mol dm^{-3}) je rozpouštění zpočátku rychlé, ale vzniká kompaktní sulfid. Kinetika je řízena transportem iontů skrz vrstvu sulfidu a má parabolický charakter, tzn. s časem se zpomaluje [8, 9].

Rozsáhlý přehledový článek o všech aspektech použití mědi jako konstrukčního materiálu v hlubinných úložištích radioaktivního odpadu publikoval King a spol. [10].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Vzorky byly nastříhány z měděného plechu o tloušťce 2 mm. Vzorky měly rozměr 1×5 cm a byly opatřeny kontaktem v podobě pocínovaného měděného drátu s bužírkou připájeného ke vzorku a zalitém v epoxidové pryskyřici. V každém experimentu probíhala měření na 4 vzorcích. Experimenty probíhaly v dvouplášťové cele, termostatované pomocí silikonového oleje. Teplota byla po dobu dvou týdnů 90°C , poté byla na další dva týdny snížena na 40°C . Teploty odpovídají teplotám na počátku a na konci expozice v úložišti. Cela byla promývána argonem pro zajištění anoxického prostředí. Oxidačně-redukční ($E_{\text{RED/OX}}$) potenciál měřený na platinovém drátu se ustálil během prvních 16 hodin expozice na hodnotě $-0,6$ V/SHE. Byly celkem provedeny 3 experimenty v různém prostředí. První byl výluh bentonitu Rokle B75 v destilované vodě v objemovém poměru pevné a kapalné fáze 1:20. Složení tohoto bentonitového výluhu bylo publikováno zde [11]. Druhým typem prostředí byl stejný roztok s přidavkem sulfidu sodného odpovídající běžné koncentraci sulfidového iontu naměřené ve skandinávských podzemních vodách 1 mg dm^{-3} [3], cca $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Posledním typem prostředí byla vlhká suspenze bentonitu a destilované vody. Popis suspenze byl rovněž publikován zde [11].

Kromě oxidačně-redukčního potenciálu prostředí na Pt drátu byl měřen na vzorcích samovolný korozní potenciál (E_{KOR}) a elektrochemická impedanční spektra (EIS). Měření probíhala v tříelektrodevém uspořádání s platinovým drátem jako protielektrodou a nasycenou chlorido-stříbrnou referenční elektrodou, která byla do cely umístěna přes solný můstek naplněný výluhem bentonitu. Měření EIS probíhala s pomocí potenciostatu G750 (Gamry) v rozmezí frekvencí 10 kHz až 10 mHz s amplitudou 10 mV a hustotou vzorkování 5 bodů na dekádu.

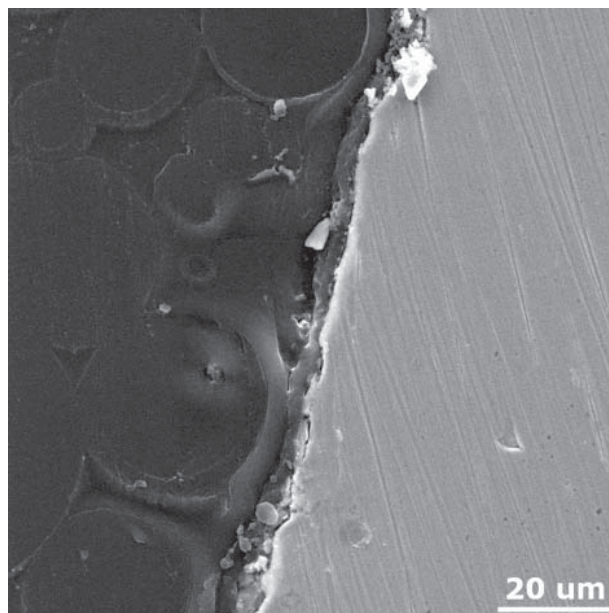
V nejzajímavějším prostředí bentonitové suspenze byla elektrochemická měření doplněna i přímým měřením korozní rychlosti pomocí rezistometrické metody. Detaily a použití rezistometrické metody jsou uvedeny zde [4, 11-18].

Po expozici byly vzorky zality do epoxidové pryskyřice a vybroušeny až na papír zrnitosti P4000. Následně byly výbrusy sledovány pomocí scanovací elektronové mikroskopie na přístroji VEGA 3 LMU (TESCAN) s energiově disperzním rentgenovým detektorem INCA (Oxford Instruments).

VÝSLEDKY A DISKUZE

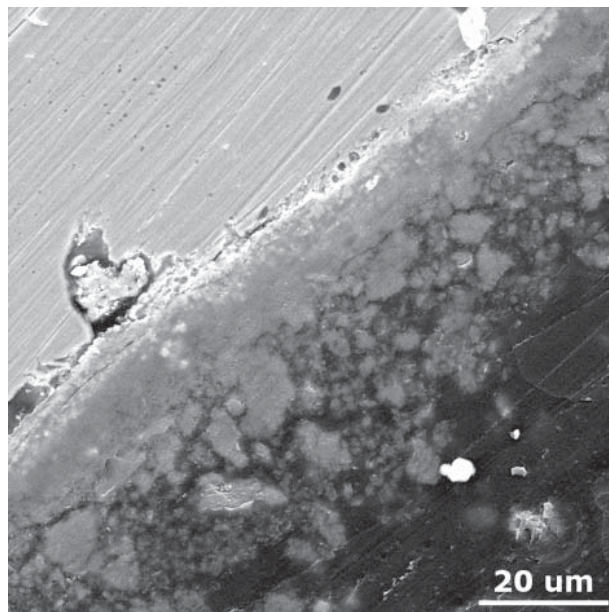
Obrázky kolmých řezů vrstvy korozních produktů po expozici jsou uvedeny na Obr. 1 až 3. Vrstva korozních produktů po expozici v bentonitovém výluhu má tloušťku kolem $5 \mu\text{m}$ a je kompaktní (Obr. 1). Vrstva

korozních produktů po expozici v bentonitovém výluhu s přidavkem sulfidů je mnohem silnější, cca $50 \mu\text{m}$ (Obr. 2). Vrstva je velmi porézní, i když směrem k podkladu porozita klesá. Vrstva korozních produktů po expozici v bentonitové suspenzi je silná cca $20 \mu\text{m}$ a jsou



Obr. 1. Obrázek kolmého výbrusu ze scanovacího elektronového mikroskopu – vzorek po expozici v bentonitovém výluhu

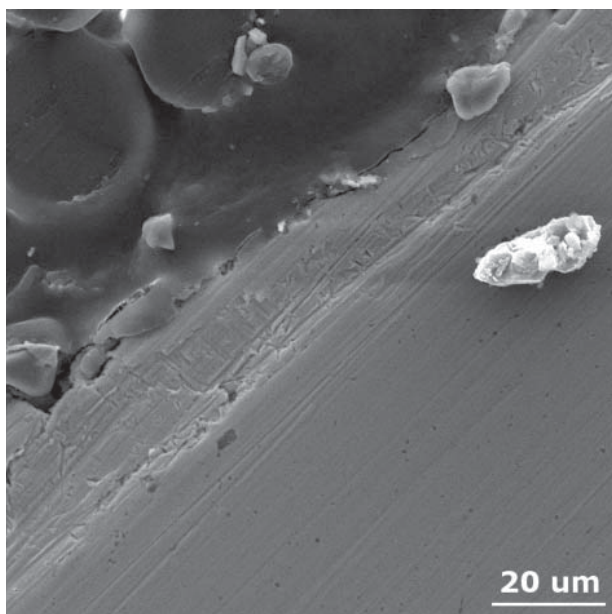
Fig. 1. Cross cut SEM image – after exposure in bentonite pore solution



Obr. 2. Obrázek kolmého výbrusu ze scanovacího elektronového mikroskopu – vzorek po expozici v bentonitovém výluhu s přidavkem sulfidů

Fig. 2. Cross cut SEM image – after exposure in bentonite pore solution with sulphide addition

v ní patrné drobné vertikální trhlinky (Obr. 3). Porozita je však ve srovnání s vrstvou po expozici v bentonitovém výluhu s přidávkou sulfidů mnohem nižší.



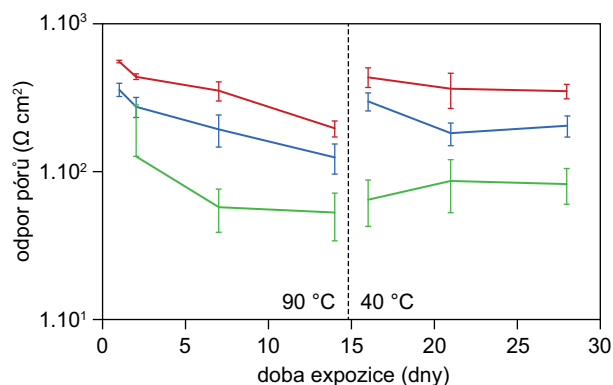
Obr. 3. Obrázek kolmého výbrusu ze scanovacího elektronového mikroskopu – vzorek po expozici v bentonitové suspenzi

Fig. 3. Cross cut SEM image – after exposure in wet bentonite

Na kolmých řezech bylo studováno i prvkové složení korozních produktů pomocí energiově disperzní rentgenové analýzy (EDS). Souhrn výsledků je uveden v Tab. 1. Do analýz jsou zahrnuty i lehké prvky, výsledky je tak nutné vnímat pouze jako porovnávací. Vrstva korozních produktů po expozici v bentonitovém výluhu obsahuje hlavně oxidy a uhličitany a stopová množství chloridů a síranů. Včetně křemičitanových částic bentonitu se jedná o přirozené anionty obsažené v bentonitu. Síra v tomto případě bude pravděpodobně pouze síranová. Výluh bentonitu obsahuje SRB, ty se však významněji množí až při teplotách nižších než 40 °C, pak může být jejich obsah až 200 KJT/ml.

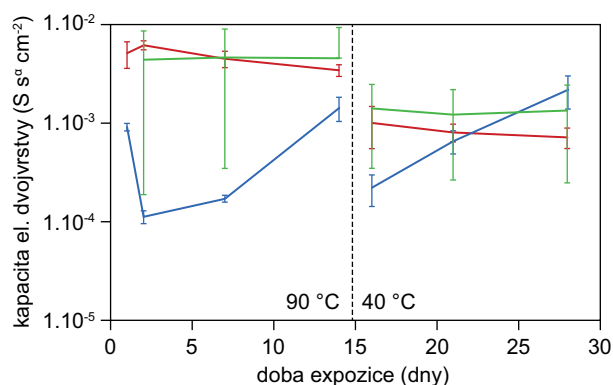
Tab. 1. Prvkové složení korozních produktů, stanovené pomocí SEM/EDS (hm.%) / Elemental composition of corrosion products, estimated by means of SEM/EDS (wt.%)

Vzorek / Prvek	Cu	C	O	S	Cl	Si
výluh bentonitu	46,1	22,0	23,6	0,4	0,4	7,5
výluh bentonitu + S ²⁻	53,0	9,8	25,8	1,8	–	9,6
bentonitová suspenze	33,7	47,1	11,1	0,4	0,2	7,5



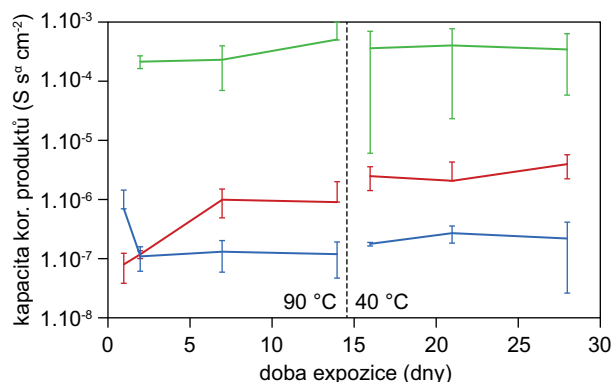
Obr. 4. Odpor elektrolytu v pórech korozních produktů (výluh z bentonitu, výluh z bentonitu s přidávkou sulfidů, bentonitová suspenze)

Fig. 4. Resistance of electrolyte in pores of corrosion products (bentonite pore solution, bentonite pore solution with sulphide addition, wet bentonite)



Obr. 5. Kapacita elektrické dvojvrstvy (výluh z bentonitu, výluh z bentonitu s přidávkou sulfidů, bentonitová suspenze)

Fig. 5. Double layer capacitance (bentonite pore solution, bentonite pore solution with sulphide addition, wet bentonite)



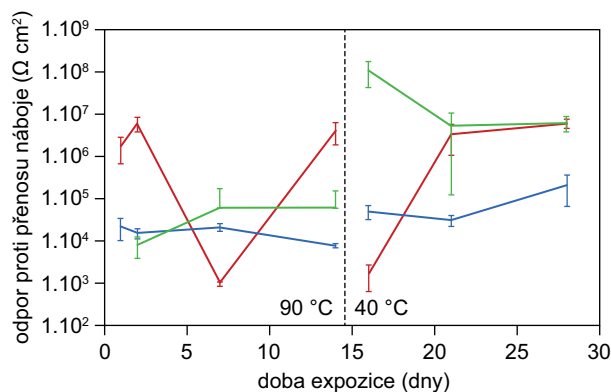
Obr. 6. Kapacita vrstvy korozních produktů (výluh z bentonitu, výluh z bentonitu s přidávkou sulfidů, bentonitová suspenze)

Fig. 6. Capacitance of corrosion products (bentonite pore solution, bentonite pore solution with sulphide addition, wet bentonite)

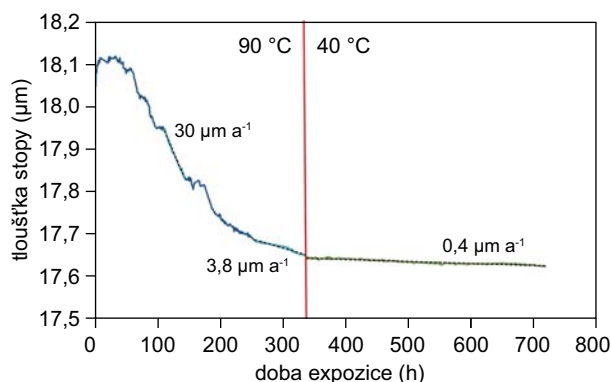
V případě vzorku po expozici v bentonitovém výluhu s přidavkem sulfidů se obsah síry zvýší, pravděpodobně tvorbou sulfidu mědi, ale korozní produkty jsou stále založeny hlavně na oxidu. U vrstvy korozních produktů po expozici v bentonitové suspenzi se oproti výluhu zvýší hlavně obsah uhličitánů na úkor oxidů.

Rentgenová difrakce a Ramanova spektroskopie potvrdily pouze přítomnost kupritu. Ostatní fáze jsou patrně amorfni nebo příliš drobné.

Výsledky měření elektrochemické impedanční spektroskopie jsou uvedeny na Obr. 4 až 7. Metodika hodnocení impedančních spekter byla již uvedena zde [11]. Odpor pórů (Obr. 4) odpovídá celkové geometrii pórů. Nejvyšší odpor je u vzorku při expozici v bentonitovém výluhu s přidavkem sulfidů, kde se pravděpodobně výrazně projevuje tloušťka vrstvy, tedy větší hloubka pórů. Nejnižší odpor je u vrstvy korozních produktů při expozici v bentonitové suspenzi, která je tenčí a rovné trhlinky jsou nejhorším typem pórů.



Obr. 7. Odpor proti přenosu náboje (výluh z bentonitu, výluh z bentonitu s přidavkem sulfidů, bentonitová suspenze)
Fig. 7. Charge transfer resistance (bentonite pore solution, bentonite pore solution with sulphide addition, wet bentonite)



Obr. 8. Záznam z rezistometrické sondy během expozice v bentonitové suspenzi
Fig. 8. Resistometric probe record during exposure in wet bentonite

Kapacita elektrické dvojvrstvy (Obr. 5) odpovídá ploše odhaleného kovového povrchu. Největší rozptyl výsledků mají vzorky při expozici v bentonitové suspenzi, což je pravděpodobně způsobeno přítomností heterogenních pevných částic bentonitu přímo ve vrstvě. Jediným evidentním rozdílem je nižší odhalená plocha vzorku při expozici v bentonitovém výluhu při 90 °C. Kapacita korozních produktů (Obr. 6) vypovídá o vodivosti korozních produktů a reálném povrchu korozních produktů. Z tohoto hlediska je nejhorší situace u vzorku při expozici v bentonitové suspenzi a nejlepší je vzorek při expozici v bentonitovém výluhu. Odpor proti přenosu náboje (Obr. 7) přináší informaci o aktivně se rozpouštějícím kovovém podkladu. Po ustálení podmínek je na konci expozice na 90 i 40 °C vždy nejvíce korodujícím vzorek při expozici v bentonitovém výluhu.

Rezistometrické měření na měděné sondě v bentonitové suspenzi (Obr. 8) potvrdilo, že na teplotě 40 °C, na které bude kontejner většinu ukládací doby, bude korozní rychlost přijatelná (0,4 μm a⁻¹) i při nejhorších podmínkách, které vlhký bentonit představuje.

ZÁVĚR

Nejlepší ochranné vlastnosti má vrstva korozních produktů po expozici v bentonitovém výluhu. Nejhorší ochranné vlastnosti má vrstva korozních produktů po expozici v bentonitové suspenzi. I přesto může za teploty 40 °C dosáhnout měď přijatelné korozní rychlosti pod 1 μm a⁻¹.

Poděkování

Tato práce vznikla za finanční podpory projektu MPO ČR FR-TI/362 a MŠMT ČR podpory pro Specifický vysokoškolský výzkum č.20/2013.

LITERATURA

- King, F., et al., Modelling long term corrosion behaviour of copper canisters in KBS-3 repository. *Corrosion Engineering, Science and Technology* **2011**, 46 (2), 217-222.
- Smith, J., et al., Sulfide Film Formation on Copper Under Electrochemical and Natural Corrosion Conditions. *Corrosion* **2007**, 63 (2), 135-144.
- Ari-Lahti, E., et al., Evidence for internal diffusion of sulphide from groundwater into grain boundaries ahead of crack tip in Cu OFP copper. *Corrosion Engineering, Science and Technology* **2011**, 46 (2), 134-137.
- Rosborg, B., et al., Corrosion rate of pure copper in an oxic bentonite/saline groundwater environment. *Corrosion Engineering, Science and Technology* **2011**, 46 (2), 148-152.

5. Smart, N., et al., Further studies of in situ corrosion testing of miniature copper-cast iron nuclear waste canisters. *Corrosion Engineering, Science and Technology* **2011**, 46 (2), 142-147.
6. Smith, J. M., et al., The Electrochemical Response of Preoxidized Copper in Aqueous Sulfide Solutions. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, 154 (8), C431.
7. Vuorinen, U., et al. *Solubility database for TILA-99; POSIVA*: 1998.
8. Chen, J., et al., Kinetics of Corrosion Film Growth on Copper in Neutral Chloride Solutions Containing Small Concentrations of Sulfide. *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, 157 (10), C338.
9. Chen, J., et al., Rate controlling reactions for copper corrosion in anaerobic aqueous sulphide solutions. *Corrosion Engineering, Science and Technology* **2011**, 46 (2), 138-141.
10. King, F., et al., Progress in the understanding of the long-term corrosion behaviour of copper canisters. *Journal of Nuclear Materials* **2013**, 438 (1-3), 228-237.
11. Stoulil, J., et al., Influence of temperature on corrosion rate and porosity of corrosion products of carbon steel in anoxic bentonite environment. *Journal of Nuclear Materials* **2013**, 443 (1-3), 20-25.
12. Dubus, M., et al., Monitoring copper and silver corrosion in different museum environments by electrical resistance measurement. *Studies in Conservation* **2010**, 55 (2), 121-133.
13. Dubus, M.; Prosek, T., Standardized assessment of cultural heritage environments by electrical scientific paper resistance measurements. *e-Preservation Science* **2012**, 9, 67-71.
14. Kouril, M., et al., Corrosion monitoring in archives by the electrical resistance technique. *Journal of Cultural Heritage* **2014**, 15 (2), 99-103.
15. Kouril, M., et al., High sensitivity electrical resistance sensors for indoor corrosion monitoring. *Corrosion Engineering, Science and Technology* **2013**, 48 (4), 282-287.
16. Kouřil, M., et al., Corrosion monitoring in the hands of restorers and conservators. *Koroze a ochrana materiálů* **2012**, 56 (3), 67-75.
17. Prosek, T., et al., Real time corrosion monitoring in atmosphere using automated battery driven corrosion loggers. *Corrosion Engineering, Science and Technology* **2008**, 43 (2), 129-133.
18. Prosek, T., et al., Application of automated corrosion sensors for monitoring the rate of corrosion during accelerated corrosion tests. *Materials and Corrosion* **2014**, 65 (5), 448-456.